

Mineralogické štúdium sedimentov jaskyne Skalistý potok (Slovenský kras)

Katarína BÓNOVÁ, Ján DERCO, Zdenko HOCHMUTH

Abstract: *Manganese oxides in the Western Carpathian Caves form the observable deposits. In this paper we report new occurrence of these oxides in the Skalistý potok Cave situated in the Slovak Karst. Manganese oxides (hydroxides) represent soft black substance placed on cave wall surfaces. They have been also found as a lute of allochthonous cave material. Their origin is connected with precipitation of Mn from dissolved manganese and other components in water. Weathering of carbonate complexes is probably main source of manganese. Moreover, this contribution provides the first report about a presence of spherules found in cave mechanical sediments.*

Key words: *cave minerals, manganese oxides, spherules, Skalistý potok Cave, Slovak Karst*

Úvod

Výskyt doteraz opísaných minerálov jaskýň Slovenska ako aj procesy vedúce k ich vzniku detailne charakterizujú Moravský, D. a Orvošová, M. (2007). Mineralogickému výskumu sedimentov jaskyne Skalistý potok sa doteraz nevenovala veľká pozornosť, keďže ide o jaskyňu, na prieskume ktorej sa stále aktívne pracuje. Čiastočné výsledky mineralogického štúdia predovšetkým alochtónneho materiálu opisuje Bónová, K. et al. (2008). V príspevku prinášame nové informácie najmä o autochtónnej výplni – výskyte mangánových oxidov (hydroxidov), ako aj prítomnosti zaujímavých drobných sferulitov alochtónneho pôvodu v spevnenom jaskynnom sedimente v študovanej jaskyni.

Poloha, geologické a geomorfologické pomery

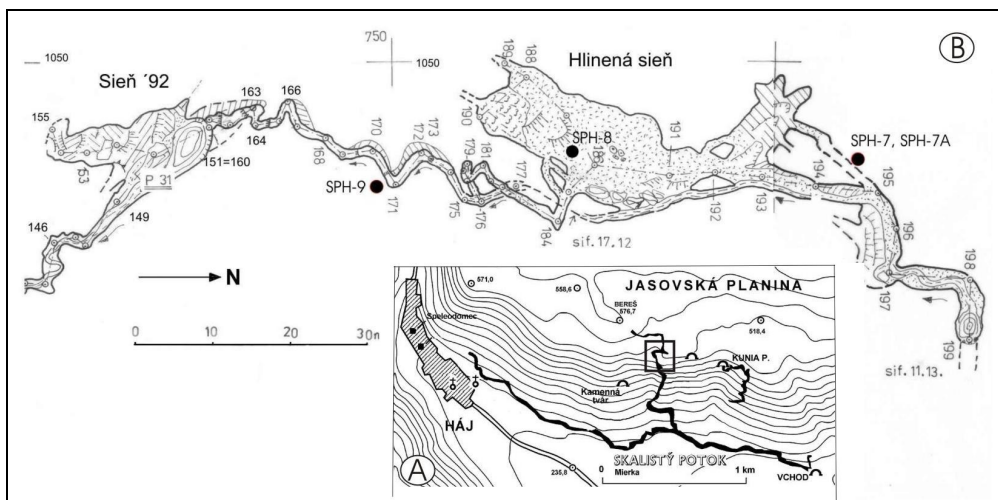
Jaskyňa Skalistý potok sa nachádza na južnom úpätí Jasovskej planiny približne 2 km severne od obce Turňa nad Bodvou. Je vytvorená prevažne vo waxeneckých (karn) a dachsteinských (norik) svetlých vápencoch silického príkrovu silicika (cf. Mello, J., et al., 1996). V najbližšom okolí jaskyne najmä v oblasti jej ústia (vchodu) a samotnej vyvieracky Skalistého potoka vystupujú pleistocénno-holocénne deluviálne-proluviálne sedimenty, prípadne fluviálne sedimenty holocénneho veku spojené s eróznou a akumuláčnou činnosťou riek a potokov (l. c.).

