

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Géol. Penins. Balk.	62	233–250	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

УДК 549.08:549.514.53(497.11)

Оригинални научни рад

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

**МИНЕРАЛОШКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И ПОРЕКЛО БОЈЕ ОПАЛА
ИЗ ЛОКАЛИТЕТА БАРЕ, ШУМАДИЈА**

од

Весне Похарц–Логар* и Миховила Логара*

Проучавана су три репрезентативна, различито обојена узорка опала (зелени, жути и црвени) из локалитета Баре. На основу резултата: хемијског састава, рендгенске дифракције, ИЦ спектроскопије, оптичких, термичких карактеристика и спектра дифузне рефлексије закључено је да спадају у групу СТ–опала, а да је боја директно повезана са присуством и садржајем гвожђа.

Кључне речи: опал–СТ, боја, дифузна рефлексија, гвожђе, Баре, Шумадија.

УВОД

Појаве опала забележене су на више места у Србији, али су детаљни подаци о њиховим минералолошким карактеристикама доста оскудни, Радовановић (1985) Ђурић и др. (1989/90), Maksimović et al. (1991, 1994), Николић и др. (1993).

У непосредној близини села Баре, у западној Шумадији, јужно од Страгара, констатоване су појаве опала, који су интензивно обојени у различитим нијансама зелене, црвене и жуте боје, што нас је подстакло да приступимо њиховом проучавању. У појасу Страгари–Драча налазе се масе серпентинита, који су на више места интензивно тектонизирани. Сматра се да су серпентинити Шумадије крајем јуре били откривени на површини, па су процесом латеритизације поред лимонитисаног и карбонатисаног серпентинита створене и оолитне руде гвожђа. Једино су код села Рамаће (северно од Бара) сачуване на месту где су и створене. Седименти доње креде имају у наведеној области велико распрострањење, поглавито кречњаци, који у Страгарима леже директно преко серпентина. Горњокредни флиш се према Анђелковићу и Марковићу (1960) пружа од Страгара на северу, преко Рамаћких висова на југ у атар села Каменице, Бара и Љуљака. У саставу флишне формације издваја се теригени флиш (претежно јако лискуновити пешчари, глинци и песковити лапорци) и карбонатни флиш (лапоровити кречњаци, лапорци и песковити лапорци удружени са глинцима). Као стални члан у овом флишу јављају се брече и

* Рударско–геолошки факултет Универзитета у Београду, Ђушина 7, 11 000 Београд.

бречасте кречњаце. У атару села Баре јавља се више сочива бреча и бречастих кречњака.

Опал се јавља у неправилним нагомилањима и жицама које пробијају кречњаке. Пукотине између одломака опала местимично су испуњене Cr–Ni смектитом (Балић–Жунић и др., 1987).

ОПИС УЗОРАКА

Узорци опала прикупљени су из раскопа, који су урађени приликом геолошких истражних радова, вршених у циљу испитивања могућности коришћења опала као украсног камена. Опал се јавља у компактним одломцима, местимично са израженим шкољкастим преломом, који су различитих нијанси зелене, жуте или црвене боје. Стаклагастог су, често масног сјаја, обично прозачни. Знатно су чешћи узорци код којих се наведене боје и нијансе смењују у млазевима или без нарочите законитости, што даје изванредан визуелни утисак.

За наредна детаљна проучавања одабрани су фрагменти хомогено обојених опала зелене, окер–жуте и тамно црвене боје. Сва испитивања извршена су у Лабораторијама за минералогiju, кристалографију, седиментологију и геохемију, Института за МКПГ, Рударско–геолошког факултета у Београду.

РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА

Оптичке карактеристике

Прегледом низа фрагмената опала у поларизационом микроскопу запажа се да су провидни, хомогено обојени, без израженог полихроизма, махом изотропни. Само местимично запажа се слаба анизотропија у сферолитичној структури. Индекси преламања измерени методом Бекове линије приказани су на табели 1. Добијене вредности крећу се у границама карактеристичним за опал–СТ, како наводе Flörke et al. (1991).

Табела 1. Индекси преламања и густина опала (Баре)

Table 1. Refractive indices and density of opals (Bare)

	зелени (green)	жвти (yellow)	црвени (red)
Индекси преламања Refractive indices	1,441	1,448	1,455
Густина g/cm ³ Density g/cm ³	2,06	2,23	2,08

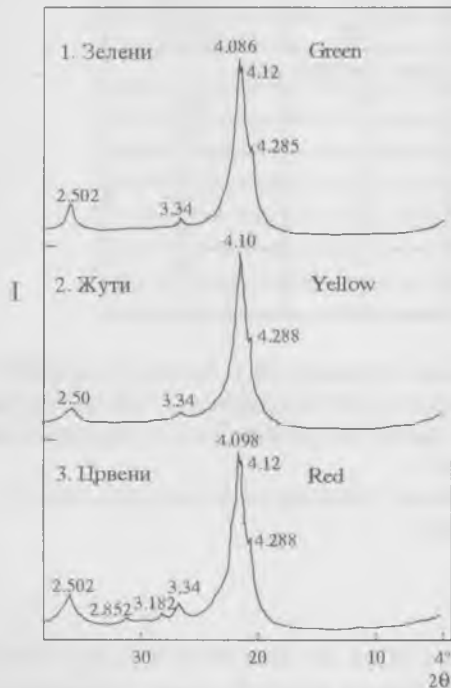
Одређивање густине

Густина опала је одређена методом пикнометра, а као имерзиона течност коришћен је ксилол. Резултати приказани на табели 1 сагласни су са литературним подацима.

Рендгенска проучавања

Рендгенски дифрактограми су снимљени на дифрактометру за прах Philips, модел PW–1051. Као извор зрачења коришћена је бакарна антикатада и графитни монохроматор.

