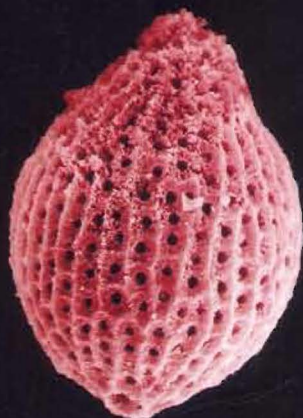


**2/31/1999**

ISSN 0369-2086

# ***Mineralia***

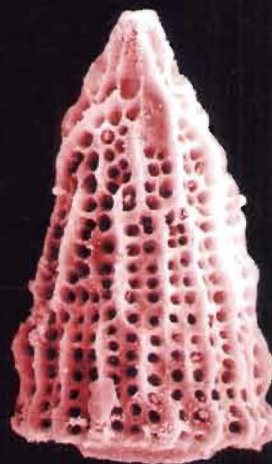
## ***Slovaca***



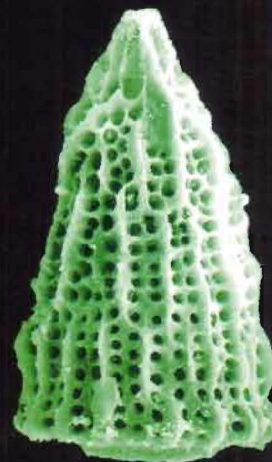
*Tricolocapsa conexa* Matsuoka -  
B/d, magn. 440x



*Transhusuum maxwelli* gr.  
(Pessagno) - B/f, magn. 380x



*Eucyrtidiellum ptyctum* (Riedel et  
Sanfilippo) - B/d, magn. 550x



# XVII Congress of CARPATHIAN-BALKAN GEOLOGICAL ASSOCIATION

1–4 September 2002, Bratislava, Slovakia

Organizer: Slovak CBGA Committee  
National Geological Committee of Slovakia  
Geological Survey of Slovak Republic  
Faculty of Natural Sciences, Comenius University  
Slovak Academy of Sciences



Programme: Opening Plenary Session, Sunday, 1 September 2002  
Session of Standing Commissions 2–4 September 2002  
Posters on 2 and 3 September 2002 afternoon  
Conclusion – Plenary Session, Wednesday, 4 September 2002

**A. Excursions: Pre-Congress – from 25 August, 2002 to 31 August, 2002**

Geological Structure of Western Carpathians–Eastern, Central and Western Slovakia (Košice–Bratislava)

**B. Post-Congress – from 5 to 7 September, 2002**

B1 Geological – A section through Inner, Central and Outer Western Carpathian – Central and Eastern Slovakia

B2 Geological – B section through Central and Outer Western Carpathians – Central and Western Slovakia

B3 Mineralogy – mineral resources – Central Slovakia

B4 Hydrogeology, Engineering Geology, Environmental Problems

**Preliminary applications:** 1999

**First Circulars and Applications:** September 2000

**Second Circulars and Ultimate Applications:** December 2001

**Hotel reservations, participation and excursion fees:** March 2002

Representatives of Board of CBGA:

Dr. Jozef Vozár, CSc.  
President

Dr. Peter Kováč, PhD.  
Secretary

Contact addresses:

jvozar@gssr.sk  
kovac@gssr.sk

Geological Survey of the Slovak Republic  
Mlynská dolina 1  
817 04 Bratislava, Slovak Republic

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) vychádza šesťkrát ročne. Vydavateľ: Geocomplex, a. s., Bratislava. Sadzba v redakcii Mineralia Slovaca systémom DTP Apple Macintosh. Tlač: Grafotlač, Prešov.

Predplatné v roku 1998: Členovia Slovenskej geologickej spoločnosti 80 Sk, študenti 40 Sk, organizácie 228,- Sk (+ 6 % DPH). Cena jednotlivého čísla je 38,- Sk. Časopis možno objednať v redakcii.

Inzeráty: Požiadavky zasielať redakcii. Adresa redakcie: Mineralia Slovaca, Werferova 1, 040 11 Košice. Telefón: 095/6437 846.

Mineralia Slovaca (ISSN 0369-2086) is published bimonthly by the Geocomplex, a. s., Bratislava. Text was written, edited and composed on a DTP system using Apple Macintosh computers in the editorial office Mineralia Slovaca.

Subscription for 1998 calendar year: 92 USD including postage. Claims for nonreceipt of any issue will be filled gratis. Subscription can be sent Mineralia Slovaca, Werferova 1, 040 11 Košice, Slovakia and SLOVART - G.T.G., Krupinská 4, P. O. Box 152, 852 99 Bratislava.

Advertising: Contact managing editor. Address of the Editorial office: Mineralia Slovaca, Werferova 1, 040 11 Košice, Slovakia; Phone: 421/95/6437 846.

© Geocomplex, a. s., Bratislava

*Rakis, M. & Ožvoldová, L.*

**On the age of radiolarites from the Manín Unit (Butkov Klippe, Middle Váh valley, Western Carpathians)**

Vek rádiolaritov manínskej jednotky (Butkovské bradlo, Stredné Považie) ..... 79

*Sabol, M.*

**The fossil bears from the Okno cave (Demänová valley, Slovakia)**

Fosílnne medvede z jaskyne Okno ..... 87

*Spišiak, J.*

**Dajka mezozoického alkalického lamprofýru z veľkolomu Polom pri Žiline (Malá Fatra, Západné Karpaty)**

Mesozoic alkali lamprophyres dyke from Polom quarry near Žilina (Malá Fatra Mts., Western Carpathians) ..... 109

*Forgáč, J. & Streško, V.*

**Znečistenie pôdy v aluviálnej oblasti Štiavnického potoka**

Soil pollution in the alluvial plain of the Štiavnický potok brook ..... 117

*Líšková, M., Lintnerová, O. & Paudiš, P.*

**Acidifikácia prostredia na odkalisku Sedem žien pri Banskej Štiavnici**

Environmental acidification of the mill tailing impoundment Sedem žien near town Banská Štiavnica ..... 131

*Krištín, J., Fejdi, P. & Machata, M.*

**Elektrónovo-optické štúdium silikátových minerálov ako rizikovej zložky prachu**

Electron-optical study of risk silicate minerals in natural, industrial and communal dusts ..... 143

*Babčan, J.*

**Organické látky – život – granity**

Organic matters – life – granites ..... 149

---

## Geovestník

---

OBÁLKA: Rádiolárie z rádiolaritov manínskej jednotky – lokalita Butkov. Foto: Dr. J. Stankovič.

COVER: Radiolarians from radiolarites of the Manín Unit – the Butkov locality. Photo by Dr. J. Stankovič.



**Mineralia  
Slovaca**

Časopis Slovenskej geologickej spoločnosti a slovenských geologických organizácií  
Journal of the Slovak Geological Society and Slovak geological organizations

Vydáva Združenie Mineralia Slovaca  
Published by Mineralia Slovaca Corporation

Vedúci redaktor - Chief editor

**PAVOL GRECULA**

Geologická služba SR

Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava, Slovakia

---

**REDAKČNÁ RADA - EDITORIAL BOARD**

Predseda - Chairman

**Michal Kaličiak**

Geologická služba SR, Bratislava

**Vladimír Bezák**, Geologická služba SR, Bratislava

**Miroslav Filo**, Geocomplex, a. s., Bratislava

**Dušan Grman**, Geoconsult, a. s., Košice

**Dušan Hovorka**, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava

**Pavel Hvoždara**, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava

**Vlastimil Konečný**, Geologická služba SR, Bratislava

**Ján Kozáč**, Geologická služba SR, ATNS, Košice

**Jozef Lanc**, Geocomplex, a. s., Bratislava

**Jozef Michalík**, Geologický ústav SAV, Bratislava

**Milan Mišík**, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava

**Ladislav Novotný**, Uranpres, s. r. o., Spišská Nová Ves

**Ivan Pagáč**, SPP-OZ VVNP, š. p., Bratislava

**Martin Radvanec**, Geologická služba SR, Spišská Nová Ves

**Miroslav Račický**, Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava

**Peter Reichwalder**, Slovenská geologická spoločnosť, Bratislava

**Rudolf Rudinec**, Nafta, a. s., Michalovce

**Juraj Tözsér**, Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava

**Dionýz Vass**, Geologická služba SR, Bratislava

**Ivan Vrabel**, Geospektrum, s. r. o., Bratislava

---

**REDAKCIA - EDITORIAL STAFF**

Vedúci redakcie - Managing editor

Alena Wolfová

Redaktor - Editorial assistant

Mária Dryjová

Technické spracovanie - Production editor

Alena Wolfová

---

Združenie MINERALIA SLOVACA Corporation

Predseda - Chairman

**Karol Együd**

Ministerstvo životného prostredia SR, Bratislava

Členovia združenia - Members of the corporation

Geocomplex, a. s., Bratislava

Geologická služba SR, Bratislava

Geoconsult, a. s., Košice

Geospektrum, s. r. o., Bratislava

Geologia, s. r. o., Spišská Nová Ves

Gradient, s. r. o., Bratislava

Geoprieskum, a. s., Nová Baňa

Geohyco, a. s., Bratislava

Imgeo, a. s., Žilina

Maseva, s. r. o., Košice

MŽP SR, Bratislava

Nafta, a. s., Gbely

Sensor, s. r. o., Bratislava

Slovenská geologická spoločnosť, Bratislava

Uranpres, s. r. o., Spišská Nová Ves

SPP-OZ VVNP, š. p., Bratislava

Esprit, s. r. o., Banská Štiavnica

EnvíGeo, s. r. o., Banská Bystrica



## On the age of radiolarites from the Manín Unit (Butkov Klippe, Middle Váh valley, Western Carpathians)

MILOŠ RAKÚS<sup>1</sup> and LADISLAVA OŽVOLDOVÁ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geological Survey of Slovak Republic, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

<sup>2</sup>Department of Geology and Paleontology, Faculty of Science, Comenius University, Mlynská dolina G, 842 15, Bratislava

(Received October 23, 1998)

### Abstract

The radiolarites of the Manín Unit at the Butkov locality (Middle Váh river valley) are sandwiched between red nodular limestones of the “Ammonitico rosso” type. Ammonite fauna of Bathonian age, found in the limestones, enables to determine the Late Bathonian age of both, the radiolarites - and the radiolarian assemblages that occur in radiolarites.

**Key words:** Western Carpathians, Jurassic, radiolarites, ammonites, radiolarians, stratigraphy

### Introduction

The occurrence of radiolarites in the Manín Unit was first described by Andrusov (1945: 70). He found them above the Liassic crinoidal limestones and below the nodular limestones, which he assigned to the Middle Jurassic (Bajocian - Bathonian, l. c.). This age was questioned by Rakús (1961), who described the Oxfordian/Kimmeridgian ammonites in the nodular limestones from the Slatina creek valley (SE of the Belušké Slatiny community). On the basis of microfacies research Kullmanová (1960) assigned a similar age to these limestones. She placed the radiolarites and the radiolarian limestones between the Liassic crinoidal limestones and Upper Jurassic nodular limestones and considered their age as Middle Jurassic.

At the beginning of 1990s Michalík et al. (1990) studied the stratigraphic position of radiolarites in the operating quarry at Butkov and described them as Czajakowa Formation, or as “banana radiolarites”. Based on the radiolarian assemblages they assigned them to the Lower - Upper Oxfordian (l. c.: 27). This stratigraphic assignment differed from that proposed by Andrusov (1945) and Kullmanová (1960).

During the course of new geological mapping in the area of the Manín Unit (Middle Váh valley) we found some new outcrops, in which the Middle Jurassic sequence was well observable. Because the radiolarites are “sandwiched” between the red nodular limestones, we turned more attention to their study. New ammonite fauna was found in both, lower, (Butkov locality, see Fig. 1) and upper nodular limestone (Kalište locality). Because these two localities are not far from each other, and the radiolarites represent a “linking” horizon, we consider the stratigraphic position of ammonites as reliable. Although, we could not specify these fossils any closer than genera, we believe that it is sufficient for an assignment of a precise

stratigraphic age range to this unitary association of radiolarians.

### Geologic setting

The Butkov Klippe represents a fold that is overturned toward north. It consists of Jurassic-Lower Cretaceous sequences of the Manín Unit. The fold core is made up of Liassic sequences, while the fold limbs comprise younger members of Middle/Upper Jurassic and Lower Cretaceous age. The axial plane is oriented roughly east-west and the fold axis submerges in the area between Kalište (on the west) and Hradište (on the east). Generally, the northern limb dips under a steep angle and overlies its own flysch sequence of the Podmanín group (Uppermost Albian/Cenomanian).

Comparing the facies composition of a typical Manín sequence (area of Manín straits) with the Butkov facies, the latter developed in a more variegated and deeper facies environment. This development started in Toarcian, but mostly took place during Middle Jurassic. Also the so called “urgonian facies” shows rather the features in common with the slope deposits, than with a carbonate platform.

### Location and lithostratigraphic characteristics of the section

The studied section is situated 700 m to ENE of the triangulation point Tlstá hora (718 m), on the contour line 400 m above the sea level, not far from the Slatinský potok creek, on a limb of an overturned fold. The succession of strata, from the base upwards is as follows:

1. Alternation of dark to black bedded biomicrite limestone with black chert nodules and marlstones of the same colour. It was in this sequence that the *Tmetoceras* sp. ammonite, indicating Aalenian age (Rakús, 1977), was found in the Tunežice quarry. Its total thickness is more than 30 m.

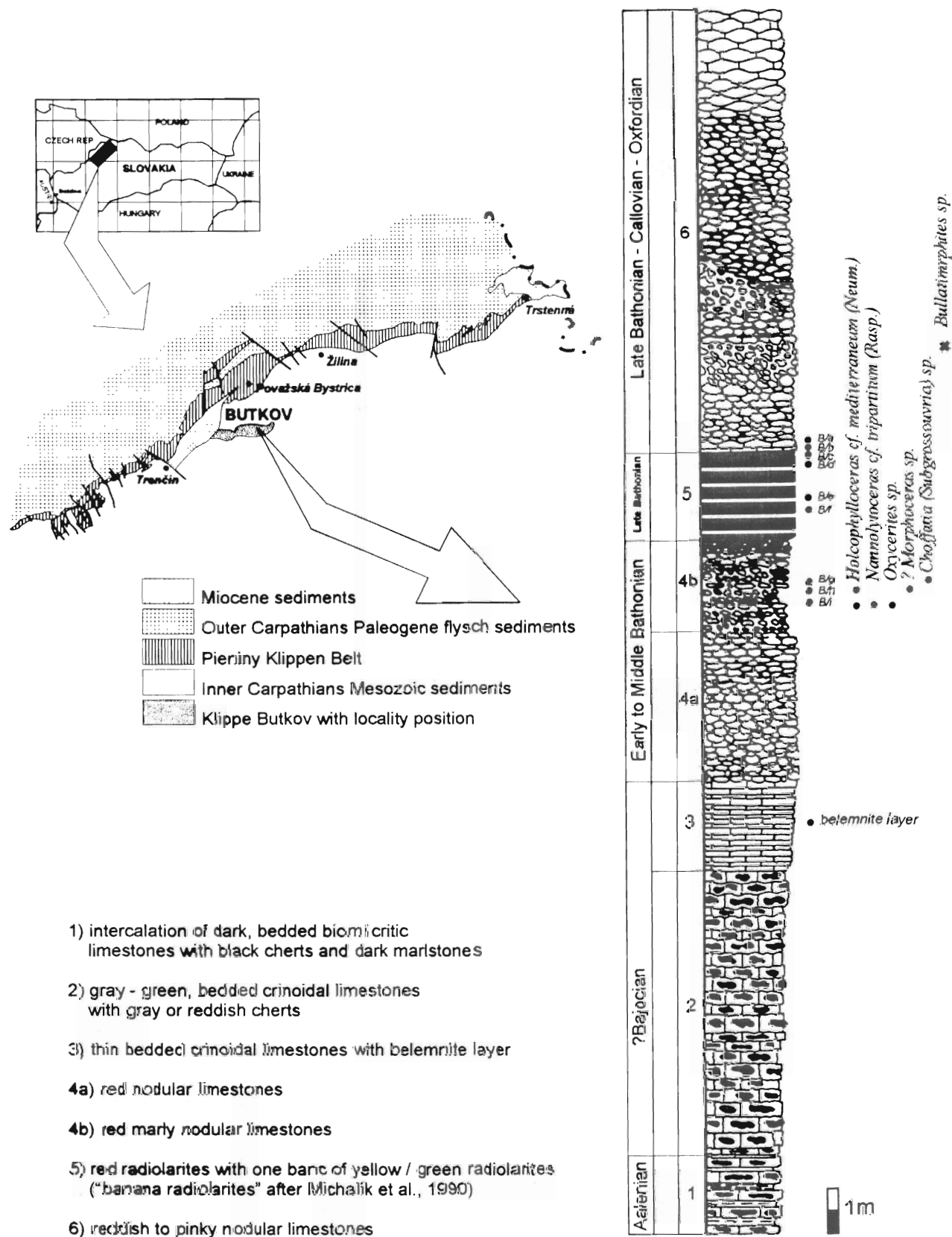


Fig. 1. Location and lithostratigraphic column of the section studied.

2. Grey-green bedded crinoid limestones with chert nodules of grey or reddish colour (6 m). To date, no biostratigraphic evidence is available from these limestones, but according to its position we assign it to Bajocian age.

3. Red, thin to medium thick, bedded, fine-grained crinoid limestone with a belemnite layer. It is 1.8 m thick and we infer its age as Bajocian - Lower Bathonian.

4a. Red nodular limestone (= lower) with a small amount of marly matrix (3 m). We consider its Early Bajocian age.

4b. Red nodular limestone (= lower) with marly matrix. This limestone ends up with a 20 cm thick double layer of red nodular limestone with red chert nodules. The following, relatively abundant ammonite fauna, occurs approximately in the middle of the sequence (see Fig. 1): *Holcophylloceras* cf. *mediterraneum* (Neum.), *Nannolytoceras* cf. *tripartitum* (Raspail), *Oxycerites* sp., ? *Morphoceras* sp. and *Choffatia* (*Subgrossouvria*) sp. We presume that this assemblage is of Middle Bathonian age, however, we cannot specify its age any closer (it should be noted that some genera e. g. *Nannolytoceras* are also known from the Early Bathonian). We presume that the ammonite fauna described by Andrusov (1945: 71) comes exactly from this lower nodular limestone. Its total thickness is 1.8 m.

5a. Yellow-green, thin to thick, bedded radiolarites (sample B/f), thickness 1.23 m.

5b. Red, thin to thick, bedded radiolarites (samples B/e, B/d and B/c), thickness 1.23 m.

6a. Red nodular limestone (= upper). They are massive, or thick bedded and their matrix is more or less marly (at the base). The intraformational breccia also occurs here. At the Kalište locality (eastern slope) a *Bullatimorphites* sp. (a specimen closely related to *B. gr. stephanovi* Galácz), has been found about 2 meters above the contact with radiolarites. This species is typical for the Upper Bathonian, *Retrocostatum* zone.

6b. Red, to overlying pink to beige massive nodular limestones. Total thickness is more than 10 m. In these limestones, the Oxfordian/Kimmeridgian ammonite fauna occur (Rakús, 1961).

### Biostratigraphic data

#### Ammonites

Although, the preservation of ammonite fauna is fairly bad, we could determine its species with satisfactory accuracy. In our opinion, this ammonite fauna proves that the age of lower nodular limestone is Early to Middle Bathonian(?). This time span is indicated by the occurrence of *Nannolytoceras* cf. *tripartitum* (Rasp.), *Oxycerites* sp., ? *Morphoceras* sp. and *Choffatia* (*Subgrossouvria*) sp. As mentioned above, this stratigraphic range can be inferred from the ammonites *Cadomites* sp., *Oppelia aspidoides* (Opp.) = *Oxycerites* (Andrusov, 1945).

As regards the age of the upper nodular limestone, we assume that its base is not younger than the Late Bathonian and that it belongs to the *Retrocostatum* zone! The middle and upper parts of these limestones are younger, as was previously confirmed by Rakús (1961, 1977).



Pl. 1. Ammonites from nodular limestones. 1 - *Bullatimorphites* sp. (gr. *stephanovi* Galácz); D = 120.0 mm. Upper Bathonian, *Retrocostatum* Zone, loc. Kalište - eastern slope, above the abandoned quarry lower part of upper nodular limestones, (the arrow indicates the beginning of the body chamber). 2 - *Nannolytoceras* cf. *tripartitum* (Raspail); D = 38.6 mm; Bathonian loc. Butkov section (lower nodular limestones, see Fig. 1).

From the point of view of ammonite stratigraphy we assume that the radiolarites from the Butkov area postdate the Middle Bathonian, but predate the Late Bathonian.

#### Radiolarians

Radiolarian assemblages were extruded from the radiolarian limestones and from the calcareous radiolarites (sample B/f - B/b, Fig. 1) by means of dissolution in the HF acid. The treatment in acetic acid was unsuccessful.

Radiolarian microfauna was more abundant and better preserved in the lower part of the section (sample B/f, B/e). In this part, the assemblages are strongly predominated by nassellarians, while spumellarians are scarce and mostly present in a form of fragments. In the upper part, spumellarians predominate.

In all sections, the *Transhsuum maxwelli* (Pessagno) species evidently prevail, while the nassellarians, *Transhsuum brevicostatum* (Ožvoldová) are relatively less abundant.

Tab. 1  
Distribution of radiolarians in the samples studied

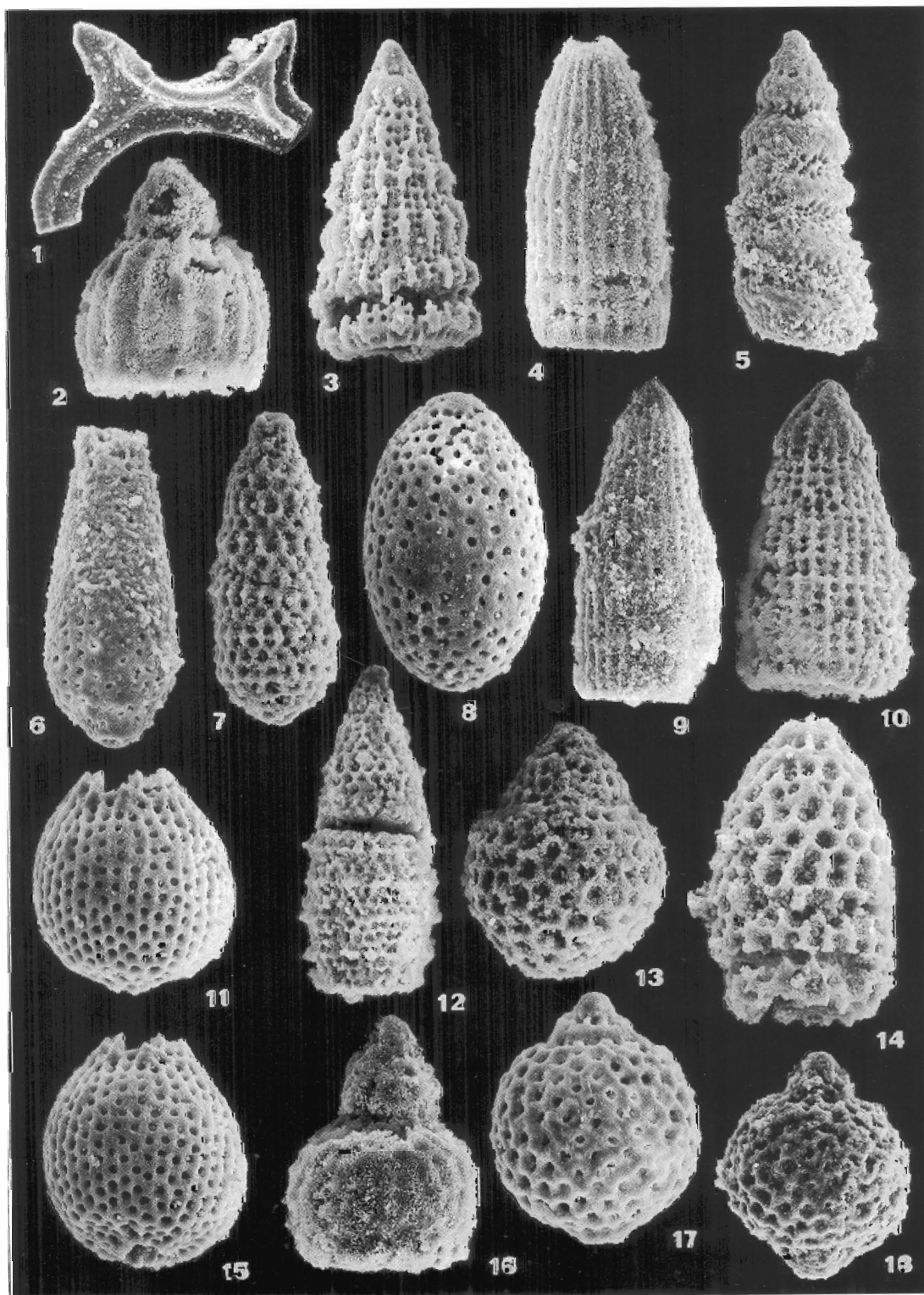
| Radiolarian fauna                                              | Sample | B/f | B/e | B/d | B/c | B/b | B/5 |
|----------------------------------------------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| <i>Acanthocircus suboblongus</i> (Yao)                         |        | *   | *   | *   |     | *   |     |
| <i>Acanthocircus trizonalis trizonalis</i> (Rüst)              |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Acanthocircus</i> sp.                                       |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Alievium</i> sp.                                            |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Amphipyndax durisaepum</i> Aita                             |        | *   |     |     |     |     |     |
| <i>Angulobracchia digitata</i> Baumgartner                     |        |     |     |     | *   | *   |     |
| <i>Angulobracchia</i> sp. B sensu Baumg. et al. (1995)         |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Angulobracchia</i> cf. <i>biordinalis</i> Ožvoldová         |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Archaeodictyomitra</i> (?) <i>mirabilis</i> Aita            |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Archaeodictyomitra</i> cf. <i>transita</i> Kozur et Mostler |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Archaeodictyomitra</i> sp.                                  |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Archaeospongoprimum imlayi</i> Pessagno                     |        |     |     |     | *   | *   | *   |
| <i>Carposphaera</i> (?) <i>jurassica</i> Kito et De Wever      |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Cinguloturris carpatia</i> Dumitrica                        |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Crucella</i> sp.                                            |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Emiluvia premyogii</i> Baumgartner                          |        |     |     | *   | *   | *   | *   |
| <i>Emiluvia salensis</i> Pessagno                              |        |     |     | *   | *   | *   | *   |
| <i>Emiluvia sedecimporata</i> (Rüst)                           |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Eucyrtidiellum nodosum</i> Wakita                           |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Eucyrtidiellum ptyctum</i> (Riedel et Sanfilippo)           |        | *   | *   | *   |     |     |     |
| <i>Eucyrtidiellum</i> sp.                                      |        | *   |     |     |     |     |     |
| <i>Gongylothorax</i> cf. <i>oblongus</i> Yao                   |        | *   |     |     |     |     | *   |
| <i>Gongylothorax sakawaensis</i> Matsuoka                      |        | *   | *   | *   |     |     | *   |
| <i>Higumastra imbricata</i> (Ožvoldová)                        |        |     |     |     |     | *   | *   |
| <i>Homoeoparonaella</i> (?) <i>gigantea</i> Baumgartner        |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Homoeoparonaella argolidensis</i> Baumgartner               |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Homoeoparonaella elegans</i> (Pessagno)                     |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Mirifusus</i> sp.                                           |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Napora</i> sp.                                              |        |     | *   | *   |     |     |     |
| <i>Palinandromeda</i> sp.                                      |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Pantanelium riedeli</i> Pessagno                            |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Parahsuum carpathicum</i> Widz et De Wever                  |        | *   | *   |     |     |     |     |
| <i>Paronaella broennimanni</i> Pessagno                        |        |     |     |     | *   | *   |     |
| <i>Paronaella mulleri</i> Pessagno                             |        |     |     |     | *   | *   |     |
| <i>Parvicingula dhimenaensis</i> Baumgartner                   |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Podobursa</i> (?) cf. <i>quadriaculeata</i> (Steiger)       |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Podobursa triacantha</i> (Fischli)                          |        |     |     | *   |     |     |     |
| <i>Pseudodictyomitrella hexagonata</i> (Heitzer)               |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Sethocapsa funatoensis</i> Aita                             |        | *   | *   |     |     |     |     |
| <i>Spongocapsula</i> sp.                                       |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Staurulonche</i> cf. <i>robusta</i> Rüst                    |        |     |     |     | *   | *   |     |
| <i>Stichocapsa robusta</i> Matsuoka                            |        |     | *   |     |     |     | *   |
| <i>Stichomitra</i> (?) cf. <i>tairai</i> Aita                  |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Stichomitra</i> sp.                                         |        |     |     |     | *   |     |     |
| <i>Stylocapsa</i> (?) <i>spiralis</i> Matsuoka                 |        |     |     |     |     |     | *   |
| <i>Stylocapsa</i> (?) sp.                                      |        | *   |     | *   |     |     |     |
| <i>Transhsuum brevicostatum</i> (Ožvoldová)                    |        |     | *   | *   | *   | *   | *   |
| <i>Transhsuum maxwelli</i> (Pessagno)                          |        | *   | *   | *   | *   | *   | *   |
| <i>Triactoma blakei</i> (Pessagno)                             |        |     |     | *   | *   | *   |     |
| <i>Triactoma</i> cf. <i>mexicana</i> Pessagno et Yang          |        |     |     |     | *   | *   |     |
| <i>Triactoma jonesi</i> (Pessagno)                             |        |     |     |     |     |     | *   |
| <i>Tricolocapsa conexa</i> Matsuoka                            |        |     | *   | *   | *   |     |     |
| <i>Tritrabs casmaliaensis</i> (Pessagno)                       |        |     |     |     |     |     | *   |
| <i>Tritrabs rhododactylus</i> Baumgartner                      |        |     |     |     | *   | *   | *   |
| <i>Tritrabs zealis</i> (Ožvoldová)                             |        |     |     |     |     | *   |     |
| <i>Williriedellum carpathicum</i> Dumitrica                    |        |     | *   |     |     |     |     |
| <i>Williriedellum</i> sp. A sensu Matsuoka, 1983               |        | *   | *   |     |     |     |     |
| <i>Zhamoidellum ovum</i> Dumitrica                             |        | *   |     |     |     |     |     |
| <i>Zhamoidellum</i> sp.                                        |        | *   |     |     |     |     |     |

Using the biostratigraphical zoning of P. O. Baumgartner et al. (1995), the radiolarian assemblages from the samples B/f to B/b, (Figs. 1 and 2) represent the following U. A. zones from the base to the top:

The lowest sample B/f: U. A. Zone 7 - Late Bathonian-Early Callovian (with the first appearance of the species *Williriedellum carpathicum* Dumitrica and *Amphipyndax durisaepum* Aita, together with the last appearance of

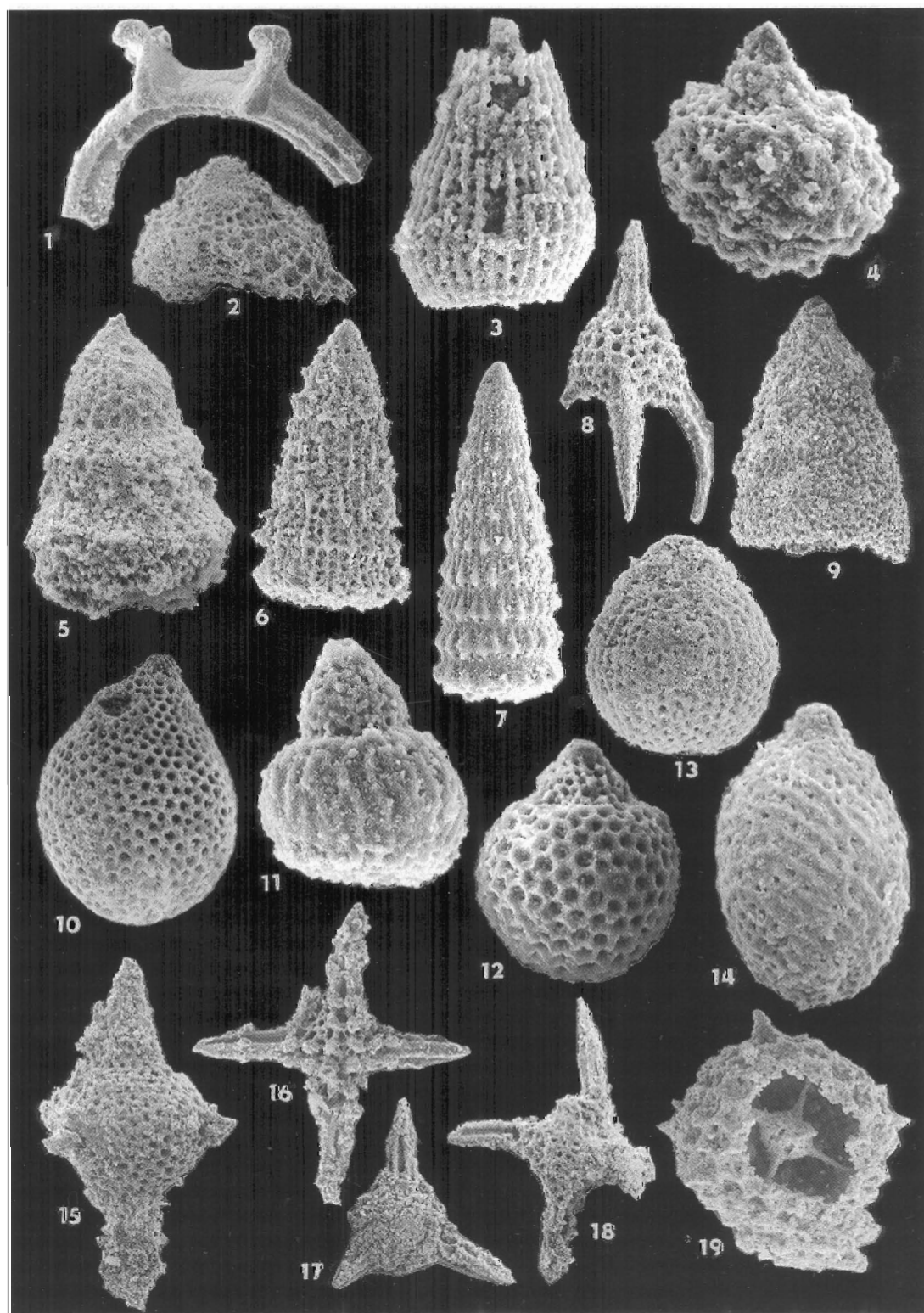
*Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka in this U. A. Zone). The presence of the *Zhamoidellum ovum* Dumitrica species in this association is interesting, because, according to this biozoning, this species first appears in U. A. Zone 9 (Middle-Late Oxfordian).

Sample B/e: U. A. Zone 7 - Late Bathonian-Early Callovian (with the first appearance of the species *Archaeodictyomitra* (?) *mirabilis* Aita, characteristic for U. A.

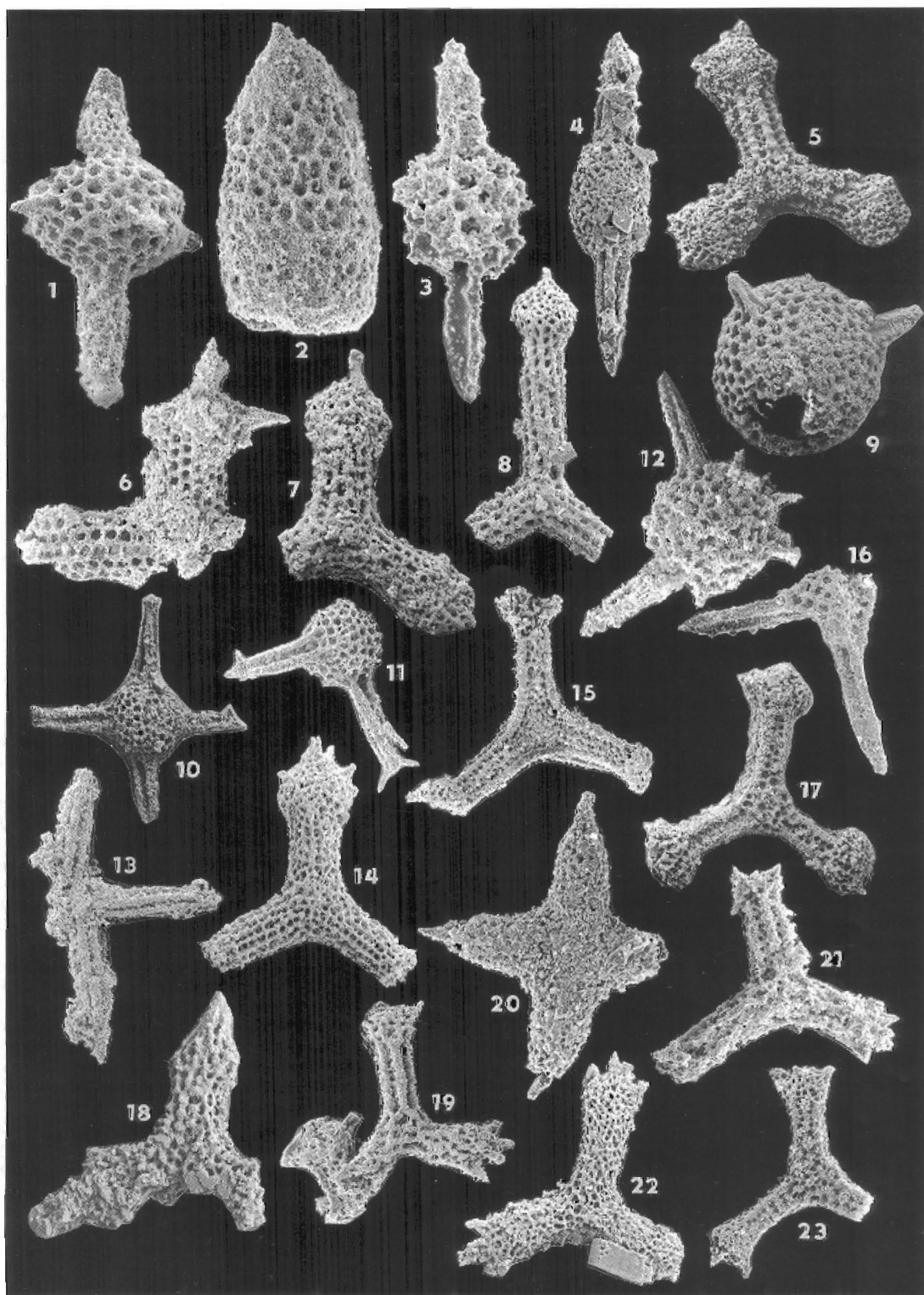


Pl. 2. Radiolarian microfauna from radiolarites. 1 - *Acanthocircus suboblongus* (Yao) - B/f. 0470, 420x. 2 - *Eucyrtidellum pyrum* (Riedel et Sanfilippo) - B/f. 0470, 420x. 3 - *Transhsuum maxwelli* (Pessagno) - B/e. 0578, 300x. 4 - *Archaeodictyomitra* sp. - B/e. 0586, 400x. 5 - *Cinguloturris carpatuca* Dumitrica - B/e. 0577, 280x. 6 - *Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka - B/f. 0551, 320x. 7 - *Amphipyndax durisaepum* Aita - B/f. 0454, 300x. 8 - *Gongylothorax* cf. *oblongus* Yao - B/f. 0471, 380x. 9 - *Archaeodictyomitra* cf. *transita* Kozur et Mostler - B/e. 0581, 300x. 10 - *Parahsuum carpathicum* Widz et De Wever - B/f. 0445, 300x. 11 - *?Stylocapsa* sp. - B/f. 0561, 400x. 12 - *Parcingula dhumenaensis* Baumgartner - B/e. 0548, 300x. 13 - *Zhamoidellum ovum* Dumitrica - B/f. 0457, 350x. 14 - *Pseudodictyomitrella hexagonata* (Heitzer) - B/e. 0582, 420x. 15 - *?Stylocapsa* sp. - the antapical view of Fig. 11, B/f. 0560, 400x. 16 - *Eucyrtidellum nodosum* Wakita - B/f. 0463, 500x. 17 - *Willriedellum carpathicum* Dumitrica - B/e. 0584, 400x. 18 - *Willriedellum* sp. A sensu Matsuoka, 1983 - B/f. 0467, 300x.





**Pl. 3.** Radiolarian microfauna from radiolarites. 1 - *Acanthocircus* sp. - B/e, 5134, 250x, 2 - *Palinandromeda* sp. - B/e, 5114, 150x, 3 - *Archaeodictyon* (?) *mirabilis* Aita - B/e, 0585, 400x, 4 - *Sethocapsa funatoensis* Aita - B/f, 0455, 350x, 5 - *Stichomitra* cf. *tairai* Aita - B/e, 5129, 350x, 6 - *Transsuum maxwelli* (Pessagno) - B/b, 4994, 280x, 7 - *Transsuum brevicostatum* (Ožvoldová) - B/e, 0579, 210x, 8 - *Napora* sp. - B/e, 5085, 205x, 9 - *Spongocapsula* sp., B/b, 4997, 185x, 10 - *Stichocapsa robusta* Matsuoka - B/e, 5127, 250x, 11 - *Eucyrtidiellum* sp. - B/f, 0567, 450x, 12 - *Zhamoidellum* sp. - B/f, 0433, 300x, 13 - *Tricolocapsa conexa* Matsuoka - B/d, 5077, 300x, 14 - *Stylocapsa* (?) *spiralis* Matsuoka - B/f, 5058, 400x, 15 - *Podobursa triacantha* (Fischli) - B/d, 5083, 170x, 16 - *Emiluvia premyogii* Baumgartner - B/d, 4993, 170x, 17 - *Triactoma blakei* (Pessagno) - B/b, 5009, 140x, 18 - *Emiluvia salensis* Pessagno - B/5, 5048, 140x, 19 - *Carposphaera* (?) *jurassica* Kito et Dr. Wever - B/c, 5508, 170x.



Pl. 4. Radiolarian microfauna from radiolarites. 1 - *Podobursa* cf. *quadriaculeata* (Steiger) - B/c, 5102, 195x, 2 - *Stichomitra* sp. - B/c, 5109, 350x, 3 - *Pantanellium riedeli* Pessagno - B/c, 5096, 300x, 4 - *Archaeospongoprunum imlayi* Pessagno - B/b, 5047, 170x, 5 - *Homoeoparonaella* sp. - B/b, 5021, 120x, 6 - *Higumastra imbricata* (Ožvoldová) - B/5, 5067, 140x, 7 - *Homoeoparonaella elegans* (Pessagno) - B/b, 5014, 185x, 8 - *Homoeoparonaella argolidensis* Baumgartner - B/b, 5000, 140x, 9 - *Triactoma* cf. *mexicana* Pessagno et Yang - B/b, 5001, 115x, 10 - *Staurolonche* cf. *robusta* Rüst - B/b, 5023, 80x, 11 - *Staurolonche* cf. *robusta* Rüst - B/c, 5081, 105x, 12 - *Alievium* sp. - B/c, 5106, 190x, 13 - *Tetrarabs zealis* (Ožvoldová) - B/b, 5034, 90x, 14 - *Paronaella broennimanni* Pessagno - B/c, 5090, 125x, 15 - *Angulobracchia digitata* Baumgartner - B/b, 5039, 110x, 16 - *Emiluvia se-decimporata* (Rüst) - B/c, 5110, 130x, 17 - *Angulobracchia* cf. *biordinalis* Ožvoldová - B/b, 4008, 125x, 18 - *Paronaella mulleri* Pessagno - B/b, 5026, 200x, 19 - *Trirabs rhododactylus* Baumgartner - B/b, 4996, 125x, 20 - *Crucella* sp. - B/b, 5037, 185x, 21 - *Trirabs casmaliensis* (Pessagno) - B/5, 5054, 170x, 22 - *Paronaella broennimanni* Pessagno - B/b, 5005, 130x, 23 - *Angulobracchia* sp. B sensu Baumgartner et al., 1995 - B/b, 5035, 130x.

Zone 7, *Cinguloturris carpathica* Dumitrica and *Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka, *Tricolocapsa conexa* Matsuoka as well as *Stichocapsa robusta* Matsuoka with the occurrence in this U. A. Zone).

Sample B/d: U. A. 6/7 - Middle Bathonian-Early Callovian (the occurrence of the species *Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka with the appearance in U. A. Zones 6 - 7).

Sample B/c: U. A. Zone 7 - Late Bathonian-Early Callovian with the first appearance of the species *Pantanellium riedeli* Pessagno and with the last appearance of *Tricolocapsa conexa* Matsuoka in this U. A. Zone.

At the top of the section, the assemblage in the sample B/b is predominated by spumellarians and represents relatively large stratigraphic interval - U. A. Zones 6/7 - Middle Bathonian to Middle Callovian - Early Oxfordian (with the first appearance of the species *Paronaella mulleri* Pessagno in U. A. Zone 6 and with the last appearance of *Higmastra imbricata* (Ožvoldová) in U. A. Zone 8).

The assemblage in the sample B/5, which was taken 2 m away from the studied section, is characteristic for the stratigraphic range U. A. Zones 6/7 - Middle Bathonian - Early Callovian (the species *Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka and *Stylocapsa (?) spiralis* Matsuoka with the occurrence in U. A. Zones 6/7).

According to biozoning of Matsuoka (1995) this assemblage is characteristic for the *Stylocapsa (?) spiralis* Zone that has a stratigraphic range Middle Bathonian-Late Bathonian-Early Callovian.

These data show that the radiolarites can be assigned to the stratigraphic interval Late Bathonian - Early Callovian (U. A. Zone 7, using the biozoning of Baumgartner et al., 1995).

### Conclusions

The results of ammonite and radiolarian stratigraphy observed throughout the lithological bed succession, in the Butkov area can be summarized as follows:

1. Radiolarites are "sandwiched" between two horizons of red nodular limestones, as reported by Michalík et al. (1990).

2. Age of the lower nodular limestones is Lower to Middle Bathonian.

3. Age of the upper nodular limestones is Late Bathonian (base) Oxfordian/Kimmeridgian? (Rakús, 1961, 1977).

4. The presence of ammonites indicates that the age of radiolarites that occur between the nodular limestones should be Late Bathonian.

5. The results of radiolarian research show that the radiolarites can be assigned to the stratigraphic interval Late Bathonian - Early Callovian (U. A. Zone 7, according to the biozoning of Baumgartner et al., 1995). This assignment is based on the presence of the species *Williriedellum carpathicum* Dumitrica, *Cingulothiris carpathica* Dumitrica and *Pantanellium riedli* Pessagno, which appear in U. A. Zone 7, *Amphipyndax durisaepum* Aita, *Gongylothorax sakawaensis* Matsuoka, *Tricolocapsa conexa* Matsuoka and *Stichocapsa robusta* Matsuoka, with the last appearance in this U. A. Zone, as well as *Archaeo-*

*dictyomitra (?) mirabilis* Aita, which is characteristic for U. A. Zone 7.