Ide o fluviokrasovú jaskyňu, resp. aktívny fluviokrasový výverový jaskynný systém s vodným tokom. Jej podzemné priestory sa ťiahu od rovnomennej vyvieracky až k obci Háj. Tvorí ju najmä hlavná horizontálna spodná chodba s mnohými vodnými sifónmi a podzemnými jazerami, ktorá sa ťahne popod úpätie svahu planiny smerom do Hájskej doliny. Koncové časti jaskyne sa nachádzajú takmer pod okrajom obce Háj. Výraznú bočnú vetvu jaskyne tvorí stúpajúca riečne modelovaná chodba, ktorý sa začína asi 830 m od vchodu (za 20. sifónom) a severným smerom vedie stupňovito nahor až tesne pod vrcholovú časť planiny. Do jaskyne prenikajú aj vody z neďalekej Kunej priepasti. Detailnejšiu geomorfologickú charakteristiku jaskyne uvádza Hochmuth, Z. (1992, 1994).

Metodika výskumu

Významnejšia pozornosť bola venovaná štúdiu mangánových oxidov/hydroxidov pochádzajúcich zo stien siene zvanej Srdce jaskyne (vz. SPH-7, SPH-7A, 6 m nad aktuálnym podlažím (dnom) siene, 468 m n. m.; Obr. 1), ktoré boli separované pomocou optického zariadenia (CarlZeiss Jena) a následne analyzované RTG difrakčnou analýzou na prístroji DRON-UM 1 (ŠGÚDŠ – RC Košice) použitím CuK α žiarenia. Na identifikáciu RTG záznamu boli použité tabuľky ASTM (Berry, L. G., et al., 1974). Pre presnejšiu diagnostiku Mn oxidov bola ďalej použitá diferenciálna termická analýza - DTA (Derivatograph C; Ústav geotechniky SAV v Košiciach) s navážkou 162,4 mg a s rýchlosťou ohrevu 5°C/min. a infračervená spektroskopia (IČ). IČ spektrá boli získané pomocou prístroja Specord M80 (Ústav geovied TU v Košiciach) zo vzorky SPH-7 s navážkami 1 mg a 0,5 mg v rozsahu 4000 cm⁻¹ až

200 cm⁻¹ použitím KBr pelety; vyhodnotené pomocou porovnávacích spektier sensu Potter, R. M. a Rossman, G. R. (1979). Mineralogicky (opticky) bola vyhodnotená vzorka aluviálneho sedimentu (vz. SPH-8) z Hlinenej siene (460 m n. m.) a vz. SPH-9 pochádzajúca zo steny jaskyne cca 2 m nad riečišťom (446 m n. m.; cf. Obr.1b).



Obr. 1a, b. Lokalizácia jaskyne Skalistský potok; obdĺžnik znázorňuje zväčšenú časť jaskyne; Detail horných siení jaskyne s vyznačením miest odberu vzoriek

Fig. 1a, b. Localization of the Skalistský potok Cave with sampling points

Výsledky

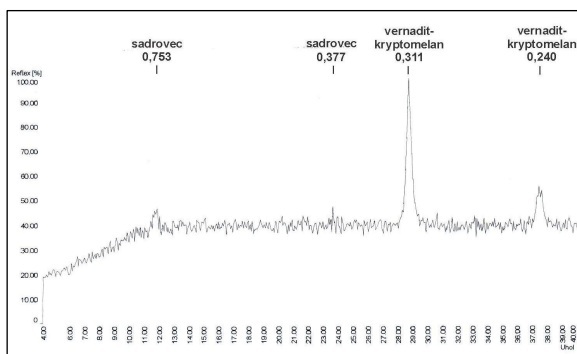
Autoktónne minerály

Oxidy a hydroxidy železa

Amorfné oxidy/hydroxidy železa - najčastejšie v asociácii s **hematitom** prípadne **goethitom** – vystupujú vo forme nepravidelnej kôry (povlaku) hnedastej až okrovej farby na stenách jaskyne alebo tvoria úlomky a obličky (najmä goethit) v sedimente (vz. SPH-7, SPH-8). Limonitové kôry obsahujú zrná alochtonných minerálov (najčastejšie kremeň) splavených z povrchu, ktoré sedimentujú na kôrach v jednotlivých častiach siene pravdepodobne v čase zatopenia krasovej dutiny prívalovými vodami. Povlaky amorfných Fe-oxidov/hydroxidov signalizujú oxidačné podmienky. Amorfné oxidy/hydroxidy sú iniciálnym štádiom precipitácie Fe, goethit a hematit sú výsledkom ich rekryštalizácie a dehydratácie.