Опал је дефинисан као аморфни SiO_2 са променљивим садржајем воде знатно пре открића x зрака и примене рендгенске дифракције при испитивању минерала. Савремена проучавања показала су да под општим именом опал егзистира више фаза са различитим степеном уређености. Према номенклатури опала коју су дали Jones & Segint (1971) и Flörke et al. (1991) једино је опал-А у потпуности аморфан и карактерише га дифузан дифрактограм са једним веома развученим максимумом око $4,10\text{\AA}$. Знатно уређеније су фазе опал-СТ и опал-С чији дифрактограми имају сличности са кристобалитом и тридимитом. Структурна неуређеност проузрокује померање рефлексија уз смањење интензитета и повећање полуширина у поређењу са дифрактограмима уређеног кристобалита или тридимита. Неколико јачих рефлексија опала-СТ могу се приписати основној тридимитској структури, али су интензитети сасвим другачији. Опал-С показује рефлексије нискотемпературног кристобалита, са додатним дифузним максимумом на $4,4\text{\AA}$, који се приписује тридимитским секвенцама у структури, како наводи Flörke (1967). Сличност кристалних структура кристобалита и тридимита доводи до преклапања најјачих рефлексија $4,1$ и $2,5\text{\AA}$. Рефлексија на $4,04\text{\AA}$ нискотемпературног кристобалита се помера до $4,05$ – $4,06\text{\AA}$ код опала-С, односно $4,07$ – $4,11\text{\AA}$ за опал-СТ, док се код нискотемпературног тридимита налази на $4,10\text{\AA}$.



Сл. 1. Рендгенски дифрактограми опала Баре.

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of opals from Bare.

На сл. 1 приказани су рендгенски дифрактограми испитиваних опала из локалитета Баре. Према наведеној класификацији сви испитани узорци су опали-СТ, са минималним присуством кварца ($3,34\text{\AA}$). Рефлексије слабог интензитета са d -вредностима $2,85\text{\AA}$ и $3,18\text{\AA}$ код црвеног опала могу се приписати минималном присуству фазе опал-С или благом уређењу структуре опала-СТ.

Хемијски састав

У оквиру проучавања хемијског састава урађене су комплетне силикатне анализе класичним поступком, при чему су SiO_2 , R_2O_3 и H_2O одређени гравиметријски, Fe_2O_3 и FeO волуметријски, а Na_2O и K_2O пламефотометријски.

Микроелементи су одређени емисионом спектрохемијском методом, на спектрографу модел STE–1. Као унутрашњи стандард коришћен је Ge. Резултати хемијских испитивања приказани су на табели 2.

Табела 2. Хемијске и спектрохемијске анализе опала (Баре)
Table 2. Chemical and spectrochemical analyses of opals (Bare)

	зелени (green)	жути (yellow)	црвени (red)
SiO_2	94,28	88,30	87,06
Al_2O_3	0,02	0,08	0,03
Fe_2O_3	0,75	2,66	5,61
FeO	0,14	0,29	0,29
Na_2O	-	-	-
K_2O	0,05	-	0,02
H_2O	4,89	9,00	7,30
Сума (Total) %	100,13	100,33	100,31
Елементи у траговима $\mu\text{g/g}$ (Trace elements $\mu\text{g/g}$)			
Cr	36	54	145
V	*	17	21
Ni	9	11	46
Co	*	11	15
Cu	9	11	11
Mn	13	6	23
Ti	*	18	30

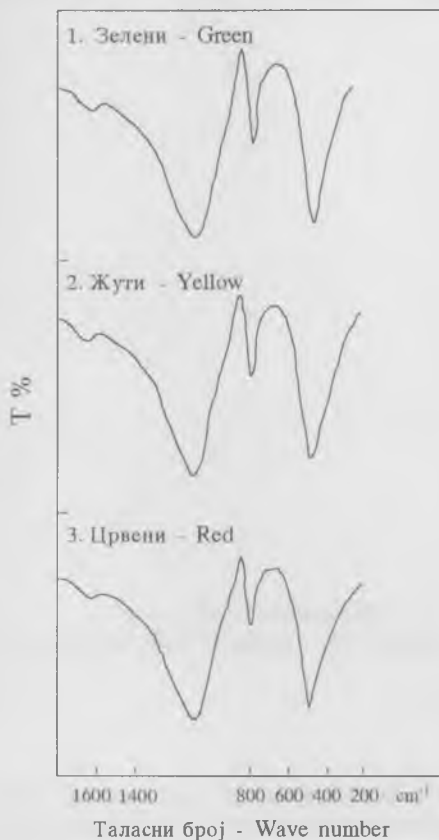
Веће варијације у хемијском саставу опала запајају се у садржају гвожђа, са чијим порастом од зеленог (0,75%) до црвеног (5,61%) сразмерно опада садржај силиције, а расте процентуално учешће воде, пошто се гвожђе јавља као фино дисперговани хидроксид у жутом и црвеном опалу.

Садржај микроелемената је релативно низак. Запајају се нешто више вредности за никл и хром, нарочито код црвеног узорка.

Инфрацрвени (ИЦ) спектри

ИЦ спектри су снимљени методом пастиле (KBr), на спектрофотометру Perkin–Elmer, модел 597, у опсегу $4\ 000\text{--}200\ \text{cm}^{-1}$. Добијени спектри опала, приказани на сл. 2, практично су истоветни по броју и позицији апсорпционих трака и карактеристични су за опал–СТ. Moenke (1974) наводи да су траке у области око $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ последица валентних Si–O–Si вибрација, док су траке на $470\ \text{cm}^{-1}$ последица деформационих Si–O–Si вибрација. Сличне спектре имају све полиморфне модификације SiO_2 , али фини детаљи омогућавају идентификацију појединих чланова. Једна трака

на 780 cm^{-1} , која се јавља као последица полимеризације структуре, карактеристична је за све неуређене полиморфне модификације SiO_2 , за разлику од кварца који има јасно изражен дублет. Мала асиметричност ове траке у спектрима испитиваних опала указује на минимално присуство кварца, што је и на рендгенским дифрактограмима уочено. Одсуство трака на 620 cm^{-1} и 380 cm^{-1} које се јављају код уређеног кристобалита и опала-С искључује њихово присуство. Веома сличан спектар опалу-СТ има опал-А, али су интензитети неупоредиво слабији, а траке су веома развучене.



Сл. 2. ИЦ спектри опала Баре.

Fig. 2. IR spectra of opals from Bare.

