

Príčiny sfarbenia limnosilicítov z lokality Banské v Slanských vrchoch (východné Slovensko)

Causes of colouration of limnosilicites from the occurrence Banské (Slanské vrchy Mts., Eastern Slovakia)

DANIEL OZDÍN A MARTINA MESIARKINOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra mineralógie a petrológie, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

OZDÍN D., MESIARKINOVÁ M. (2010): Príčiny sfarbenia limnosilicítov z lokality Banské v Slanských vrchoch (východné Slovensko). - *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 18/1, 89-96. ISSN: 1211-0329.

Abstract

The article presents new knowledge on a study of silica rock (limnosilicite) with electron microscopy on the locality Banské in the Slanské vrchy Mts., Eastern Slovakia. We studied five colour varieties of silicites - black, light brown, dark brown, gray and white color, and the cause of these colour variations. Chemical composition of black, grey and white silicite is characterized by high dominance of Si, only black one contains 0.07 wt.% Fe_2O_3 . Brown varieties contain up to 2.68 wt.% Fe_2O_3 . White and grey colour of limnosilicite is the same original colour in which quartz and chalcedony crystallize. Black colour of limnosilicite is probably caused by submicroscopic carbonized organic rests. Brown colour is caused by the presence of iron hydroxides, which have been formed by the decomposition of pyrite. Pyrite occurs mainly in the form of framboids that are the product of sulphur bacteria activity.

Key words: limnosilicites, framboidal pyrite, Banské, Slanské vrchy Mts., Slovak Republic

Úvod

Viaceré SiO_2 formy ako rôzne variety kremeňa, opály, jaspisy, chalcedóny, acháty, obsidiány, či silicity patria k najčastejšie opracovávaným a lešteným drahým kameňom používaných v gemológii. Vo svete existujú tisíce lokalít týchto minerálov, mineraloidov a monominerálnych SiO_2 hornín (Ralph, Chau 1993-2010; Ďuďa, Pauliš 2006), avšak ich preskúmanosť s výnimkou drahých opálov (Banerjee, Wenzel 1999; Constantini 2005; Deveson 2004; Smallwood et al. 2008 atď.) a silicítov zo sedimentárnych súvrství (najmä rohovcov; napr. Halamič et al. 2001, 2005; Mišík et al. 1991; Peh, Halamič 2010) je pomerne nízka. Vo vedeckej literatúre existujú skôr ojedinelé poznatky charakterizujúce dané SiO_2 formy najmä z chemického hľadiska a pri mineráloch sa najmä v poslednom období objavujú aj analýzy z LA-ICP MS, Ramanovej, Mössbauerovej, či infračervenej spektroskopie, NMR a štúdie fluidných inklúzií a izotopov (Balitskaya 2008; Brown et al. 2003; Cady et al. 1996, 1998; Greatsch et al. 1994; Grenne, Slack 2005; Langer, Flörke 1974; Morteani et al. 2010; Moxon 2002; Ostrooumov 2007; atď.).

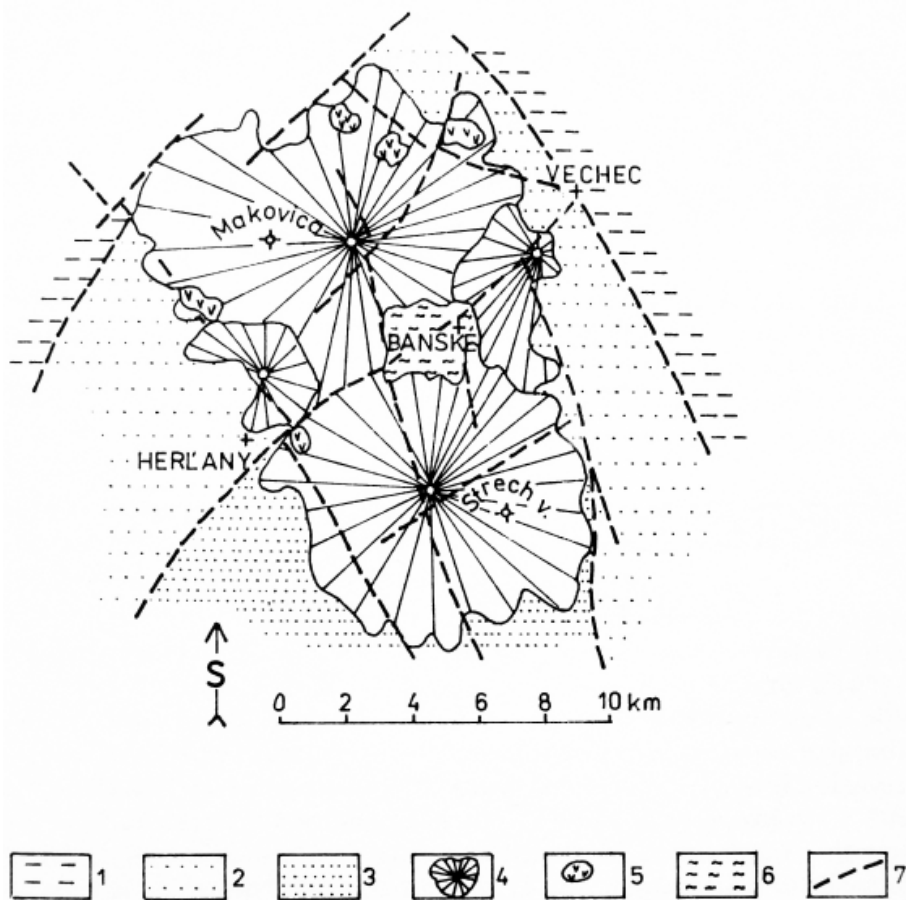
Na Slovensku sa sladkovodné silicity, v staršej literatúre označované ako limnokvarcity, vyskytujú často v periférnych zónach neogénnych stratovulkánov. Najznámejšia je ložiskotvorná akumulácia týchto silicítov pri Staréj Kremnici. Menšie výskyty sú aj pri Jastrabej, Lutile, Slaskej (Kremnický stratovulkán), Strelníkocho a Detve (stratovulkán Poľana), Iliji (Štiavnický stratovulkán) a pod. Na Východnom Slovensku sa polohy sladkovodných silicítov, často spolu s uhlím alebo nedokonale preuhňateľnými zvyškami kmeňov stromov opisujú z viacerých lokalít v Slanských vrchoch a v okolí Vihorlatu (Koděra et al. 1989-1990; Ozdín nepubl.). Kým najväčšie akumu-

