

13. PRÍRODNÉ LÁTKY NA BÁZE AMORFNÉHO A MIKROKRYŠTALICKÉHO OXIDU KREMIČITÉHO

V prírode sa nachádza mnoho látok, ktoré sú identické s umelými látkami pripravovanými sól-gélovými metódami alebo sa im aspoň veľmi podobajú. Existuje niekoľko dôvodov, pre ktoré je dobré sa touto skupinou látok zaoberať. Je možno ich zhrnúť do nasledovných bodov:

1. Väčšina sól-gélových produktov je v prírodných podmienkach z termodynamického hľadiska nestabilná, v dôsledku čoho sa tieto látky takmer vždy premieňajú na iné. Charakteristickou premenou je zmena amorfných produktov na kryštalické. Premeny v prírodných podmienkach nie je možné vždy simulovať bežnými laboratórnymi experimentami. Je to najmä v prípadoch, keď je potrebné napodobniť premeny za experimentálne miernych podmienok, avšak počas nezvládnuteľne veľkých časových intervalov alebo v prípade, keď je potrebné napodobniť veľmi vysoké tlaky, ktoré v prírode spôsobujú premenu látok veľmi často. Preto vo všeobecnosti, prírodné materiály poskytujú dobrý dokumentačný materiál o priebehu takých premien, ktoré nie sú laboratórnymi experimentami zvládnuteľné.
2. Mnohé prírodné látky, ktoré z hľadiska spôsobu ich vzniku, by mohli byť považované za sól-gélové produkty, sa nepodarilo doteraz umelo pripraviť. Problém spočíva, podobne ako v prvom prípade, s nemožnosťou vytvorenia analogických experimentov v prírodných podmienkach.
3. Väčšina látok, ktoré majú rovnaké zloženie ako bežné sól-gélové produkty, nevzniká chemickou, ale biochemickou cestou.
4. Tieto látky majú relatívne veľký priemyselný význam. Tento význam je veľký napriek tomu, že spektrum aplikácií je neporovnateľne užšie ako u umelých sól-gélových látok.

Prírodné látky obsahujúce amorfné látky podobné sól-gélovým produktom sú reprezentované najmä látkami na báze kyseliny kremičitej. Súvisí to s veľkým rozšírením kremíka a kyslíka v zemskej kôre. Hmotnostné zastúpenie kremíka je 27,72 hm. % a kyslíka 46,60 hm. %. Vysoký obsah kremíka je spôsobený vysokým zastúpením kremičitanov (silikátov), ktoré predstavujú približne 28 % všetkých známych minerálov. Kremík sa nachádza v zemskej kôre najmä v oxide kremičitom, predovšetkým kremeni, a v alumosilikátoch. V geologickom prostredí amorfné oxidy Si predstavujú veľmi malý podiel zo všetkých zlúčenín kremíka, najmä kremičitanov. Kremičitany zahrňujú 1100-1200 minerálov a oxidy Si len 8 (566 oxidov). Medzi silikátmi je niekoľko amorfných minerálov, spomedzi oxidov Si je v prírode známy len jediný amorfný minerál - opál. Jeho hmotnostné zastúpenie je v porovnaní z kryštalickými fázami obsahujúcimi Si zanedbateľné.

V geologickom prostredí vystupujú amorfné SiO_2 -fázy v podobe minerálov a hornín. Skupinu minerálov reprezentuje opál a horniny sú zastúpené skupinou silicitov. Z hľadiska spôsobu vzniku možno amorfné SiO_2 -fázy rozdeliť na dve hlavné skupiny. Prvú skupinu tvoria minerály a horniny vzniknuté chemickou cestou a druhá skupina je tvorená horninami tvorenými biologickou činnosťou. Tieto horniny, napr. diatomit vznikli ako produkt činnosti živých organizmov.

13. 1. Amorfné a mikrokryštalické prírodné SiO_2 - látky

Opál $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Napriek tomu, že prírodné látky na báze hydratovaného oxidu kremičitého sú reprezentované iba jediným minerálom - opálom, nie je to typický minerál, ktorý je možné opísať sériou stabilných identifikačných fyzikálno-chemických parametrov.