Unexpected occurrence of the species *Zhamoidellum ovum* Dumitrica in the assemblage of the sample B/f is very interesting. According to the above mentioned biozoning, this species lived\* during the Middle - Late Oxfordian. An earlier appearance of this species in a co-occurrence with the *Tricolocapsa conexa* Matsuoka was also recorded at the locality Myjava - Turá Lúka, in the Kysuca succession of the Pieniny Klippen Belt (Ožvoldová, 1988).

### References

- Andrusov, D., 1945: Geological research of Inner Klippen Belt in Western Carpathians. Part IV, V. *Práce St. geol. Úst. (Praha)*, 13, 168.
- Andrusov, D., 1959: Geology of Czechoslovak Carpathians, vol 2. *Edit. Slov. Acad. Sci. (Bratislava)*, 375.
- Baumgartner, P. O., Bartolini, A., Carter, E., Conti, M., Cortese, G., Danellian, T., De Wever, P., Dumitrica, P., Dumitrica - Jud, R., Goričan, S., Guex, J., M. Hull, D., Kito, N., Marcucci, M., Matsuoka, A., Murchey, B., O'Dogherty, L., Savary, J., Vishnevskaja, V., Widz, D., Yao, A., 1995: Middle Jurassic to Early Cretaceous Radiolarian Biochronology of Tethys based on Unitary Associations. In: Baumgartner, P. O., O'Dogherty, L., Goričan, S., Urquhart, E., Pillevuit, A. & De Wever, P. (Eds.): *Middle Jurassic to Lower Cretaceous Radiolaria of Tethys: Occurrences, Systematic, Biochronology. Mém. Géol. Univ., Lausanne*, 23, 1143.
- Borza, K. & Michalík, J., 1987: On stratigraphy and lithology of Czorsztyn limestone Formation in the Central West Carpathians (Jurassic, Malm). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 38/3, 259-284.
- Borza, K., Michalík, J., Vašíček, Z., 1987: Lithological, biofacial and geochemical characterization of the Lower Cretaceous pelagic carbonate sequence of Mt. Butkov (Manín Unit, Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 36/3, 323-348.
- Kullmanová, A., 1960: Lithological section of Manín Series in the area of Belušské Slatiny village. *Geol. Práce, Zpr.*, 21, 127-131.
- Matsuoka, A., 1995: Middle Jurassic-Lower Cretaceous Radiolarian Zonation in Japan and Western Pacific and Age Assignment Based on the Unitary Associations Method. In: Baumgartner et al. (Ed.): 1995: Middle Jurassic to Lower Cretaceous Radiolaria of Tethys: Occurrences, Systematics, Biochronology. *Mém. Géol. Univ. Lausanne*, 23, 1049-1057.
- Michalík, J. & Vašíček, Z., 1987: Geology and stratigraphy of the vicinity of the Lower Cretaceous limestone deposit Butkov (Manín Unit, Middle Váh river valley). *Mineralia Slov.*, 18/2, 115-134.
- Michalík, J., Gašparíková, V., Halášová, E., Peterčáková, M. & Ožvoldová, L., 1990: Microbiostratigraphy of Upper Jurassic and Lower Cretaceous sequences of Manín Unit in the Butkov section near Ladce city (Strážovské vrchy Mts., Central Western Carpathians). *Knih. Zem. Plyn Nafta*, 23-55.
- Ožvoldová, L., 1988: Radiolarian associations from radiolarites of the Kysuca Succession of the Klippen Belt in the vicinity of Myjava - Turá Lúka (West Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 39/3, 369-392.
- Rakús, M., 1961: Ammonites from red nodular limestones of Manín Series. *Geol. Práce, Zpr.*, 24, 143-151.
- Rakús, M., 1977: Complements to lithostratigraphy and paleogeography of Jurassic and Cretaceous of Manín Series in the Middle Váh river valley. *Geol. Práce, Spr.*, 68, 21-38.
- Telegti-Roth, K., 1915: Adatok llava és Beilusfűdő környékének földtani viszonyainak ismertetéhez. A Magyar Kir. Földt. Int. Évkönyve, 23.
- Vašíček, Z. & Michalík, J., 1986: The Lower Cretaceous Ammonites of the Manín unit (Mt. Butkov, West Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 37/4, 449-481.

The radiolarian research was supported by grant of VEGA, No. 4281.

## The fossil bears from the Okno cave (Demänová valley, Slovakia)

MARTIN SABOL

Katedra geológie a paleontológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Doručené 13. 11. 1998, revidovaná verzia doručená 13. 1. 1999)

### Abstract

Some fossil remains of bears from caves of the Western Carpathians are very problematic, because we do not precisely know, whether they represent the species *Ursus spelaeus* (cave bear) or the fossil species *Ursus arctos* (brown bear). This article gives just more detailed metric and morphologic characteristics of these bear fossil remains (*Ursus sp.*), found in the Okno cave (Demänová valley, Slovakia), which were dated to period after the stadial W<sub>2</sub>.

**Key words:** fossil bear remains, metric and morphologic analysis, Late Pleistocene, Okno cave, Demänová valley, Slovakia

### Introduction

The fossil remains of bears from the Late Pleistocene are very frequent in caves of the Western Carpathians, but they are not sufficiently known from the paleontological point of view. We only know that they are represented by the species *Ursus spelaeus* Rosenmüller et Heinroth, which lived on our territory during the Late Pleistocene and the subspecies *Ursus arctos priscus* Goldfuss, occurring only at the end of the last glacial. However, some fossil remains are problematic, because we do not precisely know, whether they represent the species *Ursus spelaeus* or the species *Ursus arctos*. This article gives just a more detailed metric and morphologic characteristics of these bear fossil remains (*Ursus sp.* from the Okno cave), especially teeth.

### Locality

The Okno cave is a part of the Demänová cave system, the largest system of caves in Slovakia (Fig. 1 and 2), situated in the Demänová valley at the north foothills of the Nízke Tatry Mts., in the Liptovský Mikuláš district. This cave system was formed by the Demänovka creek in the Middle Triassic dark Guttenstein limestones along tectonic defects of the SE–NW and SW–NE directions. During Pleistocene age, nine horizontal levels arose here. These levels are correlated with river terraces on the surface (Dub et al., 1977–1982).

The Okno cave (Fig. 2) is situated in the eastern slope of the Demänová valley in the same-name spur between the Benikova valley and Uhlište village, 130 m above the Demänovka creek. The two openings above this creek, about which Matej Bel has written in his work “*Cserna maius et minus*” from 1723, are the Veľké okno (the Large window) and the Malé okno (the Small window). The

opening of the Okno cave is situated in a rock behind the Veľké and the Malé okno, 915 m above sea level. This inactive fluviokarst cave is 930 m long and the one contain coarse gravel sediments with abundant fossil remains of the cave fauna. The Okno cave was well known from the oldest time. Buchholtz jr. was one from the firsts, who investigated the cave during 1714–1724. Today, the cave is forgotten by the public (Kučera et al., 1981).

### Material and methods

The studied material from the sediments of the Okno cave is deposited in the Liptov Museum in Ružomberok. Unfortunately, the finding circumstances are not known, we only know that fossil remains of bears issue from older excavations in the cave. Altogether 171 teeth, 5 jaws and 1 skull have been studied from metric and morphologic points of view. There following works were used during the study of these fossil remains: Musil (1957, 1959, 1960, 1962, 1964, 1965, 1972, 1991), Erdbring (1953), Heller (1955), Janáček and Schmidt (1965), Malez (1987), Paunović (1987), Berta (1988), Feriancová-Masárová and Hanák (1965) and Sládek (1991). From the metric point of view, the material was compared with findings from other caves and sites in Slovakia and Moravia, Alpine area and from Balkan peninsula, without regard to the age of the localities and the species determination.

### A note to morphology and measurements of bear teeth crowns

The morphology of teeth crowns, especially the premolar and molar tooth crowns, plays an important role in the species, resp. subspecies determination of fossil bears on the basis of teeth, because tooth measurements of the

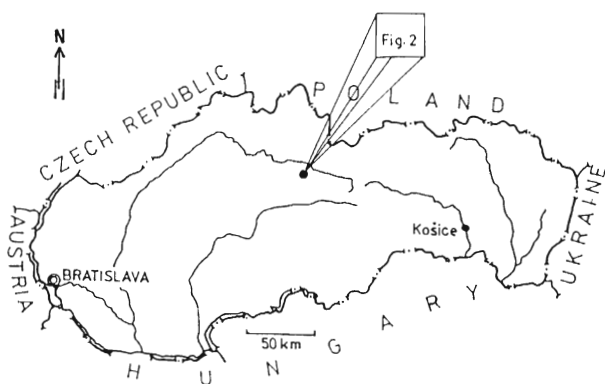


Fig. 1. Location of the Demänová cave system.

single bear species are often squaring. The typical example is the cave bear (*Ursus spelaeus*) and the fossil brown bear (*Ursus arctos priscus*), which lived in the same environment during the last glacial. The teeth of the fossil brown bear (*Ursus arctos priscus*) are different from the teeth of the recent brown bear (*Ursus arctos arctos*) from metric point of view, and from the teeth of the cave bear (*Ursus spelaeus*) from morphologic point of view. However, sometimes the teeth of the subspecies *Ursus arctos priscus* have morphological signs, which are common in the species *Ursus spelaeus* too. In this example, these signs were evoked probably by the same environment (Musil, 1964).

The presence, resp. absence of the accessory cusp on the *deuterocon* inner side of the fourth upper premolar ( $P^4$ ); different maximum width of the fourth lower premolars ( $P_4$ ); different length, length and maximum width of the front part of the first upper molars ( $M^1$ ); various degree of the accessory cusp development on the *metacon* inner side of the last upper molar ( $M^2$ ); different length of the *trigonid* and morphology of the *entoconid* of the first lower molars ( $M_1$ ); degree of the accessory cusp reduction on the inner side of the *protoconid*, in front of the foremost cusp of the *entoconid* and the *metaconid* of the second lower molars ( $M_2$ ), and the observed range of the width together with degree of the cusp reduction of the last lower molars ( $M_3$ ) rank among basic determination signs of premolar and molar crowns of the species *Ursus spelaeus* Rosenmüller et Heinroth and *Ursus arctos* Linnaeus (Musil, 1964) (see Tab. 1).

### Systematic part

#### System

- Class *Mammalia* Linnaeus, 1758
- Order *Carnivora* Bowdich, 1821
- Suborder *Caniformia* Kretzoi, 1943
- Infraorder *Arctoidea* Flower, 1869
- Parvorder *Arctomorpha* Wolsan, 1993
- Superfamily *Ursoidea* Gray, 1825
- Family *Ursidae* (Gray), 1825
- Subfamily *Ursinae* Viret, 1955

Genus *Ursus* Linnaeus, 1758  
Species *Ursus* sp. (*Ursus* cf. *arctos priscus*, *Ursus* cf. *spelaeus*)

**Geological age:** Late Pleistocene (after  $W_2$  stadial)

**Material:** 2  $I^1$  dex., 4  $I^1$  sin., 5  $I^2$  dex., 5  $I^2$  sin., 5  $I^3$  dex. and one fragment, 7  $I^3$  sin., 1  $I_1$  dex., 5  $I_1$  sin. and



Fig. 2. The Demänová cave system with denotation of the Okno cave (modified after Kučera et al., 1981).



Tab. 1  
Determinating signs on the tooth crowns of the cave bear (*Ursus spelaeus*) and the brown bear (*Ursus arctos*)

| tooth type                 | <i>Ursus spelaeus</i>                                                                                                                                                            | <i>Ursus arctos</i>                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| incisors                   | more robustly developed                                                                                                                                                          | more weakly developed                                                                                                                                                                                                                   |
| canines                    | determination sign is the base of the root                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                         |
| the fourth upper premolars | accessory cusp at the inner side of the <i>deuterocon</i> is present                                                                                                             | accessory cusp at the inner side of the <i>deuterocon</i> is absent                                                                                                                                                                     |
| the fourth lower premolars | larger maximum width                                                                                                                                                             | lesser maximum width                                                                                                                                                                                                                    |
| the first upper molars     | <i>paracon</i> is more strongly developed than <i>metacon</i><br>width of the front part is larger than width of the back part<br>larger tooth length<br>longer front tooth part | <i>paracon</i> is about as large as <i>metacon</i><br>width of the front part is lesser than width of the back part<br>lesser tooth length<br>lesser length of the front tooth part                                                     |
| the second upper molars    | accessory cusp at the medium side of the <i>metacon</i> is distinct                                                                                                              | accessory cusp at the medium side of the <i>metacon</i> is weakly developed                                                                                                                                                             |
| the first lower molars     | larger length of the <i>trigonid</i><br><i>entoconid</i> cusps are same large, resp. the foremost of the ones is larger                                                          | lesser length of the <i>trigonid</i><br>the foremost <i>entoconid</i> cusp is lesser or is lacking, the hindmost one is distinctly developed                                                                                            |
| the second lower molars    | less reduced accessory cusps                                                                                                                                                     | reduction of the cusps at medium side of the <i>protoconid</i> , in front of the foremost <i>entoconid</i> cusp, ...<br>various the cusps large at the <i>metaconid</i> and different degree of the cusp development at its medium side |
| the third lower molars     | accessory cusps are weakly developed or they are full reduced                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                         |

Tab. 2  
Measurements and counted indices of the bear I<sup>1</sup> from the Okno cave (o. r. = observed range; apply also to other tabs)

| the first upper incisors                                      |        |        |           |         |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                                          |        |        |           |         |
| samples                                                       | 600/7  | 601/4  | 601/7     | 601/8   |
| tooth height                                                  | -      | 27.9   | -         | -       |
| crown height                                                  | 12.4   | 11.8   | 12.2      | 10.3    |
| crown height in % of the tooth height                         | -      | 42.3   | -         | -       |
| lengthwise crown average                                      | 8.3    | 8.6    | 7.5       | 8.2     |
| transverse crown average                                      | 6.7    | 6.6    | 5.6       | 5.6     |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 80.7   | 76.7   | 74.7      | 68.3    |
| lengthwise root average                                       | 8.0    | 7.6    | 6.9       | 7.7     |
| transverse root average                                       | 5.2    | 6.0    | 4.5       | 4.9     |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 65.0   | 79.0   | 65.2      | 63.6    |
| the first upper incisors                                      |        |        |           |         |
| Ursus sp., Okno cave                                          |        |        |           |         |
| samples                                                       | 601/10 | 601/11 | o. r.     | average |
| tooth height                                                  | 29.0   | -      | 27.9–29.0 | 28.5    |
| crown height                                                  | 11.4   | 11.7   | 10.3–12.4 | 11.6    |
| crown height in % of the tooth height                         | 39.3   | -      | 39.3–42.3 | 40.8    |
| lengthwise crown average                                      | 8.0    | 9.8    | 7.5–9.8   | 8.4     |
| transverse crown average                                      | 6.9    | 7.9    | 5.6–7.9   | 6.6     |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 86.3   | 80.6   | 68.3–86.3 | 77.9    |
| lengthwise root average                                       | 7.5    | 9.0    | 6.9–9.0   | 7.8     |
| transverse root average                                       | 5.7    | 6.5    | 4.5–6.5   | 5.5     |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 76.0   | 72.2   | 63.6–79.0 | 70.2    |

Tab. 3  
Measurements and counted indices of the bear I<sup>2</sup> from the Okno cave

| the second upper incisors                                     |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| samples                                                       | 597/6 | 600/4                | 600/5 | 600/8 | 600/9 | 601/2 |
| tooth height                                                  | -     | -                    | -     | -     | -     | 32.8  |
| crown height                                                  | 14.3  | 12.6                 | 12.6  | 13.5  | 11.7  | 13.6  |
| crown height in % of the tooth height                         | -     | -                    | -     | -     | -     | 41.5  |
| lengthwise crown average                                      | 9.0   | 10.0                 | 10.4  | 9.6   | 8.6   | 9.5   |
| transverse crown average                                      | 7.4   | 7.6                  | 8.0   | 6.8   | 6.5   | 7.7   |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 82.2  | 76.0                 | 76.9  | 70.8  | 75.6  | 81.1  |
| lengthwise root average                                       | 8.2   | 9.4                  | 10.0  | 8.6   | 7.8   | 8.9   |
| transverse root average                                       | 6.4   | 7.0                  | 7.0   | 5.8   | 6.2   | 6.7   |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 78.1  | 74.5                 | 70.0  | 67.4  | 79.5  | 75.3  |

| the second upper incisors                                     |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |           |         |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|-----------|---------|
| samples                                                       | 601/5 | 602/3                | 602/4 | 602/5 | o. r.     | average |
| tooth height                                                  | 31.4  | 33.6                 | 30.3  | 32.4  | 30.3–33.6 | 32.1    |
| crown height                                                  | 14.9  | 10.8                 | 8.8   | 5.0   | 5.0–14.9  | 11.8    |
| crown height in % of the tooth height                         | 47.5  | 32.1                 | 29.0  | 15.4  | 15.4–47.5 | 33.1    |
| lengthwise crown average                                      | 11.4  | 10.2                 | 9.0   | 9.7   | 8.6–11.4  | 9.7     |
| transverse crown average                                      | 8.0   | 7.6                  | 6.0   | 7.7   | 6.0–8.0   | 7.3     |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 70.2  | 74.5                 | 66.7  | 79.4  | 66.7–82.2 | 75.3    |
| lengthwise root average                                       | 10.9  | 9.9                  | 8.7   | 9.8   | 7.8–10.9  | 9.2     |
| transverse root average                                       | 7.0   | 7.0                  | 6.2   | 7.4   | 5.8–7.4   | 6.7     |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 64.2  | 70.7                 | 71.3  | 75.5  | 64.2–79.5 | 72.7    |

Tab. 4  
Measurements and counted indices of the bear I<sup>3</sup> from the Okno cave

| the third upper incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |       |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|--|
| samples                                                       | 577/1 | 577/2                | 577/3 | 596/3 | 598/4 |  |
| tooth height                                                  | 45.0  | -                    | -     | -     | 42.9  |  |
| crown height                                                  | 18.4  | 17.8                 | 19.5  | 16.3  | 15.0  |  |
| crown height in % of the tooth height                         | 40.9  | -                    | -     | -     | 35.0  |  |
| lengthwise crown average                                      | 12.7  | 14.0                 | 11.7  | 13.0  | 10.6  |  |
| transverse crown average                                      | 12.9  | 16.0                 | 14.0  | 11.9  | 11.9  |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 101.6 | 114.3                | 119.7 | 91.5  | 112.3 |  |
| lengthwise root average                                       | 11.4  | 13.0                 | 11.4  | -     | 9.8   |  |
| transverse root average                                       | 11.4  | 14.7                 | 13.0  | -     | 9.5   |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 100.0 | 113.1                | 114.0 | -     | 96.9  |  |

| the third upper incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |       |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|--|
| samples                                                       | 596/5 | 596/6                | 596/7 | 596/8 | 596/9 |  |
| tooth height                                                  | 42.2  | -                    | -     | -     | -     |  |
| crown height                                                  | 17.4  | 16.1                 | 18.9  | 19.8  | 18.8  |  |
| crown height in % of the tooth height                         | 41.2  | -                    | -     | -     | -     |  |
| lengthwise crown average                                      | 12.7  | 12.7                 | 13.2  | 13.8  | 13.2  |  |
| transverse crown average                                      | 14.4  | 15.0                 | 15.4  | 13.0  | 13.3  |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 113.4 | 118.1                | 116.7 | 94.2  | 100.8 |  |
| lengthwise root average                                       | 12.4  | 12.6                 | 12.2  | 13.0  | -     |  |
| transverse root average                                       | 12.5  | 13.0                 | 13.6  | 12.0  | -     |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 100.8 | 103.2                | 111.5 | 92.3  | -     |  |

| the third upper incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |            |         |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------------|---------|--|
| samples                                                       | 602/1 | 665/5                | o. r.      | average |  |
| tooth height                                                  | 37.5  | 50.3                 | 37.5–50.3  | 43.6    |  |
| crown height                                                  | -     | 15.0                 | 15.0–19.8  | 17.6    |  |
| crown height in % of the tooth height                         | -     | 29.8                 | 29.8–41.2  | 36.7    |  |
| lengthwise crown average                                      | -     | 14.0                 | 10.6–14.0  | 12.9    |  |
| transverse crown average                                      | -     | 15.7                 | 11.9–16.0  | 14.0    |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | -     | 112.1                | 91.5–119.7 | 108.6   |  |
| lengthwise root average                                       | 11.2  | 12.8                 | 9.8–13.0   | 12.0    |  |
| transverse root average                                       | 8.3   | 14.0                 | 8.3–14.7   | 12.2    |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 74.1  | 109.4                | 74.1–114.0 | 101.5   |  |

one fragment, 2 I<sub>2</sub> dex., 1 I<sub>2</sub> sin., 3 I<sub>3</sub> dex., 3 I<sub>3</sub> sin., 12 C sup., 9 C inf., 22 fragments of C, 6 P<sup>4</sup> dex., 4 P<sup>4</sup> sin., 2 P<sub>4</sub> dex., 1 P<sub>4</sub> sin., 5 M<sup>1</sup> dex., 6 M<sup>1</sup> sin., 5 M<sup>2</sup> dex., 7 M<sup>2</sup> sin., 9 M<sub>1</sub> dex., 6 M<sub>1</sub> sin., 13 M<sub>2</sub> dex., 13 M<sub>2</sub> sin., 2 fragments of M<sub>2</sub>, 11 M<sub>3</sub> dex., 4 M<sub>3</sub> sin., 3 fragments of M<sub>3</sub>, one damaged right mandible with M<sub>3</sub>, one damaged right mandible with C without the crown part, one damaged right mandible with C, P<sub>4</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub>, one damaged right mandible with fragment of C and M<sub>3</sub>, one damaged left mandible with P<sub>4</sub>, M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub>, one incomplete cranium of the juvenile individual with P<sup>4</sup> dex. et sin. and M<sup>1</sup> dex. et sin.

The studied fossil material was evaluated without regard to finding circumstances. All measurements in tablets are in millimetres.

The teeth crowns were coloured to white and to yellow and brown shades of the white colour and roots were coloured to yellow, grey and brown shades of the white colour.

### The first upper incisors (I<sup>1</sup>) (see Tab. 2)

Altogether 6 teeth of this type have been studied. The crowns were mostly damaged (4 teeth) and 5 teeth had unabraded or faintly abraded crowns resp.

The roots were entirely well-preserved in 3 cases, two incisors had damaged roots on their surface.

### The second upper incisors (I<sup>2</sup>) (see Tab. 3)

The half of 10 measured the second upper incisors had abraded crowns and in 6 cases the crowns were damaged.

The half of incisors from studied pattern had broken off roots and mostly (6 teeth) were damaged on the surface too.

### The third upper incisors (I<sup>3</sup>) (see Tab. 4)

Almost all from 12 incisors of this type had unabraded or faintly abraded crowns (10 teeth) resp. The crown was not damaged in 6 cases and only at 1 tooth, the part of crown was broken off.

The roots were either broken off in most cases (7 teeth) or damaged on their surface (7 teeth). In one case, the root was deformed (tooth No. 577/3). The lower part of the third upper incisor(?) root was well-preserved only.

### The first lower incisors (I<sub>1</sub>) (see Tab. 5)

Altogether 6 teeth of this type have been studied only, likewise as in the case of the first upper incisors. The crowns were mostly undamaged (4 teeth) and unabraded or faintly abraded (5 teeth) resp.

The roots were entirely well-preserved in 4 cases. However, they were damaged on their surface.

Besides these 6 incisors, the fragment of one I<sub>1</sub> was situated in the pattern too. Due to strong abrasion of crowns, in the case of two teeth it was not determined, whether they are the right first lower incisors or the left ones. The incisor No. 399/2 had a cover of Mn-oxides on the crown.

### The second lower incisors (I<sub>2</sub>) (see Tab. 6)

Only three teeth of the second lower incisors were found. The crowns were unabraded, resp. faintly abraded, and undamaged in two cases.

Tab. 5  
Measurements and counted indices of the bear I<sub>1</sub> from the Okno cave

| the first lower incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |           |         |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-----------|---------|--|
| samples                                                       | 576/5 | 599/2                | 600/2     | 601/3   |  |
| tooth height                                                  | 32.2  | -                    | -         | 32.2    |  |
| crown height                                                  | 10.0  | 13.0                 | 12.6      | 13.0    |  |
| crown height in % of the tooth height                         | 31.1  | -                    | -         | 40.4    |  |
| lengthwise crown average                                      | 9.6   | 9.4                  | 9.0       | 10.0    |  |
| transverse crown average                                      | 5.0   | 6.0                  | 5.0       | 5.2     |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 52.1  | 63.8                 | 55.6      | 52.0    |  |
| lengthwise root average                                       | -     | -                    | -         | 9.2     |  |
| transverse root average                                       | 3.2   | -                    | -         | 4.7     |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | -     | -                    | -         | 51.1    |  |
| the first lower incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |           |         |  |
| samples                                                       | 601/6 | 602/8                | o. r.     | average |  |
| tooth height                                                  | 34.8  | 32.9                 | 32.2–34.8 | 33.0    |  |
| crown height                                                  | 12.4  | 8.5                  | 8.5–13.0  | 11.6    |  |
| crown height in % of the tooth height                         | 35.6  | 25.8                 | 25.8–40.4 | 33.2    |  |
| lengthwise crown average                                      | 9.3   | 9.8                  | 9.0–10.0  | 9.5     |  |
| transverse crown average                                      | 5.0   | 5.4                  | 5.0–6.0   | 5.3     |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 53.8  | 55.1                 | 52.0–63.8 | 55.4    |  |
| lengthwise root average                                       | 8.7   | 9.3                  | 8.7–9.3   | 9.1     |  |
| transverse root average                                       | 4.5   | 5.4                  | 4.5–5.4   | 5.0     |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 51.7  | 58.1                 | 51.1–58.1 | 53.6    |  |

Tab. 6  
Measurements and counted indices of the bear  $I_2$  from the Okno cave

| the second lower incisors                                     |       | Ursus sp., Okno |        |           |         |
|---------------------------------------------------------------|-------|-----------------|--------|-----------|---------|
| samples                                                       | 576/2 | 601/9           | 601/12 | o. r.     | average |
| tooth height                                                  | -     | -               | -      | -         | -       |
| crown height                                                  | 15.4  | 11.4            | 12.7   | 11.4–15.4 | 13.2    |
| crown height in % of the tooth height                         | -     | -               | -      | -         | -       |
| lengthwise crown average                                      | 9.2   | 8.9             | 10.7   | 8.9–10.7  | 9.6     |
| transverse crown average                                      | 7.3   | 5.6             | 6.3    | 5.6–7.3   | 6.4     |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 79.4  | 62.9            | 58.9   | 58.9–79.4 | 67.1    |
| lengthwise root average                                       | 9.0   | 7.9             | 10.1   | 7.9–10.1  | 9.0     |
| transverse root average                                       | 6.8   | 5.4             | 5.4    | 5.4–6.8   | 5.9     |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 75.6  | 68.4            | 53.5   | 53.5–75.6 | 65.8    |

Tab. 7  
Measurements and counted indices of the bear  $I_3$  from the Okno cave

| the third lower incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|--|
| samples                                                       | 576/1 | 600/1                | 600/3 | 600/6 |  |
| tooth height                                                  | -     | -                    | 38.0  | -     |  |
| crown height                                                  | 15.2  | 15.6                 | 12.0  | 14.0  |  |
| crown height in % of the tooth height                         | -     | -                    | 31.6  | -     |  |
| lengthwise crown average                                      | 10.0  | 10.4                 | 9.4   | 10.2  |  |
| transverse crown average                                      | 7.6   | 8.3                  | 8.4   | 9.5   |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 76.0  | 79.8                 | 89.4  | 93.1  |  |
| lengthwise root average                                       | -     | 9.5                  | 9.4   | 9.8   |  |
| transverse root average                                       | -     | 8.0                  | 7.6   | 8.0   |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | -     | 84.2                 | 80.9  | 81.6  |  |

| the third lower incisors                                      |       | Ursus sp., Okno cave |           |         |  |
|---------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-----------|---------|--|
| samples                                                       | 601/1 | 602/2                | o. r.     | average |  |
| tooth height                                                  | -     | 34.2                 | 34.2–38.0 | 36.1    |  |
| crown height                                                  | 12.4  | 8.6                  | 8.6–15.6  | 13.0    |  |
| crown height in % of the tooth height                         | -     | 25.2                 | 25.2–31.6 | 28.4    |  |
| lengthwise crown average                                      | 9.2   | 9.0                  | 9.0–10.4  | 9.7     |  |
| transverse crown average                                      | 8.0   | 6.5                  | 6.5–9.5   | 8.1     |  |
| transverse crown average in % of the lengthwise crown average | 87.0  | 72.2                 | 72.2–93.1 | 82.9    |  |
| lengthwise root average                                       | 8.9   | 9.0                  | 8.9–9.8   | 9.3     |  |
| transverse root average                                       | 7.7   | 6.4                  | 6.4–8.0   | 7.5     |  |
| transverse root average in % of the lengthwise root average   | 86.5  | 71.1                 | 71.1–86.5 | 80.9    |  |

All roots were broken off.

### The third lower incisors ( $I_3$ ) (see Tab. 7)

The half from six outer incisors in the lower jaw ( $I_3$ ) had damaged crowns, four tooth crowns were unabraded or only faintly abraded.

The roots were broken off in most cases (4 teeth) and in two cases, the roots were damaged on the surface.

### The upper canines ( $C_{sup.}$ ) (see Tab. 8)

There were 7 right and 5 left teeth of the all, 12 upper canines. The ones have the shape usual for these teeth in flesh-eaters - they are arched and their crowns are conical. They have sharp ridges, especially on the inner side of the

crowns, but they are not very marked. The crowns were broken off or otherwise damaged and the crowns were abraded in three cases.

The roots are flattened on the outer side; the inner side is convex and thickest in the middle. The ones have been preserved in 8 cases, however, most of the roots were damaged on the surface.

### The lower canines ( $C_{inf.}$ ) (see Tab. 9)

Altogether 6 right teeth and 3 left ones of this type have been studied. One tooth was not determined, whether it is the right lower canine or the left one. One lower canine was still situated at the mandible. All lower canines are arched, viewed from above (on inner side) they are S-shaped, and their crowns, mostly damaged (9 teeth) or abra-

Tab. 8  
Measurements and counted indices of the bear C sup. from the Okno cave

| the upper canines                                                                     |       |       |            |         |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------------|---------|-------|
| Ursus sp., Okno cave                                                                  |       |       |            |         |       |
| samples                                                                               | 509/2 | 510/1 | 512        | 586     | 587/1 |
| tooth length measured in chord                                                        | -     | 115.9 | 115.0      | -       | -     |
| lengthwise average of the crown base                                                  | -     | -     | -          | -       | 18.6  |
| transverse average of the crown base                                                  | 14.4  | 22.3  | -          | -       | 15.2  |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base | -     | -     | -          | -       | 81.7  |
| crown height                                                                          | -     | 35.0  | -          | 23.6    | 34.2  |
| max. lengthwise root average                                                          | 19.8  | 38.0  | 34.0       | 33.3    | 20.9  |
| max. transverse root average                                                          | 14.2  | -     | 25.2       | 25.6    | 14.0  |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 | 71.7  | -     | 74.1       | 76.9    | 67.0  |
| root length in the front                                                              | -     | 97.5  | -          | 85.9    | 67.3  |
| root length at the back                                                               | -     | 75.0  | -          | -       | 53.6  |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           | -     | 50.7  | -          | -       | 39.0  |
| transverse root average in % of the root length at the back                           | -     | -     | -          | -       | 26.1  |
| the upper canines                                                                     |       |       |            |         |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                  |       |       |            |         |       |
| samples                                                                               | 587/2 | 587/3 | 587/4      | 588/2   | 668/1 |
| tooth length measured in chord                                                        | 85.0  | -     | -          | 85.0    | 107.0 |
| lengthwise average of the crown base                                                  | -     | -     | 20.8       | 18.9    | 28.9  |
| transverse average of the crown base                                                  | 16.3  | -     | -          | 14.9    | 22.0  |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base | 79.1  | -     | -          | 78.8    | 76.1  |
| crown height                                                                          | 28.0  | -     | -          | 30.1    | 37.0  |
| max. lengthwise root average                                                          | 27.0  | 20.7  | 23.0       | 22.4    | 33.6  |
| max. transverse root average                                                          | 21.0  | 14.0  | 14.5       | 16.0    | 22.7  |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 | 77.8  | 67.6  | 63.0       | 71.4    | 67.6  |
| root length in the front                                                              | -     | -     | -          | 66.7    | 92.4  |
| root length at the back                                                               | 55.4  | -     | -          | 55.4    | 68.0  |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           | 48.7  | -     | -          | 40.4    | 49.4  |
| transverse root average in % of the root length at the back                           | 37.9  | -     | -          | 28.9    | 33.4  |
| the upper canines                                                                     |       |       |            |         |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                  |       |       |            |         |       |
| samples                                                                               | 891/1 | 891/2 | o. r.      | average |       |
| tooth length measured in chord                                                        | 111.3 | 108.5 | 85.0–115.9 | 104.0   |       |
| lengthwise average of the crown base                                                  | 23.0  | 22.3  | 18.6–28.9  | 22.1    |       |
| transverse average of the crown base                                                  | 18.3  | 17.7  | 14.4–22.3  | 17.6    |       |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base | 79.6  | 79.4  | 76.1–81.7  | 79.1    |       |
| crown height                                                                          | 33.7  | -     | 23.6–37.0  | 31.7    |       |
| max. lengthwise root average                                                          | 32.3  | 30.0  | 19.8–38.0  | 27.9    |       |
| max. transverse root average                                                          | 23.3  | 21.6  | 14.0–25.6  | 19.3    |       |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 | 72.1  | 72.0  | 63.0–77.8  | 71.0    |       |
| root length in the front                                                              | -     | 89.2  | 66.7–97.5  | 83.2    |       |
| root length at the back                                                               | 76.7  | 69.4  | 53.6–76.7  | 64.8    |       |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           | 42.1  | 43.2  | 39.0–50.7  | 44.8    |       |
| transverse root average in % of the root length at the back                           | 30.4  | 31.1  | 26.1–37.9  | 31.3    |       |

ded (6 teeth), are conical with slightly marked sharp ridge on the inner side, as well as the upper canines. However, the crowns of the lower canines are jutting out, whereas the crowns of the upper ones are straight.

The roots of these teeth are shorter and thicker than the roots of the upper canines. The roots had damaged surface and they were preserved entirely in 7 cases.

#### The fourth upper premolars (P<sup>4</sup>) (see Tab. 10)

From the fourth upper premolars 12 teeth were found, from which two premolars were still situated *in situ* in

the upper jaw of the juvenile individual skull, described below. Despite of this small quantity, we can observe the certain morphologic and metric variability.

The crowns were mostly damaged (7 teeth) or broken off (in one case) and unabraded or faintly abraded (7 teeth) resp.

The largest cusp on the face of the triangular crown is *paracon*, with two accessory cusps in one case only. In other cases, the accessory cusp/cusps were not developed or the *paracon* was abraded, resp. damaged.

The smaller *metacon*, with different morphology than *paracon*, had always developed accessory cusps, as for it did not either abraded (2 teeth) or broken off (1 tooth).



Tab. 9  
Measurements and counted indices of the bear C inf. from the Okno cave

| the lower canines                                                                     |       | Ursus sp., Okno cave |      |      |       |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------|------|-------|--|
| samples                                                                               | 509/1 | 510/2                | 513  | 514  | 575/1 |  |
| tooth length measured in chord                                                        | -     | 100.2                | -    | -    | 78.1  |  |
| lengthwise average of the crown base                                                  | 23.2  | 28.6                 | -    | 19.2 | 18.0  |  |
| transverse average of the crown base                                                  | 15.7  | 21.7                 | -    | 16.0 | -     |  |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base | 67.7  | 75.9                 | -    | 83.3 | -     |  |
| crown height                                                                          | 27.0  | 33.4                 | -    | 19.3 | 27.3  |  |
| max. lengthwise root average                                                          | -     | 35.3                 | 32.9 | -    | 24.5  |  |
| max. transverse root average                                                          | -     | 22.6                 | 23.9 | -    | 13.6  |  |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 | -     | 64.0                 | 72.6 | -    | 55.5  |  |
| root length in the front                                                              | -     | 80.8                 | -    | -    | 61.2  |  |
| root length at the back                                                               | -     | 61.0                 | -    | -    | 48.7  |  |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           | -     | 57.9                 | -    | -    | 56.3  |  |
| transverse root average in % of the root length at the back                           | -     | 37.1                 | -    | -    | 27.9  |  |

| the lower canines                                                                     |       | Ursus sp., Okno cave |      |       |       |  |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------|-------|-------|--|
| samples                                                                               | 588/1 | 650                  | 666  | 667   | 668/2 |  |
| tooth length measured in chord                                                        | 103.5 | -                    | 89.7 | 103.7 | -     |  |
| lengthwise average of the crown base                                                  | 27.2  | 26.8                 | 20.4 | -     | 19.6  |  |
| transverse average of the crown base                                                  | 17.9  | 19.5                 | 16.0 | -     | 14.6  |  |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base | 65.8  | 72.8                 | 78.4 | -     | 76.8  |  |
| crown height                                                                          | 36.9  | 36.0                 | 21.0 | -     | 33.4  |  |
| max. lengthwise root average                                                          | 29.0  | 32.3                 | 25.8 | -     | 20.6  |  |
| max. transverse root average                                                          | 17.0  | 21.6                 | -    | 21.4  | 12.8  |  |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 | 58.6  | 66.9                 | -    | 72.8  | 72.8  |  |
| root length in the front                                                              | 86.9  | -                    | 76.0 | -     | -     |  |
| root length at the back                                                               | 65.0  | -                    | -    | -     | -     |  |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           | 44.6  | -                    | -    | -     | -     |  |
| transverse root average in % of the root length at the back                           | 26.2  | -                    | -    | -     | -     |  |

| the lower canines                                                                     |  | Ursus sp., Okno cave |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------|---------|
| samples                                                                               |  | o. r.                | average |
| tooth length measured in chord                                                        |  | 78.1–103.7           | 95.0    |
| lengthwise average of the crown base                                                  |  | 18.0–28.6            | 22.8    |
| transverse average of the crown base                                                  |  | 14.6–21.7            | 17.3    |
| transverse average of the crown base in % of the lengthwise average of the crown base |  | 65.8–83.3            | 73.4    |
| crown height                                                                          |  | 19.3–36.9            | 29.3    |
| max. lengthwise root average                                                          |  | 20.6–35.3            | 28.6    |
| max. transverse root average                                                          |  | 12.8–23.9            | 19.0    |
| max. transverse root average in % of the max. lengthwise root average                 |  | 55.5–72.8            | 64.6    |
| root length in the front                                                              |  | 61.2–80.8            | 76.2    |
| root length at the back                                                               |  | 48.7–65.0            | 58.2    |
| lengthwise root average in % of the root length at the back                           |  | 44.6–57.9            | 50.9    |
| transverse root average in % of the root length at the back                           |  | 26.2–37.1            | 30.4    |

The *deuterocon* is divided in two cusps only in one case. On the crown face of the seven premolars this cusp had developed 1–2 accessory cusps and in two cases, the accessory cusps were situated on the inner side of the *deuterocon*, what we can pass as the speleoid feature(?).

The roots were mostly either broken off (9 teeth) or otherwise damaged. Two premolars had a cover of Mn-oxides at the roots.

The observed range of the maximum length is from 17.4 mm to 20.8 mm, with the average 19.4 mm. The

observed range of the maximum crown width is moving from 11.6 mm to 15.0 mm, with the average 13.9 mm.

#### The fourth lower premolars (P<sub>4</sub>) (see Tab. 11)

Altogether 5 premolars of this type have been studied only, from which two teeth were still situated *in situ* in the mandibles. Three premolars possessed damaged crowns and in 4 cases, the crowns were unabraded, resp. faintly abraded.

Tab. 10  
Measurements and counted indices of the bear P<sup>4</sup> from the Okno cave

| the fourth upper premolars                                 |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ursus sp., Okno cave                                       |       |       |       |       |       |       |       |
| samples                                                    | 515/4 | 517/1 | 594/6 | 597/4 | 597/5 | 597/9 | 599/3 |
| max. length                                                | 19.8  | 20.3  | 19.7  | 19.6  | 19.3  | 17.4  | -     |
| max. width                                                 | 14.4  | 15.0  | 14.6  | -     | 14.2  | 12.8  | -     |
| max. width in % of the max. length                         | 72.7  | 73.9  | 74.1  | -     | 73.6  | 73.6  | -     |
| crown height at the place of the <i>paracon</i>            | 12.3  | 9.4   | 7.8   | 12.0  | 10.0  | 10.2  | 11.0  |
| max. width in % of the <i>paracon</i> length               | 118.0 | 125.0 | 121.7 | -     | 118.3 | 123.1 | -     |
| <i>paracon</i> length                                      | 12.2  | 12.0  | 12.0  | 12.2  | 12.0  | 10.4  | -     |
| <i>metacon</i> length                                      | 9.0   | 9.3   | 7.2   | 9.4   | 8.0   | 7.0   | -     |
| <i>deuterocon</i> length                                   | 10.8  | 9.2   | -     | -     | 9.9   | 7.8   | -     |
| <i>metacon</i> length in % of the <i>paracon</i> length    | 73.8  | 77.5  | 60.0  | 77.1  | 66.7  | 67.3  | -     |
| <i>deuterocon</i> length in % of the <i>paracon</i> length | 88.5  | 76.7  | -     | -     | 82.5  | 75.0  | -     |
| <i>deuterocon</i> length in % of the <i>metacon</i> length | 120.0 | 98.9  | -     | -     | 123.8 | 111.4 | -     |

| the fourth upper premolars                                 |       |       |       |       |       |            |         |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                                       |       |       |       |       |       |            |         |
| samples                                                    | 634/1 | 648/d | 648/s | 649/7 | 649/9 | o. r.      | average |
| max. length                                                | 19.8  | 17.6  | 18.4  | 20.7  | 20.8  | 17.4–20.8  | 19.4    |
| max. width                                                 | 14.3  | 11.8  | 11.6  | 14.8  | 15.0  | 11.6–15.0  | 13.9    |
| max. width in % of the max. length                         | 72.2  | 67.1  | 63.0  | 71.5  | 72.1  | 63.0–74.1  | 71.4    |
| crown height at the place of the <i>paracon</i>            | 11.7  | 10.8  | 10.8  | 13.8  | 12.8  | 7.8–13.8   | 11.1    |
| max. width in % of the <i>paracon</i> length               | 125.4 | 93.7  | 100.0 | 116.5 | 124.0 | 93.7–125.4 | 116.6   |
| <i>paracon</i> length                                      | 11.4  | 12.6  | 11.6  | 12.7  | 12.1  | 10.4–12.7  | 11.9    |
| <i>metacon</i> length                                      | 9.5   | 8.6   | 7.6   | 10.0  | 9.5   | 7.0–10.0   | 8.7     |
| <i>deuterocon</i> length                                   | 10.6  | 7.7   | 8.6   | 9.0   | 9.0   | 7.7–10.8   | 9.2     |
| <i>metacon</i> length in % of the <i>paracon</i> length    | 83.3  | 68.3  | 65.5  | 78.7  | 78.5  | 60.0–83.3  | 72.4    |
| <i>deuterocon</i> length in % of the <i>paracon</i> length | 93.0  | 61.1  | 74.1  | 70.9  | 74.4  | 61.1–93.0  | 77.4    |
| <i>deuterocon</i> length in % of the <i>metacon</i> length | 111.6 | 89.5  | 113.2 | 90.0  | 94.7  | 89.5–123.8 | 105.9   |

The *protoconid*, articulates developed at three premolars, is the largest cusp on the crown face, with accessory cusp. In two cases, the accessory cusps behind the *protoconid* were duplicated (from 9 to 13 cusps).

Only one premolar from the three free ones had entire roots.

The maximum length, maximum width and crown height at the place of the *protoconid* have been measured only. The observed range of the maximum length is from 14.3 mm to 19.4 mm, with the average 15.9 mm, and the range of the maximum width was measured from 8.0 mm to 11.0 mm, with the average 9.4 mm.

### The first upper molars (M<sup>1</sup>) (see Tab. 12)

Altogether 13 teeth from the first upper molars have been measured, of which two teeth were still situated *in situ* in the upper jaw of the juvenile skull, mentioned above. The most of the molar crowns were undamaged

(8 teeth) and unabraded or faintly abraded only (11 teeth) resp. The crowns of two teeth were covered by Mn-oxides on the surface.

The *paracon*, mostly somewhat larger than *metacon*, had always developed accessory cusp on the front side, except of the one case. On the face of two teeth, the accessory cusp has been situated behind the *paracon* too. The inner face of the *paracon* was either smooth (7 teeth) or rugosed (3 teeth) or the *paracon* was damaged (4 teeth). In one case, the accessory cusp was developed between the *paracon* and *metacon*.

The *metacon* had developed the accessory cusp at the back and in 3 cases, in the front too. The inner face of the *metacon* was mostly smooth.

The *protocon*, which was divided (to three cusps) in one case only, is situated beside the *paracon*. One molar contained a small accessory cusp in front of the *protocon*. The *protocon* was abraded together with the *metaconulus* and a little cusp between them at two molars.