lácie sladkovodných silicítov sú viazané na rýolitový vulkanizmus Žiarskej kotliny resp. Kremnického stratovulkánu, väčšina menších izolovaných výskytov je viazaná na andezitový vulkanizmus.

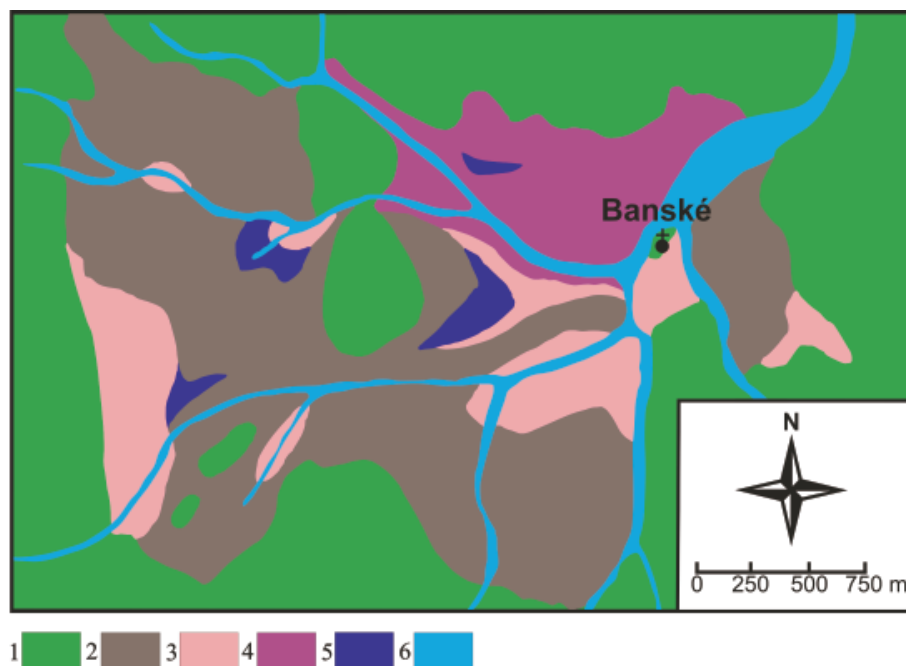
Podrobnejšie vedecké štúdium silicítov sa robilo najmä na lokalite Stará Kremnička (Hruškovič 1971; Jarkovský 1954), o ostatných lokalitách týchto chemicky monotónnych hornín máme len bazálne geologické informácie. Limnosilicity mali pritom veľké uplatnenie od doby kamennej až po súčasnosť, keď sa najskôr používali ako základné nástroje (pravek), neskôr sa využívali na výrobu mlynských kameňov (stredovek) a v poslednom desaťročí ich bolo možné použiť na výrobu ferosilícia, hutníckeho a sklárskeho dinasu a silexových tehál (Slávik ed. 1967). Počas celého obdobia až do súčasnosti sú lokálne využívané na dekoračné a šperkové účely. Lokality limnosilicítov v okolí obce Banské patria k najvýznamnejším lokalitám dekoračných kameňov na území Slovenska a v dnešnej dobe sú tieto silicity prakticky jediným v gemológii využívaným slovenským limnosilicitom. Ich prieskum bol realizovaný v rámci vyhľadávacieho prieskumu na dekoračné a ozdobné kamene Slovenska (Ďuďa et al. 1982, 1983). Tento článok prináša prvú mineralogicko-genetickú štúdiu týchto gemologicky atraktívnych silicítov.

Geologická charakteristika

Na území stredného a východného Slovenska sa nachádza štruktúrna zóna neovulkanitov, ktorá je budovaná mladoterciérnymi vulkanitmi neogénneho veku, prevažne andezitmi, ktoré sa striedajú s pyroklastikami. Obec Banské sa nachádza 10 km juhozápadne od Vranova nad Topľou v strednej časti Slanských vrchov na východnom Slovensku. Obec sa rozprestiera v morfolologickej depresii medzi vulkanickými centrami (VC) Makovica na západe a severozápade, Vechec na severovýchode a Strecho-



Obr. 1 Geologicko-tektonická pozícia limnosilicitovej panvy v Slanských vrchoch (Kaličiak 1989). Vysvetlivky: 1 - sedimenty vrchného bádenu; 2 - sedimenty spodného sarmatu; 3 - sedimenty vrchného sarmatu; 4 - andezitové stratovulkány; 5 - extrúzie andezitov; 6 - sedimenty intravulkanickej panvy Banské; 7 - zlomy.



