



Přírodní skla

Petr Gadas
bloková přednáška

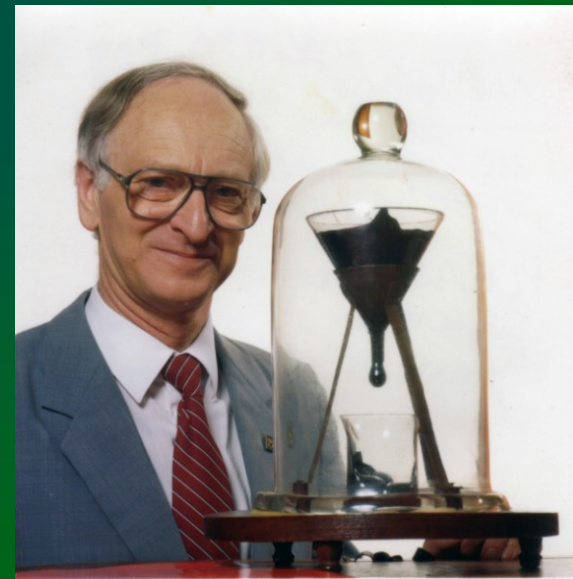
Struktura přednášky

- fyzikální a chemické vlastnosti přírodních skel
- struktura skel
- klasifikace skel, přírodní sklo
- vulkanická skla
 - vznik vulkanických skel
 - vlastnosti vulkanických skel (mega-, makro- a mikroskopické, chemické, voda ve vulk. skle, degradace)
- ostatní přírodní skla
 - fulgurity
 - pseudotachylity
 - buchit, porcelanit
 - zchlazené okraje
- využití přírodních skel
- literatura

Co je sklo?

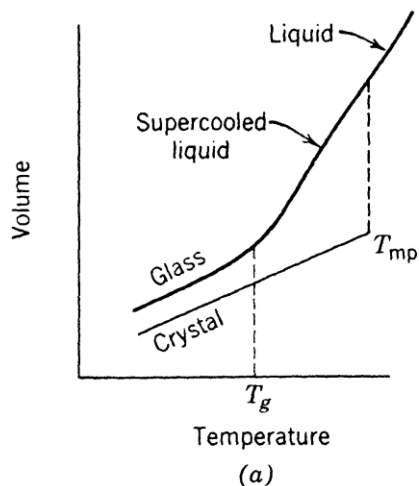
- Pevná amorfnní látka bez pravidelného uspořádání stavebních částic na vzdálenost větší než je několikanásobný rozměr elementárních stavebních jednotek (Bouška a kol. 1987, pozn. – jednotky nanometrů)
- přechlazená kapalina, která vlivem vysoké viskozity nemůže krystalizovat
- někteří autoři začleňují mezi skla všechny pevné amorfnní látky bez ohledu na původ a složení

Pevná látka x kapalina → konvenční hranice - viskozita 10^{12} Pa.s (N.s.m⁻²)



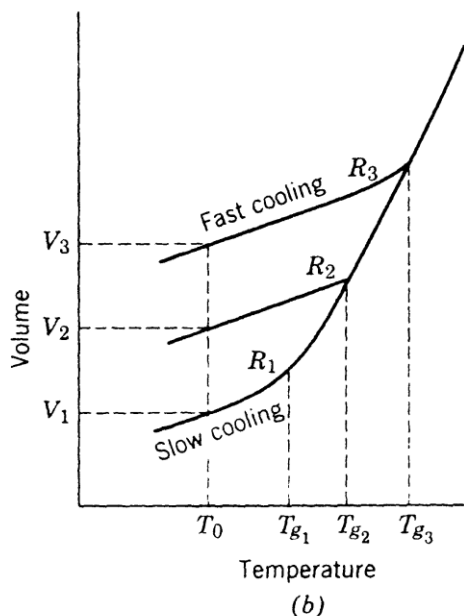
- experiment s asfaltem (10^{11} x viskóznější než voda - 10^{-3} Pa.s) – počátek 1930, dnes se čeká na 10. kapku !!

Sklo vs. pevná látka



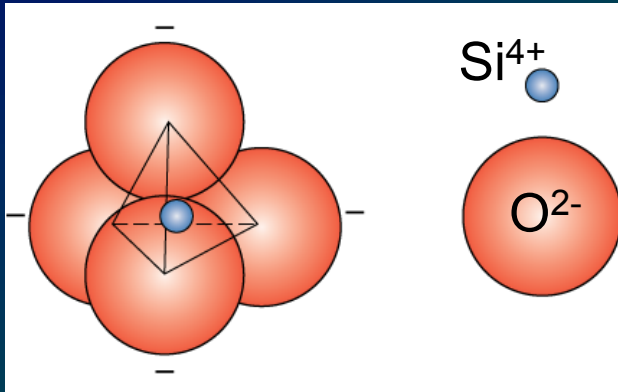
Obr. a: Závislost měrného objemu na teplotě pro krystalickou látku a sklo

Krystalické látky mají na rozdíl od skel relativně výrazně určenou teplotu tání a některé další vlastnosti se v oblasti tání mění skokem. Při vzniku skel nedochází ke zlomu křivky, ale objem se plynule snižuje i pod teplotu tání, kdy se tavenina začíná chovat jako přechlazená kapalina – ta je v metastabilní rovnováze a její objem a fluidita se dále plynule snižují až do okamžiku přechodu do pevného stavu – viskozita přesáhne 10^{12} Pa.s .



Obr. b: Tvorba skla s rychlostmi chlazení $R_1 < R_2 < R_3$

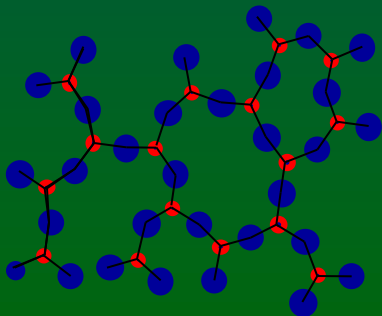
Struktura skla x krystalické látky



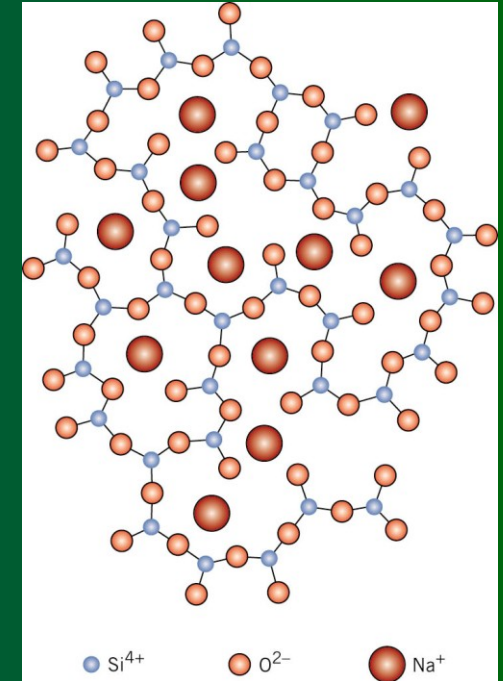
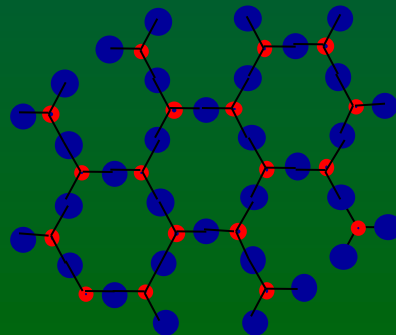
Tetraedry SiO₄ – vzájemně ale nepravidelně propojované rohy
Úhel Si—O—Si se u SiO₂ bohatých skel pohybuje mezi 120-180 °

„křemenné“ sklo – složení ideálně 100% SiO₂

sklo



křemen



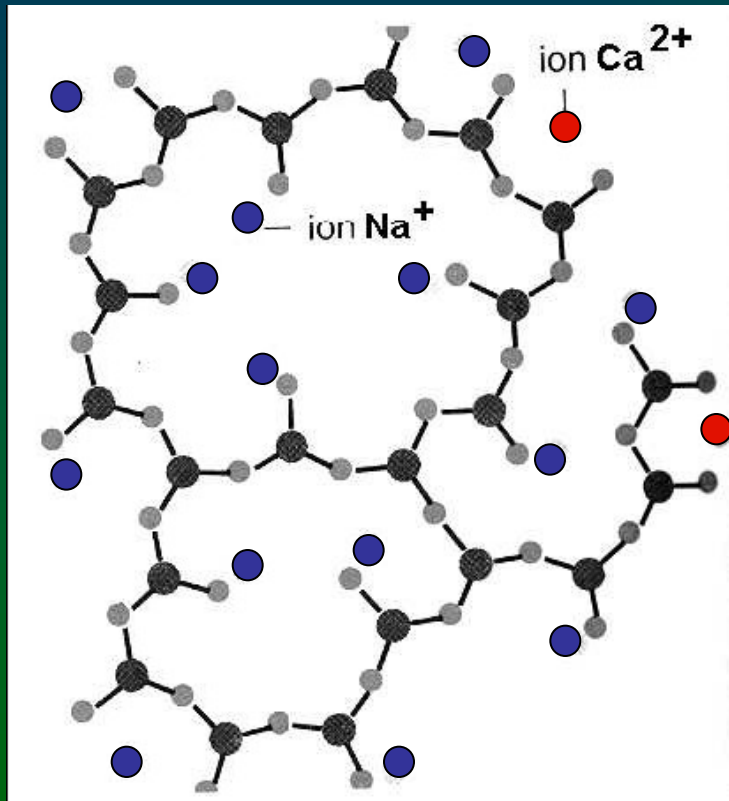
Příklad běžného sodnokřemičitého skla.
Ionty Na⁺ obsazují různě velké „dutiny“
mezi nepravidelnými řetězci SiO₄ tetraedrů,
tzn. mají různou koordinaci.

Co je sklo?

Síťotvorné kationy – tvoří samotnou „kostru“ – síť – u přírodních skel nejčastěji Si (výr. méně Ti, B, P, Al)

Modifikátory – síť modifikují – mění: příklad viz obrázek:

Při dostatečném množství modifikátoru může dojít až k izolacím tetraedrů SiO_4 a umožnění rekrytalizace skla (např. při dosažení složení $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)



Modifikace skla – nižší teplota tavení, nižší viskozita,..

(Na, Ca, Mg, K, Al)

podporují tvorbu síťové struktury

(tvoří skelnou strukturu nebo substitučně nahrazují atomy Si) - nízká teplotní roztažnost, chemická odolnost, nižší viskozita ve srovnání s čistým SiO_2

Strukturní chemie, termodynamika, aj. – Rao, K. J. – Structural chemistry of glasses

Klasifikace skel

Sklo s.l. (strukturně definované)



Vznik přírodních skel

- utuhnutím z taveniny – nejběžnější – utuhnutí magmatu nebo jinak vzniklé taveniny za vhodných podmínek
- šokovou vlnou (nárázem) – zeskelnění krystalických látek (v řádech desítek GPa)
- stříhovým napětím v kombinaci s tlakem – vznik amorfni vrstvy
- jaderným zářením – destrukce mřížky a vznik amorfni látky – metamiktní minerály.



Polymiktní impaktová brekcie z impaktové struktury Rubeilos de la Cérida, Španělsko

Obecná charakteristika

- Stavby
 - megaskopické – tělesa, tvary, výchozy
 - makroskopické – barva, lesk, odlučnost, tvrdost, struktura
 - mikroskopické – mikrostruktury
- Voda a plynné látky v přírodních sklech
- Hydratace, přeměny a destrukce vulkanických skel
- Klasifikace, příklady, výskyty vulkanických skel

Vulkanická skla – obecná charakteristika

- Jde o přírodní skla, jejichž vznik je spojen s utuhnutím z magmatu, nejčastěji při vulkanické činnosti. Vznikají jak z bazických, tak intermediálních i kyselých magmat, nicméně složení taveniny zásadně ovlivňuje charakter skla, tvary těles, tvořených vulkanickým sklem i způsob jeho alterace a zániku.
- Vulkanické sklo vzniká utuhnutím magmatu takovou rychlostí, že z taveniny nevzniknou krystaly, jednotlivé atomy nemají dostatek času k tomu, aby vytvořily pravidelně uspořádanou strukturu na delší vzdálenost. Nelze v případě skla hovořit o pravidelně uspořádané struktuře.
- Vznik vulkanických skel, resp. rychlé utuhnutí je spojeno s velkým teplotním kontrastem mezi magmatem a prostředím, do něhož magma intruduje, nebo se vylévá (výlevy do moře, na zvodnělé prostředí, intruze kyselých bez „předehřáté“ hostitelské horniny, apod.) Teplota solidu se například u kyselých obsidiánů odhaduje na 800-920 °C (např. Carmichael 1977), 550 °C (London et al. 1989). U bazických obsidiánů (tachylitů) je teplota solidu vyšší a dosahuje v závislosti na složení hodnot kolem 950 – 1100°C (Shackley a Dillian nepubl.)



Vulkanická skla – formy výskytu

- tvary a typy těles tvořených vulkanickým sklem jsou odrazem utuhnutí magmatu na povrchu nebo v přívrchové části zemské kůry, při výlevu na mořském dně, při průletu atmosférou atd.
- jsou součástí nebo tvoří vulkanické příkrovy
- tvoří nejčastěji okrajové partie různých typů vulkanických kup, kuželů, silů, lakolitů, žil apod.
- jsou součástí vulkanoklastik formě „matrix“ pořádně ve formě klastů různých velikostí nebo vulkanických bomb, lapilli či popela, ignimbritů atd.
- tvoří matrix mnoha vulkanických hornin, vzácně inkluze ve vyrostlicích



Proud lávy typu a-a na již utuhlém proudu typu pahoehoe, Kilauea, Havajské ostrovy (volcanoes.usgs.gov)



Lávová kaskáda o výšce 25 m na okraji kráteru Aloi vulkánu Mauna Ulu, Havajské ostrovy (volcanoes.usgs.gov)



Vulkanická skla – formy výskytu



Proudy lávy typu pahoehoe, Kilauea, Havajské ostrovy
(volcanoes.usgs.gov)



Čerstvě utuhlý proud bazaltoidní lávy ve formě polštářové lávy, Kilauea, Havajské ostrovy (volcanoes.usgs.gov)

Vulkanická skla – formy výskytu

- při vyvržení a následném průletu atmosférou dojde obvykle k rychlému utužení magmatu



