

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**Přírodovědecká fakulta**

**Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geochemie



**Bc. Nikoleta Čimová**

Možnosti použití laserové ablace ICP-MS při analýze opálů

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce: doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Praha, 2014

## ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1. Drahý opál z Etiópie; zdroj: <http://www.minerals.net/mineral/opal.aspx>; 18.6.2014.

Obr. 2. Drahý opál v pukline z Austrálie; zdroj: <http://www.mindat.org/photo-490465.html>; 18.6.2014.

Obr. 3. Mapa s vyznačenými lokalitami ťažby opálov a iných surovín; zdroj: Magula a Brehuv (2007).

Obr. 4. Mapa významných ložísk opálov nachádzajúcich sa v Austrálii; zdroj: <http://www.opalsdownunder.com.au/learn-about-opals/intermediate/australian-opal-mining-field>; 5.5.2014.

Obr. 5. Ložiská opálov v Mexiku; zdroj: <http://www.molsci.csiro.au/mainpics7ph09htm>; upravila N.Čimová; 23.6.2014.

Obr. 6. Schéma LA ICP-MS; zdroj: [http://www.analchem.ugent.be/ams\\_onderzoek\\_solid/](http://www.analchem.ugent.be/ams_onderzoek_solid/); upravila N.Čimová; 18.6.2014.

Obr. 7. Vzorka DB-1 z Dubníka.

Obr. 8. Vzorka DB-2 z Dubníka.

Obr. 9. Vzorka DB-3 z Dubníka.

Obr. 10. Vzorka DB-4 z Dubníka.

Obr. 11. Vzorka DB-5 z Dubníka.

Obr. 12. Vzorka DB-6 z Dubníka.

Obr. 13. Vzorka DB-7 zo Šimonky.

Obr. 14. Vzorka CP-1 a CP-2 z Coober Pedy.

Obr. 15. Vzorka ET-1 z Etiópie.

Obr. 16. Vzorka BO-1 z Bohouškovic.

Obr. 17. Vzorka ME-1 z Mexika.

Obr. 18. Vzorka PE-1 z Peru.

Obr. 19. a 20. Geologická mapa s legendou zlatobanského stratovulkánu s lokalitou Dubník a Šimonka, zdroj: <http://mapserver.geology.sk/gm50js/>; 30.7.2014.

Obr. 21. Schematické znázornenie ložiska Coober Pedy, zdroj: [www.pir.sa.gov.au/minerals/geological\\_survey\\_of\\_sa/commodities/opal](http://www.pir.sa.gov.au/minerals/geological_survey_of_sa/commodities/opal); upravila N.Čimová; 30.7.2014.

Obr. 22. Hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou XSeries 2 Thermo Scientific; zdroj: <https://web.natur.cuni.cz/lgu/labs/icpms/icpm0.html>; 18.6.2014.

Obr. 23. iCAP Q Thermo Scientific s laserom New Wave UP213.

Obr. 24. Porovnanie obsahu hlavných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Coober Pedy (medián) a v meraných vzorkách CP-1 a CP-2 znázornené v logaritmickom merítke.

Obr. 25. Porovnanie obsahu vybraných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Coober Pedy (medián) a v meraných vzorkách CP-1 a CP-2.

Obr. 26. Porovnanie obsahu hlavných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Queretáro (medián) a v meranej vzorke ME-1.

Obr. 27. Porovnanie obsahu vybraných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Queretáro (medián) a v meranej vzorke ME-1.

Obr. 28. Priemerné koncentrácie Ba v opáloch stanovených LA ICP-MS v ppm.

Obr. 29. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek CP-1, CP-2 a ET-1 analyzovaných LA ICP-MS.

Obr. 30. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek CP-1, CP-2 a ET-1 analyzovaných ICP-MS.

Obr. 31. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek DB-1 až DB-6 analyzovaných LA ICP-MS.

Obr. 32. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek DB-1 až DB-7 analyzovaných ICP-MS.

Obr. 33. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek z vulkanického prostredia analyzovaných LA ICP-MS.

Obr. 34. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek z vulkanického prostredia analyzovaných ICP-MS.

Obr. 35. Chondritom normalizovaná REE distribúcia opálov zo Slovenska; zdroj: Gaillou et al. (2008 a).

Obr. 36. Chondritom normalizovaná REE distribúcia opálov z Etiópie; zdroj: Gaillou et al. (2008 a); upravila N.Čimová.

Obr. 37 a 38. Porovnanie REE distribučných kriviek vulkanických opálov z Mexika a sedimentárnych opálov z Austrálie; zdroj: Gaillou et al. (2008 a).

Obr. 39. Krivka chondritom normalizovanej distribúcie REE opálov z Oregonu podľa; zdroj: Gaillou et al. (2008 a).

Obr. 40. Zlogaritmovaná distribúcia prvkov Hf a Ba determinujúce ložisko Coober Pedy; zdroj: Dutkiewicz et al. (2014); upravila N.Čimová.

Obr. 41. Koncentrácie vybraných prvkov obecného a drahého opálu stanovené LA ICP-MS.

## ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1. Prehľad odrôd drahých opálov vyznačujúcich sa opalizáciou a ich charakteristické znaky.

Tab. 2. Prehľad odrôd obecných opálov a ich charakteristické znaky.

Tab. 3. Fyzikálne vlastnosti sedimentárnych a vulkanických opálov prevzaté zo Smallwood et al. (2008 b); upravila N. Čimová.

Tab. 4. Charakteristika opálov analyzovaných v tejto práci.

Tab. 5. Výsledky hlavných prvkov vybraných opálov stanovených silikátovou analýzou v hm %.

Tab. 6a. Priemerné výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených pomocou ICP-MS v ppm.

Tab. 6b. Priemerné výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených pomocou ICP-MS v ppm.

Tab. 7a. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

Tab. 7b. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

Tab. 7c. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

Tab. 7d. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

Tab. 7e. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

Tab. 8. Izotopy a detekčné limity (ppm) pre analýzu ICP-MS a LA ICP-MS.

Tab. 9. Porovnanie koncentrácií stopových prvkov dubníckych opálov stanovených Caucia et al. (2013) a meraných v tejto práci LA ICP-MS v ppm.

Tab. 10. Porovnanie koncentrácií vybraných prvkov vzoriek tejto práce CP-1 a CP-2 s koncentraciami opálov (medián) z Coober Pedy stanovených INAA v práci McOrist a Smallwood (1997) v ppm.

## **ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK**

cps – counts per second

DL – Detekčný limit

FA – Fotoluminiscenčná analýza

ICP-MS – Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

INAA – Inštrumentálna neutrónová aktivačná analýza

kt - karát

LA ICP-MS – Laserová ablácia s hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou

LOI – Strata žíhaním

NIST – National Institute of Standards and Technology

SEM – Rastrovacia elektrónová mikroskopia

TEM – Transmisná elektrónová mikroskopia

TG – Termogravimetrická analýza

TGA - Termogravimetria

UCC – Vrchná kontinentálna kôra

XRPD – Röntgenová prášková difrakcia

## **ZOZNAM PRÍLOH**

Príloha I Hodnoty štandardného referenčného materiálu BCR-2, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha II Hodnoty štandardného referenčného materiálu NIST 612 podľa Pearce et al. (1997), Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha III Výsledky stanovených koncentrácií v opáľoch laserovou abláciou, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha IV Porovnanie hlavných prvků v hostiteľskej hornine a opáľoch z Coober Pedy v hm. %, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha V Porovnanie koncentrácií hostiteľskej horniny a opáľů z Coober Pedy v ppm, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha VI Porovnanie hlavných prvků v hostiteľskej hornine a opáľoch z Queretára v hm. %, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

Príloha VII Porovnanie koncentrácií hostiteľskej horniny a opáľů z Queretára v ppm, Nikoleta Čimová, Možnosti použitia laserové ablácie ICP-MS pri analýze opáľů.

## **POĎAKOVANIE**

Týmto by som sa rada poďakovala môjmu školiteľovi RNDr. Ladislavovi Strnadovi, Ph.D. za jeho trpezlivosť, ochotu a najmä odbornú pomoc a konzultácie, vďaka ktorým mohla byť moja diplomová práca vypracovaná.

PodĎakovanie patrí i RNDr. Jaroslavovi Hyršlovi za poskytnutie vzoriek a odborné rady.

Za pomoc pri rozklade vzoriek by som sa rada poďakovala Ing. Věře Vonáskovej, Lenke Jílkovej, Marii Fayadové a Jane Škorpíkovej za vyhotovenie leštených výbrusov.



# OBSAH

1	ÚVOD .....	1
2	TEORETICKÁ ČASŤ .....	2
2.1	Charakteristika opálov .....	2
2.2	História ťažby opálov .....	3
	Vlastnosti opálov .....	4
2.2.1	Morfológia opálov .....	4
2.2.2	Opalizácia .....	5
2.2.3	Fyzikálne vlastnosti .....	6
2.2.4	Chemické vlastnosti .....	7
2.3	Teórie vzniku opálov .....	9
2.4	Klasifikácia opálov .....	10
2.4.1	Podľa opalizácie .....	10
2.4.2	Podľa optických vlastností .....	11
2.4.3	Podľa vnútornej štruktúry .....	12
2.4.4	Podľa prostredia vzniku .....	13
2.5	Významné ložiská opálov v ČR a vo svete .....	14
2.5.1	Opály z Česka .....	14
2.5.2	Opály zo Slovenska .....	16
2.5.3	Opály z Austrálie .....	19
2.5.4	Opály zo Severnej Ameriky .....	22
2.5.5	Opály zo Strednej a Južnej Ameriky .....	23
2.5.6	Opály z Afriky .....	25
2.6	Analytické metódy štúdia opálov .....	26
2.6.1	RTG difrakčná analýza .....	26
2.6.2	Ramanova spektroskopia .....	26
2.6.3	Fotoluminiscenčná analýza .....	26
2.6.4	Termická mechanická analýza, termická gravimetria .....	26
2.6.5	Rastrovacia elektrónová mikroskopia .....	27
2.6.6	Transmisná elektrónová mikroskopia .....	27
2.6.7	Elektrónová mikrosonda .....	27
2.6.8	Inštrumentálna neutrónová aktivačná analýza .....	27
2.7	Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou .....	28
2.8	Laserová ablácia s hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou .....	29

3	PRAKTICKÁ ČASŤ .....	30
3.1	Pôvod a popis vzoriek.....	30
3.2	Stanovenie celkového zloženia hlavných a stopových prvkov vo vybraných vzorkách opálov 34	
3.2.1	Stanovenie hlavných prvkov (silikátová analýza) .....	34
3.2.2	Stanovenie stopových prvkov pomocou ICP-MS.....	35
3.2.3	Stanovenie stopových prvkov in-situ (LA ICP-MS).....	36
4	VÝSLEDKY .....	37
4.1.1	Výsledky hlavných prvkov stanovených silikátovou analýzou.....	37
4.1.2	Výsledky stopových prvkov stanovených ICP-MS .....	39
4.1.3	Výsledky stopových prvkov stanovených in-situ (LA ICP-MS).....	42
5	DISKUSIA .....	49
5.1	Zhodnotenie výsledkov meraní .....	50
5.2	Geochémia opálov z Dubníka .....	51
5.3	Geochémia opálov z Coober Pedy.....	52
5.4	Vzťah medzi geochémiou hostiteľskej horniny a opálmi .....	53
5.5	Geochémia sedimentárnych opálov .....	56
5.6	Geochémia vulkanických opálov .....	58
5.7	Proveniencia opálov .....	62
5.8	Vzťah medzi geochémiou opálov a ich farbou.....	64
5.9	Geochémia obecných a drahých opálov .....	65
6	ZÁVER.....	66
7	LITERATÚRA .....	68

# 1 ÚVOD

V minulosti sa štúdiu opálov venovala značná pozornosť. Boli vysvetlené mnohé štruktúrne a fyzikálne zákonitosti týkajúcich sa týchto drahých kameňov. Mnohé otázky však do súčasnosti nie sú zodpovedané a mojou prácou by som rada prispela k pochopeniu niektorých geochemických zákonitostí za pomoci zriedka používanej metódy laserovej ablácie.

Cieľom mojej práce je charakterizácia vybraných reprezentatívnych vzoriek opálov z rozličných geologických a geografických oblastí na základe výsledkov získaných z merania laserovou abláciou ICP-MS. Doplnkovou metódou je ICP-MS, výstupné dáta z merania tejto analytickej metódy poskytujú komplexnejší pohľad na problematiku a najmä slúžia pre komparáciu výsledkov z LA ICP-MS.

Vzorky opálov z Česka, Slovenska, USA, Austrálie, Mexika, Etiópie, Peru boli analyzované in situ pomocou LA ICP-MS a taktiež po rozklade minerálnymi kyselinami ICP-MS.

Štúdia sa zaoberá geochemickými rozdielmi medzi opálmi, ktoré sa formujú a vznikajú v rozličnom geologickom prostredí. Hlavné a stopové prvky opálov, ktoré sa získali z analýz, sú charakteristické pre každú geologickú a geografickú oblasť výskytu opálov. Výsledky môžu poslúžiť pre objasnenie otázok vzniku opálov, rozdielov medzi zložením hostiteľskej horniny a opálov, proveniencie, fyzikálnych vlastností a iných.

Hlavným cieľom tejto práce je určenie možností laserovej ablácie pri skúmaní opálov a zhodnotenie tejto analytickej metódy pri skúmaní opálov. Pre interpretáciu chemického zloženia som však zvolila výsledky nielen z LA ICP-MS, ale i ICP-MS, pre širší pohľad na túto problematiku.

Táto práca predstavujú prvú komplexnú štúdiu, v ktorej boli pomocou LA ICP-MS analyzované opály z viacerých oblastí sveta. Publikované štúdie sa v minulosti zaoberali najmä opalizáciou, vnútornou štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami. Predchádzajúce štúdie nevyužívali LA ICP-MS pre stanovenie prvkových koncentrácií opálov. Štúdie, kde LA ICP-MS bola použitá, sa zaoberali výlučne charakterizáciou opálov z určitého ložiska alebo oblasti.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Charakteristika opálov

Opál je amorfná forma  $\text{SiO}_2$  s variabilným obsahom vody –  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Brown et al., 2002; Dutkiewicz et al., 2014; Hatipoğlu, 2009; Kouřimský, 1995; McOrist et al., 1994; Semrád, 2011). Prímes vody v opáloch značne kolíše. Analýzy preukázali hodnoty medzi 3 až 13 %  $\text{H}_2\text{O}$  (Kouřimský, 1995), 6 až 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  (Petránek, 2011), 1 až 21 %  $\text{H}_2\text{O}$  (Brown et al., 2002; Hatipoğlu, 2010; Semrád, 2011).

Opál postráda usporiadanie kryštálovej mriežky t.j. nemá vnútornú kryštalickú štruktúru. Z toho vyplýva i jeho lastúrovitý lom a amorfný vzrast. Vytvára celistvé agregáty rôznych guľovitých a hroznovitých tvarov, často tvorí žilky a výplne horninových dutín. Časté sú výskyty opalizovaných schránok živočíchov, dreva, menej zubov a kostí plazov.

Opály sa vyskytujú v sedimentárnych i magmatických horninách, najčastejšie v asociácii s kremeňom a chalcedónom. V kyslom prostredí sa tvorí obecný opál s neuniformnými veľkosťami častíc, pre ktoré nedochádza k opalizácii. Drahý opál vzniká najmä v zásaditom prostredí (Rey, 2013).

Najväčšie ložiská opálov sa nachádzajú v Austrálii. Opály z Austrálie tvoria 95 % svetovej produkcie opálov (Gaillou et al., 2008 a; Horton, 2002), 95 % svetovej produkcie drahých opálov (Dutkiewicz et al., 2014) a 90 % svetovej produkcie sedimentárnych drahých opálov (Smallwood et al., 2008 a).

Mineralogické, geologické a geochemické štúdium opálov má z gemologického hľadiska veľký význam. Obchodníci s drahými kameňmi využívajú tieto poznatky pre oceňovanie opálov. Cena opálov sa odvíja od veľkosti kameňa, kvality leštenia a brúsenia, tvaru, farby a opalizácie. Opály s vyššou trhovou hodnotou sú čierne, tmavé a drahé opály. Hoci sa obecné opály, ktoré sa nevyznačujú hrou farieb, považujú za menej hodnotné, majú stále široké využitie v šperkárstve pre ich variabilnú pestrofarebnosť a lesk. Vysokú cenu môžu mať aj tieto opály, závisí to však od farby a priehľadnosti. Cenu určuje i čistota a neporušenosť kameňa, prítomnosť inklúzií a kazov (Neville et al., 2000).

Spracovanie opálu spočíva v leštení a brúsení. Pri tenkých vrstvách kvalitného opálu sa tenká vrstva prilepí na podložku tvorenú obecným opálom, ónyxom alebo čiernym sklom, čím vzniká dublet. Pri viacerých vrstvách vzniká triplet. V roku 1973 bol syntetizovaný umelý drahý opál, ktorý sa vyznačuje žiarivými farbami a usporiadaným farebným vzorom. V súčasnosti tieto opály zaplavili trh s drahokamami. Sú často falošne označované za prírodné, keďže makroskopicky ich nemožno rozlíšiť od prírodných (Dutkiewicz et al., 2014).

## 2.2 História ťažby opálov

Názov opál pochádza z indického jazyka, zo slova upálá, čo v preklade znamená kameň alebo drahokam. Často sa slovo opál spája s gréckym slovom opaliom alebo latinským oppalus (Gregor, 2009).

Drahý opál patrí medzi najstaršie drahokamy, ktoré sa používali na výrobu šperkárskych výrobkov. Prvá zmienka o drahom opále pochádza z 500 p.n.l., z tohto obdobia sa zachovali i šperky vyrobené z tohto drahokamu. V staroveku bol drahý opál vysoko cenený nielen pre svoju neobyčajnosť a pestrofarebnosť, ale i pre nadprirodzené schopnosti, ktoré mu pripisovali starí Rimania. Vo svojej knihe *Naturalis historia* popisuje jeho zvláštnu hru farieb rímsky spisovateľ a polyhistor Plinius Starší. Stredoveký teológ Isidorus Hispalensis uvádza Indiu ako prvé nálezisko drahých opálov, hoci do súčasnosti tam ložiská drahé opálu neboli objavené (Kouřimský, 1995). Dokumentovateľná ťažba drahých opálov sa počas stredoveku realizovala v Turecku a na Slovensku.

V súčasnosti sa opál sa ťaží najmä v Austrálii, USA, Mexiku a Peru. Mliečne, sklené a iné farebné odrody opálov sú ťažené na ložiskách Coober Pedy, White Cliffs a Andamooka; Boulderov opál na mnohých ložiskách v Queenslande; čierny a drahý opál v Lightning Ridge (Dowell et al., 2003). Ohnivý opál sú známe najmä z ložísk z Mexika, ružové a modré opály z ložísk z Peru. V súčasnosti však možno pozorovať pokles ťažby opálov, ktorý je spôsobený vysokými nákladmi na ťažbu, chýbajúcim záujmom o prospekciu nových ložísk a nedostatočnou vedeckou podporou (Rey, 2013).

## Vlastnosti opálov

### 2.2.1 Morfológia opálov

V prírode sa  $\text{SiO}_2$  vyskytuje v modifikáciách ako kryštalický kremeň, cristobalit, coesit, stishovit, amorfný lechatelierit a opál (Gregor, 2009). Základnou stavebnou jednotkou opálov sú silica sféry (Harman a Chovanec, 1981). Povrch silica sfér je pokrytý silanolovými skupinami. Drahé opály sa tvorené homomorfnými silica sférami. Obecné opály sú heteromorfné a medzery medzi silica sférami majú úplne vyplnené tmelom. Medzery sú vyplnené buď silica tmelom alebo  $\text{H}_2\text{O}$  (Graetsch a Ibel, 1997). Opály bez tmelených intersticiálnych priestorov majú extrémne poréznu štruktúru (Gaillou et al., 2008 b), čo môžeme pozorovať najmä u austrálskych opálov (Sanders, 1968). Väčšina obecných opálov je charakteristická pravidelnou štruktúrou, neuniformnými sférami rôzneho tvaru a veľkosti (Sanders, 1975).

Spôsob, akým opály vznikajú, spočíva v precipitácii  $\text{SiO}_2$  na gél, v ktorom sú primárne častice o veľkosti niekoľko nm agregované do sfér a následne usporiadané do optickej mriežky (Sanders, 1968). K usporiadaniu silica sfér do pravidelnej trojdimenzionálnej siete dochádza v podmienkach širokej škály pH 3 – 10 (Pewkliang, 2004). Stupeň usporiadania silica sfér je závislý od kryštalizačného rastu a depozície silica gélu. Nedokonalosti v pravidelnom usporiadaní sú spôsobené dislokáciami, chybami v iniciálnej fáze vzniku štruktúry, rôznorodým povrchom silica sfér a dvojčatením sfér (Rau a Amaral, 1969).

Veľkosť silica sfér sa rôzni v závislosti na type opálu, geografickej pozícii a geologickom prostredí vzniku.

Opál- $\text{A}_G$  a opál-CT sú tvorené silica sférami priemernej veľkosti 25 nm v priemere. Rýchlym procesom sa tvorí opál-CT s neusporiadanou štruktúrou silica sfér, naopak pomalým procesom koncentrické usporiadanie sfér opálu- $\text{A}_G$  (Gaillou et al., 2008 b). Veľkosť silica sfér opálov-C sa značne odlišuje.

Sedimentárne opály z Austrálie a Brazílie majú veľkosť silica sfér 125 až 300 nm v priemere. Veľkosť silica sfér vulkanických opálov z Mexika, Hondurasu, Etiópie, Kazachstanu a Madagaskaru je väčšinou 20 až 50 nm (Rondeau et al., 2004).

Opál je hydratovaná forma  $\text{SiO}_2$ . Obsah  $\text{H}_2\text{O}$  značne kolíše, čo sa prejavuje vo fyzikálnych vlastnostiach jednotlivých odrôd opálov. Čím je obsah  $\text{H}_2\text{O}$  vyšší, tým sa opál stáva viac nestabilným a náchylným k mechanickému poškodeniu (Semrád, 2011). Zvýšený podiel vody znižuje i hustotu minerálu (Raman a Jayaraman, 1953) a v mikrokryštalických opáloch prispieva k poruchám vnútornej štruktúry (Graetch et al., 1994). Obsah vody, ktorý je typický pre jednotlivé odrody opálov, je podmienený procesmi a podmienkami pri iniciálnej mineralizácii (Dana et al., 1962). Pri teplote nad  $250\text{ }^\circ\text{C}$  sa  $\text{H}_2\text{O}$  z minerálu odparuje.

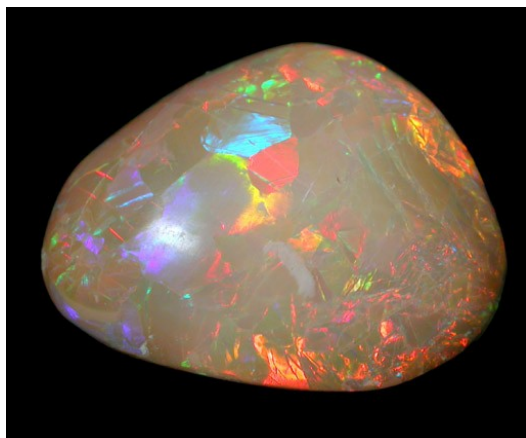
## 2.2.2 Opalizácia

Po mnohé roky nebola príčina opalizácie opálov úplne objasnená. V minulosti bol drahý opál považovaný za pseudomorfózu kalcitu a opalizácia vysvetľovaná difrakciou svetla na pravidelných rovinách kalcitu s dvojčatným lamelovaním (Sanders, 1968).

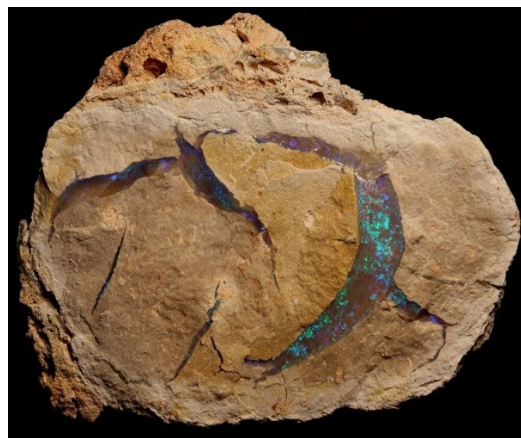
Opalizácia drahého opálu je spôsobená difrakciou viditeľného svetla na trojrozmernej mriežke monodisperzných silica sfér (McOrist a Smallwood, 1995; McOrist et al., 1994) o veľkosti podľa Harman a Chovanec (1981), Gaillou et al. (2008 a), O'Donoghue (1981) 150 – 300 nm; Smallwood et al. (2008 a) a Semrád (2011) 150 – 350 nm; Dutkiewicz et al. (2014) 400 nm. Usporiadaná distribúcia sfér uniformnej veľkosti vytvára pozorovanú opalizáciu drahého opálu (Pewkliang, 2004). Opalizácia je vlastne výsledok veľkosti a rozloženia silica sfér v drahom opále.

Štruktúra drahého opálu je tvorená z tesne usporiadaných sfér  $\text{SiO}_2$  rovnakej veľkosti. Štruktúra s pravidelnými usporiadanými silica sférami funguje ako difrakčná mriežka, ktorá rozkladá viditeľné svetlo na spektrálne zložky. Ak má drahý opál menšie sféry, viditeľné sú farby prislúchajúce ich vlnovej dĺžke (Gregor, 2009). Opály, ktoré vo svojej štruktúre majú rozmerovo väčšie sféry, difraktujú farby dlhšej vlnovej dĺžky napr. červenú vid' Obr. 1. Menšie sféry v drahých opáloch difraktujú farby kratšej vlnovej dĺžky napr. modrú a zelenú vid' Obr. 2. (Rau a Amaral, 1969). Drahé opály vysokej kvality sa vyznačujú veľkosťou silica sfér (> 350 nm) a vyššou vnútornou usporiadanosťou (Brown et al., 2002).

Obecné opály nedifraktujú svetlo kvôli rôznej veľkosti, nedokonalému tvaru, nevhodnej veľkosti alebo chybnému usporiadaniu sfér, a preto nedochádza k opalizácii (Gaillou et al., 2008 b; Gregor, 2009; McOrist et al., 1994; O'Donoghue, 1981; Raman a Jayaraman, 1953).



Obr. 1. Drahý opál z Etiópie; zdroj:  
<http://www.minerals.net/mineral/opal.aspx>;  
18.6.2014.



Obr. 2. Drahý opál v pukline z Austrálie; zdroj:  
<http://www.mindat.org/photo-490465.html>;  
18.6.2014.

### 2.2.3 Fyzikálne vlastnosti

Fyzikálne vlastnosti odrážajú chemické zloženie a vnútornú stavbu opálov. Tvrdosť je v rozmedzí 5,5 až 6,5 (Gregor, 2009; Kouřimský, 1995), podľa Semrád (2011) 5 až 6,5 podľa Mohsovej stupnice tvrdosti. Hustota sa pohybuje v rozmedzí 2 – 2,3 g/cm<sup>3</sup> (Kouřimský, 1995). Index lomu má hodnotu 1,44 – 1,77 (Semrád, 2011). Refrakčný index je podmienený obsahom vody. Čím je obsah vody v opáloch vyšší, tým je hodnota refrakčného indexu nižšia. Hodnoty sa pohybujú okolo 1,4 až 1,5. Nižšie hodnoty boli namerané pre opály z vulkanického prostredia (Smallwood et al., 2008 a).

Lesk a farba opálov je rozmanitá. Lesk býva najčastejšie masťný, voskový až sklený. Opály môžu mať biele až modrobiele, žlté, žltohnedé, oranžové, ružové, zelené, modré, šedé až čierne sfarbenie. Sfarbenie opálov je výsledkom pigmentácie jemným cudzorodým materiálom, interferencie a rozptylu svetla. (Dana et al., 1962). Farba je spájaná i s prítomnosťou minerálnych inklúzií a určitých koncentrácií stopových prvkov (Caucia et al., 2012).

Prítomnosť palygorskitu (Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH).4H<sub>2</sub>O spôsobuje poréznu štruktúru i ružové sfarbenie opálov ako napr. ružové sfarbenie opálov z Mexika. Palygorskite taktiež sfarbuje ružové opály z Peru, jeho podiel je však v peruánskych opáloch vyšší (Gaillou et al., 2008 a). Tento poznatok môže byť použitý pre prospekciu a určovanie geografickej lokality opálov. Pórovitosť a ružová farba opálov môže byť zapríčinená i prítomnosťou chinónov (cyklický diketóny) (Fritsch et al., 2004).

Modré sfarbenie opálov, ktoré je charakteristické pre unikátne opály z oblasti San Patricio v Peru, je zapríčinené prítomnosťou Cu vo forme inklúzií chryzokolu (Cu,Al)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O.

Oranžová farba opálov je prisudzovaná obsahu Fe-nanoinklúzií. Farebná škála (od oranžovej až po hnedú) koreluje so zvyšujúcou sa koncentráciou Fe oxidov a hydroxidov v opáloch (Gaillou et al., 2008 a). Vyššie koncentrácie Fe spôsobujú hnedé zafarbenie opálov (Caucia et al., 2012).

Šedá farba opálov je zapríčinená zvýšenou koncentráciou prechodných prvkov (Dutkiewicz et al., 2014).

Homogénne biele zafarbenie je spôsobené veľkým množstvom pórov a nepravidelným usporiadaním silica sfér (Harman a Chovanec, 1981).

Sfarbenie obecných opálov je podmienené i prítomnosťou oxidov kovov. Majú vplyv na sfarbenie obecných opálov, ako je voskový a hadcový opál, jaspopál, prasopál, chryzopras a kašolong (Kouřimský, 1995).

Charakteristickým znakom niektorých opálov je ich fluorescencia v UV svetle. Pre sklený opál tzv. hyalit je charakteristická zelenožltá farba fluorescencie. Zelená luminiscencia opálov nastáva pri koncentrácii U nad 130 ppm. Modrá luminiscencia je podmienená koncentráciou U pod 1 ppm, je typická najmä pre austrálske opály. Charakteristickým znakom pre obecné opály je absencia zelenej luminiscencie (Gaillou et al., 2008 a). Luminiscenciu nepozorujeme, ak je obsah Fe vyšší ako 3 000 ppm.