Obr. 2 Geologická mapa intravulkanickej panvy pri obci Banské (Kaličiak 1989). Vysvetlivky: 1 - andezitové lávové prúdy a vulkanoklastiká; 2 - epiklastické vulkanické brekcie; 3 - epiklastické vulkanické pieskovce, ílovce a siltovce; 4 - redeponované andezitové tuфы; 5 - limnosilicity; 6 - kvartérne sedimenty.

vý vrch na juhu až juhovýchode (obr. 1). Širšie okolie študovaného územia je budované najmä lávovými prúdmi pyroxenických andezitov (Kaličiak ed. 1991a). K/Ar vek pyroxenického andezitu stratovulkánu Makovica je 11.9 mil. r. (Đurica et al. 1978) a amfibolicko-pyroxenického andezitu na základe metódy stôp štiepenia v amfibole bol určený na 11.2 ± 0.6 mil. r. (Repčok et al. 1988). Rádiometrický vek stratovulkánu Strechový vrch z hypersténicko-augitického andezitu je 10.8 ± 0.3 mil. r. (Repčok 1985 in Kaličiak ed. 1991a), K/Ar vek pyroxenického andezitu 12.35 mil. r. uvádzajú Đurica et al. (1978), 3 merania andezitov metódou stôp štiepenia uránu v amfibole (12.3 ± 0.5 , 11.2 ± 0.4 , 11.1 ± 0.5 mil. r.) publikovali Repčok et al. (1988). Všetky tieto veky zodpovedajú sarmatu až spodnému panónu. Epiklastické vulkanické brekcie, pieskovce a konglomeráty a redeponované andezitové tuфы a pyroklastiká sú situované najmä v periférnych zónach stratovulkánov (Makovica a Strechový vrch) a menších parazitických vulkánov (Ranokovské skaly na západ od obce a Vechec). Zriedkavo sa v juhovýchodnej a severozápadnej časti nachádzajú extrúzie pyroxenických andezitov (Kaličiak ed. 1991b). Samotná malá panva uprostred neovulkanických hornín (obr. 2) sa rozprestiera na ploche približne 4.5 km^2 a je tvorená okrem vulkanických produktov aj postvulkanickými limnosilicitmi, uhlím a ílom (Seneš 1956; Kaličiak 1989). Vytvorila sa v strednom sarmate, počas hlavnej vulkanickej aktivity v periférnych zónach andezitových stratovulkánov. Jej výplň tvoria jazerné sedimenty stredného až vrchného sarmatu (Kaličiak 1989). Nachádzajú sa tu aj zvrstvené andezitové tuфы a tuфы s preplástkami ílov a po vrstevných polohách silne limonitizované. Prítomné sú časté striedania andezitových tufov s limnosilicitmi a to najmä v severnejšej časti panvy. V západnej časti vystupujú silne limonitizované a veľmi silicifikované tuфы s veľkým

množstvom odtlačkov listov a dreva (Kaličiak 1971). Uhlie sa tu začalo ťažiť už v roku 1859 (Seneš 1956), ale pravdepodobne kvôli malej mocnosti a častému znečisteniu ílovými polohami a limnosilicitmi bola väčšinou ťažba neefektívna. Uhl'onosné vrstvy sú väčšinou v nadloží limnosilicítov alebo tvoria v nich preplástky a sú tvorené matným, hnedosivým, lignitickým uhlím, charakterizovaným ako xylitický hemidetrít, ktorý vznikol v prostredí subakvatických a akvatických porastov (Seneš 1956). V západnej časti kotliny sa nachádzajú aj menšie výskyty železitého opálu vulkano-sedimentárneho pôvodu panónskeho veku (Imrich 1986).

Metodika

Lokalita výstupu silicítov na povrch sa nachádza v záreze v bukovom lese západne od obce Banské u Vranova nad Topľou na východnom Slovensku.

Zo vzoriek silicítov boli vyhotovené geologické preparáty, ktoré boli naprášené vrstvou uhlíka a ich chemické zloženie bolo študované pomocou elektrónového mik-roanalýzátora Cameca SX 100 na ŠGÚDŠ Bratislava metódou WDS pri týchto podmienkach: urýchľovacie napätie 15 keV, vzorkový prúd 20 nA, priemer lúča 5 μm . Na analýzu boli použité nasledovné štandardy: LiF (F K α), wollastonit (Si K α , Ca K α), Al₂O₃ (Al K α), forsterit (Mg K α), hematit (Fe K α), MgO (Mg K α), TiO₂ (Ti K α), rodonit (Mn K α), albit (Na K α), ortoklas (K K α), fayalit (Fe K α) a NaCl (Cl K α).

Výsledky

Vzorky limnosilicítov z lokality Banské pochádzali z lesného odkryvu (obr. 3, 4) západne od obce. V ich podloží vystupujú andezitové tufy a lokálne sú prítomné aj polohy ílov. Makroskopicky sú limnosilicity celistvé a kusové s charakteristickým lastúrnatým lomom. Majú voskový alebo matný lesk. Ich sfarbenie varíruje od bielej cez žltohnedú, slabo oranžovú, hnedú až čiernu. Limnosilicity sú popraskané a po puklinách prostredníctvom alterácie povrchových vôd vznikajú charakteristické väčšinou tmavohnedé záteky (obr. 5 - 7). Typické textúry lim-

nosilicítov využívané ako dekoračný kameň sú také, kde periférna časť vzoriek je tvorená prevažne tmavohnedým limnosilicítom a centrálna časť je najčastejšie vyplňajú paralelné sivé až čierne pásiky.

Chemické zloženie jednotlivých farebných zón limnosilicítu (biely, sivý, svetlohnedý, tmavohnedý, čierny) je takmer identické a možno pozorovať len veľmi jemnú izo-



Obr. 3 Prirodzený odkryv limnosilicítov na lokalite Banské. Foto M. Timko, 2010.



Obr. 4 Detail odkryvu s limnosilicitmi pri Banskom. Foto M. Timko, 2010.



Obr. 5 Limnosilicite s čiernou centrálnou časťou. Veľkosť vzorky 9.1 x 6.4 cm. Foto D. Ozdín.

←



Obr. 6 Limnosilicite s páskovanou sivou centrálnou časťou. Veľkosť vzorky 10 x 8 cm. Foto M. Timko.