Oxidy mangánu

Kryptomelán (?) – je hlavným komponentom Mn-oxidov/hydroxidov vystupujúcich vo forme výrazne lesklých mäkkých povlakov (substancií) na stenách jaskyne (najmä v sieni Srdce jaskyne, vz. SPH-7), prípadne vyplňa priestor v spevnených alochtonných sedimentoch (prechádza do vnútorných častí vzorky a tmelí ju). Najčastejšie vytvára kryptokryštalické sypké čierne až oceľovošivé agregáty. Keďže identifikácia Mn oxidov a hydroxidov býva náročná, čo je spôsobené ich prekryvujúcimi sa diagnostickými reflexami v RTG difrakčnom zázname (Obr.2)

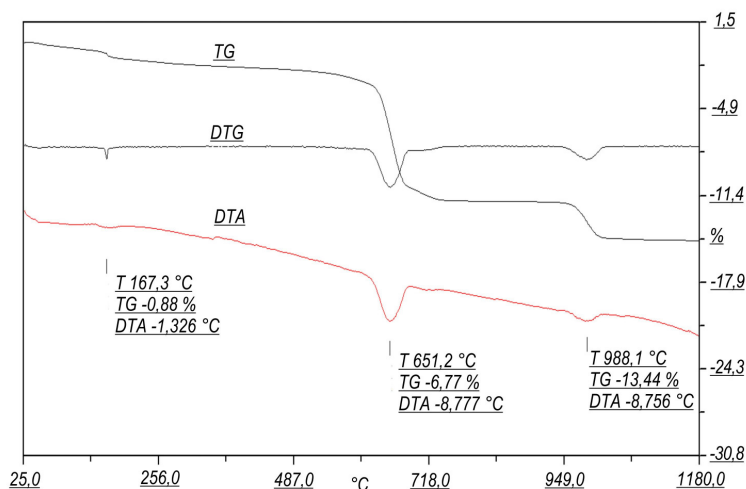


Obr. 2. RTG difrakčný záznam separovaných Mn oxidov (vz. SPH-7)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the separated Mn oxides (SPH-7 sample)

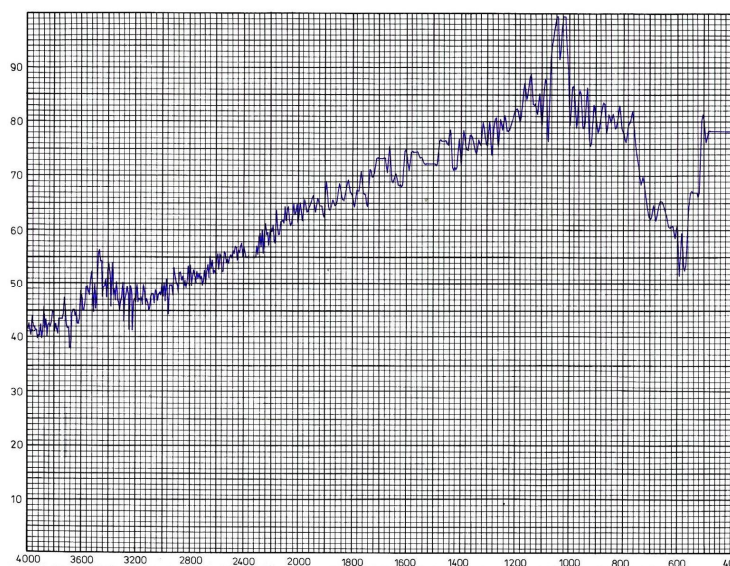
a tiež aj slabou kryštalinitou týchto minerálov, na ich bližšie diagnostikovanie bola použitá DTA a IČ spektroskopia.

Derivatogram (Obr.3) poukazuje na prítomnosť prvého endotermického efektu indikujúceho tepelný rozklad Mn oxidu v teplote 652,2 °C; druhý endoeffekt sa objavuje v teplote 986,1 °C. Uvedené teplotné hodnoty korešpondujú s rozkladom kryptomelánu na β - Mn_2O_3 a α - Mn_3O_4 v intervale 550 – 680 °C (Kulikov, B. F., et al., 1985) a tvorbou β - Mn_3O_4 z kryptomelánu v teplotnom intervale 900 – 1000 °C (Blažek, A., 1974). Rovnako IČ spektrum indikuje prítomnosť minerálov z radu kryptomelánu (Obr.4).



