

NEW DATA OF FLUORESCENT OPALISED WOOD FROM THE VILLAGE OF DRAGOYNОВО, THE PARVOMAY AREA, BULGARIA

Kamelia Marinova, Elitsa Zareva, Lyubomir Mihaylov, Radostin Pazderov

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia, E-mail: k.y.marinova@mgu.bg

ABSTRACT. Fluorescent opalised wood from the vicinity of the village of Dragoyново (in the area of the town of Parvomay, Bulgaria) is investigated for the first time with respect to its mineralogical characteristics and fluorescence properties. The studied material is associated with sediments of the Dragoyновa Formation in the Eastern Rhodopes. The results provide new insights into the composition and mechanisms controlling fluorescence in differently coloured zones of the opalised wood.

Key words: opalised wood, fluorescence, opal, Dragoyновa Formation, the Rhodopes.

НОВИ ДАННИ ЗА ФЛУОРЕСЦИРАЩО ОПАЛИЗИРАНО ДЪРВО ОТ РАЙОНА НА СЕЛО ДРАГОЙНОВО, ПЪРВОМАЙСКО, БЪЛГАРИЯ

Камелия Маринова, Елица Зарева, Любомир Михайлов, Радостин Паздеров

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. За първи път се изследва флуоресциращо опализирано дърво от района на с. Драгойново (Първомайско, България) по отношение на неговите минераложки характеристики и флуоресцентни свойства. Изследваният материал е свързан със седиментите на Драгойновската свита в Източни Родопи. Получените резултати предоставят нови данни за състава и механизмите, контролиращи флуоресценцията в различно оцветените зони на опализираното дърво.

Ключови думи: опализирано дърво, флуоресценция, опал, Драгойновска свита, Родопи.

Въведение

Опалът представлява хидратиран силициев диоксид ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и в класификацията на Струнц се отнася към оксидите и хидроксидите. Цветът му е разнообразен: бял, жълт, червен, кафяв, черен и син; блясъкът варира от стъклен до матов; прозрачността от прозрачен до непрозрачен. Опалът най-често се среща под формата на масивни агрегати, притежава мидест лом, твърдостта му е 5,5–6 по Моос, а специфичната плътност 1,9–2,3. Различават се редица разновидности, като хиалит (безцветен с 3–8 % H_2O), люзатит (опал-СТ с кристобалит и тридимит), млечен (бял), черен, обикновен (без иризация) и восьчен (жълто-кафяв) опал (Jones & Segnit, 1971; Костов-Китин, 2023). Формира се в утаечни, хипергенни и нискотемпературни хидротермални условия, най-често при екзогенни процеси на разлагане на силикатите. Опализираното дърво представлява вкаменена дървесина, при която органичната материя е заместена или инфилтрирана от опал, като често се запазва първичната структура на органиката.

Флуоресценцията на опала се обуславя от структурни дефекти и примесни елементи (Fe, Mn, уранилови йони и др.), които действат като центрове на луминесценция при ултравиолетово облъчване (Gaft, 2015). Структурните дефекти се определят от вътрешни дефектни центрове в аморфния силициев диоксид, включително центрове на кислороден дефицит (ODC), центрове на не-свързан кислород (NBOHC) и силанол-свързани групи ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) (Carlson et al., 2009).

Опализираното дърво от България и в частност от Източните Родопи е описано в работите на И. Костов и др. (1964), Р. Костов и др. (2022), В. Костов-Китин (2023), Цинцов и Банушев (2010) и Банушев и др (2012). В района

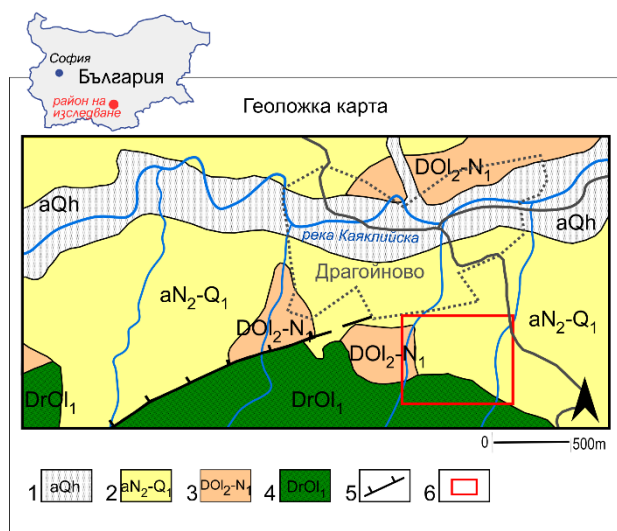
на с. Драгойново (Първомайско) опализирани дървесни стволове се установяват в рамките на Драгойновската свита (Фиг. 1). Настоящата статия представя резултатите от първото изследване на флуоресценцията и минераложките особености на опализираното дърво от този район, като по този начин допринася с нови данни към проучванията до момента.