Vulkanické provazcovité bomby z Kilauea, Havajské ostrovy, foto J.P. Lockwood



Vulkanická bomba z vulkánu Capelinhos, Azorské ostrovy, zdroj - Wikipedia

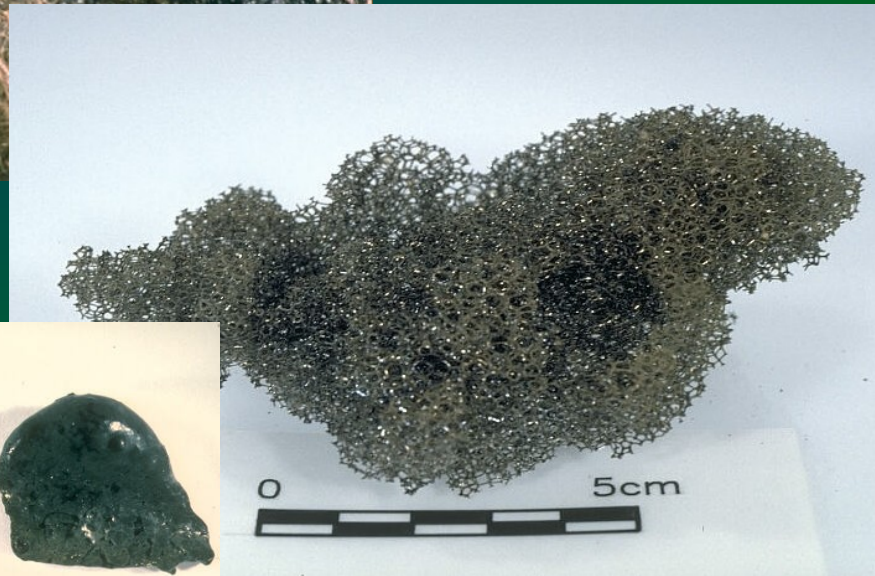


Lávové bomby z Mauna Kea, Havajské ostrovy, foto J.P. Lockwood

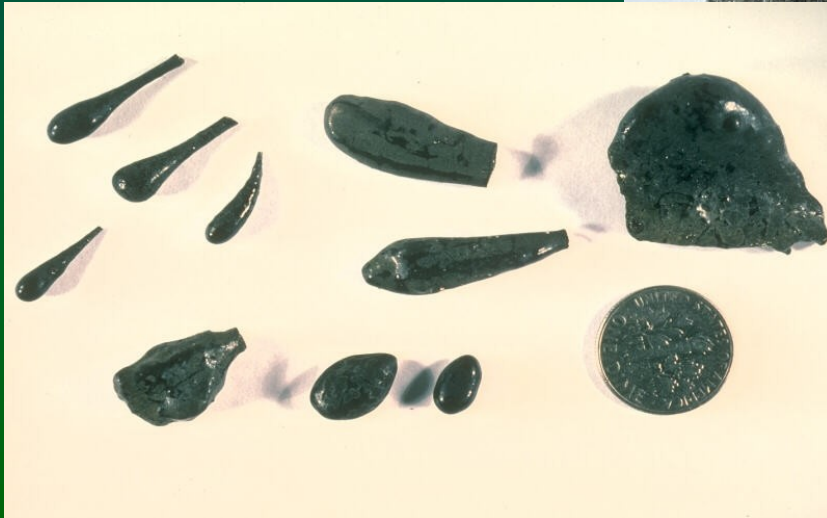
Vulkanická skla – formy výskytu



Tenká vlákna sopečného skla, někdy označovaná jako „Peléniny vlasy“ jsou tvořena výhradně sklem a mohou být až 2 metry dlouhá a jen 0,5mm silná. Vznikají tak, že proud lávy vyvržený například z lávové fontány nebo lávové kaskády je proudem vzduchu „rozfouknut“ do formy takovýchto vláken, často jsou pak chumáče nesený i několik km od místa svého vzniku.



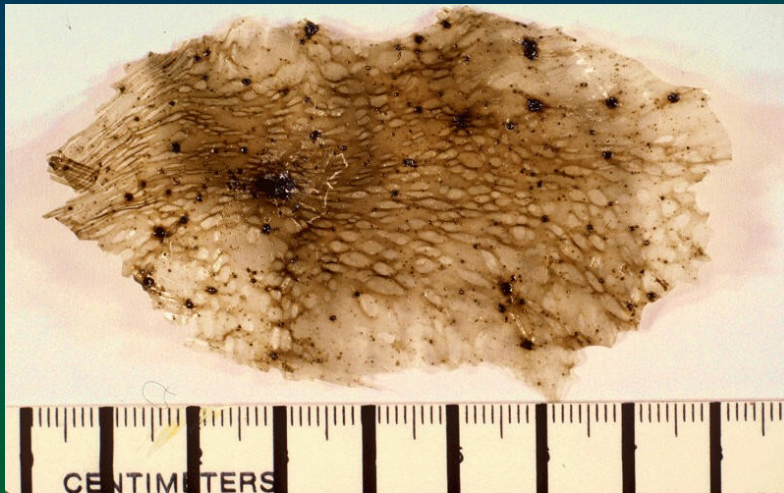
„reticulit“ je druh extrémně proplyněné pemzy, ve které došlo k perforaci stěn bublin, takže zůstala zachována jen jakási kostra, tvořená sklem. Někdy je tento typ pemzy označován jako „Limu“



„Peléniny slzy“ vznikají při vyvrhování málo viskózní taveniny na lávových fontánách nebo gravitací na lávových kaskádách, tvoří je téměř výhradně sklo a mají formu kapek a slz. Vše z okolí Kilauea, Havajské ostrovy (volcanoes.usgs.gov)

Vulkanická skla – formy výskytu

- tvary a typy těles tvořených vulkanickým sklem jsou odrazem utuhnutí magmatu na povrchu nebo v přípovrchové části zemské kůry, při výlevu na mořském dně, při průletu atmosférou atd.
- jsou součástí nebo tvoří vulkanické příkrovy
- tvoří nejčastěji okrajové partie různých typů vulkanických kup, silů, lakolitů, žil apod.
- jsou součástí ignimbritů ve formě „matrix“ pořípadě ve formě útržků původních destruovaných poloh nebo ve formě utuhlých bomb, lapilli či popela



Limu Pele – havajsky Peléniny mořské řasy, tvoří drobné, tenké plátky a lístky světle zbarveného až čirého bazaltového skla, které vznikají tak, že se láva typu pahoehoe dostane do kontaktu s mořskou vodou.

Vulkanická skla – formy výskytu

- v rámci intruze popř. výlevu obvykle nedochází k utuhnutí celého objemu v jednom okamžiku, ale postupně od okrajů do centra, tzn. že skla najdeme nejčastěji na okrajích, v místech, kde bylo utuhnutí nejrychlejší. Vulkanická tělesa tvořená pouze sklem jsou výjimečná.



obsidiánový příkrov Newberry Kaldera ve státě Oregon (USA). Stáří struktury cca 1300 let, plocha 2,5 km².

-Tvary a velikosti závisí i na složení taveniny. Málo viskózní magmata (bazaltová apod.) tvoří drobná tělesa, polohy, krusty, apod. Kyselá viskózní magmata (ryolitová) mohou naopak tvořit tělesa i desítky metrů mocná.



Vulkanická skla – formy výskytu

- v rámci příkrovů mohou tvořit jen jejich partie, popřípadě může docházet ke střídání poloh skla s polohami víceméně krystaly tvořené horniny nebo polohami pyroklastik, popřípadě víceméně hydratovaného skla nebo palagonitu.



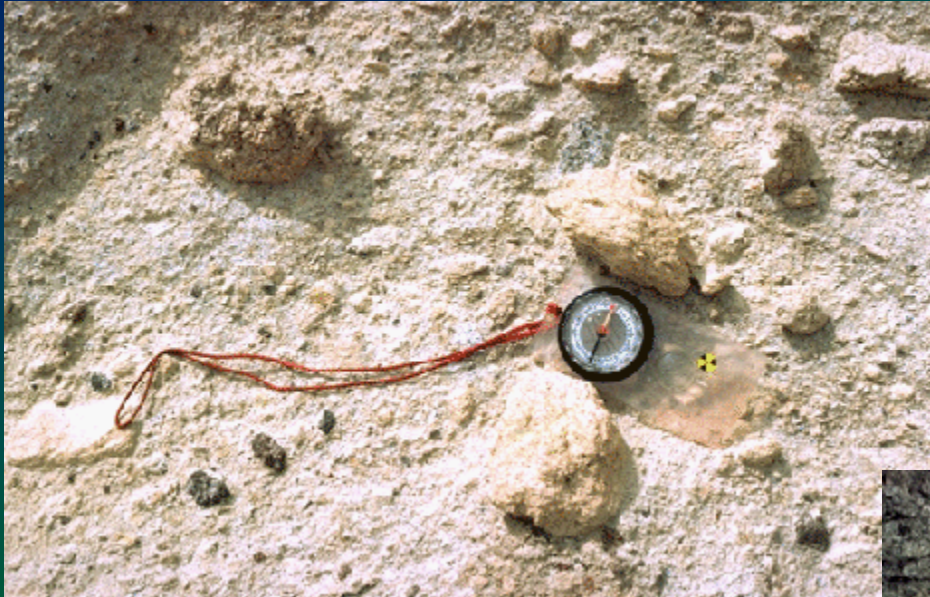
výchoz obsidiánu Kaletepe Deresi, Turecko.

Zprohýbané polohy obsidiánu a ignimbritů s litoklasty a sférolity, Newberry Kaldera, Oregon (USA). (geology.about.com)



Vulkanická skla – formy výskytu

- v rámci příkrovů mohou tvořit jen jejich partie, popřípadě může docházet ke střídání poloh skla s polohami víceméně krystalaly tvořené horniny nebo polohami pyroklastik.



Nespečený ignimbrit, Real Grande, Argentina – složení – sopečné pumy (dacit), litoklasty, lapilli a popel.
Courtesy of Peter Francis.

Spečený ignimbrit, Aso, Japonsko – tvdrá, masivní sklovitá hornina, původní pumy a litoklasty přetaveny do sklovitých útvarů tmavé barvy známých pod označením Fiamme. *Courtesy of Peter Francis.*



Vulkanická skla – makroskopické vlastnosti – barva, lesk

- závisí na**
- chemickém složení skla (množství a charakter barvicích iontů, molekul, koloidů a kaliv)
 - přítomnosti (velikosti, množství a typu) mechanických inkluzí – mikrolitů, mikroxenolitů, sférolitů, bublin atd.
 - stupni a charakteru alterace, devitrifikace

Barva – je směsí těch barev ve viditelné části spektra, které nejsou sklem absorbovány

- lze vyčlenit: - iontová barviva (součástí struktury skla), mohou být v jednom nebo více oxidačních stupních
- molekulární barviva (nejsou přímo svázány se strukturou skla)
- koloidní barviva a kaliva (heterogenní příměsi)



Vulkanická skla – makroskopické vlastnosti – barva

Kyselá skla – barvicí ionty nejč. v koordinaci oktaedrické – nižší barevná intenzita – skla jsou světlejší
- relat. nízký obsah Fe – kationt Fe^{3+}

Bazická skla - barvicí ionty nejč. v koordinaci tetraedrické – vyšší barevná intenzita – skla jsou tmavší
- vysoký obsah Fe – ve formě aniontu FeO_2^-

Některé barvicí ionty:

Ti^{3+}	fialově purpurová	V^{3+}	žlutozelená
Cr^{3+}	zelená	Mn^{3+}	purpurová
Mn^{2+}	bezbarvá	Fe^{3+}	slabě žlutozelená
Fe^{2+}	modrozelená	Co^{2+}	int. modrofialová
Ni^{2+}	žlutohnědá	Cu^{2+}	modrozelená

Nelze tvrdit, že sklo s obsahem např. Cu^{2+} bude mít jasnou modrozelenou barvu, neboť barvu ovlivňuje i koordinace iontu ve skle a rovněž jeho kvantitativní zastoupení (Bartecki a Burges, 2000).

Molekulární barviva – barva skla prakticky nezávisí na svém složení, pouze na charakteru mol. barviv, nebo jejich kombinaci s iontovými barvivy. Př.: purpurová – CdS , modrá – S_2 , červená – Fe^{3+} .

Koloidní barviva a kaliva – vznikají při vyloučení heterogenních příměsí při chladnutí taveniny, mohou být pevné, plynné i kapalně - při velikosti do 3 nm se na vzhledu skla neprojeví, 5-60 nm – může podle typu dojít k zabarvení skla, 70-100 nm – zákal skla, 200-500 nm – opalescence, 1-3 μm ($10^5/1\text{mm}^3$) – mléčný zákal, nad 10 μm – neprůhledná skla.

Výslednou barvu skla však ovlivňuje kombinace všech výše uvedených faktorů !!

Vulkanická skla – makroskopické vlastnosti – struktury

- V závislosti na stupni alterace a homogenitě mohou mít vulkanická skla lesk skelný, skla bohatá H₂O, například smolky, perlity mohou lesk mastný až smolný, se stupněm alterace a s množstvím nehomogenit (sférolity, bubliny apod.) je lesk matný nebo zcela chybí. Vzácně se může objevit lesk označovaný jako hedvábný, způsobený množstvím drobných heterogenit 0,0X mm rozměrů (mikrolity, bublinky) fluidálně uspořádaných.

obsidián



smolek



perlit



pemza



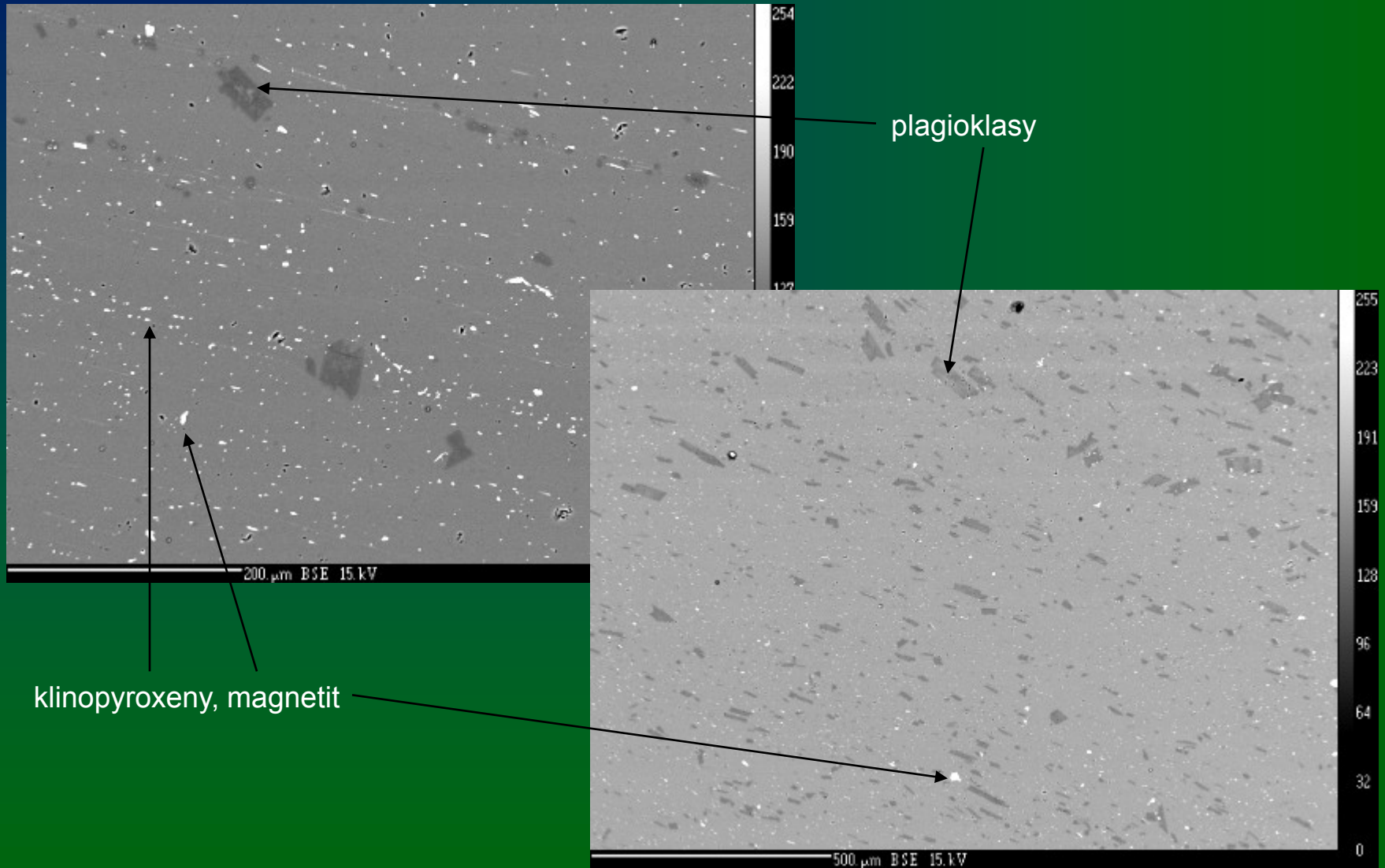
Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

- z makroskopického pohledu homogenní sklo vykazuje obvykle řadu charakteristických mikrostruktur pozorovatelných v optickém polarizačním mikroskopu a ještě lépe při pozorování v BSE při studiu na elektronové mikrosondě.

