

Pyroluzit a ranciéit z jaskyne Skalístý potok (Slovenský kras, východné Slovensko)

KATARÍNA BÓNOVÁ¹, PETER BAČÍK² a JÁN DERCO³

¹Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Pavla Jozefa Šafárika, Jesenná 5,
040 01 Košice; katarina.bonova@upjs.sk

²Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského,
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; bacikp@fns.uniba.sk

³Štátny geologický ústav Dionýza Štúra – RC Košice, Jesenského 8, 040 01 Košice;
jan.derco@geology.sk

Pyrolusite and ranciéite from the Skalístý potok Cave (Slovenský kras Mts., Eastern Slovakia)

The manganese and iron oxyhydroxides from the Skalístý potok Cave, situated in the Slovenský kras Mts. (Eastern Slovakia), were investigated by the X-ray diffraction, differential thermal (DTA) analyses and chemical methods. The analyses revealed that studied oxyhydroxides consist of the mixture of slightly crystallized minerals of pyrolusite and ranciéite with admixtures of goethite. The pyrolusite is probably the later product and indicates stronger oxidation environment than in the case of preceding ranciéite. The origin of manganese in the cave can be associated mainly with the dissolution-deposition events of the initial carbonate material (e.g. terra rossa or another soils) due to the flow of the water.

Key words: pyrolusite, ranciéite, X-ray diffraction analyses, chemical composition, Skalístý potok Cave, Slovenský kras Mts.

Úvod

Počas speleologického prieskumu jaskyne Skalístý potok (Hochmuth, 1992, 1994) situovanej na južnom úpätí Jasovskej planiny v Slovenskom krase približne 2,5 km severne od obce Turňa nad Bodvou sa v priestore siene nazývanej Srdce jaskyne (468 m n. m.) našli polohy ocelovosivých až čiernych povlakov mangánových a železitých oxidov (hydroxidov). Jaskyňa je vytvorená prevažne vo waxeneckých (karn) a dachsteinských (norik) svetlých vápencoch silického príkrovu silicika (Mello et al., 1996; obr. 1). Predbežné výsledky mineralogického štúdia týchto oxidov (hydroxidov) opisujú Bónová et al. (2008a). V tomto príspevku prinášame nové informácie najmä o chemickom zložení študovaných minerálov. Detailnejšie sa zaoberáme analýzou mangánových substancií a litifikovaného cementu spevnených sedimentov v jaskyni.

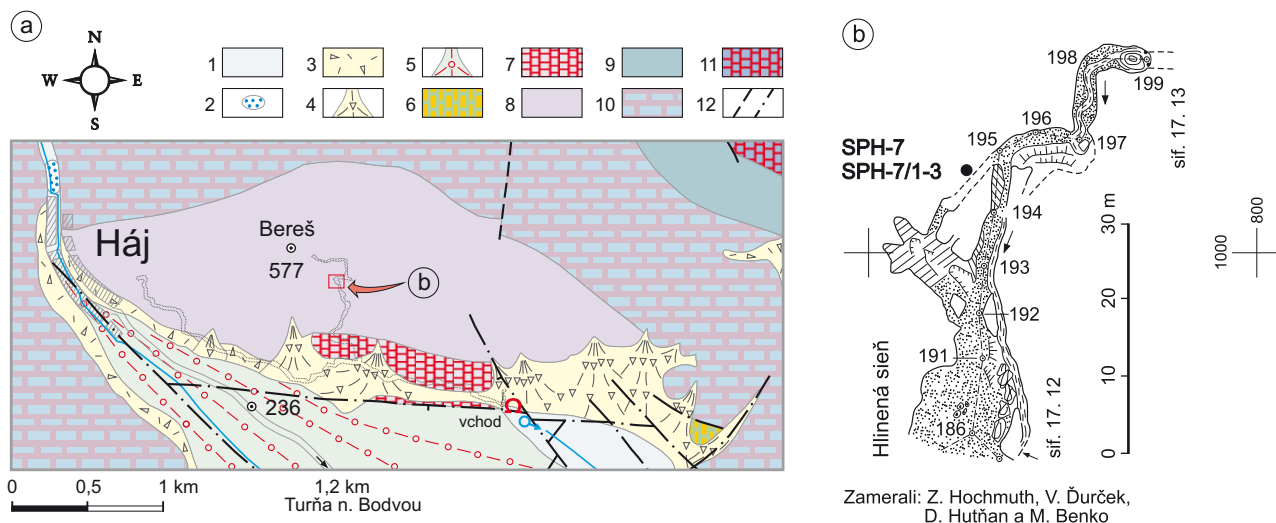
Výskyt mangánových aj železitých oxidov a hydroxidov v jaskynných priestoroch v oblasti Západných Karpát opísali napríklad Bosák et al. (2002), Cílek (2005), Moravský a Orvošová (2007) a Orvošová a Moravský (2008). Prítomnosť pyroluzitu a ranciéitu v jaskyniach v slovenskej časti Západných Karpát sa doteraz nepotvrdila (cf. Moravský a Orvošová, l. c.). Tieto minerály sú síce vo svete z jaskynného prostredia známe (cf. Hill a Forti, 1997), považujú sa však za vzácne. Pomocou rtg. práškovej difrakčnej analýzy bol ranciéit identifikovaný

v zónach onkoidov vo vápencoch Bolešovskej doliny medzi Nemšovou a Pruským (Aubrecht et al., 1998). Výskyt ranciéitu opisujú Pauliš et al. (2003) v dolomitoch v kameňolome Malá Vieska neďaleko Košíc.

Metodika

Pri identifikácii oxidov Mn separovaných pomocou optického zariadenia (Carl Zeiss Jena) sa použila prášková rtg. difrakčná analýza realizovaná vo VVCE SOLIPHA (PriF UK v Bratislave) na prístroji BRUKER D8 Advance v geometrii Bragg-Brentano (konfigurácia Theta-2Theta) s Cu antikatódou ($\lambda_{\alpha_1} = 1,54060 \text{ \AA}$), Ni K β filtrami a detektorom LynxEye pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzity bol $0,01^\circ 2\theta$ pri čase 3 s, meraný rozsah záznamu 4 – $65^\circ 2\theta$. Difrakčný záznam sa spracoval pomocou programu Difracc^{plus} EVA (Bruker, 2008). Mriežkové parametre pyroluzitu sa vypočítali pomocou programu Unit Cell (Holland a Redfern, 1997).