Obr. 3. DTA/DTG/TG krivky kryptomelánu? (vz. SPH-7)

Fig. 3. DTA/DTG/TG curves for cryptomelane? (sample SPH-7)



Obr. 4. IČ spektrum skúmaných Mn oxidov/hydroxidov (vzorka SPH-7)

Fig. 4. IR spectra from examined Mn oxides/hydroxides (sample SPH-7)

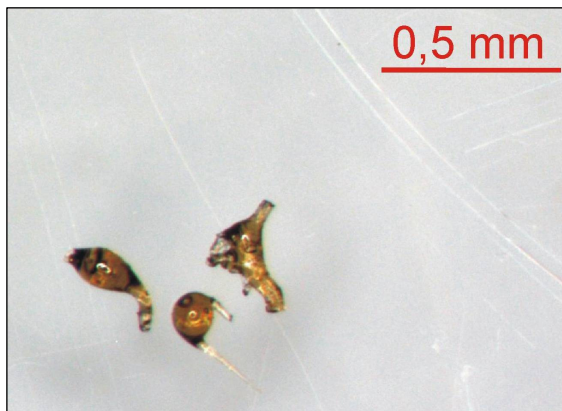
Sadrovec

Sadrovec sa vyskytuje v hlinito-ľavovitom sedimente (vz. SPH-7, SPH-8), v ktorom tvorí drobné najčastejšie tabuľkovité biele prípadne bezfarebné kryštály.

Alochtónne minerály a detritický materiál v jaskynných sedimentoch

Vzorky SPH-7, SPH-8 a SPH-9 majú takmer identické zloženie z hľadiska zastúpenia alochtónnych minerálov. V sedimentoch boli identifikované nasledovné minerály: pyrit, magnetit, ilmenit, zirkón, hematit, β -kremeň, apatit, turmalín, svetlá slúda, živce, epidot, spinel a obličky žilného resp. metamorfného kremeňa. V sedimente sú tiež prítomné úlomky limonitovej kôry zo stien siení a drobné (bližšie neidentifikovateľné) obličky hornín.

Zaujímavou súčasťou sedimentu (vz. SPH-7) sú drobné sferulity (*Obr.5*). Predstavujú žltohnedé guľôčky sklovitého vzhľadu. Predpokladáme ich antropogénny pôvod (produkt z metalurgických a sklárskych tavných procesov), nie je vylúčený ich meteorický pôvod (napr. Švestka, J., 1996). Môžu byť tiež produktom vulkanickej aktivity (tvorba zo sopečných skiel) alebo môžu predstavovať autigénnu súčasť sedimentov - podobné sférické útvary boli opísané v sedimentoch flyšového pásma (Bačo, P., et al., 2004). Jakabská, K. a Rozložník, L. (1989) opisujú prítomnosť sferulitov v gemerickom granite



Obr. 5. Morfológické tvary sferulitov; vzorka SPH-7
Fig. 5. Morphological spherule shapes; sample SPH-7

(Betliar, Hnilec, Súľová), pričom im pripisujú protomagmatický pôvod (vysokotlakové štádium vývoja magmy), nevylučujú však ich extraterestrický zdroj – môže ísť o tektitové telieska, ktoré boli pôvodne súčasťou sedimentov a do magmy sa dostali ako „nestrávené zvyšky“ pri anatexii.

Diskusia a záver

Na genézu mangánových oxidov (hydroxidov) v jaskynných priestoroch existuje v súčasnosti niekoľko názorov. Najčastejšie je mangán (Mn^{2+}) derivovaný z organického materiálu na povrchu alebo zo samotných dobre rozpustných karbonátov obohatených o Mn (Cílek, V. a Fábry, J., 1989; Hill, C. A. a Forti, P., 1997 ai.), neskôr transportovaný tečúcou vodou, príp. presakujúcou vodou do krasových dutín, kde sa prostredníctvom baktérií (mikroorganizmov) z mobilného Mn^{2+} vytvorí nemobilná forma Mn^{4+} podieľajúca sa na stavbe mangánových oxidov/hydroxidov (Tipping, E., et al., 1984; Cílek, V., et al., 1998; Bosák, P., et al., 2002; Northup, D. E. a Lavoie, K. H., 2001). Proces a podmienky oxidácie $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ v endokrase detailne opisujú Cílek, V. a Fábry, J. (l. c.) i Northup, D. E. a Lavoie, K. H. (l. c.). Mn oxidy sa obvyčajne zrážajú na pH bariére na kontakte povrchovej vody a vápencovej steny napr. v miestach, kde voda, ktorá nebola v dlhšom kontakte s vápencovou stenou prekvapkáva alebo preteká z povrchu, čo indikuje komunikáciu jaskynných priestorov s krasovým povrchom (Cílek, V., 2005).