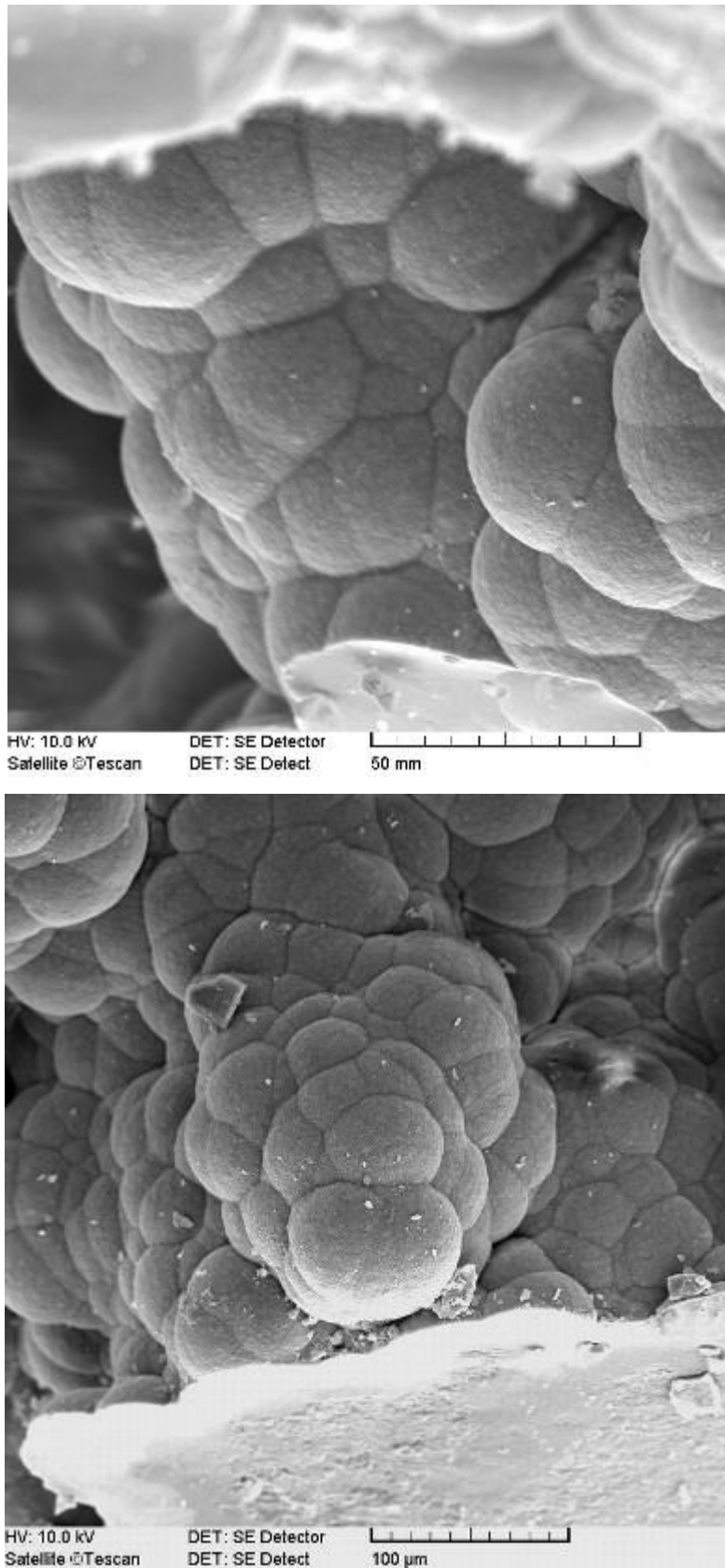
Minerál opál patrí v Strunzovom mineralogickom klasifikačnom systéme medzi oxidy a spolu s kremeňom, tridymitom, cristobalitom, coesitom, stišovitom, moganitom a melanoflogitom patrí do skupiny kremeňa. Na rozdiel od ostatných minerálov tejto skupiny, je opál amorfným minerálom. (V americkej literatúre je kremeň aj opál zaradený medzi tektosilikáty.) Z hľadiska sól-gelových metód je opál vytuhnutým gélom vodného roztoku kyseliny kremičitej. Na druhej strane je opál súčasťou kremitých schránok

organizmov napr. rozsievok (Diatomaceae) a biochemický vznik tohto minerálu je iný ako vznik umelých sál-gélových produktov.