Na ďalšiu diagnostiku oxidov sa využila diferenciálna termická analýza (prístroj Derivatograph C) s navážkou 162,4 mg a rýchlosťou ohrevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$. (Ústav geotechniky SAV v Košiciach). Chemické zloženie minerálov sa skúmalo elektrónovým mikroanalýzátorm CAMECA SX 100 (ŠGÚDŠ v Bratislave) pri urýchľovacom napätí 15 kV, prúde 20 nA, priemere elektrónového lúča 1 μm pri použití nasledujúcich štandardov: ortoklas (K K α), albit (Na K α),



Obr. 1. a – Geologická mapa skúmaného územia (Mello et al., 1996) s pôdorysom jaskyne Skalístý potok (Huťňan, 2002), upravené. Vysvetlivky: *holocén*: 1 – fluvialné sedimenty: nív riek – hlinité, hlinito-piesčité, ílovité; nív potokov – štrkovité, štrkovito-piesčité; 2 – travertíny; *pleistocén – holocén*: 3 – deluviálne sedimenty (hlinito-kamenité a kamenité); 4 – deluviálno-proluviálne sedimenty: ronové a osypové kužele; *pleistocén – würm*: 5 – proluviálne sedimenty: štrky a zahlienené piesčité štrky náplavových kuželov; *eocén – oligocén*: 6 – šomodské súvrstvie: sivé laminované alebo masívne sladkovodné vápence; **silicikum, silický príkrov – norik**: 7 – dachsteinské rífové a lagunárne vápence; *karn*: 8 – waxenecké vápence; *ladin – kordevol*: 9 – rífové wettersteinské vápence; 10 – lagunárne wettersteinské vápence; 11 – steinalmské vápence; 12 – zlomy: predpokladané, zakryté. **b** – Detail časti horných siení jaskyne s lokalizáciou študovaných vzoriek (Hochmuth in Bónová et al., 2008a).

Fig. 1. a – Geological map of the investigated area (Mello et al., 1996) with the ground plan of the Skalístý potok Cave (Huťňan, 2002), modified. Explanations: *Holocene*: 1 – fluvial sediments: of alluvial plains – loamy, loamy-sandy, clayey; of brook alluvium – gravelous, sandy-gravelous; 2 – travertine, *Pleistocene – Holocene*: 3 – deluvial sediments: loamy stony and stony; 4 – deluvial-proluvial sediments (run-off fans and talus piles); *Pleistocene – Würm*: 5 – proluvial sediments: gravels and sandy gravels of alluvial fans; *Eocene – Oligocene*: 6 – Šomodý Formation: grey laminated or massive fresh-water limestone; **Silicikum, Silica nappe – Norian**: 7 – Dachstein riff and lagoonal limestones; *Carnian*: 8 – Waxeneck limestones; *Ladinian – Cordevolian*: 9 – Wetterstein riff limestones; 10 – Wetterstein lagoonal limestones; *Anisian*: 11 – Steinalm limestones; 12 – faults: inferred, covered. **b** – Detail of the part of cave Upper halls with sample locations (Hochmuth in Bónová et al., 2008a).

wollastonit (Si K α , Ca K α), Al₂O₃ (Al K α), forsterit (Mg K α), fayalit (Fe K α), TiO₂ (Ti K α), Cr (Cr K α), rodonit (Mn K α), Ni (Ni K α), willemit (Zn K α), SrTiO₃ (Sr L α), barit (Ba L α), apatit (P K α), PbCO₃ (Pb M α).

Výsledky

Formy výskytu

Študované mangánové oxidy najčastejšie vytvárajú ocelovosivé až čierne substancie na stenách jaskyne (vz. SPH-7, 7/1), miestami však plynule prechádzajú do vnútorných častí jaskynného sedimentu, resp. vyplňajú intersticiálne priestory medzi zrnami alochtónneho pôvodu, ktoré cementujú (obr. 2a). Spojivo má dvojaký charakter – býva nekompaktné, sypké (vz. SPH-7/2) alebo nadobúda vlastnosti cementu s vyšším stupňom litifikácie (vz. SPH-7/3). Vo všeobecnosti majú študované mangánové oxidy nízky stupeň kryštalinity. Tvoria zemité agregáty s polokovovým až matným leskom. Litifikovaný cement má výrazný kovový lesk (obr. 2b).