Obr. 7 Limnosilicite s čiernou centrálnou časťou. Veľkosť vzorky 6 x 9 cm. Foto M. Timko.

morfiu $\text{Si} \rightarrow \text{Fe}$, ktorá sa prejavuje najmä pri hnedých silicitoch. Čierny, sivý a biely silicite neobsahuje zvýšené obsahy žiadneho zo sledovaných prvkov. Tmavohnedý silicite obsahoval priemerne (9 analýz) 0.47 hm. % Fe_2O_3 a oproti ostatným farebným variétam aj 0.12 hm. % K_2O (tab. 1). Ako vyplýva z analýz, dominantnou zložkou silicitu v Banskom je silno premenený opál, prechádzajúci miestami do mikrokryštalického kremňa (SiO_2 100.45, Fe_2O_3 0.16, Σ 100.61 hm. % - priemer 3 analýz; súčasť makroskopicky tmavohnedej zóny silicitu). Orientačne vypočítaný obsah vody (na základe mikrosondových analýz; obr. 8) poukazuje na nízky obsah vody vo všetkých farebných variétach (1.8 - 2.4 hm. % H_2O) a na malé rozdiely medzi nimi. Najvyšší obsah SiO_2 a zároveň najnižší obsah H_2O majú čierne limnosilicity. To poukazuje na to, že so zvyšujúcim obsahom SiO_2 sa znižuje obsah vody, čo má priamy vplyv na tvrdosť silicitu a na jeho spracovanie, pretože sa zvyšuje jeho lesk. Biele, sivé a čierne silicity majú oproti hnedým aj oveľa menší rozptyl hodnôt obsahov SiO_2 a Fe_2O_3 (obr. 9).

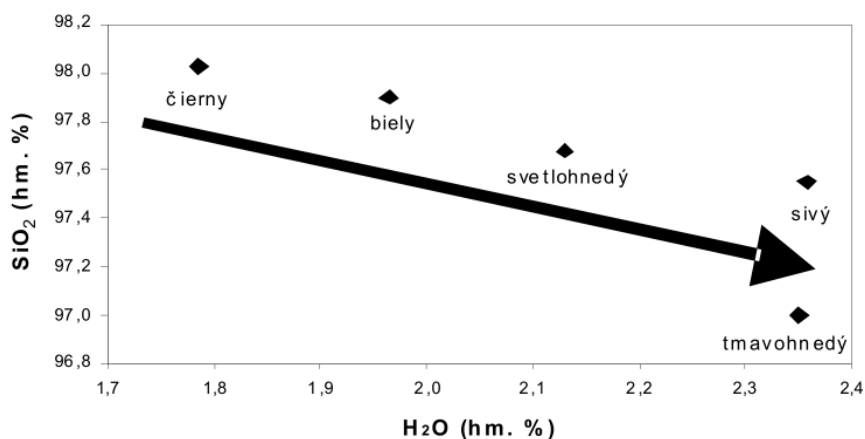
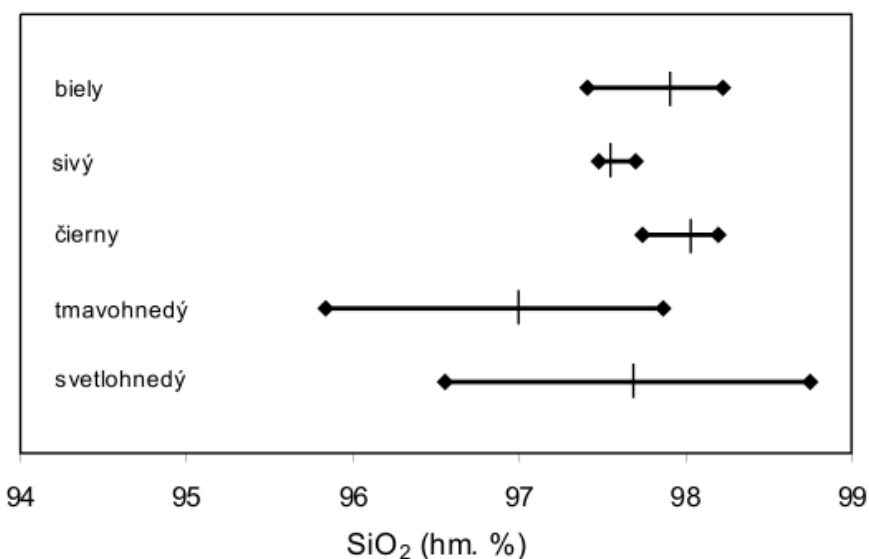
Podrobným štúdiom pod elektrónovým mikroskopom sme zistili, že makroskopicky biely limnosilicite je zložený z homogénnej SiO_2 fázy, ktorá tvorí ostrohranné úlomky („klasty“) tmelené dezintegrovaným opálom s množstvom dier (obr. 10a). Samotné úlomky SiO_2 látky bývajú často obklopené puklinami. Táto varieta je chemicky aj minerálne najčistejšia a neobsahuje takmer žiadne pyrity. Pri makroskopicky sivom limnosilicite (obr. 10b) je vidieť pozvoľné pribúdanie veľmi drobných zŕn pyritu a v tmeliacej opálovej hmote je vidieť počiatok vzniku zárodočných koloidných centier. Samotná základná hmota silicitu už nemá ostrohranný charakter, ale začína sa zaobľovať. Makroskopicky čierna varieta limnosilicitu (obr. 10c) je v elektrónovom mikroskope charakteristická kompaktnosťou a evidentným znížením počtu dier. Dochádza k homogenizácii samotnej SiO_2 základnej hmoty a jeho opálového pojiva. Pribúda tiež väčšie množstvo framboidálneho pyritu, ktorý tvorí väčšinou lemy okolo pôvodných, čiastočne zaoblených úlomkov opá-