- K nejčastěji pozorovaným náleží
- fluidální stavba (zvýrazněná nehomogeností ve složení skla nebo usměrněním tabulkovitých a jehlicovitých mikrolitů)
 - stupeň proplynění
 - fenokrysty, relativně velké a méně hojné vyrostlice ve srovnání s mikrolity jejich složení, omezení, stupeň zaoblení, vývin kostrovitý, inkluze apod.
 - mikrolity, relativně drobné, často velmi hojné krystalky v matrix, jejich složení, kvantita, usměrnění apod.
 - sférolity – kulovité nebo oválné útvary, s radiálně paprscitou stavbou, složené z jednoho nebo více jehlicovitých krystalků, mohou být primární i sekundární
 - vývoj perlitů, útvarů od velikosti 0,1 – 1 mm, podél jejichž okrajů dochází často k odlučnosti ve skle
 - stupeň a charakter alterací

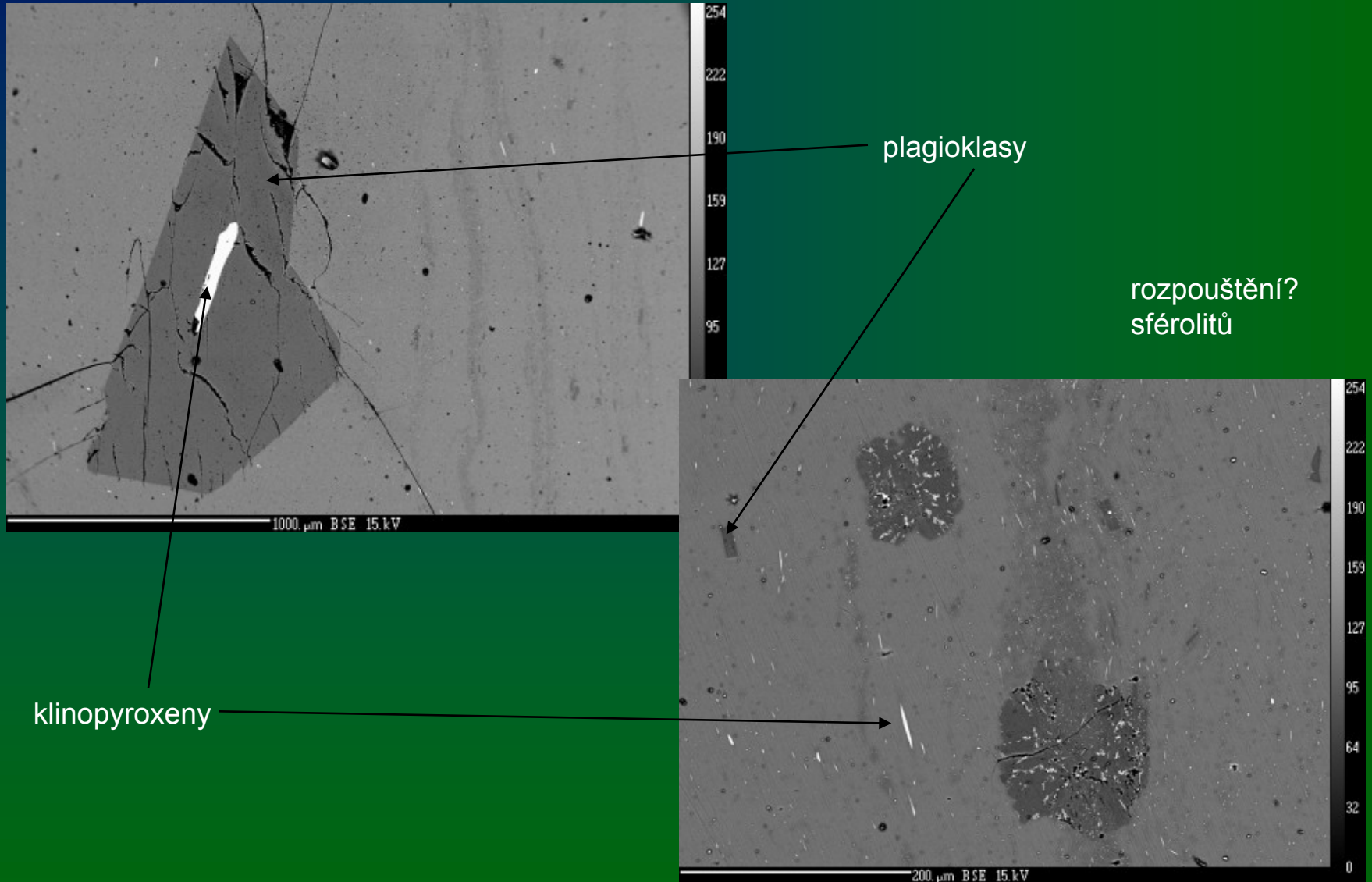
Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

Fluidální stavba – je důsledkem pohybu taveniny, při níž dochází k usměrnění anizometrických fenokrystů či mikrolitů



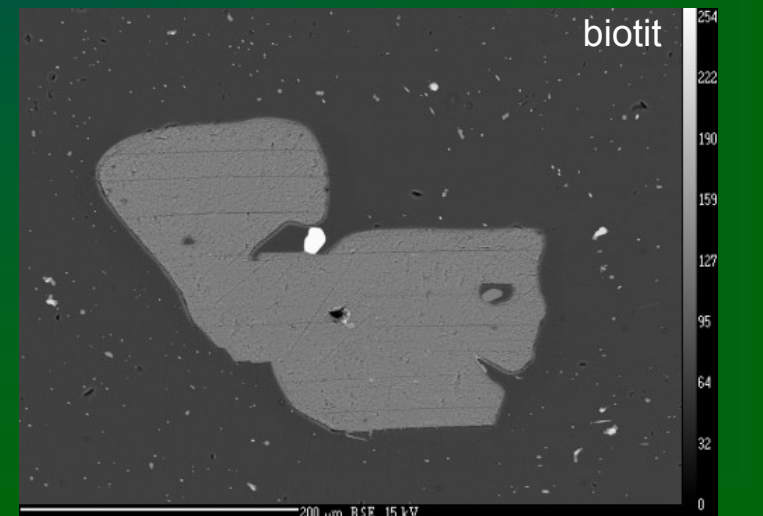
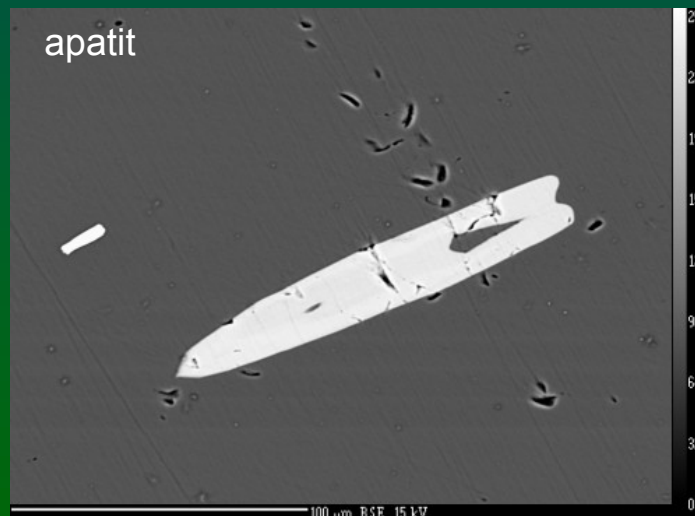
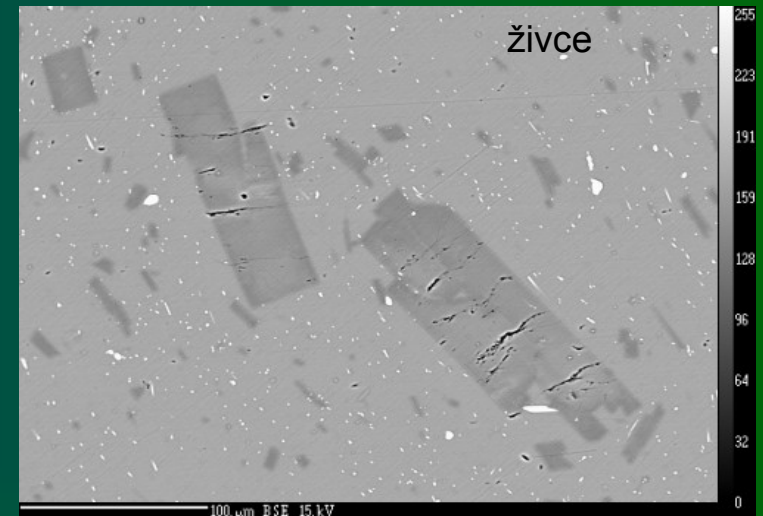
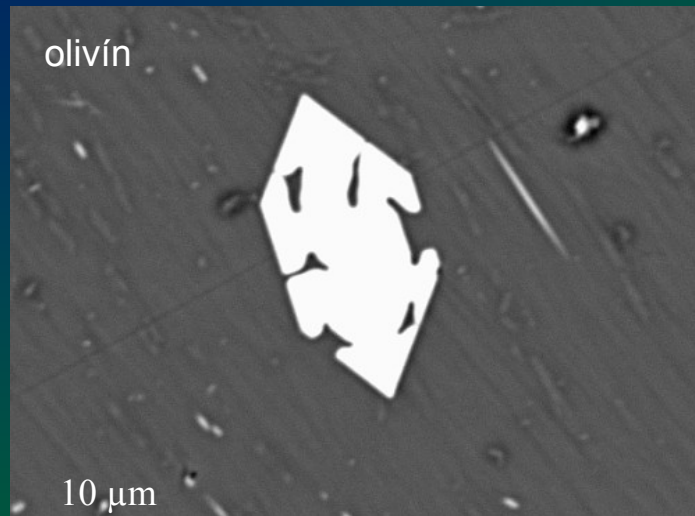
Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

Fluidální stavba – tenké „šlírky“, vzniklé buď primárně nehomogenitami v tavenině popřípadě rozpuštěním fenokrystu např. plagioklasu nebo sekundárně hydratací skla



Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

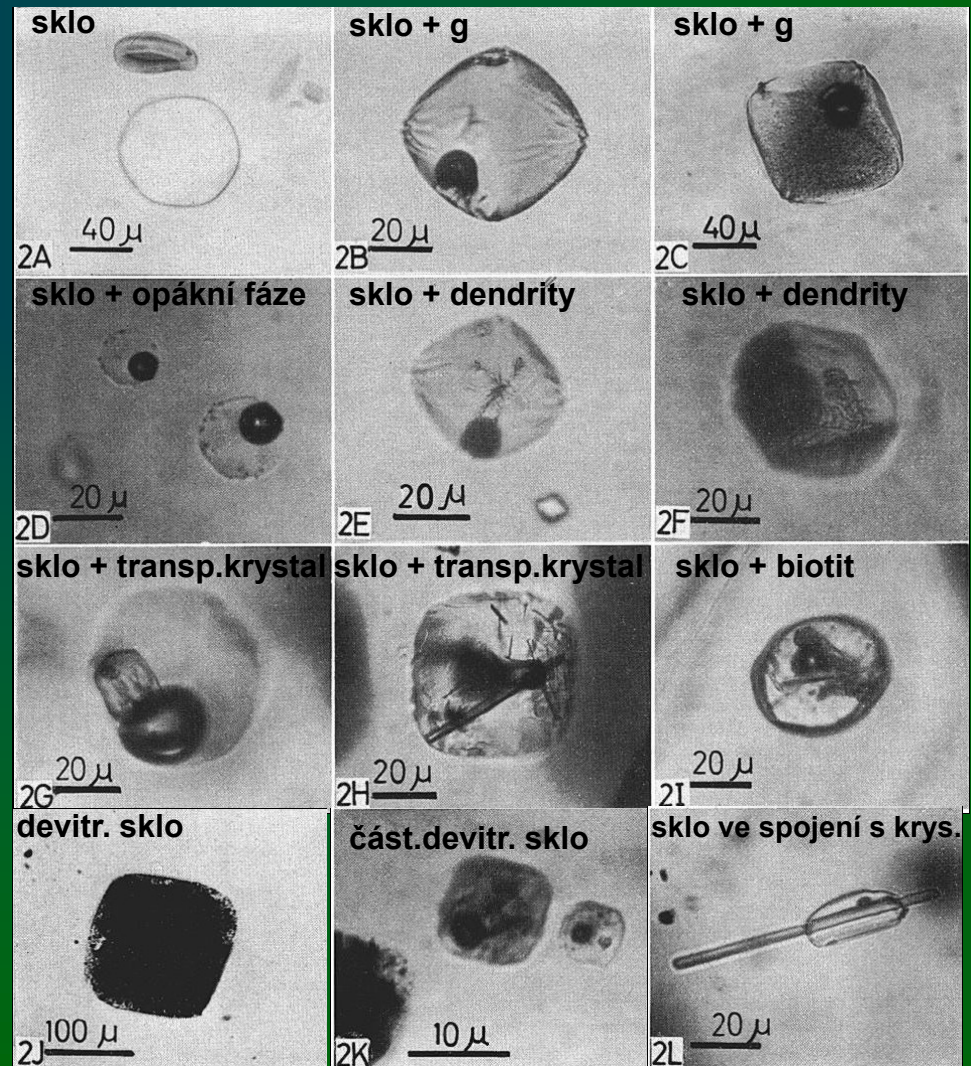
Fenokrysty – vyrostlice – podle složení taveniny (obsah SiO_2 , K_2O , Na_2O , CaO , FeO , MgO , P_2O_5 , S , H_2O , pO_2 ad.) se objevují často olivín, živce (často ternární), Cpx, Opx, magnetit, apatit, biotit, křemen, amfibol, vzácně zirkon). Ty mají často automorfní vývoj a často bývají natavované se zaoblenými nebo až amébovitými okraji.



Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

Inkluze skla – jako součást fluidních inkluzí ve vyrostlicích jak v holokrystalických horninách tak ve sklech – umožňují porovnávat složení s reziduálním sklem a modelovat tak vývoj magmatu. Mohou být jedno- i více fázové. Vzácně se objevují jako součást fluidních inkluzí i v horninách s původem ve svrchním plášti (například v plášťových xenolitech). Původ tohoto skla je předmětem diskuzí. Jedním z názorů je, že sklo vzniklo rozkladem amfibolu během transportu k povrchu a prohřátím okolní taveninou (např. Francis 1987) nebo odmíšením od koexistující silikátové nebo karbonátové taveniny (např. Schiano et al. 1994). Další hypotézou je reakce mezi infiltrující bazaltovou taveninou a hostitelským peridotitem vedoucí ke vzniku silikátové reziduální tavenině (např. Zinngrebe 1995) nebo parciálním tavením karbonatovým magmatem metasomatizovaného peridotitu (např. Hauri et al. 1993) a některé další.