## 2.2.4 Chemické vlastnosti

Opál, okrem  $\text{H}_2\text{O}$ , obsahuje i ďalšie prímеси a stopové prvky. Najbežnejším substituentom pre  $\text{Si}^{4+}$  je  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Substitúcia spôsobuje nerovnováhu nábojov, preto musí byť vyvážená prídavkom iných kationov napr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Okrem substitúcie sa uplatňuje i štruktúrna inkorporácia napr. inkorporácia Fe vo forme nanooxidov a nanohydroxidov.

Medzi hlavné prímеси opálov (koncentrácia nad 500 ppm) patrí Ca, K, Al, Mg, Fe a Na. Koncentrácie Ca a Mg v opáloch sú podmienené materskou horninou (Caucia et al., 2012).

Priemerné stanovené koncentrácie opálov sú: Al (okolo 4 500 – 5 000 ppm); K, Fe, Ca (okolo 1 000 ppm) a Na, Mg (okolo 500 ppm). Priemerný obsah prímеси je 0,96 hm %.

Väčšie zastúpenie (koncentrácia pod 500 ppm) má Ba, Sr, Rb, Mn, Ti, U a Nb. Vyššie koncentrácie U a Nb sú typické pre opály zo Somálska, Etiópie a USA.

V dôsledku riedenia horúcich silica roztokov počas iniciálnej formácie sú opály, v porovnaní s hostiteľskou horninou, vo väčšej miere ochudobnené o niektoré prvky a koncentrácie väčšiny prvkov sú nižšie. Pomer LREE/HREE je vždy vyšší pre opály v porovnaní s hostiteľskou horninou, čo je spôsobené väčšou inkompatibilitou HREE (Gaillou et al., 2008 a).

Geochemické markery sú dôležité pre identifikáciu a určenie pôvodu opálov. Zohrávajú významnú úlohu pri určovaní syntetických opálov, ktoré sa vyskytujú na trhu.

Pre identifikáciu opálov napr. z ťažobných regiónov Austrálie sa ukázali byť vhodné koncentrácie Zr, Hf, Gd a Ba. Opály z ložiska Lightning Ridge sa vyznačujú vysokými koncentraciami Hf, Zr, Gd v obecných opáloch a nízkymi koncentraciami Ba. Opály z Coober Pedy majú vysoké koncentrácie Ba a Zr, veľmi nízke koncentrácie Gd. Opály z ložiska Quilpe možno charakterizovať nízkymi koncentraciami Hf, Gd, Zr a variabilnými koncentraciami Ba.

Koncentrácie týchto prvkov však nemožno považovať za ukazovatele pre rozlíšenie obecných a drahých opálov. Pre ich identifikáciu možno podľa Dutkiewicz et al. (2014) použiť koncentrácie Ti, Bi, Sn, ktoré majú nízke hodnoty v drahých opáloch.

Koncentrácie Ca možno použiť na určenie geografického pôvodu opálov, napr. opály z Hondurasu majú najnižšie koncentrácie Ca (< 50 ppm), opály z Etiópie hodnoty najvyššie (> 1 000 ppm) z pomedzi všetkých opálov. Etiópske opály sa vyznačujú nielen vysokou koncentraciou Ca, ale i prítomnosťou Nb (> 2 ppm) a pozitívnou Ce anomáliou.

Opály z Oregonu (USA) sú jedinečné pre vyššie koncentrácie HREE v porovnaní LREE.

Biele austrálske a brazílske opály sú rozlíšiteľné pomocou obsahov Al a Mg. Pomer Al/Mg > 20 je typický pre austrálske opály, kým brazílske opály majú hodnoty Al/Mg < 10.

Taktiež farba indikuje pôvod opálov napr. ružové opály sa vyskytujú iba v Mexiku, Peru a Francúzsku. Ružové opály z Mexika a Peru vieme rozlíšiť na základe obsahu palygorskítu, ružové opály z Francúzska na základe inklúzií sepiolitu  $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$  (Gaillou et al., 2008 a).

Viacere štúdie sa zaoberali vzťahom medzi obsahom stopových prvkov a farbou opálu (Gaillou et al., 2008 a; McOrist a Smallwood, 1995; McOrist a Smallwood, 1997; McOrist et al., 1994). Výsledky poukazujú na odlišné prvkové variácie vo farebných odrodách opálov.

Priemerné koncentrácie stopových prvkov v oranžových, žltých a červených opáloch z Mexika, USA, Austrálie (Lightning Ridge, Andamooka, Coober Pedy) sú podobné napriek tomu, že pochádzajú z rozdielnych geografických oblastí a geologických prostredí.

Čierne opály z Nového Južného Walesu majú porovnaní s čiernymi opálmi z Južnej Austrálie vyššie koncentrácie Ti, V, Cr, Cu, Th, Au, Nd, Sm. Vysokými koncentraciami Ti sa vyznačujú i žlté opály z Lightning Ridge.

Priemerné koncentrácie stopových prvkov čiernych a šedých drahých a obecných opálov pochádzajúcich z Lightning Ridge boli podobné, avšak koncentrácie Sc, Ti, V, Cr, REE, Th a U boli vyššie u obecných opálov. Koncentrácie stopových prvkov bielych drahých a obyčajných opálov z Coober Pedy sú totožné, hoci sa drahé a obecné opály zásadne líšia vnútornou štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami. V prípade porovnania koncentrácií stopových prvkov bielych drahých a obyčajných opálov z White Cliffs, výsledky ukázali rozdielne hodnoty koncentrácií stopových prvkov.

Na základe týchto štúdií McOrist et al. (1994) a McOrist a Smallwood (1995, 1997) tvrdia, že farba opálov nie je podmienená obsahom stopových prvkov.

Gaillou et al. (2008 a) však tvrdí, že stopové prvky podmieňujú farbu opálov a tiež luminiscenciu. Zelené opály (napr. opály z Mexika) sa vyznačujú zvýšenými koncentraciami Cu, Mg, alkalických kovov (Na, K, Rb, Cs), zníženými koncentraciami REE. Modré opály (napr. opály z Peru) sú obohatené o Mg, Zn, U a ochudobnené o Al; modré sfarbenie tu nie je podmienené zvýšeným obsahom Cu ako by sa dalo predpokladať. Podľa tejto štúdie sa zelené opály vyznačujú vyššími koncentraciami Cu a Mg, modré opály koncentraciami Mg a ružové opály koncentraciami Al.

### 2.3 Teórie vzniku opálov

Vznik opálovej mineralizácie nie je do súčasnosti úplne objasnený. S postupným vývojom analytických metód sa rozvíjajú i vedecké teórie a názory na vznik opálov v sedimentárnych, tak i v magmatických horninách.

Podľa Dowell et al. (2003) a Rey (2013) existuje niekoľko modelov vzniku opálovej mineralizácie, v každom modely však nachádzajú množstvo rozporov a nezrovnalostí:

1. zvetrávací model – podľa tohto modelu je zdrojom  $\text{SiO}_2$  gélu sedimentárna hornina. Predpokladá, že dochádza k zvetrávaniu silikátových hornín a minerálov. Kremičitý roztok sa následne dostáva do spodných vrstiev horniny, kde sa v dôsledku evaporácie vyzráža.

2. syntektonický model – tento model predpokladá, že opály vznikajú z hydrotermálnych fluid vo väčších hĺbkach. Cez zlomy a trhliny fluidum vystupuje do vyšších podloží, kde v sa v dôsledku nižších teplôt a tlaku opál vyzrážajú.

3. kriedový mikrobiálny model – tento model je postavený na základe vzoriek opálov pochádzajúcich z Lightning Ridge, v ktorých sa zachovali pôdne baktérie, mikróby a huby. Tieto organizmy žijú v životnom prostredí zahŕňajúce bohatú potravu, neutrálne pH a teploty okolo 23 – 25 °C. Ak by tieto mikroorganizmy boli prítomne pri zvetrávacích procesoch (nízke pH, vysoké teploty), nezachovali by sa. Z týchto dôvodov Dowell et al. (2003) vylučuje zvetrávací model.

Pewkliang (2004) tvrdí, že opál je produktom hydrotermálnej alterácie kyslých magmatických hornín, miešania soľaniek a fluid v epitermálnych podmienkach. Táto teória je však platná iba pre vulkanické opály. Ďalej popisuje syntektonický a zvetrávací model. Syntektonický model zahŕňa rýchly extenzívny výstup  $\text{SiO}_2$  bohatých fluid. Zvetrávací model vzniku opálov podľa neho spočíva v pomalom rozpúšťaní hornín pri kontakte s meteorickou vodou v suchých klimatických podmienkach.

Podľa teórie Gaillou et al. (2008 a) opály vznikajú zvetrávaním hornín bohatých na kremeň napr. ryolitov alebo pieskocov a následným vyzrážaním  $\text{SiO}_2$  roztokov v puklinách a póroch.

Thomas et al. (2010) hovorí, že zdrojom kremičitých roztokov je zvetrávanie silikátov. V sedimentárnom prostredí dochádza k zvetrávaniu hornín bohatých na silikáty, najmä živcov, čím vzniká alkalický  $\text{SiO}_2$  roztok. Zníženie pH a zvýšenie koncentrácie  $\text{SiO}_2$  umožňuje tvorbu primárnych silica sfér. Pukliny a trhliny v hornine sú následne vyplnené silica tmelom, čím sa vytvorí opálová mineralizácia.

Semrád (2011) hovorí, že opály vznikajú z kremičitých epitermálnych fluid pri teplotách nižších ako 50 °C v relatívne plytkých hĺbkach. Vznik popisuje ako polymerizáciu kyseliny kremičitej  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , ktorá za určitých podmienok tvorí sférické častice monomérov  $\text{SiO}_4$ .

## 2.4 Klasifikácia opálov

V minulosti sa opál klasifikoval ako typ pazúriku (Dana et al., 1962). V súčasnosti opál klasifikujeme ako silikátový minerál a jeho odrody rozdeľujeme podľa farby, štruktúry a optických vlastností.

V európskom mineralogickom systéme patrí opál do skupiny kremeňa s kódom IV/D.01-80, podľa Dana (Gregor, 2009) patrí medzi tektosilikáty s kódom 75.2.1. Neexistuje však jednotná klasifikácia pre jednotlivé odrody opálov.

### 2.4.1 Podľa opalizácie

Podľa schopnosti opticky meniť svoju farbu rozlišujeme drahý opál, čierny opál, ohnivý opál, hydrofán a harlekýn vid' Tab. 1.. Tieto opály sa vyznačujú opalizáciou.

Tab. 1. Prehľad odrôd opálov vyznačujúcich sa opalizáciou a ich charakteristické znaky.

Odroda	Charakteristické znaky
drahý opál	biela až krémová farba, najcennejšia a najvyhľadávanejšia odroda, výskyt najmä v sedimentárnych horninách
čierny opál	tmavá farba, prímes C a oxidov Fe, vzácný výskyt, ťažný v oblasti Lightning Ridge
ohnivý opál	hyacintové, červené, oranžové až žlté sfarbenie, náhodné usporiadanie silica sfér o veľkosti v priemere ~20 nm, obsah vody 6 až 8 %, vulkanický pôvod
harlekýn	opalizácia na ohraničených plochách, vzácný výskyt
hydrofán	na vzduchu stráca vodu a schopnosť opalizácie, nutnosť uskladnenia v nádobách s vodou
Boulderov opál	tmavo sfarbený opál s výraznou opalizáciou, výskyt iba v kriedových zvetraných horninách s vysokým obsahom Fe v oblasti Queenslandu

## 2.4.2 Podľa optických vlastností

Podľa optických vlastností rozlišujeme obecné a drahé opály (Gaillou et al., 2008 a; Kouřimský, 1995; Raman a Jayaraman, 1953). Medzi obecné opály tzv. potch alebo common zaradujeme všetky odrody opálov s výnimkou opálov vyznačujúcich sa opalizáciou. Drahé opály sú charakteristické svoju opalizáciou, obecné opály sa týmto optickým javom nevyznačujú. Medzi obecné opály možno zaradiť tie odrody, ktoré charakterizuje nepriehľadnosť, celistvosť a rôzne pestrofarebné sfarbenie vid' Tab. 2.

Tab. 2. Prehľad odrôd obecných opálov a ich charakteristické znaky.

Odroda	Charakteristické znaky
achátópál	pásikavý, podobný achátu
dendritický opál	prímes Fe a Mn oxidov
drevný opál	pseudomorfoza drevnej hmoty
girasol	odroda hyalitu
chlóropál	zmes opálu a nontronitu
chryzopál	zelený farba, výskyt v asociácii s chryzoprasom
jaspopál	červená až červenohnedá farba
jelly-opál	žltá až oranžová farba
kašolong	biela odroda opálu a chalcedónu
levanduľový opál	výskyt v Číne, Madagaskare, Turecku, Peru
matrix	limonit prerastený žilkami opálu
menilit	výskyt v Ménil-Montant vo Francúzsku
mliečny opál	biela, nažltlá, nazelenalá farba
nobbies	centimetrové noduly drahého opálu
poloopál	pásikavý, nepriehľadný
prasopál	zelená farba
quincyt	ružová farba, výskyt v Quincy vo Francúzsku
sklený opál tzv. hyalit	číry, bezfarebný, bez prímеси kovov
tabašir	tvorí sa v bambusových výhonkoch
voskový opál	okrová farba so smolným leskom
Yowažské orechy	železité konkrécie s drahým opálom v strede

### 2.4.3 Podľa vnútornej štruktúry

Opály možno klasifikovať podľa usporiadania vnútornej štruktúry na nekryštalické a mikrokryštalické (Gregor, 2009). Z hľadiska štruktúry rozoznávame amorfný nekryštalický opál-A, opál-C s usporiadanou štruktúrou typu  $\alpha$ -cristobalit a opál-CT s usporiadanou štruktúrou typu  $\alpha$ -cristoblit/ $\alpha$ -tridymit (Brown et al., 2002; Gaillou et al., 2008 a,b; Graetsch et al., 1994; Gregor, 2009; Hatipoğlu, 2009; Ilieva et al., 2007). Opály typu CT a C niektorí autori zaraďujú do rovnakej skupiny.

Opál-A a opál-CT môžeme rozlíšiť na základe RTG difrakčnej analýzy, opál-A rozlíšime od opálu-C a opálu-CT Ramanovou spektroskopiou (Gaillou et al., 2008 a,b).

Každý typ je charakteristický iným stupňom štruktúrneho usporiadania, morfológiou stavebných častíc, fyzikálnymi vlastnosťami a výskytom.

Opál- $A_G$  a opál-CT sú tvorené nanokryštálmi priemernej veľkosti 25 nm v priemere. Stupeň usporiadania nanokryštálov je závislý od kryštalizačného rastu a depozície silica gélu. Rýchlym procesom sa tvorí opál-CT s neusporiadanou štruktúrou nanokryštálov, naopak pomalým procesom koncentrické usporiadanie sfér opálu- $A_G$  (Gaillou et al., 2008 b). S postupnou diagenézou sa štruktúrne usporiadanie zvyšuje, pričom jednotlivé prechody sú postupné: nekryštalický opál  $\rightarrow$  opál-CT  $\rightarrow$  opál-C  $\rightarrow$  kremeň (Graetsch et al., 1994).

Opál-A je neusporiadaná až amorfná štruktúra. Tvorí sa v sedimentárnom i vulkanickom prostredí (Fritsch et al., 2004). Veľkosť a tvar sfér opálu-A je variabilný. Je to najviac rozpustná a najmenej usporiadaná forma opálu. Pôsobením horninotvorných faktorov prechádza opál-A na usporiadanejši opál-CT, opál-C a kryštalický  $\text{SiO}_2$ . Pod túto kategóriu sa zaraďuje opál- $A_G$  (gel) a opál- $A_N$  (network). Opály-A môžeme ďalej rozdeliť na anorganické a organické, ktoré sú produktom biologickej činnosti rastlín a živočíchov.

Opál-CT tvorí prechod medzi opálom- $A_G$  a kremeňom. Jeho výskyt sa viaže sa na vulkanické horniny (Fritsch et al., 2004). Opál-CT je štruktúra s pravidelným striedaním vrstiev cristobalitu a tridymitu. Opál-CT často vzniká z opálu-A, ktorý pôsobením tlaku a teploty prechádza na usporiadanejšiu štruktúru (Gregor, 2009). Je tvorený 20 – 50 nm sférami v priemere, niektoré variety 100 – 400 nm sférami v priemere. Do tejto kategórie sa zaraďuje obecný i drahý opál (Smallwood et al., 2008 b). Medzi opály-CT zaraďujeme i organogénne opály. Organogénny opál-CT vzniká v morskem a suchozemskom prostredí pri nízkych teplotách (Rondeau et al., 2004). Je produkovaný cievnatými rastlinami, hubami a rozsievkami, možno ho nájsť vo všetkých pôdach a suchozemských sedimentárnych horninách. (Clarke, 2003).

Opál-C je zriedkavá a dokonale usporiadaná  $\alpha$ -cristobalitová štruktúra, vyskytuje sa najmä vo vulkanickom prostredí (Smallwood et al., 2008 a). Štruktúra je usporiadanejšia v porovnaní s opálom-CT. Voda v opále-C je chemicky viazaná na defekty v štruktúre (Gregor, 2009).

#### 2.4.4 Podľa prostredia vzniku

Niektorí autori klasifikujú opály na sedimentárne a vulkanické (Dutkiewicz et al., 2014; Gaillou et al., 2008 a; Rondeau et al., 2004). Hlavné rozdiely medzi sedimentárnymi a vulkanickými opálmi spočívajú v stupni vnútorného usporiadania, obsahu vody, hustote (Dutkiewicz et al., 2014) a koncentrácii stopových prvkov (Gaillou et al., 2008 a; Rondeau et al., 2004), sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3. Fyzikálne vlastnosti sedimentárných a vulkanických opálov prevzaté zo Smallwood et al. (2008 b); upravila N. Čimová.

	<b>Sedimentárny opál</b>	<b>Vulkanický opál</b>
Štruktúrny typ	opál-A	opál-A, opál-CT
Vnútorné usporiadanie	amorfné	čiasťočná kryštalické
Hustota	~ 2,15	~ 2,00
Obsah vody	4 – 9 %	9 – 18 %
Refrakčný index	1,42 – 1,45	1,40 – 1,42
Morfológia	homogénna štruktúra	heterogénna štruktúra
Luminiscencia	áno	nie
Obsah Ba	> 110 ppm	< 110 ppm
Eu a Ce anomália	pozitívna	negatívna

Rondeau et al. (2004) považuje teplotu vzniku za rozlišujúci faktor medzi sedimentárnymi a vulkanickými opálmi napr. austrálske a slovenské opály vznikajú v rôznom prostredí, vznikajú však pri rovnakej teplote, nižšej ako 45 °C. Rondeau et al. (2004) preto navrhuje zmenu klasifikácie sedimentárných a vulkanických opálov na nízkoteplotné a vysokoteplotné opály.

## 2.5 Významné ložiská opálov v ČR a vo svete

### 2.5.1 Opály z Česka

V Českej republike je opál hojne zastúpený na lokalitách Bohouškovice, Nedvědice, Valeč a mnohých iných.

Juhočeské opály v okolí Křemže sa nachádzajú v serpentinizovaných ultrabázických horninách Blanského lesa. Hadcové opály z Bohouškovíc sú charakteristické svojou farebnou variabilitou a tým sa stávajú zaujímavým zberateľským minerálom. Možno tu nájsť biele, žlté, slabohnedé, fialové, čierne a tmavozelené opály. Tvoria hľuzy rôznej veľkosti na zvetranej hornine (Novák, 1996).

Valeč u Podbořan sa nachádza na východnom okraji Doupovských hôr, asi 30 km od Karlových Varov. Korunkovité agregáty hyalitu z Valče sa radia medzi najznámejšie české minerály, ktoré možno nájsť v svetových významných mineralogických zbierkach. Hyalit z Valče je známy svojou priehľadnosťou, hroznovitým vzhľadom a zonálnou štruktúrou rastu (Göttlicher et. al., 1998). Vypĺňa dutiny tret'ohorných čadičových tufov, ktoré dosahujú až niekoľko cm<sup>2</sup>. Vznik hyalitu sa spája s hydrotermálnou činnosťou, kedy tuhúcou materskou horninou prenikali horúce roztoky opálového zloženia. Väčšina hyalitov bola nájdená severozápadne od Valče. Spolu s hyalitom sa tu vyskytuje apatit, zeolity, fosfáty, thomsonit  $\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a aragonit. V materskej hornine sú zarastené i drobné kryštály augitu a biotitu. V literatúre sa spomínajú i ďalšie náleziská v okolí Valče: Malý a Veľký Hlavkov, Jedliny a Kopáčov (Mach, 1996).

Na Příbramsku bolo nájdených niekoľko exemplárov hnedého lesklého opálu s početnými dutinkami vyplnenými povlakmi bieleho a modrobieleho chalcedónu a drobnými kryštálmi pyromorfitu  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . Z najvrchnejších častí rudných žíl pochádza hnedý matný opál, ktorý tvoril výplne žíl o mocnosti 10 cm. V halde zo šachty sa našlo niekoľko veľkých kusov hnedého opálu, ktorý bol prestúpený zrnkami ceruzitu a galenitu. V bývalej šachte Alexander vo Vrančovicích sa vyskytuje červenohnedý, čierny a šedý opál. Opály z Příbramska však nie sú vhodné pre klenotnicke účely, bývajú často rozpukané a zvetrané (Černý, 1996 a).

Starý a Nový Smolivec pri Plzni ležia na pomerne geologicky zložitom podloží. Dochádza tu k styku stredočeského plutónu, moldanubika a proterozoika. V prostredí kontaktu granodioritu a serpentinitu medzi Starým a Novým Smolivcom sa vytvorila hrubá vrstva hnedého a hnedočerveného opálu s lastúrnatým lomom. Spolu s opálom sa tu vyvinuli zrná spinelidov, žilky azbestu (3 cm), lupienky zeleného mastenca a magnezitu (Černý, 1996 b).



Geologické podložie Moravských Budějovic je tvorené horninami moldanubika. V tejto oblasti sú mineralogicky zaujímavé dolomitické mramory, erlány a skarny, v ktorých sa v puklinách vyskytuje i hyalit. Vytvára tu bezfarebné hroznovité agregáty, ktoré vznikli pravdepodobne v recente. Vznik možno prisúdiť zvetrávaniu pyroxénu. Hyalit z Moravských Budějovic sa prejavuje žltozelenou luminiscenciou v krátkovlnnom UV žiarení (Houzar, 1996 a).

Opály z Novej Vsi považujú zberatelia za najkrajšie moravské opály. V serpentinitoch tejto oblasti sa okrem opálov vyskytujú zaujímavé sekundárne minerály (chryzotil, sepiolit). Opálová mineralizácia sa viaže na okrajové serpentinitové ostrovčeky. Najkrajšie opály z Novej Vsi sa vyformovali v magnezitoch zvetraného serpentinitu, kde tvoria opálové jadrá (Karásek, 1996).

Na západnej Morave je opál hojne sa vyskytujúcim minerálom. Na mnohých lokalitách sa vyskytuje v serpentinitoch třebského durbachitového masívu. Menej častý je na rudných a kremenných žilách na lokalitách napr. Jemnice a Svojkovice. Výskyt opálov na západ od Třebíče sa viaže na pyroxénické ruly a mramory. Známe borovinské a řípovské opály vznikli zvetrávaním pyroxénov, najmä diopsidov. Pri zvetrávaní sa uvoľnilo značné množstvo  $\text{SiO}_2$ , ktoré dalo vznik opálom. V horninách tejto oblasti, ktoré boli menej postihnuté alteráciou, sa často vyskytuje bezfarebný hyalit mladého veku (Houzar, 1996 b).

### 2.5.2 Opály zo Slovenska

„ Maďarské “ opálové ložisko bolo najvýznamnejším ložiskom opálov na svete až do konce 19. storočia (Caucia et al., 2013). Do konca 1. svetovej vojny patrila lokalita Dubník k územia Maďarska, preto sa v minulosti pre tieto opály používalo označenie maďarské opály (Rondeau et al., 2004).

Dubnícke opály, ako sa v súčasnosti označujú, boli po mnohé stáročia spracovávané do šperkových výrobkov. Najväčším známym dubníckym opálom je „ Hurleyuin “ o hmotnosti 594 g. V súčasnosti je súčasťou expozície Prírodovedeckého múzea vo Viedni. Najväčšia zbierka drahých opálov z Dubníka sa nachádza v Prírodovedeckom múzeu v Budapešti (Kouřimský, 1995).

Na lokalite Dubník sa vyskytuje drahý, sklený, mliečny a ohnivý opál, hydrofán a harlekýn (Caucia et al., 2013; Harman a Chovanec, 1981; Kouřimský, 1995; Semrád, 2011). Ich farba je rôznorodá, od modrej, zelenej a fialovej farby až po oranžovú a červenú farbu, ktorá je najvzácnejšia. Prímes oxidov železa v sklenom opále spôsobuje jeho žlté, oranžové až hnedé zafarbenie. Jednotlivé odrody majú podľa sfarbenia rôzny typ priehľadnosti. Obsah vody v dubníckych opáloch výrazne kolíše (3 až 13 %) (Kouřimský, 1995).

Opály s dokonalou opalizáciou vytvárajú najčastejšie asociácie s bielymi opálmi, napr. šedým alebo bielym hydrofánom. Drahý opál, mliečny opál a sklený opál vyplňajú dutiny a póry v materskej hornine, vytvárajú drobné impregnácie v puklinách. Mliečny opál je charakteristický mliečnobielou farbou s farebnými odtieňmi napr. biely porcelanit, zelený chryzopál, hnedý drewný opál (Harman a Chovanec, 1981). Menej zastúpeným opálom na lokalite je hydrofán so značne poréznuou štruktúrou so schopnosťou prijímať pomerne veľké množstvo vody. Hydrofán, nasýtený vodou, sa prejavuje ako transparentný, bez vody je nepriehľadný. Na ložisku, spolu s drahým opálom, sa často vyskytujú čierne obecné opály so zvýšeným obsahom anorganického uhlíka (Semrád, 2011).

Dubnícke opály zaradujeme medzi opály-A, hoci je tento typ charakteristický najmä pre sedimentárne opály. Sú tvorené silica sférami o veľkosti v priemere 125 – 270 nm. Podľa Rondeau et al. (2004) vykazujú slovenské vulkanické opály všetky fyzikálne vlastnosti typické pre sedimentárne opály, čo možno vysvetliť nízkou teplotou vzniku počas tektonickej aktivity.

Hlavnými prímiesami dubníckych opálov sú Ca, Al, Na, K, Fe, Mg, Sc, Cr (Caucia et al., 2013). Najnižšie koncentrácie má V, Cu, Co a Ni. Nízky obsah Ba (< 1 ppm) zodpovedá obsahu pre vulkanické opály podľa klasifikácie Gaillou et al. (2008 a). Podľa koncentrácie Ca možno stanoviť geografickú provenienciu dubníckych opálov, ktoré majú obsah Ca ~ 100 ppm (Caucia et al., 2013).

Mineralizácia drahého opálu (pukliny, žilky a impregnácie) v oblasti Dubníka sa nachádzajú v centrálnej časti Slánskych vrchov v spodnosarmatskom komplexe amfibolicko-pyroxénických andezitov (Harman a Chovanec, 1981). Hornina je tvorená najmä živcom (~70 %), augitom, kremeňom a kaolinitom. Koncentrácie prvkov (Ca, Al, K, Na, Ba a Sr), ktoré sú nabohatené v hostiteľskej hornine, sú v opáloch pomerne nižšie (Caucia et al., 2013).

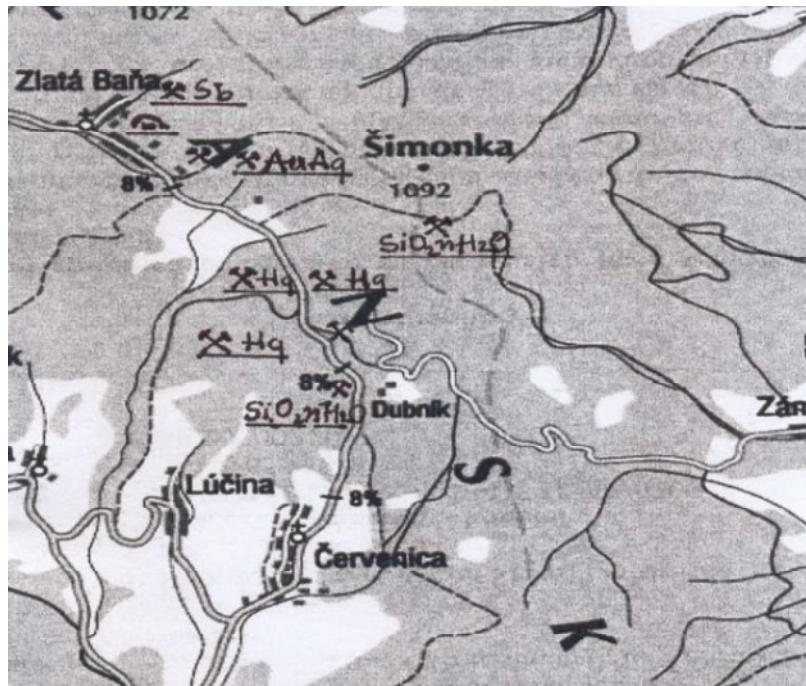
Opálové bane sa nachádzajú v sopečnom pohorí Slanské vrchy, vzdialené približne 30 km od okresného mesta Prešov. Slanské vrchy sú súčasťou vnútorného oblúku Západných Karpát. Pre prítomnosť alkalicko-vápenatých minerálov sa radia k orogénnym vulkanitom (Divinec a Kotulák, 1990). Slanské vrchy tvoria lávové prúdy andezitov striedajúce sa s vulkanoklastikami. Centrálnu časť tvoria dioritové porfýry a ryodacity, okrajové časti sú tvorené pyroklastikami (Magula a Brehuv, 2007). Pohorie bolo geologicky aktívne pred 10 – 14 miliónmi rokov.

Ložiská vystupujú v juhovýchodnej časti zlatobanského stratovulkánu. Ide o pás vyhasnutých stratovulkánov tiahnucich sa od Prešova smerom na juh po vyústenie Bodrogu a Tisy v dĺžke cca 85 km. Najväčší vulkán, stratovulkán Zlatá baňa, sa nachádza v severnej časti Slánskych vrchov. Vek stratovulkánu sa pohybuje medzi 10 – 12,2 miliónov rokov (Semrád, 2011) až 10 – 15 miliónov rokov (Harman a Chovanec, 1981; Rondeau et al., 2004) a pokrýva územie o rozlohe 200 km<sup>2</sup> (Semrád, 2011).