Термичка проучавања

Диференцијално термичке анализе (ДТА) су снимљене на апарату марке Derivatograf С, фирме МОМ, на 40 mg материјала и брзином снимања $20\text{ }^\circ\text{C/mm}$.

На свим ДТ дијаграмима опала из локалитета Баре (сл. 3) јасно су изражени ендотермни пикови на температурама $85^\circ\text{--}93^\circ\text{C}$, који се јављају као последица дехидратације. Даље загревање нема утицаја на узорак зеленог опала, док се код жутог и црвеног јављају два развучена ендо ефекта на $254\text{--}269^\circ\text{C}$ и $324\text{--}378^\circ\text{C}$ који су последица присуства хидроксида гвожђа, како наводе Иванова и др. (1974).

Испитивање порекла боје

Експериментални рад. Узорци опала нису погодни за мерење трансмисионом техником због оптичких недостатака (инклузије, микропукотине, итд.). Стога је коришћена метода дифузне рефлексије (Wendlandt & Necht, 1966). Мерења зеленог, жутог и црвеног опала, обављена су на спектрофотометру BECKMAN DU са интеграционом сфером у опсегу од 380 до 1 100 nm (26 300 до 9 000 cm^{-1}). Узорци су претходно спрашени и просејани кроз сито од 0,060 mm. Референтни стандард био је MgO (р.а.).



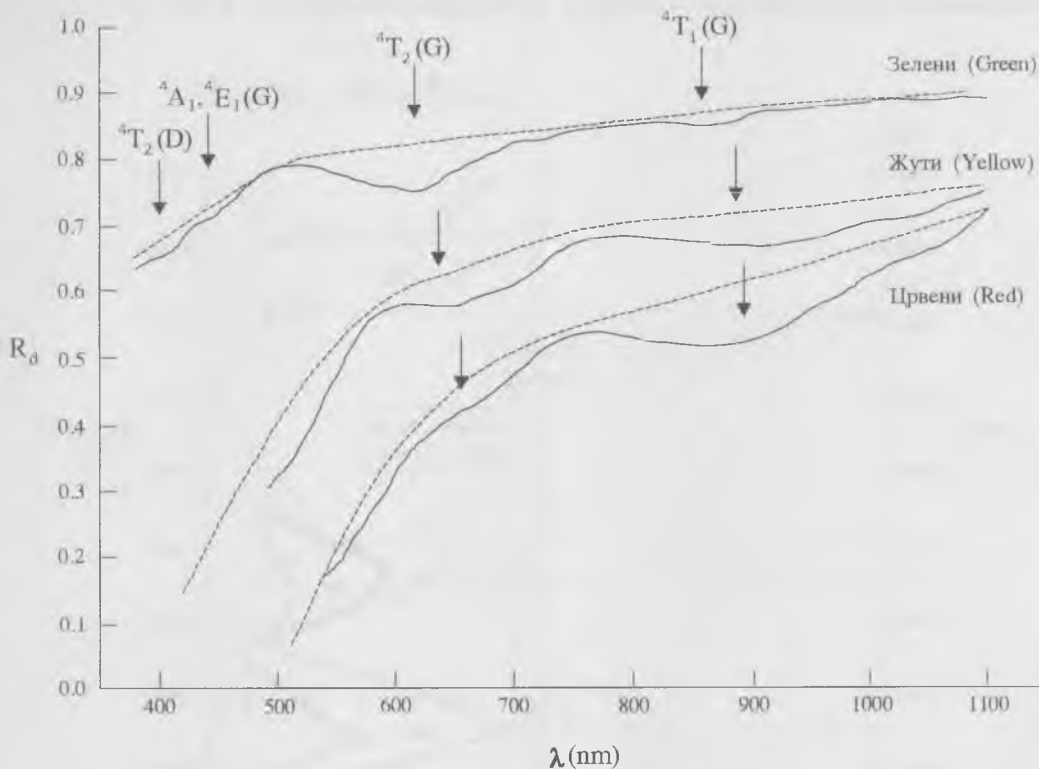
Сл. 3. Дијаграми ДТА опала Баре.
Fig. 3. DTA diagrams of opals from Bare.

Резултати и дискусија. Спектри дифузне рефлексије (R_d) приказани су на сл. 4. Неколико апсорпционих трака, које се на кривама испољавају у виду минимума, по својим положајима познате су из спектра других минерала са Fe^{3+} јоном у октаедарској координацији (Manning, 1973; Logar & Pavlović, 1979; Köhler & Amthauer, 1979).

Према теорији кристалног поља, у спектрима прелазних елемената конфигурације $3d^5$ у октаедарској координацији, могу се појавити секстет–квартетни електронски прелази ($6A_1 \rightarrow 4A_1$, $4E$ и $4T$) како је означено на сл. 4. Они су слабог интензитета јер су забрањени по спину (Марфунин, 1974), али апсорпциона трака у области 600 до 650 nm има значајан утицај на боју.

Друга карактеристика ових спектра јесте интензивна континуирана апсорпција која се јавља као позадина (испрекидане линије на сл. 4). Она је последица електронског прелаза (или преноса наелектрисања) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ (Lever, 1968). Интензитет апсорпције ове траке, са апсорпционим максимумом далеко у ултраљубичас-

том подручју, за 2 до 3 реда величине је већи од d-d прелаза. Стога део траке који захвата видљиви део спектра има велики утицај на боју минерала.