Různé typy inkluzí skla z vyrostlic různých typů vulkanických hornin Japonska (Takenouchi a Imai 1975)



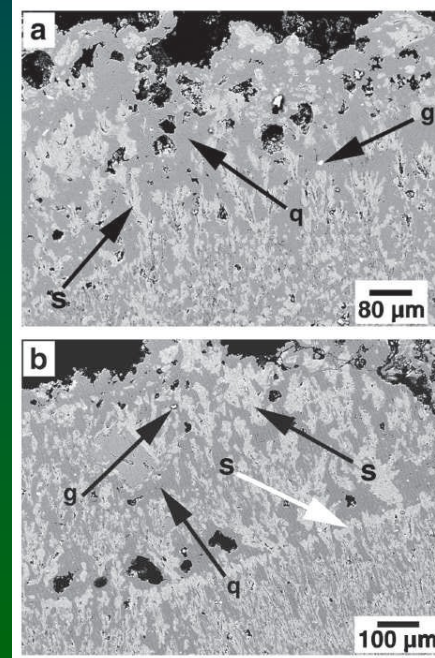
Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

- **sférolity** – většinou do 1cm, vzácně větší, radiálně paprscitá stavba, složení většinou z pyroxenů, HT živců (sanidin), křemene, cristobalitu aj. Sekundární jsou složeny z produktů přeměn (fylosilikáty, albit, zeolity apod.)

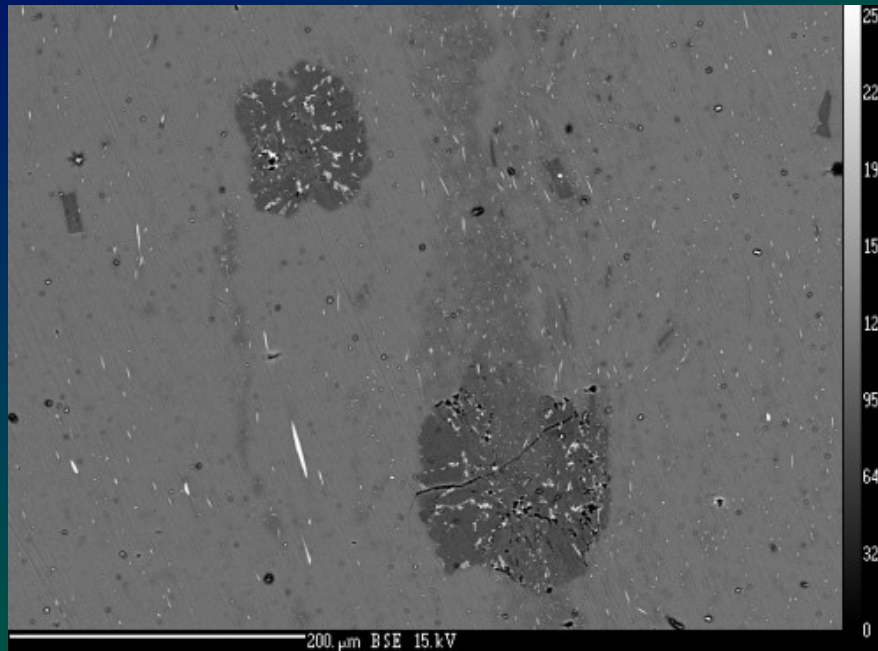
Primární „megaférolity“ ve vitroklastech komplexu Silver Cliff v Colorado (USA), eocén až oligocén jsou holokrystalické, jemnozrnné, složené ze sanidinu a křemene a obklopené alteračním lemem obsahujícím montmorillonit a mordenit. Vznikly hned po intruzi ve vysoce nerovnovážném prostředí okolí tavenina obohacená o Ca, Fe, Mg a H₂O, zatímco ve sférolitech především o SiO₂, K₂O a Na, (Smith et al. 2001)



„Vločkový“ obsidián – světlé útvary tvoří sférolity vzniklé při devitrifikaci skla

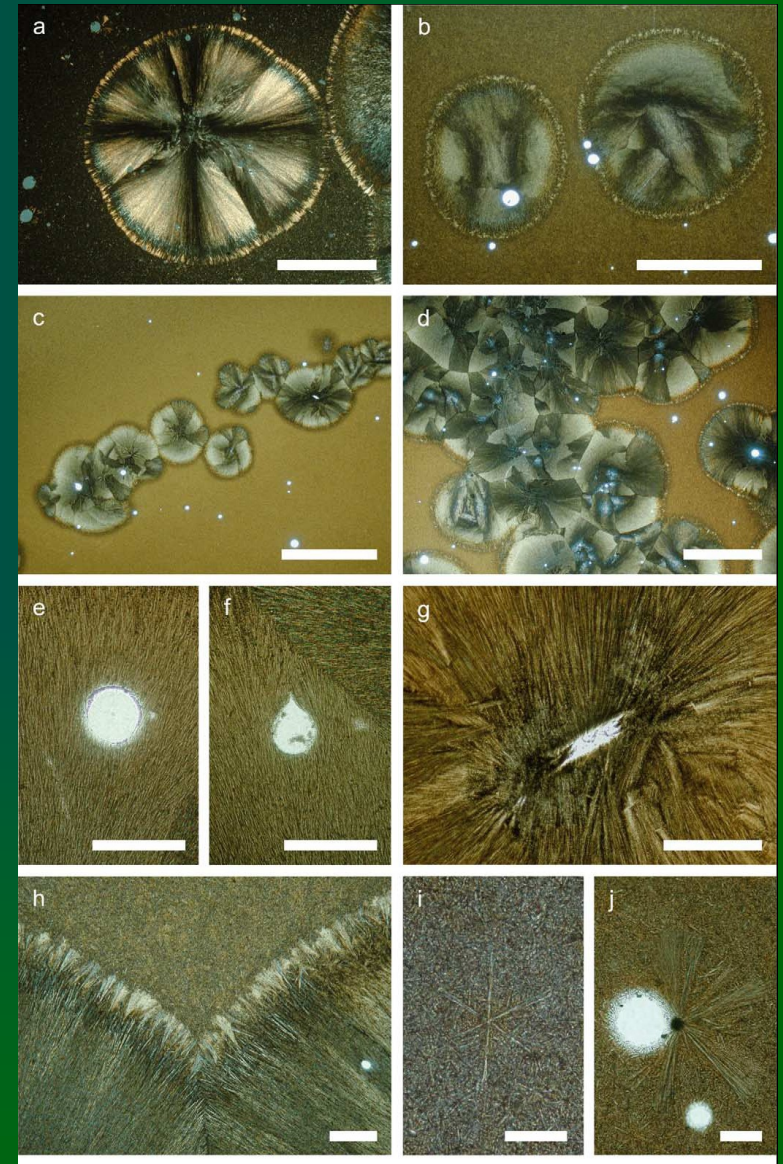


Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury



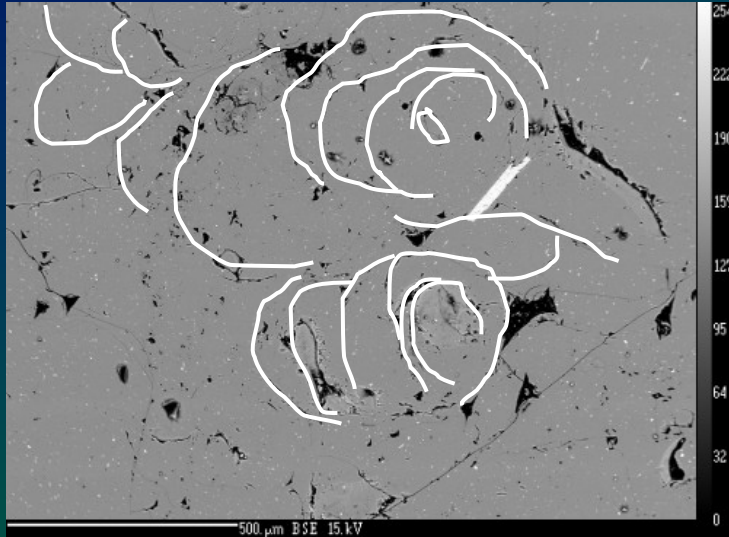
Sférolity v kyselém skle složené z cpx a živců, částečně rozpuštěné ve skle za vzniku „šlírů“, Turecko

Sférolity v bazaltoidním skle (hojně Cpx mikrolity) z Pacificko-antarktického vulk. pásma, složené z jehlicovitých Cpx a obsahující plynové bubliny – důkaz vzniku sférolitů při utužení podchlazeného magmatu. (Monecke et al. 2004).

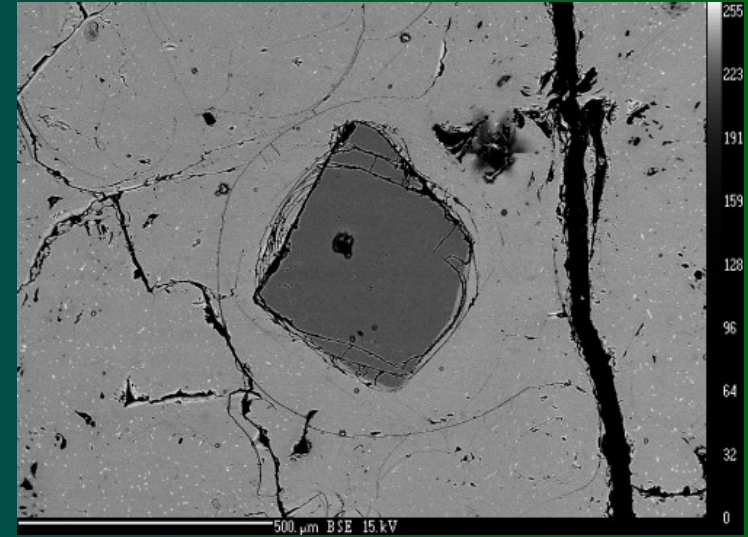


Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

Perlit – složen z kulovitých útvarů, často s koncentrickou stavbou, vznikajících někdy kolem fenokrystů či jiných nehomogenit.

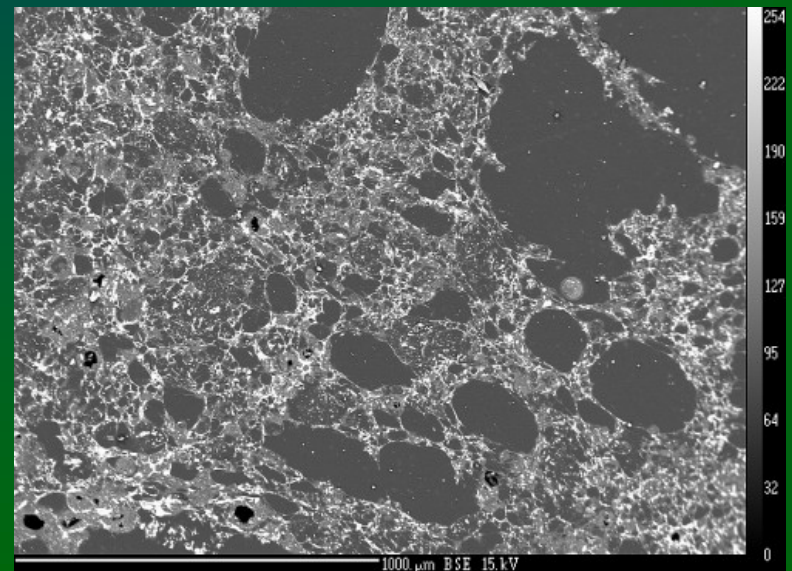


Perlit, Byšta



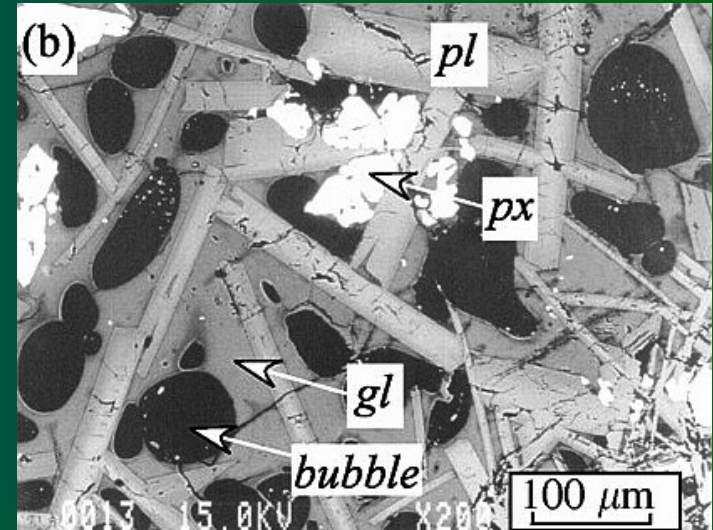
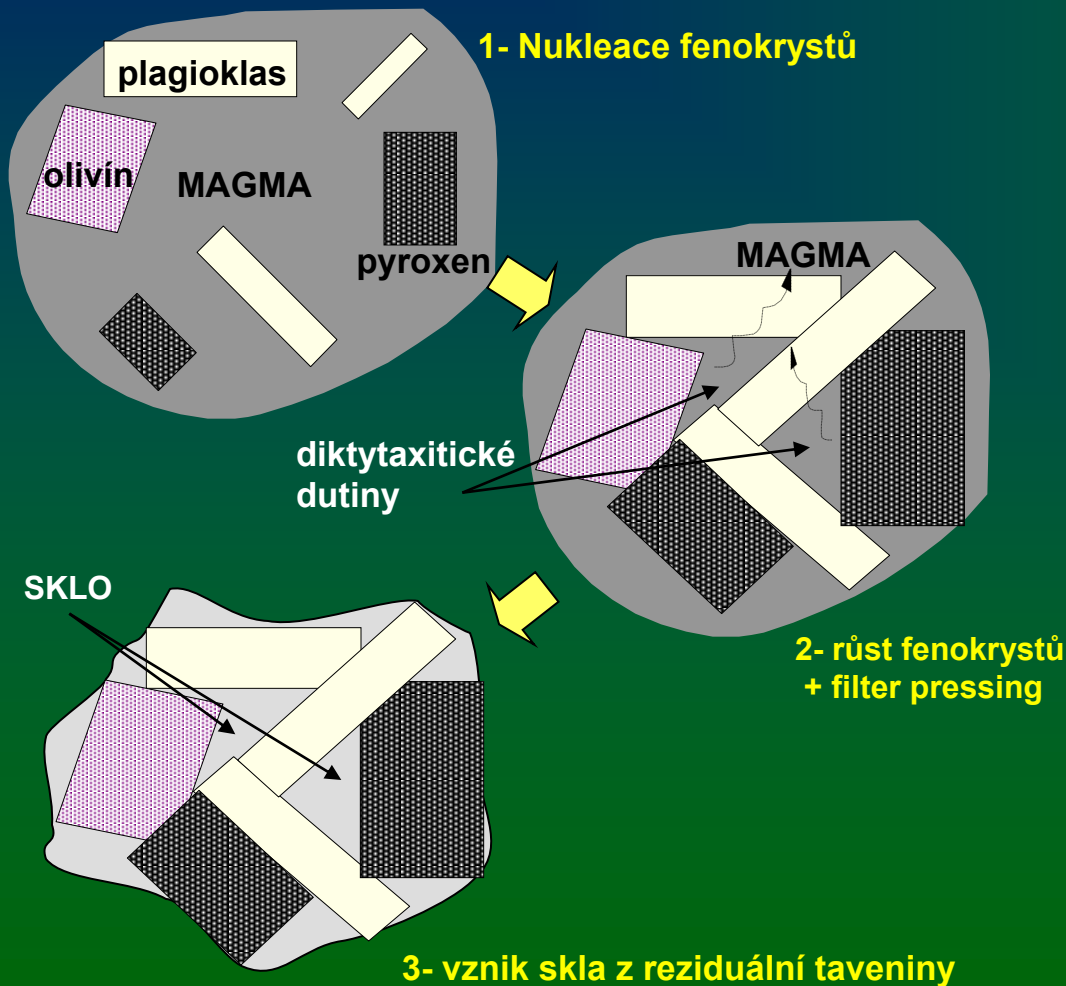
Stupeň proplynění – u pemzy dosahuje takových hodnot (až 90% objemu) , že celková hustota je nižší než u vody