Na ložisku rozlišujeme dva typy mineralizácie: vulkanickú mineralizáciu a Sb-Hg-As-opálovú mineralizáciu v okrajových častiach stratovulkánov (Divinec a Kotulák, 1990). Opálová mineralizácia v Slánskych vrchoch vznikla v dvoch fázach. Počas hydrotermálneho štádia pri vysokých teplotách vznikli pyrit a antimonit, pri nižších teplotách markazit, chalcedón a všetky odrody opálov (Caucia et al., 2013; Harman a Chovanec, 1981; Rondeau et al., 2004). Nízkoteplotné hydrotermálne štádium umožnilo vznik amorfných opálov-A (Caucia et al., 2013). Hydrotermálna činnosť sa podieľala na alterácii hornín (pyritizácia, kaolinizácia, chloritizácia), vďaka ktorej došlo k vzniku rudných a nerudných minerálov (Magula a Brehuv, 2007).

Dubnícke bane sú najstaršie opálové bane na svete. Hoci ťažba prebiehala od čias Rímskej ríše a až do 20. storočia, ložisko bolo v porovnaní s ložiskami austrálskych a mexických opálov menej geologicky a mineralogicky preskúmané. Staroveká a stredoveká ťažba nie je zdokumentovaná, existujú však mnohé historické vzorky opálov pochádzajúce z tohto obdobia potvrdzujúce ťažbu v tomto období. K objaveniu opálov v Slánskych vrchoch prispelo povrchové dobývanie rumelky v tejto oblasti, ktoré prebiehalo do 15. storočia (Harman a Chovanec, 1981; Magula a Brehuv, 2007). Najrozsiahljšia ťažba prebiehala v polovici 19. storočia, kedy sa produkcia pohybovala okolo 20 až 30 tisíc kt/rok (Harman a Chovanec, 1981).

Ťažba na ložisku prebiehala povrchovo i hlbinne (Bohatý, 1996). Bane sa rozdeľovali na tri časti: Libanka, Dubník a Šimonka, vid' Obr.3. Hlbinné dobývanie sa realizovalo v bani Libanka a Šimonka, centrom ťažby drahého opálu bola Libanka (Magula a Brehuv, 2007). Ložiská drahého opálu lemujú dve tektonické zóny. Celkový objem opálonosnej horniny predstavuje 2 000 000 m<sup>3</sup>, z toho väčšia časť už bola v minulosti vyťažená (Semrád, 2011). Do konca ťažby bolo ručne vyrazených 30 štôlní s dĺžkou 22 km. Opálové bane boli uzatvorené v roku 1922 (Magula a Brehuv, 2007; Rondeau et al., 2004).



Obr. 3. Mapa s vyznačenými lokalitami ťažby opálov a iných surovín; zdroj: Magula a Brehuv (2007).

Do objavenia austrálskych a mexických opálov boli bane v Dubníku najdôležitejším zdrojom opálov v Európe (Rondeau et al., 2004). Dubnícke opály sa stali menej atraktívnymi a záujem o ich ťažbu a spracovanie postupom času zmizol (Kouřimský, 1995). Definitívne ukončenie ťažby bolo zapríčinené objavom rozsiahlych opálových ložísk v Austrálii (Caucia et al., 2013). Lokalita bola v roku 1962 vyhlásená za chránenú lokalitu (Magula a Brehuv, 2007).

### 2.5.3 Opály z Austrálie

Prvé nálezisko opálov v Austrálii bolo objavené až v druhej polovici 19. storočia. Intenzívnejšia ťažba začala v roku 1890 na ložisku White Cliffs v Novom Južnom Walese. Ako možno vidieť na Obr. 4., ložiská sa nachádzajú v Novom Južnom Walese (White Cliffs, Lightning Ridge), Južnej Austrálii (Coober Pedy, Mintabie, Andamooka) a Queenslande (Quilpe) (Kouřimský, 1995). V austrálskom štáte Queensland sa nachádza množstvo ložísk opálov v oblastiach Yowah, Koroit, Quilpe, Toompine, Kyabra-Eromanga, Bulgroo, Yaraka, Jundah, Opalton-Mayneside a Kynuma. Tieto ložiská tvoria 300 km pás tvorený kriedovými sedimentárnymi horninami. Pás sa tiahne severným smerom od Hungerfordu cez okresy Cunnamulla, Quilpie, Longreach a Winton až do Kynuny (Neville et al., 2000). Menšie nálezisko je i vo Viktórii. Najvýznamnejšími ložiskami sú sedimentárne ložiská čiernych opálov v Lightning Ridge, bielych opálov v Južnej Austrálii a Boulderových opálov v Queenslande.



Obr. 4. Mapa významných ložísk opálov nachádzajúcich sa v Austrálii; zdroj: <http://www.opalsdownunder.com.au/learn-about-opals/intermediate/australian-opal-mining-field>; 5.5.2014.

V Austrálii sa vytvorili rôzne typy ložísk drahých opálov, produkcia pochádza najmä zo sedimentárných ložísk Veľkej artézskej panvy (Neville et al., 2000). Opály Veľkej artézskej panvy sa vyskytujú v extrémne zvetraných kriedových profiloch, kde sú v plytkých profiloch alterované vrstvy spodných kriedových pieskocov, ílovcov a prachovcov (Landgrebe et al., 2013).

Ťažba sedimentárnych opálov v Austrálii prebieha povrchovo (open-pit) a hlbinne. Opál, ťažený v centrálnej časti Austrálie, sa vyskytuje v chemicky zvetraných horninách. Výnimkou je ložisko Mintabie, ktoré je tvorené ordovickými kaolinizovanými pieskovecami. Na ložiskách Coober Pedy, Andamooka, Lightning Ridge, Quilpe sa opál vyskytuje v trhlinách a puklinách pieskovcov a kaolinizovaných pieskovcov, vo forme žíl a opalizovaných kostí, schránok a dreva (Senior, 1998). Najväčšie ťažobné oblasti drahého opálu sú Lightning Ridge, Coober Pedy, Andamooka (Kouřimský, 1995; McOrist et al., 1994; Sanders, 1975).

Podľa Senior (1998) tu opály vznikli z  $\text{SiO}_2$  nabohatených roztokov a sú produktov mezozoického a kenozoického chemického zvetrávania. Zvetrané profily sú silicifikované, pri procese silifikácie došlo k obohateniu roztokov o  $\text{SiO}_2$ , čo následne viedlo ku kryštalizácii opálov. Chemické zvetrávanie malo rozsah do 30 m, preto v profiloch možno pozorovať zonálnosť Fe,  $\text{SiO}_2$  a Al oxidov.

Geologické udalosti, ktoré viedli k vzniku opálov podľa Horton (2002):

1. Pred 122 – 91 mil. rokov bola centrálna časť Austrálie pod hladinou plytkého epikontinentálneho mora. Sedimentárneho horniny, ktoré tvorili morské dno, boli bohaté na organický materiál.
2. Poklesom morskej hladiny pred 91 – 40 mil. rokov boli sedimentárne horniny vystavené dlhodobému zvetrávaniu, čím došlo k uvoľneniu Si a Fe roztokov zo sedimentárnych hornín.
3. Suchá klíma spôsobila ďalší pokles vodnej hladiny a okyslenie podzemnej vody. Tektonickými deformáciami Si bohaté roztoky laterálne i vertikálne migrovali, kde sa mohli v trhlinách a puklinách vyzrážať vo forme opálu.

Najvýznamnejšie geologické udalosti, ktoré sa podieľali na vzniku opálovej mineralizácie možno zhrnúť do týchto bodov:

1. vznik sedimentov bohatých na organický materiál zo starších vulkanických hornín
2. zvetrávanie hornín v prostredí teplej a suchej klímy, čím došlo k uvoľneniu Si a Fe
3. remobilizácia Si roztokov v kyslých podmienkach počas tektonických procesov
4. pokles vodnej hladiny a mineralizácia opálu vo zvetraných profiloch

Podľa Smallwood et al. (2008 a) austrálske opály vznikli v sedimentárnom prostredí pieskovcov Veľkej artézskej panvy zvetrávaním silikátov, predovšetkým živcov. Podzemná voda sa týmto procesom obohatila o rozpustený  $\text{SiO}_2$  a KOH, čím sa zvýšilo pH (8 – 10). Evaporáciou došlo k presýteniu roztokov o  $\text{SiO}_2$ , prostredníctvom iónovej výmeny medzi KOH a ílmi k zníženiu pH, čím boli vytvorené podmienky pre nukleáciu silica sfér.

Ekonomicky najvýznamnejšie ložisko je Lightning Ridge s ťažbou čierneho drahého opálu. Čierny opál patrí medzi najdrahšiu a najvyhľadávanejšiu odrodu opálu. Toto rozsiahle ložisko o výmere 700 ha sa nachádza 770 km severozápadne od Sydney a 50 km od južnej hranice Queenslandu. Opálonosná vrstva v Lightning Ridge sa nachádza vo vrstve pieskovcov a ílovcov pozdĺž

juhovýchodného okraju Veľkej artézskej panvy. Opál sa tu vyskytuje v asociácii so silne chemicky zvetranými kriedovými horninami. Najčastejší výskyt opálov je medzi vrstvami zvetraného a vybieleného pieskovca a nezvetranými fáciami ílu (Smallwood et al., 2008 b).

Nálezisko White Cliffs sa svojimi geologickými podmienkami podobá nálezisku Lightning Ridge. Na tomto ložisku však prevládajú priehľadné biele opály. White Cliffs je unikátne nálezisko obecného a drahého opálu, ktorý fosilizoval drevo a zvyšky častí organizmov, napr. schránky mäkkýšov, článkonožcov a kostí stavovcov.

Nálezisko v Novom Južnom Walese, Tintenbar, predstavuje menšie ložisko s opálmi vo vyvretých magmatických horninách. Ložisko drahého opálu v oblasti Tintenbar je najväčším ťaženým ložiskom magmatického drahého opálu v Austrálii. V miocénnom bazalte sa tu drahý opál vyskytuje vo forme nodulí a mandlí (Smallwood et al., 2008 a).

Cooper Pedy sa nachádza 846 km severne od Adelaide. Ťažba na tomto ložisku predstavuje 90 % celkovej svetovej produkcie opálov. Ložisko leží na geologickej jednotke Bulldog Shale. Prvý objav opálov na tejto lokalite bol zaznamenaný v roku 1915, v roku 1916 už prebiehala značná banská činnosť. (Hogan a Berry, 2000). Hostiteľskú horninu na tomto ložisku tvoria pieskovce, ílovce a prachovce. Ložisko je významné z hľadiska mineralizácie variabilných odrôd opálov.

V tejto časti Austrálie je i ložisko Andamooka. Tu boli objavené tzv. opalizujúce pieskovce, pieskovce prestúpené opalizujúcim tmelom rôznej farby.

V Queenslande na ložisku Yowah prebieha ťažba od roku 1878. Ťažia sa tu opály s prímiesou Fe, ktoré vyplňajú pukliny a dutiny v sedimentárnych horninách. V sedimentárnych železitých rudách sa vytvorili tzv. Yowažské orechy, ktoré predstavujú sideritické konkrécie vyplnené opálom (Kouřimský, 1995). Väčšina ťažby v Austrálii prebieha povrchovo, výnimkou je táto oblasť s podzemným spôsobom ťažby.

#### 2.5.4 Opály zo Severnej Ameriky

Opály možno nájsť v Severnej a Južnej Amerike pozdĺž pásu tiahu sa od západnej Kanady, Washingtonu, Oregonu, Idaha, Nevady, Mexika, Peru až po Brazíliu. Ložiská opálov v Amerike sú viazané na vulkanické horniny pohoria Kordillery v Severnej Amerike a pohoria Andy v Južnej Amerike, ktoré je jeho pokračovaním. Opálonosné horniny možno nájsť v celej dĺžke pohoria.

V Severnej Amerike sú ložiská opálov menej významné, vyznačujú sa však rôznorodosťou svojho sfarbenia. Medzi lokality, kde prebieha ťažba, patrí Burnt River v Oregone, Mohavská púšť, Južná Kalifornia, Nevada, Idaho, Washington a Louisiana (Kouřimský, 1995). V USA sa nachádza niekoľko ložísk drahého opálu.

Ložisko Rainbow Ridge v Nevade, najvýznamnejšie ložisko drahého opálu v Severnej Amerike, bolo objavené v roku 1905. Čierne drahé opály tu vyplňajú dutiny hostiteľskej horniny. Tieto čierne opály však obsahujú veľké množstvo vody (> 11 %), preto nie sú vhodné pre výrobu šperkov. Na tomto ložisku sa okrem drahého opálu vyskytuje hyalit, ohnivý opál, girasol a obecný opál rôznych farieb.

Na ložisku Crook County v Oregone sa vyskytujú rôzne sfarbené drahé opály, modré, biele, oranžové a iné.

Ložisko Opal Butte sa nachádza v blízkosti mesta Heppner v severozápadnej časti amerického štátu Oregon. Opál sa vyskytuje na západnom svahu Opal Butte, ktorý je súčasťou pohoria Modré hory. Na ložisku sa vyskytuje hyalit, drahý, dúhový, obecný, modrý a ohnivý opál. Opál sa tu vyskytuje v ryolitových geódach bohatých na perlit, ktoré boli postihnuté hydrotermálnou alteráciou. Spolu s opálom sa v geódach vyskytuje i kremeň a achát. Drahý opál tvorí 0,5 – 2,5 cm vrstvy vo vrchných častiach geód. Zloženie a veľkosť jednotlivých geód sa od seba výrazne odlišuje, čo možno pripísať rôznemu chemickému zloženiu roztokov rôzneho veku, ktoré sa podieľali na formovaní minerálov. Kým malé geódy obsahujú rôznorodé odrody opálov, veľké geódy sú tvorené obecným opálom. Ťažba tu prebieha povrchovo (Smith, 1988).

V americkom štáte Idaho sa v oblasti mesta Moscow vyskytuje niekoľko nálezísk drahého a obecného opálu.



### 2.5.5 Opály zo Strednej a Južnej Ameriky

V Transmexickom vulkanickom páse sa nachádza niekoľko významných lokalít, kde sa vyskytuje opálová mineralizácia, vid' Obr. 5. Ložiská sa vyskytujú v mexických štátoch Queretáro, Chihuahua, San Louis Potosi, Guerrero, Hidalgo, Jalisco a Michoacán (Koivula et al., 1983). Ďalšie ložiská sa nachádzajú v Brazílii, Peru a Hondurase.

Mexické opály sú známe od 18. storočia. Majú špecifické vlastnosti a vzhľad, sú veľmi priehľadné v porovnaní s opálmi z iných lokalít. Mexické opály sú opály-CT, majú podobnú mikroštruktúru a fyzikálne vlastnosti (Fritsch et al., 2004). Vznikajú v hydrotermálnych systémoch pri teplotách 150 – 160 °C (Ostrooumov, 2007; Spencer et al., 1992).

Tzv. Lechoso-opály sú najvzácnejšie a najcennejšie mexické opály, táto odroda sa vyznačuje jedinečnou opalizáciou. Tzv. vodný opál s modrou opalizáciou tvorí guľičky podobné vodným kvapkám. V Mexiku možno nájsť tzv. girasol-opály, ktoré charakterizuje ich bezfarebnosť. Ružové opály z Mapimi (Mexiko) boli opísané ako opály z prímiesou palygorskitu. Zaujímavými odrodami mexických opálov je „cherry“ opál sýtočervenej farby, medový priesvitný opál a „leopard“ opál, opálom prestúpený vezikulárny bazalt.

Najznámejším ťaženým mexickým opálom je ohnivý opál, ťaží sa v oblasti Queretáro. Ďalšie ložiská ohnivého opálu sa nachádzajú v USA, Turecku, Austrálii, Indonézii, Etiópii, Somálsku, Kazachstane a Brazílii (Simoni et al., 2010).

Najvýznamnejšie ložisko opálov sa nachádza v blízkosti mesta Santiago de Queretáro v mexickom štáte Queretáro vzdialenom 200 km severozápadne od hlavného mesta Mexika (Coenraads a Zenil, 2006). Opály z Queretára majú najčastejšie oranžovú až červenú farbu. Opál sa vyskytuje v ružovom ryolitovom lávovom prúde, kde vyplňa dutinky. Možno ho nájsť i vo forme nodulí, takéto opály sa vyznačujú vysokou gemologickou kvalitou. Opály z Queretára majú výnimočne vysokú transparentnosť, červenú až zelenú opalizáciu, ktorý ich odlišuje od iných opálov.

Mexické náleziská opálov tvoria rozsiahly pás v okolí miest Guadalajara a Guanajuato. Opály tu vystupujú v andezitoch, ryolitoch, trachytoch a porfyritych, ktoré obsahujú vysoký podiel Fe oxidov. Vznikli hydrotermálnou činnosťou, majú malý obsah vody a vyplňajú drobné dutiny v horninách.

V okolí mesta Zimapán sa od roku 1870 ťažia ohnivé opály. Ložisko sa nachádza 14 km juhozápadne od mesta Zimapán v mexickom štáte Hidalgo. Rôzne sfarbenie, od žltej až po červenú, spôsobuje prímies Fe oxidov (Kouřimský, 1995). Jediným známym náleziskom „leopard“ opálu je práve ložisko Zimapán (Coenraads a Zenil, 2006).

Ložiská drahého opálu v Mexiku v oblasti Magdalena sú vulkanického pôvodu, materskú horninu tvorí ryolit. Tvrdé horniny tu však zhoršujú podmienky pre ťažbu a spracovanie opálov.



Obr. 5. Ložiská opálov v Mexiku; zdroj: <http://www.molsci.csiro.au/mainpics7ph09htm>; upravila N.Čimová; 23.6.2014.

Významné ložiská drahého opálu sa vyskytujú v oblasti Piauí v Brazílii. Najvýznamnejšie ložisko tejto oblasti je Boi Morto. Opál sa tu vyskytuje vo forme žíl alebo vrstiev na kontakte pieskocov a doleritov alebo sa kumuluje v pôde a zvetraných profiloch. Najčastejšie ho však možno nájsť v asociácii s ílmi. Hostujúcu horninu tvoria devónske pieskovce a ílovce spolu s doleritom, na ich kontakte sa formujú íly. Sedimentárne opály z Piauí sa svojimi fyzikálnymi vlastnosťami značne podobajú sedimentárnym opálom z Austrálie.

V juhoamerickom štáte Honduras boli objavené drahé opály, ktoré sú podobné opálom slovenským. Svoju opalizáciu však po vyťažení strácajú. Ložiská sa nachádzajú u miest Gracias, Dios, Brandique a Intilenkat. Drahé opály sa tu ťažia z trachytov, kde sa vyskytujú v rozptýlenej forme (Kouřimský, 1995). Na týchto ložiskách sa našli i hydrofány a mliečne opály.

Ložiská opálov sa v Peru vyskytujú na mnohých miestach, najväčším ložiskom je San Patricio. Obecné opály sa vyskytujú v dutinách a puklinách ryolitov. Najznámejšími peruánskymi opálmi sú modré opály vyznačujúce sa väčšou tvrdosťou v rozmedzí 6,5 až 7 Mohsovej stupnice. Ťažba v Peru prebieha len lokálne, v menšom rozsahu. Do súčasnosti neboli uskutočnené rozsiahlejšie a podrobnejšie geologické prieskumy peruánskych opálov, preto o týchto opáloch existuje len obmedzené množstvo informácií.

## 2.5.6 Opály z Afriky

Ložiská opálov sa v Afrike vyskytujú na niekoľkých miestach.

Ložisko drahého opálu v severnej Etiópii vo Wollo Province je vzdialené asi 550 km severne od hlavného mesta Addis Abeba. Región Wegel Tena, kde sa nachádza, je tvorený vulkanicko-sedimentárnymi vrstvami bazaltu a ryolitického ignimbritu rôznej mocnosti (X-X00 m). Vulkanickú činnosť Východoafrického riftu datujeme do oligocénu. Opál tu tvorí tmel zrn vulkanického materiálu, zriedka vyplňa trhliny a dutiny horniny. V porovnaní s oranžovými, červenými a hnedými etiópskymi opálmi zo Shewa Province a somálskymi opálmi sa tieto opály vyznačujú bielou farbou, atypickou pre opály z vulkanického prostredia. Koncentrácie Ba (82 – 226 ppm) v týchto opáloch sú nezvyčajne vysoké pre opály z vulkanického prostredia. (Rondeau et al., 2010).

Na ložisku Tsehay Mewcha v Etiópii sa opál vyskytuje v horizontálnej vrstve alterovaného ignimbritu na úpätí útesu pri rieke Modrý Níl. Pomocou Ramanovho spektra boli tieto opály určené ako opály-CT.

Tanzánsky prasopál sa spolu s chryzoprasom ťaží v pohorí Iyobo v oblasti Haneti. Zelené sfarbenie tohto prasopálu je spôsobené dispergovanými časticami  $\text{Ni}^{2+}$  v opálovej matrix. Opálová mineralizácia sa tu viaže na archaické metamorfované horniny, najmä serpentinity. Prasopál tu tvorí žily o mocnosti niekoľko centimetrov až metrov. Ďalšími náleziskami prasopálu je Česko, USA, Poľsko a Rusko (Shigley et al., 2009).

Na ostrove Madagaskar sa okrem ohnivého opálu vyskytujú i iné odrody, ktoré sa ťažia na ložisku v oblasti Faratsiho v centrálnej časti ostrova. Novoobjavené ložisko Bemia obecného a ohnivého opálu sa nachádza v kriedovom ryodacite v JV časti ostrova. Na tomto ložisku sa opál rôznej kvality vyskytuje vo forme nodulí alebo žiliek dlhých 20 – 30 cm. Opály z ložiska Bemia majú variabilnú farbu bez opalizácie. Na základe Ramanovho spektra boli tieto opály charakterizované ako opály-CT a opály-C. Hlavné prímеси madagaskarských opálov sú Mg, Al, Ca, Cl. Obsah Fe varíruje podľa sfarbenia. Koncentrácia Ba ( $< 42$  ppm) zodpovedá opálom vulkanického pôvodu podľa Gaillou et al. (2008 a) (Simoni et al., 2010).

## 2.6 Analytické metódy štúdia opálov

### 2.6.1 RTG difrakčná analýza

Medzi prvé analytické metódy, ktoré sa používali pre objasnenie minerálnej štruktúry a usporiadania opálov, patrí RTG difrakčná analýza. RTG difrakčná analýza je kvalitatívna, kvantitatívna a štruktúrna analytická metóda, pri ktorej musia byť vzorky namleté na prášok. Vďaka tejto analýze je možné stanovenie stupňa usporiadania nekryštalických a mikrokryštalických opálov. RTG difrakčná analýza je najpoužívanejšia metóda pre určenie stupňa kryštalického usporiadania, množstva tridymitu, pomeru cristobalitu a tridymitu, prítomnosti inklúzií (Hatipoğlu, 2009). Na základe difrakčného záznamu môžeme rozlíšiť opál-C, opál-CT a opál-A (Smallwood et al., 2008 a).

### 2.6.2 Ramanova spektroskopia

Populárnou metódou pre analýzu opálov je Ramanova spektroskopia. Je to rýchla, lacná a nenáročná analytická metóda pre identifikáciu opálov. Ramanova spektroskopia je metódou vibračnej molekulovej spektroskopie. Je založená na meraní rozptýleného žiarenia, ktoré vzniká interakciou žiarenia a vzorky. Žiarenie interaguje so vzorkou pričom časť žiarenia prechádza vzorkou, časť sa odrazí a časť sa rozptýli. Takto rozptýlené žiarenie sa označuje ako Ramanov rozptyl. Výsledné Ramanovo spektrum je podmienené intenzitou rozptýleného žiarenia na rozdielu energie medzi laserom a rozptýleným žiarením. Každý opál má špecifické Ramanovo spektrum, čo sa využíva pre interpretáciu analýzy. Namerané hodnoty sa porovnávajú s databázou referenčných hodnôt látok.

### 2.6.3 Fotoluminiscenčná analýza

Fotoluminiscenčná analýza je analytická metóda, ktorá slúži na indikáciu chemického zloženia opálov. Táto metóda pomáha rozlíšiť opály s obsahom U. Tie opály, ktoré obsahujú vyššie koncentrácie U ( $> 1$  ppm), emitujú zelenú farbu luminiscencie. Emitovaná modrá luminiscencia indikuje obsah U ( $< 1$  ppm). Emitovaná luminiscencia opálov je podmienená i koncentráciou Fe ( $< 1\ 000$  ppm) (Gaillou et al., 2008 a). Na základe fluorescencie vieme rozlíšiť vulkanické opály, ktoré sú fluorescenčné, od sedimentárnych (Smallwood et al., 2008 a).

### 2.6.4 Termická mechanická analýza, termická gravimetria

Pre objasnenie teplotných vlastností opálov sa využíva termická mechanická analýza (TMA) a termická gravimetria (TG) (Brown et al., 2002). Výsledkom termogravimetrie je termogravimetrická krivka, ktorá popisuje zmenu hmotnosti vzorku v závislosti na teplote, poprípade čase (Bayliss a Males, 1965).

### 2.6.5 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM) umožňuje pozorovať štruktúru opálov. Štruktúru pozorujeme na čerstvých rezoch alebo naleptaných kyselinou fluorovodíkovou. Naleptané vzorky sú vhodnejšie pre pozorovanie usporiadania silica sfér, ktoré pod SEM majú granulárnu štruktúru (Fritsch et al., 2006). V SEM možno pozorovať tesné usporiadanie sfér bez prítomnosti tmelu v drahom opále a nepravidelné usporiadanie heteromorfných sfér s tlakovým usmernením v obecnom opále napr. sklenom opále (Harman a Chovanec, 1981). V SEM možno identifikovať sféry rôznej veľkosti a usporiadanie opálov-A, medzi ktoré zaraďujeme väčšinu obecných opálov (Gregor, 2009).

### 2.6.6 Transmisná elektrónová mikroskopia

Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) nám umožňuje pozorovať štruktúru opálov, ktorá je tvorená silica sférami. TEM patrí medzi prvé metódy, vďaka ktorej bola objasnená morfológia a mikroštruktúra opálov napr. Rau a Amaral (1969), Sanders (1975). V transmisnom elektrónovom mikroskope boli pozorované rozdiely medzi homomorfnými silica sférami drahého opálu a heteromorfnými silica sférami obecného opálu. Transmisný elektrónový mikroskop má veľké zväčšenie a veľkú rozlišovaciu schopnosť (Sanders a Darragh, 1971). Ďalšou výhodou TEM je možnosť štúdia štruktúry opálov spolu s elektrónovou difrakciou. Pre túto metódu sú potrebné tenké preparáty, ich príprava je však drahá a komplikovaná.

### 2.6.7 Elektrónová mikrosonda

Vhodnou analytickou metódou pre štúdium opálov je elektrónová mikrosonda (EPMA). Je to nedeštruktívna metóda založená na podobnom princípe ako SEM. Obsahuje prídavné zariadenie pre chemickú kvantitatívnu analýzu, ktoré je založené na princípe röntgenovej fluorescencnej analýze. Vzorka opálu je vo vákuu bombardovaná zväzkom elektrónov, čím vzniká röntgenové žiarenie. Každé röntgenové žiarenie je charakteristické pre určité prvky, ktoré sú v energiovo-disperznom alebo vlnovo-disperznom spektrometre detekované. Pomocou mikrosondy možno získať i reliéf povrchu minerálu.

### 2.6.8 Inštrumentálna neutrónová aktivačná analýza

Analytická metóda vhodná pre stanovenie stopových prvkov v opáloch je inštrumentálna neutrónová aktivačná analýza (INAA). Neutrónová aktivačná analýza je nedeštruktívna analytická metóda. Táto metóda je vhodná pre aktiváciu opálovej matrix pri interakcii s neutrónmi, čo umožňuje stanovenie prvkov o veľmi nízkych koncentráciách ppm (McOrist et al., 1994).

## 2.7 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

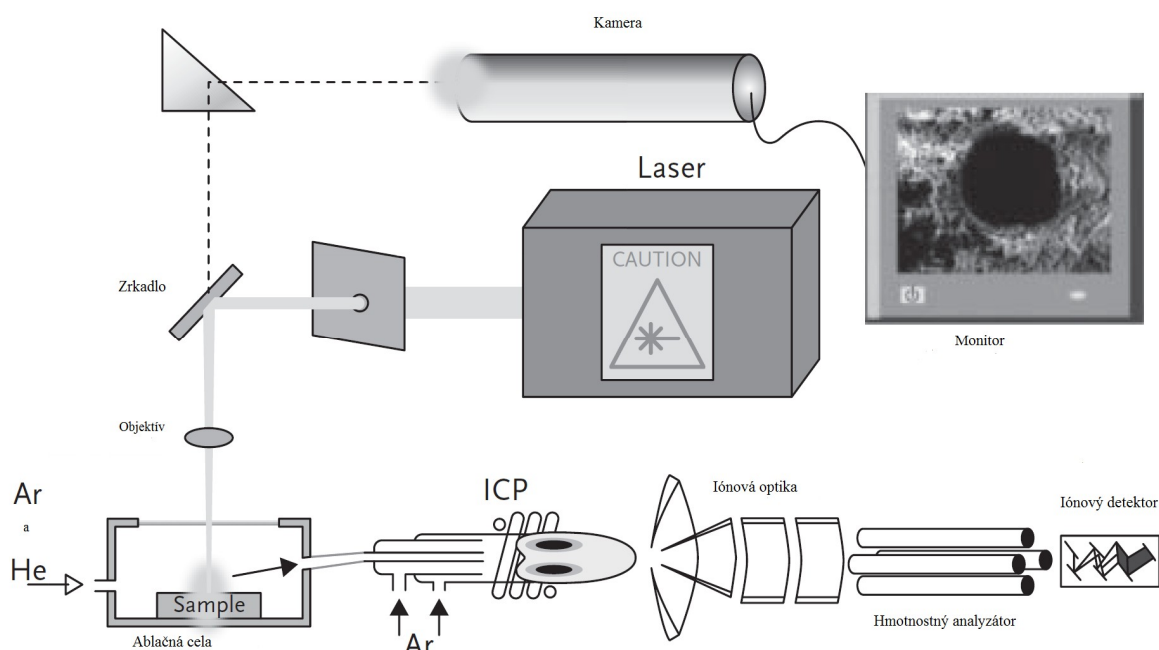
Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS) je spektrálna, kvalitatívna a kvantitatívna analytická metóda. Táto metóda má široké využitie v geologických, ekologických, priemyslových a mnohých iných odvetviach. Aplikuje sa predovšetkým na stanovenie prvkov, ktoré sú obtiažnejšie stanoviteľné inými metódami. Sú to REE, PGE, Au a refraktorné prvky. Umožňuje stanovenie nižších koncentrácií prvkov s vyššou presnosťou, čo predstavuje jednu z najväčších výhod tejto analytickej metódy.