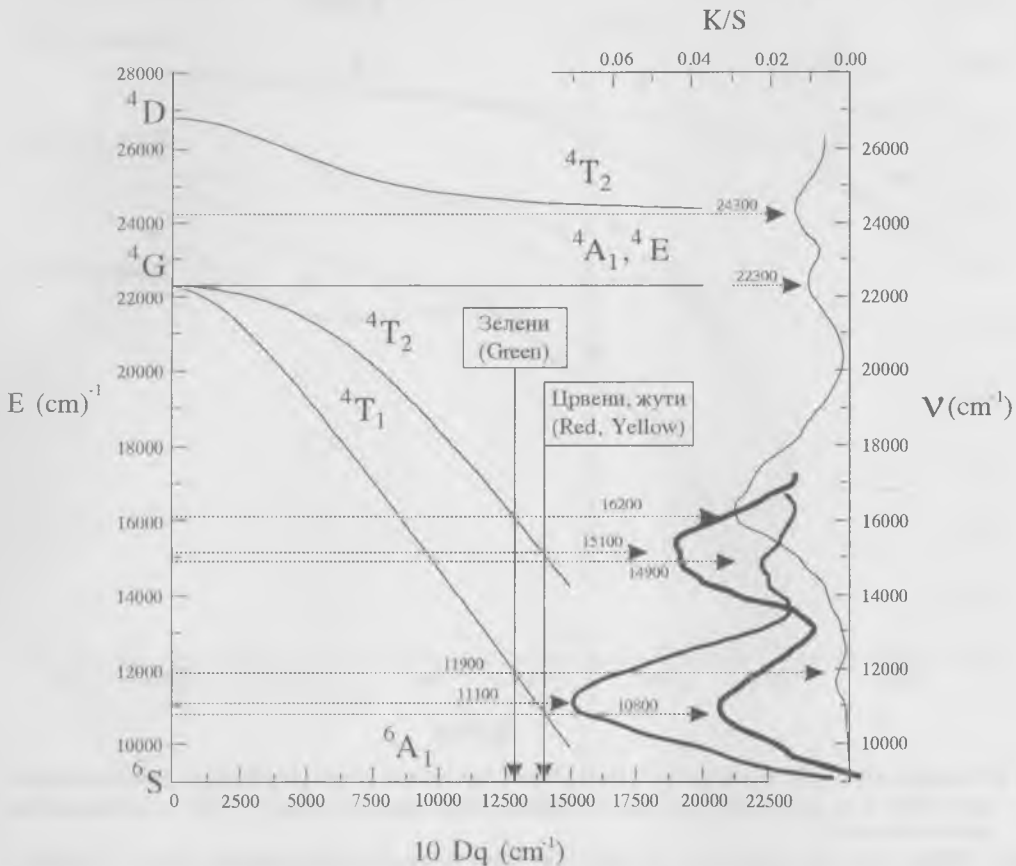


Сл. 4. Спектри дифузне рефлексије (R_d) опала, Баре. Стрелице показују апсорпционе траке електронских прелаза на енергијске нивое датих термова атома конфигурације $3d^5$ (Fe^{3+}) у октаедарском кристалном пољу.

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra (R_d) of opals from Bare. Arrows assigned absorption bands of electron's transitions to levels of given terms for $3d^5$ ions (Fe^{3+}) in an octahedral crystal field.

Размотримо прво сагласност положаја апсорпционих трака d-d прелаза са теоријом кристалног поља. Сепарација термова слободног јона у октаедарском пољу израчуната је из матрица које су дали Tanabe & Sugano (1954). Почетне вредности параметара B и C процењене су из траке на 450 nm ($22\,300\text{ cm}^{-1}$) а затим подешаване до усаглашавања теоријских и експерименталних података за ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4T_1(G), {}^4T_2(G))$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$. Сагласност спектра и теорије приказана је на сл. 5. Лева страна цртежа је дијаграм енергетских нивоа за $3d^5$ конфигурацију израчунат за параметре $B=646\text{ cm}^{-1}$ и $C=3\,198\text{ cm}^{-1}$ ($C/B=4.95$). Десна страна су спектри опала где је расподела апсорпције, $f(R_\infty)=k/s$, дата у односу на таласни број (cm^{-1}). Спектри сва три опала могу се уклопити на истом дијаграму. Енергија сепарације d орбитала ($10 Dq$) има иешто нижу вредност код зеленог опала ($12\,700\text{ cm}^{-1}$) него код жутог и црвеног ($14\,100\text{ cm}^{-1}$). Пошто се у сва три случаја ради о истом катјону разлика може потицати од: врсте лиганда, њиховог ефективног наелектрисања (Q) и растојања Fe^{3+} – лиганд (R) према изразу: $10 Dq = \text{const } Q(r)^6/R^5$. Дакле, врло мало промена у растојању може значајно променити Dq.

Делимично уређена структура опала изграђена је од SiO_4 тетраедара. Мада гвожђе теоријски може заменити Si, овде то није случај. Наиме, кристално поље тетраедарске координације производи $Dq(t) = 4/9Dq(o)$, те би морало бити $Dq(t) \approx 6\,000\text{ cm}^{-1}$.



Сл. 5. Сагласност дијаграма енергијских нивоа Fe^{3+} (лева страна) са спектрима опала (десна страна); танка линија – зелени, средња линија – жути и дебела линија црвени опал.

Fig 5. Fe^{3+} energy level diagram (left side) fitted to opal's spectra (right side); thin line – green, medium – yellow and thick – red opal.

У структури опала има мало могућности за интерстицијалне октаедарске положаје у којима би се сместило гвожђе. То је познато и за уређене SiO_2 структуре, на пример кварц, где улазак мале количине гвожђа у тетраедарске положаје представља куриозитет (аметист) са пратећим ефектом на боју минерала.

Стога, гвожђе није саставни део структуре опала већ је укључено у посебну минералну врсту која делује као пигмент. Спектар зеленог опала је индикативан због своје сличности са aquo и hidroxo комплексима Fe^{3+} (Jorgensen, 1954).