Pemza, Liparské ostrovy



Vulkanická skla – mikroskopické vlastnosti - mikrostruktury

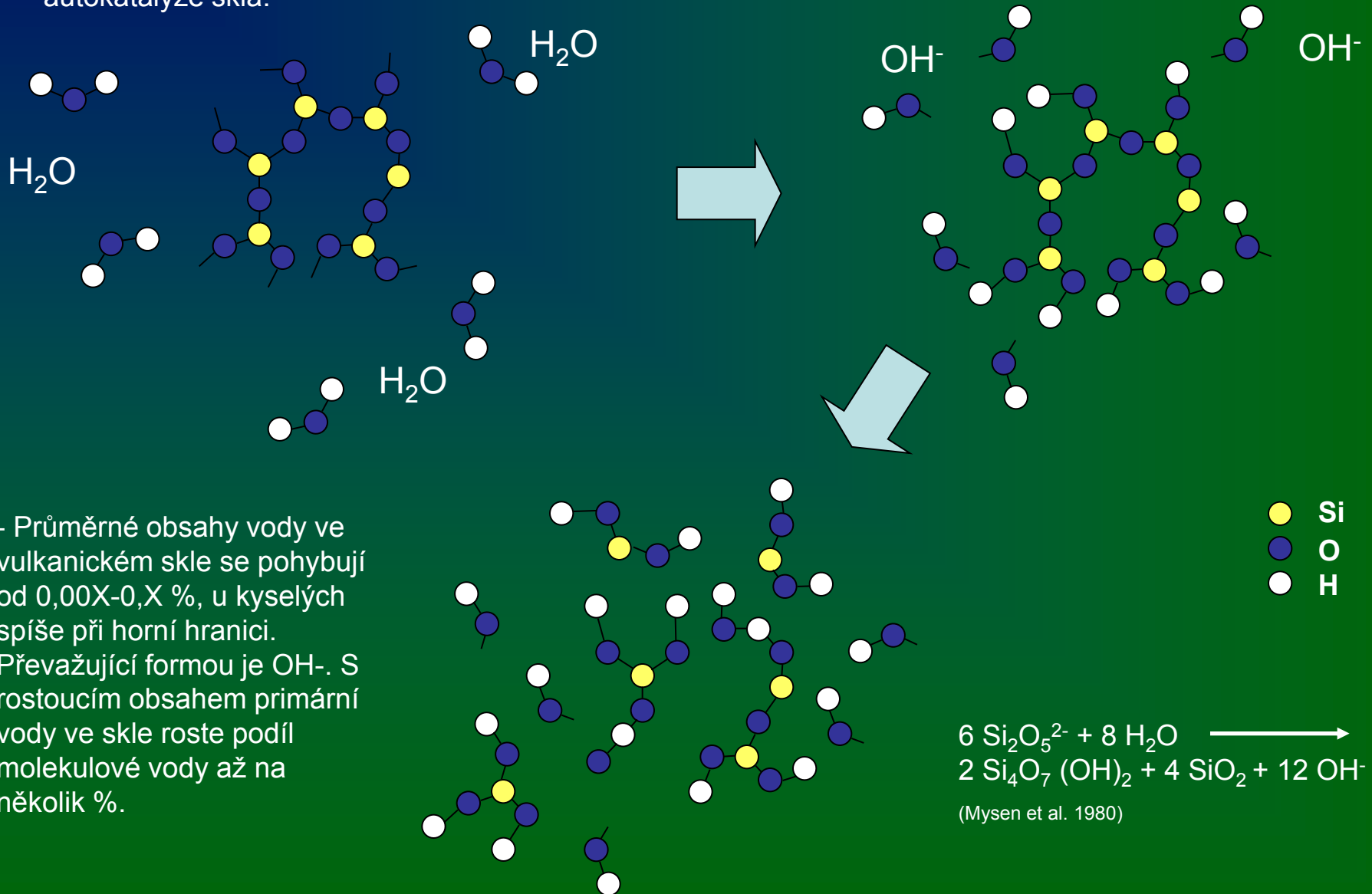
Sklo ve formě matrix ve vulkanických horninách – udává se, že proces devitrifikace a hydratace u skel, která tvoří matrix nebo je její součástí, bývá progresivnější, než u homogenních skel stejného složení, což pravděpodobně souvisí s celkovou nehomogenitou vulk. horniny, popřípadě s tím, že jak mikrolity tak fenokrysty často slouží jako krystalizační jádra v procesu rekrystalizace skla (např. Sanchéz et al. 2009 nebo Gimeno 2003). Rovněž se v poslední době také ukazuje, že svou roli mohou v mořském prostředí sehrát i mikroorganismy (např. Zhou et al. 2001).



BSE snímek kombinace vesikulární a vitrofitické mikrostruktury s lištovitými plagioklasy, pyroxenem, intersticiálním sklem a vesikulami (Ban et al. 2005).

Voda a plynné látky ve vulkanických sklech

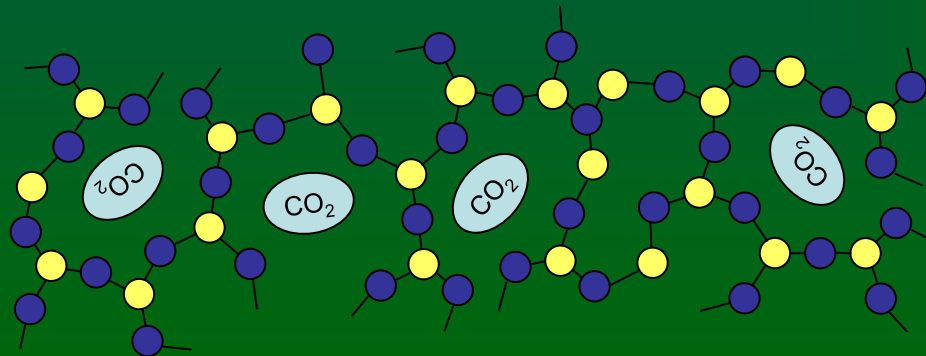
- **Primární voda** v tavenině je zabudována do struktury tak, že ionty OH⁻ se navážou na nevazebné kyslíky, další tím vzniklé OH⁻ ionty narušují vazby Si-O-Si, takže při dostatku vody může dojít až k autokatalýze skla.



- Průměrné obsahy vody ve vulkanickém skle se pohybují od 0,00X-0,X %, u kyselých spíše při horní hranici. Převažující formou je OH⁻. S rostoucím obsahem primární vody ve skle roste podíl molekulové vody až na několik %.

Voda a plynné látky ve vulkanických sklech

- Rozpustnost vody je v taveninách přímo úměrná $(P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$ a exponenciálně závisí na teplotě, přičemž v bazických sklech s teplotou roste, v kyselých naopak klesá.
- V obou případech však se stoupajícím obsahem H_2O (a alkálií) klesá viskozita
- Rozpustnost plynů je individuální a závisí na mnoha faktorech.
- Např. O_2 je rozpouštěn v závislosti na kvantitě oxidovatelných iontů vody je v taveninách a naopak H_2 na množství iontů redukovatelných. Pokud je takových prvků v tavenině nedostatek, dochází k adsorbci fyzikální
- Rozpustnost SO_2 je relativně nízká, v případě rostoucího $p\text{O}_2$ je oxidován na lépe rozpustné SO_3 nebo až SO_4^{2-} ionty. V opačném případě může být redukován až na sulfidy
- Podobně jako u CO_2 klesá rozpustnost SO_2 s rostoucí teplotou a naopak roste s obsahem alkálií. Za vysokých teplot (přes 1450°C) se CO_2 rozpoští ve formě karbonátového komplexu. CO_2 bývá také někdy zodpovědný za vznik nehomogenit ve skle ve smyslu partií bohatých Si (část Al přechází z tetredrické koordinace do oktaedrické).
- U většiny ostatních plynů jde v případě inkorporace do tavenin skla o jev fyzikální (vz. plyny, N_2 , aj.) V případě tohoto typu vazby jakéhokoli plynu v tavenině dochází snadno při poklesu tlaku k jeho uvolnění a následně vzniku bublin.



Voda ve vulkanických sklech - sekundární

- proces inkorporace vody do skla se označuje jako **hydratace**. Jeho intenzita a charakter závisí na mnoha faktorech (pT podmínky, složení a typ skla, složení roztoků, čas apod.).
- pT podmínky jsou blízké povrchu, tzn. že u v přírodě se vyskytujících se skel jsou přibližně srovnatelné.
- obecně roste proces uvolňování Si ze skla lineárně, u $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$ nejprve exponenciálně a po určité době lineárně (interdifuze H_3O^+ nebo H^+ ve skle). Je to důsledek dobré pohyblivosti těchto iontů.
- proces účinku H_2O lze vyjádřit rovnicemi podle Doremuse et al. (1983), penetrace je úměrná $t^{1/2}$



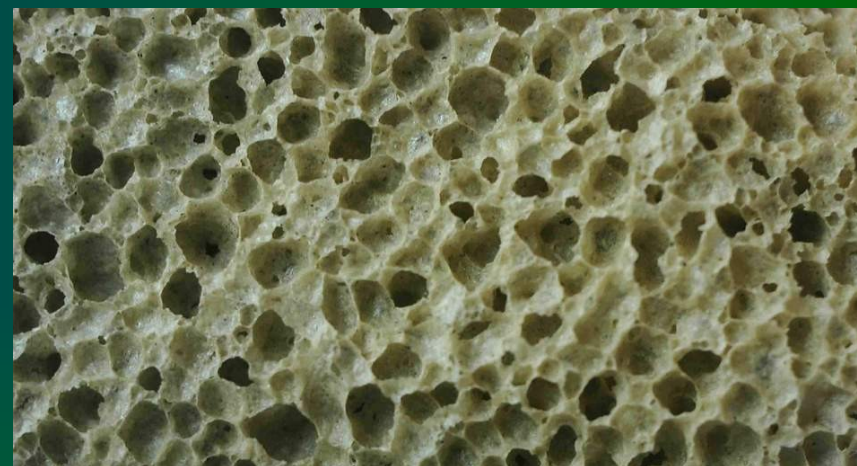
- v další fázi dochází k uvolňování Si procesem, víceméně konstatní rychlostí:



- s rostoucím pH roztoků roste rychlost rozpoštění skel (především intenzita rozpouštění skeletu, sítě).
- s rostoucím obsahem Al ve skle klesá schopnost uvolňování Na iontů. Ty jsou v původním skle dvojího druhu (a. silněji vázaný - vyrovnávající nábojový deficit Al^{IV} , b. slaběji vázaný na Si-O^-).
- Obsah Fe a jeho oxidační stupeň hrají rovněž významnou roli – v případě nepřítomnosti Fe^{3+} je Al síťotvorný a silně vázaný, v opačném případě jako modifikátor vázaný slabě. Podobně slabě je vázáno jako modifikátor Fe^{2+} a naopak síťotvorné Fe^{3+} .
- Bouška et al. (1984) předpokládá při hydrataci skla vznik dvou vrstev na povrchu: a) vnější gelovitá vrstva s lepší difúzí a konstatním obsahem vody a alkálií a vnitřní rozpraskaná vrstva hydrosilikátu s proměnlivou konc. alkálií o tloušťce cca $0,2 \mu\text{m}$. Mechanickým odnosem vnější vrstvy dochází k postupnému průniku vnitřní vrstvy dále do hloubky a tím k redukci objemu skla (např. u bazaltových skel je tato redukce kolem $0,07 \mu\text{m} / \text{rok}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tzn. desítky $\text{cm} / 1 \text{ mil. let}$. S kyselostí skla tato rychlost ještě roste.

Voda ve vulkanických sklech – sekundární nebo primární?

- existují různé názory na původ vody v různých typech především vulkanických skel. Na základě studií $\delta^{18}\text{O}$ dospěli vědci k tomu, že výhradně magmatogenní voda je přítomna ve sklech s velice jejím nízkým obsahem. Tzn., že všechna ostatní voda je meteorická a je příčinou hydratace skel. Na druhé straně jsou názory, že i například perlit, jako jedno z nejvíce hydratovaných skel, může vznikat současně s obsidiány pouhým přerozdělením magmatogenní vody v důsledku rozdílných pT podmínek. Při tlaku páry vyšším, než je v okolí dochází ke zpěnění, expandaci skla a vzniku pemzy.

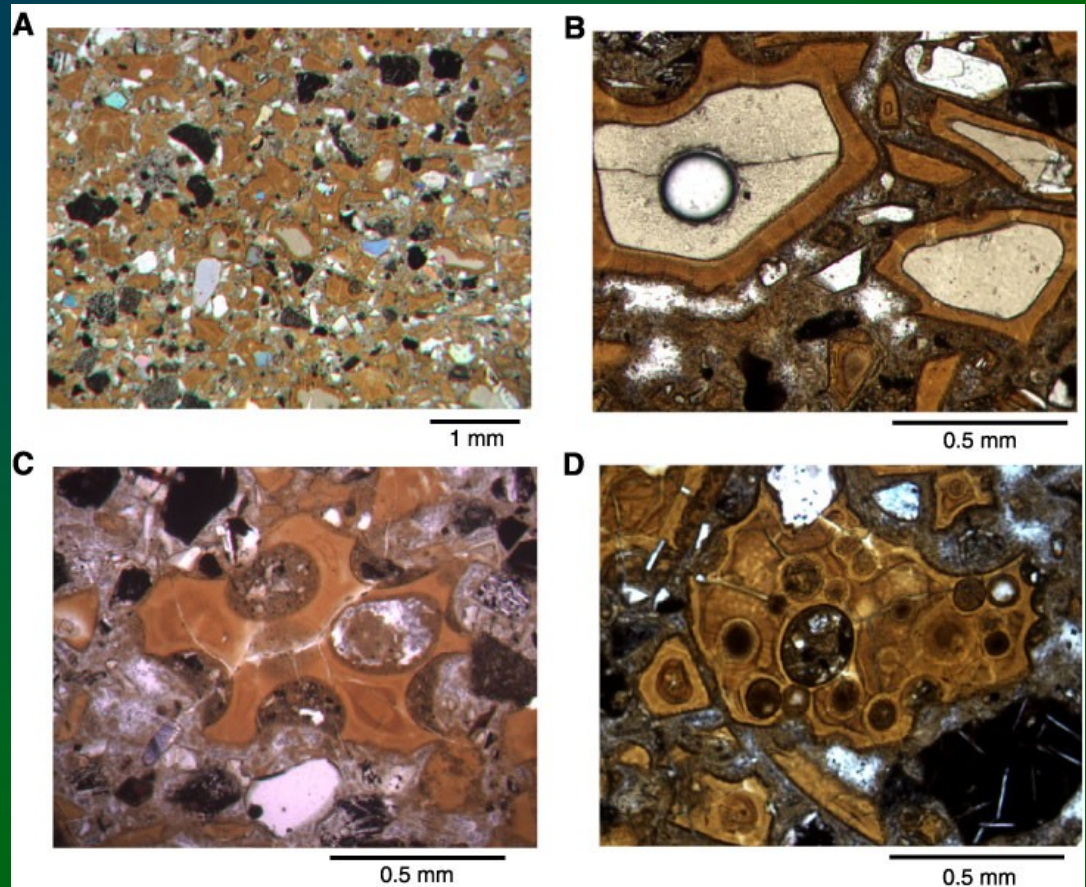


Pemza

Hydratace, destrukce a přeměny vulkanických skel

- Dlouhodobá hydratace způsobuje výrazné strukturní změny. Vzhledem k narušování i nejpevnějších vazeb Si - O umocněným přítomností modifikátorů jsou silně hydratovaná zchovalá skla v přírodě velmi vzácná.
- V případě bazických a intermediálních skel se často setkáme s termínem **palagonitizace**. Jde o proces vzniku tzv. **palagonitu** tj. pórzní horniny, často páskované a nehomogenní stavby, složené ze skla, jílových minerálů, epidotu, zeolitů, karbonátů, Fe oxidů a hydroxidů, Si amorfních hmot aj. Dochází při něm k vzápětí po extruzi za relativně vysoké teploty k rozpouštění a hydrataci vulk. skla, místy s jeho opětovným vysrážením nejčastěji v prostředí podmořském, ledovcovém, za spolupůsobení meteorických vod např. na hyaloklastika apod.