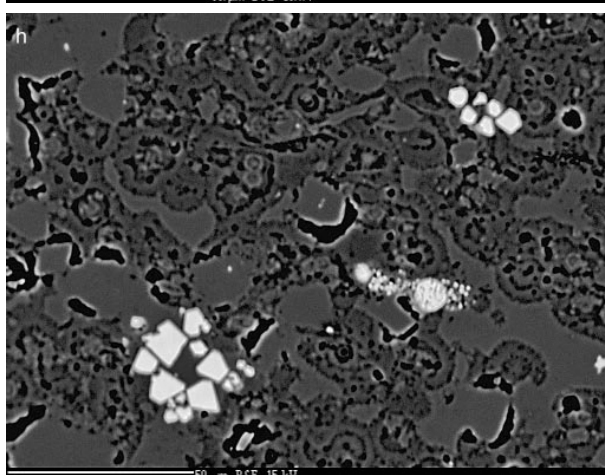
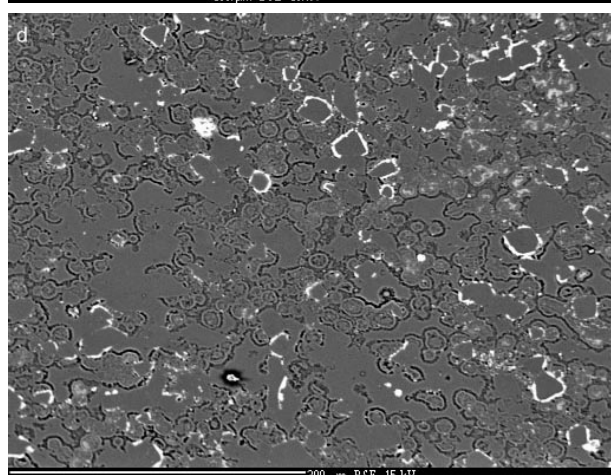
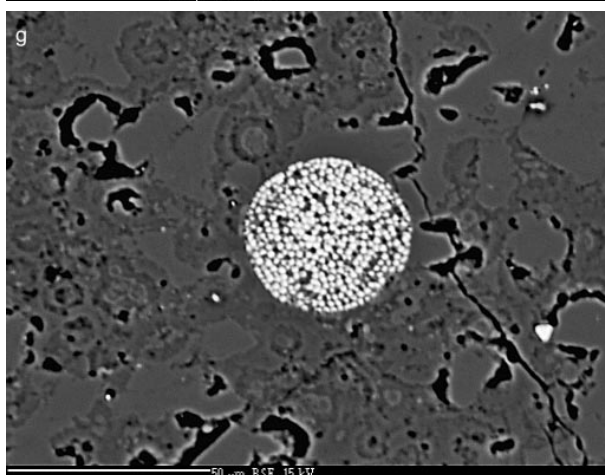
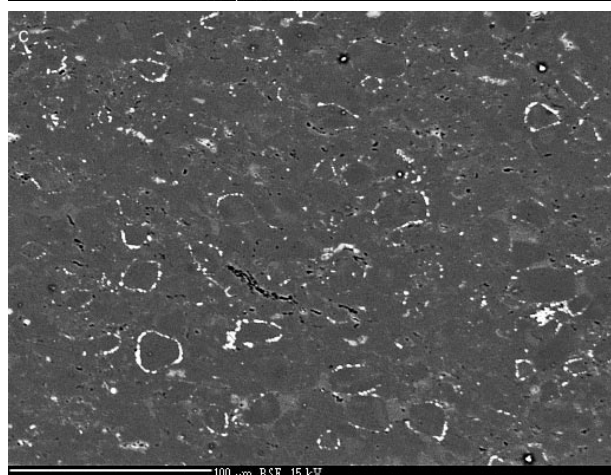
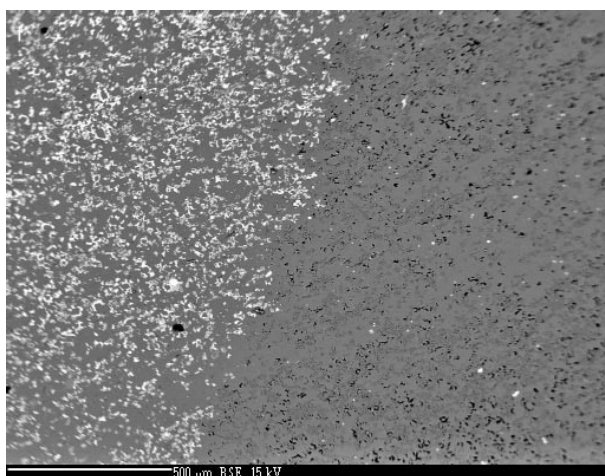
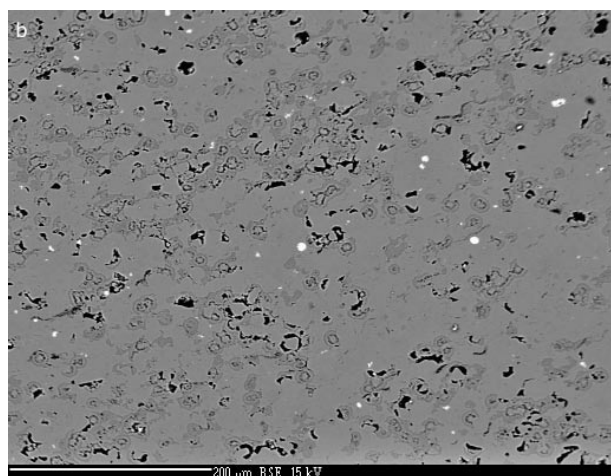
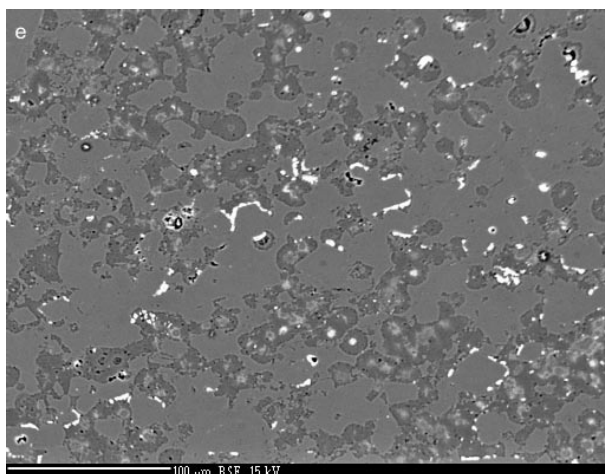
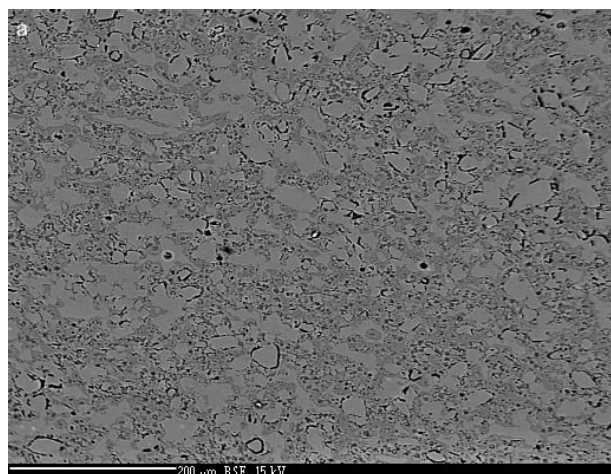
Tabulka 1 Priemerné elektrónové mikroanalýzy makroskopicky rôzne sfarbených limnosilícitov (v hm. %)