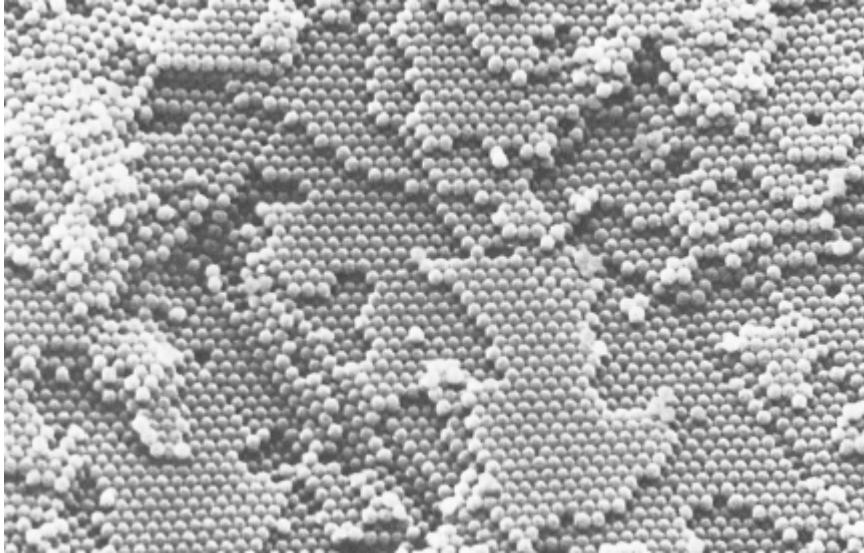
Obsah vody v opáloch kolíše v intervale od 1 do 27 hm. %, avšak najčastejšie medzi 3 - 10 hm. %. Pri zahriatí na 250 °C opál úplne stráca vodu. So zvyšovaním obsahu vody sa znižuje jeho merná hmotnosť, tvrdosť a index lomu. Obsah vody v opále možno kvantitatívne stanoviť termickou analýzou a kvalitatívne, napríklad zahriatím minerálu v skúmavke, v ktorej voda z kondenzuje na jej chladnejších miestach. V geologickom prostredí sa často vyskytujú spolu rôzne formy SiO₂, preto na kvalitatívne odlíšenie amorfného opálu od mikrokryštalických foriem kremeňa sa používa prášková röntgenová difrakčná analýza. Prítomnosť kryštalických foriem sa prejavuje difrakčnými maximami; prítomnosť opálu sa prejavuje zvýšením úrovne pozadia v oblasti 20 ° uhla 2Θ.