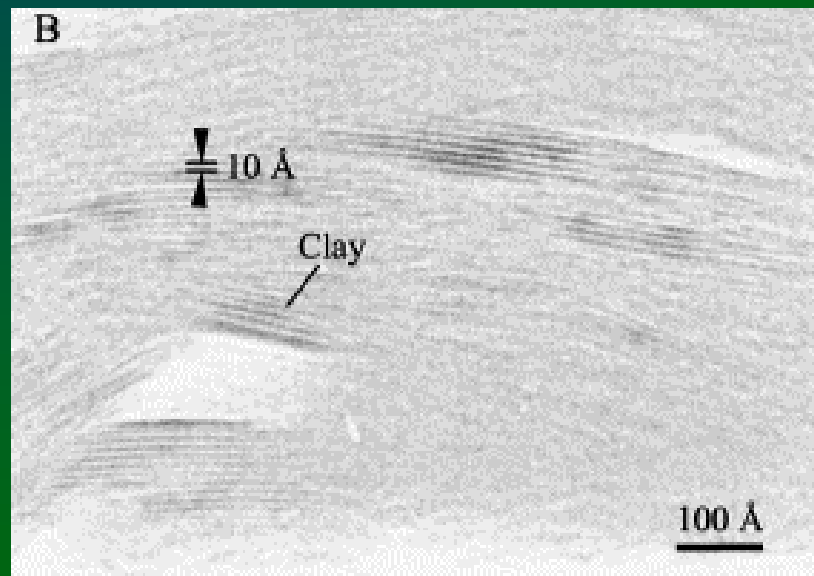
Sklo takto vzniklé bývá ochuzeno o alkálie a naopak relativně obohaceno o Fe, Ti a vodu. Je výrazně náchylnější k devitrifikaci ve srovnání s nehydratovaným sklem, to vyvětluje, proč se nachází relativně mladá, ale zcela devitrifikovaná skla nebo naopak stará, ale nedevitifikovaná skla. (např. Bonatti 1965 – Palagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean – Bulletin of Volcanology, Heidelberg)



palagonitizovaný vitritický tuf, původ neznámý, procházející světlo (www-dp.tamu.edu/publications)

Hydratace, destrukce a přeměny vulkanických skel

- V případě kyselých skel vznikají jako sekundární minerály především zeolity, neboť jsou svým chemickým složením velmi blízké pův. sklu. Přejídným stavem mezi kyselým sklem a zeolitem bývá někdy tzv. hydrogel, ze kterého postupně zeolity krystalují (nejčastěji mordenit $(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7(H_2O)$ nebo klinoptilolit $(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12(H_2O)$)
- za spolupůsobení hydrotermálních roztoků vznikají a jiné fáze jako jílové minerály (kaolinit, illit, montmorillonit, saponit, nontronit aj.) Toto je proces vedoucí ke vzniku někdy velmi bohatých ložisek např. montmorillonitu z původně hyaloklastických tufů. Vedlejšími produkty jsou hematit, pyrit, karbonáty, epidot, Ti fáze aj.)
- Např. experimenty Lofgrena (1970) ukázaly, že alkáliemi bohaté roztoky zvyšují intenzitu devitrifikace, např. při $T = 240-700 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlacích 0,5-4 Kb vzniká mikropoikilitický křemen, orbikulární mikrostruktury, miarolitické mikroductiny. Nevznikly ale žádné perlitické stavby.

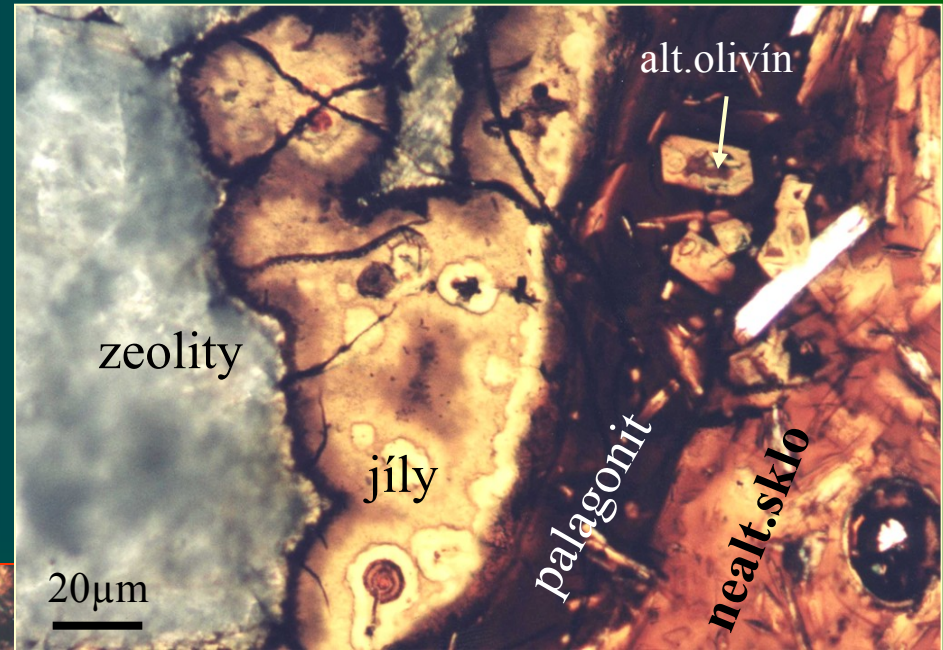


TEM snímek, ukazující v detailu vznik saponitu z intersticiálního skla (Zhou et al. 2001)

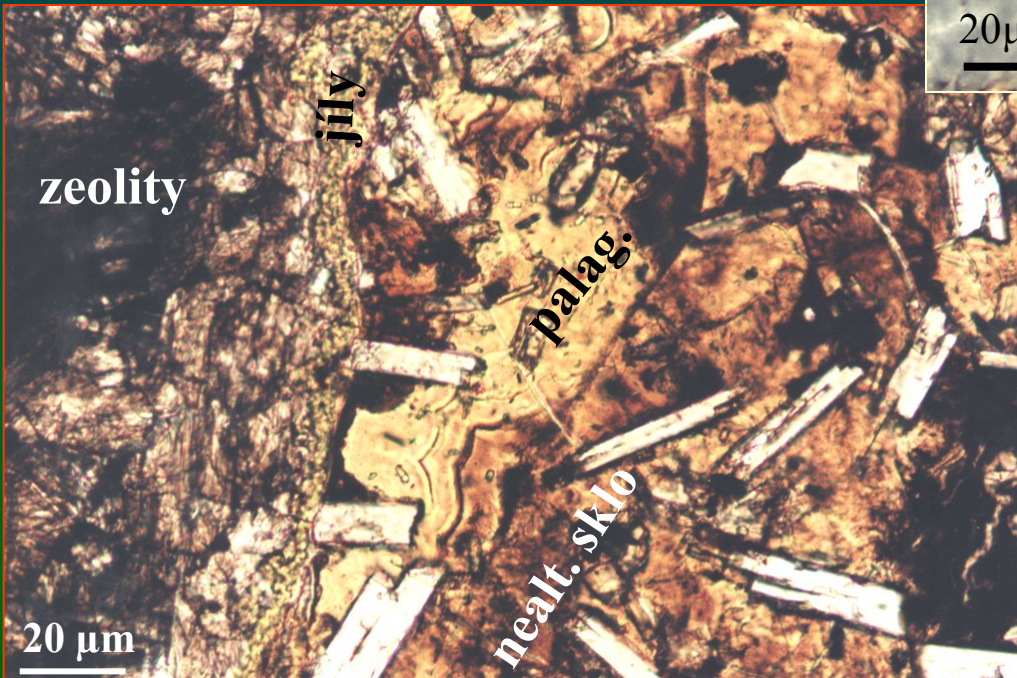
Zonalita při alteraci skla

Úzká zóna alterace skla mívá u skel vystavených submarinnímu nebo subaerickému prostředí obdobnou strukturu, pouze kolísá mocnost jednotlivých vrstev, složení produktů ovlivňuje zejména složení původního skla (poměr Fe/Mg, obsah SiO_2 , Al_2O_3 , vody atd.)

Subaerické prostředí



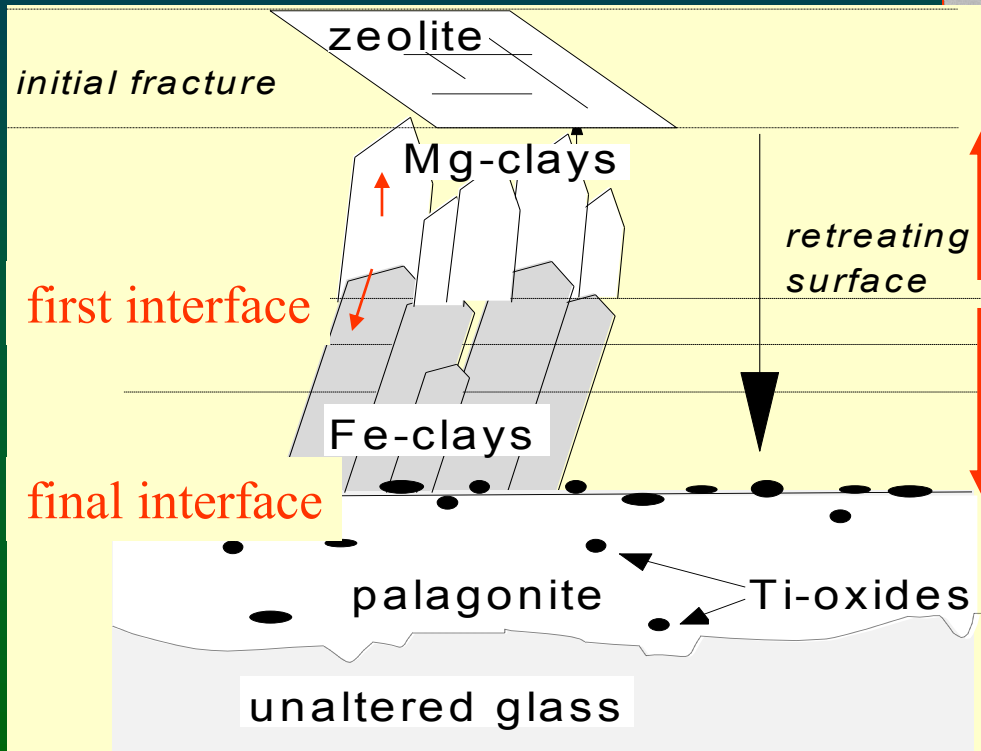
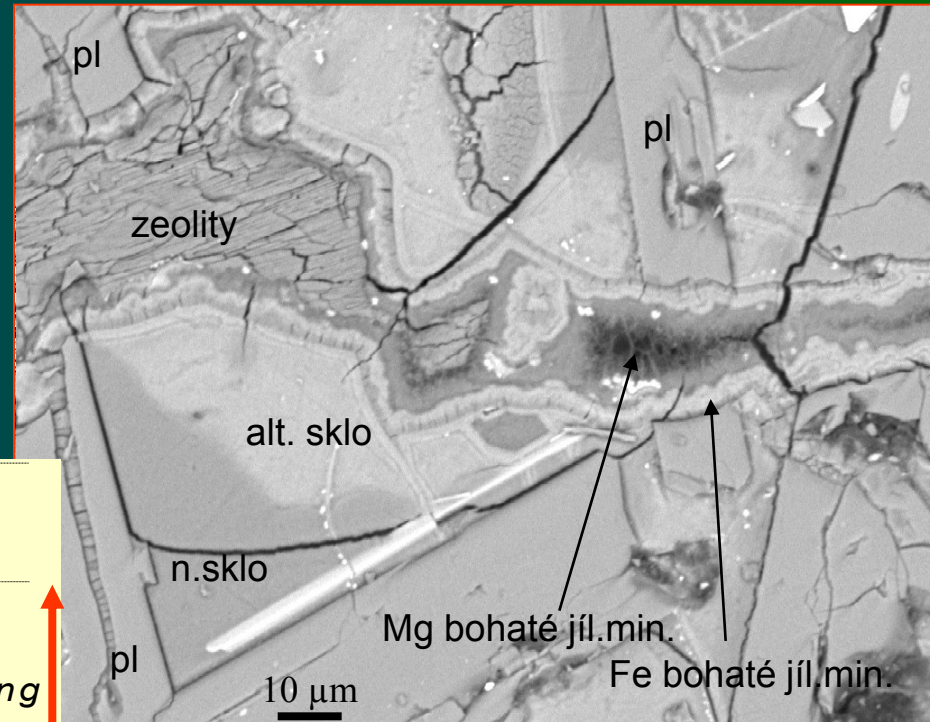
Submarinní prostředí



Příklad alterací vulk. skel z prostředí submarinního a subaerického vulkanismu kráteru Mururoa, Polynésie, XPL, www.ias.u-psud.fr. (Meunier et al.)

Zonalita při alteraci skla

Pravděpodobné schéma vzniku alterační zóny na příkladu vulk. skel z prostředí subaerického vulkanismu kráteru Mururoa, Polynésie, XPL, www.ias.u-psud.fr. (Meunier et al.)