Farba limnosilicitu	svetlohnedý	tmavohnedý	čierny	sivý	biely
Počet analýz	8	9	4	4	4
SiO ₂	98.27	97.00	98.03	97.55	97.90
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Fe ₂ O ₃	0.11	0.47	0.07	0.02	0.03
Mn ₂ O ₃	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02
V ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CaO	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01
Na ₂ O	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01
K ₂ O	0.01	0.12	0.02	0.00	0.01
Cl	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-O=F, Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	98.46	97.65	98.22	97.64	98.04
Rozmedzie SiO ₂	96.55 - 100.40	95.84 - 97.86	97.74 - 98.19	97.48 - 97.70	97.40 - 98.22
Rozmedzie Fe ₂ O ₃	0.07 - 0.20	0.07 - 1.10	0.01 - 0.19	0.00 - 0.07	0.01 - 0.08

lu. Hnedé variety limnosilicitu (svetlohnedý obr. 10d, tmavohnedý ťaždíel, obr. 10e) sa vyznačujú postupným enormným nahromadením väčšinou framboidálneho pyritu, ktorý postupne zatláča SiO₂ hmotu. Pyritové zrná sú často v centrálnych častiach sférických agregátoch opálu. Mikrotex-túra hnedých silícitov je tiež charakteristická kolomorfnými agregátmi opálu s množstvom dier, najmä na rozhraní kolomorfných agregátov resp. sférických koloidných útvarov.

V silicitoch sa vyskytujú 2 typy pyritu (obr. 10h). 1. typ tvoria max. 50 µm veľké agregáty, zložené z idiomorfných max. 15 µm veľkých pyritových kryštálov. 2. typ tvoria framboidálne, guľovité pyrity (obr. 10g,h) zložené z veľmi drobných približne 1 µm veľkých sférolitických zŕn pyritu. Veľkosť guľatých agregátov framboidálnych zŕn pyritu je do 42 µm. Kvantitatívne zastúpenie pyritu resp. oxidov Fe v hnedom a sivom silicite je na obrázku 10f. V limnosilicite prostredníctvom povrchových roztokov dochádza k rozkladu pyritu a jeho silnej oxidácii na rôzne oxidy Fe, ktorých následkom nadobúda silicít hnedú farbu.

**Obr. 8** Trend závislosti obsahu SiO₂ a vody (v hm. %) v silicitoch z lokality Banské.**Obr. 9** Priemerné obsahy SiO₂ (v hm. %) a rozptyl ich hodnôt v jednotlivých farebných varieties limnosilicitu z lokality Banské.



Obr. 10a-h Obrázky rôzne sfarbených silicítov (biely pyrit) v späťne rozptýlených elektrónoch (BEI) z lokality Banské: a - biely, b - sivý, c - čierny, d - svetlohnedý, e - tmavohnedý, f - kontakt pyritizovanej zóny hnedo sfarbeného silicitu (ľavá polovica obrázku) so sivým limnosilicitom (pravá polovica), g - framboidálny pyrit (biely) v hnedom limnosilicite, h - 2 typy pyritov (biele) v hnedom silicite. Foto D. Ozdín.