Геология на района

В тектонско отношение изследваният район попада в рамките на Моравско-Родопската зона (Дабовски, Загорчев, 2009) и по-конкретно в Рило-Родопската тектонска единица (Източни Родопи). Той е разположен на границата между Боровишката вулcano-тектонска структура и Драгойновското понижение на Горнотракийската депресия (Йорданов и др., 2008a). В южната и югозападната част на района се установяват и продуктите на Драгойненския вулкан. В границите на района се наблюдават скали с палеогенска (Рупел), палеоген-неогенска (Хат–Меот), неоген-кватернерна (Плиоцен–Плейстоцен) и кватернерна (Холоцен) възраст. Рупелските скали принадлежат към Драгойненския вулкански подкомплекс и включват туфозна пачка, представена от незакономерна алтернация на лавобрекчи, пепелни до лапилни туфи и епикластити (Йорданов и др., 2008b). С рупелска възраст са и сиво-зелени до черни, дребно до среднопорфирни латити – лавови потоци, секущи и силоподобни тела. Над тях трансгресивно и несъгласно лежат жълтеникави дебелослоести пясъчници, глинни, конгломерати и гравелити с възрастов интервал Хат–Меот от Драгойновската свита (Кюмджиева, Драгоманов, 1979). Те се покриват от алувиални наслаги – чакли, пясъци, глинести пясъци с плиоценско–плейстоценска възраст,

както и от алувиални наслаги с холоценска възраст – чакъли, пясъци и пясъчливи глини.

Непосредствено Ю–ЮИ от с. Драгойново (Фиг. 1) в горните хоризонти на Драгойновската свита в кухни с диаметър до 50–80 cm се установяват силицифицирани дървета, разположени сред едрозърнести псамитни до гравийни, здраво споени дебелопластови туфи (Банушев и др., 2012). При експлозивната дейност е станало бързо погребване на дървесната растителност под пирокластичния материал, при което при създадената редукционна обстановка е било предотвратено развитието на процесите на гниене. Поствулканските хидротермални разтвори, доминиращо със силикатен състав, напълно са заместили органиката, като се е запазила почти изцяло морфологията на дървесните видове. Силицификацията на дърветата е протекла при циркулацията на тези богати на SiO_2 разтвори в алувиално-езерни условия. Движението на разтворите е било насочено към средата с по-ниска концентрация, която в случая се явява органичното вещество на дървесината. По време на последващи процеси материалите, непосредствено обкръжаващи стволовете, са били уплътнени, повторно окварцени и ожелезнени.



Фиг. 1. Геоложка карта на района (по Йорданов и др. к.л. Искра, М 1:50 000)

(Легенда: 1. aQh Алувиални наслаги – руслови и заливни тераси: чакъли, пясъци и пясъчливи глини (Холоцен); 2. aN₂-Q₁ Алувиални наслаги: чакъли, пясъци, глинести пясъци (Плиоцен–Плейстоцен); 3. DOl₂-N₁ Драгойновска свита: жълтеникави дебелослоести пясъчници, глини, конгломерати, гравелити (Хат–Меот); 4. DrOl₁ Драгойненски вулкански подкомплекс: лавобрекчи и пепелни до лапилни туфи (Рупел); 5. Разломи; 6. Район на изследване.)

Материали и методи

Материалите, предмет на анализ, се характеризират с ясно изразено цветово зонироване, вариращо от тъмнокафяво до светлокафяво (Фиг. 2). Подбрани са представителни проби, представящи наблюдаваните цветови вариации, подготвени са прахови и полирани проби за анализ.