ICP-MS pozostáva zo zdroja kladných častíc, ktorým je indukčne viazaná plazma (ICP) a hmotnostného spektrometra (MS), ktorý je detektorom iónov. Celé zariadenie je pod vysokým tlakom. ICP-MS je tvorený plazmovým zdrojom, expanznou komorou a hmotnostným spektrometrom. Analyzátorom v hmotnostnom spektrometri býva najčastejšie kvadrupól. V plazmovom zdroji sa vďaka rádiofrekvenčnému generátoru a indukčnej cievke generuje v prúde argónu plazma, ktorá sa následne dostáva do plazmového horáku. Plazmový zdroj má výkon okolo 1 300 W. Vysoká teplota (do 10 000 K) plazmového horáka je schopná ionizácie väčšiny prvkov. Minimálna energia, ktorá je potrebná pre ionizáciu molekúl, sa nazýva ionizačný potenciál. Keďže väčšina prvkov (okrem fluóru, vzácnych plynov a iných) má nižší ionizačný potenciál ako argón, pri vysokých teplotách ľahko získajú energiu potrebnú pre ionizáciu. Expanzná komora tvorí spojenie medzi plazmou a hmotnostným spektrometrom, je oddelená deličmi tlakov. Iónová optika v hmotnostnom spektrometri má za úlohu usmerniť a urýchliť iónový zväzok do kvadrupólu. V elektromagnetickom poli kvadrupólu ióny oscilujú a smerujú k detektoru. Na základe nastavenia napätia na kovových tyčiach kvadrupólu sa k detektoru postupne dostanú ióny s určitou hmotnosťou a nábojom. Detektorom býva elektrónový násobič, ktorý zosilňuje signál dopadajúcich iónov a následne ich spracováva. Výsledný signál určitého iónu je výsledkom kaskádovitého toku elektrónov. Výsledkom merania je jednoduché hmotnostné spektrum, ktoré môže byť zaťažené spektrálnymi a nespektrálnymi interferenciami. Detekčné limity sú veľmi nízke, pre ťažké kovy v hodnotách ppm a pre ostatné prvky ppb. Táto efektívna, rýchla a presná metóda má však vysoké náklady na chod, referenčné materiály a chemikálie (Klouda, 2003).

## 2.8 Laserová ablácia s hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou

Laserová ablácia ICP-MS (LA ICP-MS) je veľmi efektívna metóda stanovenia koncentrácie prvkov bez potrebnej chemickej prípravy a mineralizácie vzoriek. Táto relatívne mladá analytická metóda bola prvýkrát popísaná Alanom Greyom v roku 1985. Je to účinná a citlivá analytická metóda pre prvkovú a izotopovú analýzu pevných materiálov. Výhodou tejto metódy sú veľmi nízke detekčné limity v rozsahu ppm až ppb a rýchle zhotovenie výsledkov. Laserovou abláciou nie je však možné stanovovať vzácne plyny a C, N, O, S, F, H. Táto metóda má široké využitie v mineralógii, geológii, environmentálnych štúdiách, farmaceutickom priemysle a mnohých iných odvetviach.

Laserová sonda je prídavné zariadenie ICP-MS, ktoré umožňuje odstránenie pevného materiálu z povrchu vzorky. Schematické znázornenie jednotlivých častí LA ICP-MS je na Obr. 6. Princípom tejto metódy je vytvorenie krátera vo vzorke pomocou plynového alebo pevnolátkového pulzného lasera. Priemer krátera má obvykle priemer 10 až 100  $\mu\text{m}$ . Proces, pri ktorom laser z povrchu pevného vzorku generuje jemné častice – aerosól, sa nazýva laserová ablácia. Vzniknutý aerosól zo vzorku je odvádzaný nosným plynom (Ar) do plazmy hmotnostného spektrometra, kde sa ionizuje a následne analyzuje. Vzorka spolu s kalibračným materiálom je umiestnená v cele s pohyblivým stolčekom. Interným štandardom je niektorý z prvkov matrice (napr.  $^{29}\text{Si}$ ), ktorý je privádzaný do prúdu aerosólu.



Obr. 6. Schéma LA ICP-MS; zdroj: [http://www.analchem.ugent.be/ams\\_onderzoek\\_solid/](http://www.analchem.ugent.be/ams_onderzoek_solid/); upravila N. Čimová; 18.6.2014.

### 3 PRAKTICKÁ ČASŤ

#### 3.1 Pôvod a popis vzoriek

Vzorky opálov, vid' Obr. 7. až 18., ktoré boli použité v mojej práci, pochádzajú z rozličných významných ložísk opálov z celého sveta. Tieto vzorky sa odlišujú geológiou materskej horniny, pôvodom vzniku a mnohými fyzikálnymi vlastnosťami. Boli použité vzorky, ktoré poskytol Doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D. a RNDr. Jaroslav Hyršl. Práca bola preto obmedzená dostupnosťou a množstvom vzoriek.

Tab. 4. Charakteristika opálov analyzovaných v tejto práci.

Číslo vzorky	Označenie	Lokalita	Štát	Popis	Pôvod
1	DB-1	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	biely mliečny opál	vulkanity
2	DB-2	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	biely porcelánový opál	vulkanity
3	DB-3	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	hyalit	vulkanity
4	DB-4	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	biely hydrofán	vulkanity
5	DB-5	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	drahý opál	vulkanity
6	DB-6	Dubník (Obr. 19.)	Slovensko	drahý opál	vulkanity
7	DB-7	Šimonka (Obr. 19.)	Slovensko	biely opál a hyalit	vulkanity
8	CP-1	Cooper Pedy (Obr. 21)	Austrália	mliečny a drahý opál	sedimenty
9	CP-2	Cooper Pedy (Obr. 21)	Austrália	mliečny a drahý opál	sedimenty
10	BO-1	Bohouškovice	Česko	bielozelený mliečny opál	metamorfity
11	ME-1	Queretáro?	Mexiko	drahý opál	vulkanity-sedimenty
12	ET-1	Wollo	Etiópia	drahý opál	vulkanity
13	PE-1		Peru	drahý opál	vulkanity
14	PE-2	Santa Rosa	Peru	ružový opál	vulkanity
15	OR-1	Oregon	USA	drahý opál	vulkanity

Vzorky odobraté z jednotlivých nálezísk boli vystavené svetlu a oxidačným podmienkam, preto nemožno vylúčiť stratu určitého množstva vody. Týka sa to najmä vzorky č. 4, hydrofánu, ktorý by sa mal uchovávať v nádobách s vodou. Úbytok vody spôsobuje stratu priehľadnosti a farby.

Pre prácu boli použité iba vzorky opálov. Hostiteľské horniny neboli z ložiska odobraté. Štúdium opálov spolu s materskou horninou by pomohlo lepšie objasniť geologické prostredie vzniku a vplyv chemického zloženia horniny na zloženie opálov a iných vlastností.





Obr. 7. Vzorka DB-1 z Dubníka.



Obr. 8. Vzorka DB-2 z Dubníka.



Obr. 9. Vzorka DB-3 z Dubníka.



Obr. 10. Vzorka DB-4 z Dubníka.



Obr. 11. Vzorka DB-5 z Dubníka.



Obr. 12. Vzorka DB-6 z Dubníka.



Obr. 13. Vzorka DB-7 zo Šimonky.



Obr. 14. Vzorka CP-1 a CP-2 z Coober Pedy.



Obr. 15. Vzorka ET-1 z Etiópie.



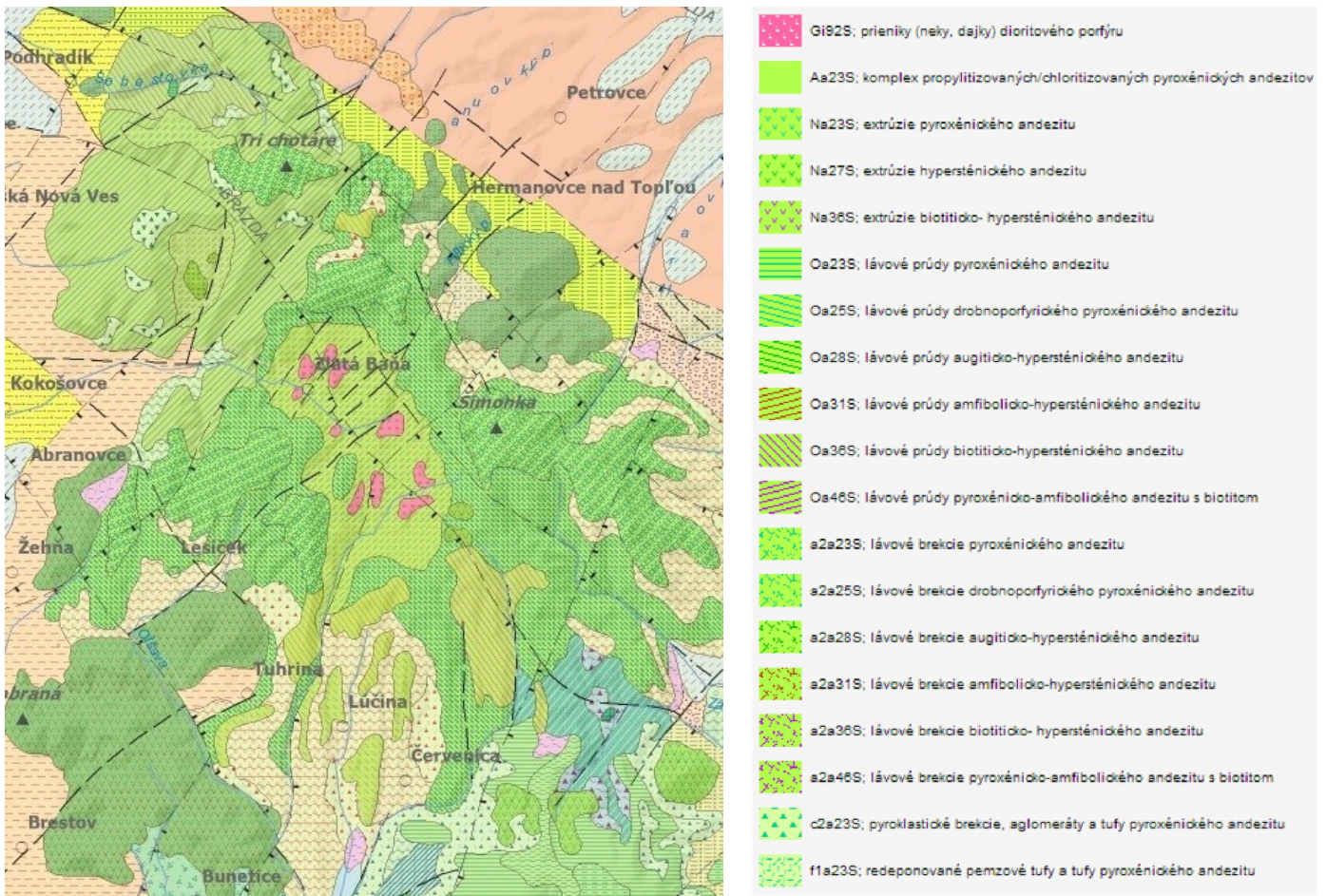
Obr. 16. Vzorka BO-1 z Bohouškovíc.



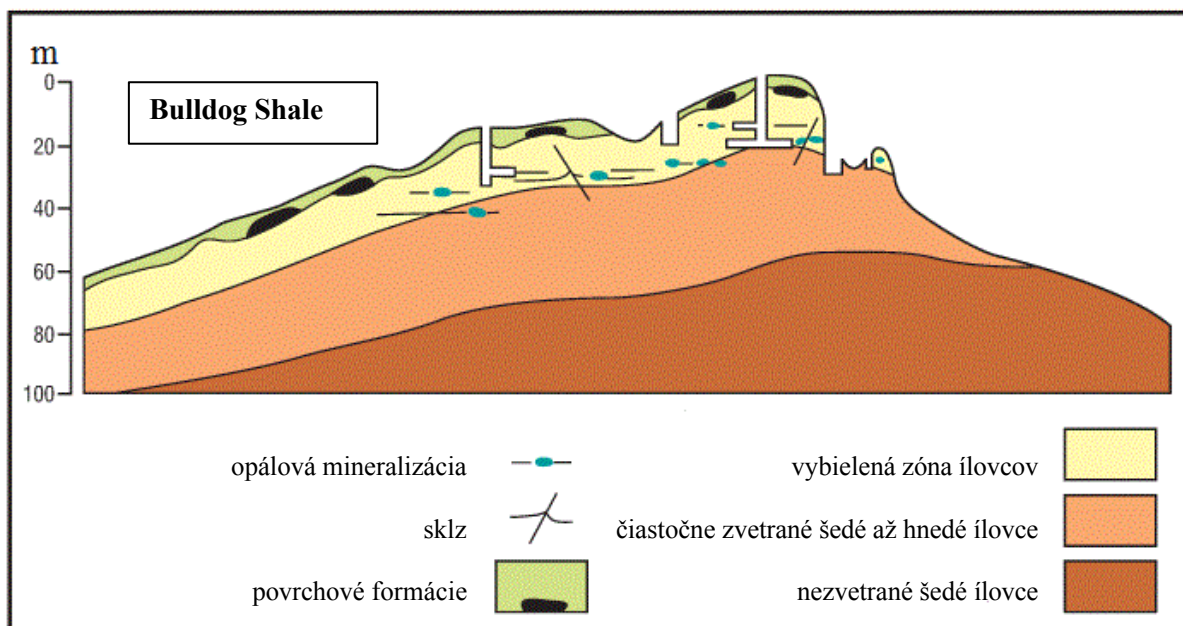
Obr. 17. Vzorka ME-1 z Mexika.



Obr. 18. Vzorka PE-1 z Peru.



Obr. 19. a 20. Geologická mapa s legendou zlatobanského stratovulkánu s lokalitou Dubník a Šimonka, zdroj: <http://mapserver.geology.sk/gm50js/>; 30.7.2014.



Obr. 21. Schematické znázornenie ložiska Coober Pedy, zdroj: [www.pir.sa.gov.au/minerals/geological\\_survey\\_of\\_sa/commodities/opal/](http://www.pir.sa.gov.au/minerals/geological_survey_of_sa/commodities/opal/); upravila N.Čimová; 30.7.2014.

### **3.2 Stanovenie celkového zloženia hlavných a stopových prvkov vo vybraných vzorkách opálov**

#### 3.2.1 Stanovenie hlavných prvkov (silikátová analýza)

Pre stanovenie hlavných prvkov (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) bola zvolená silikátová analýza. Výsledky tejto analýzy poskytnú informácie o miere odlišnosti v chemickom zložení jednotlivých opálov, čo mohlo byť následne využité pri ďalších analytických meraniach a výsledných interpretáciách.

Pre potreby silikátovej analýzy bolo potrebné vzorky namlieť. Mletie vzoriek prebiehalo za sucha v achátovom mlyne, kde sa vzorky rozotreli na analytickú jemnosť (< 63 µm). Silikátová analýza bola vykonaná v Laboratořích geologických ústavů PřF UK v Praze.

Postup prebiehal pre jednotlivé vzorky nasledovne. Navážka 0,2 g bola vyžíhaná v elektrickej peci pri teplote 450 °C. Po ochladení sa pridali 2 ml HClO<sub>4</sub> a 10 ml HF, roztok sa následne nechal lúhovať. Po odparení sa odparok ovlhčil 2 ml HClO<sub>4</sub> a pridalo sa 20 ml H<sub>2</sub>O. Po rozpustení sa získaný roztok previedol do 100 ml banky a doplnil H<sub>2</sub>O, čím vznikol zásobný roztok potrebný pre analýzy. Hlavné prvky boli stanovené AAS/ICP-OES.

SiO<sub>2</sub> bolo stanovené gravimetricky. Vzorka bola zosintrovaná s NaCO<sub>3</sub> a odparená do sucha. Vylúčila sa kyselina kremičitá, ktorá sa sfiltrovala, vyžíhala a zvážila ako SiO<sub>2</sub>. Obsah SiO<sub>2</sub> sa stanovil ako rozdiel váh SiO<sub>2</sub> a zvyšku po ovlhčení HF, odparení a žíhaní.

Strata žíhaním (LOI – Lost On Ignition) popisuje obsah vody, CO<sub>2</sub>, organických, kremičitých a uhličitanových zvyškov v jednotlivých vzorkách. Postup spočíval v pozvoľnom žíhaní vzorky až na 1 000 °C. Strata žíhaním sa určila ako rozdiel hmotností vzorku pred žíhaním a ustálenej hmotnosti vzorku po žíhaní.

Pre mále množstvo vzoriek PE-1, PE-2 a OR-1 nebolo možné stanoviť ich hlavné prvky. Keďže hlavným cieľom práce bola analýza opálov pomocou ICP-MS a LA ICP-MS, boli vzorky použité iba pre tieto účely.

### 3.2.2 Stanovenie stopových prvkov pomocou ICP-MS

Stopové prvky v opáloch boli stanovené pomocou hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou. Z relatívne malého množstva vzorku bola analyzovaná široká škála prvkov uvedená v Tab. 13. K dispozícii bolo obmedzené množstvo vzoriek opálov, vzorku PE-2 preto nebolo možné stanoviť.

Pre potreby analýzy ICP-MS bolo potrebné vzorky namlieť a mineralizovať. Každá vzorka bola rozpustená v 10 ml HF a 1 ml HClO<sub>4</sub> v PTFE nádobe. Lúhovanie prebiehalo za teploty 150 °C. Po odparení bol odparok rozpustený v 2 % HNO<sub>3</sub> a v 100 ml odmernej banke doplnený demineralizovanou vodou, čím vznikol zásobný roztok (Strnad et al., 2005).

ICP-MS typu XSeries 2 Thermo Scientific, vid' Obr. 22., ktorým boli stanovené stopové prvky opálov, sa nachádza na Ústave geochemie, mineralogie a prírodných zdrojů Univerzity Karlovy v Prahe. Výkon plazmy tohto prístroja bol 1 370 W a prietoková rýchlosť plazmového plynu 13 l.m<sup>-1</sup>. Citlivosť dosahovala 4.10<sup>5</sup> cps na 10 ppb <sup>115</sup>In. Tento hmotnostný spektrometer mal kvadrupólový analyzátor. Pre meranie ICP-MS bol nevyhnutný interný štandard, ktorý zahŕňoval <sup>74</sup>Ge, <sup>103</sup>Rh, <sup>187</sup>Re. Externá reprodukovateľnosť bola kontrolovaná referenčným materiálom BCR-2, ktorého charakterizácia je uvedená v Prílohe I.



Obr. 22. Hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou XSeries 2 Thermo Scientific; zdroj: <https://web.natur.cuni.cz/lgu/labs/icpms/icpm0.html>; 18.6.2014.

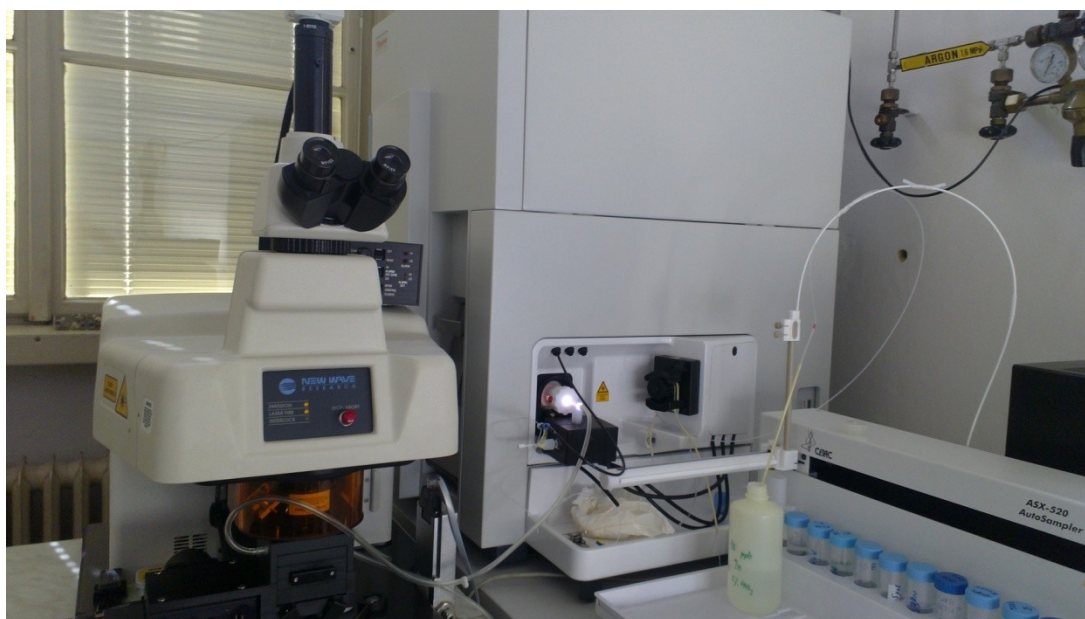
### 3.2.3 Stanovenie stopových prvkov in-situ (LA ICP-MS)

Ďalšia metóda, ktorá bola použitá pre stanovenie stopových koncentrácií, bola laserová ablácia s hmotnostným spektrometrom s indukčne viazanou plazmou. LA ICP-MS je bodová stopová analýza metóda, ktorá umožňuje stanovenie koncentrácií prvkov až do niekoľko ppm a ppb.

Pre analýzu bol použitý ICP-MS typu iCAP Q Thermo Scientific s prídavným laserom New Wave UP213, vid' Obr. 23. Výkon plazmy tohto spektrometra bol 1 200 W a rýchlosť prietokového plynu  $1,35 \text{ l.s}^{-1}$ . Pevnolátkový laser Nd: YAG, neodymom dopovaný syntetický granát, s vlnovou dĺžkou 1 036 nm, skrátenu na 213 nm vytváral vo vzorkách kráter. Pre analýzu opálov bol použitý raster o dĺžke 500  $\mu\text{m}$ . Celková citlivosť prístroja bola  $10^6$  cps pre  $^{139}\text{La}$  (NIST 612,  $\sim 40$  ppm).

Vzorky opálov pre analýzu LA boli v laboratóriu zaliate do epoxidovej živice a následne vybrúsené. Vzorky boli umiestnené na pohyblivý stolček, ktorý bol súčasťou laserového zariadenia. Pre meranie bolo dôležité zabezpečiť prísun He, ktoré je nutný pre výplach komory. Laser vo vzorku vytvoril kráter a ablatovaný materiál bol za pomoci He prenesený do kvadrupólového analyzátora. Celková doba merania bola 180 s, z toho blank 40 s. Celkovo bolo vykonaných 188 rastrových analýz.

Pre každú vzorku bolo vykonaných 15 meraní, okrem vzorky DB-1 a OR-1, kde bolo vykonaných 10 meraní. Pre meranie bol nevyhnutný interný štandard. Interný štandard pomáhal systému opraviť výchylky signálu spôsobené náhodnou nestabilitou prístroja. Interným štandardom pre korigovanie signálu bolo  $^{29}\text{Si}$ . Pre analýzu opálov bol použitý štandardný referenčný materiál NIST 612 (Pearce et al., 1996), ktorého charakterizácia je uvedená v Prílohe II. Pre kontrolu správnosti postupu bol použitý referenčný materiál BCR-2G.



Obr. 23. iCAP Q Thermo Scientific s laserom New Wave UP213.

## 4 VÝSLEDKY

### 4.1.1 Výsledky hlavných prvkov stanovených silikátovou analýzou

V Tab. 5. sú uvedené namerané koncentrácie hlavných prvkov jednotlivých vzoriek. Z Tab. 5. sú zrejmé odlišné hodnoty koncentrácií hlavných prvkov takmer pre všetky vzorky opálov.

Najväčšie rozpätie hodnôt vykazujú koncentrácie  $\text{SiO}_2$  a hodnoty LOI. Obsah  $\text{SiO}_2$  sa pohybuje v rozmedzí 77,2 – 92,12 hm. %. Najnižšia koncentrácia  $\text{SiO}_2$  bola stanovená pre vzorku DB-1 z Dubníka, najvyššia koncentrácia pre vzorku DB-7 zo Šimonky. LOI dosahuje hodnoty v rozpätí 6,86 – 20,52 hm. %. Najnižšiu stratu žíhaním má vzorka BO-1 z Bohouškovíc, najvyššiu stratu žíhaním vzorka DB-1 z Dubníka.

Obsah  $\text{TiO}_2$  je v rozmedzí 0,001 hm. % pre vzorku DB-2 až 0,029 hm. % pre vzorky CP-1 a CP-2.

Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v opáloch sa pohybuje 0,08 hm. % pre vzorku DB-7 až 1,94 hm. % pre vzorku ET-1.

Obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je najnižší vo vzorke DB-7 0,003 hm. %, najvyšší vo vzorke ME-1 0,279 hm. %.

Obsah MnO je vo vzorkách veľmi nízky. Hodnoty dosahujú 0,001 hm. % pre väčšinu vzoriek, najvyššiu hodnotu má vo vzorke ME-1 0,005 hm. %.

Obsah MgO varíruje vo vzorkách od 0,02 hm. % vo vzorke DB-2 do 1,42 hm. % vo vzorke BO-1.

Obsah CaO je najnižší vo vzorke BO-1 0,04 hm. %, najvyšší vo vzorke ET-1 1,11 hm. %.

Obsahy  $\text{Na}_2\text{O} < 0,005$  hm. % a  $\text{K}_2\text{O} < 0,002$  hm. % sú najnižšie vo vzorkách DB-7 a BO-1. Vzorka ET-1 má hodnoty  $\text{Na}_2\text{O}$  0,294 hm. % a  $\text{K}_2\text{O}$  0,93 hm. %.

Obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  varíruje v rozmedzí hodnôt 0,005 hm. % vo vzorke ME-1 až 0,011 hm. % vo vzorke DB-4.

Vzorky CP-1 a CP-2, ktoré pochádzajú z ložiska Coober Pedy, majú identické koncentrácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO, CaO a  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ostatné hodnoty hlavných prvkov majú takmer zhodné.

Vzorky DB-1 až DB-6, ktoré pochádzajú z ložiska Dubník, majú značne odlišné koncentrácie hlavných prvkov.

Tab. 5. Výsledky hlavných prvkov vybraných opálov stanovených silikátovou analýzou v hm. %.

<b>vzorka</b>	<b>DB-1</b>	<b>DB-2</b>	<b>DB-3</b>	<b>DB-4</b>	<b>DB-5</b>	<b>DB-6</b>	<b>DB-7</b>	<b>CP-1</b>	<b>CP-2</b>	<b>ME-1</b>	<b>ET-1</b>	<b>BO-1</b>
SiO <sub>2</sub>	77,2	88,9	85,8	87,5	91,1	91,77	92,12	90,20	89,70	90,20	77,90	91,18
TiO <sub>2</sub>	0,004	0,001	0,005	0,007	0,005	0,015	0,002	0,006	0,003	0,007	0,029	0,002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,46	1,07	1,34	0,42	0,25	0,08	0,92	0,92	0,33	1,94	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3 total</sub>	0,115	0,053	0,085	0,08	0,044	0,03	0,003	0,105	0,106	0,279	0,149	0,065
MnO	0,004	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,005	0,004	0,002
MgO	0,11	0,02	0,12	0,15	0,08	0,07	0,06	0,08	0,08	0,10	0,05	1,42
CaO	0,46	0,2	0,31	0,45	0,14	0,12	0,07	0,34	0,34	0,08	1,11	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,025	0,022	0,011	0,014	0,020	0,016	<0,005	0,218	0,214	0,139	0,294	<0,005
K <sub>2</sub> O	0,15	0,09	0,17	0,19	0,09	0,04	<0,002	0,140	0,130	0,110	0,930	<0,002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,005	0,004	0,011	0,005	0,007	0,007	0,006	0,006	0,0005	0,009	0,004
LOI	20,52	9,85	11,62	9,70	7,67	6,88	7,27	7,54	7,91	8,80	16,72	6,86
Suma	99,47	99,61	99,20	99,44	99,58	99,20	99,62	99,55	99,41	100,05	99,14	99,67



#### 4.1.2 Výsledky stopových prvkov stanovených ICP-MS

V Tab. 6a. a 6b. sú uvedené koncentrácie prvkov nameraných v mineralizovaných vzorkách opálov. Relatívna smerodatná odchýlka týchto meraní sa pohybuje v rozmedzí 0,5 až 5 %. Prvky, ktoré boli analýzou stanovené, sú dôležité pre interpretáciu celkového chemizmu opálov. V Tab. 8. sú uvedené detekčné limity analýzy a izotopy vybraných prvkov.

Za hlavné prímеси opálov možno podľa Tab. 6a. a 6b. považovať Al (79 – 18 026 ppm), Mg (5,11 – 10 923 ppm), Fe (34 – 1 887 ppm), Ni (0,10 – 533 ppm), Ti (3,38 – 390 ppm) a Ba (< DL – 338 ppm). Významné koncentrácie v niektorých opáloch dosahuje Zr (0,1 – 295 ppm), Sr (0,4 – 161,4 ppm), Rb (0,13 – 48,7 ppm) a Mn (0,37 – 35,3 ppm).

Koncentrácie prvkov vo vzorkách DB-1 až DB-7 značne varíujú. Medzi hodnotami je široké rozpätie ako možno vidieť v Tab. 6a.

Vzorky CP-1 a CP-2 sa vyznačujú najvyššími koncentraciami Ba (338 – 343 ppm) a Sr (159 – 161 ppm).

Opál BO-1 má v porovnaní s ostatnými vzorkami najvyššie koncentrácie Mg (10 923 ppm), Cr (22,1 ppm) a Ni (533 ppm).

Opál ME-1 má významné koncentrácie Fe (1 887 ppm) a Mn (35,3 ppm).

Opál ET-1 má najvyššie koncentrácie Nb (9,67 ppm), Al (18 026 ppm), Ti (390 ppm), Zr (295 ppm) a Rb (48,7 ppm).

Opál PE-1 sa vyznačuje vysokými koncentraciami Cu (1 687 ppm) a U (až 28 ppm).

Najnižšie koncentrácie analyzovaných opálov dosahujú V, Co, Nb, Sb, Pb, Th. Koncentrácie U pod 0,7 ppm sú stanovené pre všetky opály okrem vzorky PE-1 s koncentraciou až 28 ppm. REE prvky majú taktiež nižšie koncentrácie v opáloch. Výnimkou sú vzorky ME-1 a ET-1, kde sú koncentrácie týchto prvkov značne vyššie.