Tab. 11  
Measurements and counted indices of the bear P<sub>4</sub> from the Okno cave

| the fourth lower premolars                         |       |       |       |       |      |           |         |
|----------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-----------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                               |       |       |       |       |      |           |         |
| samples                                            | 576/6 | 632/1 | 633/1 | 649/6 | 650  | o. r.     | average |
| max. length                                        | 19.4  | 15.6  | 14.3  | 15.2  | 15.2 | 14.3–19.4 | 15.9    |
| max. width                                         | 9.5   | 8.8   | 8.0   | 9.6   | 11.0 | 8.0–11.0  | 9.4     |
| max. width in % of the max. length                 | 49.0  | 56.4  | 55.9  | 63.2  | 72.4 | 49.0–72.4 | 59.4    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> | -     | 9.3   | 8.4   | 6.8   | 9.5  | 6.8–9.5   | 8.5     |

Tab. 12  
Measurements and counted indices of the bear M<sup>1</sup> from the Okno cave

| the first upper molars                                            |       |       |       |             |         |
|-------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                                              |       |       |       |             |         |
| sample                                                            | 518/3 | 595   | 598/1 | 598/2       | 598/3   |
| max. length                                                       | 27.9  | 27.9  | 26.7  | 26.7        | 28.0    |
| width of the frontal part                                         | 19.3  | 18.9  | 17.8  | 19.2        | 16.2    |
| width of the frontal part in % of the max. length                 | 69.2  | 67.7  | 66.7  | 71.9        | 57.9    |
| width of the back part                                            | 18.6  | 18.7  | 17.2  | 18.3        | 16.8    |
| width of the back part in % of the max. length                    | 66.7  | 67.0  | 64.4  | 68.5        | 60.0    |
| width of the back part in % of the width of the frontal part      | 96.4  | 98.9  | 96.6  | 95.3        | 103.7   |
| width of the middle part                                          | 18.3  | 17.0  | 17.0  | 17.8        | 15.0    |
| length of the frontal part measured at the middle                 | 12.7  | 12.4  | 12.4  | 12.4        | 13.0    |
| length of the back part measured at the middle                    | 14.6  | 15.0  | 14.2  | 14.0        | 14.8    |
| length of the back part in % of the length of the frontal part    | 115.0 | 121.0 | 114.5 | 112.9       | 113.9   |
| width of the frontal part in % of the length of the frontal part  | 152.0 | 152.4 | 143.6 | 154.8       | 124.6   |
| width of the back part in % of the length of the back part        | 127.4 | 124.7 | 121.1 | 130.7       | 113.5   |
| paracon length                                                    | 11.1  | 11.1  | 11.7  | 11.3        | 10.4    |
| paracon length in % of the tooth length                           | 39.8  | 39.8  | 43.8  | 42.3        | 37.1    |
| metacon length                                                    | 10.0  | 10.2  | 10.1  | 11.0        | 10.4    |
| metacon length in % of the tooth length                           | 35.8  | 36.6  | 37.8  | 41.2        | 37.1    |
| metacon length in % of the paracon length                         | 90.1  | 91.1  | 86.3  | 97.4        | 100.0   |
| crown height at the place of the paracon                          | 10.2  | 9.4   | 10.3  | 9.8         | 10.9    |
| crown height at the place of the paracon in % of the tooth length | 36.6  | 33.7  | 38.6  | 36.7        | 38.9    |
| crown height at the place of the metacon                          | 10.3  | 9.6   | 10.0  | 9.9         | 9.6     |
| crown height at the place of the metacon in % of the tooth length | 36.9  | 34.4  | 37.5  | 37.1        | 34.3    |
| the first upper molars                                            |       |       |       |             |         |
| Ursus sp., Okno cave                                              |       |       |       |             |         |
| sample                                                            | 598/4 | 598/6 | 598/7 | 598/8       | 598/9   |
| max. length                                                       | 27.8  | 26.2  | 23.5  | 27.0        | 23.8    |
| width of the frontal part                                         | 18.4  | 17.4  | 14.8  | 18.2        | 16.0    |
| width of the frontal part in % of the max. length                 | 66.2  | 66.4  | 63.0  | 67.4        | 67.2    |
| width of the back part                                            | 17.5  | 17.7  | 16.2  | 18.2        | 16.0    |
| width of the back part in % of the max. length                    | 63.0  | 67.6  | 68.9  | 67.4        | 67.2    |
| width of the back part in % of the width of the frontal part      | 95.1  | 101.7 | 109.5 | 100.0       | 100.0   |
| width of the middle part                                          | 16.9  | 17.0  | 15.2  | 17.4        | 14.8    |
| length of the frontal part measured at the middle                 | 10.5  | 11.5  | 9.6   | 12.7        | 10.0    |
| length of the back part measured at the middle                    | 16.3  | 14.0  | 13.9  | 13.5        | 12.7    |
| length of the back part in % of the length of the frontal part    | 155.2 | 121.7 | 144.8 | 106.3       | 127.0   |
| width of the frontal part in % of the length of the frontal part  | 175.2 | 151.3 | 154.2 | 143.3       | 160.0   |
| width of the back part in % of the length of the back part        | 107.4 | 126.4 | 116.6 | 134.8       | 126.0   |
| paracon length                                                    | 11.2  | 10.2  | 9.2   | -           | 10.2    |
| paracon length in % of the tooth length                           | 40.3  | 38.9  | 39.2  | -           | 43.9    |
| metacon length                                                    | 10.4  | 10.0  | 9.0   | 9.6         | 9.5     |
| metacon length in % of the tooth length                           | 37.4  | 38.2  | 38.3  | 35.6        | 39.9    |
| metacon length in % of the paracon length                         | 92.9  | 98.0  | 97.8  | -           | 93.1    |
| crown height at the place of the paracon                          | 10.5  | 10.5  | 9.0   | -           | 8.9     |
| crown height at the place of the paracon in % of the tooth length | 37.8  | 40.1  | 38.3  | -           | 37.4    |
| crown height at the place of the metacon                          | 10.0  | 10.0  | 9.1   | 9.6         | 8.9     |
| crown height at the place of the metacon in % of the tooth length | 36.0  | 38.2  | 38.7  | 35.6        | 37.4    |
| the first upper molars                                            |       |       |       |             |         |
| Ursus sp., Okno cave                                              |       |       |       |             |         |
| sample                                                            | 634/1 | 648/d | 648/s | o. r.       | average |
| max. length                                                       | 25.6  | 27.6  | 28.8  | 23.5–28.8   | 26.7    |
| width of the frontal part                                         | 17.8  | 17.2  | 17.3  | 14.8–19.3   | 17.6    |
| width of the frontal part in % of the max. length                 | 69.5  | 62.3  | 60.1  | 57.9–71.9   | 65.8    |
| width of the back part                                            | 17.4  | 19.4  | 18.8  | 16.0–19.4   | 17.8    |
| width of the back part in % of the max. length                    | 68.0  | 70.3  | 65.3  | 60.0–70.3   | 66.5    |
| width of the back part in % of the width of the frontal part      | 97.8  | 112.8 | 108.7 | 95.1–112.8  | 101.3   |
| width of the middle part                                          | 16.0  | 16.6  | 16.5  | 14.8–18.3   | 16.6    |
| length of the frontal part measured at the middle                 | 11.6  | 10.0  | 12.0  | 9.6–13.0    | 11.6    |
| length of the back part measured at the middle                    | 13.8  | 15.4  | 14.4  | 12.7–16.3   | 14.4    |
| length of the back part in % of the length of the frontal part    | 119.0 | 154.0 | 120.0 | 106.3–155.2 | 125.0   |
| width of the frontal part in % of the length of the frontal part  | 153.5 | 172.0 | 144.2 | 124.6–175.2 | 152.4   |
| width of the back part in % of the length of the back part        | 126.1 | 126.0 | 130.6 | 107.4–134.8 | 124.0   |
| paracon length                                                    | 10.5  | 11.7  | 11.0  | 9.2–11.7    | 10.8    |
| paracon length in % of the tooth length                           | 41.0  | 42.4  | 38.2  | 37.1–43.8   | 40.5    |
| metacon length                                                    | 10.0  | 11.0  | 11.0  | 9.0–11.0    | 10.2    |
| metacon length in % of the tooth length                           | 39.1  | 39.9  | 38.2  | 35.6–41.2   | 38.1    |
| metacon length in % of the paracon length                         | 95.2  | 94.0  | 100.0 | 86.3–100.0  | 94.7    |
| crown height at the place of the paracon                          | 11.0  | 10.6  | 10.0  | 8.9–11.0    | 10.1    |
| crown height at the place of the paracon in % of the tooth length | 43.0  | 38.4  | 34.7  | 33.7–45.0   | 37.9    |
| crown height at the place of the metacon                          | 10.7  | 10.4  | 10.0  | 8.9–10.7    | 9.9     |
| crown height at the place of the metacon in % of the tooth length | 41.8  | 37.7  | 34.7  | 34.3–41.8   | 37.0    |

This little cusp was mostly undivided (9 teeth) and the one was always shorter than the *metaconulus*, which always appeared as an undivided cusp with accessory cusp at the back in one case. The middle face of two molars was abraded and, in other cases, one was always morphologically marked.

The roots of the first upper molars were mostly broken off (9 teeth) and with a cover of Mn-oxides on the surface in two cases.

The average length of these molars is 26.7 mm. The six teeth are broader in the front and five teeth are more narrow in the front than at the back. The width of the frontal part and the back part of the crowns is equal in two cases only. In contrast with this, the length of the back part measured at the middle of the molar is always bigger than the length of the frontal part measured by the middle of the molar. On the basis of these measurements, we can say that the teeth contain the speleoid features and, in some cases, the faint arctoid features are shown.

### The second upper molars (M<sup>2</sup>) (see Tab. 13)

The 8 teeth from all 12 teeth of this largest molar type had unabraded or faintly abraded crowns. In 5 cases, the crowns were damaged and the ones were broken off in two

cases. One molar crown had a cover Mn-oxides on the surface.

The *paracon*, the largest cusp situated in the front on the buccal side, had almost always developed either one or two accessory cusps (9 teeth), either in the front (6 teeth) or at the back (3 teeth). In half of the cases, the face of the *paracon* was smooth. The three molars had either damaged or abraded their *paracon* face.

The *metacon*, situated behind the *paracon*, had not developed the accessory cusp(-s) in two cases only. The cross-ridge, situated on the inner side of the *metacon*, was mostly either faintly developed, or the one was not developed (8 teeth). Likewise as the *paracon*, the *metacon* was abraded at three teeth, too.

The *protocon*, situated opposite of the *paracon* on the lingual side, was mostly divided to two lobes (9 teeth), the foremost one being more developed than the hindmost one. In one case, the *protocon* was divided to three lobes and one molar had the hindmost lobe still divided further to three little lobes. The *protocon* was abraded in three cases only.

The *metaconulus*, situated between the *protocon* and the *hypocon*, was appearing as undivided cusp at 9 teeth, only one molar had divided this cusp to two. Uniquely, the accessory cusp was situated in front side of the *metaconulus* (2 teeth). Only in three cases, the *metaconulus* was abraded.

Tab. 13  
Measurements and counted indices of the bear M<sup>2</sup> from the Okno cave

| the second upper molars                                           |       | Ursus sp., Okno cave |            |       |         |  |
|-------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|------------|-------|---------|--|
| samples                                                           | 516/1 | 518/1                | 518/2      | 520/2 | 576/8   |  |
| max. tooth length                                                 | -     | 46.7                 | 43.8       | 45.3  | 43.0    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> (with cingulum)          | -     | 21.4                 | 21.3       | 22.0  | 20.0    |  |
| width at the place of the <i>hypocon</i>                          | 16.2  | 18.7                 | 16.4       | 16.5  | 15.8    |  |
| <i>paracon</i> length                                             | -     | -                    | 14.4       | 14.0  | 11.3    |  |
| <i>metacon</i> length                                             | -     | -                    | 11.3       | 11.5  | 12.2    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> in % of the tooth length | -     | 45.8                 | 48.6       | 48.6  | 46.5    |  |
| <i>metacon</i> length in % of the <i>paracon</i> length           | -     | -                    | 78.5       | 82.1  | 108.0   |  |
| the second upper molars                                           |       | Ursus sp., Okno cave |            |       |         |  |
| samples                                                           | 576/9 | 592/1                | 592/2      | 592/3 | 592/4   |  |
| max. tooth length                                                 | -     | 46.0                 | 42.2       | 43.1  | 43.2    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> (with cingulum)          | 22.0  | 20.0                 | 20.7       | 21.4  | 21.2    |  |
| width at the place of the <i>hypocon</i>                          | -     | 17.9                 | 18.4       | 15.8  | 16.8    |  |
| <i>paracon</i> length                                             | 13.6  | 14.9                 | 12.0       | 12.8  | 11.0    |  |
| <i>metacon</i> length                                             | 11.2  | 13.2                 | 9.0        | 9.6   | 11.3    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> in % of the tooth length | -     | 43.5                 | 49.1       | 49.7  | 49.1    |  |
| <i>metacon</i> length in % of the <i>paracon</i> length           | 82.4  | 88.6                 | 75.0       | 75.0  | 102.7   |  |
| the second upper molars                                           |       | Ursus sp., Okno cave |            |       |         |  |
| samples                                                           | 599/6 | 634/3                | o. r.      |       | average |  |
| max. tooth length                                                 | -     | 44.0                 | 42.2–46.7  |       | 44.1    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> (with cingulum)          | 18.7  | 20.6                 | 18.7–22.0  |       | 20.9    |  |
| width at the place of the <i>hypocon</i>                          | -     | 17.7                 | 15.8–18.7  |       | 17.0    |  |
| <i>paracon</i> length                                             | 12.2  | 15.5                 | 11.0–15.5  |       | 13.2    |  |
| <i>metacon</i> length                                             | 8.2   | 12.0                 | 8.2–13.2   |       | 11.0    |  |
| width at the place of the <i>paracon</i> in % of the tooth length | -     | 46.8                 | 43.5–49.7  |       | 47.5    |  |
| <i>metacon</i> length in % of the <i>paracon</i> length           | 67.2  | 77.4                 | 67.2–108.0 |       | 83.7    |  |

Tab. 14  
Measurements and counted indices of the bear  $M_1$  from the Okno cave. Part I

| the first lower molars                                                                                |       |        |            |       |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|------------|-------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                                                                                  |       |        |            |       |         |
| samples                                                                                               | 515/1 | 515/3  | 516/3      | 576/3 | 594/5   |
| tooth length                                                                                          | 30.0  | -      | 27.9       | -     | -       |
| trigonid length                                                                                       | -     | -      | 12.2       | -     | -       |
| trigonid length in % of the tooth length                                                              | -     | -      | 43.7       | -     | -       |
| talonid length                                                                                        | -     | 12.8   | 12.5       | 11.0  | 12.2    |
| talonid length in % of the tooth length                                                               | -     | -      | 44.8       | -     | -       |
| talonid length in % of the trigonid length                                                            | -     | -      | 102.5      | -     | -       |
| width at the back narrow of the tooth                                                                 | 12.0  | 11.0   | 12.1       | 9.8   | 10.6    |
| width at the back narrow of the tooth in % of the tooth length                                        | 40.0  | -      | 43.4       | -     | -       |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                                                    | 5.0   | -      | 10.8       | -     | -       |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                           | 16.7  | -      | 38.7       | -     | -       |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp                                                          | -     | 6.0    | 3.6        | 4.3   | 6.7     |
| length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp                                                          | -     | 5.4    | 7.4        | 4.8   | 6.4     |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp in % of the length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp | -     | 111.1  | 48.7       | 89.6  | 104.7   |
| the first lower molars                                                                                |       |        |            |       |         |
| Ursus sp., Okno cave                                                                                  |       |        |            |       |         |
| samples                                                                                               | 594/8 | 594/10 | 595/6      | 596/1 | 597/1   |
| tooth length                                                                                          | -     | -      | 27.4       | 28.4  | 27.6    |
| trigonid length                                                                                       | -     | -      | 12.8       | 13.0  | 14.0    |
| trigonid length in % of the tooth length                                                              | -     | -      | 46.7       | 45.8  | 50.7    |
| talonid length                                                                                        | -     | -      | 12.2       | 11.5  | 11.8    |
| talonid length in % of the tooth length                                                               | -     | -      | 44.5       | 40.5  | 42.8    |
| talonid length in % of the trigonid length                                                            | -     | -      | 95.3       | 88.5  | 84.3    |
| width at the back narrow of the tooth                                                                 | -     | -      | 10.4       | 10.8  | 10.2    |
| width at the back narrow of the tooth in % of the tooth length                                        | -     | -      | 38.0       | 38.0  | 37.0    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                                                    | 9.2   | 9.5    | 10.0       | 10.7  | 11.0    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                           | -     | -      | 36.5       | 37.7  | 39.9    |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp                                                          | -     | -      | 4.8        | 5.8   | 5.8     |
| length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp                                                          | -     | -      | 5.3        | 7.0   | 4.0     |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp in % of the length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp | -     | -      | 90.6       | 82.9  | 145.0   |
| the first lower molars                                                                                |       |        |            |       |         |
| Ursus sp., Okno cave                                                                                  |       |        |            |       |         |
| samples                                                                                               | 597/2 | 597/3  | 599/5      | 632/1 | 633/1   |
| tooth length                                                                                          | -     | 28.6   | -          | 27.4  | 26.6    |
| trigonid length                                                                                       | -     | 16.2   | -          | 13.0  | 13.0    |
| trigonid length in % of the tooth length                                                              | -     | 56.6   | -          | 47.5  | 48.9    |
| talonid length                                                                                        | 13.0  | 11.8   | -          | 11.0  | 11.0    |
| talonid length in % of the tooth length                                                               | -     | 41.3   | -          | 40.2  | 41.4    |
| talonid length in % of the trigonid length                                                            | -     | 72.8   | -          | 84.6  | 84.6    |
| width at the back narrow of the tooth                                                                 | 10.4  | 11.3   | -          | 11.0  | 9.4     |
| width at the back narrow of the tooth in % of the tooth length                                        | -     | 39.5   | -          | 40.2  | 35.3    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                                                    | 8.7   | 11.4   | -          | 10.2  | 8.0     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                           | -     | 39.9   | -          | 37.2  | 30.1    |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp                                                          | 5.5   | 6.4    | 5.0        | 3.7   | 3.0     |
| length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp                                                          | 6.5   | 4.4    | 7.2        | 4.8   | 5.3     |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp in % of the length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp | 84.6  | 145.5  | 69.4       | 77.1  | 56.6    |
| the first lower molars                                                                                |       |        |            |       |         |
| Ursus sp., Okno cave                                                                                  |       |        |            |       |         |
| samples                                                                                               | 649/2 | 650    | o. r.      |       | average |
| tooth length                                                                                          | 30.0  | 31.5   | 26.6–31.5  |       | 28.5    |
| trigonid length                                                                                       | -     | -      | 12.2–16.2  |       | 13.5    |
| trigonid length in % of the tooth length                                                              | -     | -      | 43.7–56.6  |       | 48.6    |
| talonid length                                                                                        | -     | -      | 11.0–13.0  |       | 11.9    |
| talonid length in % of the tooth length                                                               | -     | -      | 40.2–44.8  |       | 42.2    |
| talonid length in % of the trigonid length                                                            | -     | -      | 72.8–102.5 |       | 86.1    |
| width at the back narrow of the tooth                                                                 | 11.5  | 13.5   | 9.4–13.5   |       | 11.5    |
| width at the back narrow of the tooth in % of the tooth length                                        | 38.3  | 42.9   | 35.3–43.4  |       | 39.3    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                                                    | 5.6   | 6.3    | 5.0–11.4   |       | 9.0     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                           | 18.7  | 20.0   | 16.7–39.9  |       | 31.5    |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp                                                          | -     | -      | 3.0–6.7    |       | 5.1     |
| length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp                                                          | -     | -      | 4.0–7.4    |       | 5.7     |
| length of the <i>entoconid</i> foremost cusp in % of the length of the <i>entoconid</i> hindmost cusp | -     | -      | 48.7–145.5 |       | 92.2    |

The last cusp on the lingual side, *hypocon*, was mostly created as a distinct cusp (8 teeth). In six cases, the accessory cusps were situated near the *hypocon* and it either in the front (3 teeth) or at the back (1 tooth), or both (2 teeth). The *hypocon* was abraded most frequently of all (4 teeth).

In most cases, the *talon* was morphologically marked (7 teeth), either with oval in shape of the crown back and with an edge running round its face, or the arms of its edge formed an angle. Nine molars had still developed one bigger cusp behind the *metacon*. The *talon* was abraded at three teeth only.

The roots, if the teeth were not still situated *in situ* in the jaw, were always broken off (at two teeth three roots were broken off, and in one case, the two last roots were broken off).

The observed range of the maximum molar length is from 42.2 mm to 46.7 mm, with the average 44.1 mm. The molar crowns reached the maximum width at the place of the *paracon*.

### The first lower molars ( $M_1$ ) (see Tabs. 14 and 15)

Altogether 17 teeth of the first upper molars have been studied, of which two teeth were still situated *in situ* in the lower jaws. The most of the teeth had either unabraded, faintly abraded (11 teeth), damaged (10 teeth) or broken off (6 teeth) crowns. In one molar, the crown face was covered with Mn-oxides(?).

The first lower molars had an oblong crown, more narrow at its foremost part than at the hinder part, with three eminences in front and four ones at the back.

The *paraconid*, situated at crown front, was distinct in 6 teeth only. Most of the molars had either abraded (4 teeth), damaged or broken off (6 teeth) cusp.

The largest cusp on the buccal side, *protoconid*, was either abraded or damaged or broken off at 10 teeth. Behind this cusp, three molars had developed the accessory cusp and in two cases, the one was indicated only.

The *metaconid*, situated on the lingual side against the *protoconid*, was broken off in 6 cases and abraded at 5 teeth. This second largest cusp of the first lower molars contained often one to two accessory cusps (8 teeth). The *metaconid* was divided into two little cusps at one molar.

The *hypoconulid*, situated at the back part of the buccal side, was often abraded together with the *hypoconid*. In 8 cases, the accessory cusp was developed on the inner side of the *hypoconid* and once, two accessory cusps were developed there.

The *entoconid*, if not abraded (5 teeth), was divided into two lobes, of which the hindmost was either bigger (6 teeth) or both of them were equally large (6 teeth). There was developed an accessory cusp between the *entoconid* and *metaconid* and, in one case, there occurred more accessory cusps. Also, the accessory cusp of one molar was situated so at the foremost lobe of the *entoconid* and one molar had developed the accessory one between the both lobes of the *entoconid*.

There are two roots, which were entirely preserved at 5 molars only. The first of the roots is shorter and more com-

pressed than the one at the back. They are mostly damaged on the surface with a cover of Mn-oxides on two molars.

The average length of the first lower molars is 28.5 mm, the average length of the trigonid is 13.5 mm and the average length of the *talonid* is 11.9 mm.

### The second lower molars ( $M_2$ ) (see Tabs. 16 and 17)

Altogether 28 teeth of the second lower molars have been measured, of which two teeth were still situated *in situ* in the lower jaws. The fragments were conserved from two teeth only. Most of the crowns was either unabraded, faintly abraded (18 teeth), damaged (13 teeth) or they were broken off (8 teeth). Two molars had a cover of Mn-oxides(?) on the crown face.

The *paraconid*, situated at the front edge, was developed distinctly in 9 cases only. This cusp was abraded by 7 molars and 10 teeth had either damaged or broken off it.

The *protoconid*, the most significant cusp on the buccal side, was mostly damaged (12 teeth) and abraded (8 teeth). Uniquely, the accessory cusps (from 1 to 2 ones) were situated in front (3 teeth), at the back (6 teeth) and on the inner side of the *protoconid* as well. In 6 cases, the rung lays on its inner side. This rung stucked out just as a flat hill-cusp.

The *metaconid*, situated opposite of the *protoconid*, was mostly damaged (13 teeth) or abraded (8 teeth). One to two accessory cusps of 13 molars were situated in front of the *metaconid* and one accessory cusp was developed at the back of 14 teeth (there were developed two accessory cusps in one case). One molar had divided its *metaconid* to 3 little cusps. In 10 cases, a strong rung was situated on the inner side of this cusp.

The *hypoconid*, from the back part of the tooth buccal side, was relatively frequently either abraded (12 teeth), damaged, or broken off (9 teeth). In 10 cases, the inner side of this cusp was bordered by the accessory cusp, which was multiplied at two molars.

The *entoconid*, mostly divided to two cusps (16 teeth), of which the hindmost cusp was nearly always bigger than the foremost one (7 teeth) or both ones were approximately equally large (7 teeth), was damaged in 9 cases and abraded in 8 cases. The *entoconid* of 11 molars was separated from the *metaconid* by the accessory cusp, which still contained one little cusp in one case. The little accessory cusps were still situated either behind the hindmost cusp of the *entoconid* (3 teeth), or between both *entoconid* cusps (1 tooth). In two cases, the hindmost *entoconid* cusp was divided into two cusps. One molar had formed the *entoconid* by one cusp only, with two accessory cusps in front and one accessory cusp at the back. Too, one molar had one-cusp *entoconid* only, but just with two accessory cusps in front.

The middle face of the crowns was abraded in 12 cases. In one case, the accessory cusp has been situated in the middle of the inner crown face.

Only five molars had entire both roots. They were frequently damaged on the surface. One molar had a cover of Mn-oxides on its roots.



Tab. 15  
Measurements and counted indices of the bear M<sub>1</sub> from the Okno cave. Part 2

| the first lower molars                                                                             |       |        |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
| Ursus sp., Okno cave                                                                               |       |        |       |       |       |
| sample                                                                                             | 515/1 | 515/3  | 516/3 | 576/3 | 594/5 |
| width at the place of the <i>protoconid</i>                                                        | 11.0  | -      | 11.0  | -     | -     |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                               | 36.7  | -      | 39.4  | -     | -     |
| width at the place of the <i>hypoconid</i>                                                         | 14.3  | 15.3   | 13.5  | 12.4  | 12.7  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length                                | 47.7  | -      | 48.4  | -     | -     |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the width at the place of the <i>protoconid</i> | 130.0 | -      | 122.7 | -     | -     |
| frontal part length on the buccal side                                                             | 19.6  | -      | 18.3  | -     | -     |
| back part length on the buccal side                                                                | 10.6  | 12.1   | 9.6   | 10.6  | 10.9  |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side              | 54.1  | -      | 52.5  | -     | -     |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the front. part length on the buccal side      | 56.1  | -      | 60.1  | -     | -     |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the back part length on the buccal side         | 134.9 | 126.5  | 140.6 | 117.0 | 116.5 |
| <i>paraconid</i> length                                                                            | -     | -      | 5.7   | -     | -     |
| <i>paraconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | -      | 20.4  | -     | -     |
| <i>metaconid</i> length                                                                            | 13.0  | -      | 9.6   | -     | -     |
| <i>metaconid</i> length in % of the tooth length                                                   | 43.3  | -      | 34.4  | -     | -     |
| <i>metaconid</i> length in % of the <i>paraconid</i> length                                        | -     | -      | 168.4 | -     | -     |
| <i>paraconid</i> height                                                                            | -     | -      | 6.8   | -     | -     |
| <i>paraconid</i> height in % of the tooth length                                                   | -     | -      | 24.4  | -     | -     |
| max. <i>metaconid</i> height                                                                       | 7.7   | -      | 7.2   | -     | -     |
| max. <i>metaconid</i> height in % of the tooth length                                              | 25.7  | -      | 25.8  | -     | -     |
| the first lower molars                                                                             |       |        |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                               |       |        |       |       |       |
| sample                                                                                             | 594/8 | 594/10 | 595/6 | 596/1 | 597/1 |
| width at the place of the <i>protoconid</i>                                                        | 8.9   | 9.7    | 10.0  | 9.6   | 10.2  |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                               | -     | -      | 36.5  | 33.8  | 37.0  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i>                                                         | -     | -      | 13.0  | 13.5  | 12.4  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length                                | -     | -      | 47.5  | 47.5  | 44.9  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the width at the place of the <i>protoconid</i> | -     | -      | 130.0 | 140.6 | 121.6 |
| frontal part length on the buccal side                                                             | -     | -      | 17.3  | 18.0  | 17.8  |
| back part length on the buccal side                                                                | -     | -      | 10.0  | 10.2  | 9.0   |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side              | -     | -      | 57.8  | 56.7  | 50.6  |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the front. part length on the buccal side      | -     | -      | 57.8  | 53.3  | 57.3  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the back part length on the buccal side         | -     | -      | 130.0 | 132.4 | 137.8 |
| <i>paraconid</i> length                                                                            | 6.6   | 6.0    | 5.8   | 5.0   | 6.2   |
| <i>paraconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | -      | 21.2  | 17.6  | 22.5  |
| <i>metaconid</i> length                                                                            | -     | -      | 11.5  | 10.0  | 11.5  |
| <i>metaconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | -      | 42.0  | 35.2  | 41.7  |
| <i>metaconid</i> length in % of the <i>paraconid</i> length                                        | -     | -      | 198.3 | 200.0 | 185.5 |
| <i>paraconid</i> height                                                                            | 6.0   | 6.8    | 6.6   | 6.3   | 7.0   |
| <i>paraconid</i> height in % of the tooth length                                                   | -     | -      | 24.1  | 22.2  | 25.4  |
| max. <i>metaconid</i> height                                                                       | 6.4   | -      | 7.8   | 6.9   | 7.3   |
| max. <i>metaconid</i> height in % of the tooth length                                              | -     | -      | 28.5  | 24.3  | 26.5  |
| the first lower molars                                                                             |       |        |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                               |       |        |       |       |       |
| sample                                                                                             | 597/2 | 597/3  | 599/5 | 632/1 | 633/1 |
| width at the place of the <i>protoconid</i>                                                        | 9.8   | 10.8   | -     | 10.6  | 9.6   |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                               | -     | 37.8   | -     | 38.7  | 36.1  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i>                                                         | 12.8  | 12.8   | 13.8  | 12.8  | 12.0  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length                                | -     | 44.8   | -     | 46.7  | 45.1  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the width at the place of the <i>protoconid</i> | 130.6 | 118.5  | -     | 120.8 | 125.0 |
| frontal part length on the buccal side                                                             | -     | 17.6   | -     | 16.7  | 16.0  |
| back part length on the buccal side                                                                | 10.2  | 9.7    | 10.5  | 10.5  | 9.3   |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side              | -     | 55.1   | -     | 62.9  | 58.1  |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the front. part length on the buccal side      | -     | 61.4   | -     | 63.5  | 60.0  |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the back part length on the buccal side         | 125.5 | 132.0  | 131.4 | 121.9 | 129.0 |
| <i>paraconid</i> length                                                                            | 5.4   | 5.0    | -     | 5.5   | 5.0   |
| <i>paraconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | 17.5   | -     | 20.1  | 18.8  |
| <i>metaconid</i> length                                                                            | -     | 11.5   | -     | 11.5  | 9.4   |
| <i>metaconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | 40.2   | -     | 42.0  | 35.3  |
| <i>metaconid</i> length in % of the <i>paraconid</i> length                                        | -     | 230.0  | -     | 209.1 | 188.0 |
| <i>paraconid</i> height                                                                            | 5.8   | 7.7    | -     | 5.5   | 7.2   |
| <i>paraconid</i> height in % of the tooth length                                                   | -     | 26.9   | -     | 20.1  | 27.1  |
| max. <i>metaconid</i> height                                                                       | 5.9   | 7.8    | -     | 7.0   | 6.4   |
| max. <i>metaconid</i> height in % of the tooth length                                              | -     | 27.3   | -     | 25.6  | 24.1  |

Tab. 15 — continuation

| the first lower molars                                                                             |       | Ursus sp., Okno cave |             |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------------|---------|
| sample                                                                                             | 649/2 | 650                  | o. r.       | average |
| width at the place of the <i>protoconid</i>                                                        | 11.8  | 12.8                 | 8.9–12.8    | 10.5    |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length                               | 39.3  | 40.6                 | 33.8–40.6   | 37.6    |
| width at the place of the <i>hypoconid</i>                                                         | 15.2  | 16.0                 | 12.0–16.0   | 13.5    |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length                                | 50.7  | 50.8                 | 44.9–50.8   | 47.4    |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the width at the place of the <i>protoconid</i> | 128.8 | 125.0                | 118.5–140.6 | 126.7   |
| frontal part length on the buccal side                                                             | 18.0  | 20.3                 | 16.0–20.3   | 18.0    |
| back part length on the buccal side                                                                | 11.8  | 11.0                 | 9.0–12.1    | 9.8     |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side              | 65.6  | 54.2                 | 50.6–65.6   | 56.8    |
| width at the place of the <i>protoconid</i> in % of the front. part length on the buccal side      | 65.6  | 63.1                 | 53.3–65.6   | 59.8    |
| width at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the back part length on the buccal side         | 128.2 | 145.5                | 116.5–145.5 | 130.0   |
| <i>paraconid</i> length                                                                            | -     | 6.2                  | 5.0–6.6     | 5.7     |
| <i>paraconid</i> length in % of the tooth length                                                   | -     | 19.7                 | 17.5–22.5   | 19.7    |
| <i>metaconid</i> length                                                                            | 12.0  | 13.0                 | 9.4–13.0    | 11.3    |
| <i>metaconid</i> length in % of the tooth length                                                   | 40.0  | 41.3                 | 34.4–43.3   | 39.5    |
| <i>metaconid</i> length in % of the <i>paraconid</i> length                                        | -     | 209.7                | 168.4–230.0 | 198.6   |
| <i>paraconid</i> height                                                                            | 3.9   | 5.3                  | 3.9–7.7     | 6.2     |
| <i>paraconid</i> height in % of the tooth length                                                   | 13.0  | 16.8                 | 13.0–27.1   | 22.2    |
| max. <i>metaconid</i> height                                                                       | 6.8   | 6.0                  | 5.9–7.8     | 7.4     |
| max. <i>metaconid</i> height in % of the tooth length                                              | 22.7  | 19.1                 | 19.1–28.5   | 25.0    |

The average length of these molars was 29.5 mm, with observed range from 25.9 mm to 32.6 mm. The back part of the crowns was always broader than the front one, with exception of two opposite cases. The crown length on the buccal side was always larger than the crown length on the lingual side. Only in one case, the crown length on the lingual side was somewhat bigger.

### The third lower molars ( $M_3$ ) (see Tab. 18)

We had 18 molars of this type to disposition, of which three teeth were still situated *in situ* in the jaws. The crowns were damaged or broken off in most cases (14 teeth). The ratio between abraded and unabraded, or faintly abraded teeth was 1:1. The crowns had a cover of Mn-oxides on the surface in two cases.

The *paraconid* stuck out as distinct cusp at 6 teeth only. In three cases, this cusp was divided to two little cusps. Uniquely, the accessory cusps were situated either at the back (2 teeth) or in front of the *paraconid* (1 tooth). One molar had an accessory cusp between the *paraconid* and the *metaconid*, which was either indistinct (13 teeth), damaged (6 teeth) or abraded (4 teeth).

The *entoconid* was mostly drab (16 teeth), when merged with the back edge of the tooth. This cusp was typically developed, divided to two cusp, in one case only.

The cusps on the buccal side, the *protoconid* and the *hypoconid*, were mostly damaged (6–7 teeth) or abraded (11–12 teeth). The *hypoconid* was divided to two little cusps in one case and, at one molar, the accessory cusp laid near this cusp.

The middle face of the crowns was either morphologically distinct or it was abraded (9 teeth).

The entire roots were preserved in 5 cases only. They were mostly damaged on the surface.

The observed range of the third lower molar maximum length was from 21.0 mm to 31.8 mm, with average 26.9 mm. The average width in the front crown part is 18.0 mm, with observed range from 15.3 mm to 20.5 mm.

### The mandibles (see Tab. 19)

- No. 527: the part of the right mandible with the third lower molar and  $M_{1-2}$  alveoli.
- No. 530: the right mandible of the yellow to yellow-brown colour with C inf. without the crown and with the *processus muscularis* broken off.
- No. 633/1: the left mandible of white colour, with the front mandible part broken off, and with  $P_4$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  teeth and  $M_3$  alveoli.
- No. 650: the right mandible of the cave bear (?) with C,  $P_4$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  and with the *processus muscularis* broken off.
- No. 653: the damaged right mandible of grey-white colour with fragment of the C, with  $M_3$  and  $P_4$  and  $M_{1-2}$  alveoli.

### The skull

The skull (No. 648), glued together from fragments, with  $P^4$  dex. et sin. and with  $M^1$  dex. et sin. belonged to bear cub. The seams of this skull were more or less grown together.

### Discussion and conclusion

As for the species determination, we can observe at the teeth of the bears from the Okno cave a similar situation as at the material from the Tmavá skala cave

Tab. 16  
Measurements and counted indices of the bear  $M_2$  from the Okno cave

| the second lower molars                                                                 |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |       |       |
| sample                                                                                  | 515/2 | 515/5 | 516/2 | 516/4 | 516/5 |
| tooth length                                                                            | 28.1  | 32.6  | -     | 28.8  | 30.0  |
| width of the frontal part                                                               | 15.4  | -     | -     | 14.4  | 16.9  |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | 54.8  | -     | -     | 50.0  | 56.3  |
| width of the back part                                                                  | 16.9  | 18.9  | -     | 17.3  | 17.7  |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | 60.1  | 58.0  | -     | 60.1  | 59.0  |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | 109.7 | -     | -     | 120.1 | 104.7 |
| frontal part length on the lingual side                                                 | 14.6  | 15.7  | -     | 15.0  | 14.3  |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | 52.0  | 48.2  | -     | 52.1  | 47.7  |
| back part length on the lingual side                                                    | 12.3  | 14.3  | -     | 12.4  | 13.4  |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | 43.8  | 43.9  | -     | 43.1  | 44.7  |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | 84.3  | 91.1  | -     | 82.7  | 93.7  |
| frontal part length on the buccal side                                                  | 17.0  | 21.0  | -     | 17.0  | 19.2  |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | 60.5  | 64.4  | -     | 59.0  | 64.0  |
| back part length on the buccal side                                                     | 11.1  | 11.5  | -     | 11.8  | 10.3  |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | 39.5  | 35.3  | -     | 41.0  | 34.3  |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | 65.3  | 54.8  | -     | 69.4  | 53.7  |
| the second lower molars                                                                 |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |       |       |
| sample                                                                                  | 516/6 | 517/2 | 517/3 | 517/4 | 517/5 |
| tooth length                                                                            | 28.2  | -     | -     | -     | -     |
| width of the frontal part                                                               | 15.3  | -     | -     | -     | -     |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | 54.3  | -     | -     | -     | -     |
| width of the back part                                                                  | 15.8  | 19.8  | -     | 17.7  | -     |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | 56.0  | -     | -     | -     | -     |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | 103.3 | -     | -     | -     | -     |
| frontal part length on the lingual side                                                 | 14.3  | -     | -     | -     | -     |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | 50.7  | -     | -     | -     | -     |
| back part length on the lingual side                                                    | 12.3  | 13.0  | -     | -     | 12.5  |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | 43.6  | -     | -     | -     | -     |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | 86.0  | -     | -     | -     | -     |
| frontal part length on the buccal side                                                  | 17.0  | 20.0  | -     | -     | -     |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | 60.3  | -     | -     | -     | -     |
| back part length on the buccal side                                                     | 11.1  | 10.5  | -     | -     | 10.4  |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | 39.4  | -     | -     | -     | -     |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | 65.3  | -     | -     | -     | -     |
| the second lower molars                                                                 |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |       |       |
| sample                                                                                  | 519/1 | 519/4 | 528   | 594/4 | 595/1 |
| tooth length                                                                            | -     | 29.6  | 30.7  | -     | 29.2  |
| width of the frontal part                                                               | -     | 17.4  | 17.0  | -     | 13.6  |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | -     | 58.8  | 54    | -     | 53.4  |
| width of the back part                                                                  | 19.1  | 18.5  | 18.3  | 15.0  | 17.0  |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | -     | 62.5  | 59.6  | -     | 58.2  |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | -     | 106.3 | 107.7 | -     | 109.9 |
| frontal part length on the lingual side                                                 | -     | 14.9  | 14.8  | -     | 16.2  |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | -     | 50.3  | 48.2  | -     | 55.5  |
| back part length on the lingual side                                                    | 13.4  | 13.6  | 8.5   | 11.2  | 12.0  |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | -     | 46.0  | 27.7  | -     | 41.1  |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | -     | 91.3  | 57.4  | -     | 74.1  |
| frontal part length on the buccal side                                                  | -     | 17.0  | 16.6  | -     | 17.3  |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | -     | 57.4  | 54.1  | -     | 59.3  |
| back part length on the buccal side                                                     | 14.7  | 11.3  | 12.4  | 9.2   | 11.8  |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | -     | 38.9  | 40.4  | -     | 40.4  |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | -     | 67.7  | 74.7  | -     | 68.2  |

Tab. 16 — continuation

| the second lower molars                                                                 |       |       |       |            |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------------|---------|
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |            |         |
| sample                                                                                  | 595/2 | 595/3 | 595/4 | 595/5      | 598/5   |
| tooth length                                                                            | 28.4  | 31.2  | 28.3  | 27.6       | 31.7    |
| width of the frontal part                                                               | 17.2  | 17.5  | 16.0  | 15.7       | 18.0    |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | 60.6  | 56.1  | 56.5  | 56.9       | 56.8    |
| width of the back part                                                                  | 17.8  | 17.6  | 15.8  | 16.4       | -       |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | 62.7  | 56.4  | 55.8  | 59.4       | -       |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | 103.5 | 100.6 | 98.8  | 104.5      | -       |
| frontal part length on the lingual side                                                 | 15.0  | 15.0  | 15.0  | 13.0       | 16.4    |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | 52.8  | 48.1  | 53.0  | 47.1       | 51.7    |
| back part length on the lingual side                                                    | 10.5  | 15.7  | 10.7  | 13.8       | 13.6    |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | 37.0  | 50.3  | 37.8  | 50.0       | 42.9    |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | 70.0  | 104.7 | 71.3  | 106.2      | 82.9    |
| frontal part length on the buccal side                                                  | 16.8  | 19.8  | 16.2  | 17.0       | 19.6    |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | 59.1  | 63.5  | 57.2  | 61.6       | 61.8    |
| back part length on the buccal side                                                     | 10.7  | 11.1  | 9.8   | 10.3       | 11.0    |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | 37.7  | 35.6  | 34.6  | 37.3       | 34.7    |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | 63.7  | 56.1  | 60.5  | 60.6       | 56.1    |
| the second lower molars                                                                 |       |       |       |            |         |
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |            |         |
| sample                                                                                  | 599/8 | 632/4 | 633/1 | 649/1      | 649/5   |
| tooth length                                                                            | 28.2  | 29.2  | 25.9  | 32.6       | -       |
| width of the frontal part                                                               | 17.6  | 17.0  | 15.4  | -          | -       |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | 62.4  | 58.2  | 59.5  | -          | -       |
| width of the back part                                                                  | 16.0  | 17.2  | 16.0  | -          | 18.2    |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | 56.7  | 58.9  | 61.8  | -          | -       |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | 90.9  | 101.2 | 103.9 | -          | -       |
| frontal part length on the lingual side                                                 | 16.4  | 15.0  | 12.8  | 17.0       | -       |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | 58.2  | 51.4  | 49.4  | 52.1       | -       |
| back part length on the lingual side                                                    | 10.0  | 10.8  | 11.0  | 14.0       | -       |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | 35.5  | 37.0  | 42.5  | 42.9       | -       |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | 61.0  | 72.0  | 85.9  | 82.4       | -       |
| frontal part length on the buccal side                                                  | 16.2  | 17.8  | 13.3  | 19.5       | -       |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | 57.5  | 61.0  | 51.4  | 59.8       | -       |
| back part length on the buccal side                                                     | 11.4  | 10.8  | 10.0  | -          | 14.7    |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | 40.4  | 37.0  | 38.6  | -          | -       |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | 70.4  | 60.7  | 75.2  | -          | -       |
| the second lower molars                                                                 |       |       |       |            |         |
| Ursus sp., Okno cave                                                                    |       |       |       |            |         |
| sample                                                                                  | 650   | 665/7 | “665” | o. r.      | average |
| tooth length                                                                            | 30.5  | -     | 30.0  | 25.9–32.6  | 29.5    |
| width of the frontal part                                                               | 19.5  | -     | 16.9  | 14.4–19.5  | 16.6    |
| width of the frontal part in % of the tooth length                                      | 63.9  | -     | 56.3  | 50.0–63.9  | 57.1    |
| width of the back part                                                                  | 21.2  | 18.5  | 17.6  | 15.0–21.2  | 17.6    |
| width of the back part in % of the tooth length                                         | 69.5  | -     | 58.7  | 55.8–69.5  | 59.6    |
| width of the back part in % of the width of the frontal part                            | 108.7 | -     | 104.1 | 90.9–120.1 | 104.8   |
| frontal part length on the lingual side                                                 | 16.7  | -     | 16.0  | 12.8–17.0  | 15.2    |
| frontal part length on the lingual side in % of the tooth length                        | 54.8  | -     | 53.3  | 47.1–58.2  | 51.4    |
| back part length on the lingual side                                                    | 11.6  | 13.4  | 12.7  | 8.5–15.7   | 12.5    |
| back part length on the lingual side in % of the tooth length                           | 38.0  | -     | 42.3  | 27.7–50.3  | 41.6    |
| back part length on the lingual side in % of the front. part length on the lingual side | 69.5  | -     | 79.4  | 57.4–106.2 | 81.4    |
| frontal part length on the buccal side                                                  | 18.6  | -     | 18.2  | 13.3–21.0  | 17.6    |
| frontal part length on the buccal side in % of the tooth length                         | 61.0  | -     | 60.7  | 51.4–64.4  | 59.7    |
| back part length on the buccal side                                                     | 11.8  | 12.3  | 11.6  | 9.2–14.7   | 11.3    |
| back part length on the buccal side in % of the tooth length                            | 38.7  | -     | 38.7  | 34.3–41.0  | 37.9    |
| back part length on the buccal side in % of the front. part length on the buccal side   | 63.4  | -     | 63.7  | 52.5–75.2  | 63.3    |

Tab. 17  
Height measurements of the bear  $M_2$  from the Okno cave

| the second lower molars                                                         |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ursus sp., Okno cave                                                            |       |       |       |       |       |
| samples                                                                         | 515/2 | 515/5 | 516/2 | 516/4 | 516/5 |
| tooth length                                                                    | 28.1  | 32.6  | -     | 28.8  | 30.0  |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | 8.9   | -     | 9.0   | 7.1   | 10.9  |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | 31.7  | -     | -     | 24.6  | 36.3  |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | 8.9   | 5.6   | -     | 8.0   | 9.6   |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | 31.7  | 17.2  | -     | 27.7  | 32.0  |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | 10.0  | -     | -     | 7.4   | 10.5  |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | 35.6  | -     | -     | 25.7  | 35.0  |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 7.9   | 5.4   | -     | 7.2   | 9.0   |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | 28.1  | 16.6  | -     | 25.0  | 30.0  |
| the second lower molars                                                         |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                            |       |       |       |       |       |
| samples                                                                         | 516/6 | 517/2 | 517/3 | 517/4 | 517/5 |
| tooth length                                                                    | 28.2  | -     | -     | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | 8.9   | 7.0   | -     | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | 31.6  | -     | -     | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | 8.5   | -     | -     | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | 30.1  | -     | -     | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | 9.0   | 6.3   | -     | 4.8   | -     |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | 31.9  | 20.3  | -     | -     | -     |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 7.8   | 6.7   | -     | 6.0   | 7.6   |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | 27.7  | 21.6  | -     | -     | -     |
| the second lower molars                                                         |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                            |       |       |       |       |       |
| samples                                                                         | 519/1 | 519/4 | 528   | 594/4 | 595/1 |
| tooth length                                                                    | -     | 29.6  | 30.7  | -     | 29.2  |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | -     | 9.7   | 10.8  | -     | 11.5  |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | -     | 32.7  | 35.2  | -     | 39.4  |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | -     | 8.8   | 8.4   | -     | 9.9   |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | -     | 29.7  | 27.4  | -     | 33.9  |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | -     | 9.4   | 10.9  | 9.2   | 11.0  |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | -     | 31.8  | 35.5  | -     | 37.7  |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 10.0  | 7.5   | 9.1   | 7.4   | 8.9   |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | -     | 25.3  | 29.6  | -     | 30.5  |
| the second lower molars                                                         |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                            |       |       |       |       |       |
| samples                                                                         | 595/2 | 595/3 | 595/4 | 595/5 | 598/5 |
| tooth length                                                                    | 28.4  | 31.2  | 28.3  | 27.6  | 31.7  |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | 6.0   | 9.2   | 8.0   | 10.0  | 9.0   |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | 21.1  | 29.5  | 28.3  | 36.2  | 28.4  |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | 5.8   | 8.3   | 8.0   | 8.9   | 8.0   |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | 20.4  | 26.6  | 28.3  | 32.3  | 25.2  |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | 4.9   | 5.6   | 8.6   | 10.3  | 9.0   |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | 17.2  | 18.0  | 30.4  | 37.3  | 28.4  |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 5.7   | 8.0   | 7.7   | 8.5   | 8.6   |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | 20.1  | 25.6  | 27.2  | 30.8  | 27.1  |
| the second lower molars                                                         |       |       |       |       |       |
| Ursus sp., Okno cave                                                            |       |       |       |       |       |
| samples                                                                         | 599/8 | 632/4 | 633/1 | 649/1 | 649/5 |
| tooth length                                                                    | 28.2  | 29.2  | 25.9  | 32.6  | -     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | 9.0   | 9.6   | 9.0   | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | 31.9  | 32.9  | 34.8  | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | 8.0   | 8.8   | 9.0   | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | 28.4  | 30.1  | 34.8  | -     | -     |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | 6.3   | 10.0  | 11.5  | -     | 4.5   |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | 22.3  | 34.2  | 44.4  | -     | -     |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 7.7   | 8.0   | 7.5   | -     | 5.7   |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | 27.3  | 27.4  | 29.0  | -     | -     |

Tab. 17 — continuation

| the second lower molars                                                         |      | Ursus sp., Okno cave |       |           |         |
|---------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------|-------|-----------|---------|
| samples                                                                         | 650  | 665/7                | “665” | o. r.     | average |
| tooth length                                                                    | 30.5 | -                    | 30.0  | 25.9–32.6 | 29.5    |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i>                              | 8.0  | -                    | 10.4  | 6.0–11.5  | 9.1     |
| crown height at the place of the <i>protoconid</i> in % of the tooth length     | 26.2 | -                    | 34.7  | 21.1–39.4 | 31.5    |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i>                               | 8.6  | -                    | 9.5   | 5.6–9.9   | 8.4     |
| crown height at the place of the <i>metaconid</i> in % of the tooth length      | 28.2 | -                    | 31.7  | 17.2–34.8 | 28.7    |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i>                               | 8.3  | 6.8                  | 11.2  | 4.5–11.5  | 8.4     |
| crown height at the place of the <i>hypoconid</i> in % of the tooth length      | 27.2 | -                    | 37.3  | 17.2–44.4 | 30.6    |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i>                          | 5.6  | -                    | 8.9   | 5.4–10.0  | 7.6     |
| max. crown height at the place of the <i>entoconid</i> in % of the tooth length | 18.4 | -                    | 29.7  | 16.6–30.8 | 26.2    |

Tab. 18  
Measurements and counted indices of the bear M<sub>3</sub> from the Okno cave

| the third lower molars                                                     |       | Ursus sp., Okno cave |       |      |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|------|-------|
| samples                                                                    | 517/6 | 519/5                | 520/1 | 527  | 594/1 |
| tooth length                                                               | 31.8  | 27.0                 | 27.6  | 25.8 | 21.0  |
| width in the frontal part                                                  | -     | 19.3                 | -     | 18.6 | 15.3  |
| width in the frontal part in % of the tooth length                         | -     | 71.5                 | -     | 72.1 | 72.9  |
| width at the back part                                                     | 18.3  | 17.2                 | -     | 17.8 | 12.0  |
| width at the back part in % of the tooth length                            | 57.6  | 63.7                 | -     | 69.0 | 57.1  |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i>                          | -     | -                    | -     | 6.0  | 6.0   |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i> in % of the tooth length | -     | -                    | -     | 23.3 | 28.6  |

| the third lower molars                                                     |       | Ursus sp., Okno cave |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|
| samples                                                                    | 594/2 | 594/3                | 599/4 | 599/7 | 649/4 |
| tooth length                                                               | 21.9  | 26.1                 | 30.4  | 25.4  | -     |
| width in the frontal part                                                  | 15.8  | 16.7                 | 20.5  | 17.6  | -     |
| width in the frontal part in % of the tooth length                         | 72.2  | 64.0                 | 67.4  | 69.3  | -     |
| width at the back part                                                     | 12.6  | 15.0                 | 19.2  | 15.0  | 20.5  |
| width at the back part in % of the tooth length                            | 57.5  | 57.5                 | 63.2  | 59.1  | -     |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i>                          | 6.4   | 8.0                  | 8.4   | 6.4   | -     |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i> in % of the tooth length | 29.2  | 30.7                 | 27.6  | 25.2  | -     |

| the third lower molars                                                     |      | Ursus sp., Okno cave |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------|------|----------------------|-------|-------|-------|
| samples                                                                    | 650  | 653                  | 665/2 | 665/4 | 665/6 |
| tooth length                                                               | 26.3 | 28.0                 | 30.0  | 28.0  | 25.5  |
| width in the frontal part                                                  | 19.6 | 19.3                 | -     | 17.6  | -     |
| width in the frontal part in % of the tooth length                         | 74.5 | 68.9                 | -     | 62.9  | -     |
| width at the back part                                                     | 19.4 | 17.4                 | 18.0  | 17.0  | 17.4  |
| width at the back part in % of the tooth length                            | 73.8 | 62.1                 | 60.0  | 60.7  | 68.2  |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i>                          | 7.4  | 8.0                  | -     | 5.7   | -     |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i> in % of the tooth length | 28.1 | 28.6                 | -     | 20.4  | -     |

| the third lower molars                                                     |       | Ursus sp., Okno cave |       |           |         |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------|-------|-----------|---------|
| samples                                                                    | 665/8 | 668/4                | 668/5 | o. r.     | average |
| tooth length                                                               | 25.7  | -                    | 30.5  | 21.0–31.8 | 26.9    |
| width in the frontal part                                                  | -     | -                    | -     | 15.3–20.5 | 18.0    |
| width in the frontal part in % of the tooth length                         | -     | -                    | -     | 62.9–74.5 | 69.6    |
| width at the back part                                                     | -     | -                    | 17.0  | 12.0–20.5 | 16.9    |
| width at the back part in % of the tooth length                            | -     | -                    | 55.7  | 55.7–73.8 | 61.8    |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i>                          | -     | -                    | 6.8   | 5.7–8.4   | 6.9     |
| crown height at the place of the <i>paraconid</i> in % of the tooth length | -     | -                    | 22.3  | 20.4–30.7 | 26.4    |



Tab. 19  
Measurements and counted indices of the bear mandibles from the Okno cave

| mandibles                                                   | Ursus sp., Okno cave |           |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------|----------------------|-----------|-------|-------|-------|
| sample                                                      | 527                  | 530       | 633/1 | 650   | 653   |
| mandible length                                             | -                    | 329.7     | -     | 342.8 | -     |
| height of the C inf.                                        | -                    | -         | -     | 69.0  | -     |
| length of the P4 inf. - M3 inf.                             | 97.9 (a)             | 105.5 (a) | -     | 109.3 | 103.2 |
| length of the P4 inf. - M3 inf. in % of the mandible length | -                    | 32.0      | -     | 31.9  | -     |
| length of the C inf. - M3 inf.                              | -                    | 190.6 (a) | -     | 205.0 | -     |
| length of the C inf. - M3 inf. in % of the mandible length  | -                    | 57.8      | -     | 59.8  | -     |
| max. height of the mandible                                 | -                    | -         | 83.2  | -     | -     |

(see Sabol, 1998). The teeth of bears from the Okno cave show a wide variability, carrying the features of *spelaeus* and *arctos*, which are shown as in the crown morphology (width of the M<sup>1</sup> front part, *entoconid* construction of the M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub>, ...) as in the metric point of view, when the minimum measurements of some teeth do not amount to lower levels of the observed ranges of the cave bear teeth and the maximum measurements of other teeth are exceeding the observed ranges of the *Ursus arctos* teeth.