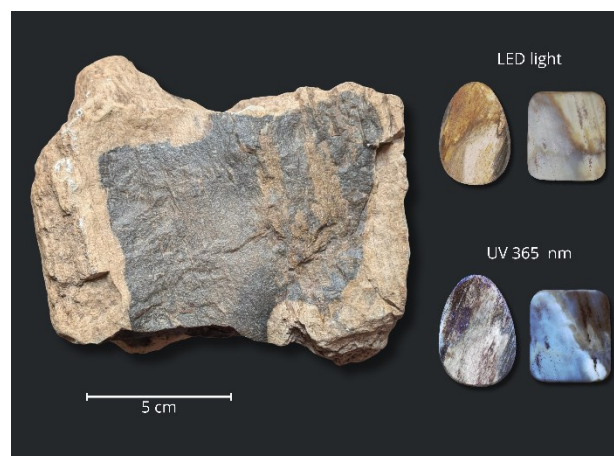
Изследвани са флуоресцентните свойства на опализираното дърво в различно оцветените зони при

ултравиолетово възбуждане. Емисионните спектри са записани в Институт по оптически материали и технологии “Акад. Йордан Малиновски” при БАН на FluoroLog 3-22, Horiba Jobin Yvon спектрофлуорометър при дължина на вълната на възбуждане 254 nm и 365 nm. Анализът е извършен с цел оценка на връзката между цветовото зонироване, минералния състав и луминесцентното поведение.

Минераложката характеристика е допълнена чрез стандартни аналитични методи като рентгенова дифракция (XRD) и сканираща електронна микроскопия (SEM-EDS), позволяващи корелация между състава и флуоресцентните свойства.

Измерванията по време на провеждане на XRD анализа са извършени при следните условия на заснемане на пробите – Апарат Bruker D2 Phaser с лъчение $\text{CuK}\alpha = 1,54184$ при волтаж 30 kV, напрежение 10 mA. Интервал на заснемане $2\theta^\circ = 5^\circ - 90^\circ$ със стъпка $0,02^\circ$ и брой на стъпките 4191 за общо време на заснемане 3563,735 s (59 min). Резултатите са интерпретирани със специализиран софтуер DIFFRAC.EVA v.7.0.0.6 и база данни Crystallography Open Database (rev. 287088). Анализите са извършени в „Лабораторията по рентгеноструктурен анализ“ към Геолого-проучвателен факултет при Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“.

За определяне на химичния състав и структурните характеристики на изследваните проби е използвана сканираща електронна микроскопия SEM-EDS. Анализите са проведени в „Учебно-изследователската лаборатория по електронна микроскопия“ към Геолого-проучвателния факултет при Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“. Анализите са извършени с апаратура JEOL JSM-6010 PLUS/LA, оборудвана с енергийно-дисперсионен спектрометър (EDS).



Фиг. 2. Зонално оцветено опализирано дърво и полирани плочки при LED светлина и UV 365 nm

Резултати

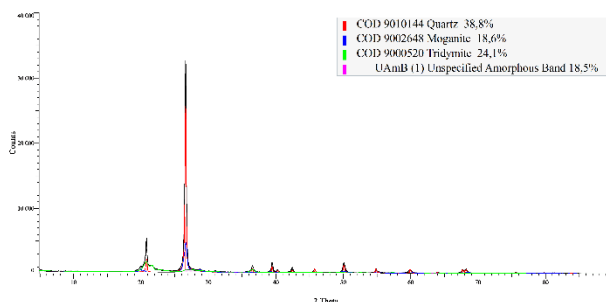
XRD

Проведени са анализи посредством прахова рентгенова дифракция на представителни образци от опализирано дърво. Пробите са разделени на макроскопски принцип, по-конкретно по отношение на оцветяването, на светло-(OWD_L) и тъмнооцветена (OWD_D). След прилагане на профилно апроксимиране е получена качествена и

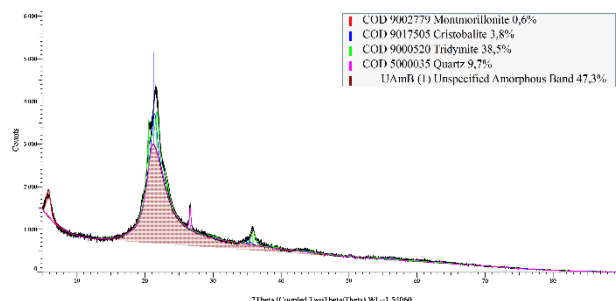
количествена информация за вида на кристалните фази в пробите, както и тяхното процентно съдържание. Също така е определено и количеството на аморфната фаза.

В пробата от тъмнооцветеното опализирано дърво са регистрирани халцедон, тридимит и могоанит, съответно със съдържания – 38,8%, 24,1% и 18,6% (Фиг. 3). Неконкретизираната аморфна фаза (UAmB) е със съдържание от 18,5%, най-вероятно съответстваща на опал-A (Jones & Segnit, 1971; Graetsch, 1994), предвид теоретичния състав на пробите.