←

Diskusia a záver

Limnosilicity z lokality Banské sa vyznačujú pomerne veľkou minerálnou a chemickou čistotou. Mineralogicky sú tvorené najmä mierne hydratovaným opálom, ktorý obsahuje obyčajne len 1.8 - 2.5 hm. % H_2O . Oveľa zriedkavejšie sú prítomné mikrokryštalické formy kremeňa. Chemické zloženie jednotlivých farebných variet je pomerne homogénne a merané stopové prvky sú väčšinou na hranici detekcie daných prvkov. Obsah vody v limnosilicitoch je veľmi nízky (~ 2.5 hm. %). Veľmi mierne zvýšené koncentrácie Fe sú v čiernom limnosilicite a najmä v hnedých silicitoch, kde je aj najväčšia variabilita v obsahu Fe. Tmavohnedý silicít obsahuje aj mierne zvýšené množstvá draslíka. Hnedá farbu spôsobujú hydroxidy železa, vzniknuté rozkladom sulfidov železa (pyritu). Pyrit sa väčšinou vyskytuje vo framboidálnej forme. Framboidálne pyrity sú produktom sírnych baktérií a sú časté v sedimentárnych horninách s prítomnosťou organickej zložky (Donald, Southam 1999; Pokorný 2005). Časté sú aj v uhlí (Turčániová, Hredzák 1997; Machajová et al. 2000, 2002; Xidong et al. 1999), ktoré tvorí tiež preplástky s limnosiliciti v Banskej panve (Seneš 1956). Framboidálny pyrit môže vznikať napr. počas diagenetických procesov z gélu (napr. El-Dahhar 1987), čo sú vhodné podmienky najmä v limnosilicitoch, kde dominantná minerálna fáza - opál precipituje rovnako z SiO_2 gélu. Berner (1984) poukazuje na rozdiel medzi obsahom framboidálnych pyritov v sladkovodnom a morskom prostredí, pričom rozšírenie všeobecne hojných framboidálnych pyritov v morských sedimentoch je v sladkovodnom prostredí limitované nízkou koncentráciou v tomto prostredí. Vysoký výskyt framboidálnych pyritov v tmavohnedých limnosilicitoch však nepoukazuje na možné prieniky morskej vody do panvy, kde sa usadzovali limnosilicity v Banskom, pretože hnedé variety limnosilicitu tvoria viac-menej „záteky“ v limnosilicite. Najpravdepodobnejšie sú framboidálne pyrity produktom hydrotermálnej alterácie spojenej s prínosom SiO_2 gélov, na čo poukazujú aj mikrotextúrne znaky silicitu. Genézu framboidálnych pyritov spájaných s diagenetickými procesmi a následne z hydrotermálnou alteráciou uvádzajú aj Scott et al. (2009) z Au-ložiska v Austrálii. Podobné framboidálne pyrity ako sú v limnosilicitoch na lokalite Banské majú zatiaľ na Slovensku analógiu len v limnosilicitoch z Detvy (Mesiarkinová 2007), kde prítomnosť fosílií tiež nebola zistená. V blízkosti sa však tiež nachádza dnes intenzívne skúmané Au-ložisko Detva - Biely vrch (Koděra et al. 2010), kde hydrotermálne alterácie zohrávajú významnú úlohu. Výskyt postsedimentárnych, epigenetických framboidálnych pyritov v uhlí z ložiska Sokolov opisujú Machajová et al. (2000).

Limnosilicity z malej sarmatskej panvy v Banskom sa vyznačujú pomerne vysokou tvrdosťou a kompaktnosťou. Vznikali pri vysokom pomere kyseliny kremičitej a (sladko)vodného roztoku, pravdepodobne pri pomerne vyšších teplotách, pretože neobsahujú už žiadne fosilné zvyšky. Vďaka intenzívnej silifikácii, prijateľnej rozpukavosti a vhodnej a estetickej farebnosti sú veľmi vhodné na dekoratívne účely, najmä na výrobu menších upomienkových predmetov, ťažidiel, popolníkov a pod.

PodĎakovanie

Autori sú vďační Petrovi Sečkárovi za poskytnutie materiálu na výskum, Marekovi Timkovi z Prešova za fotografie limnosilicitu a lokality a Mgr. Petrovi Bačíkovi, PhD., ktorého pripomienky významne zlepšili kvalitu manuskriptu. Práca vznikla vďaka finančnej podpore grantu Ministerstva školstva SR VEGA č. 1/0287/08.

Literatúra

- Balitskaya O. V. (2008): Genetic approach to the resolution of gemological problems of quartz and its colored varieties. - *Doklady Earth Sci.* **421**, 2, 992-994.
- Banerjee A., Wenzel T. (1999): Black opal from Honduras. - *Eur. J. Miner.* **11**, 401-408.
- Berner B. A. (1984): Sedimentary pyrite formation: An update. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 4, 605-615.
- Brown L. D., Ray A. S., Thomas P. S. (2003): ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of Amorphous and Paracrystalline Opals from Australia. - *J. Non-crystalline Solids* **332**, 242-248.
- Cady S. L., Wenk H.-R., Downing K. H. (1996): HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelainite from the Monterey Formation, California. - *Am. Mineral.* **81**, 1380-1395.
- Cady S. L., Wenk H.-R., Sintubin M. (1998): Microfibrous quartz varieties: characterisation by quantitative X-ray texture analysis and transmission electron microscopy. - *Contrib. Mineral. Petrol.* **130**, 320-335.
- Constantini L. (2005): Slovenský opál. Znovuobjavenie kráľovského drahokamu. - ViVit, Kežmarok, 282 s.
- Deveson B. (2004): The origin of precious opal: A new model. - *Austral. Gemmologist* **22**, 2, 1-15.
- Donald R., Southam G. (1999): Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2019-2023.
- Đuđa R., Dianiška I., Hurný J., Beleš F., Božáková I., Malý J. (1982): Vyhľadávanie drahých a ozdobných kameňov SSR. - MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 118 s.
- Đuđa R., Hurný J., Dianiška I., Beleš F., Bláha M., Božáková I., Šajgalík P. (1983): Vyhľadávanie drahých a ozdobných kameňov SSR (vysvetlivky k mape „Drahé a ozdobné kamene SSR“, 1:500 000). - MS (Čiastková správa), Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 99 s.
- Đuđa R., Pauliš P. (2006): Opály Slovenské a České republiky a možnosti jejich sběru. - Kuttina, Kutná Hora, 96 s.
- Đurica D., Kaličiak M., Kreuzer H., Müller P., Slávik J., Töszér J., Vass D. (1978): Sequence of volcanic events in eastern Slovakia in the light of recent radiometric age determinations. - *Věst. Ústř. Úst. geol.* **53**, 75-88.
- El-Dahhar M. A. (1987): Diagenetic pyrite framboids in the phosphate deposits of Abu-Tartur area, Western Desert, Egypt. - *J. African Earth Sci.* **6**, 6, 807-811.
- Graetsch H., Gies H., Topalovic I. (1994): NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. - *Phys. Chem. Min.* **21**, 166-175.