The teeth measurements from the Okno cave correspond to those from Švédův stůl (especially R/W – W<sub>2</sub>; Musil, 1962) and Pod hradem (especially W<sub>1-2</sub>; Musil, 1965) localities in Moravia, as well as from the Tmavá skala cave (see Tab. 20). They differ from the teeth measurements from Alpine and Balkan localities. The certain metric similarity with the findings of species *Ursus deningeri* Reichenau is probably evoked by the presence of the *arctos* features.

In contradiction to the teeth, the mandibles show features of *spelaeus* from the metric and morphologic points of view. However, the reduction of the P<sub>1</sub> to P<sub>3</sub> was observed at some mandibles of the subspecies *Ursus arctos priscus* Goldfuss from Předmostí locality, (Musil, 1964). This feature, typical for cave bears, was probably evoked by the same environment.

On the basis of this knowledge, we can make conclusions about the species determination of this studied fossil material. The bear individuals from the Okno cave have the ratio between juvenile and adult individuals on the one hand and senior individuals on the other hand, approximately 3:1, what was determined on the basis of the degree of teeth crowns abrasion. The mentioned sample of bear paleopopulation shows as the *Ursus spelaeus* features as the *Ursus arctos priscus* ones. However, this paleopopulation stands more closely to the subspecies *Ursus arctos priscus* Goldfuss. This disunion of the species determination can be caused by the fact that the fossil material was studied as the whole. The presence of both above mentioned bear taxa in the Okno cave is not excluded. For the present, the fossil bear remains from the Okno cave are denominated as *Ursus sp.* only. Due to the above mentioned features these fossil remains were dated to period after the stadial W<sub>2</sub>.

**Acknowledgements.** The author thanks to Pavol Karč from the Liptov Museum in Ružomberok for the extend of the fossil bear remains from the Okno cave to the study and Mrs. Matláková for the drawing of the pictures.

### References

- Berta, A., 1988: Quaternary Evolution and Biogeography of the Large South American Canidae (Mammalia: Carnivora). *Univ. California, vol. 132, Los Angeles, 150.*
- Dub, O. et al., (Ed.) 1977–1982: Encyklopédia Slovenska I.–VI. *Veda, Bratislava, 3984.*
- Erdbrink, D. P., 1953: A Review of Fossil and Recent Bears of the Old World I.–II. *Min. Geol. Inst. Rijks Univ. Utrecht, Deventer, 598.*
- Feriancová-Masárová, Z. & Hanák, V., 1965: *Štávoce Slovenska IV. - Cicavce. Slov. Akad. Vied, Bratislava, 336.*
- Heller, F., 1955: Ein kleinerer Bär (*Ursus sackdillingensis* n. sp.) in der cromerischen Fauna der Sackdillinger-Höhle (Oberpfalz). *Neu. Jb. Mineral. Geol. Paläont., Abh., 12, 520–530.*
- Janáček, P. & Schmidt, Z., 1965: Medvedia jaskyňa v Stratskej hornatine (Slovenský raj). *Slov. Kras, 5, Obzor, Martin, 10–36.*
- Kučera, B., Hromas, J. & Škřivánek, F., 1981: Jeskyně a propasti v Československu. *Academia, Praha, 252.*
- Malez, M., 1987: Pleistocenski sisavci (Mammalia) iz spilje Durkotine (Hercegovina, Jugoslavija). *Rad Jug. Akad. Znan. Umjetn. (Zagreb), 431, 93–130.*
- Musil, R., 1957: Osteologické nálezy ze štěrkovny pod Stránskou skálou, část 1. *Anthropozoikum VI., ČSAV, Praha, 193–282.*
- Musil, R., 1959: Jeskynní medvěd z jeskyně Barové. *Čas. Morav. Mus. – Acta Mus. Morav., Sci. natur., XLIV., Brno, 89–111.*
- Musil, R., 1960: Paläontologische Funde in Sedimenten der Letzten Zwischenzeit. *Čas. Morav. Mus. – Acta Mus. Morav., XLIV., Brno, 99–136.*
- Musil, R., 1962: Die Höhle "Švédův stůl", ein typischer Höhlenhyänenhorst. Die Erforschung der Höhle Švédův stůl 1953–1955. *Stud. Mus. Morav. – Anthropos, Brno, 13, 97–260.*
- Musil, R., 1964: Die Braunbären aus dem Ende des letzten Glazials. *Čas. Morav. Mus. – Acta Mus. Morav., Vědy přirodní – Sci. natural., XLIX., Brno, 83–102.*
- Musil, R., 1965: Die Bärenhöhle Pod hradem. Die Entwicklung der Höhlenbären im letzten Glazial. *Anthropos, Brno, 18, 7–92.*
- Musil, R., 1972: Die Bären der Stránská skala, Stránská skala I., 1910–1945. *Stud. Mus. Morav. – Anthropos, Brno, 20, 107–111.*
- Musil, R., 1991: Die Bären von Bilzingsleben. *Bilzingsleben IV., Berlin, 83–102.*
- Paunović, M., 1987: Studie der Vorderzähne des *Ursus spelaeus* Rosenm. et Reinroth aus der Höhle Velika Pecina, NW Kroatien. *Rad Jug. Akad. Znan. Umjetn. (Zagreb), 431, 31–52.*
- Sabol, M., 1998: Jaskynný medvěd (*Ursus spelaeus* Rosenmüller et Heintz) z jaskyne Tmavá skala. *Mineralia Slov., 30, 4, 285–308.*
- Sládek, J., 1991: Krianiometriske Charakteristika der westkarpatischer Population des Braunbären (*Ursus arctos*) und Hinweise zu ihrer subspezifischen Stellung. *Folia Zool. (Praha), 40, 3, 215–229.*

Tab. 20  
The comparison of some measurements of the fossil bear teeth from the Okno cave with measurements adduced by the other authors

| fossil remains of the bears |                                          | Švédův stůl (Musil, 1962)<br><i>Ursus spelaeus</i>    |         |                          |         | Pod hradem (Musil, 1965)<br><i>Ursus spelaeus</i> |         |         |         |
|-----------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------|--------------------------|---------|---------------------------------------------------|---------|---------|---------|
|                             |                                          | R/W + W1-2                                            |         | W2                       |         | W2 - W3                                           | W1-2    | W1      |         |
|                             |                                          |                                                       |         |                          |         | I.                                                | II.     | III.    | IV.     |
|                             |                                          | o. r.                                                 | average | o. r.                    | average | average                                           | average | average | average |
| fourth upper premolars      | max. length                              | 19.3–22.0                                             | 20.6    | 19.6–23.4                | 20.9    | 19.8                                              | 20.8    | 20.7    | -       |
|                             | max. width                               | 13.1–15.5                                             | 14      | 13.0–16.2                | 14.5    | 14.5                                              | 14.4    | 14.8    | -       |
| first upper molars          | max. length                              | 27.3–31.0                                             | 29.2    | 26.1–32.0                | 29.1    | 29.2                                              | 29      | 27.8    | -       |
|                             | width of the frontal part                | 17.6–21.6                                             | 19.7    | 18.1–21.3                | 19.5    | 20.3                                              | 19.6    | 18.6    | -       |
| second upper molars         | max. length                              | 41.6–51.7                                             | 46.1    | 43.2–49.6                | 46.4    | 44.4                                              | 45.7    | 44.8    | -       |
|                             | width at the place of the <i>paracon</i> | 21.9–25.4                                             | 23.1    | 21.1–26.0                | 22.5    | 22.4                                              | 23.3    | 22.5    | -       |
| fourth lower premolars      | max. length                              | -                                                     | -       | 15.2–17.3                | 15.7    | 15                                                | 15.8    | 16.1    | 15.7    |
|                             | max. width                               | -                                                     | -       | 9.3–11.7                 | 10.7    | 10.6                                              | 10.8    | 10.7    | 10.2    |
| first lower molars          | max. length                              | 29.1–32.6                                             | 31.1    | 28.8–33.1                | 31.1    | 30                                                | 30.7    | 30.7    | 29.4    |
|                             | talonid length                           | 13.3–16.1                                             | 14      | 13.9–15.9                | 14.8    | 14.2                                              | 14.6    | 14.9    | 14.2    |
| second lower molars         | max. length                              | 30.5–35.1                                             | 32      | 28.3–33.9                | 31.1    | 31                                                | 31.5    | 31.2    | 29.9    |
|                             | width of the back part                   | 17.5–21.2                                             | 18.9    | 17.5–21.7                | 19      | 18.3                                              | 18.5    | 18.5    | 18.4    |
| third lower molars          | max. length                              | 24.5–32.1                                             | 28.1    | 25.4–31.9                | 28      | 26.7                                              | 28.1    | 27.7    | 27.2    |
|                             | max. width                               | 17.1–23.1                                             | 19.7    | 18.5–22.7                | 20.4    | 18.9                                              | 19.8    | 20      | 19.1    |
| fossil remains of the bears |                                          | Tmavá skala<br>(Sabol, 1998)<br><i>Ursus spelaeus</i> |         | Okno<br><i>Ursus sp.</i> |         |                                                   |         |         |         |
|                             |                                          | o. r.                                                 | average | o. r.                    | average |                                                   |         |         |         |
| fourth upper premolars      | max. length                              | 18.2–22.6                                             | 20.2    | 17.4–20.8                | 19.4    |                                                   |         |         |         |
|                             | max. width                               | 11.8–16.0                                             | 13.8    | 11.6–15.0                | 13.9    |                                                   |         |         |         |
| first upper molars          | max. length                              | 25.4–33.9                                             | 29.1    | 23.5–28.8                | 26.7    |                                                   |         |         |         |
|                             | width of the frontal part                | 16.4–20.9                                             | 18.8    | 14.8–19.3                | 17.6    |                                                   |         |         |         |
| second upper molars         | max. length                              | 41.0–49.8                                             | 45.3    | 42.2–46.7                | 44.1    |                                                   |         |         |         |
|                             | width at the place of the <i>paracon</i> | 18.6–24.6                                             | 21.6    | 18.7–22.0                | 20.9    |                                                   |         |         |         |
| fourth lower premolars      | max. length                              | 14.1–17.4                                             | 15.9    | 14.3–19.4                | 15.9    |                                                   |         |         |         |
|                             | max. width                               | 8.4–11.2                                              | 9.7     | 8.0–11.0                 | 9.4     |                                                   |         |         |         |
| first lower molars          | max. length                              | 27.7–33.5                                             | 30.8    | 26.6–31.5                | 28.5    |                                                   |         |         |         |
|                             | talonid length                           | 10.5–16.1                                             | 13.5    | 11.0–13.0                | 11.9    |                                                   |         |         |         |
| second lower molars         | max. length                              | 28.0–34.2                                             | 30.9    | 25.9–32.6                | 29.5    |                                                   |         |         |         |
|                             | width of the back part                   | 14.7–20.8                                             | 18      | 15.0–21.2                | 17.6    |                                                   |         |         |         |
| third lower molars          | max. length                              | 19.8–32.8                                             | 26.7    | 21.0–31.8                | 26.9    |                                                   |         |         |         |
|                             | max. width                               | 16.0–21.7                                             | 18.6    | 15.3–20.5                | 18      |                                                   |         |         |         |

## Fosílnne medvede z jaskyne Okno

Jaskyňa Okno, súčasť demänovského jaskynného systému (obr. 1 a 2), sa nachádza v Demänovskej doline na severnom úpätí Nízkych Tatier (okres Liptovský Mikuláš). Vchod do nej leží v nadmorskej výške 915 m. 930 m dlhú inaktívnu fluviokrasovú jaskyňu vyplňajú hruboštrkovité náplavy s bohatým fosílnym materiálom.

Študovaný materiál z tejto jaskyne je v depozite Liptovského múzea v Ružomberku. Okolnosti jeho nálezu nie sú známe, ale vie sa, že fosílnne zvyšky medvedov pochádzajú zo starších zberov. Z metrickej a morfologickej stránky sa preštudovalo 171 zubov, päť sánok a jedna lebka juvenilného jedinca. Metricky sa materiál porovnával s nálezmi z iných lokalít na Slovensku, Morave, v alpskej oblasti a na Balkáne, a to bez ohľadu na vek lokalít a druhové určenie fosílií.

Pri medvedích zuboch z jaskyne Okno je podobná situácia ako pri materiáli z jaskyne Tmavá skala. Zuby vykazujú širokú variabilitu, majú speleoidné aj arktoidné znaky, prejavujúce sa v morfológii ich koruniek aj v rozmeroch. Z metric-

kej stránky sa zuby podobajú najmä nálezom z lokality Švédův stůl a Pod hradem na Morave, ako aj z jaskyne Tmavá skala v Malých Karpatoch, ale odlišujú sa od nálezov z alpských a balkánskych lokalít. Na rozdiel od zubov majú sánky speleoidné znaky, a to z metrického aj morfologického hľadiska, čo platí aj o fosílnom poddruhu medveda hnedého (*Ursus arctos priscus*).

Záverom možno konštatovať, že v paleopopulácii medvedov z jaskyne Okno, v ktorej prevládajú juvenilné a adultné jedince nad senilnými v pomere 3:1, sa prejavujú znaky medveda *Ursus spelaeus* aj *Ursus arctos priscus* a že táto paleopopulácia má bližšie k poddruhu *Ursus arctos priscus* Goldfuss. Nejednotné určenie druhu môže byť aj dôsledkom toho, že sa fosílny materiál skúmal ako celok, a nie nedá sa vylúčiť ani prítomnosť obidvoch spomenutých taxónov medvedov. Nateraz sa fosílnne zvyšky medvedov z jaskyne Okno označujú ako *Ursus sp.* Podľa opísaných znakov možno stanoviť ich vek na obdobie po štádiáli W<sub>2</sub>.

## Dajka mezozoického alkalického lamprofýru z veľkolomu Polom pri Žiline (Malá Fatra, Západné Karpaty)

JÁN SPIŠIAK

Geologický ústav SAV, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica

(Doručené 1. 12. 1998, revidovaná verzia doručená 5. 1. 1999)

### Mesozoic alkali lamprophyres dyke from Polom quarry near Žilina (Malá Fatra Mts., Western Carpathians)

In the Malá Fatra Mts., in the Polom quarry near Žilina, there occurs a basic dyke in the Triassic dolomites of the Križna nappe. The dyke was altered to a high degree and has a cataclastic texture. Fresh rock types are massive (only rarely they also contain amygdalites, and/or carbonate xenoliths) with porphyric texture and holocrystalline matrix. Porphyric phenocrysts are made of clinopyroxenes and amphiboles of short-column through spicular shapes. As for composition clinopyroxenes correspond to clinopyroxenes from alkali basaltic rocks and the amphiboles to kaersutite. On the basis of chemical composition the rock corresponds to alkali lamprophyres.

**Key words:** alkali lamprophyre, petrology, geochemistry, Mesozoic, Malá Fatra Mts.

### Úvod

V centrálnych a vonkajších Západných Karpatoch vystupujú v niekoľkých mezozoických tektonických jednotkách (silezikum, tatrikum, križňanský a chočský príkrov) alkalické vulkanické horniny rozličného typu prevažne kriedového veku. V centrálnych Západných Karpatoch sa alkalický vulkanizmus viaže hlavne na tatrické (obalové) jednotky a križňanský príkrov. Produktmi vulkanickej činnosti v kriede centrálnych Západných Karpát sú slabo diferencované horniny typu bázaltov/bazanitov, prípadne ich vulkanoklastiká. Napriek tomu, že tieto horniny nemajú veľký plošný rozsah, pri definovaní geotektonických podmienok v období ich vzniku (cca 100 mil. rokov) majú kľúčový význam. V križňanskom príkrove v oblasti Malej Fatry sú známe telesá vulkanitov v rôznych pozíciách (Varín, Stráňavská dolina, Polom). Telesá v neokóme pri Varíne a v Stráňavskej doline podrobne spracoval Andrusov a Kuthan (1944), Zorkovský (1956) a Hovorka a Spišiak (1988). Vzorky z bázekej dajky na Polome boli väčšinou silne alterované, a preto na mineralogické a geochemické štúdium nevhodné. Pred dvomi rokmi sme urobili nové, terénne štúdium tohto výskytu a podarilo sa nám získať čerstvé vzorky. Výsledky ich štúdiá sú predmetom tejto práce. Vzhľadom na geologické vystupovanie (žilný dajkovitý tvar) sme použili názvoslovie pre žilné horniny – lamprofýr.

### Geologická pozícia

Z križňanského príkrovu Malej Fatry je známych niekoľko prejavov mezozoického vulkanizmu, ktoré sa od

seba odlišujú geologickou pozíciou, prípadne tvarom a diferenciáciou vulkanických telies.

Ide o nasledujúce:

1. V neokóme na JV od Varína sú známe vulkanoklastické horniny v podobe silne alterovaných hyaloklastitov; s hyaloklastitmi priestorovo aj geneticky úzko asociujú prejavy hematitového zrudnenia.

2. Zo severného svahu Hobilíka v Stráňavskej doline je známe pomerne veľké teleso izometrického tvaru s priemerom niekoľko desiatok metrov. Okrem masívnych typov sa tu vyskytujú aj mandľovce, najmä na okrajoch telesa.

3. Bázecká dajka vo veľkolome Polom.

Bázecká dajka vo veľkolome Polom bola zachytená na II. etáži (úroveň 702 m n. m.) a po ťažbe a rekultivácii je v súčasnosti takmer neprístupná. V odkrytom úseku bola hrubá okolo 1,2 m. Kontaktné účinky na okolité telesá tmavého stredotriasového gutensteinského vápenca boli veľmi slabé, resp. sa nespozorovali. V dajke blízko kontaktu sa zistili drobné mandle, resp. xenolity karbonatických hornín. Dajka má charakter komínovej brekie a pomerne často ju spolu s okolitými horninami ovplyvňujú tektonické procesy. Jej geologická pozícia je identická s pozíciou telesa na severnom svahu Hobilíka, čiže preniká vápencovým komplexom stredného triasu (Andrusov a Kuthan, 1944), a teda je mladšia ako stredotriasová. Neďaleký výskyt hyaloklastitov pri Varíne zaraďuje väčšina autorov (Andrusov, 1953; Zorkovský, 1956; Maheľ et al., 1967) do spodnej kriedy – nekómu križňanského príkrovu. Ak sa predpokladá genetická a časová súvislosť medzi týmito horninami, potom bola vulkanická činnosť mladšia ako neokómová. čo korešponduje s vekovým zaradením ostatných výskytov mezozoických vulkanitov

Tab. 1  
Vybrané analýzy klinopyroxénov  
Selected analyses of clinopyroxenes

| Č. anal.                              | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 8      | 9      | 10     | 11     | 1      | 2     | 3      | 4     | 7     | 8      |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Krúžok                                | kr. 1  |        |        |        |        |        |        |        |        | kr. 2  |       |        |       |       |        |
| Značka                                | 4      | 5      | 5      | 4      | 5      | 2      | 1      | 2      | 1      | 1      | 2     | 2      | 1     | 3     | 3      |
| SiO <sub>2</sub>                      | 50,29  | 46,84  | 43,85  | 50,51  | 43,15  | 51,48  | 46,40  | 51,90  | 46,89  | 46,32  | 51,29 | 51,06  | 46,83 | 46,99 | 47,89  |
| TiO <sub>2</sub>                      | 2,04   | 3,25   | 4,36   | 2,05   | 4,69   | 1,77   | 3,35   | 1,65   | 3,31   | 3,45   | 1,63  | 1,78   | 3,16  | 3,35  | 2,82   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 5,00   | 8,17   | 10,80  | 5,04   | 11,07  | 4,54   | 8,19   | 4,27   | 8,05   | 7,87   | 3,99  | 4,29   | 7,74  | 7,49  | 6,96   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,04   | 0,21   | 0,15  | 0,14   | 0,26  | 0,33  | 0,58   |
| FeO <sup>+</sup>                      | 6,10   | 6,36   | 8,07   | 5,39   | 7,97   | 5,98   | 6,87   | 5,44   | 7,08   | 7,14   | 5,01  | 5,66   | 6,46  | 6,31  | 6,23   |
| MnO                                   | 0,06   | 0,02   | 0,08   | 0,07   | 0,11   | 0,12   | 0,07   | 0,06   | 0,10   | 0,05   | 0,00  | 0,06   | 0,00  | 0,08  | 0,08   |
| MgO                                   | 13,59  | 12,28  | 10,82  | 13,97  | 10,28  | 14,33  | 12,13  | 14,32  | 12,01  | 12,11  | 14,35 | 14,24  | 12,04 | 12,39 | 12,84  |
| CaO                                   | 22,69  | 23,15  | 22,63  | 22,51  | 22,44  | 23,15  | 23,03  | 23,13  | 22,12  | 22,96  | 22,76 | 23,34  | 22,18 | 22,60 | 22,56  |
| Na <sub>2</sub> O                     | 0,31   | 0,43   | 0,54   | 0,53   | 0,60   | 0,36   | 0,50   | 0,39   | 0,41   | 0,48   | 0,38  | 0,30   | 0,49  | 0,42  | 0,39   |
| K <sub>2</sub> O                      | 0,00   | 0,00   | 0,01   | 0,04   | 0,00   | 0,00   | 0,05   | 0,02   | 0,00   | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,00  | 0,01  | 0,00   |
| Suma                                  | 100,09 | 100,51 | 101,15 | 100,10 | 100,33 | 101,73 | 100,60 | 101,16 | 100,01 | 100,59 | 99,55 | 100,86 | 99,15 | 99,95 | 100,34 |
| Vzorec – prepočet na 6 O <sub>2</sub> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |        |       |       |        |
| Si <sup>IV</sup>                      | 1,86   | 1,74   | 1,63   | 1,86   | 1,62   | 1,87   | 1,72   | 1,89   | 1,75   | 1,72   | 1,89  | 1,87   | 1,76  | 1,75  | 1,77   |
| Al <sup>IV</sup>                      | 0,14   | 0,26   | 0,37   | 0,14   | 0,38   | 0,13   | 0,28   | 0,11   | 0,25   | 0,28   | 0,11  | 0,13   | 0,24  | 0,25  | 0,23   |
| Al <sup>VI</sup>                      | 0,07   | 0,09   | 0,11   | 0,08   | 0,11   | 0,06   | 0,08   | 0,07   | 0,10   | 0,07   | 0,07  | 0,05   | 0,10  | 0,08  | 0,08   |
| Ti                                    | 0,06   | 0,09   | 0,12   | 0,06   | 0,13   | 0,05   | 0,09   | 0,05   | 0,09   | 0,10   | 0,05  | 0,05   | 0,09  | 0,09  | 0,08   |
| Cr                                    | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,01   | 0,00  | 0,00   | 0,01  | 0,01  | 0,02   |
| Fe <sup>2+</sup>                      | 0,19   | 0,20   | 0,25   | 0,17   | 0,25   | 0,18   | 0,21   | 0,17   | 0,22   | 0,22   | 0,15  | 0,17   | 0,20  | 0,20  | 0,19   |
| Mn                                    | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 0,00   |
| Mg                                    | 0,75   | 0,68   | 0,60   | 0,77   | 0,58   | 0,78   | 0,67   | 0,78   | 0,67   | 0,67   | 0,79  | 0,78   | 0,67  | 0,69  | 0,71   |
| Ca                                    | 0,90   | 0,92   | 0,90   | 0,89   | 0,90   | 0,90   | 0,92   | 0,90   | 0,88   | 0,92   | 0,90  | 0,92   | 0,89  | 0,90  | 0,90   |
| Na                                    | 0,02   | 0,03   | 0,04   | 0,04   | 0,04   | 0,03   | 0,04   | 0,03   | 0,03   | 0,03   | 0,03  | 0,02   | 0,04  | 0,03  | 0,03   |
| K                                     | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00  | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 0,00   |

Tab. 2  
Vybrané analýzy amfibolov  
Selected analyses of amphiboles

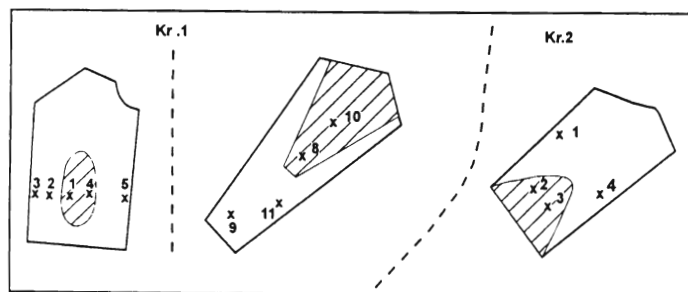
| Č. anal.                       | 1     | 2     | 3     | 4     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 38,63 | 38,57 | 39,24 | 38,52 |
| TiO <sub>2</sub>               | 6,12  | 5,79  | 5,36  | 5,18  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,97 | 15,69 | 15,10 | 13,57 |
| FeO <sup>+</sup>               | 11,86 | 13,03 | 12,54 | 12,19 |
| MnO                            | 0,23  | 0,24  | 0,24  | 0,13  |
| MgO                            | 10,98 | 10,06 | 10,69 | 10,89 |
| CaO                            | 11,55 | 11,58 | 11,36 | 11,36 |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,33  | 2,42  | 2,58  | 2,52  |
| K <sub>2</sub> O               | 1,48  | 1,49  | 1,39  | 1,48  |
| Suma                           | 98,35 | 98,78 | 99,00 | 96,82 |
| Vzorec na 23 O                 |       |       |       |       |
| Si <sup>IV</sup>               | 5,73  | 5,71  | 5,78  | 5,74  |
| Al <sup>IV</sup>               | 2,27  | 2,29  | 2,22  | 2,26  |
| Al <sup>VI</sup>               | 0,34  | 0,45  | 0,40  | 0,18  |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0,00  | 0,06  | 0,00  | 0,00  |
| Ti                             | 0,68  | 0,63  | 0,63  | 0,71  |
| Mg                             | 2,43  | 2,22  | 2,35  | 2,48  |
| Fe <sup>2+</sup>               | 1,47  | 1,61  | 1,54  | 1,56  |
| Mn                             | 0,03  | 0,03  | 0,03  | 0,02  |
| Ca                             | 0,05  | 0,05  | 0,03  | 0,05  |
| Ca                             | 1,83  | 1,84  | 1,79  | 1,86  |
| Na                             | 0,17  | 0,16  | 0,21  | 0,14  |
| Na                             | 0,56  | 0,53  | 0,53  | 0,61  |
| K                              | 0,28  | 0,28  | 0,26  | 0,29  |

centrálnych Západných Karpát (pozri napr. Hovorka a Spišiak, 1988, 1993; Spišiak a Hovorka, 1997). Takýto vek presvedčivo dokumentujú aj predbežné geochronologické výsledky (K/Ar celohorninová analýza  $115 \pm 4,5 \cdot 10^6$  r.; originálny údaj) z telesa na severnom svahu Hobilika.

### Mineralógia a petrológia

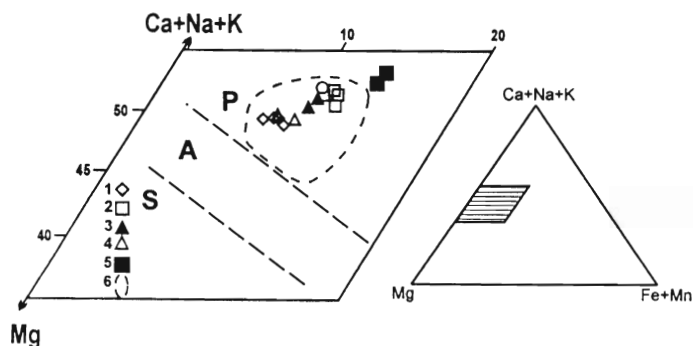
Bázická hornina z Polomu je masívna, sivočierna a má nevýraznú porfyrickú štruktúru s holokryštalickou základnou hmotou. V mikroskope možno vidieť porfyrické Ti diopsidy (veľké 1,3–2,8 mm), ako aj hnedasté, intenzívne pleochroické amfiboly (veľké 0,5–1,2 mm). V základnej hmote sú pozorovateľné aj lupienky intenzívne hnedo pleochroickej travej sludy. Ostatné minerálne fázy horniny (serpentín, kalcit, rudné minerály) sú produktmi hydrotermálnej premeny horniny, najmä jej základnej hmoty.

Ti diopsid tvorí idiomorfne súpečky zoväčšenej stavby a miestami možno vidieť aj ich kombinované zrasty (štruktúra presýpacích hodín). Klinopyroxény sú žltofialové a s výrazným pleochroizmom (ružovo-fialový odtieň podľa γ). V niektorých porfyrických klinopyroxénach sa vyskytujú pošklietické uzavretiny rudných minerálov a apatitu. Pyroxény sa často zhlukujú do glomerofyrických tvarov. Hnedý amfibol je prevažne ihličkovitý až



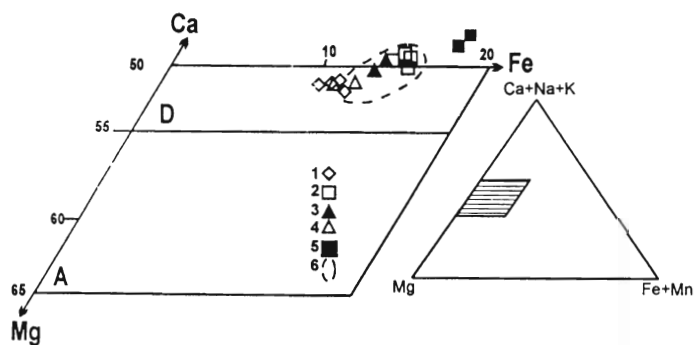
Obr. 1 Nákres analyzovaných klinopyroxénov s číslami analýz.

Fig. 1. Sketch of analysed clinopyroxenes with numbers of analyses.



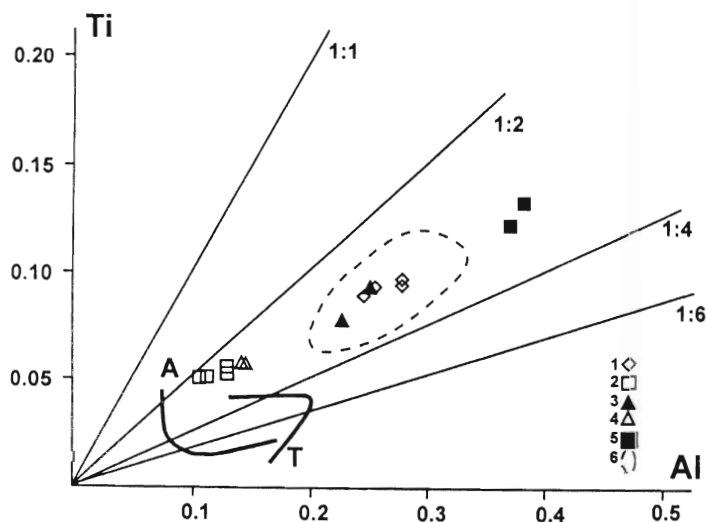
Obr. 2a. Klasifikačný diagram klinopyroxénov (Morimoto et al., 1988). 1–5 – analýzy klinopyroxénov z tab. 3, 6 – pole klinopyroxénov z mezozoických bazaltov/bazanitov oblasti Višňového (Hovorka a Spišiak, 1988, a originálne analýzy); A – augit, D – diopsid.

Fig. 2a. Classification diagram of clinopyroxenes (Morimoto et al., 1988). 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses); A – augite, D – diopside.



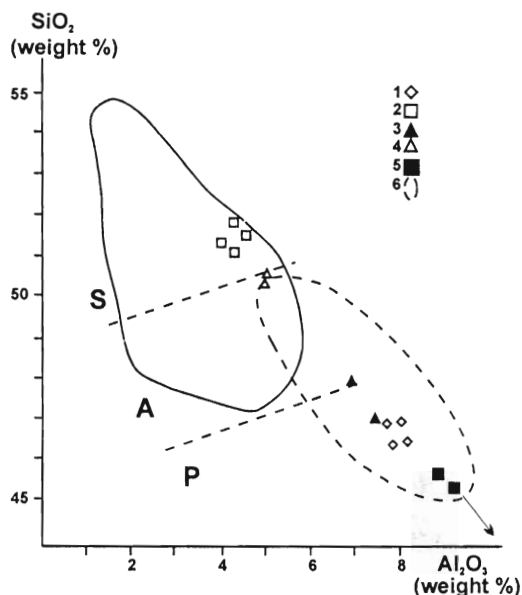
Obr. 2b. Ternárny diagram Mg: Ca + Na + K: Fe + Mn klinopyroxénov (podľa Le Bas, 1962) z oblasti Polomu; S – klinopyroxény z hornín nízkej alkality, A – klinopyroxény z hornín normálnej alkality, P – klinopyroxény z hornín zvýšenej alkality, vyznačené pole – klinopyroxény z bazaltov oceánskeho dna; vysvetlivky 1–6 ako pri obr. 2a.

Fig. 2b. Ternary Mg: Ca + Na + K: Fe + Mn plot for clinopyroxenes (according to Le Bas, 1962): S – clinopyroxenes from subalkaline rocks, A – clinopyroxenes from normal alkalinity rocks, P – clinopyroxenes from peralkaline rocks, 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses).



Obr. 3. Diagram Ti:Al klinopyroxénov s vyznačenými poľami maximálneho obsahu Ti, Al v tholeiitických bazaltoch (T) a minimálneho obsahu v alkalických bazaltoch (A) (poľa podľa Maruyamu, 1976, in Takeda, 1984); vysvetlivky 1–6 ako pri obr. 2a.

Fig. 3. Ti vs. Al in pyroxenes; plotted fields show the maximum contents of Ti and Al in tholeiitic basalts (T) and the minimum contents in alkaline basalts (A) (fields after Maruyama, 1976, in Takeda, 1984), 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses).



Obr. 4a. Diagram  $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  klinopyroxénov z oblasti Polomu, rozhrania podľa Le Basa (1962). S – klinopyroxény z hornín nízkej alkality, A – klinopyroxény z hornín normálnej alkality, P – klinopyroxény z hornín zvýšenej alkality, vyznačené pole – klinopyroxény z bazaltov oceánskeho dna; vysvetlivky 1–6 ako pri obr. 2a.

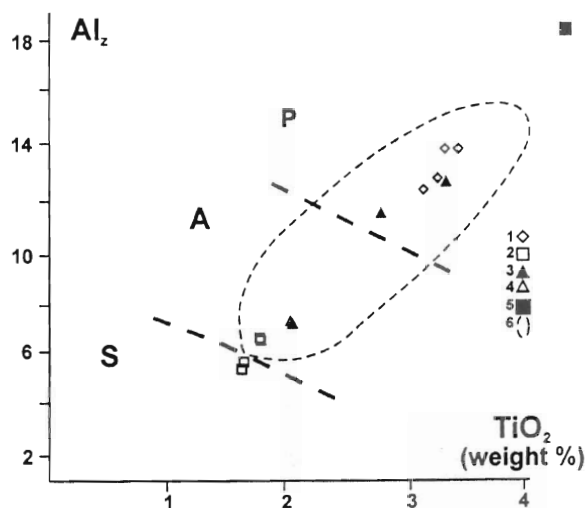
Fig. 4a. Diagram  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in pyroxenes (according to Le Bas, 1962). S – clinopyroxenes from subalkaline rocks, A – clinopyroxenes from normal alkalinity rocks, P – clinopyroxenes from peralkaline rocks, 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses); plotted field – clinopyroxenes in oceanic floor basalts.

dlhostĺpčekovitý, intenzívne hnedo pleochroický s červeno-hnedým odtieňom (v smere  $\gamma$ ). Časté sú aj paralelné zrasty Ti augitu a amfibolu.

Lokálne sme zistili aj mandľovcové typy. Mandle sú veľké 0,5–2,0 mm a vyplňa ich chlorit a kalcit.

Pre sklovitý, resp. devitrifikovaný a submikroskopický charakter matrixu študovanej dajky sme sa sústredili na zloženie klinopyroxénov a amfibolov. Minerály sme analyzovali na elektrónovom mikroanalyzátoe JEOL Superprobe 733 (GS SR Bratislava, analytik P. Konečný, P. Šiman) za štandardných podmienok (tab. 1, 2).

Výrastlice pyroxénov v študovaných horninách sú takmer vždy zonálne. Najčastejšia je oscilačná a sektorová zonálnosť typu presýpacích hodín (obr. 1) Sektorovo-zonálna stavba sa prejavuje dvoma výrazne odlišnými sektormi – pyramídálnym a prizmatickým. Sektory sa od seba odlišujú opticky, ale najmä chemickým zložením. Pyramídálny sektor je oproti prizmatickému najčastejšie obohatený o Si a Mg, resp. ochudobnený o Al, Ti a Fe, čo sa väčšinou vysvetľuje (Hollister a Gancarz, 1971; Leung, 1974) súčasným vektorovým rastom všetkých častí kryštálu, pričom každá plocha má vlastnú rýchlosť rastu a tvorí si parciálnu rovnováhu medzi povrchom kryštálu a taveninou. Pri oscilačnej zonálnosti je centrálna časť kryštálu oproti vonkajšej obohatená o Si a Mg a ochudobnená o Ti, Al a Fe. Z hľadiska stability kryš-



Obr. 4b. Diagram  $\text{Al}_2\text{:TiO}_2$  klinopyroxénov (podľa Le Basa, 1962) z oblasti Polomu; S – klinopyroxény z hornín nízkej alkality, A – klinopyroxény z hornín normálnej alkality, P – klinopyroxény z hornín zvýšenej alkality, vyznačené pole – klinopyroxény z bazaltov oceánskeho dna; vysvetlivky 1–6 ako pri obr. 2a.

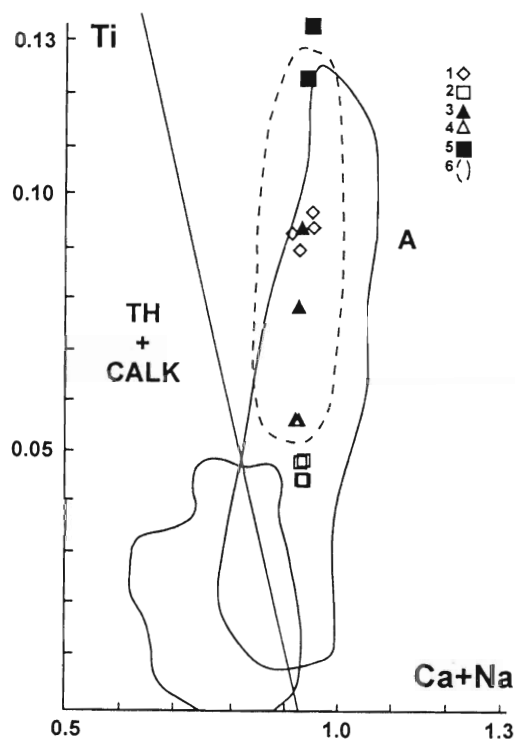
Fig. 4b. Diagram  $\text{Al}_2$  vs  $\text{TiO}_2$  in pyroxenes (according to Le Bas, 1962). S – clinopyroxenes from subalkaline rocks, A – clinopyroxenes from normal alkalinity rocks, P – clinopyroxenes from peralkaline rocks, 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses); plotted field – clinopyroxenes in oceanic floor basalts.

tálovej štruktúry je zonalita nerovnovážnym stavom a neskoršie difúzne procesy ju zotierajú. Jej zachovanie závisí od rýchlosti kryštalizácie a difúzie v kryštáli, a preto sa sektorovo-zonálna stavba zachováva najmä v rýchlo tuhnúcich horninách. Takýmto prípadom je aj študovaná dajka.

Ďalším typom pyroxénov charakteristickým pre rýchlo tuhnúce bazické horniny sú mikrolity v základnej hmote. Majú nepravidelný tvar a zložením sa blížila prizmatickým sektorom. Predstavujú posledné štádium kryštalizácie pri výstupe magmy na povrch, a tak odrážajú pokles tlaku a relatívne rýchle tuhnutie.