В пробата от светлооцветен участък от опализирано дърво от същия локалитет се регистрират предимно аморфна фаза (47,3%), тридимит (38,5%), халцедон (9,7%) и монтморилонит (0,6%) (Фиг. 4).



Фиг. 3. XRD анализ на тъмнооцветеното опализирано дърво



Фиг. 4. XRD анализ на светлооцветеното опализирано дърво

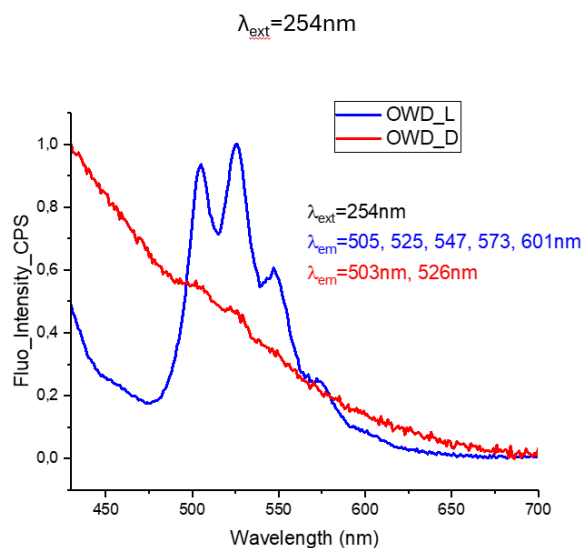
Флуоресцентни спектри

Луминесцентните свойства на изследваните опали OWD_L и OWD_D могат да бъдат интерпретирани на базата на известните механизми за фотолуминесценция в аморфен SiO₂. Луминесценцията на опала обикновено се характеризира с широка емисионна лента в областта ~430–550 nm, която се свързва с вътрешни дефектни центрове в аморфната SiO₂ структура и наличие на елементи примеси (Graetsch, 1994; Carlson et al., 2009; Gaft, 2015; Hennebois et al., 2025).

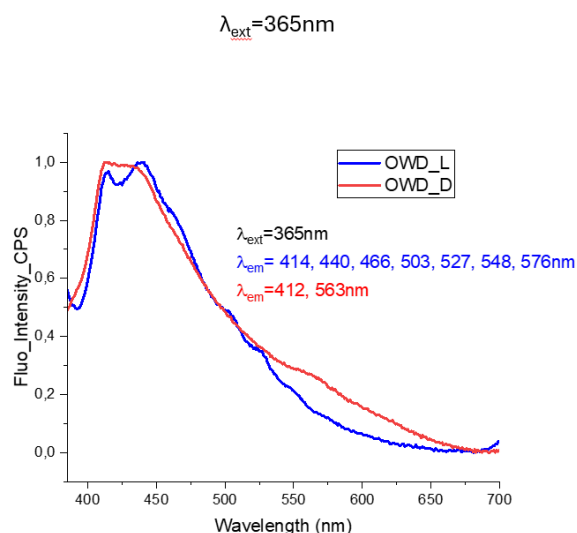
При светлооцветения опал OWD_L спектрите, възбудени при 254 nm и 365 nm, показват сравнително висока интензивност на емисията (Фиг. 5, 6), което е характерно за доминиране на вътрешни дефектни центрове в SiO₂ структурата. Наблюдаваната широка емисионна лента в областта около 420–520 nm е типична за опал с ниско съдържание на преходни метали и ограничено гасене на луминесценцията (Gaft, 2015). Това може да се свърже с преобладаващата аморфна фаза в състава на OWD_L и по-„чист“ химичен състав определени с XRD и SEM-EDS анализи.

За разлика от него, тъмнооцветения опал (OWD_D) се характеризира с по-ниска интензивност на

фотолуминесценцията при 254 nm. Това поведение може да се свърже със значително по-малко количество на аморфната фаза в състава и присъствието на желязни примеси, които действат като ефективни центрове на гасене (Lv & Guo, 2023). По-широките и по-слабо изразени спектрални ленти при възбуждане с 365 nm (Фиг. 6) и намаления интензитет се обясняват с по-ниската концентрация на вътрешни дефектни центрове поради повишено структурно подреждане, комбинирано с гасящия ефект на желязните йони. Освен това, тъмното оцветяване на пробата допринася за повишена оптична абсорбция, като допълнително потиска наблюдаваната емисия.