Rtg. difrakčná analýza

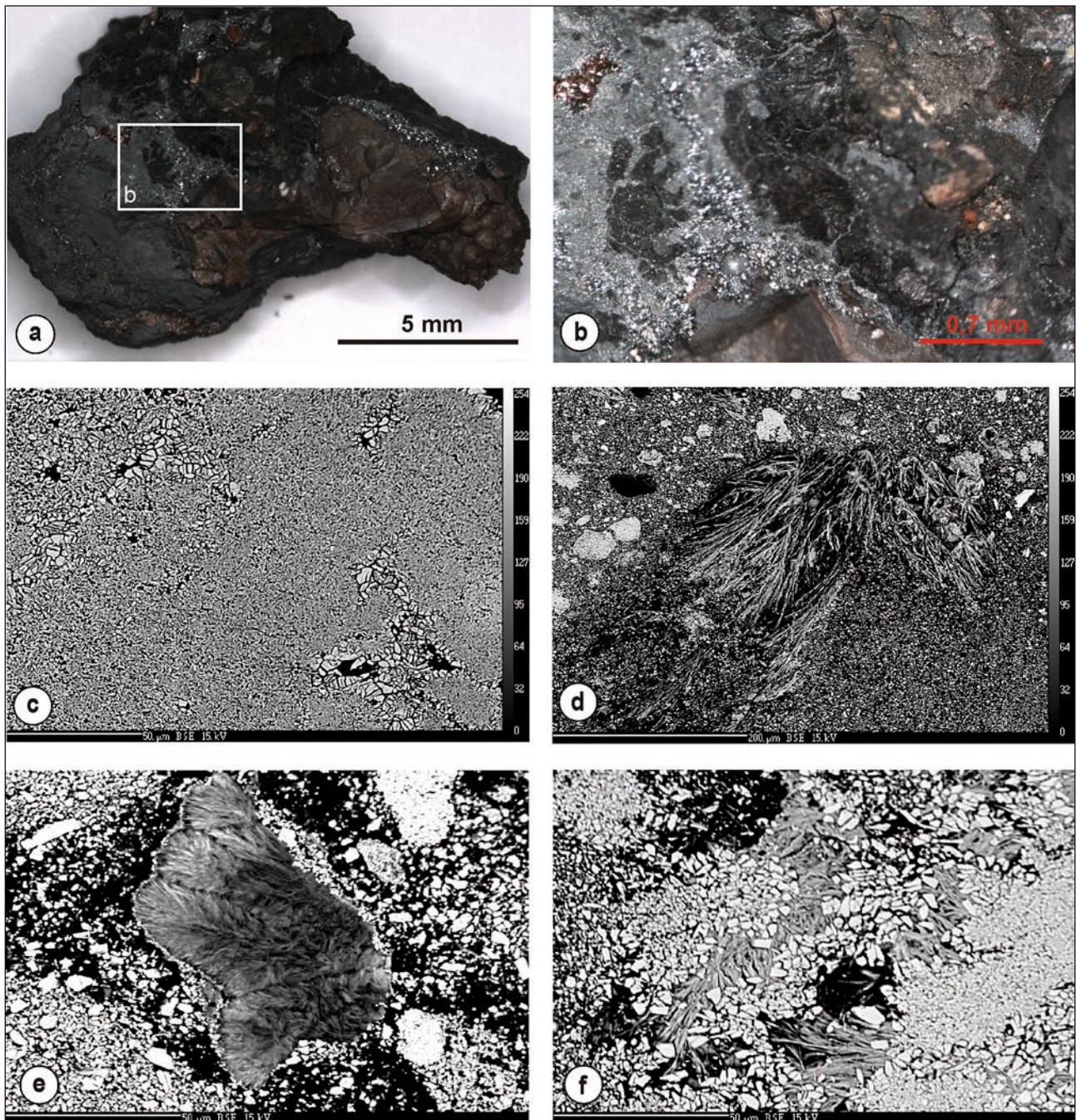
Vo všetkých skúmaných vzorkách (SPH-7, SPH-7/1-3) je dominantným minerálom Mn pyroluzit (tab. 1), ktorého

mriežkové parametre sú v dobrej zhode s publikovanými údajmi (tab. 2). Ďalší významný Mn minerál identifikovaný pomocou práškovej rtg. difrakčnej analýzy je ranciéit (tab. 3). V dôsledku zvýšenia pozadia vplyvom fluorescencie Fe a Mn pri použití Cu antikatódy boli identifikované iba dve najvyššie maximá (001 a 002) ranciéitu, no prítomnosť ranciéitu sa potvrdila aj elektrónovou mikroanalýzou (tab. 4). Prítomnosť amorfnej fázy sa nepreukázala, menšia štruktúrna usporiadanosť oxidov Mn sa mohla prejavíť zväčšenou hodnotou šírky maxim v polovici výšky (FWHM) – 0,3 – 0,7° pre pyroluzit a 0,25 – 0,30° pre ranciéit.

Rtg. difrakčnou analýzou sa v mangánových substancích potvrdila aj prítomnosť hydrooxidov Fe (goethit, vz. SPH-7a; Bónová et al., 2008a). Ako klastická (splavená) prímes sa vyskytoval kremeň.

Termická diferenciálna analýza (DTA)

Derivatogram (obr. 3) poukázal na prítomnosť prvého výraznejšieho endotermického efektu indikujúceho tepelný rozklad oxidu Mn pri teplote 651 °C, druhý endoeft sa objavil pri teplote 988 °C. Aj keď ide o zmes oxidov Mn, tieto teplotné údaje môžu poukazovať na rozklad pyroluzitu a uvoľňovanie kyslíka v intervale 600 – 700 °C a tvorbu Mn₃O₄ v teplotnom intervale 900 – 1 050 °C (Ivanova et al., 1974; Kulikov et al., 1985). Menej zreteľný endotermický efekt pri teplote 167 °C môže súvisieť



Obr. 2. a – Fe-Mn oxidy/hydroxidy tvoriace cement v spevnených sedimentoch; b – detail; c – f – BSE obrázky oxidov Mn – pyroluzitu (masívny a kryštalický) a ranciéitu (vlákna; vz. SPH-7).

Fig. 2. a – The cement in consolidated sediments formed by Fe-Mn oxyhydroxides; b – detail; c – f – BSE images of manganese oxides – pyrolusite (massive and crystalline) and ranciéite (fibres; sample SPH-7).

s uvoľňovaním vody zo štruktúry ranciéitu (Ivanova et al., l. c.; Bardossy a Brindley, 1978). Derivatogram je v dobrej zhode s publikovanými endoeftmi pyroluzitu. Keďže na priebeh krivky nemajú endoeftmi ranciéitu výrazný vplyv, možno predpokladať dominantné zastúpenie pyroluzitu v študovaných mangánových substancích.

Chemické zloženie

Výsledky chemických analýz poukazujú na heterogénne zloženie čiernych substancí. Prítomné sú hydroxidy Fe, dominujú však oxidy Mn – pyroluzit a ranciéit (tab. 4). Ranciéit vykazuje znížené sumy. Je to spôsobené

Tab. 1

Práškové rtg. difrakčné záznamy pyroluzitu vo vzorkách SPH-7 a SPH7/1 – 3 a ich porovnanie s publikovanými údajmi.
 (* – záznam z databázy PDF-4 00-024-0735, publikovaný v National Bureau of Standards, 1972).
 Comparison of X-ray powder diffraction data of pyrolusite in the samples SPH-7 and SPH7/1 – 3 samples with published data.
 (* – record from PDF-4 00-024-0735 database, published in National Bureau of Standards, 1972).