Tab. 6a. Koncentrácie stopových prvkov vybraných opálov stanovených pomocou ICP-MS v ppm.

	<b>DB-1</b>	<b>DB-2</b>	<b>DB-3</b>	<b>DB-4</b>	<b>DB-5</b>	<b>DB-6</b>	<b>DB-7</b>
<b>Mg</b>	526	184	605	796	161	73	6
<b>Al</b>	7 837	3 288	9 170	11 848	3 067	1 720	79
<b>Ti</b>	11,8	25,5	15,7	31,6	16,3	19,1	33,0
<b>V</b>	1,28	1,49	1,12	7,06	0,67	0,70	0,20
<b>Cr</b>	2,02	2,71	5,48	2,19	1,61	4,90	2,15
<b>Mn</b>	29,0	10,3	17,2	10,2	9,19	5,35	0,50
<b>Fe</b>	795	389	613	566	310	213	34
<b>Co</b>	0,09	0,05	0,49	0,12	0,06	0,06	0,02
<b>Ni</b>	88,2	52,9	9,00	3,40	6,00	11,8	31,2
<b>Cu</b>	1,51	0,69	1,32	1,69	0,18	0,66	0,85
<b>Zn</b>	2,20	1,60	3,60	10,2	0,80	2,30	0,50
<b>Rb</b>	11,3	4,74	35,5	24,1	5,99	2,73	0,19
<b>Sr</b>	29,5	13,0	24,2	33,9	9,90	7,00	0,10
<b>Y</b>	5,00	2,56	20,6	1,41	1,02	0,88	0,51
<b>Zr</b>	0,46	0,46	3,47	2,10	0,61	0,26	0,38
<b>Nb</b>	<DL	0,05	0,06	0,07	0,14	0,07	<DL
<b>Sb</b>	29,15	3,65	0,77	0,02	5,23	2,58	2,50
<b>Cs</b>	6,22	1,83	7,05	0,80	4,61	1,51	0,05
<b>Ba</b>	46,8	8,5	82,5	50,3	14,4	29,3	<DL
<b>La</b>	0,79	0,35	1,94	0,29	0,12	0,15	0,04
<b>Ce</b>	1,77	0,89	5,22	0,45	0,28	0,39	0,07
<b>Pr</b>	0,23	0,13	0,83	0,07	0,05	0,05	0,01
<b>Nd</b>	1,13	0,74	4,84	0,33	0,28	0,23	0,04
<b>Sm</b>	0,28	0,19	1,33	0,10	0,06	0,05	0,01
<b>Eu</b>	0,07	0,06	0,38	0,04	0,02	0,02	0,00
<b>Gd</b>	0,40	0,29	2,07	0,14	0,10	0,09	0,04
<b>Tb</b>	0,07	0,05	0,37	0,03	0,02	0,01	0,01
<b>Dy</b>	0,50	0,37	2,61	0,19	0,12	0,11	0,08
<b>Ho</b>	0,13	0,08	0,64	0,04	0,03	0,03	0,02
<b>Er</b>	0,44	0,26	2,05	0,14	0,10	0,08	0,05
<b>Tm</b>	0,07	0,04	0,31	0,02	0,01	0,01	0,01
<b>Yb</b>	0,46	0,27	2,06	0,13	0,10	0,09	0,06
<b>Lu</b>	0,07	0,04	0,32	0,02	0,02	0,01	0,01
<b>Hf</b>	<DL	<DL	0,13	0,08	<DL	<DL	<DL
<b>Pb</b>	0,11	0,16	<DL	<DL	0,27	0,64	<DL
<b>Th</b>	0,05	0,06	0,29	0,12	<0,05	<0,05	<0,05
<b>U</b>	0,05	0,06	0,13	0,02	0,06	0,11	0,03

Tab. 6b. Koncentrácie stopových prvkov vybraných opálov stanovených pomocou ICP-MS v ppm.

	<b>CP-1</b>	<b>CP-2</b>	<b>BO-1</b>	<b>ME-1</b>	<b>ET-1</b>	<b>PE-1</b>	<b>OR-1</b>
<b>Mg</b>	259	257	10 923	5,11	383	1 204	25
<b>Al</b>	7 497	7 395	102	2 624	18 026	266	1 765
<b>Ti</b>	15,2	16,9	12,3	80,9	390	4,63	3,38
<b>V</b>	0,86	1,06	1,35	<DL	4,96	26,8	<DL
<b>Cr</b>	1,09	1,99	22,1	5,54	1,99	0,79	0,13
<b>Mn</b>	6,86	6,77	17,1	35,3	28,5	0,37	5,00
<b>Fe</b>	748	756	466	1 887	1 080	34,2	46,8
<b>Co</b>	0,09	0,08	1,18	0,15	0,68	0,10	0,00
<b>Ni</b>	18,7	33,4	533	24,2	177	1,24	0,10
<b>Cu</b>	0,67	3,02	2,55	2,09	3,11	1 687	1,20
<b>Zn</b>	<DL	<DL	0,40	22,4	8,70	36,7	<DL
<b>Rb</b>	16,0	15,8	0,19	7,66	48,7	0,13	10,5
<b>Sr</b>	161	159	0,40	0,40	94,8	1,40	1,14
<b>Y</b>	0,45	0,76	0,37	4,51	4,26	0,03	0,77
<b>Zr</b>	138	158	1,63	8,08	295	0,10	2,00
<b>Nb</b>	0,11	0,06	0,16	0,71	9,67	0,02	0,05
<b>Sb</b>	0,19	0,14	0,36	0,33	0,22	0,01	0,01
<b>Cs</b>	4,55	4,47	0,05	1,52	5,02	0,04	1,72
<b>Ba</b>	343	338	0,30	0,77	148	0,09	10,2
<b>La</b>	0,75	0,59	0,02	6,75	21,8	0,23	0,23
<b>Ce</b>	1,25	1,01	0,06	15,6	74,2	1,54	0,90
<b>Pr</b>	0,14	0,13	0,01	2,36	1,07	0,02	0,01
<b>Nd</b>	0,57	0,54	0,04	10,23	13,30	0,12	0,13
<b>Sm</b>	0,10	0,09	0,01	2,40	0,96	0,01	0,01
<b>Eu</b>	0,07	0,07	0,004	0,05	0,23	0,006	0,0015
<b>Gd</b>	0,10	0,12	0,02	2,11	1,36	0,01	0,04
<b>Tb</b>	0,01	0,02	0,01	0,21	0,17	0,0011	0,01
<b>Dy</b>	0,07	0,11	0,05	0,79	0,84	0,01	0,12
<b>Ho</b>	0,01	0,02	0,01	0,11	0,16	0,0011	0,03
<b>Er</b>	0,05	0,07	0,04	0,26	0,47	0,0039	0,08
<b>Tm</b>	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,006	0,01
<b>Yb</b>	0,03	0,06	0,04	0,13	0,35	0,01	0,08
<b>Lu</b>	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,0028	0,01
<b>Hf</b>	4,84	5,21	0,05	0,29	9,27	<DL	0,16
<b>Pb</b>	<DL	0,32	0,26	1,76	1,14	0,52	0,54
<b>Th</b>	0,52	0,26	<DL	<DL	0,60	0,03	0,03
<b>U</b>	0,06	0,07	0,66	0,11	0,41	28,0	0,69

#### 4.1.3 Výsledky stopových prvkov stanovených in-situ (LA ICP-MS)

V Tab. 7a. až 7e. sú uvedené výsledky analýzy LA ICP-MS, v Tab. 8. detekčné limity analýzy a izotopy vybraných prvkov. Kompletne výsledky spolu so štatistickým zhodnotením sa nachádzajú v Prílohe III.

Na základe výsledkov LA ICP-MS v Tab. 7a. až 7e. sú hlavnými prímiesami opálov Mg (< DL – 48 222 ppm), Al (< DL – 2 680 ppm), Mn (< DL – 810 ppm), Zr (< DL – 239 ppm), Sr (0,153 – 387 ppm), Rb (0,032 – 164 ppm). Vo väčšine opálov sú nízke koncentrácie Cr, Co, Ga, As, Pb, Th. Koncentrácie týchto prvkov v jednotlivých opálov varujú.

Opály DB-1 až DB-6 z ložiska Dubník majú výrazne heterogénne koncentrácie stopových prvkov, vid' Tab. 7a. a 7b. Najväčšie rozmedzie nameraných hodnôt možno pozorovať pre koncentrácie Al, Mg, Mn, Cu, V, Rb, Sr. Koncentrácie Al varujú medzi < DL – 1 067 ppm, Mg < DL – 1 344 ppm, Mn 0,307 – 25,4 ppm a Cu < DL – 47,8 ppm. Vzorka DB-3 má vyššie koncentrácie Rb (37,3 – 46,6 ppm), Ba (79,3 – 120 ppm) a Y (20,2 – 24,9 ppm) v porovnaní s ostatnými vzorkami z tohto ložiska. Vzorka DB-4 obsahuje vyššie koncentrácie Cu (7,57 – 47,8 ppm) a Zn (8,62 – 42,9 ppm) a vzorka DB-6 značne vyššie koncentrácie V (0,076 – 89,8 ppm) a Ga (< DL – 20,7 ppm) v porovnaní s ostatnými dubnickými opálmi.

Opály CP-1 a CP-2 z ložiska Coober Pedy sa vyznačujú takmer rovnakými hodnotami koncentrácií prvkov, vid' Tab. 7c. V porovnaní s ostatnými analyzovanými vzorkami majú vysoké koncentrácie Sr (131 – 175 ppm), Ba (273 – 476 ppm), Zr (135 – 192 ppm) a Hf (4,90 – 7,85 ppm).

Vzorky PE-1 a PE-2 sa prvkovo značne odlišujú. Majú najvyššie hodnoty Mg (1 235 – 48 222 ppm) a U (1,68 – 29,7 ppm), vzorka PE-1 i Cu (1 053 – 1 660 ppm) a vzorka PE-2 Mn (411 – 810 ppm), vid' Tab. 7e.

Vzorka ET-1 sa vyznačuje najvyššími koncentraciami Zr (68,2 – 239 ppm), Sr (118 – 387 ppm) a Rb (43,3 – 164 ppm), vid' Tab. 7d.

Opál ME-1 má najvyššie koncentrácie Zn (23,6 – 68,7 ppm) a ΣLREE, vid' Tab. 7d.

Opál OR-1 má nízke koncentrácie väčšiny prvkov, vid' Tab. 7e.

Tab. 7a. Koncentrácie stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

	DB-1			DB-2			DB-3		
	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD
<b>Mg</b>	6,71	< DL – 10,122	3,60	177	117 – 231	40,39	815	648,73 – 1 042,63	118,1
<b>Al</b>	77	< DL – 86	38	212	158 – 256	34	963	887 – 1 067	49
<b>V</b>	0,127	< DL – 0,362	0,10	0,847	0,682 – 1,03	0,109	0,707	0,542 – 0,941	0,096
<b>Cr</b>	< DL	< DL		< DL	< DL		< DL	< DL	
<b>Mn</b>	0,493	0,307 – 0,728	0,14	11,6	9,29 – 16,0	2,25	20,7	18,3 – 25,5	1,87
<b>Co</b>	0,087	< DL – 0,106	0,06	0,098	< DL – 0,244	0,183	0,637	0,475 – 0,754	0,083
<b>Ni</b>	9,28	7,13 – 11,8	1,51	11,0	8,13 – 14,7	2,14	3,75	2,91 – 5,64	0,799
<b>Cu</b>	0,854	< DL – 3,12	0,88	0,364	< DL – 0,670	0,183	0,881	< DL – 3,558	0,978
<b>Zn</b>	0,592	< DL – 1,45	0,44	2,04	1,51 – 3,32	0,525	5,46	4,40 – 7,67	0,842
<b>Ga</b>	0,143	< DL – 0,160	0,05	0,066	< DL – 0,095	0,034	0,124	0,060 – 0,334	0,072
<b>As</b>	< DL	< DL		0,420	< DL – 0,458	0,169	0,510	< DL – 0,693	0,256
<b>Rb</b>	0,176	0,087 – 0,282	0,06	3,83	3,10 – 5,17	0,670	41,7	37,3 – 46,6	2,86
<b>Sr</b>	0,277	0,153 – 0,466	0,10	6,62	4,45 – 9,01	1,54	23,7	20,8 – 26,8	1,50
<b>Y</b>	0,032	0,011 – 0,51	0,01	1,19	0,738 – 1,82	0,392	22,1	20,2 – 24,9	1,37
<b>Zr</b>	< DL	< DL		< DL	< DL		1,90	1,46 – 2,27	0,226
<b>Nb</b>	0,055	< DL – 0,103	0,03	0,035	< DL – 0,074	0,021	0,070	0,032 – 0,200	0,044
<b>Cd</b>	0,106	< DL – 0,118	0,05	0,165	< DL – 0,427	0,013	0,160	< DL – 0,259	0,087
<b>Sn</b>	0,160	< DL – 0,378	0,11	0,096	< DL – 0,135	0,049	0,160	0,072 – 0,293	0,076
<b>Cs</b>	0,097	0,068 – 0,172	0,04	1,52	1,15 – 2,14	0,393	7,78	6,49 – 9,69	0,932
<b>Ba</b>	0,258	< DL – 0,394	0,12	1,92	1,21 – 2,68	0,494	90,3	79,3 – 120	10,7
<b>La</b>	0,023	0,010 – 0,075	0,02	0,164	0,092 – 0,253	0,050	2,17	1,883 – 2,618	0,259
<b>Ce</b>	0,069	< DL – 0,173	0,05	0,692	0,469 – 1,030	0,194	6,79	5,97 – 9,01	0,820
<b>Pr</b>	0,022	< DL – 0,074	0,02	0,102	0,057 – 0,157	0,034	0,987	0,872 – 1,23	0,092
<b>Nd</b>	0,025	< DL – 0,030	0,01	0,379	0,223 – 0,579	0,126	5,38	4,43 – 6,59	0,624
<b>Sm</b>	0,023	< DL – 0,050	0,01	0,108	0,046 – 0,191	0,040	1,47	1,28 – 1,69	0,182
<b>Eu</b>	0,016	< DL – 0,034	0,01	0,042	0,024 – 0,079	0,015	0,438	0,389 – 0,573	0,050
<b>Gd</b>	0,006	< DL – 0,006	0,00	0,138	0,098 – 0,184	0,031	2,25	1,95 – 2,52	0,179
<b>Tb</b>	0,011	< DL – 0,014	0,01	0,026	0,013 – 0,049	0,008	0,356	0,326 – 0,396	0,023
<b>Dy</b>	0,022	< DL – 0,073	0,02	0,168	0,100 – 0,246	0,052	2,66	2,37 – 3,31	0,257
<b>Ho</b>	0,006	0,001 – 0,025	0,00	0,043	0,023 – 0,059	0,014	0,651	0,593 – 0,725	0,033
<b>Er</b>	0,014	< DL – 0,049	0,01	0,114	0,066 – 0,176	0,037	2,04	1,82 – 2,38	0,160
<b>Tm</b>	0,019	< DL – 0,045	0,01	0,023	0,011 – 0,036	0,008	0,320	0,283 – 0,417	0,032
<b>Yb</b>	0,015	< DL – 0,056	0,01	0,139	0,075 – 0,202	0,043	2,19	1,90 – 2,74	0,208
<b>Lu</b>	0,014	< DL – 0,024	0,00	0,028	0,016 – 0,045	0,008	0,391	0,338 – 0,439	0,026
<b>Hf</b>	0,036	< DL – 0,036	0,01	0,013	< DL – 0,013	0,003	0,048	0,028 – 0,088	0,014
<b>Ta</b>	0,017	< DL – 0,070	0,02	0,010	< DL – 0,017	0,010	0,013	0,003 – 0,040	0,012
<b>Pb</b>	0,085	< DL – 0,299	0,08	0,086	< DL – 0,134	0,077	0,123	0,024 – 0,211	0,077
<b>Th</b>	1,78	< DL – 8,38	2,50	0,055	< DL – 0,093	0,023	0,070	0,049 – 0,091	0,014
<b>U</b>	0,051	< DL – 0,155	0,04	0,080	0,041 – 0,133	0,029	0,197	0,136 – 0,455	0,026

Tab. 7b. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

	DB-4			DB-5			DB-6		
	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD
<b>Mg</b>	1 137	970 – 1 344	136	467	438 – 502	16,0	64,0	18,2 – 158	59,3
<b>Al</b>	1 010	974 – 1 005	29	694	600 – 819	75	52,9	< DL – 54,3	25,0
<b>V</b>	1,04	0,154 – 3,28	1,22	0,210	0,143 – 0,480	0,087	26,2	0,076 – 89,8	37,0
<b>Cr</b>	0,615	< DL – 1,359	0,353	0,276	< DL – 0,276	0,069	5,05	< DL – 5,89	2,396
<b>Mn</b>	10,616	9,71 – 12,0	0,615	22,6	20,4 – 25,4	1,54	2,02	0,763 – 6,00	1,63
<b>Co</b>	0,151	0,071 – 0,267	0,047	0,142	< DL – 0,421	0,110	0,871	< DL – 2,50	1,01
<b>Ni</b>	1,73	1,27 – 2,23	0,344	5,91	3,27 – 8,61	1,74	6,30	2,26 – 11,0	2,92
<b>Cu</b>	30,7	7,57 – 47,8	16,0	0,586	0,380 – 0,784	0,113	9,86	0,132 – 35,4	13,5
<b>Zn</b>	23,3	8,62 – 43,0	12,8	2,57	2,16 – 3,55	0,363	14,2	0,424 – 47,0	19,0
<b>Ga</b>	0,083	< DL – 0,174	0,046	0,120	< DL – 0,309	0,082	6,74	< DL – 20,7	8,85
<b>As</b>	3,64	2,20 – 6,24	1,70	0,797	< DL – 1,35	0,395	4,09	< DL – 8,00	3,072
<b>Rb</b>	24,1	22,5 – 27,0	1,21	10,3	8,88 – 13,1	1,33	4,99	0,557 – 14,35	6,13
<b>Sr</b>	39,1	33,6 – 44,3	2,81	23,9	19,8 – 29,2	2,86	2,27	0,437 – 6,01	2,22
<b>Y</b>	1,08	0,974 – 1,313	0,126	2,76	2,23 – 3,35	0,346	0,171	< DL – 0,450	0,185
<b>Zr</b>	1,12	0,733 – 1,405	0,227	0,585	0,446 – 0,705	0,086	0,973	< DL – 1,26	0,536
<b>Nb</b>	0,064	0,026 – 0,102	0,020	0,036	< DL – 0,129	0,033	0,091	< DL – 0,395	0,093
<b>Cd</b>	0,191	< DL – 0,370	0,106	0,203	< DL – 0,433	0,116	0,283	< DL – 0,516	0,133
<b>Sn</b>	3,12	2,41 – 3,88	0,437	0,115	0,055 – 0,243	0,047	1,07	< DL – 4,54	1,38
<b>Cs</b>	0,835	0,730 – 0,951	0,073	11,6	10,4 – 13,9	1,01	7,34	0,242 – 24,0	9,99
<b>Ba</b>	52,3	47,7 – 70,1	5,36	35,0	32,9 – 39,8	1,89	10,2	0,200 – 32,0	14,0
<b>La</b>	0,299	0,275 – 0,371	0,026	0,105	0,083 – 0,160	0,024	0,089	0,008 – 0,254	0,084
<b>Ce</b>	0,354	0,285 – 0,458	0,040	0,346	0,262 – 0,653	0,107	0,153	0,002 – 0,334	0,114
<b>Pr</b>	0,064	0,050 – 0,094	0,012	0,064	0,037 – 0,150	0,046	0,046	0,005 – 0,198	0,046
<b>Nd</b>	0,234	0,197 – 0,279	0,022	0,265	0,215 – 0,291	0,017	0,060	< DL – 0,137	0,041
<b>Sm</b>	0,055	0,197 – 0,116	0,022	0,095	0,058 – 0,164	0,027	0,043	< DL – 0,117	0,034
<b>Eu</b>	0,041	0,026 – 0,075	0,013	0,045	0,029 – 0,107	0,025	0,031	< DL – 0,095	0,023
<b>Gd</b>	0,080	0,068 – 0,119	0,014	0,165	0,143 – 0,227	0,024	0,039	< DL – 0,067	0,024
<b>Tb</b>	0,016	0,010 – 0,029	0,005	0,029	0,022 – 0,061	0,09	0,012	0,003 – 0,069	0,016
<b>Dy</b>	0,089	0,061 – 0,106	0,011	0,221	0,171 – 0,268	0,026	0,036	< DL – 0,093	0,029
<b>Ho</b>	0,028	0,020 – 0,040	0,006	0,071	0,054 – 0,163	0,028	0,011	< DL – 0,039	0,010
<b>Er</b>	0,083	0,066 – 0,104	0,012	0,214	0,192 – 0,258	0,020	0,031	< DL – 0,062	0,022
<b>Tm</b>	0,015	0,011 – 0,027	0,005	0,037	0,028 – 0,059	0,009	0,019	< DL – 0,068	0,021
<b>Yb</b>	0,077	0,056 – 0,100	0,012	0,270	0,197 – 0,360	0,066	0,055	< DL – 0,127	0,046
<b>Lu</b>	0,019	0,012 – 0,032	0,006	0,052	0,041 – 0,087	0,013	0,023	< DL – 0,078	0,024
<b>Hf</b>	0,026	< DL – 0,039	0,012	0,016	< DL – 0,021	0,008	0,026	< DL – 0,046	0,015
<b>Ta</b>	0,011	< DL – 0,032	0,008	0,021	< DL – 0,060	0,017	0,025	< DL – 0,071	0,023
<b>Pb</b>	1,68	1,03 – 5,52	1,10	0,067	< DL – 0,168	0,058	3,54	0,025 – 13,5	5,01
<b>Th</b>	0,033	< DL – 0,078	0,020	0,115	< DL – 0,310	0,078	7,38	< DL – 45,0	12,2
<b>U</b>	0,048	0,016 – 0,112	0,025	0,046	0,012 – 0,217	0,066	0,096	< DL – 0,215	0,047

Tab. 7c. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

	CP-1			CP-2		
	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD
<b>Mg</b>	378	344 – 415	20,26	397	335 – 460	32,8
<b>Al</b>	847	814 – 891	27	861	787 – 921	43
<b>V</b>	0,244	0,142 – 0,444	0,080	0,332	0,162 – 0,675	0,166
<b>Cr</b>	< DL	< DL		0,302	< DL – 0,382	0,124
<b>Mn</b>	7,51	6,80 – 8,44	0,500	8,47	6,99 – 10,9	1,15
<b>Co</b>	0,098	0,034 – 0,199	0,061	0,170	0,068 – 0,411	0,095
<b>Ni</b>	2,68	1,59 – 3,53	0,552	3,61	2,23 – 4,80	4,80
<b>Cu</b>	0,705	< DL – 2,17	0,536	2,06	0,545 – 10,2	2,29
<b>Zn</b>	0,710	< DL – 1,09	0,400	2,46	< DL – 9,73	2,32
<b>Ga</b>	0,109	< DL – 0,235	0,071	0,207	0,068 – 0,606	0,140
<b>As</b>	0,625	< DL – 1,17	0,340	0,449	< DL -	0,607
<b>Rb</b>	17,8	15,7 – 21,3	1,51	17,3	15,5 – 18,9	1,11
<b>Sr</b>	152	134 – 175	12,6	151	131 – 159	9,72
<b>Y</b>	0,558	0,469 – 0,642	0,057	0,547	0,454 – 0,672	0,071
<b>Zr</b>	162	140 – 179	9,32	162	135 – 192	19,1
<b>Nb</b>	0,155	0,112 – 0,211	0,031	0,170	0,122 – 0,300	0,300
<b>Cd</b>	0,259	< DL – 0,459	0,151	0,166	< DL – 0,228	0,075
<b>Sn</b>	0,182	0,088 – 0,296	0,078	0,172	0,090 – 0,426	0,098
<b>Cs</b>	4,69	4,37 – 5,18		4,67	3,78 – 5,59	0,574
<b>Ba</b>	333	309 – 397	21,6	355	273 – 476	62,7
<b>La</b>	0,622	0,564 – 0,763	0,049	1,52	0,062 – 2,93	0,757
<b>Ce</b>	1,25	1,10 – 1,54	0,115	10,4	1,75 – 21,2	6,70
<b>Pr</b>	0,161	0,115 – 0,415	0,072	0,303	0,153 – 0,474	0,121
<b>Nd</b>	0,495	0,406 – 0,550	0,053	0,974	0,614 – 1,80	0,379
<b>Sm</b>	0,109	0,065 – 0,136	0,020	0,126	0,070 – 0,250	0,043
<b>Eu</b>	0,106	0,080 – 0,166	0,026	0,105	0,075 – 0,208	0,034
<b>Gd</b>	0,120	0,070 – 0,163	0,025	0,149	0,099 – 0,247	0,046
<b>Tb</b>	0,018	0,011 – 0,036	0,009	0,020	0,011 – 0,048	0,010
<b>Dy</b>	0,088	0,063 – 0,132	0,016	0,091	0,072 – 0,138	0,021
<b>Ho</b>	0,031	0,015 – 0,091	0,020	0,026	0,013 – 0,057	0,012
<b>Er</b>	0,053	0,041 – 0,100	0,015	0,046	0,034 – 0,075	0,011
<b>Tm</b>	0,012	0,004 – 0,034	0,010	0,013	0,004 – 0,065	0,015
<b>Yb</b>	0,050	0,034 – 0,110	0,021	0,045	0,032 – 0,075	0,013
<b>Lu</b>	0,018	0,006 – 0,047	0,014	0,010	0,004 – 0,026	0,006
<b>Hf</b>	5,72	4,90 – 6,16	0,389	6,20	5,54 – 7,85	0,646
<b>Ta</b>	0,563	0,527 – 0,620	0,027	0,610	0,481 – 0,801	0,102
<b>Pb</b>	0,242	0,047 – 1,63	0,375	0,702	0,204 – 1,71	0,568
<b>Th</b>	0,285	0,257 – 0,371	0,029	0,326	0,223 – 0,429	0,056
<b>U</b>	0,117	0,070 – 0,260	0,062	0,210	0,104 – 0,422	0,103

Tab. 7d. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

	ME-1			ET-1		
	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD
<b>Mg</b>	6,62	4,19 – 11,2	1,98	957	798 – 1 154	98,0
<b>Al</b>	283	272 – 304	12	2010	1 540 – 2 270	247
<b>V</b>	0,135	< DL – 0,261	0,077	0,441	0,333 – 1,19	0,212
<b>Cr</b>	0,523	< DL – 0,523	0,131	< DL	< DL	
<b>Mn</b>	19,6	15,6 – 25,3	3,24	32,7	21,4 – 80,1	13,9
<b>Co</b>	0,084	< DL – 1,69	1,04	0,100	< DL – 0,397	0,107
<b>Ni</b>	4,96	3,22 – 6,92	1,04	2,40	1,33 – 6,69	1,43
<b>Cu</b>	0,801	0,368 – 1,69	0,489	1,61	0,726 – 7,87	1,85
<b>Zn</b>	43,9	23,6 – 68,7	16,2	4,51	2,62 – 17,1	3,56
<b>Ga</b>	0,578	0,449 – 0,97	0,127	0,404	0,284 – 0,908	0,152
<b>As</b>	0,593	< DL – 1,26	0,340	0,756	< DL – 2,18	0,492
<b>Rb</b>	14,1	12,8 – 15,5	0,740	58,5	43,3 – 164	29,5
<b>Sr</b>	0,294	0,186 – 0,483	0,105	158	118 – 387	64,5
<b>Y</b>	8,74	7,76 – 9,57	0,558	1,03	0,794 – 2,18	0,343
<b>Zr</b>	8,68	7,94 – 9,42	0,470	97,82	68,3 – 239	40,9
<b>Nb</b>	0,096	0,068 – 0,179	0,029	8,14	5,58 – 22,1	3,60
<b>Cd</b>	0,284	0,090 – 0,829	0,201	0,201	< DL – 0,725	0,181
<b>Sn</b>	0,253	0,147 – 0,743	0,146	0,266	< DL – 0,564	0,115
<b>Cs</b>	1,05	0,796 – 1,39	0,172	4,51	3,19 – 10,5	1,74
<b>Ba</b>	0,997	0,736 – 1,31	0,230	195	1456 – 377	54,4
<b>La</b>	11,20	8,70 – 15,6	2,71	1,61	1,11 – 3,26	0,519
<b>Ce</b>	34,4	28,5 – 40,8	3,87	3,64	2,57 – 7,60	1,17
<b>Pr</b>	4,67	3,99 – 5,82	0,744	0,411	0,272 – 0,702	0,096
<b>Nd</b>	19,8	16,0 – 25,7	3,49	1,62	1,08 – 3,65	0,607
<b>Sm</b>	5,08	4,11 – 6,46	0,930	0,318	0,211 – 0,677	0,115
<b>Eu</b>	0,093	0,071 – 0,146	0,019	0,156	0,097 – 0,449	0,085
<b>Gd</b>	4,29	3,76 – 4,96	0,425	0,286	0,185 – 0,723	0,129
<b>Tb</b>	0,421	0,361 – 0,485	0,043	0,077	0,021 – 0,544	0,130
<b>Dy</b>	1,52	1,38 – 1,63	0,077	0,215	0,167 – 0,329	0,047
<b>Ho</b>	0,205	0,171 – 0,242	0,017	0,047	0,029 – 0,106	0,020
<b>Er</b>	0,378	0,295 – 0,463	0,047	0,127	0,075 – 0,214	0,032
<b>Tm</b>	0,037	0,029 – 0,063	0,008	0,028	0,010 – 0,084	0,020
<b>Yb</b>	0,167	0,143 – 0,213	0,019	0,129	0,076 – 0,354	0,068
<b>Lu</b>	0,025	0,017 – 0,063	0,011	0,043	0,013 – 0,338	0,082
<b>Hf</b>	0,425	0,333 – 0,583	0,086	3,58	2,38 – 11,8	2,33
<b>Ta</b>	0,054	0,043 – 0,069	0,007	1,27	0,083 – 2,81	0,459
<b>Pb</b>	3,14	1,54 – 4,84	1,18	0,795	0,502 – 1,37	0,206
<b>Th</b>	0,107	0,062 – 0,169	0,032	0,258	0,180 – 0,412	0,058
<b>U</b>	0,151	0,088 – 0,269	0,043	0,313	0,218 – 0,557	0,089



Tab. 7e. Výsledky stopových prvkov vybraných opálov stanovených LA ICP-MS v ppm (x – priemer, SD – smerodatná odchýlka, n = 10-15).