Фиг. 5. Спектри на флуоресценция на OWD_L и OWD_D при 254 nm

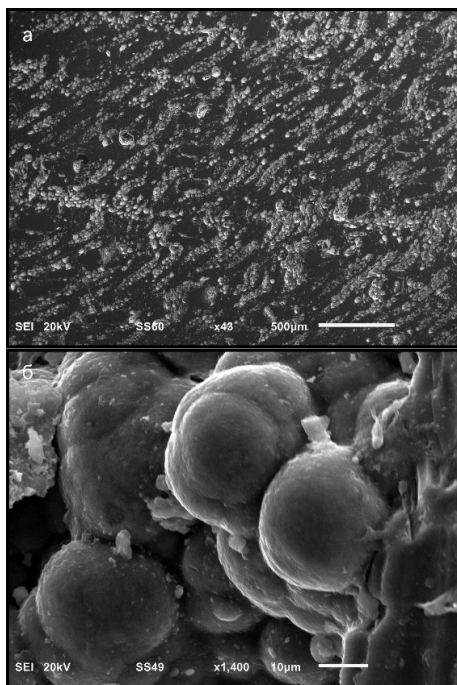


Фиг. 6. Спектри на флуоресценция на OWD_L и OWD_D при 365 nm

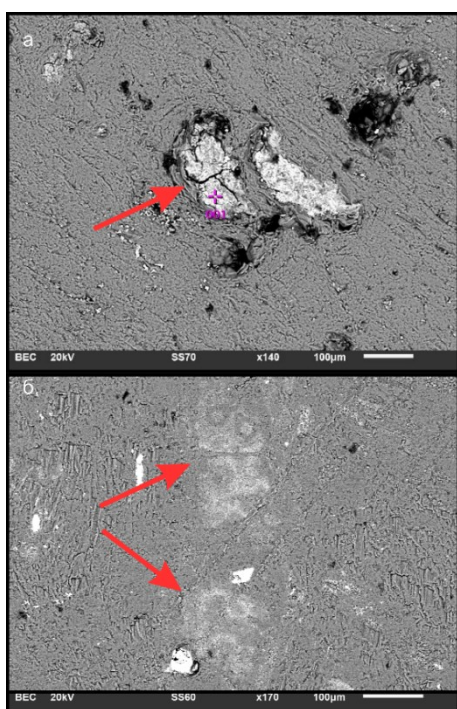
SEM-EDS

Пробите, изследвани чрез сканираща електронна микроскопия, са предварително полирани, без третиране на повърхностите с киселини с цел запазване на естествената структура и порьозност на опализираното дърво. SEM-EDS изображенията показват, че в част от пробите е добре

съхранена първичната органична структура (Фиг. 7а), особено в тъмнооцветените участъци. При светлооцветения опал такава структура не се наблюдава, но са налице отворени каверни, в които ясно се разграничават характерните сфери, изграждащи природния опал (Фиг. 7b). Сферите са безпорядъчно разположени с размери до около 25 μm и образуват агрегати. В зони се установяват участъци с импрегнация от железни оксиди (Фиг. 8а) и повсеместно присъствие на ниски съдържания на Fe (Фиг. 8b) средно (около 0,25 mass%).



Фиг. 7. SEM-EDS изображения в а) тъмнооцветена зона със съхранена първичната органична структура; б) светлооцветена зона изградена от сфери



Фиг. 8. SEM-EDS изображения с участъци набогатени на железни оксиди

Заклучение

Проведеното XRD изследване на опализирано дърво от района на с. Драгойново разкрива съществени различия в минералния състав на различно оцветените зони. Тъмнооцветените участъци съдържат по-високи количества кристални силициеви фази (халцедон, тридимит и могоанит), докато при светлите зони преобладава аморфната фаза.

Флуоресценцията в изследвания опал се обяснява с наличие на дефектни центрове в аморфната силициева структура, които са добре известни като основни източници на фотолуминесценция в SiO_2 . Слабата флуоресценция в тъмния опал (~18% аморфна фаза) вероятно се дължи на ограничено количество дефектни центрове в силициевата структура, наличието на Fe примеси и повишената оптична абсорбция, които водят до значително гасене на луминесценцията. Спектрите на OWD_L, се характеризират с по-висока интензивност. Подобно поведение се свързва с опали с ниско съдържание на примеси, при които липсва ефективно гасене на луминесценцията. За разлика от него, спектрите на OWD_D показват по-ниска интензивност, подобни характеристики се свързват с присъствие на железни примеси, които действат като ефективни гасители.