| | | | SPH-7 | | SPH-7/1 | | SPH-7/2 | | SPH-7/3 | | PDF-4 00-024-0735* | |
|---|---|---|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|--------------------|-------|
| | | | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) |
| 1 | 1 | 0 | 3,117 41 | 100 | 3,117 64 | 100 | 3,121 07 | 100 | 3,123 79 | 100 | 3,110 1 | 100 |
| 1 | 0 | 1 | 2,403 41 | 60 | 2,408 17 | 75 | 2,407 22 | 62 | 2,410 05 | 77 | 2,406 58 | 67 |
| 2 | 0 | 0 | 2,207 16 | 31 | 2,199 72 | 49 | 2,206 86 | 33 | 2,207 12 | 45 | 2,198 6 | 34 |
| 1 | 1 | 1 | 2,112 55 | 38 | 2,112 7 | 54 | 2,112 27 | 40 | 2,112 51 | 49 | 2,110 25 | 42 |
| 2 | 1 | 0 | 1,973 84 | 30 | 1,979 72 | 52 | 1,976 59 | 32 | 1,976 81 | 44 | 1,968 28 | 34 |
| 2 | 1 | 1 | 1,623 44 | 48 | 1,624 05 | 64 | 1,624 84 | 52 | 1,626 36 | 66 | 1,623 46 | 55 |
| 2 | 2 | 0 | 1,560 93 | 35 | 1,559 27 | 54 | 1,557 34 | 37 | 1,559 14 | 48 | 1,555 64 | 39 |
| 0 | 0 | 2 | 1,435 78 | 32 | 1,435 73 | 51 | 1,435 72 | 34 | 1,435 76 | 47 | 1,437 19 | 35 |
| 3 | 1 | 0 | 1,395 07 | 29 | | | | | 1,393 7 | 45 | 1,391 3 | 33 |
| 3 | 0 | 1 | 1,304 05 | 36 | 1,305 15 | 53 | 1,306 3 | 37 | 1,306 33 | 50 | 1,306 54 | 39 |

Tab. 2

Mriežkové parametre pyroluzitu vo vzorkách SPH-7 a SPH7/1 – 3 a ich porovnanie s publikovanými údajmi (* – záznam z databázy PDF-4 00-024-0735, publikovaný v National Bureau of Standards, 1972).

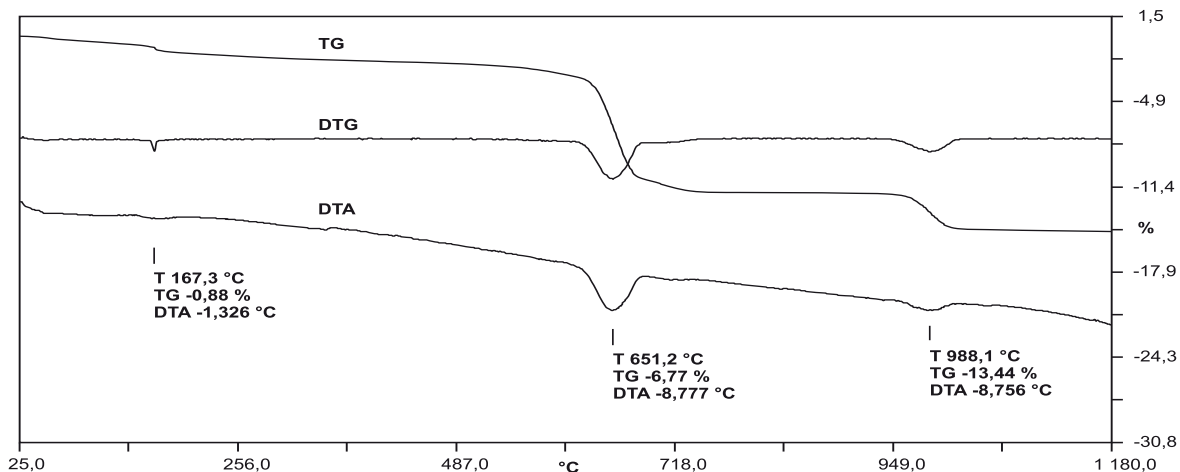
Lattice parameters of pyrolusite in SPH-7 and SPH7/1 – 3 compared with published data (* – record from PDF-4 00-024-0735 database, published in National Bureau of Standards, 1972).

| | a Å | c Å | V Å ³ |
|--------------------|-------------|-------------|---------------------|
| SPH-7 | 4,413 7(6) | 2,870 9(8) | 55,92(2) |
| SPH-7/1 | 4,409 3(7) | 2,872 5(7) | 55,85(2) |
| SPH-7/2 | 4,413 7(6) | 2,871 2(6) | 55,93(2) |
| SPH-7/3 | 4,416 2(12) | 2,870 1(12) | 55,97(12) |
| PDF-4 00-024-0735* | 4,399 3(4) | 2,874 1(4) | 55,625 9(1) |

Tab. 3

Práškové rtg. difrakčné záznamy ranciéitu vo vzorkách SPH-7 a SPH7/1 – 3 a ich porovnanie s publikovanými údajmi
 Comparison of X-ray powder diffraction data of ranciéite in the samples SPH-7 and SPH7/1 – 3 samples with published data

| | | | SPH-7 | | SPH-7/1 | | SPH-7/2 | | SPH-7/3 | | Ertl et al., 2005 | |
|---|---|---|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------------------|-------|
| | | | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) |
| 0 | 0 | 1 | 7,541 65 | 100 | 7,539 76 | 100 | 7,561 65 | 100 | 7,492 8 | 100 | 7,485 | 100 |
| 0 | 0 | 2 | 3,755 72 | 77 | 3,743 3 | 79 | 3,767 23 | 78 | 3,731 87 | 83 | 3,742 5 | 84 |



Obr. 3. DTA/DTG/TG krivky oxidov Mn (vz. SPH-7).

Fig. 3. DTA/DTG/TG curves for manganese oxides (sample SPH-7).