Zloženie študovaných klinopyroxénov je premietnuté do rozličných diskriminačných diagramov. Na ich klasifikačnom diagrame (Morimoto et al., 1988, obr. 2a) spadajú priemetné body vybraných analýz klinopyroxénov do poľa diopsidu, resp. časť analýz je posunutá v smere vyšších hodnôt Ca (hlavne okraje zŕn a mikrolity). Celkove sa plošná distribúcia priemetných bodov klinopyroxénov dajky z Polomu podobá distribúcii klinopyroxénov zo severného svahu Hoblíka (Stráňavská dolina, čiarkované pole; Hovorka a Spišiak, 1988, a originálne analýzy). Podobný obraz poskytuje aj ternárny diagram Mg: Ca+Na+K: Fe+Mn (obr. 2b), v ktorom klinopyroxény študovaných hornín ležia v poli P, t. j. v poli klinopyroxénov z alkalických hornín. Na diagrame Ti:Al (obr. 3) majú priemetné body klinopyroxénov dosť široký rozptyl,





Obr. 5. Diagram Ti : Ca + Na klinopyroxénov (podľa Leterriera et al., 1982). A – pole klinopyroxénov z alkalických bazaltov, Th – pole klinopyroxénov z tholeiitov a vápenatoalkalických bazaltov; vysvetlivky 1–6 ako pri obr. 2a.

Fig. 5. Discrimination diagram of clinopyroxenes (after Letterier et al., 1982). TH – field of tholeiitic basalt clinopyroxenes, CALK – field of calc-alkaline basalt clinopyroxenes, 1–5 – analyses of clinopyroxenes from Tab. 3, 6 – field of clinopyroxenes from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses).

ktorý aj tak prezrádza pomerne dobrú koreláciu medzi Ti a Al. Priemerné body analýz sú rozťahnuté v smere pomeru Ti:Al 1:3, pričom jednotlivé typy, resp. časti klinopyroxénov majú rozdielne priemety. Priemerné body študovaných Cpx ležia mimo poľa vyčleneného pre Cpx z tholeiitických hornín; nachádzajú sa v poli Cpx z alkalických hornín. Relatívne najnižší obsah Ti a Al majú pyramídálne sektory a mikrolity a relatívne najvyšší prizmatické sektory a okrajové časti Cpx. V porovnaní s rozptylom zistených údajov porovnávaných klinopyroxénov

z telesa na Hoblíku majú študované Cpx väčší rozptyl. Je to odraz ich výraznejšej zonálnosti, resp. odlišnosti jednotlivých sektorov a poukazuje na nerovnaké podmienky pri výstupe magmy na povrch (rýchlejšie chladnutie). Táto odlišnosť dobre korešponduje s ich geologickým vystupovaním – dajka vs. väčšie, pomalšie kryštalizujúce teleso. Na presnejšie zaradenie klinopyroxénov študovaných hornín sme použili aj diagram závislosti  $\text{SiO}_2$  od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2$  :  $\text{TiO}_2$  (obr. 4a, 4b). Na obidvoch diagramoch ležia priemerné body analýz študovaných hornín v poli A a P, t. j. v poli hornín normálnej, resp. vysokej alkality. Veľký rozptyl hodnôt – podobne ako v predchádzajúcich diagramoch – spôsobuje ich zonálnosť.

Leterrier et al. (1982) sa pokúsili štatisticky rozčleniť Cpx z bazaltov rozličnej proveniencie. V klasifikačnom diagrame (obr. 5) ležia priemerné body analýz klinopyroxénov z Polomu v poli Cpx alkalických bazaltov. Takáto ich pozícia je v súlade s ostatnými diagramami a s geochemickým zaradením bazaltov, z ktorých študované pyroxény pochádzajú.

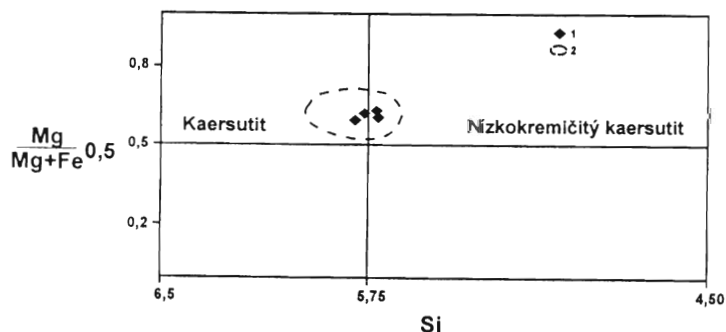
Po zhrnutí predchádzajúcich výsledkov a prijatí poznatku, že klinopyroxény sú výrazne zonálne, so zvýšeným obsahom hlavne Ti na okrajoch kryštálov, možno konštatovať, že sa v študovaných horninách vyskytujú dva typy klinopyroxénov, a to porfyrické výrastlice a mikrolity v základnej hmote.

Po aplikácii výsledkov rozpustnosti  $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$  v diopside pri rozličnom tlaku (Yagi a Onuma, 1967) a možnosti vzniku slabo alkalických Ti pyroxénov pri vyššom deficite  $\text{SiO}_2$  a relatívne nízkom obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  (Abouin et al., 1968) možno o genéze jednotlivých typov klinopyroxénov konštatovať nasledujúce:

a) Porfyrické výrastlice vznikali v dvoch etapách: v prvej pri vyššom tlaku v priestore vrchného plášťa, resp. spodnej kôry vznikla centrálna časť kryštálov. Okraje kryštálov sa vytvorili po poklese tlaku, t. j. už vo vrchnej časti zemskej kôry, resp. až tesne pred efúziou či plytkopodvrchovou intrúziou.

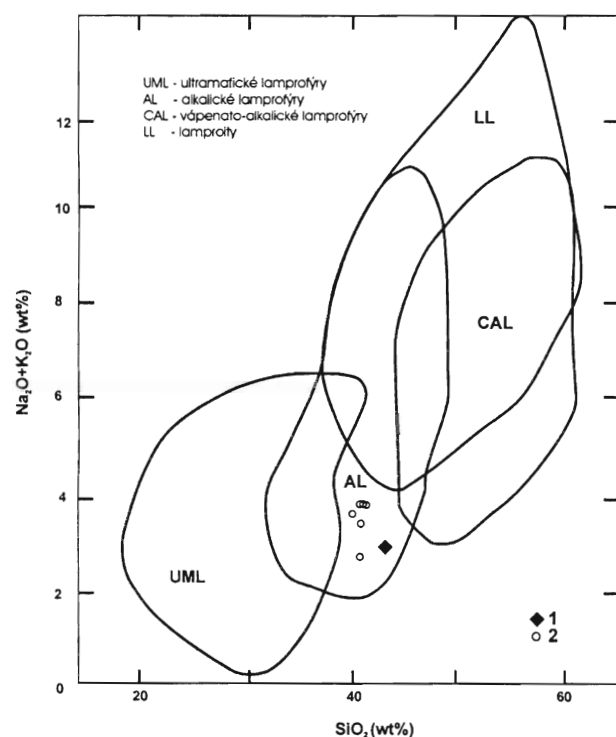
b) Mikrolity v základnej hmote vznikli pri náhlom poklese teploty kryštalizácie a súčasnom znížení tlaku. Zložením zodpovedajú okrajom výrastlíc klinopyroxénov.

Amfiboly tvoria ojedinelé porfyrické výrastlice a častejšie sa vyskytujú ako fáza (mikrolity) v drobnozrnnej základnej hmote horniny. Spravidla sú mladšie ako klinopyroxény, na ktoré miestami dorastajú. Amfiboly sú pravdepodobne produktom neskoršej magmatickej kryšťa-



Obr. 6. Klasifikačný diagram amfibolov (IMA, Leake et al., 1978): 1 – analýzy amfibolov z Tab. 2, 2 – pole zloženia amfibolov z oblasti Višňového (Hovorka and Spišiak, 1988, + originálne analýzy).

Fig. 6. Classification diagram of amphiboles (IMA, Leake, 1978). 1 – analyses of amphiboles from Tab. 2, 2 – field of amphiboles from Mesozoic basanites from Višňové area (Hovorka and Spišiak, 1988, and original analyses).



Obr. 7. Klasifikačný diagram  $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  lamprofyrových hornín (podľa Rocka, 1987), 1 – analýza horniny z Polomu, 2 – analýzy hornín z oblasti Višňového.

Fig. 7.  $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$  vs.  $\text{SiO}_2$  plot of the lamprophyres. Field of lamprophyres according to Rock (1987). 1 – basanite from Polom, 2 – basanites from Višňové area (Tab. 3).

lizácie. Podľa klasifikácie IMA (Leake, 1978, obr. 6) zloženie amfibolov zodpovedá kaersutitu, resp. kaersutitu s nízkym obsahom Si. Konštatujeme, že zloženie amfibolov študovanej dajky a z telesa na Hoblíku je identické a podobné, ako majú amfiboly z mezozoických alkalických bazaltov/bazanitov tatrika a fatrika Západných Karpát (Hovorka a Spišiak, 1988, 1993; Spišiak a Hovorka, 1997).

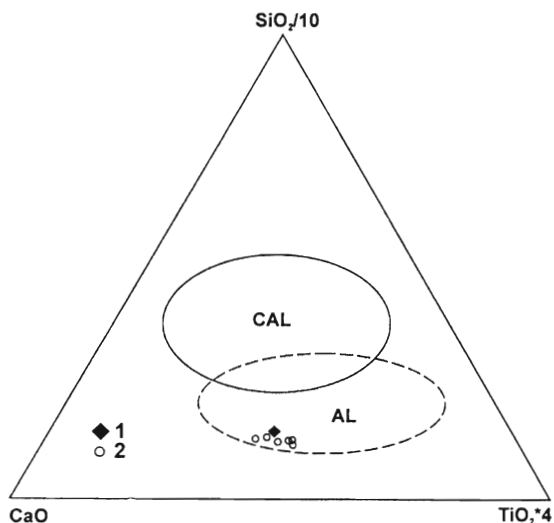
Na základe chemického zloženia sme sa pokúsili porovnať dajku z Polomu s podobnými horninami, resp. začleniť študované horniny do základných typov. Všeobecne možno povedať, že pre študované horniny je charakteristický nízky obsah  $\text{SiO}_2$  a ich alkalický charakter dokumentovaný zvýšeným obsahom  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  a inkompatibilných prvkov (napr. LREE, Zr, Nb a Y). Po porovnaní analýz (tab. 3) možno konštatovať, že zloženie dajky z Polomu a hornín podobného veku a genézy z oblasti Višňového je v hlavných a stopových prvkoch podobné. Odlišný je iba vzájomný pomer  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ . V dajke z Polomu je v matrixe horniny aj väčšie množstvo drobných lupienov tmavej sludy.

Vzhľadom na geologické vystupovanie (žilný dajkovitý tvar) sme použili chemickú klasifikáciu lamprofyrových hornín podľa Rocka (1987). V oboch použitých diagramoch (obr. 7, 8) ležia priemetné body analýz hornín z Polomu, ale aj Višňového v poli alkalických lamprofy-

Tab. 3  
Chemické zloženie hornín  
Chemical composition of rocks

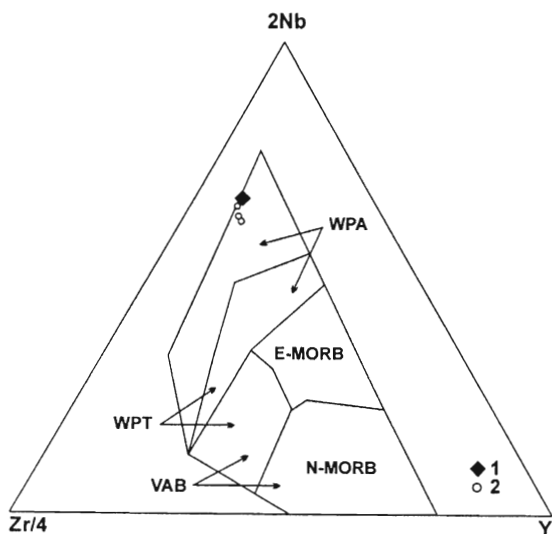
| Vzorka                              | MV-63  | MV-24   | MV-25   | MV-26   | MV-27   | MV-71   | V-11    |
|-------------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Lokalita                            | Polom  | Višňové | Višňové | Višňové | Višňové | Višňové | Višňové |
| $\text{SiO}_2$                      | 38,63  | 38,70   | 38,45   | 38,59   | 38,01   | 38,53   | 36,74   |
| $\text{TiO}_2$                      | 2,76   | 2,92    | 3,37    | 3,45    | 2,90    | 3,46    | 3,67    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$             | 12,53  | 11,62   | 12,20   | 12,82   | 12,01   | 11,66   | 10,70   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ | 11,52  |         | 12,76   | 13,16   |         | 13,53   |         |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$             |        | 6,51    |         |         | 4,18    |         | 5,46    |
| $\text{FeO}$                        |        | 7,04    |         |         | 8,22    |         | 8,30    |
| $\text{MnO}$                        | 0,11   | 0,16    | 0,20    | 0,18    | 0,17    | 0,18    | 0,21    |
| $\text{MgO}$                        | 9,29   | 7,81    | 8,10    | 8,92    | 9,70    | 11,09   | 9,31    |
| $\text{CaO}$                        | 11,79  | 14,72   | 13,93   | 13,03   | 13,14   | 12,70   | 13,36   |
| $\text{Na}_2\text{O}$               | 0,28   | 2,13    | 1,05    | 2,19    | 1,22    | 0,82    | 1,43    |
| $\text{K}_2\text{O}$                | 2,34   | 1,43    | 2,52    | 1,00    | 2,31    | 1,78    | 1,88    |
| $\text{P}_2\text{O}_5$              | 0,85   | 0,94    | 1,09    | 1,13    | 0,88    | 1,01    | 0,82    |
| $\text{H}_2\text{O}^+$              |        | 0,00    |         |         | 0,00    |         | 4,22    |
| $\text{H}_2\text{O}^-$              |        | 0,68    |         |         | 0,84    |         | 3,60    |
| $\text{CO}_2$                       |        | 0,00    |         |         | 0,00    |         | 0,62    |
| Szih                                | 9,10   | 5,10    | 5,70    | 5,70    | 6,25    | 5,00    | 0,00    |
| Suma                                | 99,20  | 99,76   | 99,37   | 100,17  | 99,83   | 99,76   | 100,32  |
| Cr                                  | 310    | 178     | 211     | 200     | 245     | 286     |         |
| Ni                                  | 159    | 107     | 125     | 123     | 138     | 160     |         |
| Co                                  | 53     | 32      | 48      | 45      | 39      | 53      |         |
| V                                   | 243    | 96      | 269     | 268     | 107     | 278     |         |
| Pb                                  | 0      |         | 0       | 0       |         | 0       |         |
| Zn                                  | 127    |         | 101     | 135     |         | 110     |         |
| K                                   | 19 408 |         | 20 886  | 8276    |         | 14 768  |         |
| Rb                                  | 60     | 56      | 61      | 50      | 72      | 47      |         |
| Ba                                  | 598    | 720     | 958     | 560     | 980     | 558     |         |
| Sr                                  | 566    | 560     | 1641    | 1002    | 575     | 971     |         |
| Ta                                  | 4,81   |         | 0,00    | 0,00    |         | 4,03    |         |
| Nb                                  | 125,8  |         | 77,0    | 83,0    |         | 93,6    |         |
| Hf                                  | 6,11   |         | 0,00    | 0,00    |         | 6,99    |         |
| Zr                                  | 373    | 282     | 262     | 277     | 316     | 294     |         |
| Ti                                  | 16 516 |         | 20 203  | 20 689  |         | 20 761  |         |
| Y                                   | 31     | 20      | 27      | 26      | 26      | 24      |         |
| Th                                  | 7,46   |         | 10,00   | 7,00    |         | 5,75    |         |
| U                                   |        |         | 2,00    |         |         |         |         |
| La                                  | 80,05  |         | 54,00   | 70,00   |         | 55,57   |         |
| Ce                                  | 152,44 |         | 91,00   | 166,00  |         | 113,54  |         |
| Pr                                  | 16,80  |         |         |         |         | 13,42   |         |
| Nd                                  | 63,65  |         | 39,00   | 65,00   |         | 54,27   |         |
| Sm                                  | 11,42  |         |         |         |         | 10,12   |         |
| Eu                                  | 3,45   |         |         |         |         | 3,16    |         |
| Gd                                  | 10,04  |         |         |         |         | 8,21    |         |
| Tb                                  | 1,32   |         |         |         |         | 1,11    |         |
| Dy                                  | 7,20   |         |         |         |         | 5,71    |         |
| Ho                                  | 1,22   |         |         |         |         | 1,03    |         |
| Er                                  | 3,29   |         |         |         |         | 2,47    |         |
| Tm                                  | 0,41   |         |         |         |         | 0,31    |         |
| Yb                                  | 2,11   |         |         |         |         | 1,82    |         |
| Lu                                  | 0,27   |         |         |         |         | 0,26    |         |

rov. Na možnú identifikáciu geotektonického prostredia hornín sme použili ternárny diagram (obr. 9) závislosti obsahu vybraných inkompatibilných prvkov v základných horninách rôzneho geotektonického postavenia. V diagrame ležia priemetné body analýz študovaných hornín v poli WPA, t. j. vnútroplatňových alkalických bazaltov. Toto ich postavenie dobre korešponduje so zložením klinopyroxénov a s predpokladanou genézou hornín.



Obr. 8. Klasifikačný ternárny diagram  $\text{CaO} : \text{SiO}_2/10 : \text{TiO}_2 \cdot 4$  lamprofýrových hornín (podľa Rocka, 1987). 1 – analýza horniny z Polomu, 2 – analýzy hornín z oblasti Višňového. AL – alkalické lamprofýry, CAL – vápenatoalkalické lamprofýry.

Fig. 8.  $\text{CaO} : \text{SiO}_2/10 : \text{TiO}_2 \cdot 4$  ternary plot of the lamprophyres. Field of lamprophyres according to Rock (1987). 1 – basanite from Polom, 2 – basanites from Višňové area (Tab. 3), AL – alkali lamprophyres, CAL – calc-alkali lamprophyres.



Obr. 9. Ternárny diagram  $\text{Zr}:\text{Nb}:\text{Y}$  (podľa Meschede, 1986) rozličných geotektonických typov bazaltov. 1 – analýza horniny z Polomu, 2 – analýzy hornín z oblasti Višňového.

Fig. 9. Ternary  $\text{Zr}:\text{Nb}:\text{Y}$  plot for basalts from various geotectonic settings (according to Meschede, 1986). 1 – basanite from Polom, 2 – basanites from Višňové area (Tab. 3).

## Diskusia

Napriek tomu, že pri komínovitých, resp. dajkových subvulkanických telesách bazických magmatitov treba predpokladať istý stupeň frakčnej kryštalizácie a ďalších procesov (resorpcia xenolitov a pod.), ktoré čiastočne menia pôvodné zloženie, minerálne i chemické zloženie sle-

dovaných telies prenikajúcich cez telesá strednotriasového vápencu je prakticky totožné. Identitu dokumentuje najmä rovnaké zloženie klinopyroxénov a amfibolov. Menšie rozdiely sú vo výraznejšej zonálnosti Cpx z dajky z Polomu, čo poukazuje na rýchlejšie chladnutie, resp. na odlišnú záverečnú evolúciu pri výstupe magmy na povrch.

Forma telies magmatitu v telesách triasového vápencu (izometrické, vertikálne až strmo sklonené telesá komínovitého, resp. dajkového typu) nepriamo dokumentuje mladší ako strednotriasový vek vulkanickej aktivity. Keď magmatity prenikali cez komplex strednotriasových karbonátov (mocných niekoľko sto metrov), tie už boli diageneticky spevnené a kompaktné. V opačnom prípade by jednak boli vznikli iné morfológické formy subvulkanických telies, jednak by bola nastala intenzívna interakcia vápnitého kalu s magmatickou taveninou. Takéto prostredie spravidla vedie k tvorbe brekcií, resp. k vzniku hyaloklastitov, čo na daných výskytoch nemožno pozorovať.

Podobný geochemický vývoj primárnej magmy dajky z Polomu a telesa z Višňového potvrdzuje aj ich analógické chemické zloženie.

## Záver

– Bázičná hornina z veľkolomu Polom pri Žiline má povahu dajky a preráža telesá strednotriasového vápencu krížňanského príkrovu.

– Hornina má porfyrickú štruktúru (výrastlive tvoria Cpx a Hbl) s devitrifikovaným matrixom. Zloženie hlavných horninotvorných minerálov (najmä Cpx a Hbl) poukazuje na alkalický charakter materských hornín.

– Klinopyroxény sú výrazne zonálne (oscilačná a sektorová zonálnosť) a zložením zodpovedajú diopsidom. Centrálné časti Cpx vznikali vo vysokotlakových podmienkach ako produkt frakčnej kryštalizácie, okrajové časti Cpx, mikrolity Cpx a amfiboly vznikali za poklesu tlaku pri výstupe magmy. Výrazná zonálnosť minerálov poukazuje na rýchlu zmenu termodynamických podmienok, t. j. na rýchly výstup taveniny.

– Aj amfiboly sú zonálne a ich zloženie zodpovedá kaersutitu, resp. nízkokremičitým kaersutitom.

– Chemickým zložením dajka zodpovedá alkalickým lamprofýrom a podobá sa ostatným mezozoickým horninám z oblasti Malej Fatry (Višňové).

– Dajka pravdepodobne vznikla súčasne s ostatnými mezozoickými bázičnými alkalickými horninami ako výsledok extenzného režimu (relatívne krátkeho riftingu) pred cca 115–120.10<sup>6</sup> rokmi (barém – apt).

Táto práca vznikla za finančnej podpory grantového projektu č. 2/4077 a 1/3052 VEGA.

## Literatúra

- Abouin, J., Brousse, R. & Lehman, J. P., 1968: Précis de géologie. Tom 1, Pétrologie, Dunod, Paris, 711.  
Andrusov, D., 1953: O veku augitických hornín Západných Karpát. Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied, 4, 3-4, 791–796.  
Andrusov, D. & Kuthan, M., 1944: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenska, list Žilina (4361/2). Geol. Práce, Zoš., 10, 196.

- Hollister, L. S. & Gancarz, A. J., 1971: Compositional sector-zoning in clinopyroxene from the Narce area, Italy. *Amer. Mineralogist*, 56, 959–979.
- Hovorka, D. & Spišiak, J., 1988: Vulkanizmus mezozoika Západných Karpát. *Veda, Bratislava*, 263.
- Hovorka, D. & Spišiak, J., 1993: Mesozoic volcanic activity of the Western Carpathian segment of the Tethyan belt: Diversities in space and time. *Jb. Geol. B-A.*, 136, 4, 769–782.
- Leake, B. E., 1978: Nomenclature of amphiboles. *Min. Mag.*, 42, 533–563.
- Le Bas M. J., 1962: The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *Amer. J. Sci.*, 260, 267–288.
- Leung, I. S., 1974: Sector-zoned titanaugites: Morphology, crystalchemistry and growth. *Amer. Mineralogist*, 59, 127–138.
- Leterrier, J., Maury, R. C., Thonon, C., Girard, I. & Marche, L. M., 1982: Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleo-volcanic series. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 59, 139–154.
- Mahef, M., Kamenický, J., Fusán, O. & Matějka, A., 1967: Regionální geologie ČSSR, II. Západ. Karpaty, sv. I, Ústř. Úst. Geol. (Praha), 496.
- Meschede, M., 1986: A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.*, 56, 207–218.
- Milička, J., Massaoult, M. & Franců, J., 1994: Carbon and hydrogen isotopic composition of four methane gases from the Slovak and Czech part of the Vienna Basin. *Geol. Carpath.*, 45, 6, 379–382.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A. K., Ginzburg, I. V., Ross, M., Seifert, F. A., Zussman, J., Aoki, K. & Gottardi, G., 1988: Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Mineralogist*, 73, 1123–1133.
- Rock, N. M. S., 1987: The nature and origin of lamprophyres: an overview. In: J. G. Fitton & B. G. J. Upton (Eds.): *Alkaline Igneous Rocks. Geol. Soc., Spec. Publ. N. 30*, 191–226.
- Spišiak, J. & Hovorka, D., 1997: Petrology of the Western Carpathians Cretaceous primitive alkaline volcanics. *Geol. Carpathica*, 48, 2, 113–121.
- Takeda, K., 1984: Geological and petrological studies of the Mikabu greenstones in eastern Shikoku, southwest Japan. *J. Sci. Hiroshima Univ., ser. C*, 8, 3, 221–280.
- Yagi, K. & Onuma, K., 1967: The join  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  -  $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$  and its bearing to the titanaugites. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. 4*, 8, 463–483.
- Zorkovský, B., 1956: Výskyt tufitickej brekcie v neokóme Malej Fatry, juhovýchodne od obce Varín. *Geol. Práce, Spr.*, 8, 180–185.

## Znečistenie pôdy v aluviálnej oblasti Štiavnického potoka

JOZEF FORGÁČ<sup>1</sup> a VLADIMÍR STREŠKO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Geologický ústav Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

(Doručené 18. 11. 1997, revidovaná verzia doručená 30. 10. 1998)

### Soil pollution in the alluvial plain of the Štiavnický potok brook

Banská Štiavnica ore district is well known with hundreds of years lasting mining and ores reworking history. The excavated material of hips and setting pits was transported together with dissolved metals species into the drainage system of the Štiavnický potok brook. This transporting processes have caused the formation of anomalous concentration of heavy metals in alluvial soil and sediments. The highest concentration relates to Pb and Zn (galenite and sphalerite — main minerals) with accompanied heavy metals: Cd, Cu, Ag, Hg, Se and Cr.

This paper deals with the soil pollution study in this region, based on the analyses of total concentration and fractions obtained by sequential chemical extraction (using different extractants: calcium chloride, oxalate acid and ammonium oxalate, potassium phosphate), which simulates mobile (bioavailable) fraction of heavy metal concentration.

**Key words:** value, clean up value, extract chemical elements, pollution, mobile (bioavailable) elements

Oblasť Banskej Štiavnice budujú vulkanické horniny radu andezit—ryolit—bazalt a je známa polymetalickým zrudnením a takmer tisícročnou baníckou činnosťou. Pri ťažbe sa vyrazili stovky chodieb a na povrch sa dostali milióny m<sup>3</sup> hornín s obsahom sulfidov, najmä pyritu, galenitu, sfaleritu a chalkopyritu. V mechanicky narušených horninách so sulfidmi za prístupu vzduchu a pôsobením povrchovej vody vznikala kyselina sírová, ktorá časť niektorých minerálov rozkladala. Povrchová voda toxické prvky s klastickým materiálom znášala do údolí, a tak na mnohých miestach vznikali geochemické anomálie. Išlo o sirmokyslé zvetrávanie, na ktoré v hlbších častiach banských diel v Banskej Štiavnici upozornil Forgáč (1976). Hĺbkovým dosahom tohto zvetrávania vo vulkanickom komplexe Vtáčnika sa podrobnejšie zaoberal Čurlík a Forgáč (1983) a argilitizáciou hornín pôsobením descendenčných roztokov v Štiavnických vrchoch Čurlík, Forgáč, Harman a Horváth (1991). Pôsobením kyslých roztokov (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sa vytvorila vertikálna zonálnosť.

Pri orientačnom sledovaní výskytu chemických prvkov v oblasti Banskej Štiavnice sa v aluviálnych a riečnych sedimentoch zistil vysoký obsah niektorých toxických prvkov (Forgáč, Streško a Škvarka, 1995). Na ich negatívny vplyv na terestrické ekosystémy pri dlhodobom pôsobení v tejto oblasti poukázala Šimonovičová, Forgáč a Vybohá (1996). Kyslé sulfidické zvetrávanie vyvoláva aj acidifikáciu pôdy a vody (Čurlík a Forgáč, 1998). Príčinami a rozsahom jej negatívnych vplyvov v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy) sa podrobne zaoberal Šucha et al. (1997).

Táto štúdia nadväzuje na uvedené publikované údaje o tejto uvedenej problematike. Obsahuje poznatky o koncentracii niektorých chemických, hlavne toxických prvkov v pôde a v aluviálnych a riečnych sedimentoch v ob-

lasti Štiavnického potoka. Poukazuje na kontamináciu územia sledovanými prvkami a na ich mobilitu, skúmanú na základe sekvenčnej extrakcie rozpúšťaním niektorých geochemických frakcií.

### Zameranie práce

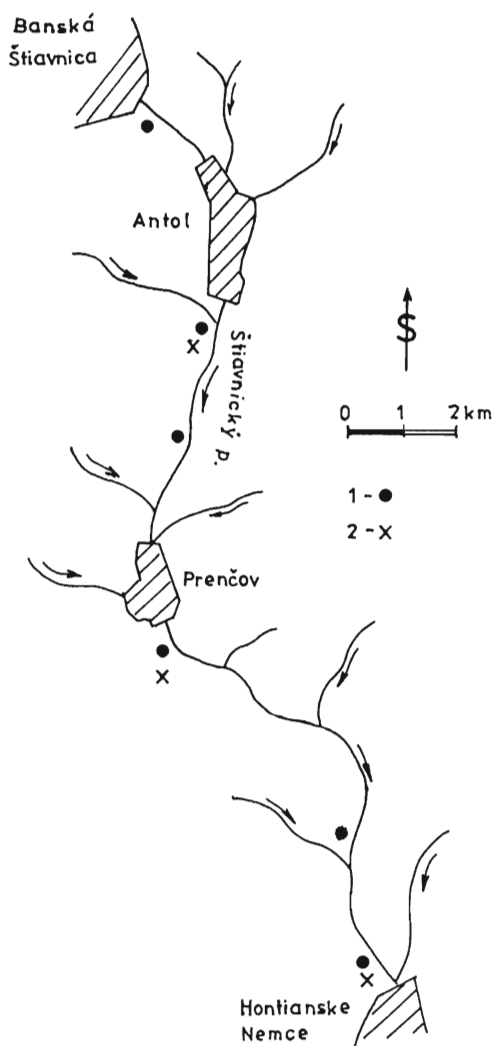
Pre predpokladaný a v niektorých oblastiach aj dokázaný vyšší obsah niektorých chemických prvkov v oblasti Banskej Štiavnice sme sa zamerali nielen na podrobnejšie sledovanie ich celkového obsahu, ale aj na mobilitu, z ktorej vyplýva ich biodostupnosť.

Štúdia má dve časti. V prvej sa na základe už publikovaných výsledkov zisťuje stupeň kontaminácie vzoriek pôdy a aluviálnych sedimentov, odoberaných postupným vzdalovaním sa od pôvodného zdroja (Banská Štiavnica) v smere toku potoka (obr. 1).

Pretože chemické prvky sú v sledovaných vzorkách v rozličnej chemickej forme, v druhej časti štúdie sa zisťuje ich mobilita, a to od ľahko vymeniteľných až po formy pevne viazané v štruktúre minerálov. Takýto postup sme zvolili preto, že celkový obsah istého prvku v pôde a zemine neposkytuje spoľahlivý dôkaz o niektorých vlastnostiach prvkov, ako je napr. toxicita, mobilita, biodostupnosť a i. Podľa takýchto vlastností možno uvažovať o ich prechode do rastlín, potravinového reťazca, do zvierat a napokon aj do ľudského organizmu.

### Metodika práce

V prvom štádiu sme odobrali vzorky zo šiestich lokalít údolia Štiavnického potoka v dĺžke okolo 20 km. Postu-



Obr. 1. Schéma lokalizácie študovaných vzoriek v údolí Štiavnického potoka. 1 — odber vzoriek na celkovú koncentráciu prvkov, 2 — odber vzoriek na koncentráciu biopristupných foriem prvkov.

Fig. 1. Schematic presentation of sampling sites in the Štiavnický potok brook valley. 1 — sampling sites from which the samples were taken for chemical analyses of total content, 2 — sampling sites from which the mobile (bioavailable) fraction of the risk elements was analysed.

povali sme od južného okraja Banskej Štiavnice v smere toku potoka a miesta odberu boli približne v rovnakej vzdialenosti od seba (obr. 1). V tabuľkách a grafoch sa lokality označujú číslom 1 až 6. Vzorky sa odobrali sondou v dvoch horizontoch (pôda z hĺbky 3 až 30 cm, aluviálne sedimenty z hĺbky 50 až 80 cm). Zoznam vzoriek je v tab. 1. Vzorkový materiál sa po vysušení pri laboratórnej teplote preosial a na zisťovanie koncentrácie toxických prvkov sa použila frakcia pod 0,125 mm. V takto pripravených vzorkách sa sledoval As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn, Cr, Cu, Ag, ale aj Fe a Mn.

Pri identifikácii prvkov sa použilo viac analytických metód. Pri stanovovaní Cd, Cu, Pb, Zn, Fe a Mn to bola atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou meraním na atómovom absorpčnom spektrometri

metri 1100 (Perkin Elmer, USA), resp. elektrotermická atomizácia na atómovom absorpčnom spektrometri Spectra 10 s elektrotermickým atomizátorom GTA 95 (Varian, Austrália). Na stanovenie As a Se sa použila hydridová technika na atómovom absorpčnom spektrometri 380 (Perkin Elmer, USA) v kombinácii s laboratórne vyrobeným prietokovým systémom HG-2. Hg sa stanovila z pôvodnej pevnej vzorky po termickom uvoľnení Hg pary meraním absorpčného signálu na jednúčelovom spektrometri TMA-254-Trace Mercury Analyser (ČR).

Pri zisťovaní celkového obsahu prvkov sa signály zhodnotili na štandardné roztoky pripravené v zriedenej kyseline dusičnej. V roztokoch po sekvenčných extrakciách sa signály sledovaných prvkov zhodnotili na štandardné roztoky pripravené v extračných roztokoch. Pri každom prvku sa odčítala hodnota „slepého“ pokusu. Kontrolnú analýzu vybraných prvkov (Cu a Fe) sme vykonali atómovou emisnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou Plasmakon S30 (Kontron, Nemecko). Na uvedenie pôvodných vzoriek do roztoku a nerozpustného zvyšku po sekvenčných extrakciách sme použili úplný kyselinový rozklad vzorky s HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>. Zistená koncentrácia prvkov je v tab. 1.

Stupeň kontaminácie sme zisťovali v zmysle rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde. Zistené koncentrácie prvkov sme rozdelili do troch skupín, a to A, B a C. Koncentrácia prvkov a stupeň kontaminácie znázorňuje obr. 1–4.

Na základe údajov o celkovej koncentrácii prvkov z prvej časti štúdie sme vybrali tri lokality a na nich sme sledovali mobilitu prvkov. Miesta odberu vzoriek sú na obr. 1 označené P-1, P-2, P-3 (tab. 2—6 a obr. 13 a 14). Vzorky sme odobrali sondou. Hĺbku odberu uvádza tab. 2. Z pôvodných vzoriek na mobilitu sa stanovil aj celkový obsah As, Cd, Cu, Ag, Pb, Zn, Fe (tab. 2), obsah C<sub>ox</sub>, humusu, pH (tab. 4), obsah ílovej frakcie a prítomnosť minerálov rtg. metódou (tab. 3).

Mobilita prvkov sa sledovala sekvenčnou extrakciou v troch geochemických frakciách Pb, Cd, Cu, Zn, Mn a Fe. Výsledky v jednotlivých extraktach sú v tab. 5 a 6 a graficky spracované na obr. 6 až 12.

Na zistenie foriem prvkov sme použili modifikovanú schému (Kubová et al., 1998), ktorú pôvodne navrhol McLaren a Crawford (1973; obr. 6). Na sekvenčnú extrakciu sa použila vzorka vysušená na vzduchu s veľkosťou zŕn pod 0,125 mm. Vzorka (5 g) sa trepala 24 hod. s 50 ml 0,05 M CaCl<sub>2</sub>. Po oddelení roztoku sa stanovili vymeniteľné kovy. V druhej časti vzorky s hmotnosťou 1 g sa vykonala extrakcia s 50 ml 0,1 M K<sub>4</sub>PO<sub>7</sub> 16-hodinovým trepaním. V získanom roztoku sa stanovili prvky viažuce sa na organické látky. Zvyšok pevnej vzorky sa použil na extrakciu so zmesou 50 ml 0,1 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 0,175 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prvky zistené v tomto extrakte sa viažu na Fe-Mn oxidy a hydroxidy. V poslednej časti boli prvky viazané v kryštálových mriežkach silikátových minerálov. Stanovili sa po rozklade so zmesou HF, HNO<sub>3</sub> a HClO<sub>4</sub>.

### Charakteristika vzoriek zo Štiavnického potoka

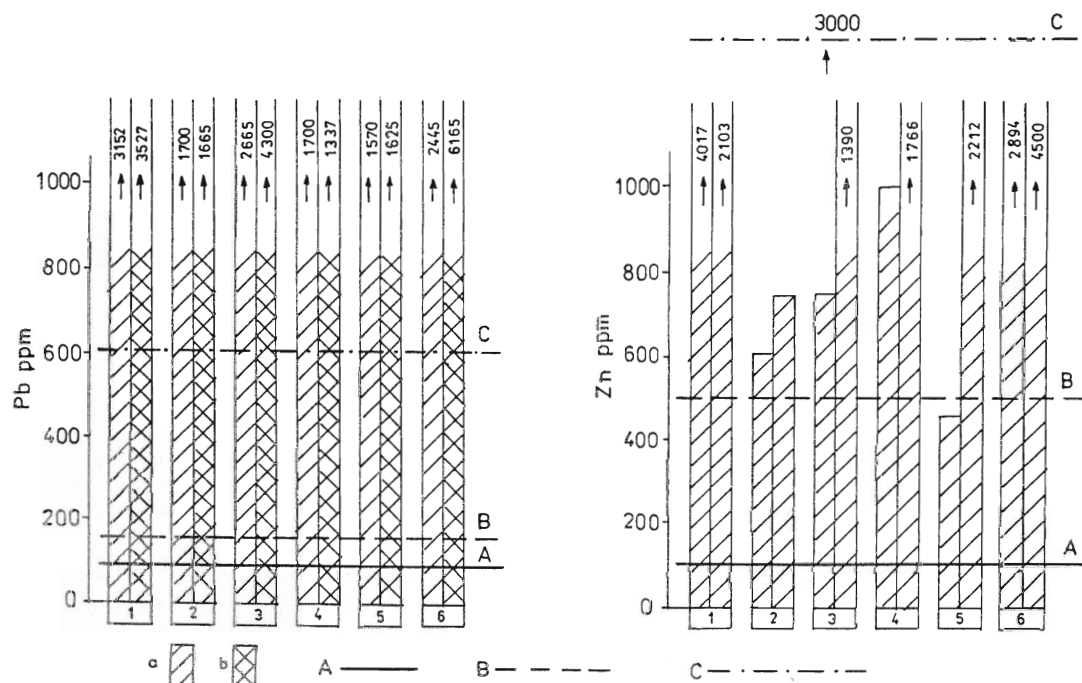
Aluviálne sedimenty Štiavnického potoka majú rozličnú mocnosť: na južnom okraji Banskej Štiavnice od 0,5 do 1 m a pri Hontianskych Nemciach vyše 2 m. Sedimenty sú zrnitostne heterogénne. V smere toku je zjavná zmena zrnitosti: v severnej časti prevládajú balvanito-štrkovité, v južnej štrkovito-piesčité sedimenty. Zväčša zahlinené sú. Zrnitostná nevytriedenosť a nerovnaká hĺbka hladín podzemnej vody pod povrchom určujú typovú, a najmä zrnitostnú nevyrovnanosť pôdy. Na aluviálnych sedimentoch je vyvinutá fluvizemná pôda, a to na miestach, ktoré boli v minulosti inundované. V týchto oblastiach pôdotvorné procesy prerušuje prínos nového materiálu. Vertikálny profil tejto pôdy je zrnitostne heterogénny. Humusový horizont má rozdielnú mocnosť, a to podľa trvania poslednej pedogénnej fázy. Na niektorých miestach sú pod pôdou štrkovité sedimenty, ktoré neumožňujú kapilárny zdvih podzemnej vody. Taká pôda je potom vysušená a počas vegetácie má nedostatok vlhky. Miestami sa vyskytuje glejová fluvizem hrudkovitej štruktúry. Prejav glejovania sú rôznorodé a dosť heterogénne. Na povrchu štruktúrnych agregátov sa vyskytujú hrdzavé škvrny.

### Poznatky zo štúdia

Sledované aluviálne sedimenty Štiavnického potoka sa vyznačujú slabo vytriedeným materiálom s nízkym obsahom ílovej frakcie a organickej hmoty. Variabilita mine-

rálneho zloženia vzoriek sa odráža v koncentracii chemických prvkov jednotlivých lokalít. Výraznejšia je v korelačných vzťahoch medzi obsahom prvkov. Nevýraznejšia pozitívna korelačná závislosť sa zistila medzi Cd a Hg, Pb, Zn, ďalej medzi Hg a Zn, ale aj medzi Pb a Zn. Túto vzájomnú závislosť prvkov pravdepodobne spôsobuje ich väzba v primárnych mineráloch, najmä v sulfidoch splavených do alúvia, ako aj ich správanie sa a migrácia v hypergénnych podmienkach.

Koncentrácia prvkov sa na niektorých lokalitách mení a niekde výrazne. Zistený obsah prvkov sme spracovali podľa už spomenutého rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva SR. Študované asociácie toxických prvkov majú rozličný stupeň kontaminácie. Na všetkých lokalitách je veľmi vysoký stupeň kontaminácie Pb, prekračujúci limit asanácie 2—10 ráz (obr. 2, tab. 1). Zn, As, Cd a Cu prekračujú limit kontaminácie a na niektorých lokalitách aj limit asanácie, ale stupeň prekročenia je pri jednotlivých prvkoch rozdielny. Koncentrácia Zn prekračuje limit kontaminácie až päť ráz a na niektorých lokalitách je vyššia, ako je limit na asanáciu (obr. 2). As sa vyskytuje vo vyššej koncentrácii, ako je limit kontaminácie na všetkých lokalitách, a na troch lokalitách je aj nad limitom na asanáciu (obr. 3, tab. 1). Distribúcia Cd je mierne odlišná. Jeho koncentrácia rastie v smere Štiavnického potoka. Na prvých dvoch lokalitách (južný okraj Banskej Štiavnice a južne od Antola) limit kontaminácie neprekračuje, ale na ďalších dvoch je oveľa vyššia a na poslednej (severný okraj Hontianskych Nemiec) prekračuje limit asanácie päť násobne (obr. 3).



Obr. 2. Distribúcia Pb a Zn v údolí Štiavnického potoka. 1 — južný okraj Banskej Štiavnice, 2 — južne od Antola, 3 — severne od Prenčova, 4 — južne od Prenčova, 5 — južne od Prenčova, 6 — severne od Hontianskych Nemiec, a — pôda, b — aluviálne sedimenty, A — referenčná hodnota, B — limit kontaminácie, C — limit asanácie.

Fig. 2. Distribution of Pb and Zn in the soil of the Štiavnický potok brook valley. Sites: 1 — south outskirts of the Banská Štiavnica town, 2 — southerly from Antol village, 3 — northerly from Prenčov village, 4 — southerly from Prenčov village, 5 — southerly from Prenčov village, close to the road-cross to Krnišov, 6 — northerly from Hontianske Nemce village, a — topsoil, b — subsoil. A — reference value, B — B-value, C — clean up value.



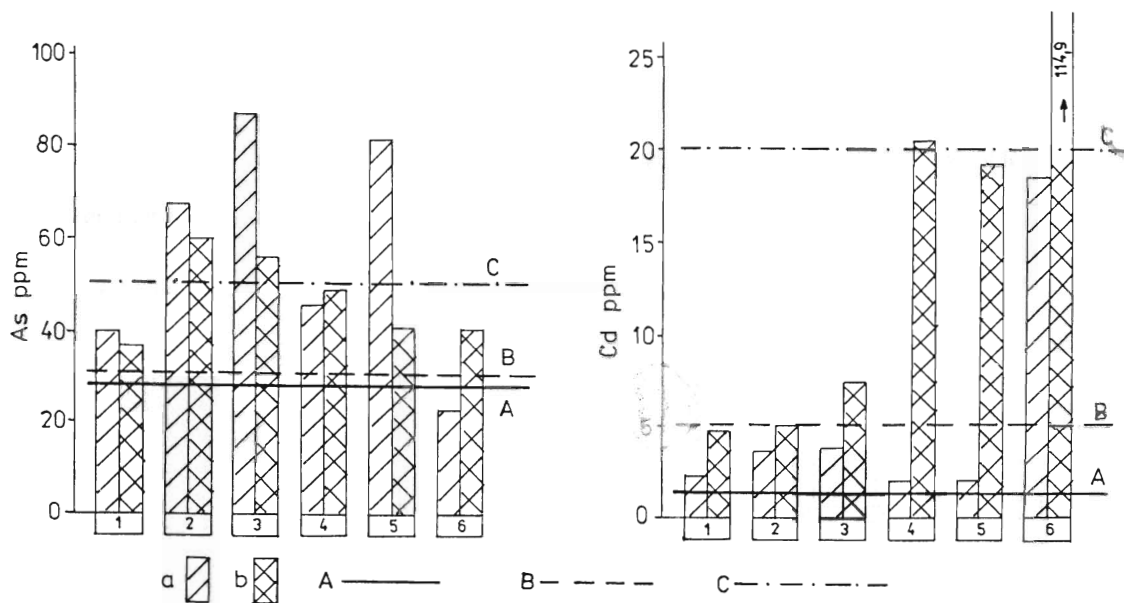
Tab. 1

Celkový obsah niektorých škodlivých prvkov v aluviálnej pôde oblasti Štiavnického potoka (koncentrácia v mg.kg<sup>-1</sup>)  
Total content of some risk elements in alluvial soils of the Štiavnický potok brook area (concentrations of chemical elements in mg.kg<sup>-1</sup>)

| Číslo vzorky | Hĺbka odberu vz. v cm | As   | Cd    | Hg   | Pb     | Se  | Zn     |
|--------------|-----------------------|------|-------|------|--------|-----|--------|
| 1a           | 3—10                  | 40,8 | 2,1   | 0,60 | 3152,0 | 0,6 | 4017,0 |
| 1b           | 60—70                 | 37,3 | 4,9   | 0,36 | 3527,0 | 0,5 | 2103,0 |
| 2a           | 3—20                  | 67,0 | 3,4   | 0,42 | 1700,0 | 0,3 | 602,0  |
| 2b           | 70—80                 | 60,8 | 5,1   | 0,26 | 1665,0 | 0,3 | 739,0  |
| 3a           | 3—15                  | 87,2 | 3,7   | 0,61 | 2665,0 | 0,3 | 740,0  |
| 3b           | 50—60                 | 56,1 | 7,5   | 0,69 | 4300,0 | 0,1 | 1390,0 |
| 4a           | 3—30                  | 46,1 | 7,0   | 0,40 | 1700,0 | 0,4 | 1034,0 |
| 4b           | 70—80                 | 49,2 | 20,8  | 0,29 | 1339,0 | 0,3 | 1766,0 |
| 5a           | 3—10                  | 82,0 | 1,9   | 0,42 | 1570,0 | 0,3 | 468,0  |
| 5b           | 70—80                 | 41,2 | 19,3  | 0,26 | 1625,0 | 0,3 | 2212,0 |
| 6a           | 3—10                  | 23,3 | 18,4  | 0,50 | 2445,0 | 0,1 | 2894,0 |
| 6b           | 70—80                 | 41,4 | 114,9 | 0,74 | 6165,0 | 0,2 | 4500,0 |

Lokality: 1 — južný okraj Banskej Štiavnice, 2 — južne od Antola, 3 — severne od Prenčova, 4 — južne od Prenčova, 5 — južne od Prenčova, južne od odbočky na Krnišov, 6 — severne od Hontianskych Nemiec, a — pôda, b — aluviálne sedimenty.