SEM-EDS анализите потвърждават наличието на добре съхранена първична органична структура в тъмните зони, както и локална импрегнация с железни оксиди.

Тези резултати показват, че фотолуминесценцията в изследваните проби опализирано дърво вероятно е контролирана предимно от емисия, свързана с дефектите в аморфната силициева структура, докато примесите като Fe играят второстепенна роля чрез модифициране или гасене на луминесценцията. Флуоресценцията се явява чувствителен индикатор за тези различия и може да се използва като допълнителен диагностичен метод. В съчетание с XRD и SEM-EDS са получени нови данни за опализираното дърво от района на с. Драгойново, Първомайско.

Благодарности

Представените резултати са получени в рамките на проект за № ГПФ-264/30.03.2026 г. „Минераложка и спектроскопска характеристика на флуоресциращо опализирано дърво от района на с. Драгойново“.

Литература

- Банушев, Б., Приставова, С., Костов, Р., Паздеров, Р., Цанкова, Н., Раева, Е., Малинова, С. (2012). *Практическо ръководство по минералогия и петрография*. Издателство “Свети Иван Рилски”, 144 стр.
- Дабовски, Х., Загорчев, И. (2009). Алпийска тектонска подялба на България. В: И. Загорчев, Х. Дабовски & Т. Николов (Ред.), *Геология на България. Част II, Мезозойска геология*. Изд. “Проф. Марин Дринов”, София, 30–37.
- Йорданов, Б., Саров, С., Георгиев, С., Г. Добрев, Г., Грозев, В., Балканска, Е., Московска, Л. (2008а). *Геоложка карта на Република България, М 1:50 000, К-35-75-А (Искра)*. София, Министерство на околната среда и водите, Българска национална геоложка служба.
- Йорданов, Б., Саров, С., Георгиев, С., Янев, Й., Вълков, В., Грозев, В., Балканска, Е., Маринова, Р., Марков, Н.

- (20086). *Обяснителна записка към геоложката карта на Република България, М 1:50 000, К-35-75-А (Искра)*. Министерство на околната среда и водите, Българска национална геоложка служба, 95 стр.
- Костов, И., Бресковска, В., Минчева-Стефанова, Й., Киров, Г. (1964). *Минералите в България*. Издателство на БАН, София, 540 стр.
- Костов, Р., Богданов, К., Атанасова, Р., Василева, Р., Нешева, Л. (2022). *Минералите на България*. София: Мултипринт, 337 стр.
- Костов-Китин, В. (2023). *Енциклопедия Минералите в България*. Акад. Издат. „Проф. Марин Дринов“, 928 стр.
- Коюмджиева, Е., Драгоманов, Л. (1979). Литостратиграфия на олигоценските и неогенските седименти от Пловдивско и Пазарджишко. *Палеонт., стратигр. и литол.* 11, 49–61.
- Цинцов, З., Банушев, Б. (2010). *Ахатите в България*. Изд. Ваньо Недков, 210 стр.
- Carlson, G., Keister, K., Croteau, A., Eden, J., Dragic, P. (2009) Defect center luminescence spectroscopy in Yb Co-doped silica fibers. *Technology, Systems, and Applications*, Proc. SPIE 7195, Fiber Lasers VI. <https://doi.org/10.1117/12.809510>
- Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G., (2015). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials (2nd ed.)*. Springer Mineralogy. 606 pp. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6>
- Graetsch, H. (1994). *Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals*. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. (Eds.), *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Reviews in Mineralogy, Vol. 29, Mineralogical Society of America, 209–232.
- Hennebois, U., Karampelas, S., Fritsch, E., Vigier, M., Mevellec, J., Stephant, N., Dartois, Q., Delaunay, A. (2025). *Gemmological Properties of Opals from Spencer, Idaho, USA*. *Minerals*, 15, 258. <https://doi.org/10.3390/min15030258>
- Jones, J.B., Segnit, E.R. (1971). The Nature of Opal. I. Nomenclature and Constituent Phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 1, 57–68. <https://doi.org/10.1080/00167617108728743>
- Lv, H., Guo, Y. (2023). Genesis of the Body Color of Brazilian Gem-Quality Yellow-Green Opal. *Crystals*, 13, 316. <https://doi.org/10.3390/cryst13020316>
- Strunz, H., Nickel, E.H. (2001). *Mineralogical Tables: Chemical-Structural Mineral Classification System*. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 870 pp. ISBN 978-3-510-65188-7.