- Grenne T., Slack J. F. (2005): Geochemistry of Jasper Beds from the Ordovician Løkken Ophiolite, Norway: Origin of Proximal and Distal Siliceous Exhalites. - *Econ. Geol.* **100**, 8, 1511-1527.
- Halamić J., Marchig V., Goričan Š. (2001): Geochemistry of Triassic radiolarian cherts in North-Western Croatia. - *Geol. Carpath.* **52**, 6, 327-342.
- Halamić J., Marchig V., Goričan Š. (2005): Jurassic radiolarian cherts in north-western Croatia: geochemistry, material provenance and depositional environment. - *Geol. Carpath.* **56**, 2, 123-136.
- Hruškoví S. (1971): Ložiská kremencov na Slovensku. - *Min. Slov.* **3**, 12-13, 575-586.
- Imrich P. (1986): Výskum výskytu limonitu, železitých opálov a pelosideritov v oblasti východoslovenských neovulkanitov. - MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 85 s.
- Jarkovský J. (1954): Petrochemické a mineralogické štúdie niektorých slovenských kremencov a ich použitie v priemysle siliky. - *Geol. Práce, Zošit* **36**, 107-146.
- Kaličiak M. (1971): Základný geologický výskum a mapovanie medzi Juskovou Voľou a Banským v Prešovskotokajskom pohorí. - MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava, 8 s.
- Kaličiak M. (1989): Intravulkanická panvička pri obci Banské v Slanských vrchoch. - *Geol. Práce, Správy* **90**, 71-80.
- Kaličiak M. ed. (1991a): Vysvetlivky ku geologickej mape severnej časti Slanských vrchov a Košickej kotliny. - GÚDŠ, Bratislava, 231 s.
- Kaličiak M. ed. (1991b): Geologická mapa Slanských vrchov a Košickej kotliny - severná časť 1:50 000. - GÚDŠ, Bratislava.
- Koděra P., Lexa J., Biroň A., Žitňan J. (2010): Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposits, Slovakia. - *Min. Slov.* **42**, 1, 33-56.
- Langer K., Flörke O. W. (1974): Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm⁻¹) of opals and the role of water in these SiO₂·nH₂O minerals. - *Fortsch. Mineral.* **52**, 17-51.
- Machajová Z., Sýkorová I., Kupka D., Čurillová D. (2000): Petrograficko-mineralogická analýza uhlia po biologickom lúhovaní. - *Acta Montan. Slov.* **5**, 3, 255-260.
- Machajová Z., Verbich F., Sýkorová I. (2002): The geology, petrography and mineralogy composition of coal from the Nováky deposit. - *Acta Montan. Slov.* **7**, 1, 28-33.
- Mišík M., Jablonský J., Ožvoldová L., Halássová E. (1991): Distal turbidites with pyroclastic material in Malmian radiolarites of the Pieniny Klippen Belt (Western Carpathians). - *Geol. Carpath.* **42**, 6, 341-360.
- Mesiarkinová M. (2007): SiO₂ mineralizácia Poľany. - MS (Diplomová práca), Archív Kat. min. a petr. Univ. Komen., Bratislava, 154 s.
- Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gilg H. A. (2010): The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: Structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. - *Int. J. Earth Sci.* **99**, 4, 927-947.
- Moxon T. (2002): Agate: a study of ageing. - *Eur. J. Min.* **14**, 1109-1118.
- Ostrooumov M. (2007): A raman, infrared and XRD analysis of instability in volcanic opals from Mexico. - *Spectrochim. Acta A68*, 1070-1076.
- Peh Z., Halamić J. (2010): Discriminant function model as a tool for classification of stratigraphically undefined radiolarian cherts in ophiolite zones. - *J. Geoch. Exploration* (in press), (doi:10.1016/j.gexplo.2010.06.003).
- Pokorný R. (2005): Synsedimentární mineralizace v podorlické křídě. - *Acta Mus. Rychnov. Sect. Natur.* **12**, 2, 37-49.
- Ralph J., Chau I. (1993-2010): www.mindat.org. (31. 7. 2010).
- Repčok I., Kaličiak M., Bacsó Z. (1988): Vek niektorých vulkanitov východného Slovenska určený metódou stôp po štiepení uránu. - *Záp. Karpaty, Sér. Miner., Geochem., Metalog.* **11**, 75-88.
- Seneš J. (1956): O produktivite uhoľnej panvičky pri obci Banské v okrese Vranov. - *Geol. Práce, Zprávy* **7**, 145-148.
- Scott R. J., Meffre S., Woodhead J., Gilbert S. E., Berry R. F., Emsbo P. (2009): Development of Framboidal Pyrite During Diagenesis, Low-Grade Regional Metamorphism, and Hydrothermal Alteration. - *Econ. Geol.* **104**, 8, 1143-1168.
- Slávik J. ed. (1967): Nerastné suroviny Slovenska. - SVTL, Bratislava, 510 s.
- Smalwood A., Thomas P. S., Ray A. S. (2008): Comparative Analysis of sedimentary and Volcanic Precious Opals from Australia. - *J. Austral. Ceramic Soc.* **44**, 2, 17-22.
- Turčániová L., Hredzák S. (1997): Vybrané výsledky slovenského uhoľného výskumu. - *Acta Montan. Slov.* **2**, 3, 223-227.
- Xidong K., Qi Y., Chunguan Z., Dazhen T., Dameng L. (1999): Accumulation of sulfur in the Late Paleozoic Coal, North China. - *Věst. Čes. geol. Úst.* **74**, 2, 197-202.