Tab. 4

Reprezentatívne elektrónové mikroanalýzy pyroluzitu a ranciéitu z jaskyne Skalístý potok udané v hm. % a prepočítané na 1 (pyroluzit), resp. 5 katiónov (ranciéit), porovnané s publikovanými údajmi (*Bardossy a Bridley, 1978; **Kim, 1991).
Representative chemical microanalyses of the pyrolusite and ranciéite from the Skalístý potok Cave in wt.% calculated for 1 (pyrolusite) and 5 (ranciéite) cations, compared with published data (*Bardossy and Bridley, 1978; **Kim, 1991).

| Vzorka/sample SPH-7 | Pyroluzit (masívny) | Pyroluzit | Ranciéit | Ranciéit | Ranciéit | Ranciéit | *Ranciéit | **Ranciéit |
|--------------------------------|---------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| P ₂ O ₅ | 0,17 | 0,18 | 0,06 | 0,02 | 0,43 | 0,02 | – | – |
| SiO ₂ | 0,23 | 0,27 | 0,21 | 0,03 | 0,96 | 0,01 | 0,7 | 0,62 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,04 | 0,00 | 0,01 | – |
| Al ₂ O ₃ | 0,06 | 0,07 | 0,02 | 0,00 | 1,50 | 0,05 | 5,6 | 0,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,18 | 0,17 | 0,12 | 0,08 | 15,09 | 0,20 | 2,9 | 0,12 |
| MnO ₂ | 96,87 | 99,91 | 71,99 | 64,72 | 57,78 | 73,13 | 64,8 | 75,04 |
| MnO | – | – | – | – | – | – | 3,0 | 3,31 |
| MgO | 0,01 | 0,00 | 0,20 | 0,08 | 0,38 | 0,05 | 0,32 | 0,16 |
| ZnO | 0,12 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,03 | – | – |
| NiO | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,33 | 0,03 | – | – |
| BaO | 0,00 | 0,04 | 0,10 | 0,19 | 0,73 | 0,13 | – | – |
| SrO | 0,04 | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | tr. | – |
| PbO | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,22 | 0,00 | – | – |
| CaO | 0,33 | 0,40 | 8,45 | 7,94 | 6,16 | 9,14 | 6,1 | 8,10 |
| Na ₂ O | 0,03 | 0,05 | 0,25 | 0,35 | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,12 |
| K ₂ O | 0,02 | 0,01 | 0,67 | 0,27 | 0,22 | 0,29 | 0,12 | 0,26 |
| iné | – | – | – | – | – | – | – | 0,12 |
| H ₂ O | – | – | – | – | – | – | 13,69 | 12,62 |
| Suma | 98,09 | 101,33 | 82,10 | 73,72 | 84,04 | 83,18 | 97,35 | 100,50 |
| P ⁵⁺ | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,001 | 0,029 | 0,002 | – | – |
| Si ⁴⁺ | 0,003 | 0,004 | 0,017 | 0,003 | 0,077 | 0,001 | – | – |
| Ti ⁴⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,003 | 0,000 | – | – |
| Al ³⁺ | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,000 | 0,140 | 0,005 | – | – |
| Fe ³⁺ | 0,002 | 0,002 | 0,007 | 0,006 | 0,905 | 0,012 | – | – |
| Mn ⁴⁺ | 0,983 | 0,981 | 4,089 | 4,097 | 3,181 | 4,122 | – | – |
| Mg ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,024 | 0,011 | 0,046 | 0,006 | – | – |
| Zn ²⁺ | 0,001 | 0,002 | 0,000 | 0,000 | 0,004 | 0,002 | – | – |
| Ni ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,021 | 0,002 | – | – |
| Pb ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,005 | 0,000 | – | – |
| Ba ²⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,007 | 0,023 | 0,004 | – | – |
| Sr ²⁺ | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | – | – |
| Ca ²⁺ | 0,005 | 0,006 | 0,744 | 0,779 | 0,526 | 0,798 | – | – |
| Na ⁺ | 0,001 | 0,001 | 0,039 | 0,062 | 0,019 | 0,016 | – | – |
| K ⁺ | 0,000 | 0,000 | 0,070 | 0,031 | 0,022 | 0,030 | – | – |
| Suma | 1,000 | 1,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | 5,000 | – | – |

prítomnosťou molekulej vody, ktorej presný obsah ani presný kryštalochemický vzorec minerálu nebolo možné presne vykalkulovať, pretože nebol známy pomer Mn²⁺ a Mn⁴⁺, rovnako ani pomer Fe²⁺ a Fe³⁺. Stechiometrický pomer katiónov, ako aj predpokladaný obsah H₂O však zodpovedajú teoretickému vzorcu ranciéitu – (Ca,Mn²⁺)Mn⁴⁺₄O₉·3H₂O. V porovnaní s pyroluzitom je ranciéit obohatený o Na a K a čiastočne o Mg a Ba.

Masívny pyroluzit často rekrystalizuje, pričom tvorí kryštály s veľkosťou do 7 μm (obr. 2c). Oproti ranciéitu má vyššiu koncentráciu Sr a Zn. Zvýšený obsah rôznych katiónov (vrátane stopových prvkov) v oxidoch a hydroxidoch Mn je výsledkom ich výraznej sorpčnej schopnosti.

Chemické zloženie hydroxidov Fe poukazuje na pomerne vysoký obsah MnO₂ (~1,7 hm. %). V prípade prechodných Fe-Mn fáz je koncentrácia MnO₂ 16,8 hm. % a Fe₂O₃ 47,4 hm. %.

Diskusia a záver

Výsledky práškovej röntgenovej difrakčnej a chemickej analýzy potvrdili prítomnosť pyroluzitu a ranciéitu ako hlavného komponentu tvoriaceho čierne substancie dispergované

na stenách jaskyne, často prechádzajúce do vnútorných častí spevnených sedimentov. Z hľadiska sukcesie oxidov Mn predpokladáme, že medzi prvými sa z roztoku vylúčil ranciéit, neskôr pri stúpajúcej hodnote pH prostredia a klesajúcom oxidačno-redukčnom potenciáli (Eh), t. j. v mierne oxidačnejšom prostredí kryštalizoval pyroluzit. Tento predpoklad však BSE štúdium nábrusového materiálu (obr. 2) jednoznačne nepotvrdilo. Na druhej strane, mierne stúpajúce hodnoty pH v podzemnej vode v oblasti Skalístého potoka uvádza Orvan (1996). Pyroluzit predstavuje najstabilnejšiu MnO₂ fázu v daných podmienkach v súlade s experimentálnymi prácami (napr. Bricker, 1965). Miernu zmenu v pH-Eh podmienkach pri kryštalizácii Fe-Mn oxidov môže indikovať mangán, ktorý sa vyzráža z roztoku až pri vyšších hodnotách pH ako železo (Bouška et al., 1980). Uvedenú postupnosť signalizuje sporadická prítomnosť prechodných Fe-Mn fáz v študovaných vzorkách a spomínané mierne stúpajúce hodnoty pH.