Štruktúra opálu

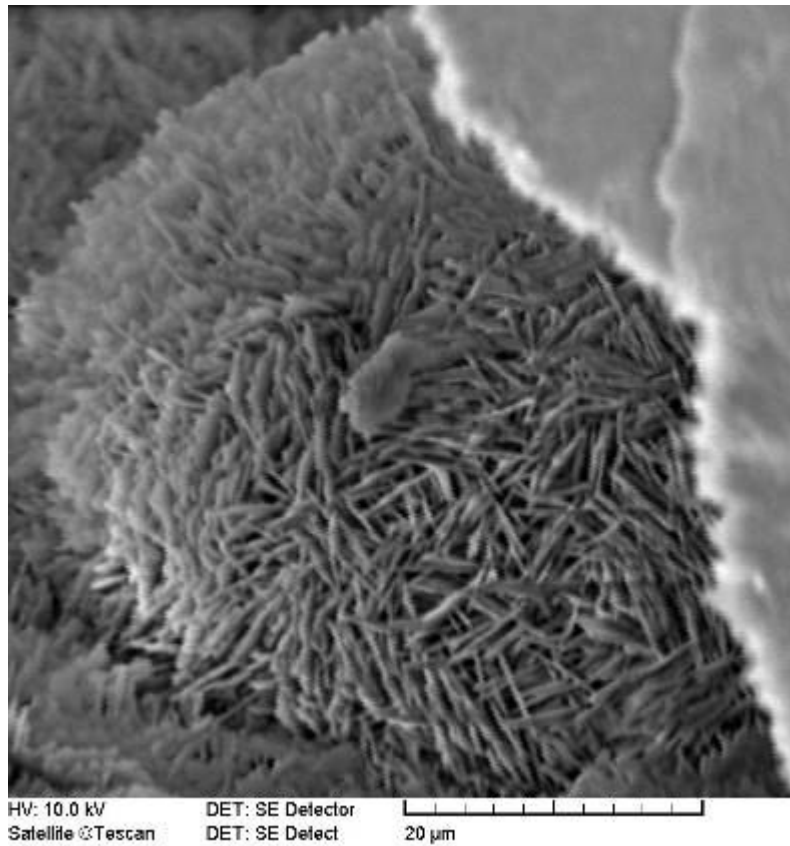
Napriek tomu, že opál je amorfným minerálom, jeho vnútorná štruktúra nesie niekedy podobné znaky pravidelností, ktoré sú obvyklé pre syntetické látky pripravované sál-gélovými metódami. Pravidelnosť vnútornej stavby opálov je veľmi rôzna. Na jednej strane ju môžu tvoriť guľovité častice hydratovaného oxidu kremičitého s rôznou veľkosťou a s vysokým stupňom neusporiadanosti (obr. 13. 1., 13. 1.) a na druhej strane ju môžu tvoriť guľovité častice rovnakých rozmerov v dokonalom hexagonálnom usporiadaní (obr. 13. 2.). Spravidla platí, že drahé opály sa vyznačujú usporiadanejšou štruktúrou, avšak aj iné variety opálu môžu obsahovať domény s vysokým stupňom usporiadanosti (napr. opál mliečny - obr. 13. 2.). Veľkosť guľovitých častíc v opále je v rozmedzí 150 až 400 nm. Voľné priestory vytvárané chýbajúcimi časticami alebo priestormi medzi časticami sú zaplnené vodou alebo vzduchom. Opalescencia (= opalizácia) je taká vlastnosť drahého opálu, pri ktorej dochádza k zmene farieb opálu prostredníctvom interferencie bieleho svetla na rôzne orientovaných štruktúrnych doménach. Domény sú tvorené jednotnými časticami; rôzne domény však obsahujú rozmerovo odlišné častice. Poruchy v usporiadanosti častíc ovplyvňujú intenzitu farieb opálov.



Obr. 13. 1. Typická štruktúra opálu je tvorená sférickými prerastenými časticami rôznej veľkosti



Obr. 13. 2. Snímka bežného mliečneho opálu snímaná elektrónovým mikroskopom. Štruktúra je tvorená časticami s rozmerom 150 nm v hexagonálnom usporiadaní. Výskyt takýchto domén s vysokým stupňom usporiadanosti nie je v opáloch častý.



Obr. 13. 3. Vznik kryštalickej fázy v opále

Veľká časť častíc v opáloch môže byť značne poškodená. Pretože v geologickom prostredí sa opál postupne premieňa na mikrokryštalické formy kremeňa, mnohé štruktúry opálov môžu byť poškodené práve vznikom kryštalických fáz (obr. 13. 3.).

Variety opálov, výskyt a použitie

Opál je väčšinou pomerne tvrdý, krehký minerál s lastúrovitým lomom. Jeho tvrdosť je väčšinou 5,5 - 6,5 stupňa 10 - stupňovej Mohsovej stupnice tvrdosti, avšak pri zemitých a čerstvo vznikajúcich opáloch môže klesnúť tvrdosť až na stupeň 1. Najčastejšie sa vyskytuje v rôznych odtieňoch hnedej farby, ale v prírode sa vyskytujú aj bezfarebné, biele, žlté, oranžové, červené fialové, modré, zelené, sivé, či čierne opály. Väčší ekonomický význam majú len opály s opalizáciou, t. z. drahé opály.

Opál je v určitých oblastiach vulkanických pohorí častým minerálom. Najmä vo vulkanických pohoriach stredného Slovenska a v Slanských vrchoch na východnom Slovensku sú desiatky lokalít opálov rôznych farieb a variet. Opály často vyplňajú dutiny a pukliny v andezite alebo tufoch, drevné opály sú časté aj v suti. Takmer všetky slovenské opály majú hydrotermálny vznik. Opály tvoria niekoľko dôležitých variet:

Hyalit je bezfarebná vodovopriehľadná varieta opálu. Niekoľko centimetrové hroznovité a obličkovité agregáty hyalitu sú známe predovšetkým z oblasti Cerritos v Mexiku a z lokality Valeč v Doupovských horách v Česku. U nás sa hyalit nachádza najmä v pohorí Pohronský Inovec (Machulince, Žitavany atď.) a na Dubníku.