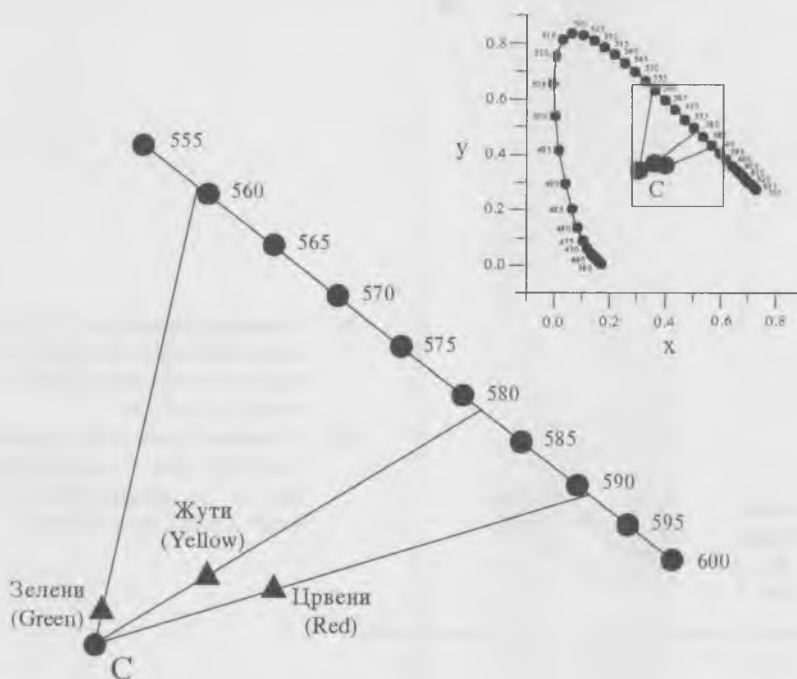
Велики утицај на боју опала чини већ поменути апсорпциони фон од преноса наелектрисања $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. Његов коефицијент апсорпције много је већи од d-d прелаза па повећање концентрације гвожђа у узорку проузрокује нагло апсорбовање у плавом, а затим и зеленом подручју видљивог спектра дајући жуту, односно црвену боју опалу.

Када је концентрација гвожђа ниска, фон је низак, па долази до изражаја апсорбовање d-d прелазом ${}^4T_1(G)$ и боја постаје зелена. Између ова два ефекта није могуће успоставити квантитативну везу због експерименталних тешкоћа при мерењу у ултравиолетној области, а које намеће природа узорка.

Табела 3. Спецификација боје опала Баре
Table 3. Color specification of opals from Bare

	x	y	D_c (nm)	p_c (%)	R (%)
Зелени (Green)	0,3117	0,3253	559	2,9	77,3
Жути (Yellow)	0,3717	0,3628	582	29,0	47,6
Црвени (Red)	0,4084	0,3540	591	36,5	22,9

Методом тристимулусне колориметрије израчуната је спецификација боје опала. Она садржи пет параметара који су приказани на табели 3. Неопходно је објаснити њихову везу са физиолошком перцепцијом боје. Тако, доминантна таласна дужина (D_c) одговара осећању нијансе боје, чистоћа боје (p_c) одговара осећању засићености а средња рефлексивност (R) опажању сјаја. Колор координате (x, y) одређују репрезентативну тачку на дијаграму хроматичности (сл. 6).



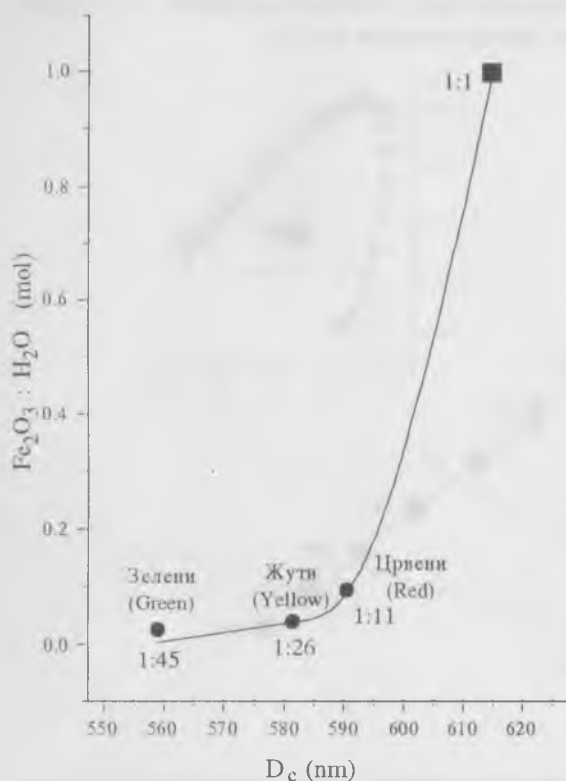
Сл. 6. Дијаграм хроматичности (x, y) опала. Спектрална крива је у nm, C је стандардни (CIE) извор светла (бела тачка) а троугли су репрезентативне тачке три опала.

Fig. 6. Chromaticity diagram (x, y) of three opals. Spectral curve is in nm, C is the standard CIE light source and opals are presented with triangles

Тачка C на овом дијаграму одређује положај стандардног извора светла (бела тачка). Дужи, повучене од C кроз репрезентативне тачке опала, на пресеку са спек-

тралном кривом дају вредности D_c (nm). Чистоћа одговарајуће боје, p_c (%) у тачки С је 0 % а на спектралној кривој износи 100 %. Чистоћа боје опала одређена је положајем њихових репрезентативних тачака на одговарајућим дужима а зависи од концентрације пигмента.

Нијанса боје, међутим, зависи од састава пигмента. Анализирањем већег броја опала нађено је да промена нијансе боје од зелене према црвеној није пропорционална садржају гвожђа, већ зависи од моларног односа $Fe_2O_3 : H_2O$. На сл. 7 приказан је дијаграм ове зависности. Тачка представљена троуглом одговара хипотетичком хидроксиду гвожђа са односом $Fe_2O_3 : H_2O = 1:1$ који даје боју са $D_c \approx 615$ nm. Боја опала, дакле, последица је раствореног гвожђа у капиларно везаној води. Пораст концентрација гвожђа у води помера боју опала према црвеној. Овај пигмент не може се у општем смислу назвати лимонитом јер има исту природу и код зелених и код црвених опала. При ниским вредностима односа $Fe_2O_3 : H_2O$ он је више течност него чврсто тело. Порастом садржаја гвожђа у истој запремини воде, агрегатно стање свакако се мења. Код односа 1:1 достиже се теоријски састав гетита и могло би се очекивати уређење решетке. Али овакав висок однос није пронађен у опалима локалитета Баре.



Сл. 7. Зависност нијансе боје (D_c) од молног односа $Fe_2O_3:H_2O$. Квадратом је означен хипотетички састав $Fe_2O_3:H_2O = 1:1$ који би дао $D_c = 615$ nm.