Sites: 1 — south outskirts of the Banská Štiavnica town, 2 — southerly from Antol village, 3 — northerly from Prenčov village, 4 — southerly from Prenčov village, 5 — southerly from Prenčov village, close to the road-cross to Krnišov, 6 — northerly from Hontianske Nemce village, a — topsoil, b — subsoil.



Obr. 3. Distribúcia As a Cd v údolí Štiavnického potoka. 1 — južný okraj Banskej Štiavnice, 2 — južne od Antola, 3 — severne od Prenčova, 4 — južne od Prenčova, 5 — južne od Prenčova, južne od odbočky na Krnišov, 6 — severne od Hontianskych Nemiec, a — pôda, b — aluviálne sedimenty, A — referenčná hodnota, B — limit kontaminácie, C — limit asanácie.

Fig. 3. Distribution of As and Cd in the soil of the Štiavnický potok brook valley. Sites: 1 — south outskirts of the Banská Štiavnica town, 2 — southerly from Antol village, 3 — northerly from Prenčov village, 4 — southerly from Prenčov village, 5 — southerly from Prenčov village, close to the road-cross to Krnišov, 6 — northerly from Hontianske Nemce village, a — topsoil, b — subsoil. A — reference value, B — B-value, C — clean up value.

V údolí Štiavnického potoka je zistený obsah Cu niekoľkokrát vyšší ako limit kontaminácie (obr. 5, tab. 2). Z nebezpečných prvkov má nižší obsah Hg, ktorý referenčnú hodnotu prekračuje dvojnásobne iba v niekoľkých prípadoch (obr. 4). Koncentrácia Se a Cr je na všetkých lokalitách pod príslušnou referenčnou hodnotou.

Koncentrácia Ag, Mn a Fe nie je na lokalitách rovnaká. Limitné hodnoty týchto prvkov v pôde rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva SR neuvádza a preto ich porovnávame s priemerným obsahom a koncentračným roz-

sahom podľa literatúry. Priemerný obsah Ag nekontaminovanej pôdy je 0,05 ppm a rozpätie 0,01—8 ppm (Bowen, 1979), ale v pôde blízko rudných baní sa zistilo až 44 ppm Ag (Davies a Ginnever, 1980). V pôde a v sedimentoch Štiavnického potoka je koncentrácia Ag oveľa vyššia (16,4—66,8 ppm) a priemernú hodnotu Ag v pôde uvádzanú Bowenom výrazne prekračuje. Koncentrácia Ag v oblasti Štiavnického potoka priemer pre pôdu prekračuje 300- až 1300-násobne (obr. 5, tab. 2). Priemerný obsah Mn v pôde je 1000 ppm a rozpätie 20 až 10 000 ppm

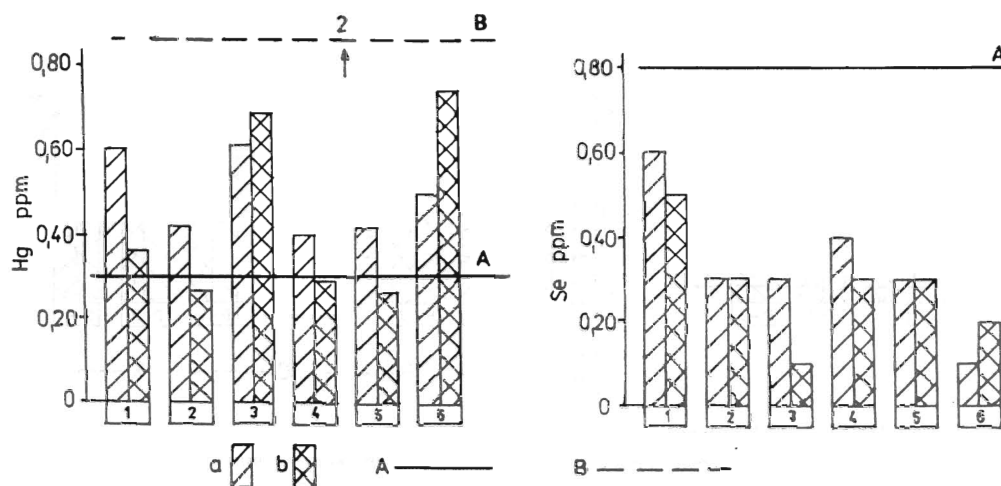
Tab. 2

Celkový obsah prvkov vo vzorkách vzápätí použitých na sekvenčnú extrakciu (koncentrácia v mg.kg<sup>-1</sup>)  
 Total content of the chemical elements of soil samples subsequently used for sequential extraction (concentration of chemical elements in mg.kg<sup>-1</sup>)

| Číslo vz. | Hĺbka odb. vz. v cm | As    | Cd    | Cr   | Cu    | Hg    | Pb     | Zn     | Ag   | Mn     | Fe       |
|-----------|---------------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|--------|------|--------|----------|
| P-1       | 0—10                | 66,75 | 3,55  | 34,5 | 399,5 | 0,436 | 1975,0 | 848,0  | 23,2 | 2250,0 | 76 500,0 |
| P-1a      | 30—40               | 34,78 | 1,35  | 28,2 | 282,5 | 0,378 | 1360,0 | 508,0  | 12,9 | 2150,0 | 49 200,0 |
| P-1b      | 50—60               | 49,76 | 2,00  | 31,0 | 352,0 | 0,396 | 1960,0 | 611,0  | 18,0 | 2650,0 | 57 900,0 |
| P-1c      | 70—80               | 46,78 | 7,10  | 28,3 | 735,0 | 0,353 | 1680,0 | 1020,0 | 18,3 | 8450,0 | 55 200,0 |
| P-2       | 0—10                | 43,65 | 3,00  | 26,7 | 268,0 | 0,420 | 1550,0 | 795,0  | 19,5 | 2800,0 | 51 800,0 |
| P-2a      | 30—40               | 59,50 | 2,65  | 19,5 | 428,0 | 0,931 | 3880,0 | 895,0  | 54,8 | 4000,0 | 44 900,0 |
| P-2b      | 50—60               | 50,40 | 6,30  | 20,0 | 750,0 | 1,393 | 4430,0 | 1101,0 | 70,4 | 6000,0 | 48 700,0 |
| P-3       | 0—10                | 29,26 | 15,85 | 54,8 | 287,0 | 1,035 | 2830,0 | 1925,0 | 66,8 | 2400,0 | 37 000,0 |
| P-3a      | 30—40               | 34,22 | 16,30 | 30,2 | 300,0 | 0,556 | 3000,0 | 1800,0 | 56,0 | 3350,0 | 41 000,0 |

P-1 — južne od Antola, P-2 — južne od Prenčova, P-3 — severne od Hontianskych Nemiec

Sites: P-1 — southerly from Antol village, P-2 — southerly from Prenčov village, P-3 — northerly from Hontianske Nemce village.



Obr. 4. Distribúcia Hg a Se v údolí Štiavnického potoka. 1 — jižný okraj Banské Štiavnice, 2 — jižně od Antola, 3 — severně od Přenčova, 4 — jižně od Přenčova, 5 — jižně od Přenčova, jižně od odbočky na Krníšov, 6 — severně od Hontianských Nemec, a — půda, b — aluviální sedimenty, A — referenční hodnota, B — limit kontaminácie.

Fig. 4. Distribution of Hg and Se in the soil of the Štiavnický potok brook valley. Sites: 1 — south outskirts of the Banská Štiavnica town, 2 — southerly from Antol village, 3 — northerly from Přenčov village, 4 — southerly from Přenčov village, 5 — southerly from Přenčov village, close to the road-cross to Krníšov, 6 — northerly from Hontianske Nemce village, a — topsoil, b — subsoil. A — reference value, B — value, C — clean up value.

(Bowen, 1979). Na študovaných lokalitách koncentrácia Mn je dvojnásobne až päťnásobne vyššia (obr. 5, tab. 2). Naproti tomu sa zistený obsah Fe s priemernými hodnotami, ktoré uvádza Bowen (1979), zhoduje.

Zistilo sa, že najväčším polutantom sledovaného územia je Pb. Pri ďalších prvkoch nebezpečenstvo znečistenia klesá v poradí Pb>Zn>As>Cd>Cu>Ag. Pri Hg, Cr a Se sa výraznejšia kontaminácia neprejavila ani na jednej lokalite.

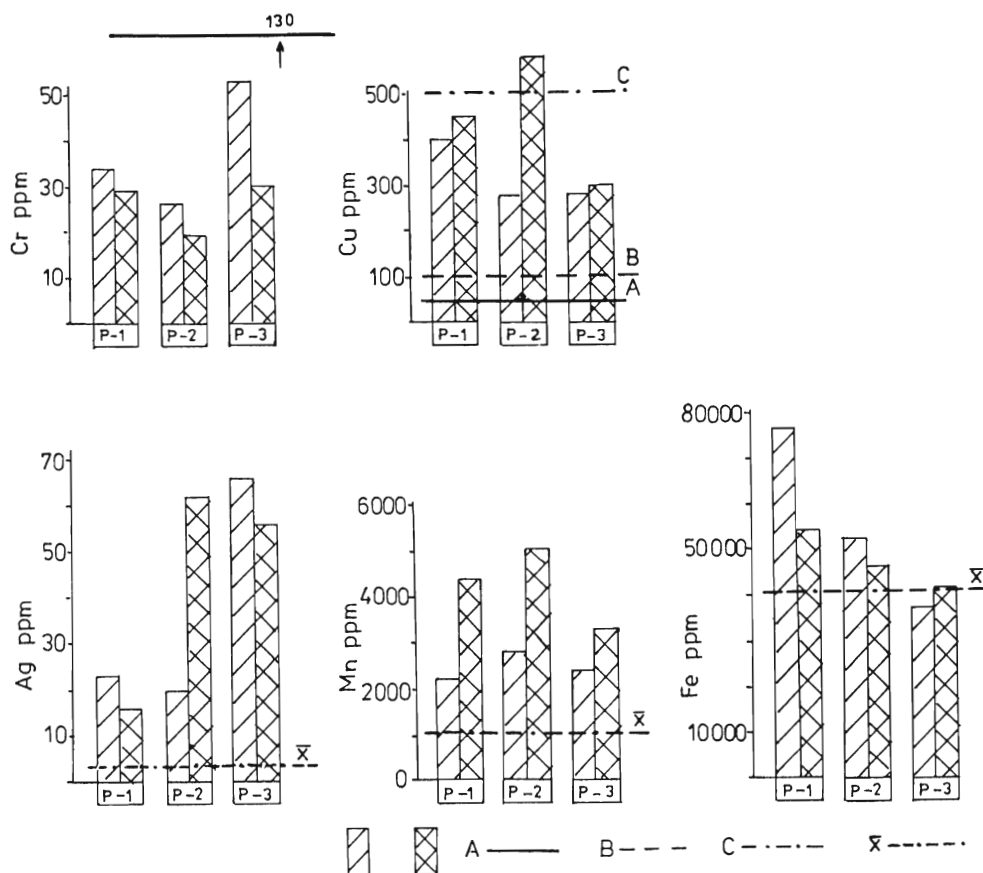
#### Vertikálne zmeny koncentrácie prvkov

Na porovnanie distribúcie sledovaných prvkov v pôdnom profile sa použil ich celkový obsah zistený vo vzorkách z lokalít pozdĺž Štiavnického potoka. Vyšší priemerný obsah prvkov v hornom horizonte v porovnaní s priemerným v horizontoch C sa zistil pri As, Hg, Se, Cr a Mn, kým v sedimentoch alúvia bol vyšší obsah pri Cd, Pb, Zn, Cu, Fe a Ag. Tendencia akumulácie prvkov v pôde na aluviálnych sedimentoch pravdepodobne súvisí

s väčšou tendenciou škodlivých prvkov viazať sa na organickú hmotu. Kabata, A. Pendias a H. Pendias (1992) zdôrazňujú silnú väzbu Hg na organickú hmotu, čo potvrdil aj Forgáč a Streško (1995) v pôde na alúviu Pezinského potoka. Veselský et al. (1996) zistili v pôde z tejto lokality, že sa v nej akumuluje As a Se, čo potvrdzujú aj naše výsledky. Aj poznatky Grova a Ellisa (1980), Bloomfielda a Prudena (1980) o vyššom obsahu Cr v pôde s Fe oxidmi sú v súlade s výsledkami, ku ktorým sme dospeli pri štúdiu opisovaných lokalít.

#### Príčiny kontaminácie

Vysoká kontaminácia v oblasti Štiavnického potoka je dôsledkom už spomenutej takmer tisícročnej banskej činnosti, ktorá sa sústreďovala na ťažbu sulfidických rúd s obsahom galenitu (PbS), sfaleritu (ZnS), chalkopyritu (CuFeS<sub>2</sub>) a pyritu (FeS<sub>2</sub>). Mechanicky narušené horniny sa premiestňovali vo forme klastických úlomkov, sus-



**Obr. 5.** Distribúcia Cr, Cu, Ag, Mn a Fe v údolí Štiavnického potoka. 1 — južne od Antola, 2 — južne od Prenčova, 3 — severne od Hontianskych Nemiec, a — pôda, b — aluviálne sedimenty, A — referenčná hodnota, B — limit kontaminácie, C — limit asanácie, X — priemerný obsah prvku v pôde podľa Bowena (1979).

**Fig. 5.** Distribution of Cr, Cu, Hg, Mn and Fe in the soil of the Štiavnický potok brook valley. Sites: 1 — southerly from Antol village, 2 — southerly from Prenčov village, 3 — northerly from Hontianske Nemce village, a — topsoil, b — subsoil. A — reference value, B — B-value, C — clean up value. X — mean value for soils (according to Bowen, 1979).

penzie a rozpustných iónov do nižších polôh, najmä do údolia Štiavnického potoka so zbernou oblasťou okolo 90 km<sup>2</sup>, v ktorej je časť polymetalického ložiska.

Voda perkolujúca cez zrudnené polohy, haldový materiál a odkaliská s vyšším obsahom pyritu a ďalších sulfidov spôsobuje sulfátové zvetrávanie za vzniku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a to vedie k mobilizácii kovových prvkov. Tie migrujú

a zmenou fyzikálnochemických podmienok sa opätovne zrážajú na geochemických bariérach. Opakovaním týchto procesov, a to pohybom podzemnej vody v aluviálnych sedimentoch, ako aj vzliáním podzemnej vody do pôdy sa toxické prvky koncentrovali. Prvky majú rozličnú fyzikálnochemickú formu a rozličné vlastnosti, napr. mobilitu, distribúciu, biodostupnosť a účinok na okolité pro-

Tab. 3  
Výsledky stanovovania obsahu organických látok a humusových frakcií v pôde  
Organic matter and humus fractions content in alluvial soils

| Označenie vz. | % C <sub>ox</sub> vol. FK | % C <sub>ox</sub> viaz. FK | % C <sub>ox</sub> Σ HK | % C <sub>ox</sub> zvyš. C | Σ % C <sub>ox</sub> | % vlhk. | pH H <sub>2</sub> O | humus % |
|---------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------|---------|---------------------|---------|
| P-1           | < 0,01                    | 0,14                       | 0,53                   | 0,93                      | 1,61                | 2,15    | 4,48                | 2,77    |
| P-1a          | 0                         | 0,13                       | 0,13                   | 0,71                      | 0,97                | 1,81    | 4,40                | 1,67    |
| P-1b          | < 0,01                    | 0,13                       | 0,16                   | 0,65                      | 0,95                | 1,60    | 4,27                | 1,63    |
| P-1c          | 0,01                      | 0,13                       | < 0,01                 | 0,78                      | 0,93                | 1,62    | 4,25                | 1,60    |
| P-2           | 0,07                      | 0,14                       | 0,68                   | 0,96                      | 1,85                | 2,00    | 4,70                | 3,18    |
| P-2a          | 0,05                      | 0,13                       | 0,10                   | 0,64                      | 0,92                | 1,20    | 4,80                | 1,58    |
| P-2b          | < 0,01                    | 0,13                       | 0,03                   | 0,56                      | 0,73                | 1,28    | 4,97                | 1,25    |
| P-3           | 0,01                      | 0,13                       | 0,40                   | 0,86                      | 1,40                | 2,00    | 5,33                | 2,41    |
| P-3a          | 0                         | 0,13                       | 0,29                   | 0,79                      | 1,21                | 1,53    | 4,96                | 2,08    |

P-1 — južne od Antola, P-2 — južne od Prenčova, P-3 — severne od Hontianskych Nemiec.

Sites: P-1 — southerly from Antol village, P-2 — southerly from Prenčov village, P-3 — northerly from Hontianske Nemce village.

Tab. 4  
Minerálna charakterizácia ílovej frakcie pôdnych vzoriek  
Mineral characterization of the soil clay fraction

| Označ. vz. | Ílove frak. % | Q | S | K | J | Ja | Cr | O | Ž | CH | g |
|------------|---------------|---|---|---|---|----|----|---|---|----|---|
| P-1        | 4,25          | + | + | + |   | +  |    | + |   |    | + |
| P-1a       | 7,50          | + | + | + | + | +  |    | + | + |    |   |
| P-1b       | 3,40          | + | + | + | + | +  | +  |   | + |    |   |
| P-1c       | 2,00          | + | + | + |   | +  |    |   | + |    |   |
| P-2        | 6,75          | + | + | + | + |    | +  |   | + |    |   |
| P-2a       | 10,73         | + | + |   |   | +  |    |   |   | +  |   |
| P-2b       | 9,15          | + |   |   | + |    |    |   |   |    |   |
| P-3        | 19,73         | + |   | + | + |    |    |   |   |    |   |
| P-3a       | 17,00         | + | + | + | + |    | +  |   |   |    |   |

P-1 — južne od Antola, P-2 — južne od Prenčova, P-3 — severne od Hontianskych Nemiec. Q — kremeň, S — smektit, I — illit, Ja — jarosit, Cr — cristobalit, O — opál - CT, Ž — živec, CH — chlorit, G — goethit.

Sites: P-1 — southerly from Antol village, P-2 — southerly from Prenčov village, P-3 — northerly from Hontianske Nemce village. Q — quartz, S — smectite, K — kaolinite, I — illite, Ja — jarosite, Cr — cristobalite, O — opaline, Ž — feldspar, Ch — chlorite, g — goetite.

stredie. Na lokalite sme v smere potoka do vzdialenosti 20 kilometrov zistili výraznú kontamináciu takmer rovnakej intenzity vo všetkých profiloch sledovaných vzoriek.

### Mobilita chemických prvkov

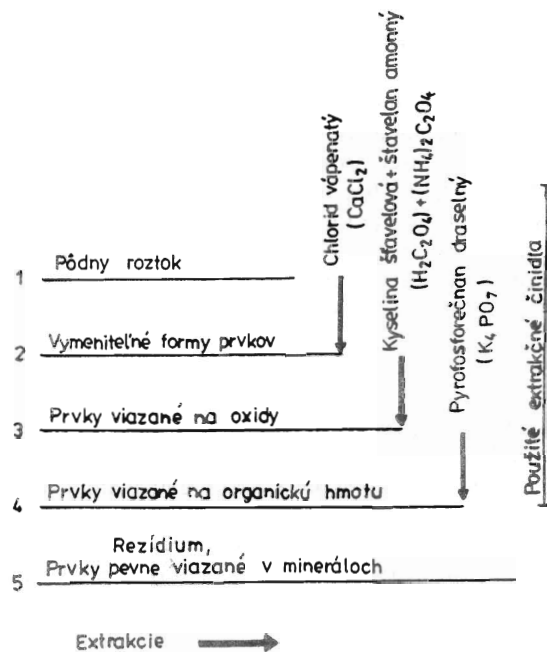
Mobilitu prvkov sme sledovali sekvenčnou extrakciou na troch lokalitách. Materiál bol z horizontu A a C. Frakcia pôdy z horných horizontov pod 0,125 mm je sivá až sivohnedá, silno piesčitá, mocná 10 až 20 cm. Ílová frakcia tvorí 4,25—19,73 %, v priemere 10,24 % a podľa rtg. analýzy obsahuje kremeň, smektit, kaolinit, illit, jarosit, ojedinele opál CT a goethit (tab. 3). Pôda je na organickú hmotu pomerne chudobná. Obsah humusu je 2,4 až 3,1 %, v priemere 2,7. Humínové kyseliny a fulvokyseliny sú v ňom zastúpené iba v desatinách percenta. Pôda má kyslý charakter, hodnota pH/H<sub>2</sub>O sa pohybuje od 4,4 do 5,3 a priemerná 4,8 (tab. 4).

Aluviálne sedimenty z horizontov C sú zrnitostne heterogénne a frakcie pod 0,125 sú sivohnedej farby a silno piesčité. Obsah ílovej frakcie je 2,0—17,0 %, v priemere 8,2 %. Táto frakcia obsahuje kremeň, smektit, kaolinit, illit, jarosit, ojedinele cristobalit, živec, chlorit a opál CT (tab. 3). Horizonty obsahujú menej organickej hmoty ako pôdy. Obsah humusu je od 1,2 do 2,0 %, v priemere 1,6 %. Humínové kyseliny sú zastúpené od <0,01 do 0,29 %, v priemere 0,4 %, čo je štyri razy menej ako v pôde. V pH nie sú medzi pôdou a sedimentmi alúvia podstatné rozdiely (tab. 4).

### Sekvenčná extrakcia

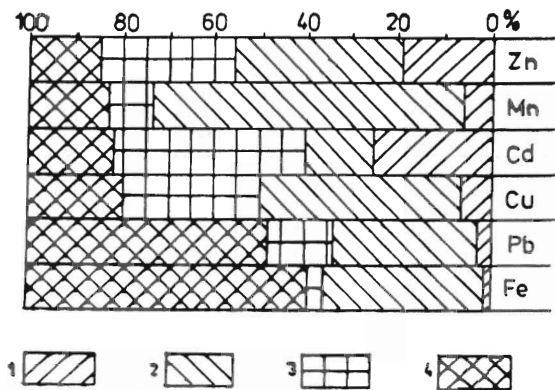
Pri výbere činidiel na extrakciu sme sa zamerali na rozdelenie prvkov podľa ich väzby na niektoré geochemické frakcie. Išlo o získanie vymeniteľných prvkov, prvkov viažucich sa na oxidy a hydroxidy Fe, resp. Mn a o prvky viažané na organickú hmotu. Obsah prvkov viažucich sa najmä v kryštálových mriežkach silikátových minerálov zostal v nerozpustnom zvyšku. Tak sa sledovalo Cd, Pb, Zn, Cu Mn a Fe (obr. 6). Ich obsah v činidlách je veľmi rozdielny.

Pri extrakcii s roztokom chloridu vápenatého (0,05 M CaCl<sub>2</sub>) sa extrahované prvky viazali vo vymeniteľnej forme. Obsah uvoľnených prvkov klesal v poradí Cd>Zn>Mn>Cu>Pb>Fe, pričom Cd sa uvoľnilo 25,4 % z celkového obsahu a Fe iba stotiny percenta. Intenzívnejšia extrakcia bola pri použití 0,1 M dvojfosforečnanu draselného, ktorým sa do roztoku dostali prvky viažuce sa na organické látky. Intenzita vylúhovania prvkov klesala v poradí Cd>Cu>Zn>Pb>Mn>Fe. Pri extrakcii so zmesou 0,1 M kyseliny šťaveľovej a 0,175 M šťaveľanu amónneho sa vylúhovali prvky viažané na oxidy a hydroxidy Fe a Mn. Zo sledovaných prvkov sa dostávalo do roztoku až 68,4 % Mn z celkového obsahu a najmenej Cd



Obr. 6. Schéma sekvenčnej extrakcie prvkov v sledovanej pôde a v sedimentoch alúvia.

Fig. 6. Schema of the sequential extraction of the chemical elements from the studied soil.



Obr. 7. Sumárny graf extraktov z celkového obsahu základných vzoriek v percentách. 1 — extrahované chloridom vápenatým, 2 — extrahované kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 3 — extrahované fosforečnanom draselným, 4 — rezídium, prvky pevne viazané v štruktúre minerálov.

Fig. 7. The percentage of extracted fraction from the total content of chemical elements, using the following extractants. 1 — extraction by calcium chloride, 2 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 3 — extraction by potassium phosphate, 4 — portion not extracted by sequential analysis.

(14.5 %). Extrakcia klesala v poradí  $Mn > Cu > Zn > Fe > Pb > Cd$ .

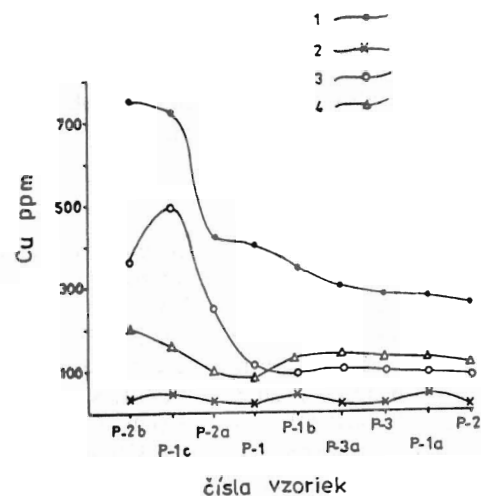
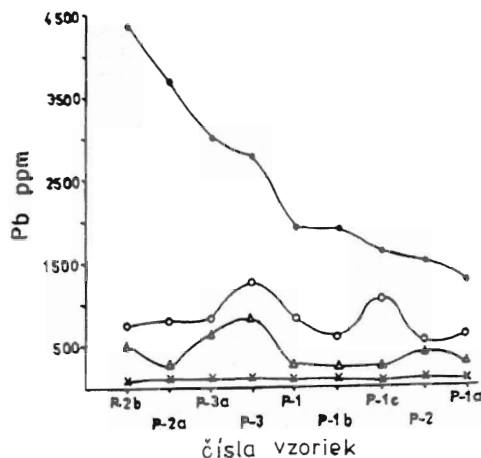
Ak sa za celkovú mobilitu prvku pokladá súčet obsahu prvkov nachádzajúcich sa vo všetkých extraktoch, potom Cd, Mn, Cu a Zn tvoria v sledovaných vzorkách viac ako 80 % mobilnej časti. Fe predstavuje iba 38,7 % mobilnej časti. Celková mobilita uvedených prvkov je  $Zn > Mn > Cd > Pb > Fe$ , pričom Zn v mobilných formách je až 85,7 % a Fe iba 38,7 % (obr. 7).

### Celkový obsah prvkov a ich mobilné formy

Vzťah celkového obsahu prvkov v sledovanej pôde k ich mobilite závisí od faktorov, ako je väzba v štruktúre minerálov, obsah ílovej frakcie, organická hmota, pH, Eh, klimatické podmienky, vplyv mikroorganizmov a i. Zistila sa priama korelácia medzi mobilnými formami a celkovou koncentráciou Zn, Cd, Cu a Mn. Pri Fe sa prejavila iba pri niektorých vzorkách a pri Pb sa neukázala vôbec (obr. 8—11).

### Mangán

Mn je v pôde a v sedimentoch vo forme hydroxidov a oxidov ako povlak na časticách pôdy sedimentov a ako malé moduly spolu s Fe. Z geochemického hľadiska sú vlastnosti podobné (Mc Kenzie, 1980; Barlett, 1986). Tieto formy sú hlavnou zložkou mobility Mn. Obsah mobilného Mn sa v sledovanej pôde a v sedimentoch Štiavnického potoka zvyšuje takmer priamoúmerne s celkovým obsahom Mn (obr. 11, tab. 5). Jeho podstatne menšia časť Mn sa viaže na organickú hmotu a veľmi malá na ílový materiál. Koncentrácia Mn v týchto extraktoch sa so zmenou celkového obsahu Mn skoro nemení.

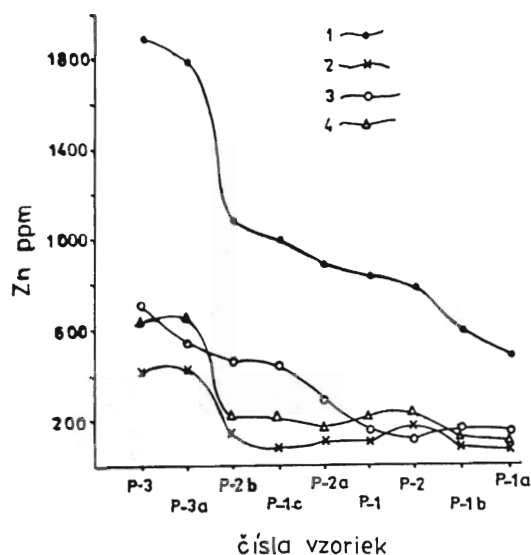


Obr. 8. Vzťah celkového obsahu Pb a Cu v základných vzorkách k obsahu v extraktoch. 1 — celkový obsah v základnej vzorke, 2 — extrakt chloridom vápenatým, 3 — extrakt kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 4 — extrakt fosforečnanom draselným.

Fig. 8. The ratio of Pb and Cu in the different extractants in relation to their total content. 1 — total content, 2 — extraction by calcium chloride, 3 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 4 — extraction by potassium phosphate.

### Zinok

Hlavným zdrojom Zn v pôde a v sedimentoch je sfalerit ( $ZnS$ ) splavený z hald a odkalísk a iba v malej miere je viazaný v tvrdých mineráloch vulkanických hornín. Sfalerit v oxidačnom prostredí sa mení na formy  $ZnSO_4$ ,  $Zn(HCO_3)_2$  a  $Zn(OH)_2$  rozpustné vo vode. Aktívne migruje vo forme iónov  $Zn^{2+}$ , hydrogénuhličitanovej forme alebo v organických komplexoch a čiastočne je z pôdy a sedimentov odnášaný. Z našich pozorovaní vyplynulo, že s rastom koncentrácie Zn v základných vzorkách rastie jeho obsah vo všetkých extraktoch (obr. 9, tab. 5). Zistil sa aj priamy pozitívny vzťah medzi vymeniteľnými formami Zn a obsahom ílovej frakcie v pôde a v sedimentoch. Potvrdili sa sorpčné vlastnosti Zn na ílový materiál (obr. 12), ako aj na hydroxidy a oxidy Fe a Mn. Rast roz-



**Obr. 9.** Vzťah celkového obsahu Zn v základných vzorkách k obsahu v extraktoch. 1 — celkový obsah v základnej vzorke, 2 — extrakt chloridom vápenatým, 3 — extrakt kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 4 — extrakt fosforečnanom draselným.

**Fig. 9.** The ratio of Zn in the different extractants in relation to its total content. 1 — total content, 2 — extraction by calcium chloride, 3 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 4 — extraction by potassium phosphate.

pustného Zn s rastom organickej hmoty vo vzorkách sa nedokázal. To môže signalizovať, že sa Zn viaže v rozpätých chelátoch.

### Kadmium

Vyšší obsah Cd v pôde a v sedimentoch Štiavnického potoka pochádza zo sfaleritu. Pri zvetrávaní prechádza do roztoku vo forme komplexných iónov, síranov, chloridov a hydroxidov. V prírodnom prostredí je najdôležitejší ako

Tab. 5  
Koncentrácia mobilných prvkov v extraktoch  
Concentration of mobile elements determined in extractants

| Označ. vz. | a    | Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |        |       | Označ. vz. | a      | Fe (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |        |      |
|------------|------|-------------------------------------------------|--------|-------|------------|--------|-------------------------------------------------|--------|------|
|            |      | 1                                               | 2      | 3     |            |        | 1                                               | 2      | 3    |
| P-1        | 2250 | 119,3                                           | 982,5  | 165,0 | P-1        | 76 500 | 7,5                                             | 25 850 | 2200 |
| P-1a       | 2150 | 113,8                                           | 1330,0 | 162,5 | P-1a       | 49 200 | 3,1                                             | 16 050 | 1920 |
| P-1b       | 2650 | 134,4                                           | 1370,0 | 182,5 | P-1b       | 57 900 | 3,6                                             | 17 450 | 1855 |
| P-1c       | 8450 | 304,6                                           | 6275,0 | 420,0 | P-1c       | 55 200 | 0,6                                             | 26 400 | 1150 |
| P-2        | 2800 | 157,3                                           | 1465,0 | 235,8 | P-2        | 51 800 | 5,6                                             | 16 300 | 985  |
| P-2a       | 4000 | 163,9                                           | 3290,0 | 330,3 | P-2a       | 44 900 | 18,8                                            | 19 900 | 1780 |
| P-2b       | 6000 | 167,4                                           | 4955,5 | 225,8 | P-2b       | 48 700 | 5,7                                             | 19 200 | 760  |
| P-3        | 2400 | 335,9                                           | 1400,0 | 605,0 | P-3        | 37 000 | 11,7                                            | 11 650 | 1385 |
| P-3a       | 3350 | 347,0                                           | 2250,0 | 695,0 | P-3a       | 41 000 | 0,30                                            | 12 750 | 1445 |

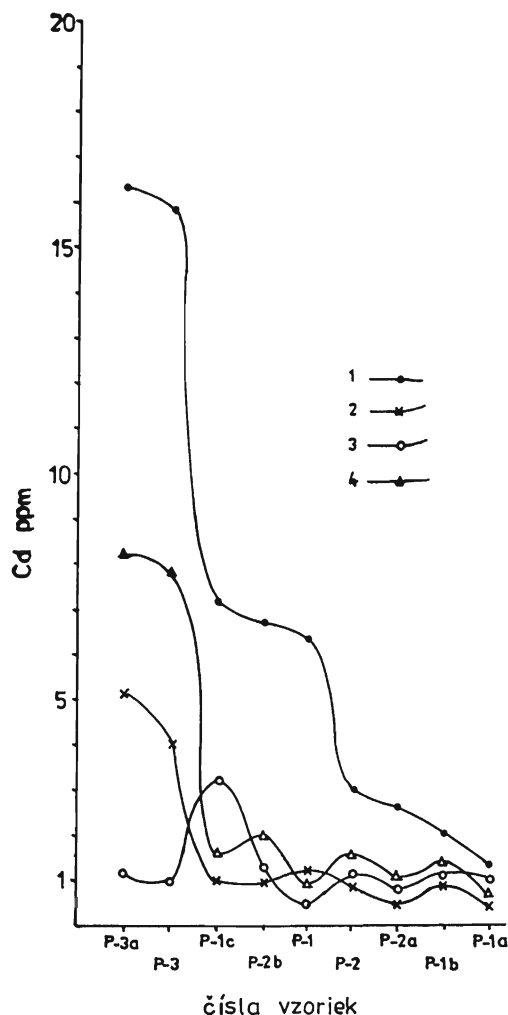
| Označ. vz. | a    | Pb (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |      |       | Označ. vz. | a    | Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |     |     |
|------------|------|-------------------------------------------------|------|-------|------------|------|-------------------------------------------------|-----|-----|
|            |      | 1                                               | 2    | 3     |            |      | 1                                               | 2   | 3   |
| P-1        | 1975 | 4,3                                             | 835  | 25,0  | P-1        | 848  | 132,9                                           | 145 | 170 |
| P-1a       | 1360 | 44,8                                            | 635  | 220,0 | P-1a       | 508  | 91,4                                            | 140 | 115 |
| P-1b       | 1960 | 33,9                                            | 570  | 155,0 | P-1b       | 611  | 103,5                                           | 140 | 127 |
| P-1c       | 1680 | 13,3                                            | 1150 | 101,0 | P-1c       | 1020 | 93,7                                            | 462 | 105 |
| P-2        | 1550 | 34,6                                            | 550  | 488,5 | P-2        | 795  | 197,9                                           | 185 | 195 |
| P-2a       | 3880 | 137,0                                           | 815  | 225,5 | P-2a       | 895  | 120,5                                           | 301 | 130 |
| P-2b       | 4430 | 36,4                                            | 705  | 470,5 | P-2b       | 1101 | 160,2                                           | 470 | 190 |
| P-3        | 2830 | 25,8                                            | 1350 | 850,0 | P-3        | 1925 | 420,0                                           | 710 | 705 |
| P-3a       | 3000 | 16,8                                            | 855  | 680,0 | P-3a       | 1800 | 420,5                                           | 565 | 670 |

| Označ. vz. | a     | Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |       |       | Označ. vz. | a     | Cd (mg.kg <sup>-1</sup> )<br>konc. v extraktoch |      |     |
|------------|-------|-------------------------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------------------------------------------------|------|-----|
|            |       | 1                                               | 2     | 3     |            |       | 1                                               | 2    | 3   |
| P-1        | 399,5 | 21,8                                            | 123,0 | 90,8  | P-1        | 3,55  | 1,2                                             | 0,5  | 1,0 |
| P-1a       | 282,5 | 40,4                                            | 95,5  | 111,3 | P-1a       | 1,35  | 0,4                                             | 0,1  | 0,5 |
| P-1b       | 352,0 | 40,0                                            | 103,0 | 112,8 | P-1b       | 2,00  | 0,5                                             | 0,1  | 1,0 |
| P-1c       | 735,0 | 49,7                                            | 449,0 | 159,3 | P-1c       | 7,10  | 1,0                                             | 3,25 | 1,5 |
| P-2        | 268,0 | 16,9                                            | 93,0  | 103,8 | P-2        | 3,00  | 1,0                                             | 0,1  | 1,5 |
| P-2a       | 428,0 | 32,3                                            | 247,0 | 94,3  | P-2a       | 2,65  | 0,5                                             | 0,8  | 1,0 |
| P-2b       | 750,0 | 21,1                                            | 383,5 | 200,8 | P-2b       | 6,30  | 1,0                                             | 1,3  | 2,0 |
| P-3        | 287,0 | 1,50                                            | 99,0  | 121,8 | P-3        | 15,85 | 4,1                                             | 1,0  | 8,0 |
| P-3a       | 300,0 | 2,50                                            | 109,5 | 123,8 | P-3a       | 16,30 | 5,1                                             | 1,3  | 8,2 |

a — celkový obsah prvku v pôvodnej vzorke, 1 — extrakcia s CaCl<sub>2</sub>, 2 — extrakcia zmesou kyseliny oxalovej a oxalátu amónneho, 3 — extrakcia fosforečnanom draselným

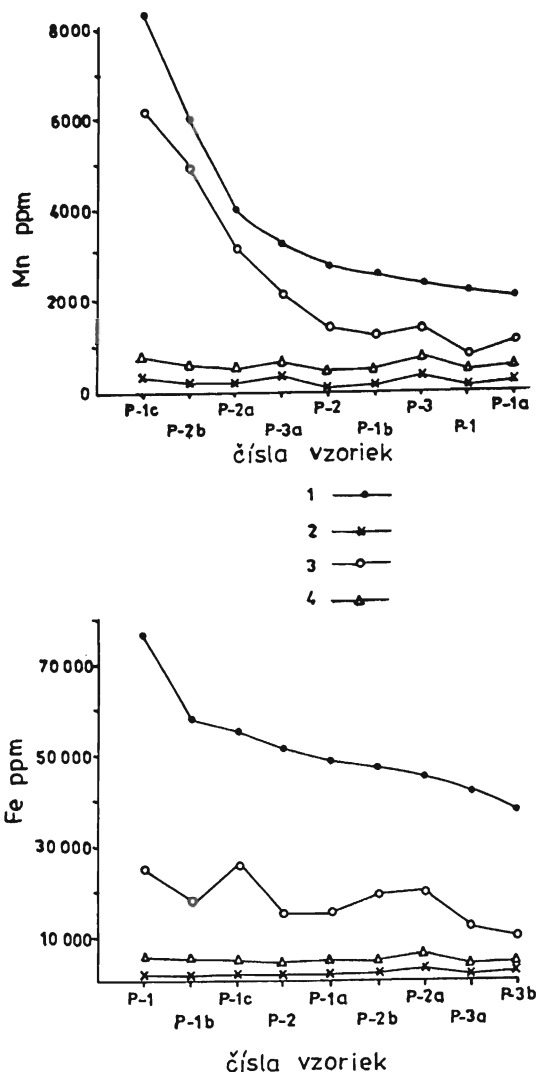
a — total content, 1 — extraction by calcium chloride, 2 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 3 — extraction by potassium phosphate



Obr. 10. Vzťah celkového obsahu Cd v základných vzorkách k obsahu v extraktach. 1 — celkový obsah v základnej vzorke, 2 — extrakt chloridom vápenatým, 3 — extrakt kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 4 — extrakt fosforečnanom draselným.

Fig. 10. The ratio of Cd in the different extractants in relation to its total content. 1 — total content, 2 — extraction by calcium chloride, 3 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 4 — extraction by potassium phosphate.

ión  $\text{Cd}^{2+}$  a jeho väzba v organických chelátoch (Kabata, A. Pendias a H. Pendias, 1992). Pohyblivosť Cd v pôdnom roztoku závisí od pH. Dobrá rozpustnosť je v kyslom prostredí s pH 4,0–5,5. To je pH veľmi blízke pH vzoriek pôdy a sedimentov Štiavnického potoka. Zistila sa závislosť rozpustnosti Cd v niektorých použitých činidlách (chlorid vápenatý a pyrofosforečnan draselný) od jeho celkového obsahu (obr. 10). Najintenzívnejšie sa tento vzťah prejavil v extrakte s pyrofosforečnanom draselným. To predpokladá jeho väzbu na rozpustné cheláty, pretože priamy vzťah mobilných foriem k celkovému obsahu organickej hmoty (humusu) v pôvodných vzorkách sa neukázal. Nižší obsah Cd sa viaže vo vymeniteľnej forme a priamy vzťah tejto formy k celkovému obsahu Cd je zjavný. Farah a Pickering (1977) predpokladajú, že



Obr. 11. Vzťah celkového obsahu Mn a Fe v základných vzorkách k extraktom. 1 — celkový obsah v základnej vzorke, 2 — extrakt chloridom vápenatým, 3 — extrakt kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 4 — extrakt fosforečnanom draselným.

Fig. 11. The ratio of Mn and Fe in the different extractants in relation to their total content. 1 — total content, 2 — extraction by calcium chloride, 3 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 4 — extraction by potassium phosphate.

sa Cd zachytáva sorpciou na íl. Naše výsledky to nepotvrdzujú, lebo s rastom ílovej frakcie v pôde a v sedimentoch obsah vymeniteľnej formy Cd nestúpa. Nepreukázala sa ani závislosť celkovej formy mobilného Cd od jeho celkového obsahu v pôvodných vzorkách. Najviac mobilného Cd sa viaže na organickú hmotu, pravdepodobne na rozpustné cheláty (obr. 10, tab. 5).

#### Meď

Zdrojom Cu v pôde a sedimentoch je chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ). Pri oxidácii v kyslom prostredí sa chalkopyrit rozpadáva a Cu prechádza do roztoku, tvorí mobilné formy



ako je  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuHCO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  vytvára stabilné komplexy s humínovými kyselinami a fulvokyselinami. Prejavuje sa to tak, že s rastom obsahu organickej hmoty mobilné formy Cu nerastú. Je pravdepodobné, že časťou rozpustných foriem Cu sú organické cheláty. Ale najviac mobilnej formy Cu sa sorbuje na Fe a Mn oxidy. Vo výmennej forme je Cu zastúpená len v malom množstve. Nezistila sa ani priama závislosť mobilných foriem Cu od obsahu ílovej frakcie, ani od obsahu organickej hmoty. Obsah mobilných foriem Cu nie je priamo závislý od celkovej koncentrácie v pôvodných vzorkách (obr. 8).

### Olovo

Pôvodným zdrojom Pb v sedimentoch a v pôde Štiavnického potoka je galenit ( $\text{PbS}$ ). Jeho oxidáciou vznikajú minerálne formy (karbonáty), ktoré sa vo vode rozpúšťajú ťažko. Mobilita Pb nie je v priamej závislosti od jeho celkovej koncentrácie v pôde a v sedimentoch (obr. 8). Najnižšia koncentrácia mobilných foriem Pb býva vo výmennej forme, najvyššia sa viaže na oxidy Fe a Mn a takmer o polovicu menej na organickú hmotu. Priama

závislosť je zrejماً medzi obsahom ílovej frakcie v pôde a v sedimentoch a koncentráciou mobilného Pb (obr. 12). Predpokladáme, že to spôsobuje sorpciou Pb na ílový materiál, ako aj na hydroxidy a oxidy Fe a Mn.

### Železo

Obsah rozptýleného Fe v pôdných vzorkách je v porovnaní s jeho celkovým obsahom extrémne nízky. Fe je pohyblivé v kyslom prostredí. Acidita pôdy a sedimentov je dôsledkom zvetrávania sulfidov. Mobilitu Fe kontroluje rozpustnosť  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a amorfných foriem hydroxidov a oxidov Fe a prejavuje tendenciu po raste mobilných foriem s celkovým obsahom Fe v pôde aj v sedimentoch (obr. 11). Obsah mobilných foriem viažucich sa na organickú hmotu je niekoľkonásobne nižší ako ich väzba na oxidy. Množstvo mobilných foriem Fe viazaných na organickú hmotu sa so zmenou celkového obsahu Fe v základných vzorkách takmer nemení. Prevažná časť Fe sa pevne viaže hlavne na magnetit, titanomagnetit, hematit, pyrit, chalkopyrit a tmavé minerály vulkanických hornín (pyroxény, amfibol, biotit), ktoré sú ako zvyšky splavené zo zrudnených vulkanických hornín do aluviálnych sedimentov Štiavnického potoka.

### Hodnotenie mobilných foriem prvkov

Kontamináciu pôdy a sedimentov nemožno vždy stanoviť na základe celkového obsahu sledovaného prvku v pôde. Omnoho viac informácií poskytujú údaje o formách chemických prvkov, pretože napr. pohyblivé formy môžu byť prístupné pre rastliny. Podľa výsledkov sa dá predpokladať, že niektoré toxické prvky zistené v sledovanej oblasti sú v biopristupných formách, a to v koncentrácii vyžadujúcej asanáciu pôdy a podložných sedimentov v údolí Štiavnického potoka. Zo sledovaných prvkov sa najvýznamnejšia kontaminácia zistila pri Pb.

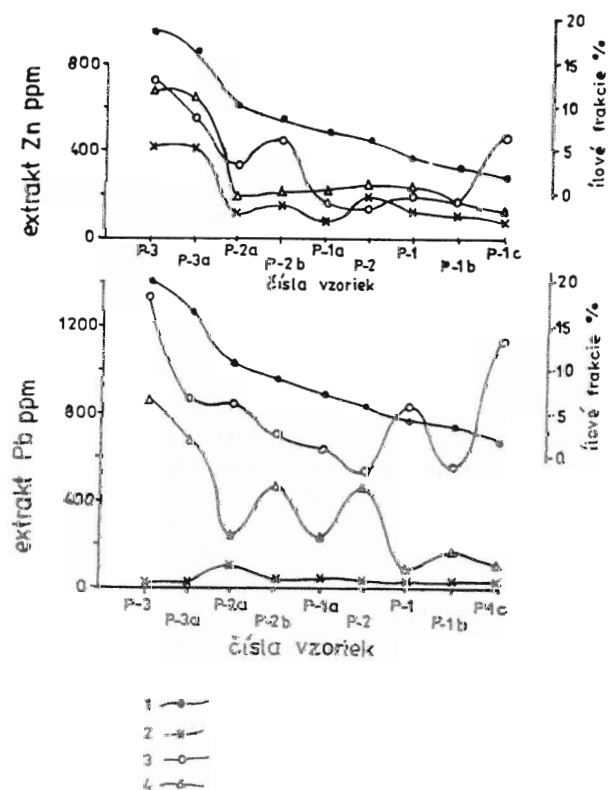
Koncentrácia Pb v mobilných formách výrazne prekračuje hranicu kontaminácie, ale aj asanácie na všetkých troch sledovaných lokalitách (obr. 13). Mobilné formy Cu sú viac ráz vysoko nad hranicou kontaminácie a blížia sa k hranici asanácie. Podobná býva aj koncentrácia mobilných foriem Zn. Koncentrácia Zn v extraktoch prekračuje hranicu kontaminácie na dvoch lokalitách (obr. 13).