Gejzirit je varieta opálu, ktorá vzniká vyzrážaním z horúcich roztokov kyseliny kremičitej. Tvrdosť novovzniknutého gejziritu môže klesnúť až na stupeň 1 Mohsovej stupnice tvrdosti. Jeho najznámejšie výskyty sú na Islande v Yellowstonskom národnom parku v USA.

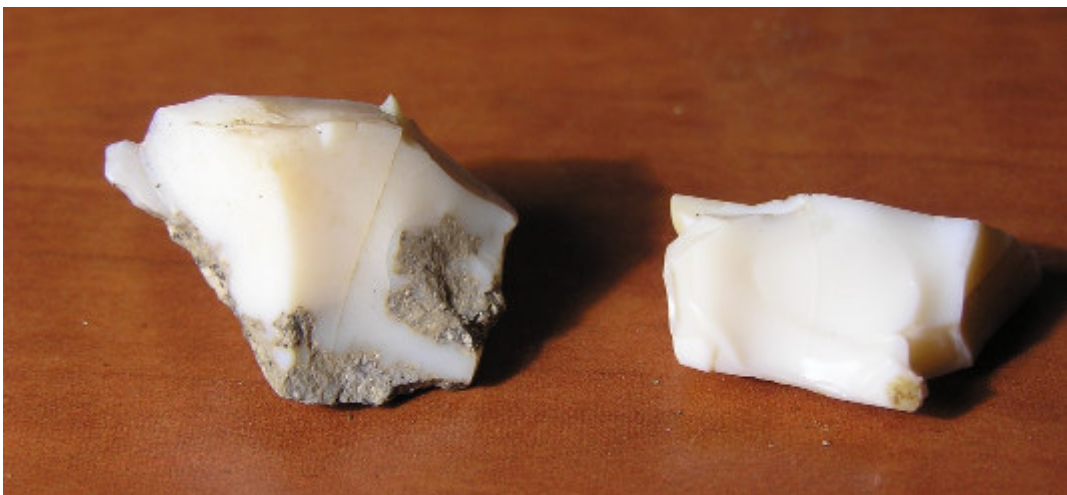
Drevný opál (obr. 13. 4.) vzniká impregnáciou dreva roztokom kyseliny kremičitej. Opál niekedy konzervuje aj iné organické zvyšky. Podstata konzervácie organických zvyškov bola diskutovaná v kapitole o kondenzácii kyseliny kremičitej. Vo vulkanických pohoriach najmä stredného Slovenska nie je výskyt drevných opálov žiadnou zvláštnosťou a na Slovensku je známych okolo 60 lokalít drevného opálu. Najznámejšia lokalita je Povrazník neďaleko Lúbietovej, kde sa nachádzajú aj celé opalizované kmene bielej, hnedej, či oranžovočervenej farby. Geologicky veľmi významnou lokalitou je Veľký Ďur v Levickom okrese, kde sa nachádzajú opalizované vetvičky aj korene stromov a kríkov

v pôvodnej stratigrafickej polohe. Tieto drevné opály sú najčastešie biele, hnedé alebo čierne. Opalizované kmene zo slovenských lokalít dosahujú dĺžku aj niekoľko metrov.

Opál voskový sa vyznačuje žltými až hnedými farbami a voskovým leskom. Na Slovensku je hojný v širšom okolí Žiaru nad Hronom a na viacerých miestach východného Slovenska.



Obr. 13. 4. Drevný opál



Obr. 13. 5. Opál mliečny

Významnou varietou je **opál ohnivý**. Opál ohnivý je priesvitný až takmer priehľadný, prevažne oranžových farieb. Niekedy aj opalizuje. Najznámejšou lokalitou na svete je lokalita Zimapan v Mexiku. Jeho výskyt v brúsiteľnom množstve je oveľa zriedkavejší ako pri drahom opále. Používa sa v klenotníctve.

Opál mliečny (obr. 13. 5.) je varieta mliečnobielej farby. Vyskytuje sa napríklad pri obci Strelníky na strednom Slovensku a najmä v Dubníku v Slanských vrchoch.