K vyzrážaniu Fe a Mn oxidov v jaskynných priestoroch môže lokálne dôjsť účinkom kyseliny sírovej na ílové minerály (cf. Palmer, A., N., 2007). Obmedzená tvorba kyseliny sírovej súvisí s lokálnym znížením pH, kde hlavným zdrojom býva oxidácia sulfidu (napr. pyritu). Časť mangánu transportovaného do jaskynných priestorov môže pochádzať tiež zo stagnujúcich vôd na povrchu planiny.

Na druhej strane treba pripomenúť hojné zastúpenie Mn a Fe oxidov/hydroxidov (todorokit, pyroluzit, kryptomelán a goethit), ktoré sú produktom zvetrávania stratiformných mangánových rúd, prítomných v metamorfovaných mangánových karbonátovo-silikátových horninách gemerika staršieho paleozoika (Rojkovič, I., 2001).

Keďže je transport Mn- oxidov/hydroxidov v pevnom skupenstve nepravdepodobný, predpokladáme ich kryštalizáciu z infiltrujúcich roztokov bohatých na Mn, ktoré môžu vznikať pri zvetrávacích

procesoch karbonátov (cf. Cílek, V. a Fabry, J., 1989; Durn, G., et al., 2001). Obsah mangánu (MnO) v mezozoických vápencoch silicika je priemerný (Marsina, K., et al., 1999); nie je však vylúčená lokálna tvorba Mn oxidov z pôsobenia slabej kyseliny na ťlové minerály vznikajúcej oxidáciou hojne sa vyskytujúceho pyritu.

Literatúra

- BAČO, P., DZURENDA, Š., HVOŽDARA, P., POTFAJ, M., REPČIAK, M., 2004: Reinterpretácia šlichového prieskumu na území Slovenska – časť Vonkajšie flyšové pásmo Západných Karpát. Čiastková záverečná správa. MŽP SR a ŠGÚDŠ, Bratislava, 206s.
- BERRY, L. G., POST, B., WEISSMANN, S., MCCLUNE, W. F., 1974: Selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia, USA, 174pp.
- BLAŽEK, A., 1974: Termická analýza. SNTL, Praha, 295s.
- BÓNOVÁ, K., HOCHMUTH, Z., DERCO, J., 2008: Predbežné výsledky mineralogického štúdia fluvialných sedimentov v jaskyni Skalísty potok (Slovenský kras). Slovenský kras – Acta Carsologica Slovaca, (v tlači).
- BOSÁK, P., BELLA, P., CÍLEK, V., FORD, D. C., HERCMAN, H., KADLEC, J., OSBORNE, A., PRUNER, P., 2002: Ochtiná Aragonite Cave (Western Carpathians, Slovakia): morphology, mineralogy, of the fill and genesis. Geol. Carpath., 53, 6, 399–410.
- CÍLEK, V., FÁBRY, J., 1989: Epigenetické, manganem bohaté polohy v krasových výplňách Zlatého koně v Českém krasu. Československý kras, 40, 37–55.
- CÍLEK, V., BOSÁK, P., MELKA, K., ŽÁK, K., LANGROVÁ, A., OSBORNE, A., 1998: Mineralogické výzkumy v Ochtinské aragonitové jaskyni. Aragonit, 3, 7–12.
- CÍLEK, V., 2005: Jeskynné minerály a sedimenty. In: Stankovič, J., Cílek, V. (eds.): Krásnohorská jaskyňa Buzgó. Regionálna rozvojová agentúra Rožňava, 96–105.
- DURN, G., SLOVENEK, D., ČOVIČ, M., 2001: Distribution of Iron and Manganese in Terra Rossa from Istria and its Genetic Implication. Geologia Croatia, 54, 1, 27–36.
- HILL, C. A., FORTI, P., 1997: Cave minerals of the World. National Speleological Society, Huntsville, 464pp.
- HOCHMUTH, Z., 1992: Novšie poznatky z prieskumu jaskyne Skalísty potok a morfológia častí objavených v rokoch 1989-1990. Slov. kras, XXX, 3–15.
- HOCHMUTH, Z., 1994: Skalísty potok - ďalší príklad divergencie podzemného toku. Sprav. Slov. speleol. spol., 4, 15–17.
- JAKABSKÁ, K., ROZLOŽNÍK, L., 1989: Spherical accessories („spherulites“) in Gemeric granites (West Carpathians – Czechoslovakia). Geol. Zborn., Geol. Carpath., 3, 40, 281–304.
- KULIKOV, B. F., ZUEV, V. V., VAJNŠENKER, I. A., MITENKOV, G. A., 1985: Mineralogická príručka technológa – úpravára. Nedra, Petrohrad, 264s. (v ruštine).
- MARSINA, K. (ED.), BODIŠ, D., HAVRILA, M., JANÁK, M., KÁČER, Š., KOHÚT, M., LEXA, J., RAPANT, S., VOZÁROVÁ, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť III: Horniny. MŽP SR, GSSR, Bratislava, 135s.
- MELLO, J. (ED.), ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPOKO, L., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., 1996: Geologická mapa Slovenského krasu – 1: 50 000. MŽP SR a GSSR, Bratislava.
- MORAVANSKÝ, D., ORVOŠOVÁ, M., 2007: Súčasný stav poznatkov o mineráloch jaskýň Slovenska. Miner. Slov., 39, 3, 203–216.
- NORTHUP, D. E., LAVOIE, K. H., 2001: Geomicrobiology of Caves: A Review. Geomicrobiology Journ., 18, 199–222.
- PALMER, A. N., 2007: Cave geology. Cave Books, Dayton, Ohio, USA, 454pp.