Mg – bohaté jíl.min. (saponit) – růst směrem od fronty rozpouštění – do volného prostoru

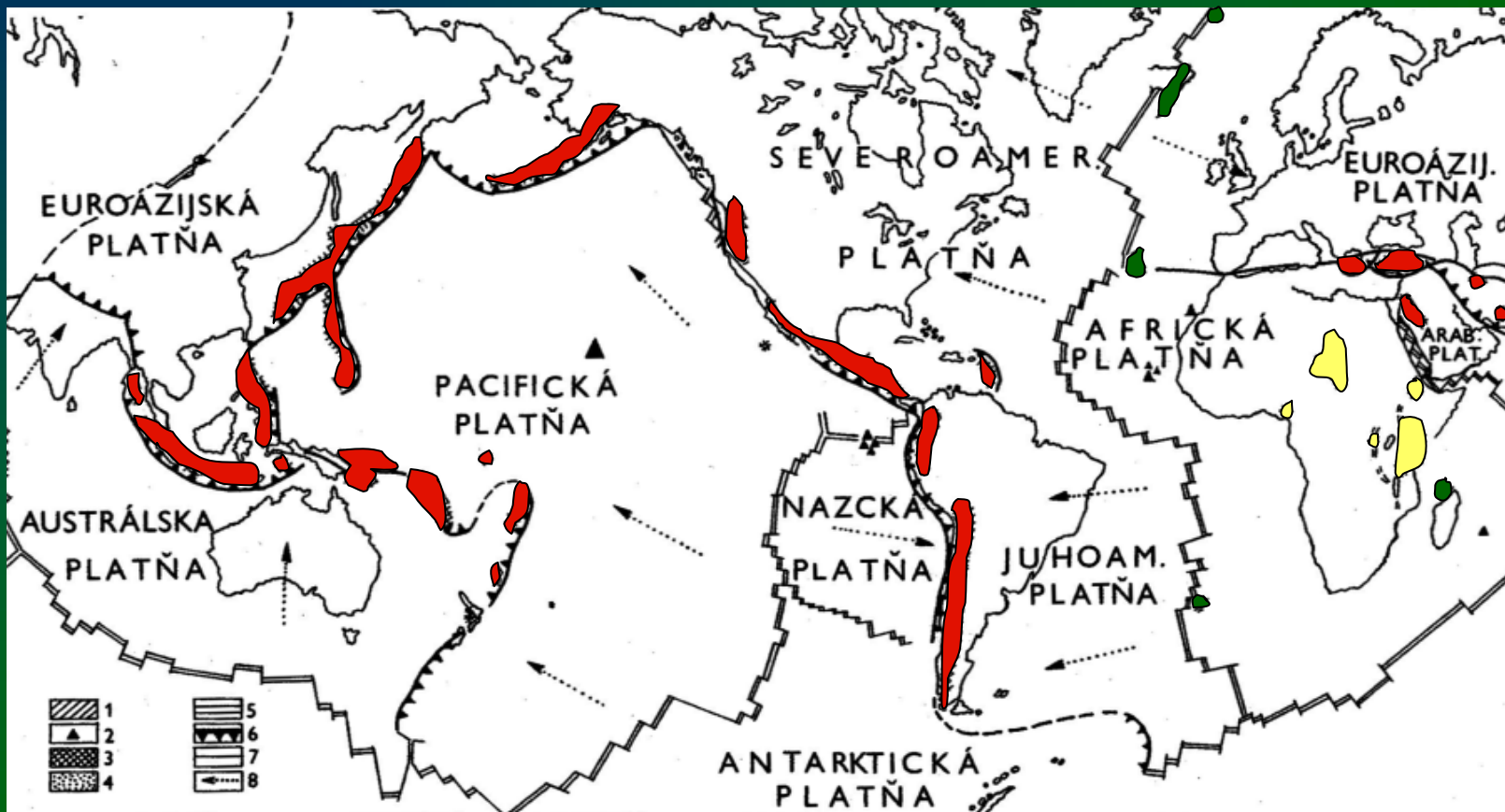
Fe – bohaté jíl.min. (nontronit) – růst dovnitř ve směru rozpouštění

Kumulace Ti oxidů podél fronty rozpouštění

Klasifikace vulkanických skel, příklady, výskyty

- Vzhledem k relativně nízké stabilitě skel jsou vulkanická skla (a obecně přírodní skla) poměrně málo rozšířená a 99% z výskytů je mladších 65 mil. let. Nejstarší prokazatelná přírodní skla byla nalezena v karbonských ignimbritech (kolem 332Ma) v oblasti Port Stephens v SZ Austrálii (Hamilton 1992, The oldest abundant volcanic glass on Earth Journal of the Geological Society of Australia)

Nejrozsáhlejší výskyty vulkanických skel na Zemi



●
výskyty spojené s andezity subdukčních zón, akt.kont. okraje

●
Výskyty spojené s vulkanismem kont. riftů

●
výskyty spojené s vulkanismem oceánských riftů

Klasifikace vulkanických skel, příklady, výskyty

Bazické a intermediální skla – samostatně spíše drobná tělesa (vliv nízké viskozity a jednodušší difuze), Součást matrix v bazaltech, s rostoucím obsahem Si a K roste viskozita a skla vznikají snáze (př. tholeitové bazalty). Při podmořském vulkanismu tvoří okraje výlevů, na souši jsou často velmi propěněné. Větší výskyty bazických skel jsou známy pouze z Islandu (formace Moberg, pleistocén nebo Havajských ostrovů – skla tholeitických i alkalickobazaltových tavenin, recent)

Kyselá skla – samostatně i rozsáhlejší tělesa, často v asociaci s ryolity, jsou známa i prvohorní (Sasko – perm, Zabajkalí – jura, křída), masív Bakkagerdi na Islandu (450km², holocén). Obrovské formace tvořené kyselými skly většinou ve formě hyaloklastitů (ignimbrity) jsou známy ze z. části Mexika (Sierra Madre Occidental, eocén, až 1 km mocnost), v Evropě sz. Sardinie (terciér), řecké ostrovy Milos, Nisiros aj. V oblasti střední a vých. Evropy pak karpatsko-rodopská vulkanická zóna (paleogén až neogén) spojené s andezito-ryolitovým vulkanismem. Sem náleží i výskyty z oblasti středního Slovenska (sarmat až panon) nebo vých. Slovenska (baden-sarmat)



Perlit – Palháza (Tokajské Vrchy, Maďarsko)



Perlit – Szabova skala, stř. Slovensko

Klasifikace vulkanických skel, příklady, výskyty

Jako **obsidiány** jsou označovány skla s obsahem vody v setinách až destinách % (pravděpodobně primární). Mohou být jak kyselé, tak bazické (někdy termín tachylit, u nás např. Kozákov). Druhé jmenované bývají většinou neprůhledné, v případě, že jsou, označují se někdy jako sideromelany. Termín obsidián pochází od římského badatele Obsia, který jej údajně objevil v Etiopii (Němeček 1974, in Přichystal 2009). Jde o kompaktní, nepřeměněné sklo většinou s nízkou pórovitostí a relativně nízkým obsahem krystalů. Jsou nejčastěji tmavé až černé, vzácně hnědavé, červené nebo zelenavé, výjimečně žlutavé nebo zcela bezbarvé (např. kyselé macusanity z Peru, Ekvádoru).

Perlit dostal název podle charakteristické odlučnosti, dnes se od obsidiánu odlišuje především množstvím vody (1-10%). Po zahřátí (nad 900 °C) je schopná expandovat. Někdy se vyčleňují primární perlitity (H₂O do 5%), které vodu získaly ještě v plastickém stavu a sekundární, které ji získaly již v utuhlém stavu a mohly být původně obsidiány. Barvu mají šedou, nezelenalou, bílou i černou. Často jsou heterogenní s obsahem jiných typů skel, úlomků krystalů, jsou porézní a mají fluidální stavbu. Termín marekanit popisuje horninu složenou z kuliček obsidiánu uzavřených v perlitu (neúplná hydaratace).

Smolek je většinou kyselé sklo, s obsahem vody meteorického původu 6-16%, typický je smolný lesk. Jsou šedavé, hnědavé. Někdy vykazuje perlitovou strukturu.

Pemza je typ skla, vznikající extrémním proplyněním, často na povrchu obsidiánových příkrovů. Obsah vody je podobný jako v perlitu, bývá šedavá, žlutavá, červenavá. Pórovitost může dosahovat až 90%.



Marekanit – Superior, Arizona, USA,
vyvětráváním vznikají tzv. Apačské slzy

Ostatní přírodní skla - Fulgurity



www.stormblogging.com

Název pochází z latisnkého *Fulgur* – blesk. Z toho vyplývá, že tento typ skel vzniká za specifických podmínek – při úderu blesku do povrchu zemského. Z doby trvání tohoto jevu lze usoudit, že vznik fulguritů je jev trvající řádově 0,00X sec., přičemž vlivem teploty vzniku mohou přesáhnout i 3000 °C (teplota plazmatu blesku kolem 30000 °C. Mají tvar nepravidelných trubic, někdy větvených, někdy spirálovitých (vždy pravotočivě – Switzer, Melson 1972). Jejich délka se pohybuje od X cm do 3m (výjimečně více) a šířka od X mm do Xcm. Směrem dolů se obvykle zužují a velmi často obsahují centrální dutinu. Její vznik je vysvětlován expanzí plynů (H₂O, CO₂).



www.visionforum.com



www.geology.about.com

Barva fulguritů je nej-častěji hnědá, zelená, šedá až černá. Jsou poměrně značně proplyněné a málokdy fluidální. Fulgurity se někdy rozdělují (např. podle Switzera a Melsona 1972) podle protolitu na písčité fulgurity (vysoký SiO₂), horninové fulgurity (netvoří trubice, ale spíše povlaky a krusty).

Složení skla je proměnlivé, obvykle dochází k mírnému nebo-hacení o SiO₂, K₂O. U ostatních složek je poměr fulgurit/protolit proměnlivý, toto vše však nasvědčuje tomu, že docházelo k selektivnímu tavení, resp. odpaření části postiženého protolitu.

Ostatní přírodní skla - Fulgurit

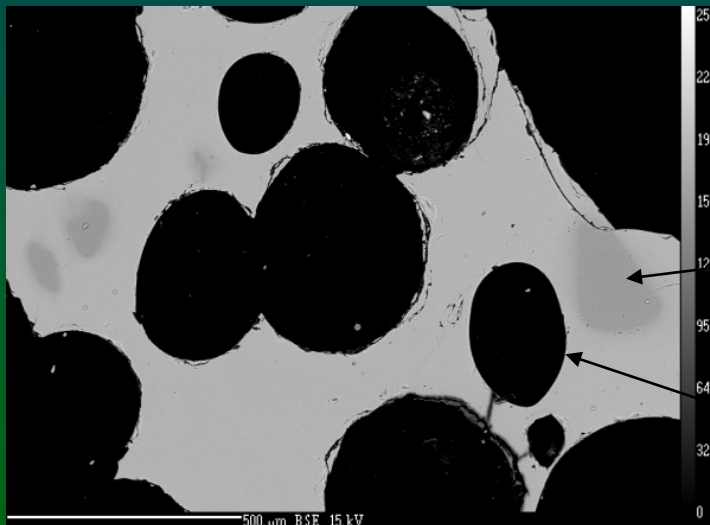
Dva příklady fulguritů a BSE snímky jejich řezy.



Fulgurit z Bedřichovic
více bublin, int.
zelený (více H₂O,
Fe?) v protolitu



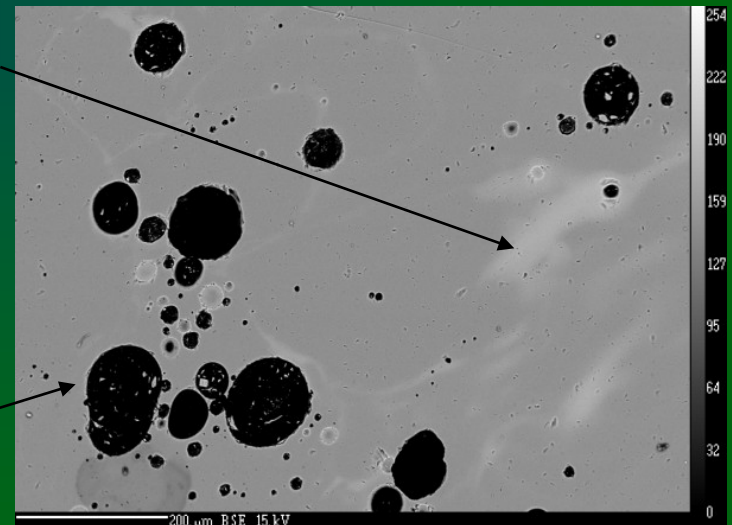
Fulgurit ze Sahary
hnědošedý, méně
bublin, více Ca, Si



Ca bohatší partie

Si bohatší partie

Bubliny



Fulgurit, Bedřichovice

Fulgurit, Saharská poušť

Ostatní přírodní skla - Pseudotachylit

Jedná se o sklovité hmoty vznikající v zónách intenzivně tlakově namáhaných, podél dislokací v zemské kůře, spolu s projevy drcení, kataklázy a mylonitizace. Při těchto procesech může vlivem frikčního tepla k tavení hornin podél těchto poruch v poměrně úzkých pásmech. Vzniklá hornina může mít vzhled brekciovitý až megabrekciovitý. Samotné sklo je většinou tmavé až černé barvy. Vykazuje znaky ostatních přírodních skel jako obsah novotvořených mikrolitů, porfyroklastů, litoklastů, devitrifikace, hydratace apod. Běžné jsou v nich na rozdíl od např. vulkanických skel hojně relikty původních minerálů protolitu, většinou se známkami natavení.

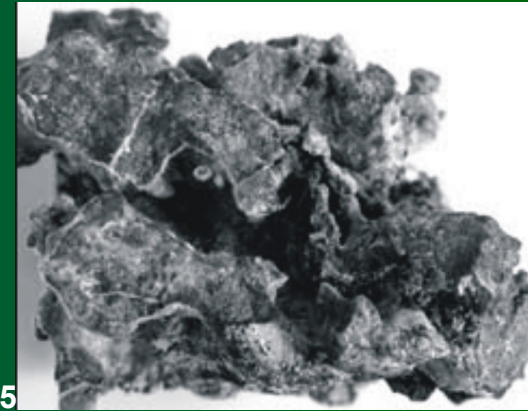


www.mineral-rock.blogspot.com

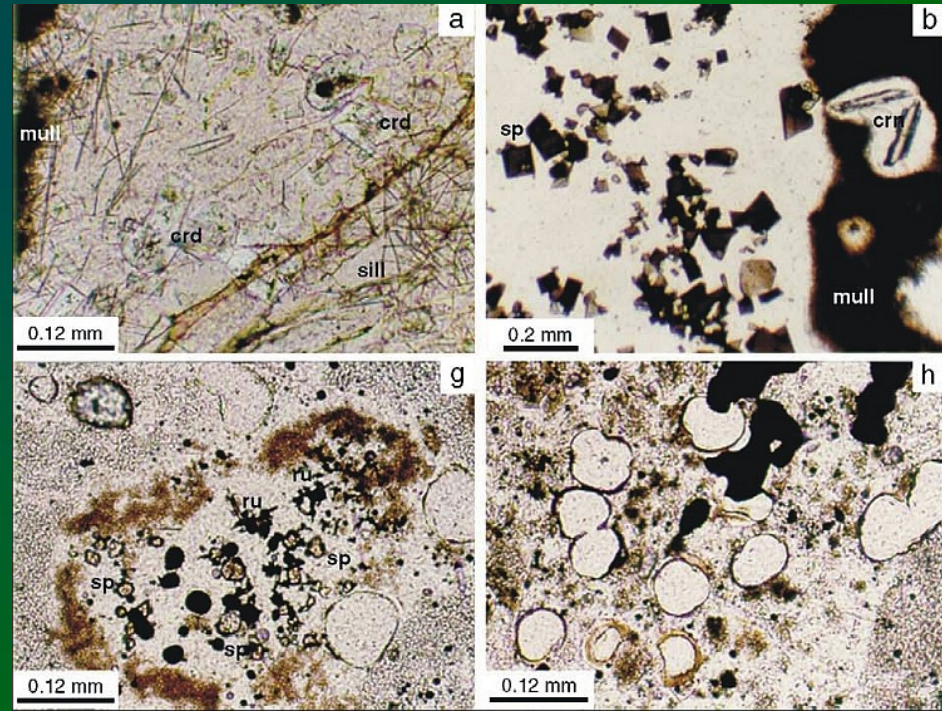
Teploty při vzniku mohou dosahovat i přes 1000 oC při tlaku kolem 5 kbar (např. Maddock 1983) popř. kolem 700 oC a tlaku kolem 7,3 kbar (Clark a Norman 1992). P-T podmínky vzniku pseudotachylitů ovlivňuje rovněž množství H₂O a zásadně složení protolitu.