Opál mäsový je fialovočervený opál, niekedy s vrstvičkami, pripomínajúci mäso. Jeho historicky najznámejšou lokalitou v stredoeurópskom priestore sú Herľany v Slanských vrchoch.

Opál machový je varieta opálu prevažne svetlejších farieb, ktorá je prestúpená dendritmi oxidov a hydroxidov mangánu a železa. Táto varieta sa využíva pre svoj veľmi dekoratívny vzhľad v šperkárstve.

Hydrofán je opál, ktorý sa vyznačuje tým, že na vzduchu stráca vodu a postupne pôvodný, väčšinou priesvitný opál popuká, niekedy sa aj rozpadne. Po opätovnom namočení opálu do vody zakalený opál postupne hydratuje a zpriehľadnieva, prípadne môže začať aj opalizovať.

Opál obyčajný je rôznych farieb, najčastejšie hnedý, žltý alebo zelenkastý. Na Slovensku je veľké množstvo lokalít opálu, z ktorých najcharakteristickejšie a najznámejšie sú napríklad Mochovce, Lutila, Slaská, Jastrabá, Badín, Strelníky, Ponická Huta, Tri Vody, Hodkovce, Dargov atď. V zahraničí je množstvo lokalít opálov v Maďarsku, Českej republike, USA, Mexiku, Austrálii atď.

Na rozdiel od ostatných opálov sú drahé opály pomerne vzácne. Používajú sa takmer výlučne v klenotníctve. Najviac cenenými drahými opálmi sú čierne opály s červenou opalizáciou. Najhojnejšie sú biele drahé opály so zelenou alebo modrofialovou farbohrou. Ťažia sa napríklad zo sedimentov v Indonézii a väčšina sa vyváža do Japonska. Z ďalších krajín sú významnejšie náleziská drahých opálov v Mexiku, Hondurase, USA a Etiópii a najmä Austrálii. Najvýznamnejšou lokalitou drahého opálu v Európe je Dubník pri Červenici v Slanských vrchoch. Drahé opály pravdepodobne z tejto lokality sú známe už z rímskych čias. Ťažba na lokalite sa skončila v roku 1922 v dôsledku silnej konkurencie austrálskych opálov. V súčasnosti je jeho ťažba nerentabilná, napriek tomu, že ložisko nie je vyčistené. Najkrajší a najväčší drahokamový drahý opál z tejto lokality sa našiel v roku 1775 v koryte potoka a vážil 594 g (= 2970 karátov). Je známy pod menom Harlekýn a jeho súčasná cena preyšuje 0,5 milióna Eur. Vystavený je za pancierovým sklom v mineralogickej expozícii Naturhistorisches Museum vo Viedni.



Obr. 13. 6. Drahé opály zo Slanských vrchov

Mikrokryštalické odrody kremeňa

Hlavnou formou výskytu SiO_2 v prírode sú kryštalické formy kremeňa, ktoré sú základnou súčasťou magmatických (najmä granitoidy a ryolity), metamorfovaných (migmatity, ruly, svory...) a aj sedimentárnych hornín.

Mikrokryštalické formy kremeňa sa môžu v horninách vyskytovať ako pôvodný alebo premenený materiál, pričom pôvodný materiál mohol vykryštalizovať priamo z magmy, alebo mohol vzniknúť hydrotermálne z roztokov kyseliny kremičitej. Niektoré z mikrokryštalických foriem kremeňa vznikli premenou opálov.