- POTTER, R. M., ROSSMAN, G. R., 1979: The manganese (IV) oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, 64, 1199–1218.
- ROJKOVIČ, I., 2001: Early Paleozoic Manganese Ores in the Gemericum Superunit Western Carpathians, Slovakia. *Geolines*, 13, 34–41.
- ŠVESTKA, J., 1996: Antropogenní součásti šlichových vzorků. *Geol. výzk. Mor. Slez.*, Brno, 174–175.
- TIPPING, E., THOMPSON, D. W., DAVISON, W., 1984: Oxidation products of Mn(II) in lake waters. *Chem. Geol.*, 44, 4, 359–383.

Príspevok vznikol za podpory grantovej úlohy VEGA č. 1/3062/06. Za prevedenie IČ spektroskopie ďakujeme A. Kozelkovej z Ústavu geovied F BERG TU v Košiciach, za DTA ďakujeme doc. RNDr. J. Briančinovi, CSc. z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach.

Mineralogical Study of Sediments from the Skalistý potok Cave (Slovak Karst)

Katarína BÓNOVÁ, Ján DERCO, Zdenko HOCHMUTH

Summary: *Manganese oxides (hydroxides) which represent soft black substance placed on cave wall surfaces or a lute of allochthonous cave material in the Skalistý potok Cave were studied by the X-ray diffraction analysis, differential thermic analysis (DTA) and IR spectrometry. On a base of it we assume a presence of cryptomelane in the Skalistý potok Cave. Weathering of carbonate complexes is probably main source of manganese. Manganese can be carried into cave in water solution and precipitated where the pH increases. Local source of manganese oxides may be sulphuric acid attack of clay minerals. Spherules found in cave mechanical sediments have probably terrestrial origin. They might have originated from volcanic activity (volcanic glass) or more likely from metallurgical industry.*

Adresy autorov:

Ing. Katarína Bónová, PhD.
Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita P. J. Šafárika
Jesenná 5, 040 01 Košice
katarina.bonova@upjs.sk

doc. RNDr. Zdenko Hochmuth, CSc.
Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta,
Univerzita P. J. Šafárika
Jesenná 5, 040 01 Košice
zdenko.hochmuth@upjs.sk

RNDr. Ján Derco, CSc.
Štátny geologický ústav Dionýza Štúra – RC Košice
Jesenského 8, 040 01 Košice
jan.derco@geology.sk