Fig 7. Dominant wavelength dependence of $Fe_2O_3:H_2O$ ratio in mole. Hypothetical ratio of 1:1, assigned with the square, would produce $D_c = 615$ nm.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА И ЗАКЉУЧАК

Резултати проучавања зеленог, жутог и црвеног опала из локалитета Баре показују да се сви могу окарактерисати као опали-СТ, а да је боја условљена различитим односом $Fe_2O_3 : H_2O$.

Веома подељена мишљења постоје о генези опала. Једна група аутора сматра да је опал типичан минерал коре распадања, док други стварање опала везују искључиво за дејство хидротермалних раствора и процес серпентинизације. Наше је мишљење да су оба процеса допринела стварању опала у локалитету Баре. Процес латеритизације одвијао се крајем јуре када су серпентинити Шумадије били откривени на површини, што је довело до стварања лимонитисаног серпентинита и оолитних руда гвожђа. Накнадна хидротермална акција терцијарне гранитоидне магме, чији су непосредни изданци констатовани на планини Рудник, и која је условила образовање хризотил-азбестног лежишта Страгари (Вакањац, 1968/69), морала је имати утицаја на депоновање опала са доста високим садржајем гвожђа у локалитету Баре.

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Géol. Penins. Balk.	62	233–250	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

UDC 549.08:549.514.53(497.11) Original scientific paper

МИНЕРАЛОГИЈА, ПЕТРОЛОГИЈА, ГЕОХЕМИЈА
MINÉRALOGIE, PÉTROLOGIE, GÉOCHIMIE

MINERALOGY AND COLOR ORIGIN OF OPALS FROM THE LOCALITY BARE, ŠUMADIJA

by

Vesna Poharc-Logar* and Mihovil Logar*

Three representative samples of opals, intensively colored (green, yellow and red) from the locality Bare were investigated. The study of opals was carried out by means of the chemical, x-ray powder diffraction, thermal analysis as well as by infrared and optical absorption spectra. All data allowed identification of opals as opal-CT and proved that color is directly connected with the presence and concentration of iron.

Key words: Opal-CT, color, diffuse reflection, iron, Bare, Šumadija.

INTRODUCTION

According to geological literature opal is widespread mineral in Serbia, but detail mineralogical data are rather rare (Radovanović, 1985; Djurić et al., 1989/90; Maksimović et al., 1991, 1994; Nikolić et al., 1993).

Different shades of green, yellow and red color of opals nearby village Bare, situated in western Šumadija, on the south of Stragari asbestos deposit, called our attention.

The occurrence of opals is connected with masses of serpentinites, often intensively tectonized in the Stragari-Drača zone. During the Jurassic period serpentinites were exposed on the surface to the lateritisation process producing limonitisation and carbonatisation of serpentinite as well as oolitic ironstones, which are preserved *in situ* only near village Ramaca.

Lower Cretaceous sediments – limestone is widespread in this area, lying directly over the serpentinites in the locality Stragari. Upper Cretaceous flysch according to Andjelković & Marković (1960) reaches up to the Stragari on the north and area of the villages Bare and Ljuljak on the south.

Opal occurs in irregular masses and veins penetrating limestone. Fissures between opal fragments are sporadically filled up with Cr-Ni smectite (Balić-Žunić et al., 1987).

* University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade.

SAMPLE DESCRIPTION

Fragments of opal are glassy, translucent, usually showing conchoidal fracture and very variable in color. All shades of green, yellow or red colors were observed. Coloration is rarely uniform. More often, mixtures of mentioned hues and colors are giving the samples extraordinary visual effect.

Three opal samples showing uniform green, yellow and red colors were chosen for further detail study.

All investigations were carried out at Faculty of Mining and Geology, in Laboratories of Mineralogy, Crystallography, Sedimentology and Geochemistry.

RESULTS OF INVESTIGATION

Optical properties

Optical properties were characterized by microscopy. Most of the grains are transparent, homogeneously colored and isotropic. Rarely, weak anisotropy, with spherulitic structure was observed.

Refractive indices measured using immersion method (Table 1) are in a good accordance with the data for opal-CT (Flörke et al., 1991).

Density measurements

Density was measured by means of pycnometer method (Table 1).

X-ray diffraction data

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Philips PW-1051 diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation and graphite monochromator.

Opal was defined as amorphous long before x-ray diffraction was invented. Now-days it is known, since the work of Jones & Segint (1971) and Flörke et al. (1991), that under general term opal exists a few phases having various degrees of order.

Only opal-A is non-crystalline, completely amorphous showing diffuse, broad x-ray diffractogram with one maximum centered at about 4.10 Å. With increasing structural order gradual change from opal-CT to opal-C can be observed. These microcrystalline opals very abundantly contain stacking faults. In opal-CT the amount of cristobalitic and tridymitic stacking are approximately equal or tridymitic stacking slightly predominates, while in opal-C cristobalite-like stacking predominates. Due to structural disorder diffractograms of opal-CT and opal-C compared with ordered cristobalite and tridymite show reduction of the intensity of the reflection, increased diffuse intensity, large half width and shift of the reflections.

The few stronger reflections of opal-CT can be assigned to the basic structure of tridymite, but intensities are entirely different. Opal-C shows the reflections of low-cristobalite and additional diffuse intensity maximum at 4.4 Å, which is assigned to tridymitic stacking sequences (Flörke, 1967).

The similarities of the crystal structures of cristobalite and tridymite lead to overlap strongest reflections at about 4.10 and 2.5 Å. The d-spacing of the strongest peak is shifted from 4.04 Å for low cristobalite to 4.05–4.06 Å for opal-C and to 4.07–4.11 Å for opal-CT. This reflection lies at 4.10 Å for low tridymite.

In Fig. 1 XRD patterns of opals from the locality Bare are presented. According to the given classification all studied samples can be assigned as opal-CT, showing slightly presence of quartz (3.34 Å). Only in the XRD pattern of red opal additional low intensity reflections at 2.85 Å and 3.18 Å appear, which can be attributed to the presence of opal-C phase or to the slightly structural ordering of the opal-CT.