Výskyt mangánu v jaskynných priestoroch sa najčastejšie spája s jeho derivovaním z organického materiálu (pôdy, odumreté rastlinné zvyšky a pod.) na povrchu alebo zo samotných, dobre rozpustných karbonátov (vápenčov,

prípadne kalcitových žíl) obohatených o Mn (Čílek a Fábry, 1989; Hill a Forti, 1997; Zimák et al., 2000). Následne býva transportovaný presakujúcou vodou do krasových dutín. Tam sa najčastejšie prostredníctvom baktérií (mikroorganizmov) z vysoko mobilného Mn^{2+} vytvorí nemobilná forma Mn^{4+} , viazaná v oxidoch a hydroxidoch. O bakteriálnom pôsobení pri tvorbe oxidov Mn nielen v jaskynnom prostredí existuje množstvo experimentálnych dôkazov (Schwiesfurth et al., 1980; Crerar et al., 1980; Tipping et al., 1984; Čílek et al., 1998; Bosák et al., 2002; Northup a Lavoie, 2001; Spilde et al., 2001, 2002, 2005). Proces a podmienky oxidácie mangánu za účasti baktérií v jaskynných priestoroch detailne opisujú Čílek a Fábry (1989), Northup a Lavoie (2001) a ďalší. Riečne sedimenty sú pre výskyt baktérií oxidujúcich Mn vhodným a bežným prostredím (Tebo et al., 2005). Zatiaľ však prítomnosť baktérií v jaskyni Skalísty potok nebola exaktne doložená.

Naproti tomu, Zimák et al. (2000) nevyučujú tvorbu Mn povlakov (priamu oxidáciu a ich zrážanie) na stenách jaskynných priestorov priamo z krasových podzemných vôd s voľnou hľadinou po ich opadnutí, keď sa parametre pH-Eh na styku s atmosférou môžu výrazne meniť (narastať). Alternatívou k biogénnej oxidácii mangánu je teda jeho chemická oxidácia. Najdôležitejšou podmienkou chemickej oxidácie je prítomnosť cirkulujúceho vzduchu alebo rýchle zásobovanie presakujúcej vody kyslíkom (Bricker, 1965). Chemická oxidácia Mn^{2+} sa uplatňuje najmä v prostredí s vysokým pH (pH > 8,5, Morgan a Stumm, 1965, resp. pH > 10, Dubinina, 1980). V prípade podzemných vôd cirkulujúcich v oblasti mezozoických (karbonátových) sedimentov Západných Karpát sa hodnota pH pohybuje okolo 8 (Rapant et al., 1996). V oblasti prameňa Skalísty potok je pH ~ 7,7, pH podzemnej vody získanej z vrto situovaných v priestore Skalístého potoka sa pohybuje v intervale 7,27 – 7,52 (Orvan, 1996). Na základe experimentov rýdzo anorganický spôsob precipitácie mangánu vedie k príliš nízkej koncentrácii Mn (Dorn, 2007).

Vyžrážanie oxidov Fe a Mn v jaskynných priestoroch môže lokálne nastať účinkom slabej kyseliny sírovej na ílové minerály (Palmer, 2007). Obmedzená tvorba kyseliny môže súvisieť s lokálnym znížením pH. Za jej zdroj sa obyčajne považuje oxidácia sulfidu (napr. pyritu). Lokálny výskyt tohto javu úzko súvisí s rýchlou neutralizáciou kyseliny karbonátovým podloží.

Mangánové povlaky v jaskyni Skalísty potok obsahujú množstvo drobných obliakov alochtónneho kremeňa signalizujúcich splach (redepozíciu) z povrchu. Okrem kremeňa sa elektrónovým mikroanalýzátorm identifikoval najmä plagioklas a sericit. Na tomto základe predpokladáme kryštalizáciu mangánových oxidov z infiltrujúcich roztokov bohatých na Mn, ktoré môžu vzniknúť pri zvetrávacích procesoch karbonátov (Kashima, 1983; Čílek a Fábry, 1989), aj keď obsah mangánu (MnO) v mezozoických vápencoch Západných Karpát je v priemere 0,022 % (Marsina et al., 1999). Mierne obohatenie o mangán však môže byť výsledkom tvorby terra rossy, ktorá je na planinách Slovenského krasu bežná. Koncentrácia mangánu v pôdach (horizontoch A) v oblasti Jasovskej

planiny je pomerne vysoká (0,088 – 0,151 % Mn; Čurlík a Šefčík, 1999). Nevyučujeme ani lokálnu tvorbu oxidov Mn z pôsobenia slabej kyseliny na ílové minerály vznikajúcej oxidáciou hojne sa vyskytujúceho pyritu v študovanej jaskyni (Bónová et al., 2008b).

Dôležitým faktom zostáva významné zastúpenie oxidov Mn a Fe (todorokit, pyroluzit, kryptomelán, goethit) v metamorfovaných mangánových karbonátovo-silikátových horninách (fyllity, Mn karbonáty) staršieho paleozoika gemerika (Rojkovič, 2001). Predstavujú produkt zvetrávania stratiformných mangánových rúd. Pre genézu Mn-Fe oxidov v jaskyni Skalísty potok však tento zdroj nepovažujeme za reálny, pretože v danej forme a v súčasnej pozícii sú ťažko transportovateľné. Na druhej strane, celkom vylúčený nie je transport mobilnej formy mangánu (Mn^{2+}), pôvodne pochádzajúceho z niektorých typov hornín mladšieho paleozoika gemerika (napr. metamorfované vulkanoklastické sedimenty s obsahom MnO ~ 0,15 hm. %, Faryad, 1995a) alebo metabázických hornín príkrovu Bôrky (glaukofanity s obsahom MnO ~ 0,24 hm. %, Faryad, 1995b, resp. ~ 0,38 hm. %, Hovorka, 1972). Prítomnosť časti alochtónneho materiálu pochádzajúceho z uvedených hornín v študovanej jaskyni možno predpokladať aj na základe zistení zo štúdia ťažkých minerálov (Bónová et al., 2008b).