	PE-1			OR-1			PE-2		
	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD	x	rozsah	SD
<b>Mg</b>	17 423	1 235 – 2 089	328	56,8	52,8 – 65,5	3,42	31 451	24 290 – 48 222	5524
<b>Al</b>	< DL	< DL		174	153 – 194	10	2210	1 980 – 2 680	1860
<b>V</b>	28,5	22,6 – 35,0	3,78	0,175	< DL – 0,394	0,122	30,8	27,1 – 37,0	2,96
<b>Cr</b>	0,619	0,276 – 0,984	0,211	0,29	< DL – 0,290	0,087	0,458	< DL – 0,662	0,259
<b>Mn</b>	0,228	< DL – 0,309	0,121	3,55	2,76 – 4,62	0,774	568	411 – 810	123
<b>Co</b>	0,103	< DL – 0,257	0,062	0,119	< DL – 0,304	0,089	7,53	4,98 – 10,4	1,71
<b>Ni</b>	2,55	1,88 – 3,12	0,415	7,95	4,88 – 12,5	2,80	4,39	3,55 – 6,06	0,759
<b>Cu</b>	1298	1 053 – 1 660	235	3,56	1,12 – 8,8	2,45	14,9	12,4 – 17,8	1,72
<b>Zn</b>	31,1	26,8 – 34,9	2,74	2,50	0,744 – 4,361	1,10	17,2	13,5 – 22,8	2,43
<b>Ga</b>	0,854	0,606 – 1,21	0,136	0,192	0,101 – 0,428	0,098	7,51	6,55 – 8,07	0,491
<b>As</b>	0,349	< DL – 0,410	0,173	0,572	< DL – 0,962	0,324	0,866	0,426 – 1,223	0,211
<b>Rb</b>	0,154	0,032 – 0,253	0,204	12,4	9,42 – 16,7	2,25	0,171	0,091 – 0,255	0,042
<b>Sr</b>	1,06	0,890 – 1,23	0,097	2,49	1,94 – 3,37	0,428	7,74	4,64 – 24,66	5,03
<b>Y</b>	0,016	< DL – 0,023	0,009	0,201	0,091 – 0,477	0,115	0,816	0,473 – 1,145	0,275
<b>Zr</b>	< DL	< DL		3,36	2,72 – 4,38	0,051	1,72	1,378 – 2,676	0,294
<b>Nb</b>	0,038	< DL – 0,088	0,031	0,082	0,038 – 0,195	0,195	0,121	0,088 – 0,209	0,032
<b>Cd</b>	0,160	< DL – 0,205	0,080	0,252	< DL – 0,334	0,127	0,369	0,172 – 0,760	0,142
<b>Sn</b>	0,168	0,113 – 0,305	0,049	0,323	0,097 – 0,735	0,185	0,276	0,103 – 0,408	0,086
<b>Cs</b>	0,053	0,013 – 0,113	0,031	2,14	1,60 – 3,20	0,537	0,170	0,087 – 0,226	0,048
<b>Ba</b>	< DL	< DL		20,2	15,0 – 29,3	5,15	0,262	< DL – 0,375	0,140
<b>La</b>	0,028	< DL – 0,075	0,021	0,07	0,038 – 0,148	0,036	0,917	0,358 – 1,475	0,303
<b>Ce</b>	0,051	< DL – 0,145	0,043	0,144	< DL – 0,340	0,098	0,210	0,031 – 0,190	0,248
<b>Pr</b>	0,028	< DL – 0,080	0,022	0,038	< DL – 0,141	0,041	0,164	0,059 – 0,294	0,062
<b>Nd</b>	0,037	< DL – 0,065	0,022	0,050	< DL – 0,146	0,039	0,670	0,232 – 1,269	0,243
<b>Sm</b>	0,025	< DL – 0,040	0,013	0,034	< DL – 0,128	0,037	0,137	0,073 – 0,219	0,043
<b>Eu</b>	0,030	< DL – 0,089	0,026	0,042	< DL – 0,210	0,059	0,036	0,010 – 0,061	0,016
<b>Gd</b>	0,014	< DL – 0,024	0,008	0,028	< DL – 0,107	0,028	0,131	0,048 – 0,175	0,044
<b>Tb</b>	0,018	< DL – 0,068	0,017	0,011	< DL – 0,047	0,013	0,020	0,010 – 0,276	0,057
<b>Dy</b>	0,010	< DL – 0,035	0,009	0,042	0,009 – 0,115	0,030	0,124	0,042 – 0,276	0,057
<b>Ho</b>	0,006	< DL – 0,036	0,009	0,018	0,002 – 0,059	0,016	0,031	0,020 – 0,052	0,011
<b>Er</b>	0,017	< DL – 0,036	0,012	0,034	0,010 – 0,068	0,019	0,100	0,079 – 0,162	0,041
<b>Tm</b>	0,010	< DL – 0,026	0,009	0,011	< DL – 0,039	0,011	0,018	0,009 – 0,030	0,007
<b>Yb</b>	0,018	0,011 – 0,056	0,012	0,042	0,012 – 0,116	0,029	0,137	0,052 – 0,204	0,041
<b>Lu</b>	0,014	0,003 – 0,063	0,017	0,015	< DL – 0,081	0,023	0,036	0,011 – 0,055	0,012
<b>Hf</b>	0,012	< DL – 0,012	0,003	0,251	0,167 – 0,346	0,074	0,044	0,017 – 0,095	0,017
<b>Ta</b>	0,015	< DL – 0,032	0,011	0,436	0,289 – 0,627	0,125	0,012	0,003 – 0,026	0,008
<b>Pb</b>	0,108	< DL – 0,239	0,065	0,446	0,228 – 0,651	0,188	0,308	0,117 – 0,504	0,183
<b>Th</b>	0,051	0,040 – 0,070	0,012	0,213	< DL – 0,983	0,292	0,211	0,052 – 0,793	0,239
<b>U</b>	24,9	20,6 – 29,7	2,95	0,430	0,244 – 0,964	0,217	2,81	1,68 – 4,12	0,805

Tab. 8. Izotopy a detekčné limity pre analýzu ICP-MS a LA ICP-MS v ppm.

	Izotop		DL	
	ICP-MS	LA ICP-MS	ICP-MS	LA ICP-MS
<b>Mg</b>	25	25	0,863	1,021
<b>Al</b>	27	27	1,139	54
<b>Sc</b>	45		0,096	
<b>Ti</b>	47		2,718	
<b>V</b>	51	51	0,117	0,047
<b>Cr</b>	52	52	0,026	0,226
<b>Mn</b>	55	55	0,387	0,144
<b>Fe</b>	56		1,160	
<b>Co</b>	59	59	0,007	0,027
<b>Ni</b>	60	60	0,072	0,309
<b>Cu</b>	65	65	0,180	0,191
<b>Zn</b>	66	66	0,157	0,196
<b>Ga</b>		71		0,042
<b>As</b>		75	0,120	0,284
<b>Rb</b>	85	85	0,002	0,020
<b>Sr</b>	88	88	0,013	0,064
<b>Y</b>	89	89	0,004	0,009
<b>Zr</b>	91	90	0,041	0,135
<b>Nb</b>	93	93	0,027	0,012
<b>Ag</b>		109		0,038
<b>Cd</b>		111		0,087
<b>Sn</b>		118		0,027
<b>Sb</b>	121		0,005	
<b>Cs</b>	133	133	0,002	0,005
<b>Ba</b>	138	138	0,345	0,139
<b>La</b>	139	139	0,0019	0,0072
<b>Ce</b>	140	140	0,008	0,0081
<b>Pr</b>	141	141	0,0005	0,0031
<b>Nd</b>	146	146	0,0020	0,0148
<b>Sm</b>	147	147	0,0029	0,0069
<b>Eu</b>	151	153	0,0005	0,0024
<b>Gd</b>	157	157	0,0020	0,0055
<b>Tb</b>	159	159	0,0005	0,0016
<b>Dy</b>	163	163	0,0010	0,0032
<b>Ho</b>	165	165	0,0005	0,0007
<b>Er</b>	166	166	0,0010	0,0024
<b>Tm</b>	169	169	0,0005	0,0019
<b>Yb</b>	172	172	0,0010	0,0015
<b>Lu</b>	175	175	0,0005	0,0013
<b>Hf</b>	178	178	0,0054	0,012
<b>Ta</b>	181	181	0,200	0,002
<b>Au</b>		197		0,01
<b>Pb</b>	208	208	0,0225	0,019
<b>Th</b>	232	232	0,0236	0,015
<b>U</b>	238	238	0,024	0,002

## 5 DISKUSIA

Skúmaním a hodnotením opálov sa zaoberalo mnoho štúdií a analýz. V minulosti sa väčšina prác venovala vysvetleniu opalizácie napr. Rau a Amaral (1969), charakterizácii vnútornej štruktúry napr. Raman a Jayaraman (1953), vplyvu stopových prvkov na zafarbenie opálov napr. McOrist a Smallwood (1995) a iným témam, ktoré sa väčšinou netýkali celkovej geochemie opálov. I keď bolo publikovaných mnoho prác týkajúcich sa opálov, ich vznik a chemické zloženie stále nie je úplne pochopené.

Získané dáta z analyzovaných vzoriek tejto práce sú v tejto kapitole porovnané s výsledkami práce ostatných autorov a môžu byť prínosné pre ďalší výskum v tejto oblasti. Porovnanie výsledkov mojej práce s vydanými publikáciami je však značne obmedzené. Do súčasnosti bolo uverejnených len niekoľko prác týkajúcich sa analýzy opálov pomocou ICP-MS napr. Gaillou et al. (2008 a) a LA ICP-MS napr. Caucia et al. (2012, 2013), keďže využívanie týchto analytických metód pre výskum opálov sa datuje až k začiatku 21. storočia.

Diskusiu je rozdelená na niekoľko častí, v ktorých sa zaoberám porovnaním výsledkov z laserovej ablácie, vzťahom medzi hostiteľskou horninou a opálmi, charakterizáciou sedimentárnych a vulkanických opálov, súvislosťami medzi obsahmi stopových prvkov a farbou, odlišnosťami medzi drahými a obecnými opálmi a určovaním proveniencie.

## 5.1 Zhodnotenie výsledkov meraní

Jednotlivé vzorky opálov sa odlišujú svojimi fyzikálnymi vlastnosťami napr. farbou, priehľadnosťou, vznikli rozličným spôsobom a pochádzajú z odlišných geografických a geografických oblastí. Na základe týchto poznatkov sa dali predpokladať značné rozdiely v chemickom zložení opálov. Výsledky silikátovej analýzy, vid' Tab. 5, tento predpoklad potvrdzujú a dokazujú odlišnosť jednotlivých opálov v obsahu hlavných prvkov.

Hodnoty koncentrácií stopových prvkov stanovených ICP-MS a LA ICP-MS v jednotlivých vzorkách varirujú, vid' Tab. 6a až 7e. Podľa môjho názoru sú podmienené najmä geológiou materskej horniny a iniciálnym zložením silica fluid.

Vyššie koncentrácie niektorých prvkov v opáloch stanovených ICP-MS možno vysvetliť geochemickými zákonitost'ami. Vyššie koncentrácie Al a Fe, vid' Tab. 6a až 7e, bolo možné predpokladať na základe substitúcie  $Al^{3+}$  a  $Fe^{3+}$  za  $Si^{4+}$  v štruktúre opálov. Výnimkou je vzorka DB-7, ktoré sa vyznačuje veľmi nízkymi koncentraciami Al (79 ppm) a Fe (34 ppm) v porovnaní s ostatnými vzorkami, vid' Tab. 6a. Vysoké koncentrácie Mg v opáloch sú spôsobené dostupnosťou  $Mg^{2+}$  (Middlemost, 1997) a jeho schopnosťou vyrovnávať nábojovú nerovnováhu v štruktúre. Vzorka BO-1, ktorá pochádza z metamorfovaných ultramafických hornín, má koncentrácie Mg najvyššie (10 923 ppm), vid' Tab. 6b. Prítomnosť Ni sa spája s prítomnosťou Fe. Na základe výsledkov však koreláciu medzi týmito prvkami nemožno stanoviť. Koncentrácie Ni nad 135 ppm vzoriek BO-1 (533 ppm) a ET-1 (177 ppm) zodpovedajú koncentraciám Ni pre spodnú kontinentálnu kôru (Middlemost, 1997), vid' Tab. 6b. Ti je hojný prvok v magmatických horninách a sedimentárnych horninách derivovaných z nich. Koncentrácie Ti v opáloch z rozličných geologických oblastí majú podobné hodnoty okrem vzorky ET-1 s koncentraciou až 389,6 ppm, ktorá pochádza zo zvetraného ignimbritu. Namerané hodnoty Ba zodpovedajú koncentraciám pre sedimentárne a magmatické opály podľa Gaillou et al. (2008 a). Koncentrácie Ba nad 110 ppm vzoriek CP-1, CP-2 a ET-1 sú charakteristické pre sedimentárne opály, ktoré vznikajú zvetrávaním; koncentrácie Ba pod 110 ppm ostatných opálov pre magmatické opály, vid' Tab. 6b., 7a., 7b., 7d., 7e. a Obr. 28.

Významné koncentrácie v opáloch stanovených LA ICP-MS dosahujú Al, Mg, Mn, Zr, Sr, Rb. Mg patrí medzi hlavné prímesi v opáloch, koncentrácie vo vzorkách DB-1 a ME-1 však dosahujú iba hodnoty pod 8 ppm, vid' Tab. 7a. a 7d. Obohatenie Zr, ktorý je hojný v silikátových horninách, bolo možné predpokladať u vzoriek CP-1 (140 – 179 ppm) a CP-2 (135 – 192 ppm) pochádzajúcich z pieskocov a prachocov, vid' Tab. 7c. Koncentrácie Ba sú najvyššie v sedimentárnych austrálskych opáloch CP-1 (309 – 397 ppm) a CP-2 (273 – 476 ppm). Všetky magmatické opály majú koncentrácie Ba značne nižšie. Za ďalšiu hlavnú prímes možno považovať i Sr, ktorým sú obohatené sedimentárne opály. Opály CP-1, CP-2 a ET-1 sa vyznačujú koncentraciami Sr nad 150 ppm, ostatné magmatické opály koncentraciami pod 150 ppm, vid' Tab. 7a až 7e.

## 5.2 Geochémia opálov z Dubníka

Výsledky laserovej ablácie dubníckych opálov Caucia et al. (2013) sú porovnané s výsledkami vzoriek dubníckych opálov tejto práce, vid' Tab. 9. Z Tab. 9. je viditeľný rozdiel medzi jednotlivými nameranými koncentraciami. Z výsledkov tejto práce je zrejmé vyššie obohatenie opálov stopovými prvkami. Keďže proces formovania týchto opálov prebiehal počas hydrotermálnej fázy vulkanickej aktivity, a tá prebiehala na rozsiahlom území, mohlo podľa môjho názoru dôjsť k odlišnej distribúcii prvkov v jednotlivých častiach ložiska.

Hostiteľská hornina dubníckych opálov, andezit, je tvorená živcami, kremeňom, augitom a kaolinitom. Caucia et al. (2013) preukázala, že vznik dubníckych opálov nesúvisí so zvetrávaním živca. Nízke hodnoty Ca, Al, K, Na, vid' Tab. 9., v opáloch neodrážajú zvetrávanie živca. Ak by opál vznikol takýmto spôsobom, koncentrácie týchto prvkov by boli niekoľkonásobne vyššie.

Niektoré analyzované dubnícké opály tejto práce majú koncentrácie Ca, Al, K, Na, Mg, vid' Tab. 9., vyššie v porovnaní s prácou Caucia et al. (2013). Predpokladám, že pri dynamickej fluktuácii silica fluid v prostredí hostiteľskej horniny pravdepodobne došlo k väčšiemu obohateniu prvkov z horninotvorných minerálov; Ca, Na a K zo živcov, Mg z augitu. Je pravdepodobné, že opály z tejto oblasti sú v rôznej miere o tieto prvky obohatené.

Tab. 9. Porovnanie koncentrácií stopových prvkov dubníckych opálov stanovených LA ICP-MS Caucia et al. (2013) a meraných LA ICP-MS v tejto práci v ppm.

	<b>Caucia et al. (2013)</b>	<b>v tejto práci</b>
<b>Na</b>	17 – 95	18,55 – 163,24*
<b>Mg</b>	2,6 0 – 10,10	7,01 – 1 136,71
<b>Al</b>	67– 125,00	< DL – 1 067
<b>K</b>	15 – 44	8,20 – 1 558*
<b>Ca</b>	90 – 145	500,5 – 3 289**
<b>V</b>	0,10 – 0,20	0,14 – 26,17
<b>Cr</b>	1,50 – 2,40	< DL – 5,05
<b>Mn</b>	0,20 – 0,90	0,47 – 22,63
<b>Ni</b>	0,00 – 1,60	1,73 – 11,02
<b>Cu</b>	0,10 – 0,30	0,36 – 30,66
<b>Zn</b>	0,40 – 1,00	0,63 – 23,34
<b>Rb</b>	0,00 – 0,20	0,17 – 41,65
<b>Sr</b>	0,20 – 0,40	0,26 – 39,05
<b>Ba</b>	0,00 – 0,30	0,22 – 90,28

\* AAS

\*\* AAS, ICP OES

### 5.3 Geochémia opálov z Coober Pedy

Koncentrácie stopových prvkov drahých opálov z Coober Pedy boli stanovené pomocou INAA McOrist a Smallwood (1997). Výsledky štúdie McOrist a Smallwood (1997) sú porovnané s výsledkami tejto práce, viď Tab.10. Z Tab. 10. je zrejmé, že výsledky tejto práce sa zhodujú s výsledkami štúdie McOrist a Smallwood (1997).

Tab. 10. Porovnanie koncentrácií vybraných prvkov vzoriek tejto práce CP-1 a CP-2 s koncentraciami opálov (medián) z Coober Pedy stanovených INAA v práci McOrist a Smallwood (1997) v ppm.

	<b>McOrist a Smallwood (1997)</b>	<b>LA ICP-MS (v tejto práci)</b>	<b>ICP-MS (v tejto práci)</b>
<b>Mg</b>	320	334,627 – 460,089	257 – 259
<b>Al</b>	8 700	7 870 – 9 210	7 395 – 7 497
<b>Rb</b>	15	15,431 – 21,299	15,77 – 16,00
<b>Sr</b>	150	130,934 – 175,26	159,1 – 161,4
<b>Cs</b>	4,5	3,783 – 5,591	4,47 – 4,55
<b>Ba</b>	320	273,085 – 476,155	337,9 – 342,9
<b>La</b>	1,9	0,062 – 2,927	0,59 – 0,75
<b>Ce</b>	4,6	1,101 – 21,209	1,01 – 1,25
<b>Eu</b>	0,04	0,075 – 0,208	0,07
<b>Hf</b>	6,8	4,897 – 7,846	4,84 – 5,21

#### 5.4 Vzťah medzi geochemiou hostiteľskej horniny a opálmi

Otázka vzťahu medzi geochemiou hostiteľskej horniny a opálom je ťažko zodpovedateľná. Neexistuje komplexná štúdia, ktorá by preukázala jasnú koreláciu medzi obsahom stopových prvkov v hostiteľskej hornine a opáloch. Určením tohto vzťahu by sa objasnili viaceré otázky týkajúce sa procesu ich formácie. Mohlo by sa tým vysvetliť, či k obohateniu opálov o stopové prvky dochádza prostredníctvom hydrotermálnej alterácie hostiteľskej horniny alebo dochádza k formovaniu opálov z už obohateného silica roztoku. Ďalej by sa mohol vyriešiť problém, či silica roztok pochádza z hostiteľskej horniny alebo preniká do hostiteľskej horniny, kde sa následne opál vyzráža.

Gaillou et al. (2008 a) tvrdí, že koncentrácia prvkov v opáloch je podmienená chemickým zložením hostiteľskej horniny. Toto tvrdenie je však podľa môjho názoru odôvodnené výsledkami merania malého počtu vzoriek opálov a ich hostiteľských hornín.

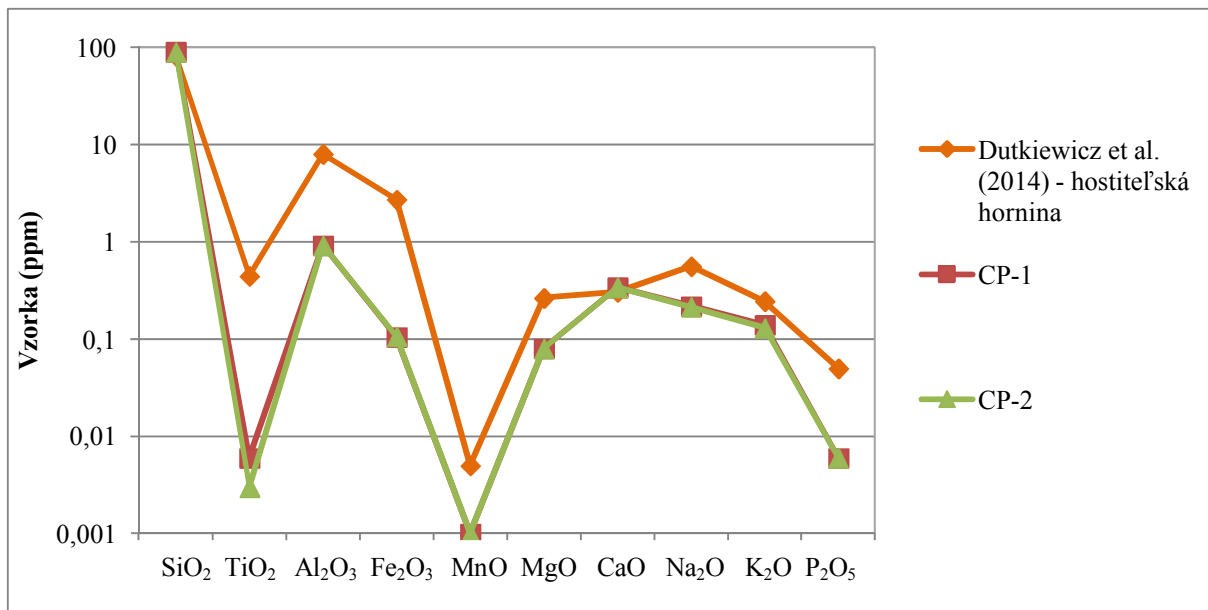
Z výsledkov tejto práce a dostupných dát (Gaillou et al., 2008 a, Dutkiewicz et al., 2014), vid' Príloha IV až VII, sú vypracované grafy, vid' Obr. 24. až 27., kde porovnávam prvkové koncentrácie hostiteľskej horniny a opálov.

Na Obr. 24. až 25. sú uvedené grafy znázorňujúce koncentrácie pre sedimentárne opály tejto práce z Coober Pedy CP-1 a CP-2 a hostiteľskú horninu (Dutkiewicz et al., 2014). Pôvod austrálskych opálov CP-1 a CP-2 možno vysvetliť zvetrávaním pieskovcov, čím sa uvoľnili silica fluida bohaté na Ba, Rb, Sr a Zr. Týmito prvkami je obohatená nielen hostiteľská hornina, ale i opály, vid' Obr. 25.

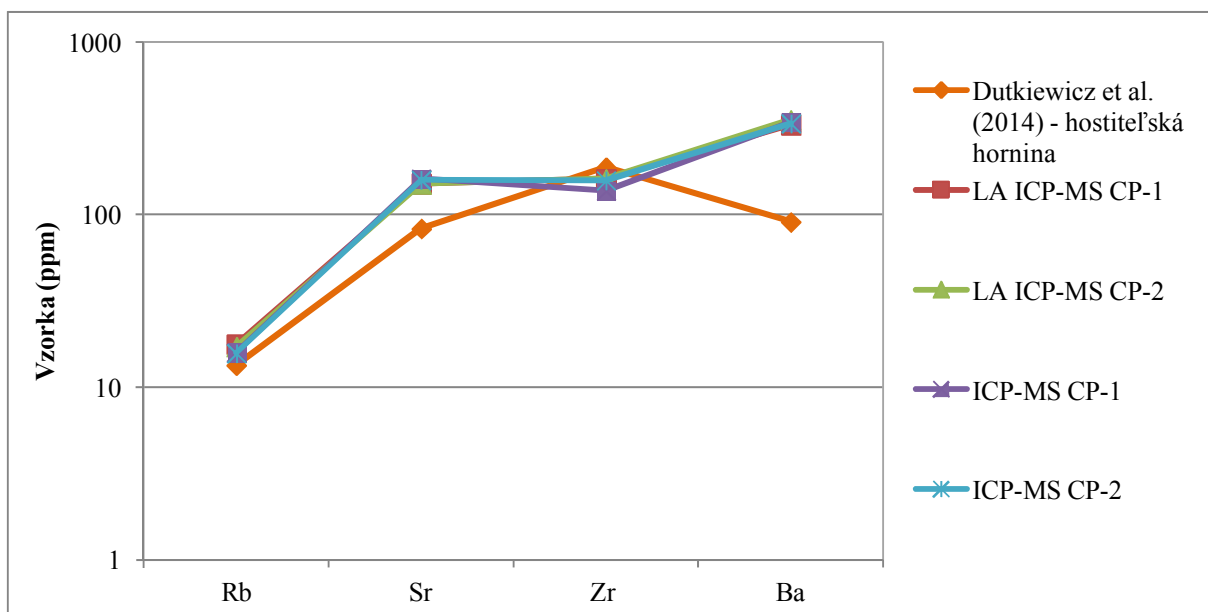
Na Obr. 26. až 27. sú vynesené koncentrácie pre vulkanický opál z Queretára ME-1 a hostiteľskú horninu (Gaillou et al., 2008 a). Presný pôvod vzorky ME-1 nebol pre začatím výskumu známy. Na základe korelujúcich koncentrácií vzorky ME-1 a hostiteľskej horniny z Queretára (Gaillou et al., 2008 a) predpokladám pôvod tejto vzorky z tejto oblasti. V prípade vzorky ME-1 sa podľa môjho názoru imobilné HREE prvky kumulovali v hornine a mobilné LREE prvky prechádzali do silica roztoku. Prvkami LREE je obohatená vzorka ME-1, vid' Obr. 24. Distribúcie prvkov v hornine a vzorke opálu, vid' Obr. 26. a 27., opäť preukázali koreláciu medzi geochemiou hostiteľskej horniny a opálmi.

Z grafov na Obr. 24. až 27. je zrejماً korelácia medzi koncentraciami prvkov v hostiteľskej hornine a opáloch.

Pre ďalšiu prácu by bolo potrebné získať väčšie množstvo vzoriek z rôznych oblastí. Bolo by vhodné pri odbere vzorky získať i vzorky materskej horniny, ktoré by sa analyzovali spolu so vzorkami opálom. Takto získané dáta by bolo možné porovnať, čím by sa získali poznatky potrebné pre určenie pôvodu silica roztokov.

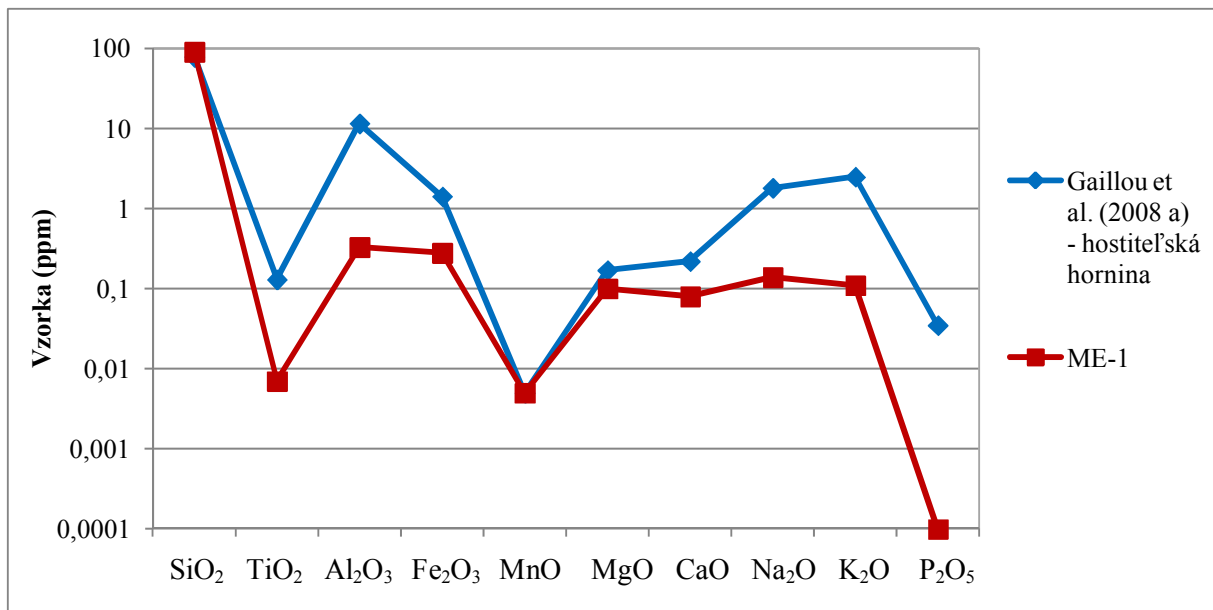


Obr. 24. Porovnanie obsahu hlavných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Coober Pedy (medián) a v meraných vzorkách tejto práce CP-1 a CP-2.