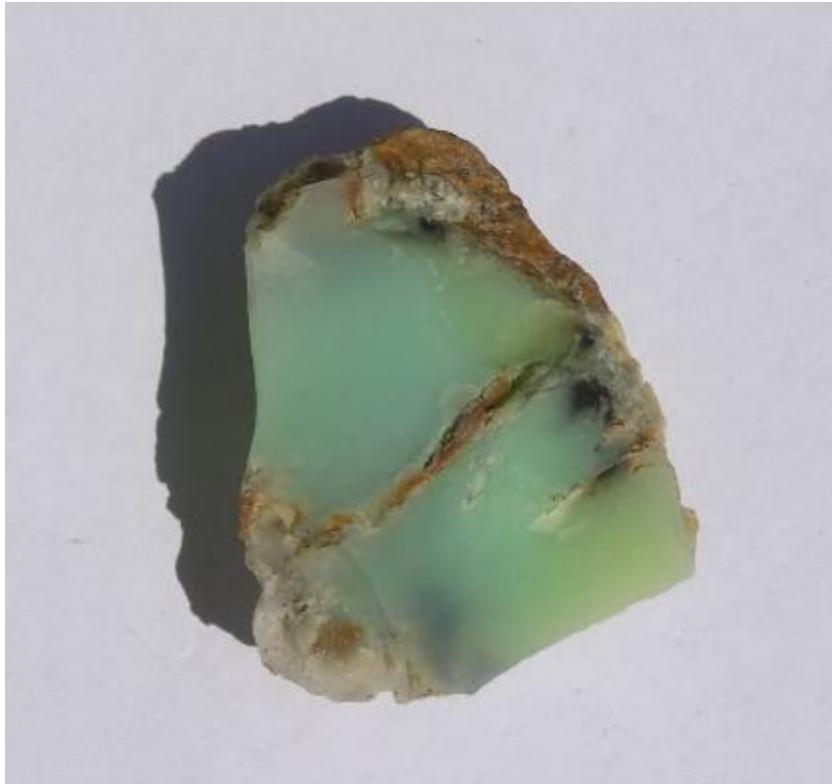
Mikrokryštalické formy SiO_2 tvoria dva minerály: **kremeň** a **moganit**. Mikrokryštalické formy kremeňa sa delia na dve hlavné skupiny. Prvú skupinu tvorí mikrokryštalický kremeň so zrnitou mikroštruktúrou. Druhú skupinu tvoria chalcedón a kvarcín s vláknitou mikroštruktúrou. Moganit má lepidosférickú mikroštruktúru. Zastúpenie kremeňa so zrnitou mikroštruktúrou je v horninách oveľa vyššie ako vláknitých foriem a moganitu..

Všeobecný názov pre vláknité formy kremeňa je **chalcedón** (obr. 13. 7.) Z termodynamického hľadiska je možné považovať chalcedón za metastabilnú formu pri premene opálu na kremeň. Štruktúru chalcedónov tvoria paralelne alebo lúčovite usporiadané mikroskopické vlákna, vytvárajúce guľovité agregáty, sférolity.



Obr. 13. 7. Chalcedón

Chalcedóny sú tvrdšie ako opály (tvrdosť ~ 7 Mohsovej stupnici tvrdosti), majú voskový lesk a často sú priesvitné a niekedy aj priehľadné. Odrody chalcedónu sú najčastejšie sivomodré alebo ružovosivé, avšak môžu mať aj rôzne iné farby. Hnedočervenú farbu má napríklad **karneol**. **Chryzopras** je svetlozelený od prímеси Ni. **Heliotrop** je obyčajne tmavozelená varieta s červenooranžovými škvrnami.



Obr. 13. 8. Chryzopras

Chalcedóny vznikajú hydrotermálne v dutinách a puklinách hornín, a preto sa často vyskytujú v nátekovitej forme. Zriedkavo chalcedóny resp. opály obsahujú v dutinách ešte pôvodný roztok kyseliny kremičitej. Počas kryštalizácie chalcedónov z hydrotermálneho roztoku môže dochádzať k zmenám vo fyzikálno-chemických podmienkach a k vzniku pásikov v chalcedóne. To znamená, že pásiky v chalcedóne sú vrstvy s rozdielnym zložením príp. štruktúrou. Takýmto spôsobom vznikajú variety **achát** a **ónyx**. Kým v ónyxe dochádza k striedaniu bielych a čiernych vrstvičiek v acháte sa striedajú vrstvičky rôznych farieb (obr.13. 9., obr.13. 10.).

Zrnité variety mikrokryštalického kremeňa sú zastúpené **jaspisom** a sivozeleným **prazémom**, u ktorého je zelené zfarbenie spôsobené prímiesami amfibolov a chloritu. Základné farby jaspisu sú tmavozelená a červená, avšak vo svete existuje veľké množstvo lokalít, kde sa vyskytujú žlté, hnedé, čierne, béžové, či viacfarebné jaspisy, často s brekciovitou textúrou.



Obr. 13. 9. Achát (Kvetnica pri Poprade)



Obr. 13. 10. Achát (Brazília)



Obr. 13. 11. Jaspis

13. 2. Horniny s dominantným obsahom SiO_2 - fáz.