Ostatní přírodní skla - Buchit, porcelanit

Buchit je specifická hornina s proměnlivým obsahem skla, jejíž vznik se spojuje s kontaktní metamorfózou nebo pyrometamorfózou nejč. psamitů za LP HT podmínek. Teploty, při nichž dochází k tavení pevné horniny nejčastěji vlivem intruze magmatu, hoření uhelných slojí apod. dosahují běžně 1100-1300 °C. Vlivem relativně rychlého utuhnutí nedochází ke krystalizaci a výsledná hornina obsahuje až XO% skla spolu s relikty pův. minerálů nebo i staveb. Míra tavení a zachování závisí na teplotě magmatu, složení protolitu (obsah minerálů, vody apod.) a délce expozice. Za těchto extrémních podmínek mohou vznikat neobvyklé minerální asociace vč. některých minerálů jinak v přírodě extrémně vzácných jako jsou různé typy ferritů apod. Výsledné asociace jsou např. cordierit + mulit + tridymit + hercynit nebo armalcolit + rutil + ferropseudobrookit nebo melilit + eseneit + anortit + perovskit + srebrodoskit ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_5$). V případě, že protolitem byl sediment s obsahem org. hmoty, objevuje se grafit. Hornina bývá často velmi nehomogenní, obsahuje plynové bubliny, litoklasty aj. Barva těchto hornin je rovněž proměnlivá (hnědá, šedá až černá, zelenavá apod.)



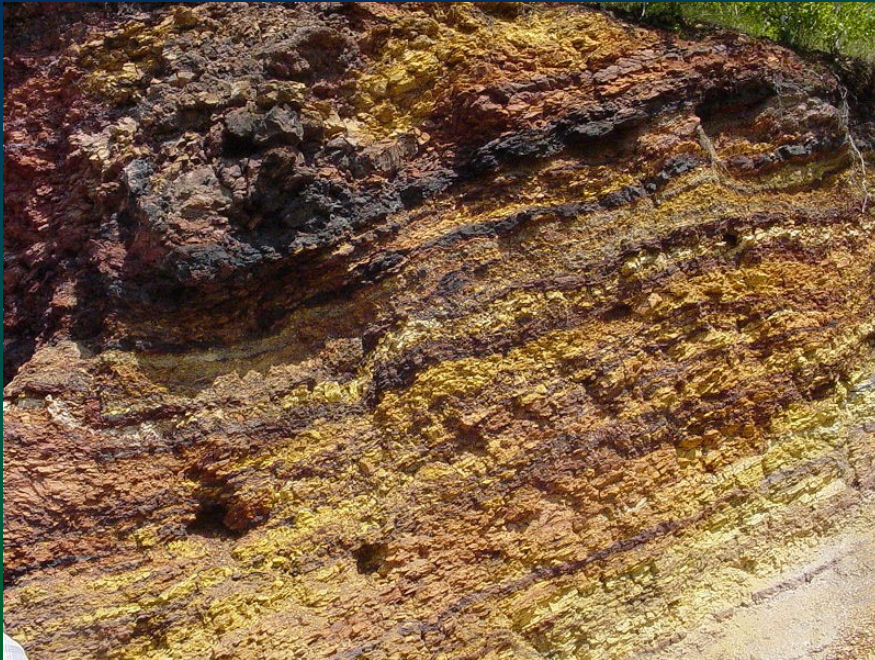
Silně pórzní Buchit z Želének (Žáček et al. 2005)



Sklo v xenolitech buchitu, Stromboli, Itálie, recent, a) jehlice silimanitu a sloupečky kordieritu, b) krystaly spinelu, kordieritu a mullit, g) rutil a spinel, h) hojné vesikuly, Salvioli et al. (2005)

Ostatní přírodní skla - Porcelanit

Někdy s můžeme setkat také s termínem **porcelanit**, což je relativně kompaktní, masivní a jemnozrná hornina s lasturnatám lomem. Fediuk (1987) rozlišuje porcelanity vzniklé působením magmatu, o nichž tvrdí, že sklo neobsahují, zatímco porcelanity vzniklé teplem hořících uhelných slojí býva sklo běžně zastoupeno v obsazích X až X0 %. Protolitem bývá většinou jemnozrný sediment (jílovec, slínovec apod.). Má vzhled porcelánu a barvu od světle šedé přes červenavou, nažloutlou apod., často bývá skvrnitý. U nás se vyskytuje porcelanit vzniklý efektem hořících uhelných slojí např. na Mostecku nebo Lounsku (Želénky, Dobrčice aj.)



Odkryv ve zvětralém porcelanitu u Mostu (SUP),
wikipedia.org



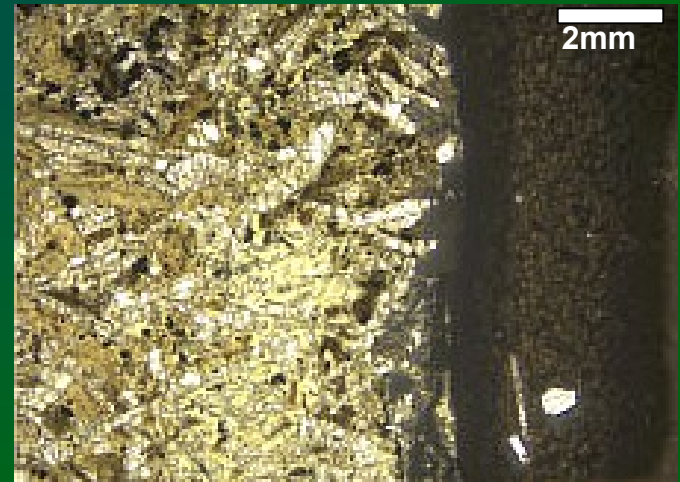
Porcelanit z Komně u Uherského Brodu

Ostatní přírodní skla

- Zchlazené okraje hlubinných mafických intruzí a mafických mikrogranulárních enkláv nebo natavení relativně felsických xenolitů bazaltovým magmatem – výjimečné (např. Larsen, 1979, Island – intersticiální, vesikulární sklo na okraji gabbrové intruze, Wada et al., 2004, sklovité okraje MME aj.)



Bazaltoidní MME s tmavým zchlazeným okrajem, obsahujícím mj. sklo, hostitelská hornina – bt. granit, (Wada et al. 2004).

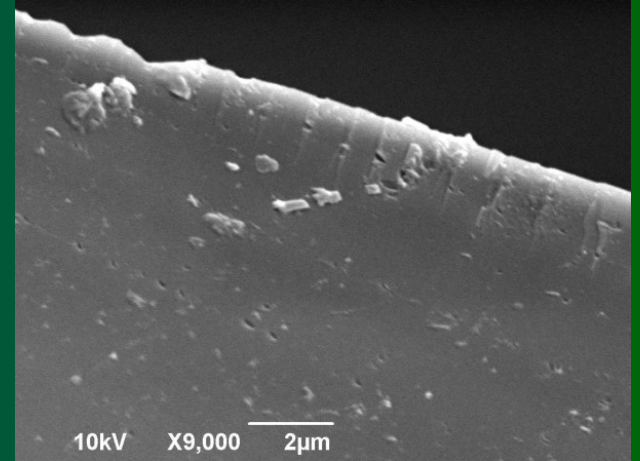


Využití přírodních skel

V pravěku byly některé vhodné typy přírodních skel hojně využívány pro výrobu štipané industrie (čepele, škrabadla, drasadla, hroty apod.). Jako nejvhodnější se jevily různé variety obsidiánu vzhledem k dobré štípatelnosti a mechanickým vlastnostem. V rámci ČR to byly především obsidiány z oblasti východního Slovenska a s. Maďarska. Ze světa známy čepele až 40cm dlouhé. V minulosti obsidián někdy využíván v lékařství, chirurgii pro extrémně osté hrany (mnohonásobně ostřejší než skalpely)



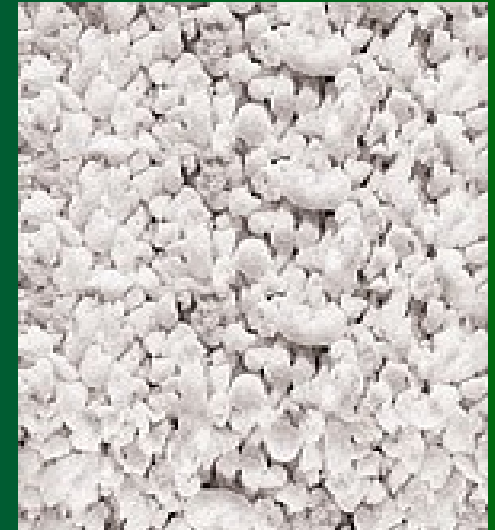
V dnešní době ozdobné předměty, šperkové kameny z barevně a strukturně atraktivních variet obsidiánu.



Využití přírodních skel

Průmyslové využití

- Některá kyselá skla (perlity) se využívají pro svoji schopnost termické expanze, důl. je obsah vody (ideálně kolem 3%, objem se při zahřátí na teploty kolem 800-1300 °C může zvětšit až 15x. Takto expandovaný perlit se používá jako plnivo, izolační materiál, do žáruvzdorných materiálů, filtrů, asfaltů, hnojiv, gumy, betonů atd. Některé čisté obsidiány (nízký obsah Fe) jako náhražka živců v keramickém a sklářském průmyslu.
- pemza jako brusný materiál, v kožedělném průmyslu, výjimečně na expanzi nebo samotná do lehčených staviv.



Studium přírodních skel geology a petrology.

- Často dobře odráží složení mateřského magmatu (nealterovaná, nehydratovaná a nedevitifikovaná skla) Například poměrně jednotný chemismus bazických skel z prostředí oceánské kůry ukazuje na její vznik parciální anatexí pláště v prostředí MORB popř. srovnávání složení inkluzí skla s reziduálním sklem ukazuje, do jaké míry a jakým procesem prošlo magma v průběhu jeho diferenciaci.
- dobře vypovídá a procesech vedoucích k jejich vzniku včetně pT podmínek, rychlosti tuhnutí, kontaminací a procesech vedoucích k jeho přeměnám, degradaci a zániku.

Vybraná literatura:

- Ban, M., Takahashi, K., Horie, T., Toria, N. (2005): Petrogenesis of Mafic Inclusions in Rhyolitic Lavas from Narugo Volcano, Northeastern Japan. – *Journal Petrol.*, 147, 1-21.
- Bartecki, A., Burges, J. (2000): The colour of metal compounds. – Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam.
- Bouška, V., Borovec, Z., Cimbáľníková, A., Kraus, I., Lajčáková, A., Pačesová, M. (1987): Přírodní skla. – Academia. Praha.
- Carracedo Sánchez, M., Sarrionandia, F., Arostegui, J., Larrondo, E., Gil, J. I. (2009): Development of spheroidal composite bombs by welding of juvenile spinning and isotropic droplets inside a mafic eruption column. – *Journal Vol.Geot.Res.*, 186, 3-4, 265-279.
- Clarke, G., L., Norman, A., R. (2007): Generation of pseudotachylite under granulite facies conditions, and its preservation during cooling. – *Jour.Met.Geol.*, 11, 3, 319-335.
- Fediuk, F. (1987): The glass of Bohemian porcellanites. – In Konta, J. ed.: 2nd international conference of natural glasses, 97-109, Praha.
- Francis, D.M., 1987. Mantle–melt interaction recorded in spinel lherzolite xenoliths from the Alligator Lake Volcanic Complex, Yukon, Canada. *J. Petrol.* 28, pp. 569–597.
- Gimeno, D. (2003): Devitrification of natural rhyolitic obsidian glasses: petrographic and microstructural study (SEM+EDS) of recent (Lipari island) and ancient (Sarrabus, SE Sardinia) samples . – *Journal Noncryst.Sol.*, 323, 84-90.
- Hauri, E.H., Shimizu, N., Dieu, J.J. and Hart, S.R., 1993. Evidence for hotspot-related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle. *Nature* 365, pp. 221–227.
- Konta, J. (1987): 2nd international conference on natural glasses. – sborník příspěvků, J. Konta (ed.). Karlova Univerzita Praha.
- Lofgren (1971): Experimentally Produced Devitrification Textures in Natural Rhyolitic Glass. – *Geological Society of American Bulletin*, 82, 111-124.
- Maddock, R. H., (1983): Melt origin of fault-generated pseudotachylites demonstrated by textures. – *Geology*, 11, 105-108.

Vybraná literatura:

Monecke, T., Renno, A., D., Herzig, P., M. (2004): Primary clinopyroxene spherulites in basaltic lavas from the Pacific[^]Antarctic Ridge. – *Jour.Volc. Geot. Res.*, 130, 51-59.

Přichystal, A. (2009): Kamenné suroviny v pravěku východní části střední Evropy. – Masarykova Univerzita. Brno.

Rao, K. J. (2002): Structural chemistry of glasses. – ELSEVIER SCIENCE, Oxford.

Salvioli, E., Renzullib, A., Serria, G., Holmc, P. M., Toscania L. (2005): Glass-bearing crustal xenoliths (buchites) erupted during the recent activity of Stromboli (Aeolian Islands). – *Lithos*, 81, 255-277.

Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Weis, D. and Mattielli, N., 1994. Cogenetic silica-rich and carbonate-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 123, pp. 167–178.

Smith et al. (2001): Growth of megaspherulites in a rhyolitic vitrophyre. – *Am.Miner.*, 86, 5-6, 589-600.

Switzer, G., Melson, W. G. (1972): Origin and composition of rock fulgurite glasses. – *Min. Sci.Inv.*, 9, 47-51.

Wada, H., Harayama, S., Yamaguchi, Y. (2004): Mafic enclaves densely concentrated in the upper part of a vertically zoned felsic magma chamber: The Kurobegawa granitic pluton, Hida Mountain Range, central Japan

Zhou, W., Peacor, D. R., Alt, J. C., Van der Voo, R., Kao, L. (2001): TEM study of the alteration of interstitial glass in MORB by inorganic processes. – *Chem. Geol.*, 174, 1-3, 365-376.

Zingrebe, E. and Foley, S.F., 1995. Metasomatism in mantle xenoliths from Gees, West Eifel, Germany: evidence for the genesis of calc-alkaline glasses and metasomatic Ca-enrichment. *Contrib. Mineral. Petrol.* 122, pp. 79–96.

Žáček, V., Skála, R., Chlupáčová, M., Dvořák, Z. (2005): Ca-Fe³⁺-rich, Si-undersaturated buchite from Želénky, North-Bohemian Brown Coal Basin, Czech Republic. - *Eur. J. Mineral.*, 17, 623-633.

www.ias.u-psud.fr – Meunier, A., Mas, A., Beaufort, D., Patrier, P., Dudoignon, P. – Do post-magmatic clays exist?

Děkuji za pozornost.



Fulgurit v dlažbě chodníku v Mineapolis, USA
(www.celestialmonochord.org)