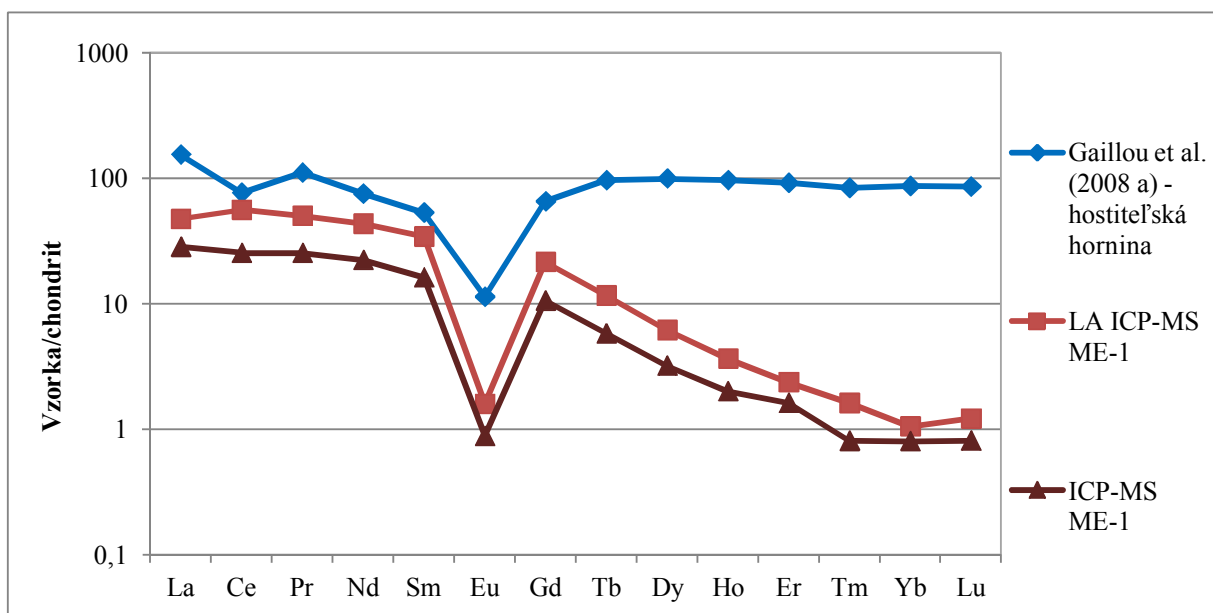


Obr. 25. Porovnanie obsahu vybraných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Coober Pedy (medián) meranej ICP MS a v meraných vzorkách tejto práce CP-1 a CP-2.





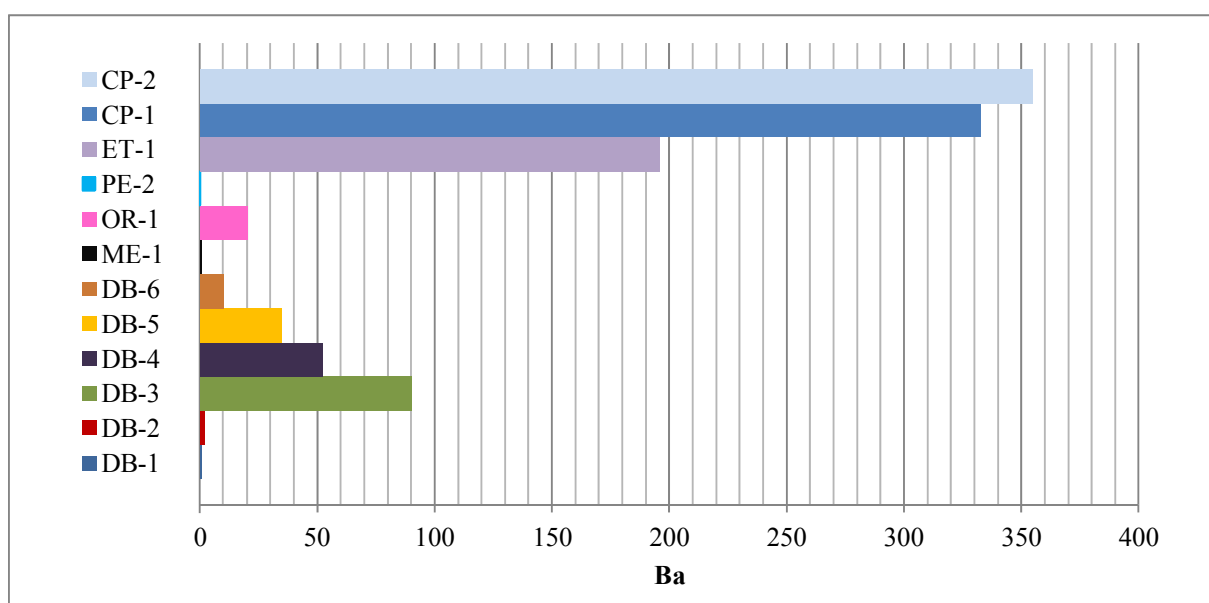
Obr. 26. Porovnanie obsahu hlavných prvkov v hostiteľskej hornine na ložisku Queretáro (medián) a v meranej vzorke tejto práce ME-1.



Obr. 27. Porovnanie obsahu REE v hostiteľskej hornine na ložisku Queretáro (medián) meranej ICP-MS a v meranej vzorke tejto práce ME-1.

## 5.5 Geochémia sedimentárnych opálov

Na základe stopových prvkov môžu byť rozlíšené sedimentárne a vulkanické opály. V práci som potvrdila teóriu, ktorú uvádza Gaillou et al. (2008a). Podľa tejto teórie majú sedimentárne opály koncentrácie Ba vyššie ako 110 ppm. Na Obr. 28. možno vidieť sedimentárne opály CP-1 a CP-2, ktoré sa vysokými koncentraciami Ba vyznačujú. Koncentrácie Ba vzoriek CP-1 a CP-2 analyzovaných pomocou ICP-MS a LA ICP-MS sa zhodovali. Vzorka ET-1 by sa mala podľa tejto klasifikácie tiež zaraďovať medzi sedimentárne opály, keďže koncentrácia Ba predstavuje až 195,93 ppm. Vzorka pravdepodobne vznikla vo zvetranom ignimbrite. So sedimentárnymi opálmi CP-1 a CP-2 sa podobá koncentraciami Ba, Zr, Cs, Sr, Cr a Hf, odlišuje však koncentraciami Ti, Nb, Rb, Mn, V a Ni. Vychádzajúc z týchto poznatkov by som vzorku označila ako vulkanicko-sedimentárnu.

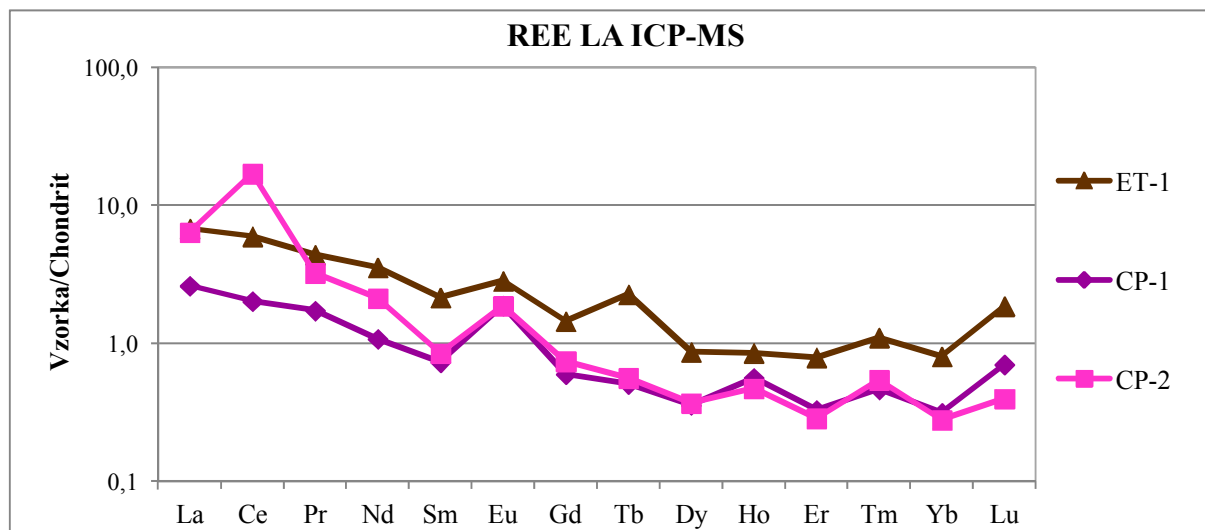


Obr. 28. Priemerné koncentrácie Ba v opáloch stanovených LA ICP-MS v ppm.

Analýzy poukázali na ďalšie prvkové odlišnosti medzi sedimentárnymi a vulkanickými opálmi. Týka sa to najmä koncentracii Sr a Zr. Zvýšené koncentrácie Sr a Zr v porovnaní s ostatnými vzorkami boli pozorované u sedimentárnych vzoriek CP-1, CP-2 a vzorky ET-1, vid' Tab. 6a. až 7e. Koncentrácie týchto prvkov môžu byť smerodajné pri určovaní sedimentárnych a vulkanických opálov.

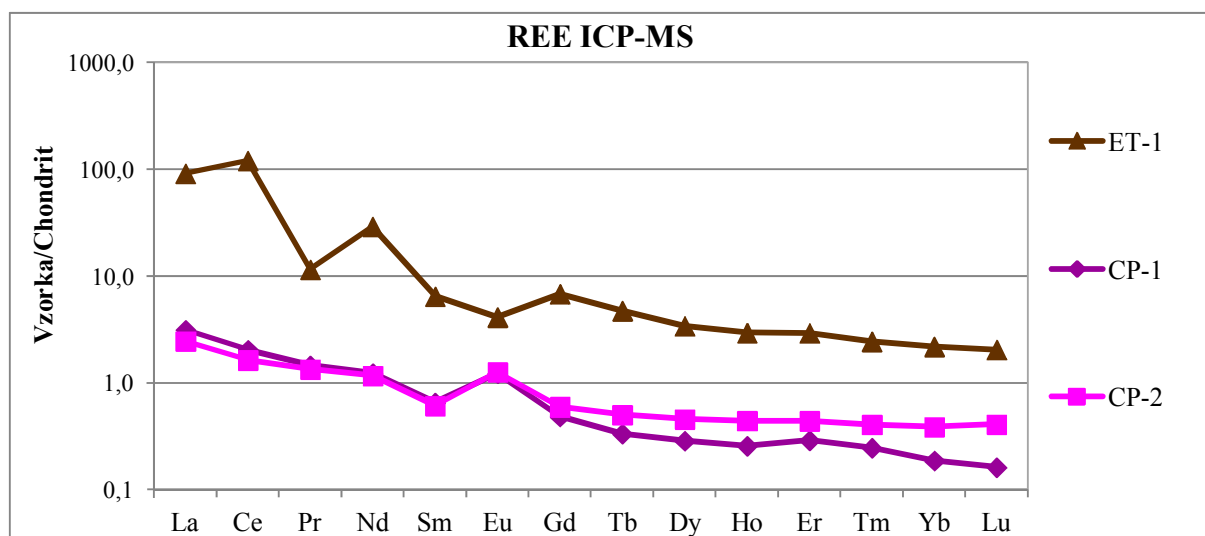
Ďalším rozlišujúcim znakom sedimentárnych opálov je distribučná krivka REE. Pozitívnu Ce anomáliu, ktorá vzniká počas zvetrávania, možno vidieť na Obr. 29. vzorky CP-2 a Obr. 30. vzorky ET-1, čo dokazuje ich sedimentárny pôvod. Spoločnými znakmi vulkanických a sedimentárnych opálov je ochudobnenie o HREE v porovnaní s LREE.

Na Obr. 29. sú krivky distribúcie REE sedimentárnych opálov CP-1 a CP-1 a vzorky ET-1 zo sedimentárno-vulkanického prostredia. Tieto vzorky sú obohatené o LREE v porovnaní s HREE a vykazujú pozitívnu Eu anomáliu. Krivky na tomto obrázku nevykazujú v porovnaní s Obr. 30. jednoznačný trend. Je to spôsobené najmä veľmi nízkymi koncentraciami REE blízky detekčným limitom .



Obr. 29. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek CP-1, CP-2 a ET-1 analyzovaných LA ICP-MS.

Na Obr. 30. možno opäť vidieť ochudobnenie vzoriek o HREE v porovnaní s LREE. Krivky distribúcie REE vzoriek CP-1 a CP-2 sú podobné krivkám na Obr. 38., výnimkou je pozitívna Eu anomália. Vzorka ET-1 vykazuje väčšie obohatenie o REE, čo je pravdepodobne spôsobené obohatením REE počas iniciálnej kryštalizácie ignimbritu, kde následne vzorka po jeho zvetraní vznikla. Výsledná krivka má podobný trend v porovnaní s Obr. 36., vykazuje negatívnu Eu anomáliu a pozitívnu Ce anomáliu.



Obr. 30. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek CP-1, CP-2 a ET-1 analyzovaných ICP-MS.

## 5.6 Geochémia vulkanických opálov

Medzi vulkanické opály sa zaraďujú vzorky DB-1 až DB-7, ME-1, OR-1, PE-1 a PE-2. Vzorka BO-1 vznikla v prostredí metamorfovaných hornín, preto nemôže byť zaradená do žiadnej kategórie. Pre BO-1 by bolo potrebné doplniť rozdelenie o označenie „ opály metamorfovaných hornín “.

Rozlišujúcim znakom vulkanických opálov je distribučná krivka REE (Gaillou et al., 2008 a). Vulkanické opály sa vyznačujú negatívnou Eu anomáliou ako možno vidieť na Obr. 37. Výsledky analýzy na Obr. 34. a čiastočne Obr. 33. toto tvrdenie potvrdzujú.

Vzorky DB-1 až DB-7 sú zo všetkých analyzovaných vzoriek najmenej homogénne. Ich prvkové koncentrácie sú veľmi heterogénne, hoci vzorky pochádzajú z rovnaké ložiska. Ložisko opálov sa nachádza v oblasti polymetalickej Cu-Pb-Zn a Sb-Hg -As mineralizácie. Opálová mineralizácia je hydrotermálnym produktom týchto mineralizácií (Divinec a Kotulák, 1989). V rôznych častiach ložiska preto mohlo k vyzrážaniu opálov z roztokov s rozličnými prvkovými koncentraciami. Na Obr. 31. a 32. sú uvedené krivky ich REE distribúcie. Akýsi trend však možno vidieť iba na Obr. 32., kde vidieť celkové ochudobnenie o REE a malú negatívnu Eu anomáliu, typickú pre vulkanické opály.

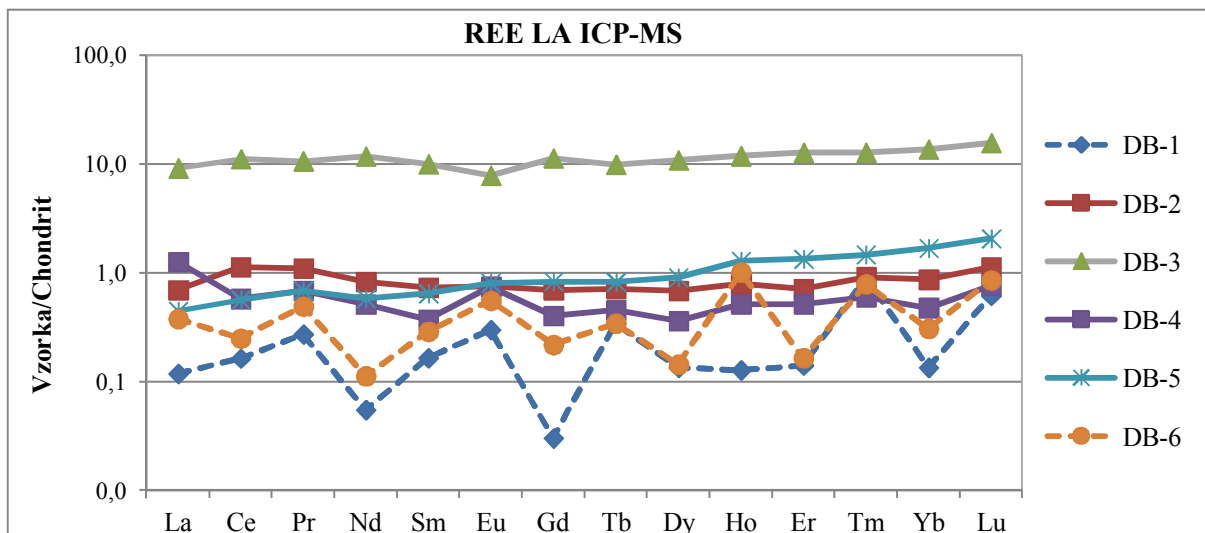
BO-1 sa zásadne líši procesom vzniku a prvkovými koncentraciami. Vznikla zvetrávaním serpentinitu, čo sa následne odrazilo na zvýšených koncentráciách Mg, Cr, Co, Ni. Teória vzniku opálov takýmto spôsobom nebola nikdy preskúmaná a detaily procesu formácie opálov metamorfovaných hornín študované. Je pravdepodobné, že serpentinit, tvorený serpentínom  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , zvetráva a uvoľňuje roztok bohatý na Mg a Si, z ktorého sa následne vyzráža opál a iné minerály. Ako možno vidieť na Obr. 34., normalizovaná distribúcia REE prvkov má trend distribúcie REE v peridotitu.

Vulkanického pôvodu sú i vzorky PE-1 a PE-2 z Peru. PE-1 je zaujímavá neobvykle vysokou koncentráciou U 24,92 ppm (LA ICP-MS) až 28 ppm (ICP-MS). Tak vysoké koncentrácie sú časté iba u opálov z USA (Amelin a Back, 2006). Vzorka PE-1 sa vyznačuje i vysokými koncentraciami Cu a Mn, preto možno predpokladať pôvod vzorky z ložiska typu porfyry copper. Na Obr. 33. a 34. sú grafy znázorňujúce obsah REE normalizovaných na chondrit. Na základe týchto kriviek nie je možná interpretácia, keďže krivky nemajú rovnaký trend.

Na Obr. 33. a 34. má vzorka ME-1 negatívnu Eu anomáliu typickú pre vulkanické opály a charakteristické ochudobnenie o HREE v porovnaní s LREE.

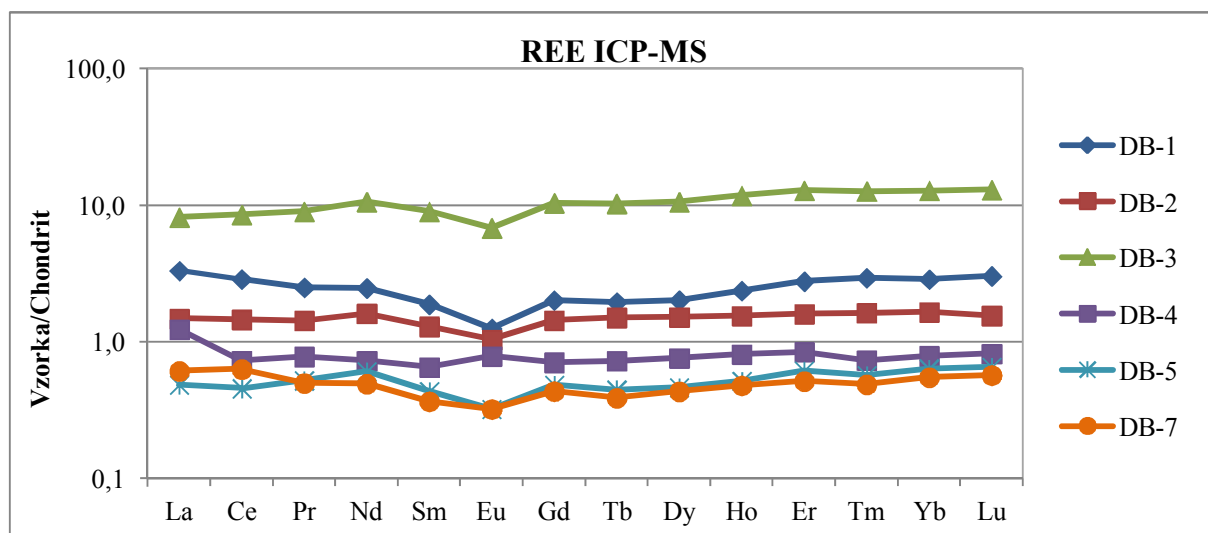
Vulkanický opál OR-1 je ochudobnený o väčšinu prvkov. Má najnižšie koncentrácie stopových prvkov, vid' Tab. 6b. a 7e., z pomedzi všetkých analyzovaných vzoriek. Na Obr. 33. a 34. sú krivky REE normalizovaných na chondrit, ktoré sa však nezodujú z výsledkami predchádzajúcej práce (Gaillou et al., 2008 a) uvedenými na Obr. 36.. Vysoké koncentrácie U vo vzorke, typické pre opály z USA (Amelin a Back, 2006), neboli zistené.

Na Obr. 31. vidieť značne rozdielny priebeh kriviek pre jednotlivé opály z ložiska Dubník. Distribúcia REE prvkov v týchto vzorkách je značne heterogénna. Vzorka DB-3, hyalit, s plochým tvarom krivky je v porovnaní so vzorkami z tohto ložiska značne obohatená o REE prvky. Nízke koncentrácie REE vzoriek DB-1 a DB-6 spôsobujú zúbkovitý tvar kriviek. Vzorka DB-5 vykazuje primitívne zloženie.



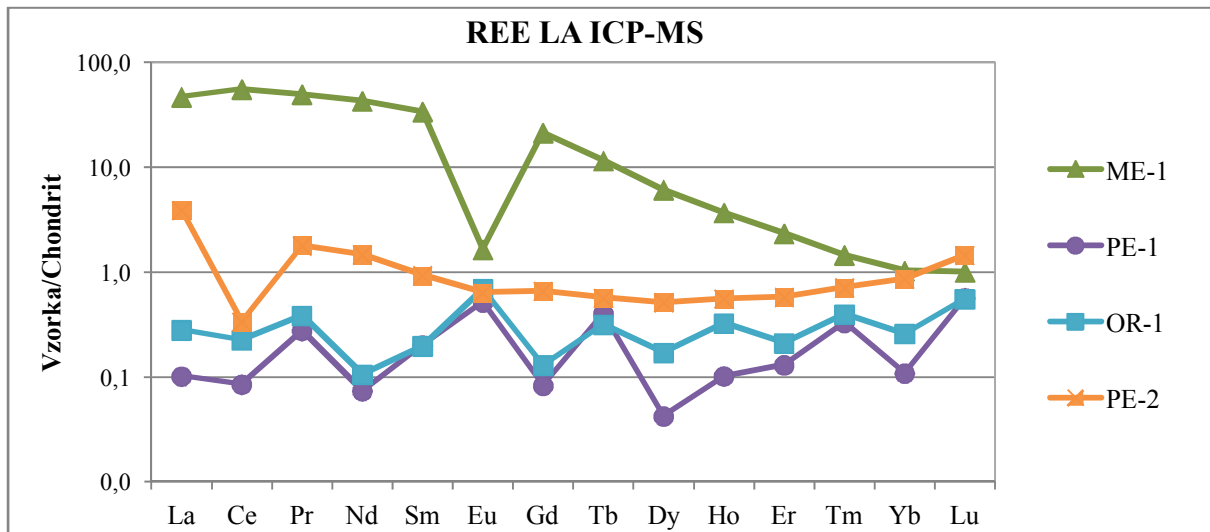
Obr. 31. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek DB-1 až DB-6 analyzovaných LA ICP-MS.

Krivky distribúcie REE prvkov podľa Obr. 32. naznačujú väčšiu presnosť merania. Ak výsledky na Obr. 32. porovnávam s Obr. 35., ktorý je výsledkom analýzy Gaillou et al. (2008 a), môžem zhodnotiť tieto výsledky ako takmer identické. Zhodujú sa v plochom tvare kriviek a malých Eu anomáliách. Plochý tvar krivky naznačuje vznik v prostredí horniny, ktorá vznikla z primitívnej magmy. Obohatenie vzorku DB-3 o REE môže byť spôsobené počas iniciálnej fázy kryštalizácie.



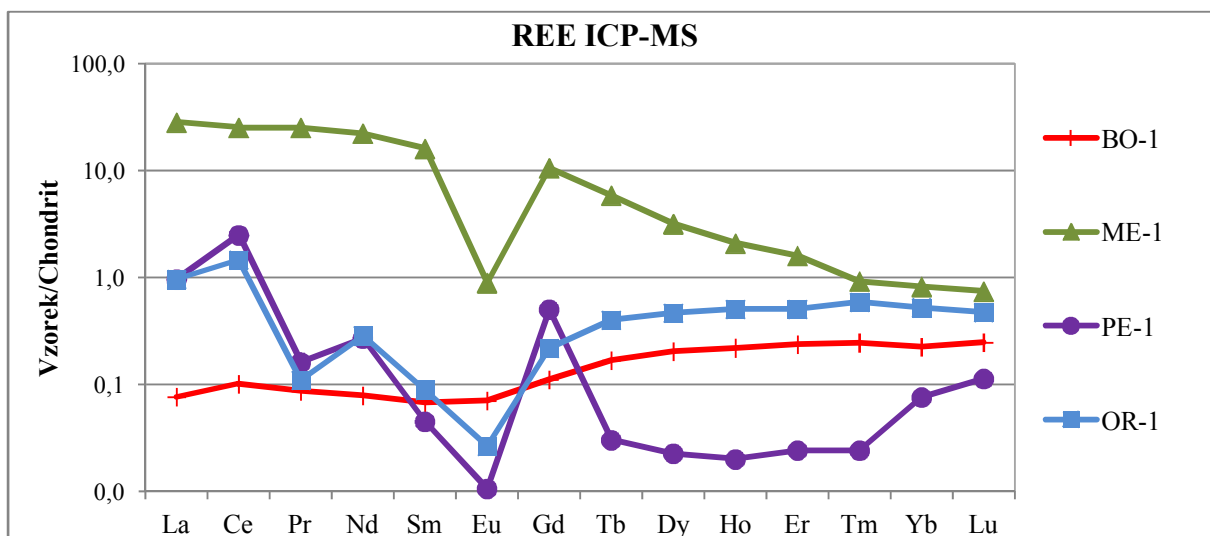
Obr. 32. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek DB-1 až DB-7 analyzovaných ICP-MS.

Na Obr. 33. možno vidieť porovnanie kriviek distribúcie REE prvkov opálov, ktoré vznikli vo vulkanickom prostredí. Krivky pre tieto opály nie sú identické a nevykazujú pravidelný trend. Mali by sa vyznačovať negatívnymi Eu anomáliami, čo však platí len pre vzorku ME-1. Podľa Obr. 37. by okrem tejto anomálie mala mať i negatívnu Ce anomáliu, čo sa však nepotvrdilo. Vzorky sú PE-1 a OR-1 značne heterogénne v zložení REE.

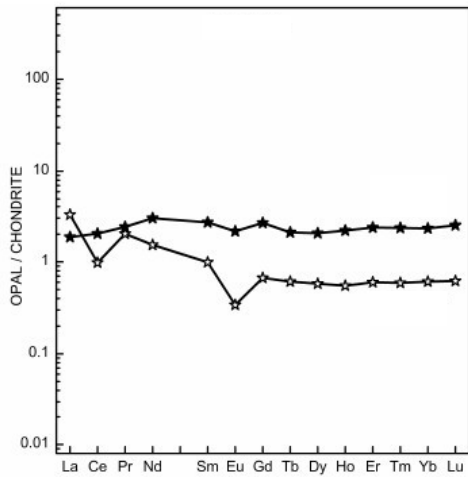


Obr. 33. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek z vulkanického prostredia analyzovaných LA ICP-MS.

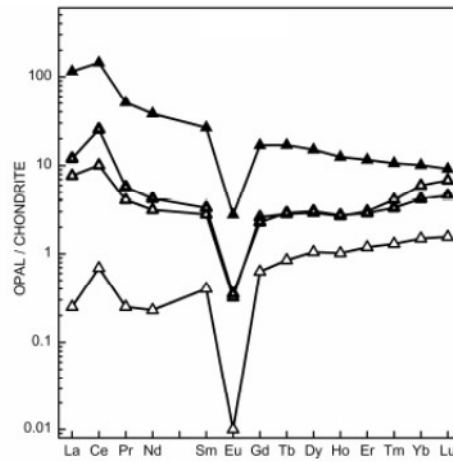
Na tomto grafe je uvedená i krivka REE pre vzorku BO-1. BO-1 je celkovo ochudobnená o REE a má primitívne chondritické zloženie. Krivka pre ME-1 má rovnaký trend na Obr. 33. a 34., naznačuje ochudobnenie HREE v porovnaní s LREE. Negatívne Eu anomálie vzoriek, typické pre vzorky z vulkanického prostredia, sú v grafe jasne viditeľné u vzoriek PE-1 a OR-1. Odlišujú sa však v obsahoch HREE, ktoré sú vo vzorku PE-1 veľmi nízke.



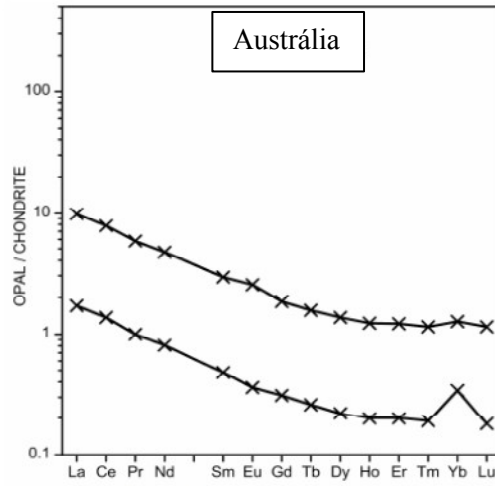
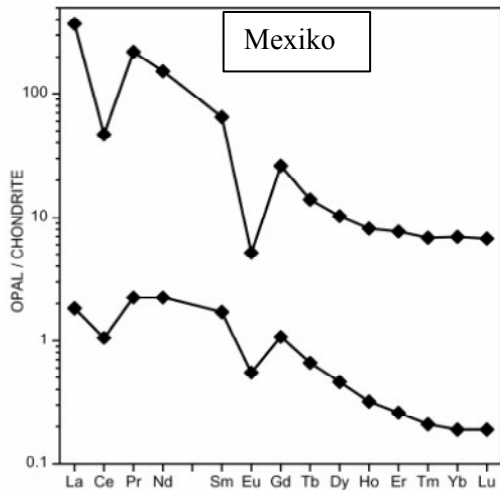
Obr. 34. Chondritom normalizované krivky REE vzoriek z vulkanického prostredia analyzovaných ICP-MS.



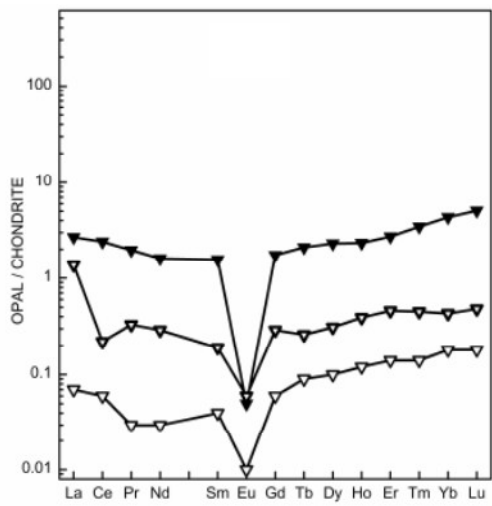
Obr. 35. Chondritom normalizovaná REE distribúcia opálov zo Slovenska; zdroj: Gaillou et al., 2008 a); upravila N.Čimová.