Amorfne formy oxidu kremičitého sú koncentrované najmä v kremitých horninách, ktoré sa nazývajú silicity. Napriek tomu, že sú oveľa zriedkavejšie, ako napríklad karbonátové horniny, ich výskyt je častý.

Hlavnou zložkou silicitov je opál, chalcedón a kremeň. Neznečistené silicity obsahujú asi 90 až 95 hm. % SiO_2 . Väčšinou sú však znečistené ťlovými zložkami (tieto je možno identifikovať zvýšeným obsahom hliníka), alebo prímiesou vápenca resp. dolomitu. Z hľadiska genézy je v silicitoch prvotným minerálom opál, ktorý postupne prechádza na chalcedón a v konečnom štádiu na kremeň. V dôsledku cyklického rozpúšťania a opätovného zrážania opálu počas diagenetických zmien, dochádza často k jeho transportu z pôvodného miesta vzniku na miesto iné.

Gejzirit. Primárne silicity vznikajú vylučovaním z vodných roztokov, napríklad pri ochladzovaní alebo odparovaní horúcich roztokov, často vznikajúcich v dôsledku vulkanickej činnosti. Silicity chemického pôvodu nie sú veľmi rozšírené a sú reprezentované najmä gejziritom. Gejzirit je svetlá hornina s vrstevnatou štruktúrou, ktorá je podobná tufom. V klasifikačnom systéme hornín patrí gejzirit medzi sedimentárne horniny.

Jaspility sú vrstevnaté silicity, tvorené vrstvami hnedého jaspisu a vrstvami hematitu.

Veľká časť silicitov má organogény pôvod. Sú to horniny s vysokým podielom opálu, ktorý tvorí schránky organizmov. Takéto schránky sa vytvárajú vylučovaním koloidnej kyseliny kremičitej, ktorú organizmy vytvárajú napríklad metabolickým rozkladom niektorých jemnodisperzných hlinitokremičitanov. Typickými predstaviteľmi takých organizmov sú rádiolária, kremité huby a jednobunkové riasy rozsievky.

Limnokvarcit. Ďalšou horninou zo skupiny silicitov je limnokvarcit (obr. 13. 12.). Hlavný podiel tejto horniny je amorfný, ale limnokvarcit môže obsahovať aj slabo rekryštalizovaný podiel. Táto hornina často obsahuje pozostatky živých organizmov, najmä rastlín. Limnokvarcit je tvrdá hornina, ktorá v závislosti od obsahu reziduálneho organického uhlíka, môže byť svetlá alebo tmavá.

Rádiolarit je hornina tvorená schránkami rádiolárií. Ako prímes obsahuje aj pozostatky iných kremitých organizmov a iných minerálov. Rádiolarit podlieha rýchlej diagenetickej premene; organogénny opál rekryštalizuje na chalcedón a ďalej na kremeň.

Diatomit (obr. 13. 13.) je biela alebo žltkastá, sypká alebo spevnená veľmi ľahká hornina. Hlavnú časť diatomitu tvoria schránky jednobunkových rias rozsievok. Diatomit sa používa najmä ako tepelno- a zvukovo-izolačná hmota a ako filtračný materiál.



Obr. 13. 12. Limnokvarcity



Obr. 13. 13. Diatomit

Rohovce (obr. 13. 14.) sú spevnené silicity. Môžu patriť medzi sedimentárne horniny, vznikajúce na morskom dne (pravdepodobne z koloidného SiO_2), alebo medzi metamorfované horniny. Medzi metamorfované patria granátický rohovec, pyroxénický rohovec a kordieritický rohovec. Rohovce sa vyznačujú vysokou tvrdosťou. Ich maximálne použitie bolo v dobe kamennej, kedy sa najmä z rohovcov, ale aj z radiolaritov, menej limnokvarcitov vyrábali základné pracovné nástroje. Medzi rohovce patrí aj čierny rohovec s bielou kriedovou patinou - pazúrik.



Obr. 13. 14. Rohovec

Osobitnú skupinu hornín s bohatým zastúpením SiO_2 tvoria sopečné sklá - **obsidiány** (obr. 13. 15.) Sú to väčšinou veľmi tvrdé, čierne, sklovité horniny. Obsidián sa používa v klenotníctve a príležitostne sa z neho robia aj dekoratívne predmety.



Obr. 13. 15. Obsidián