Čiastočne odlišná je kontaminácia spôsobená Cd. Na prvých dvoch lokalitách je koncentrácia jeho mobilných foriem nižšia ako hranica kontaminácie a na tretej hranicu kontaminácie vysoko prekračuje a blíží sa k hranici asanácie (obr. 14). Obsah mobilných foriem Mn je oveľa vyšší ako priemerný obsah Mn v pôde a koncentrácia Fe v extraktoch na všetkých lokalitách je nižšia ako priemerná hodnota pôdy.

Zo štúdií vyplynulo aj to, že C horizonty zo Štiavnického potoka sú kontaminované takmer rovnako ako pôdne horizonty.

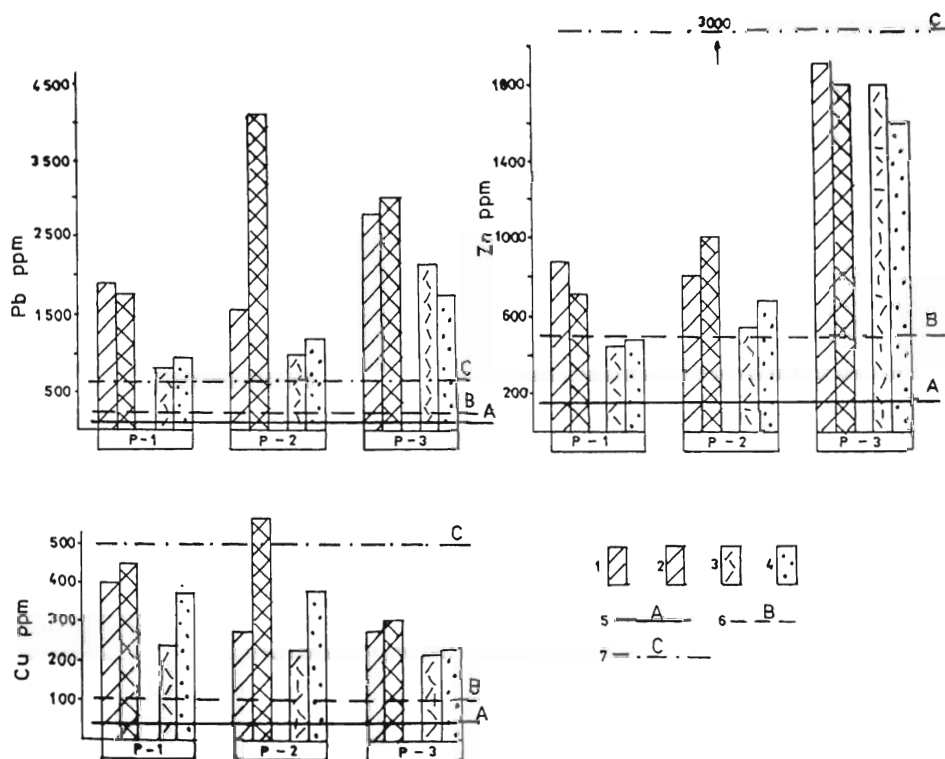
### Toxicita niektorých sledovaných prvkov

Viacere mobilné formy toxických prvkov sú biopristupné a prechádzajú do rastlín a odiaľ môžu preniknúť



Obr. 12. Vzťah extraktov Pb a Zn k ílovej frakcii v základnej vzorke. 1 — ílová frakcia v základnej vzorke v %, 2 — extrakt chloridom vápenatým, 3 — extrakt kyselinou šťaveľovou a šťaveľanom amónnym, 4 — extrakt fosforečnanom draselným.

Fig. 12. The relation between Pb and Zn content in different extracts and amount of clay fraction in the soils. 1 — clay fraction content in %, 2 — extraction by calcium chloride, 3 — extraction by oxalate acid and ammonium oxalate, 4 — extraction by potassium phosphate.



Obr. 13. Distribúcia celkového obsahu Pb, Zn a Cu v pôde, aluviálnych sedimentoch a v ich biopristupných formách. P-1 — južne od Antola, P — južne od Prenčova, P-3 — severne od Hontianskych Nemiec. 1 — celkový obsah v pôde, 2 — celkový obsah v aluviálnych sedimentoch, 3 — obsah biopristupných foriem prvkov v pôde, 4 — obsah biopristupných foriem prvkov v aluviálnych sedimentoch, 5 — referenčná hodnota, 6 — limit kontaminácie, 7 — limit asanácie.

Fig. 13. Distribution of the total content of Pb, Zn and Cu in soils and their mobile (bioavailable) fraction. Sites: P1 — southerly from Antol village, P2 — southerly from Prenčov village, P3 — northerly from Hontianske Nemce village. 1 — total content in topsoil, 2 — total content in subsoil, 3 — mobile (bioavailable) fraction in topsoil, 4 — mobile (bioavailable) fraction in subsoil, 5—A — reference value, 6—B - value, 7—C — clean up value.

do potravinového reťazca zvierat a ľudí. Toxické prvky, v takej vysokej koncentrácii, ako sme zistili v pôde a v aluviálnych sedimentoch Štiavnického potoka, môžu na človeka pôsobiť veľmi negatívne.

Medzi najtoxickejšie kovy patrí Pb (Becko et al., 1995). Jeho nadmerné množstvo v organizme človeka často vyvoláva anémiu (úbytok červených krviniek), akútne alebo chronicky poškodzuje ľadviny (nefropatia), čo sa prejavuje zníženým prítokom krvi v ľadvinách, nepriaznivo vplyva na srdечný a cievny systém — znížovanie krvného tlaku, degeneratívne zmeny na artériách a poškodzovanie srdcového svalu. Ohrozuje imunitný, centrálny a periférny nervový systém. Postihnutie centrálného nervového systému sa — častejšie u detí — prejavuje encefalopatiou. Veľkým nebezpečenstvom je pre deti mladšie ako 5-6 - ročné.

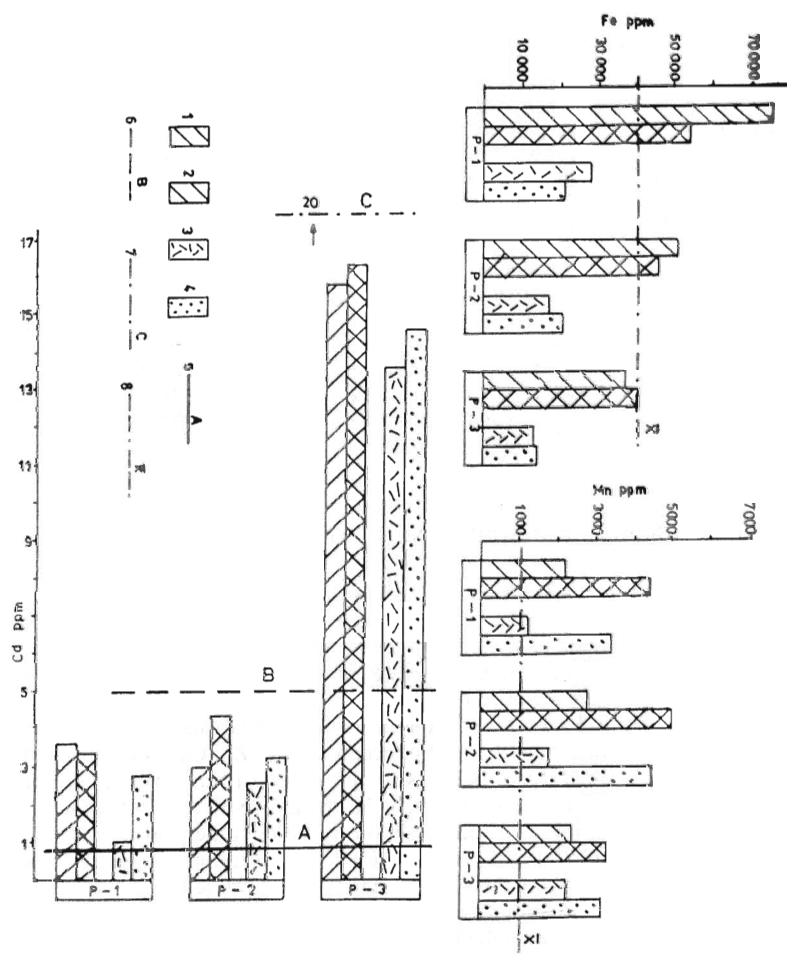
Silno toxicky pôsobí aj As a Cd. Vyvolávajú neurologické zmeny — zápal nervov, negatívne pôsobia na ľadviny, pečeň a srdce. Dlhodobé pôsobenie väčších dávok As vyvoláva úbytok červených krviniek. Odstraňuje z organizmu J, môže poškodzovať štítnu žľazu a vyvolať motorické zmeny.

Cu a Zn majú v metabolizme človeka pozitívnu úlohu. O výraznej toxicite Cu a Zn pre človeka je doteraz málo údajov (Becko et al., 1995).

## Záver

Pri takmer tisícročnej banskej činnosti a úprave rudy sa v oblasti Banskej Štiavnice do údolia Štiavnického potoka splavilo veľa uvoľneného materiálu vulkanických hornín s obsahom sulfidov. Štiavnický potok má zbernú oblasť okolo 90 km<sup>2</sup>. Pri perkolácii vody cez sedimenty alúvia sa zrýchľovali geochemické procesy, rozkladali sa horniny, sulfidy, tvorila sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uvoľňovali sa toxické prvky, migrovali a opätovne sa zrážali na geochemických bariérach. Opakovaním týchto procesov a pohybom podzemnej vody, ako aj jej vzlietaním do pôdy sa pôda a aluviálne sedimenty kontaminovali do veľkej vzdialenosti od miesta baníckej činnosti. Vyšší obsah toxických prvkov v pôdnych horizontoch oproti horizontom C (sedimentom alúvia) má As, Hg, Cr a Mn. Opačne je to pri Cd, Pb, Zn, Cu, Fe a Ag. Výrazná kontaminácia až do vzdialenosti 20 km je takmer rovnakej intenzity vo všetkých sledovaných horizontoch.

Zistená celková koncentrácia chemických prvkov potvrdzuje, že najväčším polutantom je Pb, ktoré výrazne prekračuje hranicu vyžadujúcu okamžitú asanáciu. Zn, As, Cd a Cu prekračujú limit kontaminácie a miestami dosahujú limit asanácie. Nebezpečenstvo znečistenia klesá



Obr. 14. Distribúcia celkového obsahu Fe, Mn a Cd v pôde, aluviálnych sedimentoch a v ich biopristupných formách. P-1 — južne od Antola, P-2 — južne od Preňčova, P-3 — severne od Hontianskych Nemiec. 1 — celkový obsah prvkov v pôde, 2 — celkový obsah prvkov v aluviálnych sedimentoch, 3 — obsah biopristupných foriem prvkov v pôde, 4 — obsah biopristupných foriem prvkov v aluviálnych sedimentoch, 5 — referenčná hodnota, 6 — limit kontaminácie, 7 — limit asanácie, 8 — priemerný obsah prvkov v pôde podľa Bowena (1979).

Fig. 14. Distribution of the total content of Fe, Mn and Cd in soils and their mobile (bio-available) fraction. Sites: P1 — southerly from Antol village, P2 — southerly from Preňčov village, P3 — northerly from Hontianske Nemce village. 1 — total content in topsoil, 2 — total content in subsoil, 3 — mobile (bio-available) fraction in topsoil, 4 — mobile (bio-available) fraction in subsoil, 5 — A — reference value, 6 — B — B-value, 7 — C — clean up value, 8 — mean value for soils (according to Bowen, 1979).

v rade  $Pb > Zn > Cd > Cu > Ag$ . Hg, Cr a Se nemajú znaky kontaminácie.

Sledovali sme mobilitu Pb, Zn, Cu, Cd, Mn a Fe. Z celkového obsahu v základných vzorkách viac ako 80 % v mobilných formách tvorí Zn, Cd, Mn a Cu. Koncentrácia mobilných foriem v sedimentoch alúvia a v pôdnych vzorkách tvorí rad  $Zn > Mn > Cd > Cu > Pb > Fe$ , v ktorom 85 % Zn z celkového obsahu je v mobilných formách, kým Pb je iba v 38 %. Koncentrácia mobilných foriem Zn, Cd, Cu a Mn rastie s rastom ich celkového obsahu v základných vzorkách, kým pri Pb a Fe sa takáto závislosť nepotvrdila.

Podľa koncentrácie mobilných foriem Pb poukazuje na potrebu okamžitej asanácie územia, a to napriek tomu, že z celkového obsahu tvorí v mobilných formách len 38 %. Koncentrácia mobilných foriem Zn, Cd a Cu prekračuje limit kontaminácie. Nebezpečenstvo znečistenia mobilnými formami prvkov klesá v rade  $Pb > Cu > Zn > Cd$ .

Podľa výsledkov štúdia konštatujeme, že v oblasti Štiavnického potoka je vysoká kontaminácia pôdy a aluviálnych sedimentov toxickými prvkami. V územiach s kontamináciou, ktorá poukazuje až na potrebu asanácie, je nevyhnutné urýchlene podrobne zmapovať rozsah poškodeného územia a rozhodnúť o spôsobe nápravy. Takáto silno kontaminovaná pôda nie je vhodná na pesto-

vanie rastlín na konzumáciu, ale ani trávnatý porast na nej na pastvu alebo seno pre zvieratá.

## Literatúra

- Barlett, R. J., 1986: Soil redox behavior. In: D. J. Sparks (Ed.): *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, FL, 179.
- Becko, V., Cikrt, M. & Lener, J., 1995: Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka. *Grada, Praha*, 282.
- Bloomfield, C. & Pruden, G., 1980: The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollut.*, 23a, 103—113.
- Bowen, H. J. M., 1979: *Environmental chemistry of elements*. Acad. Press London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 252.
- Čurlík, J. & Forgáč, J., 1983: Prejavy sľukového zvetrávania a jeho hĺbkové zmeny vo vulkanických horninách pohoria Vrátník. *Geol. Práce Spr.*, 79—217.
- Čurlík, J., Forgáč, J., Harman, M. & Horváth, I., 1991: Argilitizácia vplyvom kyselých descendenčných roztokov v Dekýši (Štiavnické vrchy). *Mineralia Slov.*, 23, 145—154.
- Čurlík, J. & Forgáč, J., 1998: Kyslé sulfatické zvetrávanie a jeho dopad na acidifikáciu pôd (vôd) - prípadová štúdia zo Slovenska. *Ved. Práce Vysk. Úst. Pôdoznal. Výž. Rast.*, Bratislava, 1.
- Davies, B. E. & Ginnever, R. C., 1979: Trace metal contamination of soils and vegetables in Shippan, Somerset. *J. Agric. Sci., Camb.*, 93, 753—762.
- Farrah, H. & Pickering, W. F., 1977: The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Aust. J. Chem.*, 30, 1417—1425.

- Forgáč, J., 1976: Die Entfärbung der Gesteine und deren Zerfall in Erzveier von Banská Štiavnica. *Geol. Práce, Spr.*, 42, 103—118.
- Forgáč, J., 1987: Geochemia a genéza hydrotermálne premenených vulkanických hornín na strednom Slovensku. *Geol. Práce, Spr.*, 86, 39—72.
- Forgáč, J., Streško, V. & Škvarka, L., 1995: Výskyt toxických prvkov v oblasti Banskej Štiavnice. *Mineralia Slov.*, 27, 45—56.
- Grove, J. H. & Ellis, B. G., 1980: Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 44, 238—245.
- Jarvis, S. C., 1984: The forms of occurrence of manganese in some acidic soils. *J. Sci.*, 421—429.
- Kabata, A. & Pendias, H., 1992: Trace elements in Soils and Plants. *CRC Press, Boca Ann Arbor London*, 365.
- Kubová, J., Dlapa, P., Medved, J., Juráni, B. & Streško, V., 1997: Sekvenčno-extrakčný postup pre špeciáciu toxických prvkov v kyslých lesných pôdach. In: *Seminár Výskum prírodných materiálov. Vyd. GÚ PRIF UK Bratislava*, 83—89.
- Lindsay, W. L., 1979: Chemical Equilibria in Soils. *Wiley-interscience, New York*, 449.
- Mc Kenzie, R. M., 1980: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18—61.
- Mc Laren, R. G. & Crawford, D. V., 1973: Single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 47—58.
- Rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok. *Vest. Min. pôd., roč. XXVI*, 1994.
- Šimonovičová, A., Forgáč, J. & Výbohová, M., 1996: Vplyv záťaže toxických prvkov na terestrické ekosystémy v oblasti Štiavnických vrchov (širšia oblasť Banskej Štiavnice). In: *Odpady 96. Edičné stredisko VŠB, Ostrava*, 252—260.
- Sucha, V., Kraus, I., Zlocha, J., Streško, V., Gašparovičová, M., Lintnerová, O. & Uhlík, P., 1997: Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy). *Mineralia Slov.*, 29, 407—416.
- Veselský, J., Forgáč, J. & Mejeed, S. Y., 1996: Kontaminácia pôdy a aktívnych riečnych sedimentov Malých Karpát (oblasť Pezínok - Pernek). *Mineralia Slov.*, 28, 209—218.

### Soil pollution in the alluvial plain of the Štiavnický potok brook

The region of Banská Štiavnica geologically comprises of volcanic rocks (andesites, rhyolites, basalts). This region is known by polymetallic ores, which have been mined almost one millenia. In the course of mining history hundreds of mines were digged, and millions of cubic meters of rocks with the different content of sulphides (mostly pyrite  $\text{FeS}_2$ , galenite  $\text{PbS}$ , sphalerite  $\text{ZnS}$  and chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ ). In aerated zones of rocks with sulphides content acid sulphatic weathering with sulphuric acid took place. Clastogene material together with dissolved species were transported to the drainage system of the Štiavnický potok brook.

The aim of this study is to contribute to the soil pollution in alluvial region of this river which was followed more than 20 km from presupposed contamination sources. The highest content in alluvial soil show Pb, Cd, Zn, As, Cu. Some of these elements show a tendency of accumulation in humus horizon (As, Hg, Cr, Mn), which is due to their affinity to

organic material. In the subsoils higher concentration of Cd, Pb, Zn, Cu, Fe and Ag were found. From the presented results there is obvious that concentration of Pb, Zn, As, Cd, Cu are highest than B-value of the Slovakian limit for soils (Decision 531/1994-540).

Based on sequential chemical analysis there was proved that from the total concentration of Zn, Cd, Mn, Cu, Fe more than 80 % belongs to the mobile (bioavailable) fraction. From the total content of Pb only 38 % represents the mobile (bioavailable) fraction. It seems to be proved that mobile fraction rises with the total concentration, except for Pb and Fe where this relation has not been proved.

This study shows a heavy pollution of the alluvial soils by risk elements. More precise delineation of polluted area is necessary in this region and based on it the remediation measures. Such heavy contaminated soil is not suitable for plant production or for the pasture.

## Acidifikácia prostredia na odkalisku Sedem žien pri Banskej Štiavnici

MONIKA LÍŠKOVÁ<sup>1</sup>, OTÍLIA LINTNEROVÁ<sup>1</sup> a PETER PAUDITS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra ložiskovej geológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Geologická služba SR, Mlynská dolina I, 817 04 Bratislava

(Doručené 27. 7. 1998, revidovaná verzia doručená 15. 10. 1998)

### Environmental acidification of the mill tailing impoundment Sedem žien near town Banská Štiavnica

The mill tailing impoundment Sedem žien near Banská Štiavnica is one of the largest accumulation of mine wastes. Pyrite oxidation and environmental acidification appear in the uppermost unsaturated part of inactive impoundment. Artificial soils on the steeply retaining dam are strongly acidic (pH values range between 1.6 to 6.6) with efflorescent minerals forming on its surface and soil surface is locally devoid of vegetation. The same holds for the soils in immediate vicinity of the tailing impoundment dam. The upper subhorizon of soils nearest the impoundment is ochre-colored and acidic (pH 1.7 to 4.5) with elevated  $Al_{KCl}$  content. Gypsum, jarosite, and Fe-oxyhydroxides are neoformed in the acidic soils. Large portion of Fe-oxyhydroxides are amorphous to low crystalline phases and Fe-oxyhydroxides can coprecipitate or adsorb Al and metals dissolved by acidic solutions. These elements (Fe, As, Cu, Pb, Zn, Al) are removed by acid pore/drainage solutions, due to oxidation of pyrite or other sulphides in mill tailing material.

**Key words:** acidification, soil, pyrite, oxidation, inactive mill tailing impoundment

### Úvod

Acidifikácia prírodného prostredia je jedným z vážnych environmentálnych problémov, ktorý sa v špecifickejšej forme prejavuje v banských regiónoch a môže pôsobiť veľmi dlhý čas. Na Slovensku máme niekoľko banských regiónov, kde je otázka acidifikácie vody a pôdy mimoriadne závažná. Ide najmä o ložisko kremenca Šobov pri Banskej Štiavnici (Šucha et al., 1995, 1996, 1997; Gašparovičová, 1995; Líšková, 1998) a o Cu pyritové ložisko Smolník (Jaško et al., 1996; Lintnerová, 1996; Lintnerová et al., 1998). Výrazná acidifikácia povrchovej vody sa prejavila aj na ložisku Pezinok-Augustín (Šucha et al., 1996; Trtíková, 1997).

Pyrit je veľmi častým minerálom rudných, ale aj nerudných a uhoľných ložísk. Pre jeho relatívnu nestabilitu v oxidačnom prostredí ho treba pokladať za potenciálnu príčinu a zdroj acidifikácie a kontaminácie prostredia (Jambor a Blowes, 1994). Kyslá voda je schopná oveľa intenzívnejšie rozpúšťať rudné aj bežné horninové minerály, a tak dosťávať do „pohybu“ podstatne viac prvkov ako obyčajná, slabo kyslá až neutrálna voda. Pyrit sa zvyčajne dostáva na haldy alebo odkaliská s hlušinou. V okolí Banskej Štiavnice je niekoľko úložísk banského odpadu z úpravni rúd. Najbližšie k šobovskému lomu je odkalisko Sedem žien (obr. 1, 2), na ktoré sa privádzal alkalický kal po separácii polymetalických rúd (Nová šachta). Po vysušení a zavezení odkaliska sa podmienky v jeho povrchovej vrstve zmenili. Už prvé, viac-menej orientačné analýzy potvrdili, že sa antropogénna pôda na hrádzi

odkaliska a neobrábaná v jeho bezprostrednom okolí acidifikuje (Lintnerová a Líšková, 1997; Líšková, 1998).

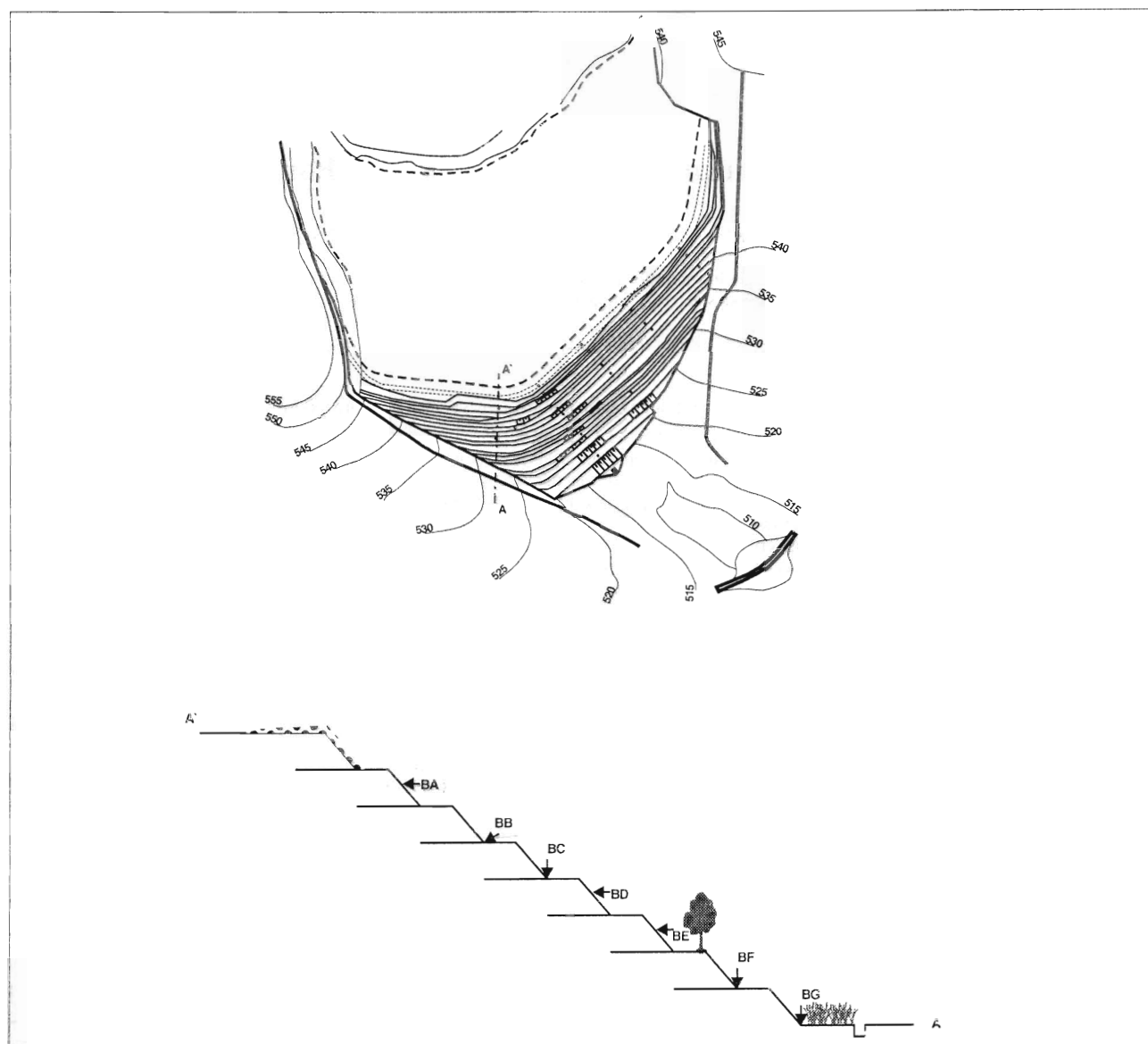
Cieľom tejto štúdie je opísať priebeh acidifikácie prostredia na odkalisku Sedem žien a porovnať ho s acidifikáciou Šobova (Šucha et al., 1997), ako aj ukázať význam tvorby Fe oxyhydroxidov pri zachytávaní prvkov v acidných podmienkach. V súvislosti s rekultiváciou odkaliska Sedem žien chceme upozorniť na to, že acidifikácia vody alebo pôdy spätá s oxidáciou pyritu je oveľa závažnejším nebezpečenstvom, ako sa hodnotí pri klasickom pohľade na rekultiváciu skládok neaktívneho odpadu.

### Charakteristika odkaliska Sedem žien

Odkalisko Sedem žien má rozlohu 2,5 km<sup>2</sup> a leží v katastri obce Banská Belá. Vzniklo depozíciou flotačného kalu po spracovaní vyťaženej polymetalickej Pb-Zn-Cu rudy na PbS a CuFeS<sub>2</sub> koncentrát a selektívny ZnS koncentrát.

Päta základovej hrádze na vzdušnej strane je 513 m n. m., koruna hrádze vo výške 521 m n. m. a šírka hrádze 8 m (obr. 1). Hrádza odkaliska je z hrubšieho a ťažšieho flotačného piesku a celá je založená na humóznej hline, do ktorej bola zatlačená haldovina do hrúbky 30 cm. V hĺbke asi 8 m pod hrádzou je andezit a jeho pyroklastiká.

Pri úprave rudy sa používali rozličné flotačné činidlá, napr. ZnSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KCN, CuSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, v dôsledku čoho bol dopravovaný kal zásaditý (pH okolo 12,5). Vodu z odkaliska odvádzali kolektory do potrubia pod odkaliskom a potrubie ústilo pod základnou hrádzou na výverisku. Odpadová voda z výveriska vtekala do vyrov-



Obr. 1. Schéma odkaliska Sedem žien a jeho hrádze s vyznačenými miestami odberu vzoriek v profile A—A'.

Fig. 1. Sketch of the mill tailing impoundment Sedem žien and its dam with localization of soil samples in the A—A' profile.

návacej nádrže, ktorá pred konečnou úpravou odpadovej vody v čistiarni slúžila ako kontrolná a sedimentačná nádrž. Materiálom odkaliska je prevažne piesok kremičovitého zloženia a z rudných minerálov je najbohatšie zastúpený sfalerit a pyrit (Arvensis in Lišková, 1998).

V súčasnosti sa odkalisko rekultivuje. Jeho povrch je zasypávaný, spevnený prísypom z banskej hlušiny z Novej šachty a vyrovnávací nádrž odstránená.

#### Odber vzoriek a metodika výskumu

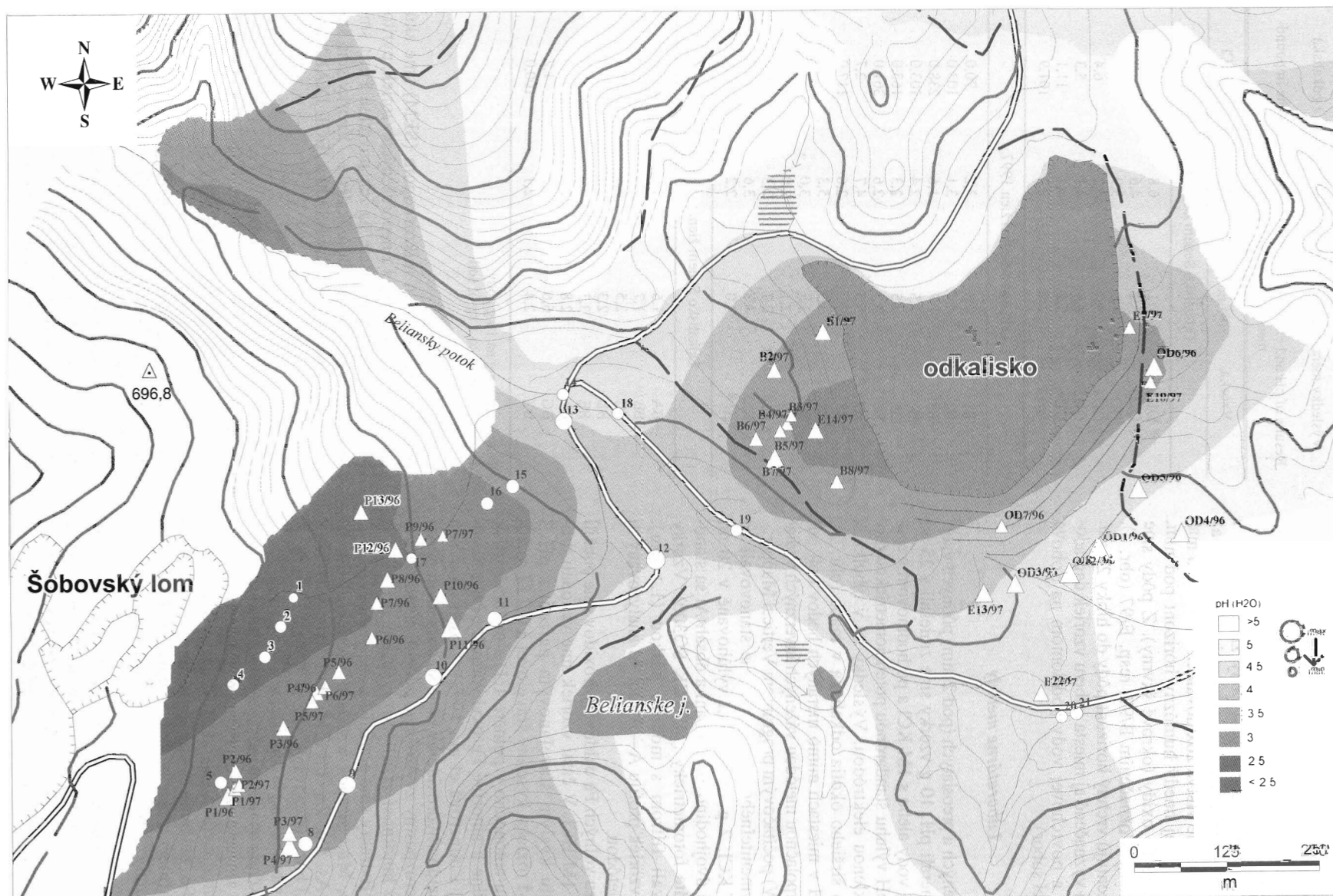
Pri terénnych prácach v rokoch 1996 a 1997 sme zistili, že odkalisko nie je geochemicky stabilné, a preto látky pravdepodobne migrujú prostredníctvom roztokov. Z odkaliska presakovala voda a tvorili sa z nej okrové zrazeniny. Na povrchu pôdy opornej hrádze odkaliska sa nachá-

dzali sekundárne minerály — sírany, čo zreteľne indikuje zasoľovanie pôdy. Vzorky pôdy sme odobrali z hrádze odkaliska (profil A—A') a z neobrábanej pôdy na jeho obvode (obr. 1, 2).

Na stupňoch hrádze odkaliska sa vytvorila tenká antropogénna pôda (v hrúbke približne 5—20 cm), na ktorej rastie tráva a burina, ale vznikli aj miesta bez vegetácie. Pôda je splavená a piesok erodovaný. Oxidačné produkty v pôde a piesku majú charakteristické žltohnedé až okrové sfarbenie. Antropogénna pôda je osobitným typom pôdy, nemá pôdne horizonty vyvinuté z podložja, ako je to v prírodnej pôde, a preto sa môže narušiť alebo zničiť veľmi rýchlo. Z hrádze sme z niekoľkých miest odobrali materiál odkaliska a použili sme ho na štúdium oxidácie pyritu.

Menšia plocha bez vegetácie s rozlohou okolo 10 m<sup>2</sup> sa vytvorila aj na trávnom svahu priliehajúcom k odka-





**Obr. 2.** Lokalizácia odkaliska Sedem žien, lomu Šobov, odberov vzoriek povrchovej vody (krúžky) a pôdy (trojuholníky) v rokoch 1996—1997, plošná distribúcia pH<sub>H2O</sub> pôdy v okolí odkaliska a v lome Šobov (bez hodnôt pH z antropogénnej pôdy z hrádze odkaliska).

**Fig. 2.** Localization of the mill tailing impoundment Sedem žien, Šobov mine and localization of surface water (circles) and soils (triangles) samples collected in 1996 and 1997. Distribution of soil's pH<sub>H2O</sub> in the vicinity of the mill tailing impoundment and Šobov mine area (without artificial soil pH values of the impoundment dam steps).



lisku (obr. 2, vzorka B3/97 až B6/97). Je predĺžená v smere svahu, t. j. v smere odtekania zrážkovej vody. Druhovú zloženie lúčneho porastu je podobné ako na lokalite Šobov a tiež indikuje acidifikáciu pôdy (Šucha et al., 1996, 1997). Vrchná časť pôdy znovu obsahuje hrdzavohnedý silne kyslý subhorizont hrubý cca 3 až 15 cm. Je to vlastne vrstva zoxidovaného piesčitého materiálu. Kyslý je aj hnedý humózný horizont pod ním, ktorý obsahuje Fe oxidy (okrové škvrny). Z pôdy sme odobrali vzorky s označením B/97, resp. E/97 (obr. 2), ktoré reprezentujú vrchný horizont pôdy do hĺbky 20 cm. Na obr. 2 sú vyznačené aj miesta odberu vzoriek degradovanej pôdy a povrchovej vody pod lomom na Šobove (porovnávací súbor).

### Laboratórne metódy

Vo vysušených a preosiatych (pod 2 mm) pôdných vzorkách sme merali pH. 10 g vzorky sme zmiešali s 25 ml destilovanej vody alebo s 1M KCl a po hodinovom trepaní zmerali pH výluhu štandardnou potenciometrickou metódou so sklenou elektródou. Výsledky sú v tabuľkách a  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  zo širšieho okolia odkaliska v mape (obr. 2). Hodnoty pH v miestach mimo meraných bodov boli odvodené interpolačnou metódou vážených inverzných vzdialeností (IDW) počítačovým programom Vertical Mapper.

Obsah vymeniteľného Al v pôde sme stanovovali vo výluhu 1M KCl. 2 g vzorky boli vylúhované v 20 ml 1M KCl pri dvojhodinovom trepaní a obsah Al sa stanovil vo filtráte fotometricky (MERCK SQ300). Vzorky sme filtrovali filtrom s modrou páskou (1,1  $\mu\text{m}$ ). Vo výluhu vzoriek profilu A—A' bol Al analyzovaný aj AES-ICP metódou.

Na analýzu voľných Fe oxidov/hydroxidov sme použili extrakciu v 1M HCl. V časti vzoriek sme vykonali druhú extrakciu kyslým šľaveľanovým pufrom s pH 3 (zmes 0,2 M roztoku kyseliny šľaveľovej a 0,2 M roztoku šľaveľanu amónneho v pomere 1:1) s cieľom rozlíšiť menej stabilné a amorfné Fe oxyhydroxidy (van Reeuwijk, 1995; Lintnerová et al., 1998). Obsah obidvoch foriem Fe oxidov/hydroxidov v pôde sme stanovili gravimetricky, nerozpustný zvyšok sme oddelili centrifugovaním a jeho hmotnosť zistili po vysušení pri 105 °C (1 hodina). Extraktory sme použili na analýzu Fe, Al, As, Cu, Zn, Pb, Mn, síranov a v časti vzoriek aj Ca, K. Obsah Fe, As, Cu, Zn, Pb a Mn bol stanovený AAS metódou. Al bol analyzovaný AES-ICP metódou a  $\text{SO}_4^{2-}$  Ca a K fotometricky a gravimetricky.

Rtg. difrakčnou analýzou práškových vzoriek sme zistili minerálne zloženie vzoriek, najmä novotvorených alebo sekundárnych minerálov. Na identifikáciu vzoriek obohatených o Fe zlučieniny sme použili Co antikatódu ( $\text{CoK}\alpha$ , Ni filter) a ostatné boli merané pri Cu žiarení ( $\text{CuK}\alpha$ ). Analýzy boli vykonané na prístroji Philips PW1710.

Slabo vykryštalizované až amorfné Fe oxyhydroxidy sme študovali v transmisnom elektrónovom mikroskope (TEM). Použili sme na to suspenzie vzoriek alebo ich frakcií a pracovali sme na prístroji JEOL JEM-200. Riad-

Tab. 1  
Výsledky merania pH a vymeniteľného Al v pôde z odkaliska a jeho okolia  
Results of pH and exchangeable Al measurements in the impoundment soils and soils in its vicinity

| Vzorka                           | $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $\text{pH}_{\text{KCl}}$ | Al-KCl |
|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------|
| Odkalisko Sedem žien 1996        |                                  |                          |        |
| OD1                              | 7,1                              | 6,8                      | 0,7    |
| OD2                              | 5,2                              | 4,6                      | 2,4    |
| OD3                              | 4,8                              | 3,9                      |        |
| OD4                              | 5,0                              | 4,2                      | 6,4    |
| OD5                              | 4,8                              | 4,1                      | 5,3    |
| OD6                              | 5,2                              | 4,1                      | 11,1   |
| OD7                              | 2,4                              | 2,2                      | 101,9  |
| Odkalisko Sedem žien 1997        |                                  |                          |        |
| B1                               | 4,6                              | 3,2                      | 70,0   |
| B2                               | 4,4                              | 3,1                      | 103,0  |
| B3                               | 1,7                              | 1,6                      | 238,0  |
| B4                               | 2,5                              | 2,4                      | 103,0  |
| B5                               | 2,5                              | 2,3                      | 163,0  |
| B6                               | 3,5                              | 2,6                      | 361,0  |
| B7                               | 5,5                              | 4,7                      | 2,7    |
| B8                               | 2,7                              | 2,6                      | 117,0  |
| B9                               | 6,3                              | 5,3                      | 1,4    |
| B22                              | 3,9                              | 3,0                      | 259,0  |
| E9                               | 2,1                              | 2,0                      | 275,0  |
| E10                              | 2,7                              | 2,3                      | 79,0   |
| E13                              | 4,8                              | 3,6                      | 71,0   |
| E14                              | 3,0                              | 2,2                      | 207,0  |
| Odkalisko Sedem žien, profil A—A |                                  |                          |        |
| BA                               | 1,6                              | 1,2                      | 621,0  |
| BB                               | 1,7                              | 1,6                      | 196,0  |
| BC                               | 2,5                              | 2,1                      | 58,1   |
| BD                               | 2,3                              | 2,1                      | 73,0   |
| BE                               | 3,3                              | 2,9                      | 27,8   |
| BF                               | 2,8                              | 2,4                      | 72,0   |
| BG                               | 6,6                              | 6,3                      | 1,2    |
| BX                               | 2,4                              | 2,1                      | 100,0  |

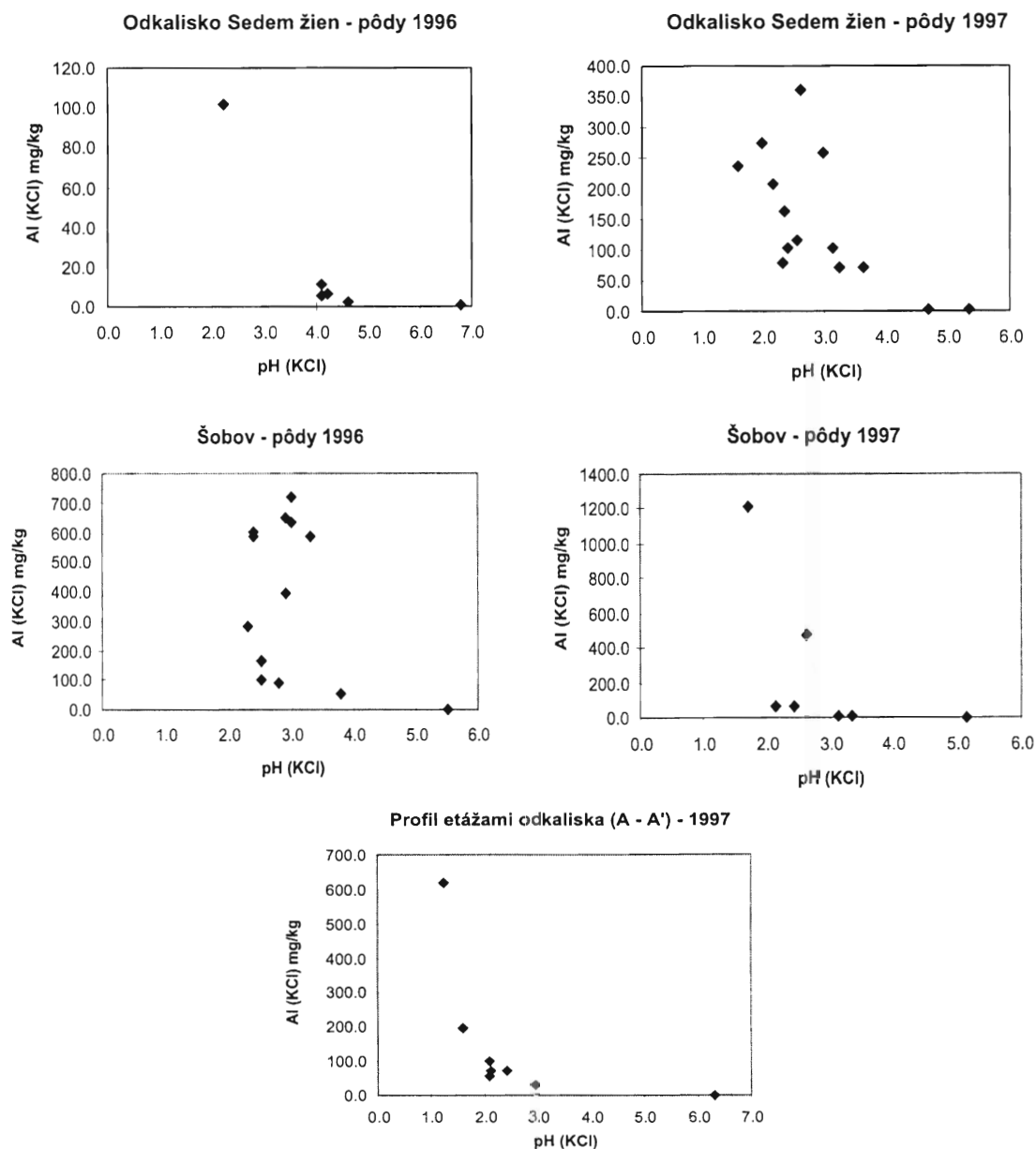
Obsah Al je v mg na 1 kg pôdy.  
Al content is in mg to 1 kg of soil.

kovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) sme skúmali sekundárne minerály z neporušených vzoriek, pyritové zrná a produkty oxidácie na ich povrchu. Pyrit sme získali ako šlich z materiálu odkaliska. Vzorky sme študovali mikroskopom TESLA BS300 a JEOL JXA840A.

### Výsledky

#### Meranie pH pôdy

Roku 1996 sme orientačne zmerali pH siedmich vzoriek z pôdy OD1—7/96 (obr. 2). Vzorka OD 7/96 bola silne kyslá ( $\text{pH}$  2,2) a upozornila na acidifikáciu na povrchu hrádze odkaliska. Okolité pôda je slabo kyslá (tab. 1, obr. 2), jej  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  bolo 4,8 až 7,1. Neutrálnu reakciu mala iba vzorka z močaristej pôdy nad vyrovnávacou nádržou (OD 1/96, obr. 2), ktorú zrejme dlhodobejšie ovplyvňo-



**Obr. 3.** Obsah vymeniteľného Al v pôde (extrakty KCl) toxického pre rastliny, ktorý významne rastie v kyslej pôde. Závislosť dokumentujú údaje z kyslej pôdy z okolia odkaliska Sedem žien, z degradovanej pôdy pod Šobovom, ako aj z antropogénnej pôdy z etáží hrádze odkaliska (profil A—A', obr. 1).

**Fig. 3.** Increased values of exchangeable Al (extracted by 1M KCl), toxic for the plants, are in the acid soil in the vicinity of the impoundment, of the Šobov mine (sampled in 1996 and 1997) and in the artificial soils of the impoundment dam (A—A' profile).

vala voda z odkaliska. Neutrálnu reakciu mala aj voda vo vyrovnávacej nádrži.

Vzorky pôdy z vrchných etáží v profile A—A' (obr. 1) boli extrémne kyslé (tab. 1). Vzorka BG je zo zamokrenej pôdy na spodnom okraji odkaliska, kde sú pravdepodobne relatívne redukčnejšie podmienky (vyššia hladina podzemnej vody, akumulácia organických, humusových látok). Hodnota  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  tejto vzorky vystúpila až na 6,3. Zamokrená pôda na okraji odkaliska svojou charakteristickou

vegetáciou (pálka močiarna) brzdí postup acidifikácie, a preto ju treba udržiavať.