Chemical composition

Specimens of opals from the locality Bare were chemically analyzed for the contents of main and trace elements (Table 2).

Content of main elements was obtained by use of standard wet chemical analysis. Trace elements were determined by the emission spectroscopy. Spectra were recorded in a spectrograph with cross-dispersion STE-1. As an internal standard Ge was used.

Main variations in chemical composition of opals are observed in the amounts of Fe_2O_3 , H_2O and SiO_2 . The lowest content of Fe_2O_3 (0.75 %) is observed in green opal rising up to the 5.61 % in the red one. Increase of iron is simultaneously followed with increase of H_2O and decrease of SiO_2 content, as iron appeared to be hydroxide in the yellow and red opal.

All analyzed samples are poor in trace elements, except Ni and Cr showing higher values especially in red opal.

Infrared spectra

The spectra of opals were recorded using a Perkin-Elmer 597 double beam grating infrared (IR) spectrophotometer, over a working range 4000–200 cm^{-1} . Pressed pellet technique (KBr) was used.

Absorption spectra of opals show a general similarity in number and positions of main absorption bands, characteristic for SiO_2 polymorphs (Fig. 2).

The strongest absorption bands lying in the 1200–1100 cm^{-1} region are characterized as antisymmetric Si–O–Si stretching vibrations. The second region of intensive absorption lies among 550 and 450 cm^{-1} and can be characterized as O–Si–O bending vibrations. Bands of medium intensity lie among 830 and 750 cm^{-1} and are, according to Moenke (1974), a consequence of their polymerized structure. Besides described similarities, most of the minerals of this group can be identified by the fine details in specific spectra.

While quartz shows a doublet around 780 cm^{-1} , the disordered silica polymorphs show only a single band in this region. In the spectra of investigated opals this band is asymmetric, indicating presence of quartz. Similar conclusion was already reached based on XRD data. Absorption bands at 620 cm^{-1} and 380 cm^{-1} are characteristic for well-ordered cristobalite and opal-C. These bands are absent in opal-CT as can be seen on Fig. 2.

As the spectrum of opal-A shows much weaker and broader absorption bands IR spectra confirmed presence of opal-CT in all investigated samples.

Thermal data

Differential thermal (DTA) analyses of opals have been made using a Derivatograph C. MOM. with controlled rate of temperature increase of 20°C/min and with samples of 40 mg in weight.

All DT diagrams of opals (Fig. 3) from the locality Bare show endothermic peaks between 85° and 93°C that reflect dehydration. When heated to higher temperatures green opal yields a fairly flat DTA pattern, while yellow and red opal show two broad endotherms at 254–269°C and 324–378°C. According to Ivanova et al. (1974) they belong to iron hydroxides.

Origin of the color

Experimental work. Optical imperfections of opal grains (inclusions or micro fissures) prevent transmission measurements. Therefore, diffuse reflectance method was applied (Wendlandt & Hecht, 1966). Spectra of green, yellow and red opals were obtained using spectrophotometer Beckman DU, with integrating sphere, over the range 380 to 1100 nm (26.300 to 9000 cm⁻¹). Samples were previously crushed and sieved on 0.06 mm sieve. A pressed MgO was applied as a reference standard.

Results and discussion. In the diffuse reflectance (R_d) spectra of opals (Fig. 4) a few absorption bands appear showing minimums characteristic for minerals having Fe²⁺ ion in octahedral coordination (Manning, 1974; Logar & Pavlovic, 1979; Köhler & Amthauer, 1979).

According to crystal field theory in the spectra of transition elements with 3d³ configuration in octahedral coordination $6A_1 \rightarrow 4A$, $4E$ and $4T$ transitions can occur, as marked on Fig. 4. They are forbidden, low intensity (Marfunin, 1974), but absorption band in range 600 to 650 cm⁻¹ has significant influence on the color.

Another characteristic of these spectra is intensive continual absorption that appears as a background (marked with broken line on Fig. 4). It is a consequence of the charge transfer Fe²⁺→O²⁻ (Lever, 1968). Intensity of the absorption of the quoted band with the maximum far in the ultraviolet region is two to three magnitudes higher, comparing with the d–d transitions. Just a part of this band is appearing in visible region strongly contributes the color.

Let us consider the agreement of the positions of d–d transition absorption bands with the crystal field theory. Term separation of the free ion in octahedral field was calculated according to Tanabe & Sugano (1954). Initial values for B and C parameters were estimated using band at 450 nm (22.300 cm⁻¹) and than adjusted until theoretical and experimental data for ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G)$, ${}^4T_2(G)$ and ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(D)$ were brought into accordance, as can be seen on Fig. 5. On the left side on Fig. 5 there is energy level diagram for 3d⁵ configuration, calculated for parameters B = 646 cm⁻¹ and C = 3198 cm⁻¹ (C/B = 4.95).

The spectra of investigated opals showing distribution of absorption, $f(R_\infty)=k/s$ related to wavenumber (cm⁻¹) are on the right side on Fig. 5. Energy separations of d–orbitals (10Dq) appear to be lower for green opal (12.700 cm⁻¹) than for yellow and red opal (14.100 cm⁻¹). As the cation is the same (iron) in all samples, observed differences could

be the consequence of: ligand type, effective charge (Q) and distance Fe^{3+} – ligand (R) according to expression $Dq = \text{const } Q(r)^6/R^5$. It means that rather small change in distance involves significant change of Dq.

Structure of opal is built of random network of SiO_4 tetrahedra. Iron can rarely substitute Si. Such substitution is rare even in ordered structures, like quartz, when products well-known color of amethyst. Crystal field of tetrahedral coordination produces $Dq(t) = 4/9 Dq(o)$ and than it should be for Fe^{3+} $Dq(t) \approx 6000 \text{ cm}^{-1}$, what was not observed in investigated opals. Very slight possibility exists in opal structure for interstice octahedral positions where iron could be found. Hence, in the case of investigated opals iron is not incorporated in structure, but occurs as a finely dispersed separate mineral, acting as a pigment.