Obr. 36. Chondritom normalizovaná REE distribúcia opálov z Etiópie; zdroj: Gaillou et al., 2008 a); upravila N.Čimová.



Obr. 37. a 38. Porovnanie REE distribučných kriviek vulkanických opálov z Mexika a sedimentárnych opálov z Austrálie; zdroj: Gaillou et al. (2008 a).



Obr. 39. Krivka chondritom normalizovanej distribúcie REE opálov z Oregonu; zdroj: Gaillou et al. (2008 a); upravila N.Čimová.

## 5.7 Proveniencia opálov

Stopové prvky sú dôležité z hľadiska určovania proveniencie. Ca sa uvádza ako jediný prvok vhodný pre určovanie geografického pôvodu opálov (Gaillou et al., 2008 a; Caucia et al., 2013). Pomocou koncentrácií Ca sú ľahko určiteľné opály z Etiópie. Koncentrácia Ca, ktoré je podľa Gaillou et al. (2008 a) najvyššia v opáloch z Etiópie (1 000 až 10 000 ppm), má vo vzorke ET-1 hodnotu 7 936 ppm. Táto hodnota je najvyššia z pomedzi všetkých opálov tejto práce, vid' Tab. 5. Porovnaním koncentrácií Ca vzoriek CP-1, CP-2, DB-1 až DB-7, ME-1 tejto práce s výsledkami práce Gaillou et al. (2008 a) som zistila pomerne veľké rozdiely.

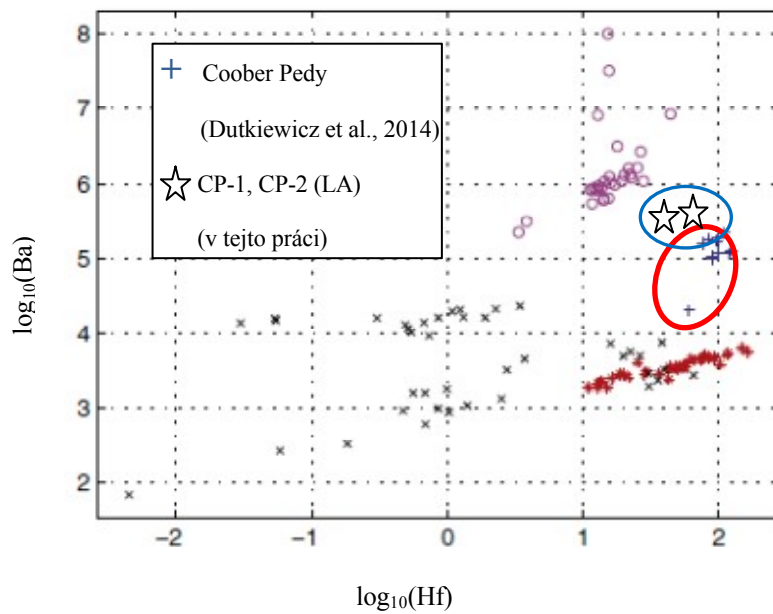
Okrem určenia geografického pôvodu vzorky ET-1 pomocou Ca, môžu byť vzorky z Etiópie determinované koncentraciami Nb, Rb, Ce a Ti. Stanovené koncentrácie týchto prvkov boli niekoľkonásobne vyššie v porovnaní s ostatnými vzorkami. Nízke koncentrácie Ce sú typické pre opály, ktoré vznikli v prostredí, kde nedošlo k zvetrávaniu hornín. Vzorka ET-1 však v zvetranom prostredí vznikla a o Ca sa obohatila počas tohto procesu.

Vzorka zeleno-bieleho opálu BO-1 z Bohouškovíc je zaujímavá nielen prostredím jej vzniku, ale i koncentraciami prvkov. Vzorky z tejto oblasti môžu byť rozlíšiteľné pomocou koncentrácií Mg, Ni, Cr a Co. ICP-MS boli stanovené koncentrácie Mg 10 923 ppm, Cr 22,1 ppm, Co 1,18 ppm a Ni až 533 ppm, ktoré boli najvyššie z pomedzi všetkých analyzovaných vzoriek. Pomocou Ni je možné stanoviť prazopály z Tanzánie, ktoré dosahujú koncentrácie Ni v tisíckach ppm (Shigley et al. 2009) a opály z Talianska s koncentraciami niekoľko desiatok ppm (Caucia et al., 2012).

Ďalšie opály, ktoré je možné determinovať pomocou stopových prvkov, sú opály z Austrálie. Podľa Dutkiewicz et al. (2014) sú určujúce koncentrácie Zr, Hf, Gd a Ba, na základe ktorých sa dajú rozlíšiť nielen austrálske opály, ale i opály z jednotlivých oblastí Veľkej artézskej panvy. V tejto práci som analyzovala vzorky iba z Coober Pedy a výsledky som následne porovnala so spomínanou prácou, vid' Obr. 40. Z korelácie Hf-Ba na Obr. 40. je zrejma zhoda pre výsledky, preto kombináciu týchto prvkov považujem za vhodnú pre určovanie opálov z Coober Pedy.

K určovaniu proveniencie opálov je nutná kombinácia analytických metód a rôznych prvkov typických pre danú lokalitu napr. koncentrácie  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , Ba, Zr, REE.





Obr. 40. Zlogaritmovaná distribúcia prvkov Hf a Ba determinujúce ložisko Coober Pedy; zdroj: Dutkiewicz et al. (2014); upravila N.Čimová.

## 5.8 Vzťah medzi geochémiou opálov a ich farbou

Indikátorom geografického pôvodu opálom býva obvykle i farba. Tá je podmienená prítomnosťou inklúzií o veľkosti niekoľko  $\mu\text{m}$  až  $\text{nm}$  (Fritsch et al., 2004) a koncentráciou určitých stopových prvkov, najmä Fe a Cu. Pre moju prácu boli použité väčšinou bielo až krémovo sfarbené opály, preto nie je možné rozsiahlejšie sa zaoberať vplyvom stopových prvkov na farbu opálov.

Vzorka BO-1 bola bielozelenej farby. Zelené sfarbenie býva podmienené prítomnosťou Ni, čo sa i v tomto prípade preukázalo. Koncentrácia Ni vzorku BO-1 (532,80 ppm) bola najvyššia z pomedzi všetkých vzoriek. Ni taktiež spôsobuje zelené sfarbenie prazopálov z Tanzánie. Ni preto môže byť zaradený medzi prvky, ktoré sa podieľajú na sfarbení opálov.

Mach (1996) uvádza, že bezfarebný hyalit postráda Fe, Cr, Ni, Mn, ktoré by mohli spôsobiť zmenu farby a priehľadnosti. Pri skúmaní prvkových koncentrácií týchto prvkov vo vzorke hyalitu DB-3 však toto tvrdenie musím vylúčiť. Vzorka obsahovala koncentrácie podobné iným odrodám opálov a ich hodnoty neboli zanedbateľné.

Taktiež Caucia et al. (2013) tvrdí, že Fe, Cr, V, Co, Cu, Ni postrádajú biele opály. Ako príklad uvádzam biele opály z Dubníka, ktoré určité koncentrácie týchto prvkov obsahujú. Nie je však definovaná hranica koncentrácií potrebná pre sfarbenie opálov. V budúcnosti by bolo preto vhodné vymedziť minimálne hodnoty Fe, Cr, V, Co, Cu, Ni, ktoré sa podieľajú na sfarbení.

Známe modré opály z Peru obsahujú minerálne inklúzie chryzokolu alebo iného minerálu obsahujúceho Cu, ktoré mu dávajú túto atypickú farbu. Pre potreby mojej práce neboli inklúzie vo vzorkách stanovené a prítomnosť inklúzií nebola overená. Vzorka PE-1 obsahovala 1 687,30 ppm (ICP-MS) a 1 053,14 až 1 659,91 ppm (LA ICP-MS) Cu, vzorka PE-2 dokonca 12 436 až 17 844 ppm (LA ICP-MS). Boli to najvyššie namerané koncentrácie Cu. Modrá farba však u tohto drahého opálu bola pozorovaná len nepatrne. Namerané koncentrácie sú pravdepodobne nižšie ako je potrebné pre modré sfarbenie alebo vzorka postráda minerálne inklúzie. Inklúzie chryzokolu sú vo vzorke pravdepodobne prítomné, čo preukazuje zvýšená koncentrácia Cu a Al. Na základe tohto príkladu sa možno domnievať, že farba opálov je podmienená minerálnymi inklúziami.

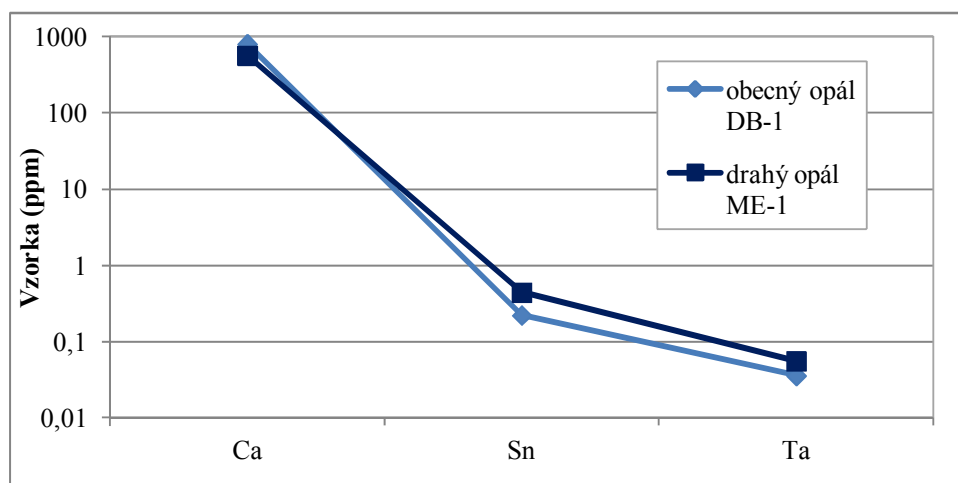
Ružová farba opálov z Peru a Mexika bola potvrdená prítomnosťou minerálnych inklúzií palygorskitu (Fritsch et al., 2004). Oblasť Santa Rosa, odkiaľ pochádza ružový opál PE-2, sa nachádza medzi týmito oblasťami. Vzorka PE-2 taktiež obsahovala vyššie koncentrácie Mg a Al, hlavných prvkov palygorskitu. Možno preto predpokladať prítomnosť palygorskitu vo vzorke a jeho vplyv na ružové sfarbenie opálu.

## 5.9 Geochemia obecných a drahých opálov

McOrist a Smallwood (1997) porovnávaním prvkových koncentrácií nepreukázal rozdiel v chemizme obecných a drahých opálov. V tejto štúdií boli zistené nižšie koncentrácie stopových prvkov niektorých drahých opálov v porovnaní s obecnými, avšak nemožno všeobecne charakterizovať drahé opály za ochudobnené. Porovnávaním výsledkov laserovej ablácie v Tab. 7a. a 7b. vzoriek drahých opálov napr. DB-5, DB-6 a obecných opálov napr. DB-1, DB-2 zistíme, že prvkové koncentrácie niektorých prvkov napr. Mg, Rb, Cs, Ba sú vyššie u drahých opálov DB-5, DB-6. Je dôležité poznamenať, že tieto vzorky sú veľmi heterogénne, čo sa týka prvkových koncentrácií. Výsledky, ktoré vznikli LA ICP-MS a ICP-MS, sa značne rôznia. Porovnávaním výsledkov ICP-MS v Tab. 6a. a 6b. týchto vzoriek, vidíme obohatenie napr. Al, Mn, Fe, Ni u obecných opálov DB-1, DB-2.

Gaillou et al. (2008 a) tvrdí, že krivka distribúcie REE normalizovaná na chondrit má u drahých opálov rovný priebeh bez významných Eu a Ce anomálií. Ak sa pozrieme na výsledky na Obr. 29. a 30. spomínaných vzoriek drahých opálov CP-1 a CP-2, vidíme, že táto teória sa v tomto prípade nepotvrdila.

Podľa Dutkiewicz et al. (2014) je možné rozlíšiť drahý a obecný opál na základe koncentrácií Ca, Ta, Bi, Sn. Drahý opál podľa tohto rozdelenia má niekoľko násobne nižšie koncentrácie týchto prvkov v porovnaní s obecným opálom. Ak by som však porovnávala napr. vulkanický obecný opál DB-1 a vulkanický drahý opál ME-1 a ich koncentrácie Ca, Sn a Ta, táto teória by bola neplatná. Ako možno vidieť na Obr. 41., koncentrácie Ca, Sn a Ta týchto vzoriek sú podobné, nie je medzi nimi rozsiahlejší rozdiel ako bolo spomínané.



Obr. 41. Koncentrácie vybraných prvkov obecného a drahého opálu stanovené LA ICP-MS v logaritmickom merítke.

Podľa môjho názoru, rozdiel medzi obecnými a drahými opálmi spočíva najmä v usporiadaní a veľkosti silica sfér. Vnútorne usporiadanie nemá vplyv na obsah stopových prvkov.

## 6 ZÁVER

Táto práca je prvou štúdiou, ktorá sa zaoberá analýzou opálov pochádzajúcich z rozličných geografických a geologických oblastí pomocou LA ICP-MS a zároveň ICP-MS.

Hlavné prvky boli stanovené silikátovou analýzou. Najväčšie rozdiely boli stanovené pre koncentrácie  $\text{SiO}_2$  (77,2 – 92,12 hm %) a hodnoty LOI (6,86 – 20,52 hm %).

Koncentrácie stopových prvkov opálov boli skúmané pomocou LA ICP-MS. Hlavnými prímiesami opálov sú Mg (< DL – 48 222 ppm), Al (< DL – 2 680 ppm), Ba (< DL – 355 ppm), Mn (< DL – 810 ppm). Významné koncentrácie v opáloch dosahoval Zr (< DL – 239 ppm), Sr (0,153 – 387 ppm), Rb (0,032 – 164 ppm). LA ICP-MS boli získané veľmi heterogénne hodnoty koncentrácií pre jednotlivé vzorky a pre každú vzorku sú charakteristické rozdielne hlavné prímiesi.

Koncentrácie hlavných prímiesi analyzovaných ICP-MS sú : Al (79 – 18 026 ppm), Mg (6 – 10 923 ppm), Fe (34 – 1 887 ppm), Ni (< DL – 533 ppm). Koncentrácie (< 500 ppm) dosahoval Ti (3,38 – 389,6 ppm), Ba (< 0,25 – 337,9 ppm), Zr (0,10 – 295 ppm). Hodnoty značne varírujú. Hlavné prímiesi opálov sú podmienené procesom formácie a prostredím vzniku.

Analýza z roztoku ICP-MS poskytla presnejšie výsledky koncentrácií stopových prvkov. LA však umožnila skúmať homogenitu opálov a poskytla možnosť väčšieho počtu analýz potrebných pre interpretáciu.

V tejto práci boli opísané niektoré charakteristiky opálov. Opály z Dubníka boli najmenej homogénne z pomedzi všetkých vzoriek. Napriek tomu, že vzorky DB-1 až DB-7 pochádzajú z rovnakej geologickej a geografickej oblasti, značne sa odlišujú v prvkových koncentráciách. Vzorky z Coober Pedy CP-1 a CP-2 boli najviac homogénne a výsledky tejto práce korelovali s výsledkami predchádzajúcich prác. Ukázalo sa, že prvkové zloženie týchto opálov kopíruje chemizmus hostiteľskej horniny (pieskovce, ílovce). Preukázalo sa, že sedimentárne opály z tejto oblasti možno identifikovať na základe obsahu Ba, Hf, Sr a Zr. Vzorka z Etiópie ET-1, ktorá pochádza zo zvetraného ignimbritu, vykazovala koncentrácie stopových prvkov typických pre sedimentárne opály i vulkanické opály. Mala najvyššie koncentrácie Al, Ti, Zr a Rb. Vzorka z Bohouškovíc BO-1 je jedinečná prostredím a spôsobom vzniku. Vznikla v metamorfovaných horninách, zvetrávaním serpentinitu. Vyznačovala sa vysokými koncentraciami Cr a Ni, koncentraciami netypickými pre iné opály. Opály z Peru PE-1 a PE-2 sa taktiež vyznačovali atypickou kombináciou prvkov s vysokými koncentraciami. Mali najvyššie hodnoty Mg a U (až 28 ppm), vzorka PE-1 i Cu a vzorka PE-2 Mn. Opál z Mexika ME-1 vykazoval typickú negatívnu Eu anomáliu, charakteristickú pre vulkanické opály. Bol v porovnaní s ostatnými vzorkami obohatený o  $\Sigma\text{LREE}$ , Fe, Mn, Zn. Vzorka OR-1 neobsahovala významnejšie koncentrácie prvkov.

Výsledky tejto práce poukázali na vzťah medzi hostiteľskou horninou a chemizmom opálov. Opály, ktoré vznikajú v sedimentárnom prostredí, majú zloženie viac podobné zloženiu hostiteľskej horniny.

Nebolo možné definovať stopové prvky charakterizujúce provenienciu opálov. Pre určenie pôvodu je potrebná kombinácia viacerých analytických metód a stopových prvkov.

Na základe ružového opálu PE-2 a modrého opálu PE-1 sa ukázalo, že farba opálov je podmienená pravdepodobne minerálnymi inklúziami a stopovými prvkami.

Výsledky poukázali, že neexistuje rozdiel medzi obsahom stopových prvkov a odrodou opálu. Obecné a drahé opály nebolo možné rozlíšiť na základe prvkových koncentrácií.

Stále zostáva mnoho nezodpovedaných otázok týkajúcich sa fyzikálnych a chemických vlastností, vnútornej štruktúry a procesov formácie opálov. Podľa môjho názoru je nutné realizovať výskumy na rozličných odrodách a typoch t.j. sedimentárnych, vulkanických, metamorfovaných opáloch zároveň. Čiastkové štúdie neposkytujú komplexnejší pohľad na niektoré stránky tejto problematiky. Dôležitú úlohu tu zohrávajú analytické metódy. S ich vývojom je pravdepodobné, že dôjde i k objasneniu doposiaľ nevysvetlených problémov. Pre komplexnejšie štúdium opálov by bolo potrebné v budúcnosti vykonávať štúdie, ktoré zahrňujú analýzy opálov pomocou niekoľkých analytických techník zároveň napr. ICP-MS, LA ICP-MS, Ramanovej spektrometrie a TEM. Z väčšieho množstva takto získaných dát by sa získali údaje, ktoré by mohli odhaliť širšie súvislosti a vzťahy v geochemii opálov.

## 7 LITERATÚRA

Amelin Y., Back M., 2006. Opal as U–Pb geochronometer: Search for a standard. *Chemical Geology*, 232: 67-86.

Bayliss P., Males P.A., 1965. The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia. *Mineralogical Magazine*, 35(270): 429-431.

Bohatý M., 1996. Opál. *Minerál*. 4(4): 227-235.

Brown A.S., Ray P.S., Thomas P.S., Guerbois J.P., 2002. Thermal characteristics of Australian sedimentary opals. *J. Therm. Anal. Cal.*, 68: 31-36.

Caucia F., Marinoni L., Bordoni V., Ghisoli Ch., Adamo I., 2012. Physical and chemical properties of some Italian opals. *Periodico di Mineralogia*, 81(1): 93-106.

Caucia F., Marinoni L., Leone A., Adamo I., 2013. Investigation on the gemological, physical and compositional properties of some opals from Slovakia ("Hungarian" opals). *Periodico di Mineralogia*, 82(2): 251-261.

Clarke J., 2003. The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith. *Earth-Science Reviews*, 60: 175-194.

Coenraads R.R., Zenil A.R., 2006. Leopard opal: Play-of-color opal in vesicular basalt from Zimapan, Hidalgo State, Mexico. *Gems & Gemology*, 42(4): 236-246.

a Černý P., 1996. Opály na Příbramsku. *Minerál*. 4(4): 227-235.

b Černý P., 1996. Opály ze Starého Smolivce. *Minerál*. 4(4): 238.

Dana J.D., Dana E.S., Frondel C., 1962. *The system of mineralogy, Vol.3: Silica minerals*. John Wiley & Sons, 334 str.

Divinec L., Kotulák P., 1990. Metalogenetický model Slanských vrchov. *Miner. Slov.*, 22(3): 213-218.

Dowell K.M., Mavrogenes J.A., McPhail D.C., Chappell J., 2003. Fantastic Australian opals. In: Roach I.C. (ed) *Advances in Regolith*. CRC LEME, 100-103.

Dutkiewicz A., Landgrebe T.C.W., Rey P.F., 2014. Origin of silica and fingerprinting of Australian sedimentary opal. *Gondwana Research*.

Fritsch E., Gaillou E., Ostroumov M., Rondeau B., Devouard B., Barreau A., 2004. Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. *Eur. J. Mineral*, 16: 743-752.

Fritsch E., Gaillou E., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Ostroumov M., 2006. The nanostructure of fire opal. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 3957-3960.

a Gaillou E., Delaunay A., Rondeau B., Bouhnik-le-Coz M., Fritsch E., Cornen G., Monnier Ch., 2008. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, 34(1-2): 113-126.

b Gaillou E., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Rondeau B., Post J., Barreau A., Ostroumov M., 2008. Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure. *American Mineralogist*, 93: 1865-1873.

Graetsch H., Gies H., Topalović I., 1994. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys Chem Minerals*, 21: 166-175.

Graetsch H., Ibel K., 1997. Small angle neutron scattering by opals. *Phys Chem Minerals*, 24: 102-108.

Gregor M., 2009. Mineralogická klasifikácia amorfného až mikrokryštalického SiO<sub>2</sub> s príkladmi zo Západných Karpát. *Acta. Rer. Natur. Mus. Nat. Slov.*, 55: 3-17.

Harman M., Chovanec V., 1981. Mikrotextúry dubníckych opálov a ich vzťah k opalizácii. *Mineralia Slovaca*, 13(3): 193-209.

Hatipoğlu M., 2009. Moganite and quartz inclusions in the nano-structured Anatolian fire opals from Turkey. *Journal of African Earth Sciences*. 54: 1-21.

Hatipoğlu M., 2010. The nano-grain sizes of the opaline matrix components in Anatolian fire opals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 356: 1408-1415.

Hogan L., Berry P., 2000. Mining and regional Australia: some implication of long distance communiting. In: Wright A. (ed) *Australian Commodities*. ABARE, 7(4): 648-660.

Horton D., 2002. Australian sedimentary opal – why is Australia unique? *Australian Gemmologist*, 21(8): 278-294.

Hosaka M., 1990. Hydrothermal growth of gem stones and their characterization. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 21: 71-96.

a Houzar S., 1996. Hyalit z okolí Moravských Budějovic. *Minerál*, 4(4): 240-241.

b Houzar S., 1996. O některých méně známých nálezistích opálů na západní Moravě. *Minerál*, 4(4): 247-249.

- [http://crystal.usgs.gov/geochemical\\_reference\\_standards/pdfs/basaltbcr2.pdf](http://crystal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/pdfs/basaltbcr2.pdf), 2.8.2014
- [http://didgeo.geovzdelavanie.sk/exkurzie/lokality\\_pdf/dubnik.pdf](http://didgeo.geovzdelavanie.sk/exkurzie/lokality_pdf/dubnik.pdf), 26.2.2013
- [http://holcapek.upce.cz/teaching/03\\_HmotnostniAnalyzatory.pdf](http://holcapek.upce.cz/teaching/03_HmotnostniAnalyzatory.pdf), 20.5.2014
- <http://mapserver.geology.sk/gm50js/>, 30.7.2014
- [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_4\\_5\\_lumin/kap\\_4\\_5\\_lumin.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_4_5_lumin/kap_4_5_lumin.htm), 19.5.2014
- <http://www.molsci.csiro.au/mainpics7ph09htm>, 3, 23.6.2014
- <http://www.opalovebane.eu/charakteristika-lokality/geol-loz.-pomery/>, 26.2.2013
- [http://www.pir.sa.gov.au/minerals/geological\\_survey\\_of\\_sa/commodities/opal](http://www.pir.sa.gov.au/minerals/geological_survey_of_sa/commodities/opal), 30.7.2014
- [http://www.resourcesandenergy.nsw.gov.au/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0003/238179/Opal.pdf](http://www.resourcesandenergy.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0003/238179/Opal.pdf), 7.5.2014
- <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>, 20.5.2014
- <http://www.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>, 3.6.2013
- [http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/TEM\\_SEM.pdf](http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/TEM_SEM.pdf), 19.5.2014
- Ilieva A., Mihailova B., Tsintsov Z., Petrov O., 2007. Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study. *American Geologist*, 92: 1325-1333.
- Karásek J., 1996. Opál z Nové Vsi u Oslavan. *Minerál*. 4(4): 243-247.
- Klouda P., 2003. *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, Ostrava, 132 str.
- Koivula J.I., Fryer C.W., 1984. Green opal from East Africa. *Gems & Gemology*, 20: 226-227.
- Koivula J.I., Fryer Ch., Keller P.C., 1983. Opal from Querétaro, Mexico: Occurrence and inclusions. *Gems & Gemology*, 19(2): 226-227.
- Kouřimský J., 1995. Opál. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze*, 3: 73-82.
- Landgrebe T.C.W., Merdith A., Dutkiewicz A., Müller R.D., 2013. Relationships between palaeogeography and opal occurrence in Australia: A data-mining approach. *Computers & Geosciences*, 56: 76-82.
- Magula R., Brehuv J., 2007. Pozostatky po baníckej činnosti v chotároch obcí Červenica a Zlatá Baňa v Slanských vrchoch. *Acta Montanistica Slovaca*, 12(3): 205-208.



- Mach Z., 1996. Hyalit z Valče. *Minerál*, 4(4): 114.
- McOrist G.D., Smallwood A., 1995. Trace elements in coloured opals using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nuc. Chem.*, 198(2): 499-510.
- McOrist G.D., Smallwood A., 1997. Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 223(1-2): 9-15.
- McOrist G.D., Smallwood A., Fardy J.J., 1994. Trace elements in australian opals using neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 185(2): 293-303.
- Middlemost E.A.K., 1997. *Magmas, rocks and planetary development: a survey of magma/igneous rock systems*. Harlow, Longman, 299 str.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004. Využití hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem. Listy*, 98: 123-130.
- Neville B., Horton D., Cooper W., 2000. Opal. Mineral Information Leaflet No 16.
- Novák V., 1996. Jihočeské opály. *Minerál*. 4(4): 235-236.
- O'Donoghue M., 1981. Characterization of crystals with gem application. *Prog. Crystal Growth Charact.*, 3: 193-209.
- Ostrooumov M., 2007. A Raman, infrared and XRD analysis of the instability in volcanic opals from Mexico. *Spectrochimica Acta Part A*, 68: 1070-1076.
- Pearce J.G.N., Perkins W.T.W., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace elements data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, 21(1): 115-144.
- Petránek J., 2011. *Za tajemstvím kamenů. Příručka pro mladé sběratele hornin, minerálů a zkamenělin*. Grada Publishing, a. s., Česká geologická služba. Praha, 200 str.
- Pewkliang B., Pring A., Brugger J., 2004. Opalisation of fossil bone and wood: clues to the formation of precious opal. In: Roach I.C. (ed) *Advances in Regolith*. CRC LEME, str. 264-268.
- Raman C.V., Jayaraman A., 1953. The structure of opal and the origin of its iridescence. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-A*, 38: 101-108.
- Rau R.C., Amaral E.J., 1969. Electron microscopy of precious opal. *Metallography*, 2: 323-328.
- Rey P.F., 2013. Opalisation of the Great Artesian Basin (central Australia): an Australian story with a Martian twist. *Australian Journal of Earth Sciences*. 60(3): 291-314.

- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Renac Ch., 2004. Opals from slovakia ("Hungarian" opals): A re-assessment of the conditions of formation. *Eur. J. Mineral.*, 16: 789-799.
- Rondeau B., Fritsch E., Mazzero F., Gauthier J.P, Cenki-Tok B., Bekele E., Gaillou E., 2010. Play-of-color opal from Wegel Tena, Wollo Province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, 46(2): 90-105.
- Sanders J.V., 1968. Diffraction of Light by Opal. *Acta Cryst.*, 24: 427-434.
- Sanders J.V., 1975. Microstructure and crystallinity of gem opals. *American Mineralogist*, 60: 749-757.
- Semrád P., 2011. *The Story of European Precious Opal from Dubník*. Granit, Praha, 216 str.
- Senior B.R., 1998. Weather-profile-hosted precious opal deposits. *AGSO Journal of Australian geology & geophysics*. 17(4): 225-227.
- Senior B.R., Chadderton L.T., 2007. Natural gamma radioactivity and exploration for precious opal in Australia. *The Australian Gemmologist*, 23: 160-176.
- Shighley J.E., Brendan M.L., Renfiro N.D., 2009. Chrysoprase and prase opal from Haneti, Central Tanzania. *Gems & Gemology*, 45(4): 271-279.
- Simoni M., Caucia F., Adamo I., Galinetto P., 2010. New occurrence of fire opal from Bemia, Madagascar. *Gems & Gemology*, 46(2): 114-121.
- Smallwood A., Thomas P.S., Ray A.S., Šimon P., 2009. Application of a Fickian model of diffusion to the dehydration of graded specimens of a precious Australian sedimentary opal derived from Coober Pedy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97: 685-688.
- a Smallwood A.G., Thomas P.S., Ray A.S., 2008. Comparative analysis of sedimentary and volcanic precious opals from Australia. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 44(2): 17-22.
- b Smallwood A.G., Thomas P.S., Ray A.S., 2008. The thermophysical properties of australian opal. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 8: 557-560.
- Smith K.L., 1988. Opal from Opal Butte, Oregon. *Gems & Gemology*, 24(4): 229-238.
- Spencer R.J., Levinson A.A., Koivula J.I., 1992. Opal from Queretáro, Mexico: Fluid inclusion study. *Gems & Gemology*, 28(1): 28-34.
- Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O., 2005. Laser ablation and solution ICP-MS determination of REE in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.*, (29): 303-314.

Štarha P., Trávníček Z., 2011. *Termická analýza*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 64 str.

Thomas P.S., Šesták J., Heide K., Fueglein E., Šimon P., 2010. Thermal properties of Australian sedimentary opals and Czech moldavites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 99: 861-867.