Podakovanie. Práca vznikla s pomocou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV VVCE-0033-07 a grantovej agentúry VEGA 1/0161/09. Ďakujeme Z. Hochmuthovi (ÚGE PF UPJŠ v Košiciach) za poskytnutie vzoriek a V. Kollárovej (ŠGÚDŠ v Bratislave) za vykonanie chemických mikroanalýz. P. Uherovi a D. Ozdínovi (PriF UK v Bratislave) ďakujeme za podnetné pripomienky, ktoré pomohli skvalitniť túto prácu.

Literatúra

- AUBRECHT, R., MIŠÍK, M., SÝKORA, M. & ŠAMAJOVÁ, E., 1998: Kontroverzné bradlo czorsztynskej jednotky v Boľšovskej doline medzi Nemšovou a Pruským. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 30, 431 – 442.
- BARDOSSY, G. & BRINDLEY, G. W., 1978: Rancieite associated with a karstic bauxite deposits. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 63, 762 – 767.
- BÓNÓVÁ, K., DERCO, J. & HOCHMUTH, Z., 2008a: Mineralogické štúdium sedimentov jaskyne Skalísty potok (Slovenský kras). *Geograph. Cassoviensis*, 1, 13 – 18.
- BÓNÓVÁ, K., HOCHMUTH, Z. & DERCO, J., 2008b: Predbežné výsledky mineralogického štúdia fluviaľných sedimentov v jaskyni Skalísty potok (Slovenský kras). *Slov. Kras – Acta Carsol. Slov. (Liptovský Mikuláš)*, 46, 277 – 286.
- BOSÁK, P., BELLA, P., ČÍLEK, V., FORD, D. C., HERCMAN, H., KADLEC, J., OSBORNE, A. & PRUNER, P., 2002: Ochtinár Aragonite Cave (Western Carpathians, Slovakia): Morphology, mineralogy of the fill and genesis. *Geol. Carpath. (Bratislava)*, 53, 399 – 410.
- BOUŠKA, V., JAKÉŠ, P., PAČES, T. & POKORNÝ, J., 1980: Geochemie. *Praha, Academia*, 555 s.
- BRICKER, O., 1965: Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25° and one atmosphere total pressure. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 50, 1 296 – 1 354.
- BRUKER, 2008: DIFFRACplus EVA. – <http://www.brukeraxs.com/eva.html>.
- ČÍLEK, V. & FÁBRY, J., 1989: Epigenetické, manganem bohaté polohy v krasových výplňach Zlatého koně v Českém krasu. *Čs. Kras (Praha)*, 40, 37 – 55.