Previously mentioned charge transfer $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ having absorption coefficient much higher than d–d transition considerably influences the color. Increase of iron content in sample cause rapidly absorption in blue, than in green part of visible spectra, giving observed yellow and red color. When concentration of iron is low absorption of d–d transition ${}^4T_1(G)$ becomes outstanding causing green color. Similarity between spectra of green opal and aquo or hidroxo complexes of Fe^{3+} (Jorgensen, 1954) is indicative.

By applying method of tristimulus colorimetry color of investigated opals was specified numerically. Determined parameters (Table 3) are: chromaticity coordinates (x, y), d_c – dominant wavelength, purity of the color (p_c) and mean reflectivity (R) (Fig. 6).

While purity of the color (p_c) in opals depends upon the pigment concentration, composition of the pigment influences the hue. We concluded, according to results of analysis of opals from the locality Bare, that change in hue from green to red is not proportional to the concentration of iron but depends upon the molar ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$, as can be seen on Fig. 7. Triangle on the diagram is hypothetical iron hydroxide having ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ giving the color with $d_c \approx 615 \text{ nm}$. Color of opals is the consequence of dissolved iron in capillary bounded water. This pigment can not be defined as limonite, because it's nature is the same in green, yellow and red opals. When the ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ is low this pigment is more liquid than crystal phase. Higher concentration of iron, in the same volume of water, changes the state of aggregation and when ratio reaches 1:1 it approaches to theoretical getite composition when lattice ordering could be expected. So high value was not found in opals from the locality Bare.

DISCUSSION AND CONCLUSION

Results of investigation of green, yellow and red opal from the locality Bare allowed identification of opals as opal–CT. Observed variations in color are influenced by the different ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$.

Different opinions exist about opal genesis. First group of authors consider opal a typical product of weathering crust, while others connect their genesis with hydrothermal activity and serpentinisation process. Our opinion is that both processes contribute genesis of opals in the locality Bare.

During the Jurassic period serpentinites were exposed on the surface to the lateritisation process producing limonitisation of serpentinite and ironstone formation. Later, hydrothermal activity of Tertiary granitoid magma, which lead to formation of chrysotile

asbestos deposit Stragari (Vakanjac, 1968/69) must exert influence on deposition of opal with rather high concentration of iron in the locality Bare.

Translated by the authors

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Анђелковић М. и Марковић С. (=Andjelković & Marković), 1960: Стратиграфија и тектоника јурско-кредних терена између Страгара и Драче (Шумадија).– Геол. ан. Балк. полуос. 27, 153–176. Београд.
- Balić Zunić T., Babić D. i Tibljas D., 1987: Strukturno-kristalografska proučavanja Cr-Ni smektitita iz lokalnosti Bare (Srbija).– IV Simpozijum JAM, 1987, str. 9, Pećuac.
- Ђурић С. Илић М. и Радукић Г. (=Džurić et al.), 1989/90: Опал из магнезитског лежишта Неваде код Горњег Милаповца. – Гласник Природњачког музеја у Београду, А. 44/45, 15–28. Београд.
- Flörke O. W., 1967: Die Modifikationen des SiO₂.– Forchr. Mineral. 44, 181–230.
- Flörke O. W., Graetsch H., Martin B., Röller K. & Wirth R., 1991: Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure.– Neues Jahrbuch Miner. Abh. 163, 19–42.
- Иванова П. Т., Касатов Б. К., Красавина Т. Н. и Розина Е. Л. (=Ivanova et al.), 1974: Термически анализ минералов и горних пород. – "Недра". Ленинград.
- Jones J. B & Segnit E. R., 1971: The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases.– J. Geol. Soc. Austral. 18, 57–68.
- Jorgensen K., 1954: Studies of Absorption Spectra.– Acta Chem. Scandinavica, 1502–1512.
- Köhler P. & Anshauer G., 1979: The Ligand-Field Spectrum of Fe³⁺ in Garnets – Jour. of Solid St. Chem., 28, 329–343.
- Logar M. & Pavlović S., 1979: The manner of iron and aluminium appearance in neoserpentine mineral from the mine Šip (Kosovo), Yugoslavia.– Bull. T. LXVI de l'Acad. Serbe des Sc. et des Ar., 18, 1–6, Beograd.
- Lever A. B. P., 1968: Inorganic Electronic Spectroscopy.– Elsevier P. C. Amsterdam, 1–420.
- Maksimović Z., Panto Gy., Poharc-Logar V. & Logar M., 1991: The coloring agents of chrysoprase and prasopal from Glavica nickel deposit, Yugoslavia.– Proc. 7th EUROCLAY Conf. Dresden '91, 2. Greiswald (1991), 737–741.
- Maksimović Z., Panto Gy., Poharc-Logar V. & Logar M., 1994: Mineralogy, chemistry and origin of color of chrysoprase and green opal (prasopal) from Glavica nickel deposit, South Serbia.– Bull. Acad. Serbe. Sci. arts, CVIII, N°35, 1–18, Beograd.
- Manning P. G., 1973: Extinction coefficients of Fe³⁺ spectral bands in oxides and silicates as indicators of local crystal composition.– Can. Mineral., 12, 120–123.
- Марфунин А. С. (=Marfunin), 1974: Введение в физику минералов.– "Недра", 1–324, Москва.
- Moenke H. W., 1974: Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: Farmer V. C. (Ed.) The infrared spectra of minerals.– Miner. Society, 365–382, London.
- Nikolić D., Kovačević R., Mijailović Lj. i Živanović D., 1993: Opalit Šumadije kod sela Ramace.– Simpozijum JAM, Oktobar 1993, str. 4, Kraljevo.
- Radovanović S., 1985: Pojave kristobalitskog opala u magnezitima Jugoslavije.– Mineralogija, Godišnjak JAM, 57–74.
- Tanabe Y. & Sugano S., 1954: On the Absorption Spectra of Complex Ions. I and II. Jour. of the Phys. Soc. of Japan, 9, 5, 753–779.
- Vakanjac B., 1968/69: Tipovi hrizotil-azbestnih ležišta i osnovne zakonitosti njihovih razmestaja u SFRJ – Zbornik radova RGF, 11/12, 135–152, Beograd.
- Wendlandt W. W. M. & Hecht H. G., 1966: Reflectance Spectroscopy – Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, 1–290, New York.