- CÍLEK, V., BOSÁK, P., MELKA, K., ŽÁK, K., LANGROVÁ, A. & OSBORNE, A., 1998: Mineralogické výzkumy v Ochtinské aragonitové jeskyni. *Aragonit*, 3, 7 – 12.
- CÍLEK, V., 2005: Jeskynné minerály a sedimenty. In: *Stankovič, V. & Cílek, V. (eds.): Krásnohorská jaskyňa Buzgó. Reg. rozvojová agentúra Rožňava*, 96 – 105.
- CRERAR, D. A., FISCHER, A. G. & PLAZA, C. L., 1980: Metallogenium and biogenic deposition of manganese from Precambrian to Recent time. In: *Varentsov, I. M. & Grasselly, Gy. (eds.): Geology and geochemistry of manganese. Budapest, Akadémiai Kiadó*, 285 – 304.
- ČURLÍK, J. & ŠEFCÍK, P., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky, Časť V.: Pôdy. *Bratislava, MŽP SR, Výskumný ústav pôdoznanectva a ochrany prírody*, 185 s.
- DORN, R. I., 2007: Rock Varnish. In: *Nash, D. J. & McLaren, S. J. (eds.): Geochemical sediments and landscapes. Blackwell Publ.*, 246 – 297.
- DUBININA, G. A., 1980: The role of microorganisms in the formation of the Recent iron-manganese lacustrine ores. In: *Varentsov, I. M. & Grasselly, Gy. (eds.): Geology and geochemistry of manganese. Budapest, Akadémiai Kiadó*, 305 – 326.
- ERTL, A., PERTLIK, F., PREM, M., POST, J. E., KIM, S. J., BRANDSTÄETTER, F. & SCHUSTER, R., 2005: Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *Eur. J. Mineral.*, 17, 163 – 172.
- FARYAD, S. W., 1995a: Stanovenie P-T podmienok metamorfózy horninových komplexov Spišsko-gemerského rudohoria. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 27, 9 – 19.
- FARYAD, S. W., 1995b: Petrology and phase relations of low-grade high-pressure metasediments from the Meliata Unit (West Carpathians, Slovakia). *Eur. J. Mineral.*, 7, 71 – 87.
- HILL, C. A. & FORTI, P., 1997: Cave minerals of the World. *Huntsville, National Speleological Society*, 464 s.
- HOCHMUTH, Z., 1992: Novšie poznatky z prieskumu jaskyne Skalístý potok a morfológia častí objavených v rokoch 1989 – 1990. *Slov. Kras – Acta Carsol. Slov. (Martin)*, 30, 3 – 15.
- HOCHMUTH, Z., 1994: Skalístý potok – ďalší príklad divergencie podzemného toku. *Sprav. Slov. speleol. spol.*, 4, 15 – 17.
- HOLLAND, T. J. B. & REDFERN, S. A. T., 1997: Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics. *Min. Mag. (London)*, 61, 1, 65 – 77.
- HOVORKA, D., 1972: Katalóg chemických analýz erupívnych a metamorfovaných hornín kryštalinika, paleozoika a mezozoika Západných Karpát Slovenska a ich minerálov. *Náuka o Zemi, Sér. geol. (Bratislava)*, 6, 217 s.
- HUTŇAN, D., 2002: Skalístý potok najhlbšou a najdlhšou jaskyňou v Slovenskom krase. *Sprav. Slov. speleol. spol.*, 2, 4 – 6.
- IVANOVA, V. P., KASATOV, B. K., KRASAVINA, T. N. & ROZINOVA, E. L., 1974: Termičeskij analiz mineralov i gornych porod. *Leningrad, Nedra*, 399 s.
- KASHIMA, N., 1983: On the wad-minerals from the cavern environment. *Int. J. Speleol. (Weinheim)*, 13, 67 – 72.
- KIM, S. J., 1991: New characterization of takanelite. *Amer. Mineralogist (Washington)*, 76, 1 426 – 1 430.
- KULIKOV, B. F., ZUEV, V. V., VAJNSENKER, I. A. & MITENKOV, G. A., 1985: Mineralogičeskij spravočnik tehnologa – obogatitelja. *Leningrad, Nedra*, 264 s.
- MARSINA, K., BODIŠ, D., HAVRILA, M., JANÁK, M., KÁČER, Š., KOHÚT, M., LEXA, J., RAPANT, S. & VOZÁROVÁ, A., 1999: Geochemický atlas Slovenskej republiky. Časť III: Horniny. *Bratislava, MŽP SR – GS SR, Vyd. D. Štúra*, 135 s.
- MELLO, J., ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPO, L., VASS, D. & VOZÁROVÁ, A., 1996: Geologická mapa Slovenského krasu 1 : 50 000. *Bratislava, MŽP SR – GS SR*.
- MORAVANSKÝ, D. & ORVOŠOVÁ, M., 2007: Súčasný stav poznatkov o mineráloch jaskýň Slovenska. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 39, 203 – 216.
- MORGAN, J. J. & STUMM, W., 1965: The role of multivalent metal oxides in limnological transformations as exemplified by iron and manganese. In: *Jaag, O. (ed.): Second Water Pollution Research Conference, Vol. 1, New York, Pergamon Press*, 103 – 131.
- National Bureau of Standards, 1972, *Monograph.*, 25, 10, 39.
- NORTHUP, D. E. & LAVOIE, K. H., 2001: Geomicrobiology of caves: A review. *Geomicrobiol. Journ.*, 18, 199 – 222.
- ORVAN, J., 1996: Turňa nad Bodvou – Skalístý prameň, vrty HT-1, HT-2, hydrogeologický prieskum. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 21 s.
- ORVOŠOVÁ, M. & MORAVANSKÝ, D., 2008: Nové výskyty jaskynných minerálov v krase Nízkyh Tatier – predbežné výsledky výskumu. *Sinter*, 16, 9 – 14.
- PALMER, A. N., 2007: Cave geology. *Dayton, Cave Books*, 454 s.
- PAULÍŠ, P., ŠEVČU, J., KOPISTA, J. & ZEMAN, M., 2003: Ranciéit z Malé Viesky u Košíc. *Bull. mineral.-petrol. odd. Nár. Muz. (Praha)*, 11, 209 – 210.
- RAPANT, S., VRANA, K. & BODIŠ, D., 1996: Geochemický atlas Slovenska. Časť I: Podzemné vody. *Bratislava, MŽP SR – GS SR, Vyd. D. Štúra*, 127 s.
- ROJKOVIČ, I., 2001: Early Paleozoic manganese ores in the Gemericum Superunit. Western Carpathians, Slovakia. *Geolines*, 13, 34 – 41.
- SCHWIESFURTH, R., JUNG, W. & GUNDLACH, H., 1980: Manganese-oxidizing microorganisms and their importance for the genesis of manganese ore deposits. In: *Varentsov, I. M. & Grasselly, Gy. (eds.): Geology and geochemistry of manganese. Budapest, Akadémiai Kiadó, Vol. III*, 279 – 284.
- SPILE, M. N., BREARLEY, A. J. & PAPIKE, J. J., 2001: Mn-oxide minerals from the terrestrial cave environment: Biomarkers for the search for life on Mars? *Lunar Planet. Sci.*, 32, 1 454.
- SPILE, M. N., BOSTON, P. J., SCHELBLE, R. T. & PAPIKE, J. J., 2002: Mineral precipitation by Mn-oxidizing microbes: Comparing natural and cultured Mn-minerals. *Lunar Planet. Sci.*, 32, 1 090 s.
- SPILE, M. N., NORTHUP, D. E., BOSTON, P. J., SCHELBLE, R. T., DANO, K. E., CROSSEY, L. J. & DAHM, C. N., 2005: Geomicrobiology of Cave ferromanganese deposits: A field and laboratory investigation. *Geomicrobiol. Journ.*, 22, 99 – 116.
- TEBO, B. M., JOHNSON, H. A., MCCARTHY, J. K. & TEMPLETON, A. S., 2005: Geomicrobiology of manganese (II) oxidation. *Trends in Microbiol.*, 13, 421 – 428.
- TIPPING, E., THOMPSON, D. W. & DAVISON, W., 1984: Oxidation products of Mn(II) in lake waters. *Chem. Geol.*, 44, 359 – 383.
- ZIMÁK, J., FAIMON, J. & ŠTELCL, J., 2000: Manganem bohaté povlaky na stěnách Císařské jeskyně (Moravský kras). *Geol. výzk. Mor. Slez. v r. 1999*, 167 – 169.

Rukopis doručený 2. 3. 2009

Revidovaná verzia doručená 24. 2. 2010

Rukopis akceptovaný red. radou 17. 2. 2010

Pyrolusite and ranciéite from the Skalístý potok Cave (Slovenský kras Mts., Eastern Slovakia)

Manganese oxyhydroxides from the Skalístý potok Cave form the iron grey to black substances situated on the cave walls or form the filling of the interstitial spaces between allochthonous grains. Two manganese oxides

were identified by our study – the hydrated ranciéite and non-hydrated pyrolusite. Mineral identification by X-ray diffraction, differential thermal (DTA) analyses and chemical microanalyses suggests the pyrolusite

to be the dominant manganese phase. Pyrolusite is massive or crystalline. Ranciéite usually forms straight fibres. Ranciéite is enriched in Na, K and partly in Mg and Ba. The high Ca concentration is common in manganese minerals which are formed from carbonate

waters in the cave environment. Pyrolusite and ranciéite are probably the product of dissolution of the initial carbonate material (e.g. terra rossa or another soil situated in the karst plateau), inputting into the cave by meteoric water.