Silno kyslá je aj pôda na svahu pozdĺž kalovodu v tesnej blízkosti odkaliska. Jej časť je už prakticky bez vegetácie (B3—B5/97). Mapovanie pH pôdy širšieho okolia odkaliska (neobrábaná pôda) jasne ukázalo, posun pH pôdy pri odkalisku (obr. 2, pod hodnotu 3) v porovnaní s okolitou pôdou (pH 5 a viac). Hodnoty pH antropogénnej pôdy z hrádze odkaliska nie sú do plošného zobrazenia pH

Tab. 2

Obsah Fe oxidov/hydroxidov vo vzorkách a porovnanie HCl a šťaveľanového rozpúšťania  
Contents of Fe-oxides/hydroxides in soil samples and comparison of HCl and acid ammonium oxalate extracts analyses

| Vzorka    | Rozpustná časť |           |
|-----------|----------------|-----------|
|           | HCl            | šťaveľan. |
|           |                | %         |
| BA        | 24,3           | 20,4      |
| BB        | 15,7           |           |
| BC        | 11,0           |           |
| BD        | 9,7            |           |
| BE        | 14,8           | 9,4       |
| BF        | 11,2           |           |
| BG        | 19,6           | 13,2      |
| E9/97     | 11,2           | 9,8       |
| B3/97     | 11,4           | 8,9       |
| B6/97     | 20,7           | 13,2      |
| P2/97     | 26,0           | 16,6      |
| P4/97 vr. | 15,5           |           |
| P4/97 sp. | 10,8           |           |
| B22/97    | 23,0           | 15,5      |

v pôde zahrnuté. Celá oblasť Banskej Štiavnice, osobitne pôda pod lomom Šobov (obr. 2), sa monitoruje od roku 1994.

#### Stanovovanie vymeniteľného Al

Al vo forme voľných iónov  $Al^{3+}$  zvyšuje pôdnu aciditu a je dostupný pre rastliny (Thomas and Hargrove, 1984; Zajac, 1992; Šucha et al., 1996, 1997). Pri pH <5 jeho dostupnosť rastie a pri ďalšom poklese pH sa stáva pre rastliny toxickým. U nás sa Al doteraz medzi rizikové látky v pôde nezaraďuje.

Znovu sa potvrdil výrazný rast vymeniteľného Al vo vzorkách s nízkym pH (tab. 1). V grafoch (obr. 3) možno sledovať závislosť obsahu vymeniteľného Al v pôde od hodnoty pH, osobitne pri antropogénnej pôde z profilu etáži hrádze odkaliska (obr. 1) a osobitne pri pôde z jeho okolia. Závislosť pH a vymeniteľného Al sa dokumentovala už skôr z degradovanej kyslej pôdy zo Šobova (Gašparovičová, 1995; Šucha et al., 1997; Líšková, 1998). Z porovnania grafov (obr. 3) vychádza, že obsah Al v šobovskej pôde je oveľa vyšší, aj keď pH tejto degradovanej pôdy nie je až také nízke, ako sa lokálne zistilo na hrádzi odkaliska. Vysvetľujeme to odlišným zložením, množstvom a dĺžkou pôsobenia kyslej vody na pôdu, ako aj zložením pôdy. Kyslá voda vytekajúca z lomu a z haldy rozpúšťa aluminosilikátové minerály prítomné v hlušine, a preto má vysokú koncentráciu Al (Šucha et al., 1997). Al sa zároveň môže uvoľňovať kyslým vylúhovaním z pôdných minerálov (živcov, ílových minerálov), čím sa pH pôdy relatívne stabilizuje (pôda je puľrovaná až do rozpustenia minerálov). Antropogénna pôda je osobitným typom pôdy a okrem iného nemá v porovnaní s normálnou pôdou ani dostatočnú „puľračnú“ schopnosť. Navyše zdroj acidifikácie je prakticky priamo v nej a prejavuje sa v rozsahu vztlínania a evaporizácie pôrových roztokov.

#### Chemická analýza Fe oxidov/hydroxidov v pôde

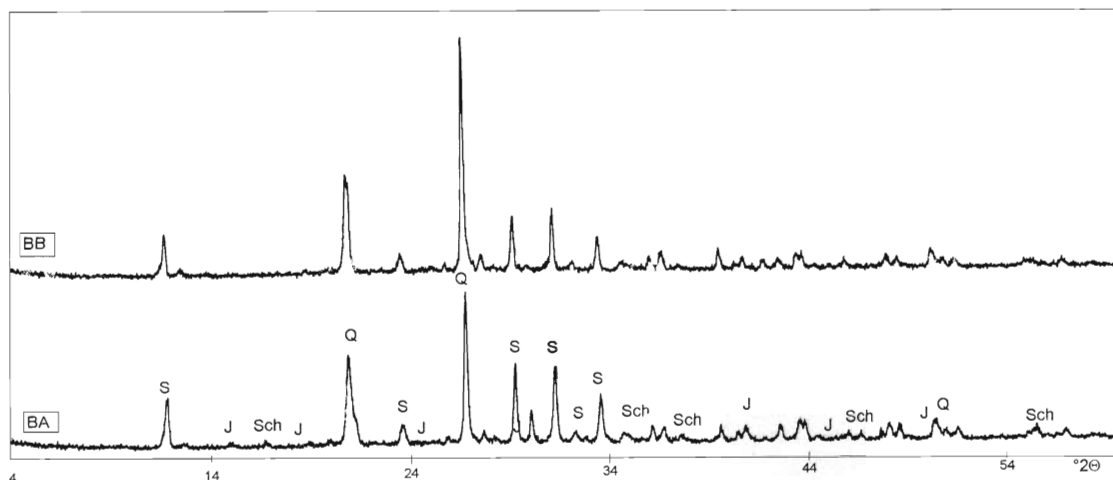
Fe oxidy/hydroxidy sú novotvorenou fázou v kyslej pôde a vznikli oxidáciou Fe a vyzrážaním z roztokov. Extrémne kyslé roztoky môžu vylúhovať podstatne viac potenciálne toxických prvkov nachádzajúcich sa v sulfidických mineráloch. Novotvorené Fe oxidy/hydroxidy však môžu takéto prvky viazať, a tak významne vplývajú na ich demobilizáciu. Potvrdila to analýza Fe zrazenín (tab. 2, 3, 4) a zároveň ukázala, že ako dôsledok oxidácie

Tab. 3

Koncentrácia prvkov a síranov viažuca sa na voľné oxidy Fe  
Concentration of elements and sulphate extracted by 1M HCl given in wt % or mg of 1 kg of the free Fe-oxides

| Vzorka    | pH <sub>H2O</sub> | Fe    | SO <sub>4</sub> | Al     | As  | Pb     | Cu   | Zn     | Mn     | Ca     | K       |
|-----------|-------------------|-------|-----------------|--------|-----|--------|------|--------|--------|--------|---------|
|           | jednotka          | %     |                 |        |     |        |      |        |        |        |         |
|           |                   |       |                 |        |     |        |      |        |        |        |         |
| BA        | 1,6               | 19,45 | 12,34           | 9390   | 230 | 3950   | 240  | 1850   | 2630   | 12 770 | 123 400 |
| BB        | 1,7               | 16,54 | 18,96           | 14 249 | 343 | 4262   | 455  | 4274   | 6616   |        |         |
| BC        | 2,5               | 23,68 | 21,12           | 12 204 | 309 | 5501   | 728  | 1876   | 14 207 |        |         |
| BD        | 2,3               | 22,63 | 17,90           | 16 461 | 277 | 7633   | 823  | 4094   | 25 102 |        |         |
| BE        | 3,3               | 19,58 | 2,66            | 9860   | 200 | 3510   | 430  | 1550   | 9960   | 4320   | 5260    |
| BF        | 2,8               | 18,29 | 2,96            | 14 273 | 276 | 5441   | 624  | 1213   | 9812   |        |         |
| BG        | 6,6               | 14,95 | 2,00            | 25 710 | 280 | 28 310 | 1320 | 33 230 | 80 460 | 3460   | 11 350  |
| E9/97     | 1,7               | 26,40 |                 | 19 620 | 140 | 11 240 | 499  | 13 550 | 571    |        |         |
| B3/97     | 4,4               | 24,12 |                 | 22 540 | 380 | 35 130 | 630  | 4540   | 4370   |        |         |
| B6/97     | 2,6               | 19,78 |                 | 16 870 | 250 | 7560   | 720  | 1550   | 3440   |        |         |
| B22/97    | 3,9               | 24,36 |                 | 44 170 | 100 | 1170   | 170  | 1000   | 2430   |        |         |
| P2/97     | 2,8               | 20,30 |                 | 48 790 | 50  | 2860   | 540  | 1120   | 8720   |        |         |
| P4/97 vr. | 5,7               | 13,00 | 2,58            | 50 323 | 135 | 7904   | 1785 | 6002   | 12 807 |        |         |
| P4/97 sp. | 5,7               | 13,94 | 4,64            | 30 855 | 93  | 9442   | 2082 | 8067   | 53 717 |        |         |

Hodnoty sa uvádzajú ako váh % alebo mg na 1 kg Fe oxyhydroxidovej fázy  
Values are stated as wt % or in mg to 1 kg of Fe-oxyhydroxide phase.



Obr. 4. Rtg. difrakčné záznamy vzoriek antropogénnej pôdy z profilu A—A'. S - sadrovec, Sch - schwertmannit, J - jarosit, Q - kremeň.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the artificial soil samples BA and BB of the A—A' profile. S - gypsum, Sch - schwertmannite, J - jarosite, Q - quartz.

migrujú prvky najvrchnejšej, vodou nenasýtenej časti odkaliska.

Množstvo voľných Fe oxidov/hydroxidov vo vzorkách pôdy je 9—26 % (tab. 2). Z porovnania HCl a šľaveľanového extrahovania vyplýva, že 63 až 86 % Fe fázy tvoria menej stabilné (slabo vykryštalizované až amorfne) formy Fe.

Fe oxyhydroxidy z kyslej pôdy odkaliska Sedem žien a jeho okolia majú vysoký obsah Al, ako aj Pb, Zn a Mn. V tab. 3 a 4 sa uvádzajú ako mg prvku na 1 kg Fe oxyhydroxidovej fázy, resp. ako váh. % pri Fe a síranoch. Vzorka BG, odobratá z močaristého miesta tesne na okraji odkaliska, je skoro neutrálna ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$  6,3) a oproti ostatným vzorkám z profilu A—A' má oveľa vyšší obsah Al, Pb, Cu, Zn a Mn. Potvrdzuje sa, že v takmer neutrálnych podmienkach sa kovy viažu vo Fe oxyhydroxidoch, resp. v pevnej fáze vo väčšej miere, kým v kyslom prostredí majú prvky tendenciu zostávať v roztoku. Tam sa na ne viaže prakticky len Al. Táto závislosť môže súvisieť aj s inými faktormi, napr. s obsahom síranov, organických látok alebo iných fáz. Na porovnanie uvádzame aj analýzu Fe oxyhydroxidovej fázy degradovanej pôdy zo Šobova (tab. 3, 4), ktorá dokumentuje vysokú mieru odčerpávania toxického Al a ostatných analyzovaných prvkov z kyslého pôdného prostredia. Vzorky P4 reprezentujú dva horizonty degradovanej pôdy: 0—15 a 15—30 cm. Celková analýza pôdy z okolia odkaliska sa doteraz neurobila a remobilizáciu prvkov do novotvorených fáz by vlastne priamo ani nevystihla. Na druhej strane je potrebná na celkovú bilanciu prvkov, ako aj zistenie stupňa znečistenia pôdy, aké sa vykonalo pri pôde zo Šobova (Šucha et al., 1997; Lintnerová et al., 1998). Údaje v tab. 3 a 4, prirodzene, porovnávajú s referenčnými hodnotami znečistenia pôdy (rozhodnutie Ministerstva pôdohospodárstva SR č. 531/1994-540) nemožno, ale množstvo prvkov vynášaných z oxidovaných minerálov z odkaliska do pôdy vyjadrujú presne. Vyšší podiel Ca a K vo vzorkách z odkaliska môže pochádzať z chemických činidiel používaných pri úprave rudy, ale môže byť aj vylúňovaný z minerálov

(napr. živce). Vo veľkej miere sa môžu zúčastňovať na zasoľovaní povrchu odkaliska, čo sa prejavuje najmä tvorbou síranov. Obsah síranov a alkalických prvkov smerom k okraju odkaliska klesá (tab. 3).

#### Mineralogická charakteritika sekundárnych minerálov

Tvorba sekundárnych síranových minerálov potvrdzuje vysoký obsah síranov v pôde. Síraný spolu s nestabilnými Fe oxyhydroxidmi reprezentujú tzv. „uskladnenú aciditu“. Tieto minerály sa môžu rozpúšťať postupne alebo naraz a uvoľňovať  $\text{H}^+$  a iné ióny do vody pri zmene sezónnych (klimatických, hydrologických) alebo iných (terénne úpravy na ložisku a pod.) zmenách podmienok (Bigham, 1994; Nordstrom, 1982).

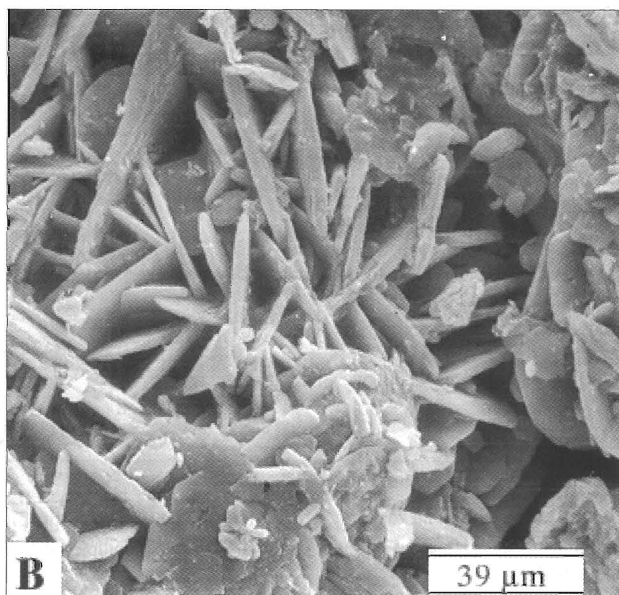
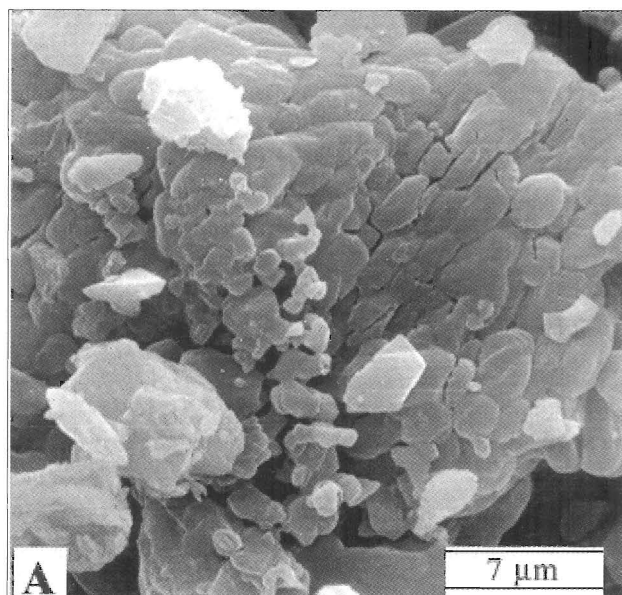
Takmer vo všetkých vzorkách z profilu A—A' sa vyskytuje jarosit a pravdepodobne aj schwertmannit. Výskyt schwertmannitu nie je jednoznačný, pretože jeho rtg. difrakčné reflexy sú veľmi nízke, ale to môže súvisieť

Tab. 4

Koncentrácia prvkov viažuca sa na menej stabilné, novotvorené Fe oxyhydroxidové a oxyhydroxysíranové fázy extrahovateľné šľaveľanovým pufrom

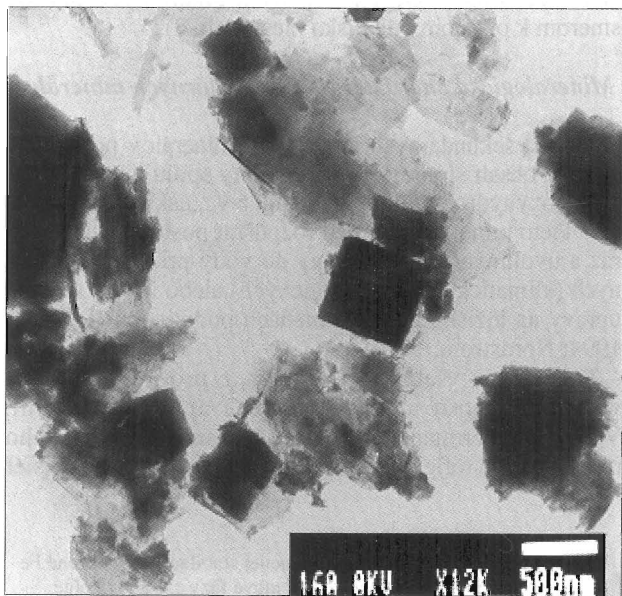
Concentration of elements extractable by acid ammonium oxalate, attenuated by less stable Fe-oxyhydroxides or oxyhydroxysulphates

| Vzorka | pH  | Fe                       | Al    | As    | Pb    | Cu   | Zn   | Mn    |
|--------|-----|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
|        |     | Kyselý šľaveľanový pufer |       |       |       |      |      |       |
|        |     | jednotka                 | %     | mg/kg |       |      |      |       |
| BA/97  | 1,6 | 12,24                    | 7692  | 142   | 784   | 186  | 1030 | 1127  |
| BE/97  | 3,3 | 17,67                    | 2662  | 202   | 3088  | 426  | 1704 | 13206 |
| BG/97  | 6,6 | 18,21                    | 4400  | 144   | 7511  | 1745 | 8953 | 32170 |
| B3/97  | 1,7 | 18,30                    | 7254  | 266   | 12500 | 379  | 2455 | 2120  |
| E9/97  | 2,1 | 25,00                    | 6045  | 266   | 5840  | 328  | 2152 | 2049  |
| B6/97  | 3,5 | 17,54                    | 4173  | 174   | 3414  | 713  | 910  | 1897  |
| B22/97 | 3,9 | 12,26                    | 12976 | 116   | 581   | 142  | 387  | 1308  |
| P2/97  | 2,8 | 11,41                    | 12311 | 66    | 2293  | 591  | 724  | 10682 |



Obr. 5. Sekundárny sadrovec z antropogénnej pôdy z hrádze odkaliska, miesto odberu BB. A - celistvý sadrovec, kôra z povrchu pôdy. B - kryštalický sadrovec.

Fig. 5. Secondary gypsum formed in artificial soils of the impoundment dam, sample BB. A - gypsum hardpan. B - crystalline gypsum.



Obr. 6. TEM mikrofotografia Fe sekundárnych minerálov z antropogénnej pôdy z hrádze odkaliska (vzorka OD7/96). Jarosit vytvára pseudokubické a pseudohehexagonálne kryštály a Fe oxyhydroxidové fázy jemnohličkovité až amorfne agregáty.

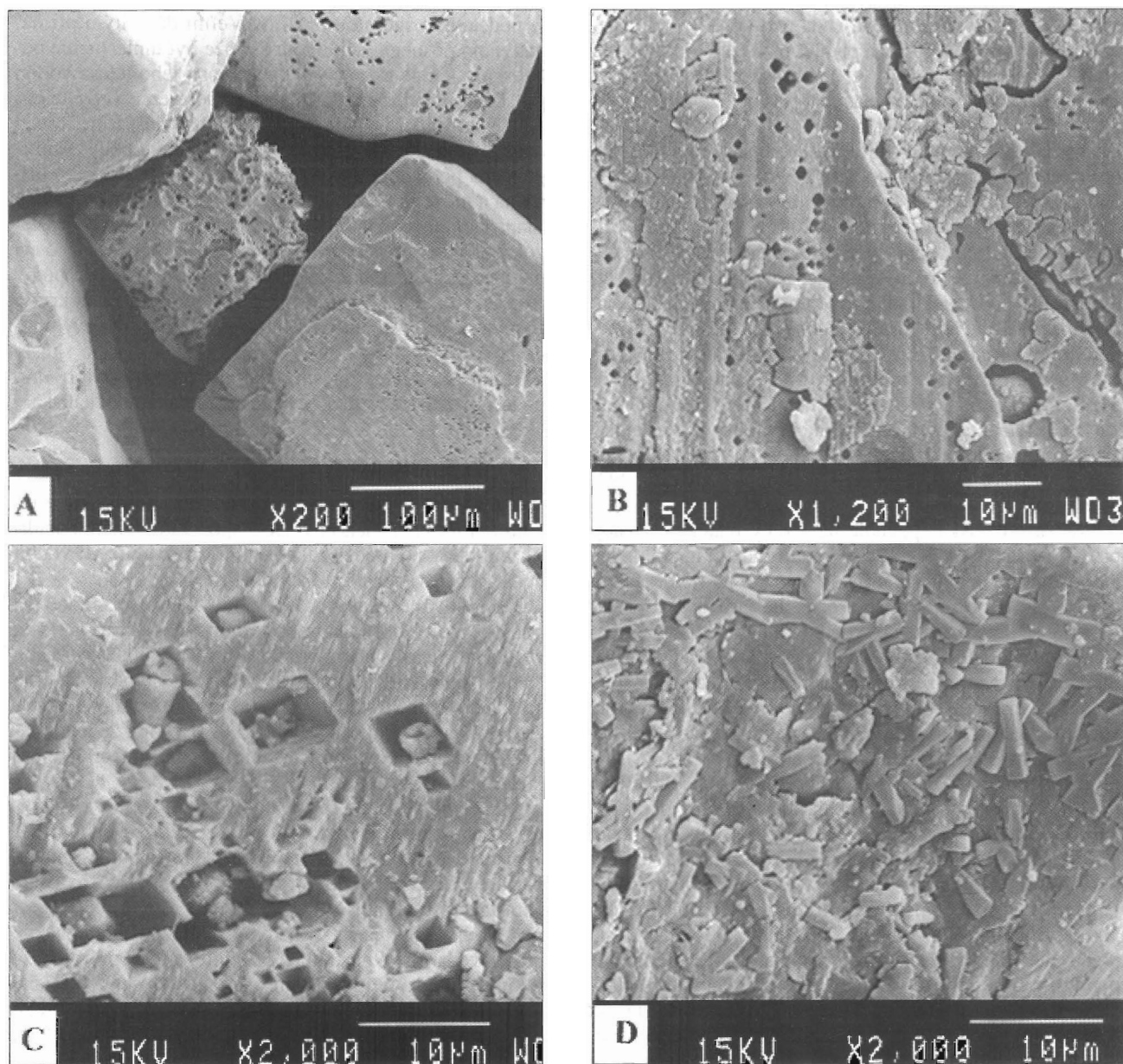
Fig. 6. TEM micrograph of Fe-secondary minerals in the sample OD7/96. Jarosite forms pseudocubic and pseudohehexagonal crystals and Fe-oxyhydroxides forms only fine needle-like to amorphous aggregates.

s jeho slabým vykryštalizovaním (obr. 4). Schwertmanit je zložitý oxyhydroxisíran  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4)$  a bol identifikovaný ako typický okrový minerál vznikajúci z kyslej banskej vody (Murad et al., 1994; Bigham, 1994; Schwertman a Fojt, 1996; Lintnerová, 1996).

Vo vzorkách z profilu A—A' odkaliska (BA, BB, BC, BG) sme identifikovali dobre vykryštalizovaný sadrovec. Jeho morfológia sa dá sledovať na mikrofotografiách (obr. 5a, b). Prítomnosť bežných pôdnych minerálov (kremeňa, sľudy, chloritu) sťažuje identifikáciu novotvorených fáz, ktoré sú často slabo vykryštalizované, resp. až amorfne. Overilo sa to selektívnym rozpúšťaním v šťaveľanovom pufrí (tab. 2), ako aj TEM štúdiom. Veľká časť sekundárnych Fe oxyhydroxidov, resp. oxyhydroxisíranov je rozpustná v kyslom šťaveľane amónnom a vytvára iba slabo vykryštalizované (vláknité) agregáty, často na povrchu iných častíc. Jarosit tvorí pseudokubické (pseudomorfoza po pyrite) a pseudohehexagonálne kryštály (obr. 6).

#### Zvetrávanie pyritu v materiáli odkaliska

Plavením materiálu odkaliska sme sa pokúsili odhadnúť obsah rudnej zložky. Vo vzorke z povrchu odkaliska bez pôdy bol podiel pyritu minimálny (menej ako 0.5 % hmotnosti) a väčšinu zŕn pokrývali červenohnedé Fe oxyhydroxidy, ktoré priamo dokumentujú oxidáciu pyritu. Vzorka z hĺbky asi 15—20 cm už obsahovala pribl. 5 % ťažkej frakcie s prevládajúcim pyritom a s pomerne hojne zastúpeným sfaleritom (vzorka piesku — miesto BB v profile A—A'). Pod binokulárnou lupou sme identifikovali minerály a vyseparovali vhodné zrná na štúdium v SEM. Štúdium pyritu potvrdilo, že na povrchu odkaliska silne oxiduje (obr. 7a—d). Povrch pyritových zŕn čiastočne pokrývajú oxidy, resp. oxyhydroxidy a sirany Fe (obr. 7c, d). Takýto povlak alebo kôra môžu jeho oxidáciu sčasti spomaliť, ale asi len v uzatvorenom, vodou nasýtenom, neprietočnom prostredí. Predpokladáme, že v hlbších častiach odkaliska — v zóne nasýtenej vodou — pyrit neoxiduje alebo oxiduje menej intenzívne. Rela-



**Obr. 7.** Oxidácia pyritu na odkalisku Sedem Žien, materiál z miesta BB. A - rozličná intenzita rozpúšťania zŕn pyritu. B - typické naleptanie povrchu rozpúšťaného pyritového zrna, slabšie naleptaná plocha kocky, horný okraj obr. 7a, C - na povrchu pyritu vznikajú sekundárne minerály, najčastejšie kôra síranov (jarosit, sadrovec) a oxyhydroxidov. D - novotvorené kryštály na povrchu pyritu.

**Fig. 7.** Pyrite oxidation in the mill tailings, sample BB. A - comparison of the variable dissolution intensity of pyrite grains. B - characteristically leached surface of pyrite grains, detail of pyrite grain in the upper part of Fig. 7. C - surface of leached pyrite grain is covered by secondary sulphates (jarosite and gypsum) and Fe- oxyhydroxides. D - neoformed crystals on the pyrite surface.

tívny stupeň oxidácie pyritu sme skúmali v ťažkej fácii materiálu vrtoz z odkaliska (Arvensis in Lišková, 1998). Ukázalo sa, že pyritové zrná sú už z hĺbky 1 m zoxidované oveľa slabšie. Ide tu o staršie vrty, nezachytávajúce zmeny z ostatných dvoch rokov.

### Diskusia

Výsledky povrchového výskumu odkaliska Sedem žien signalizujú, že príčinou acidifikácie pôdy na hrádzi

a v bezprostrednom okolí odkaliska je oxidácia pyritu v odkaliskovom materiáli. Pôvodný kal bol po použití technologických činidiel silne zásaditý (pH 12,5), a preto sa aj po vysušení odkaliska kyslé oxidačné produkty okamžite neutralizovali. Výsledky ďalej naznačujú, že sa „neutralizačná kapacita“ materiálu na vzdušnom okraji odkaliska vyčerpala, čo sa lokálne prejavilo silnou acidifikáciou. Z doterajších výsledkov nemožno zistiť, do akej hĺbky oxidácia pôsobí. Priaznivé podmienky má v povrchovej zóne, kde sa vzdušný  $O_2$  ľahko dostáva k zŕnám pyritu



a kde ju slabo kyslá zrážková voda podporuje (neznečistená zrážková voda má pH približne 5,6). Podmienkou rýchleho priebehu oxidácie je, aby prostredie nebolo nasýtené vodou a aby sa neobmedzoval prístup vzdušného kyslíka (Blowes et al., 1994; Indraratna a Blunden, 1998). Na zistenie skutočného hĺbkového dosahu oxidácie by bolo treba urobiť sondy alebo plytké vrtý do odkaliska.

Predstavu o postupe, spomaľovaní alebo zastavení acidifikačných procesov zahmlievajú aj iné fakty. Pri rekultivácii v júli 1997 bola vypustená a potom zrušená vyrovnávacia nádrž. Predpokladáme, že to môže znížiť hladinu vody v odkalisku, ako aj v jeho blízkom okolí. Tak sa napr. môže zväčšiť hrúbka suchej, a teda prevzdušnenej vrstvy v odkalisku (alebo na jeho vzdušnom obvode) a vysušiť aj úzky pás mokrej pôdy na okraji odkaliska. Merania ukázali, že táto pôda je neutrálna a môže účinne zachytávať ťažké kovy a Al. Funkcia mokriny (wetlandu) pri bezodpadovej likvidácii kyslej banskej vody sa potvrdila a využíva sa aj v praxi (Jambor a Blowes, 1994; Sarsby, 1998).

Hrádzu odkaliska spevňuje navetraný materiál z haldy pri Novej šachte, ktorý obsahuje sulfidické minerály. Tie na povrchu intenzívne zvetrávajú. Možno to vidieť aj voľným okom, lebo sa na nich tvoria žlté jarosity. Rovnaký materiál sa použil aj na zakrytie povrchu odkaliska. Orientačné údaje z haldy Novej šachty (pri závode Hell, Banská Štiavnica) ukazujú, že stojatá povrchová voda na plošine, odkiaľ sa materiál bagroval a odvážal na odkalisko, bola veľmi kyslá (pH 2,7—3,5), porovnateľná s vodou vytekajúcou z haldy šobovského kremencového ložiska (Šucha et al., 1996, 1997). Fe oxidy/hydroxidy sa tvorili na miestach priesakov vody z odkaliska (východný okraj odkaliska, ako aj vzorka E-9, OD6/96, obr. 2), a v pôde. Tvoria sa z roztokov v širokom pH rozsahu, ale stabilný goethit z kyslých síranových roztokov nevzniká. Výskyt jarositu, ktorý kryštalizuje veľmi dobre už pri pH nižšom ako 3 (Bigham, 1994), presvedčivo indikuje veľmi kyslé prostredie. Predpokladaný schwertmannit obsahuje vyšší podiel síranov a môže vznikať v širšom intervale pH (pH 3 až 5,5) ako veľmi slabo vykryštalizovaná fáza. Dá sa označiť ako prechodná fáza variabilného zloženia a pri poklese pH a síranov sa môžu tvoriť aj iné oxyhydroxidové fázy (napr. ferihydrít) a napokon goethit. Veľmi významné je, že jemnozrnné až amorfné novotvorené fázy s veľkým špecifickým povrchom sú schopné fyzikálnou aj chemickou sorpciou alebo spoluvyzrážaním mnohé prvky zachytiť. Odkalisko obsahuje veľa potenciálne toxických kovov, ktoré sa môžu mobilizovať. Tvorba Fe zrazenín indikuje, že mobilizácia kovov naozaj nastáva a že sa zrazeniny najčastejšie tvoria až po neutralizácii, napr. v drenážnych jarkoch odkaliska. Pre ich charakteristické okrové sfarbenie sa tento postup dá veľmi ľahko sledovať aj v pôde. Novotvoreným fázam Fe oxyhydroxidového zloženia treba naďalej venovať zvýšenú pozornosť.

Banský a úpravňický odpad s takou chemicky aktívnou látkou, akou je pyrit, môže byť zdrojom kyseliny sírovej veľmi dlhý čas (Ritchie, 1994; Nordstrom, 1982). Preto treba acidifikáciu prostredia monitorovať práve na odkaliskách akým je Sedem žien, kde karbonátový materiál nie

je podstatnou súčasťou hlušiny. Veľmi dôležitým pri negatívnom pôsobení acidifikácie môže byť umiestnenie odkaliska v teréne a zmeny v nasýtenosti jeho telesu vodou po skončení prevádzky odkaliska. Odečenie vody telesu odkaliska staticky stabilizuje, ale môže viesť k neskoršej oxidácii sulfidov, acidifikácii a zasoľovaniu pôdy. Antropogénna pôda je z tejto stránky oveľa labilnejšia ako prírodná a môže ju rýchlo zlikvidovať už i samo zasoľovanie (napr. odkalisko Lintich; Šucha et al., 1996). Ako dôsledok oxidácie a nasledujúcej acidifikácie pôdy možno na mnohých miestach hrádze odkaliska sledovať eróziu pôdy, resp. svahu. Pôda zmizla, piesok s pyritom je odkrytý, zosúva sa, a tak sa plocha oxidácie zväčšuje. Je nevyhnutné povrch odkaliska zakryť a rekultivovať, ale po skúsenostiach s neďalekým šobovským lomom neslobodno podceňovať ani acidifikáciu vzdušného obvodu odkaliska.

## Záver

1. Materiál odkaliska Sedem žien obsahuje pyrit v takom množstve, že jeho oxidácia spôsobuje lokálnu acidifikáciu pôdy na hrádzi odkaliska. Pyrit oxiduje vo vodou nenасыtenej (vadóznej) zóne odkaliska.

2. Sledované znaky acidifikácie — veľmi nízke pH pôdy, vysoký obsah vymeniteľného Al, ústup a strata vegetácie a nasledujúca erózia, tvorba sekundárnych solí a Fe oxyhydroxidov v pôdnom profile — sú porovnateľné so šobovskými. Rozdiel je v plošnom rozsahu acidifikácie sledovanej v rokoch 1996—1997 a v tom, že na odkalisku Sedem žien prebieha acidifikácia antropogénnej pôdy.

3. Potvrdzuje sa, že sa Fe oxyhydroxidy, resp. oxyhydroxisirány tvoria z roztokov so širokým rozsahom pH a sú vo väčšej miere schopné viazať potenciálne toxické prvky. Obsah takýchto prvkov v Fe oxyhydroxidoch narastá s rastom pH.

4. Podľa doterajších výsledkov nemožno jednoznačne predpovedať ďalší postup acidifikácie, a to aj preto, že sa rekultiváciou menia podmienky v telese odkaliska i v jeho okolí. Je nevyhnutné vykonať podrobnejší prieskum odkaliska z hľadiska acidifikácie a overiť jej hĺbkový dosah.

*Podakovanie.* Za ochotu a pomoc ďakujeme Dr. L. Puškelovej (rtg. analýzy) a Dr. I. Holickému (SEM), pracovníkom GÚ SAV, Ing. V. Streškovi (chemické analýzy), Prírodovedecká fakulta UK, Dr. J. Stankovičovi a Dr. M. Čaplovičovej (SEM, TEM), pracovníkom CLEOM. Doc. V. Šuchovi ďakujeme za konzultácie a cenné pripomienky k štúdiu a Dr. P. Masarykovi za pomoc pri zhotovovaní obrázkov. Práca vznikla s podporou grantu GJA1/4090/97.

## Literatúra

- Bigham, J. M., 1994: Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: W. Blowes and J. L. Jambor (Eds.): *The environmental geochemistry of sulfide mineral-wastes*. Mineral. Assoc. Canada, Waterloo, 22, 103—132.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J. & Jambor, J. L., 1994: Remediation and prevention of low quality drainage from tailing impoundments. In: J. L. Jambor and D. W. Blowes (Eds.): *Environmental geoche-*



- mistry of sulfide mine-wastes. *Mineral. Assoc. Canada, Waterloo*, 22, 59–102.
- Gašparovičová, M., 1995: Acidifikácia pôdy na lokalite Banská Štiavnica - Šobov; príčiny a dôsledky. [Diplomová práca.] *Manuskript - archív KLG PriF UK, Bratislava*, 50.
- Inbraratna, B. & Blunden, B., 1998: Remediation of acid sulphate soils by management of groundwater table. In: R. N. Sarsby (Ed.): *Contaminated and derelict land. Proceedings of Green 2 (Krakow 1997)*. Thomas Telford, London, 324–333.
- Jambor, J. L. & Blowes, D. W., 1994: Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. *Mineral. Assoc. Canada, Waterloo*, 22, 438.
- Jaško, V. et al., 1996: Smolník: komplexné hydrogeologické a hydrochemické posúdenie ložiska Cu-Fe rúd. Správa, Aquipur Bratislava. *Manuskript - archív Geofond*, 124.
- Lintnerová, O., 1996: Mineralogy of Fe/ochre deposits formed from acid mine water in the Smolník mine (Slovakia). *Geol. Carpath.*, 5, 55–63.
- Lintnerová, O. & Lišková, M., 1997: Acidification of artificial soils of Sedem žien mill tailing impoundment (Banská Štiavnica, Slovakia). In: *Book of abstracts of 21th. Conference of IGCP No. 405, ENVIWEATH, Bratislava*, 33.
- Lintnerová, O., Šucha, V. & Streško, V., 1998: Mineralogy and geochemistry of acid mine Fe-precipitates from main Slovak mining regions. *Geol. Carpath. (in press)*.
- Lišková, M., 1998: Acidifikácia prírodného prostredia v dôsledku ťažby a úpravy nerastných surovín v okolí Banskej Štiavnice. [Diplomová práca.] *Manuskript - archív PriF UK Bratislava*, 75.
- Murad, E., Schwertmann, U., Bigham, J. M. & Carlson, L., 1994: Mineralogical characteristic of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe<sup>2+</sup> in acid mine sulfate waters. In: C. N. Alper & D. W. Blowes (Eds.): *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Amer. chem. Soc. (Washington), 550, 190–200.
- Ritchie, A. I. M., 1994: The waste - rock environment. In: J. L. Jambor & D. W. Blowes (Eds.): *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineral. Assoc. Canada, Waterloo, 22, 133–162.
- Sarsby, R. N., 1998 (Ed.): Contaminated and derelict land. In: *Proceedings of Green 2 (Krakow 1997)*. Thomas Telford (London), 512.
- Schwertmann, U. & Taylor, R. M., 1989: Iron Oxides. In: J. B. Dixon and S. B. Weed (Eds.): *Minerals in soil environment*. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, 379–438.
- Schwertmann, U. & Fojt, B., 1996: Schwertmannit - die Geschichte eines neuen Minerals. *Lapis*, 21, 5, 33–34.
- Šucha, V. et al., 1995: Stanovenie stupňa a rozsahu poškodenia krajiny v dôsledku ekologickej havárie na lokalite Banská Štiavnica - Šobov a odhad možnosti jej rekultivácie. *Manuskript - archív KLG PriF UK Bratislava*, 118.
- Šucha, V. et al., 1996: Komplexný model environmentálnych účinkov ťažby rudných nerastných surovín v typových oblastiach Slovenskej republiky. [Čiastková záverečná správa.] *Manuskript - archív KLG PriF UK Bratislava*, 39.
- Šucha, V., Kraus, I., Zlocha, M., Streško, V., Gašparovičová, M., Lintnerová, O. & Uhlik, P., 1997: Prejavy a príčiny acidifikácie v oblasti Šobova (Štiavnické vrchy). *Mineralia Slov.*, 29, 6, 407–416.
- Thomas, G. W. & Hargrove, W. L., 1984: The chemistry of soil acidity. In: F. Adams (Ed): *Soil acidity and liming*. Agronomy 12, Madison, Wisconsin, 4–55.
- Trtíková, S., 1997: Fe-oxyhydroxides of the tailing impoundment and waste dumps in the Malé Karpaty Mts. Slovakia. In: *Book of abstracts of 21th. Conference of IGCP No. 405, ENVIWEATH, Bratislava*, 56.
- van Reeuwijk, L. P. (Ed.) 1995: Procedures for soil analyses. International soil reference and information, FAO UN, Wageningen (Netherlands), 125–126.
- Zajac, L., 1992: Toxické pôsobenie hliníka v prírodných vodách a pôdnych roztokoch na ekosystém. *Životné prostredie*, 2, 84–88.

## Environmental acidification of the mill tailing impoundment Sedem žien near town Banská Štiavnica

The extremely acid soils have been found on the surface of the Sedem žien impoundment dam. The mill tailing impoundment Sedem žien near Banská Štiavnica is one of the largest accumulation of mine wastes covering an area of 2.5 km<sup>2</sup>. The tailing slurry produced by treatment of Pb-Zn-Cu ores have been deposited into the tailing pond over 12 years (until 1987). Amelioration of decommissioned tailing impoundment will be finished in short time. Artificial soils covered only steeply retaining dam around the impoundment. The dam soils are strongly acidic (pH<sub>H2O</sub> and pH<sub>KCl</sub> values range between 1.6 to 6.6 and 1.2 to 6.3 respectively) with efflorescent minerals forming on its surface. In such cases, the soil surface is practically devoid of vegetation (tens cm<sup>2</sup> to several m<sup>2</sup>) or only the copses of acidophilic plants occur. The artificial soils on the impoundment dam are quite shallow, forming only 5–20 cm thin beds on the tailings and can be easily destroyed. The content of exchangeable Al (KCl-extract) increased up to 621 mg/kg in the most acid sample. The same acidity were detected in the soils in immediate vicinity of the tailing impoundment dam. The upper subhorizon of soils (0–15 cm) nearest the impoundment is ochre-colored, leached and acidic (pH<sub>H2O</sub> 1.7 to 4.5, pH<sub>KCl</sub> 1.6 to 3.2) with elevated Al<sub>KCl</sub> content. The soils around the impoundment are naturally slightly to intermediate acidic (pH<sub>H2O</sub> 4.5 to 6.5). Gypsum and jarosite are typical efflorescences formed on the artificial soils of the dam. Sulphate minerals are well crystalline displaying characteristic crystal morpholo-

gy. The mixture of secondary mineral is dominated by amorphous Fe-ochres and form minute hard pans to oxisil horizons.

Fe-bearing neoformed phases were extracted by 1M HCl and ammonium acid oxalate and analyzed for Fe, As, Cu, Pb, Zn, Mn and Al, Ca, K and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by AAS, AES-ICE and gravimetric methods. The content of ferric oxyhydroxides (or hydroxysulphates) in the soils varies between 9 to 26 wt %. Important portion (63 to 86 wt % of HCl-extractable sample parts) of Fe-compounds are extractable by ammonium acid oxalate and represents less stable or pure crystalline and amorphous Fe species like schwertmannite. Large Al content was determined in both extracts. Moreover, the analyzed Fe-oxyhydroxides which formed in both near-neutral and acid environment are accompanied by Pb and Zn. The largest concentration of the analyzed metals occurred in the lowest part of tailing impoundment dam. There are near-neutral "wet" soils (pH 6.5) with characteristic wetland vegetation. Coprecipitation reactions and/or adsorption are the most likely mechanisms of metals attenuations by Fe-oxyhydroxide phases. Chemical analyses confirm higher contents of sulphate ions (BA soil samples: 123.4 g/kg) in the strongly acid soils which cover the upper step of impoundment dam. Sulphate content in soils gradually decreased to the lowest "wet" soils. High content of Ca and also K must be derived from the slurry, introduced during the technological treatment. These slurries were strong alkaline (pH about 12) and

acidification of artificial soil may seem obscure. The intensive oxidation of pyrite grains was documented by SEM investigation. We suggested that acid pore/drainage solutions are formed in oxidic - unsaturated and nearsurface part of tailings as result of pyrite or other sulphides oxidation. Fe-oxyhydroxide is formed mainly as a result of neutralization or reduction of these solutions and amorphous or low crystalline Fe-ochres can coprecipitate or adsorb elements mobilized by acid drainage soil water. The soils surrounding the impoundment are naturally relatively acid (pH 4.5—6.5)

and would be more sensitive to acidity increase, than neutral, e. g. carbonate-bearing soils. Moreover, the artificial soils can be completely destroyed by prolonged acidification. It is likely, that impoundment amelioration will lead toward the ground water table decreasing and it will intensify the acidification of environment in the impoundment vicinity. We recommend continual monitoring of acidity evolution during amelioration of impoundment. Further investigations are needed to verify depth and stability of vadoze zone of impoundment.

## Elektrónovo-optické štúdium silikátových minerálov ako rizikovej zložky prachu

JOZEF KRIŠTÍN<sup>1</sup>, PAVEL FEJDI<sup>2</sup> a MIROSLAV MACHATA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centrálné laboratórium elektrónovo-optických metód Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>2</sup>Katedra mineralógie a petrológie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

<sup>3</sup>Štátny zdravotný ústav Nitra, Štefánikova 58, 949 63 Nitra

(Doručené 22. 7. 1998, revidovaná verzia doručená 18. 9. 1998)

### Electron-optical study of risk silicate minerals in natural, industrial and communal dusts

The possibility and applications of TEM, SEM, electron microprobe analyses as well as electron diffraction in the studies of mineral components in environmental dusts were tested. Studies of type specimen samples of chrysotile as well as amphibole asbestos were compared with minerals from communal and industrial dusts. Studies of asbestos morphology using TEM and SEM gave good results. Structural state and identification of the asbestos types were successfully carried out on the basis of electron diffraction patterns. On the other hand, electron-probe microanalyses (EDS-system) must be considered with cautions. The application of electron-optical methods are absolutely indispensable in any environmental studies of mineral dusts.

**Key words:** risk silicate minerals, electron microprobe, TEM, SEM

### Úvod

Prach obsahujúci minerály sa vyskytuje ako bežná nečistota vo vzduchu, pitnej vode a v potravinách. Ako plnivo sa minerály používajú v kozmetických výrobkoch, modelovacej hmote a v liekoch. Prach je často obrazom priemerného minerálneho zloženia zemskej kôry v mieste odberu, ale na jeho skladbu a z toho vychádzajúce potenciálne nebezpečenstvo vyvolávajú ochorení vplýva najmä ľudská priemyselná činnosť.

Ak sú súčasťou prachu napríklad karbonáty, cement alebo sadrovec, nemajú nepriaznivý účinok, pretože sa v telesných tekutinách, nachádzajúcich sa napríklad v pľúcnych alveolách, rozpúšťajú.

Rizikovými zložkami prachu sú tieto silikátové minerály:

| Minerál                      | Ochorenie                                                            |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| azbest                       | azbestóza (pulmonárna fibróza)<br>pľúcna gastrointestinálna rakovina |
| mastenc                      | talkóza (pulmonárna fibróza)                                         |
| montmorillonit, slúda        | pneumokonióza                                                        |
| modifikácie SiO <sub>2</sub> | silikóza                                                             |
| diatomit                     | progressívna masívna fibróza                                         |
| sklené vlákna                | bronchitída, astma, podráždenie pokožky                              |

Nepriaznivé účinky minerálnych súčastí prachu ovplyvňujú:

- miesto kontaktu s ľudským telom (pokožka, zažívacie trakt, dýchacie cesty),
- typ reakcie (podráždenie, fibróza, rakovina),
- dávka,
- veľkosť a tvar častíc,
- minerálne zloženie a
- rozpustnosť v tekutinách.

Riziko sa dotýka najmä pracovníkov v prevádzkach so zvýšenou koncentráciou minerálneho prachu, ako sú bane (uholný prach, kremeň, azbest), výroba stavebných materiálov obsahujúcich azbest, brúsenie krištáľového skla a pod. Takýmto pracovníkom sa venuje osobitná zdravotnícka starostlivosť a problematika je predmetom epidemiologických výskumov (napr. Gilson, 1977).

Škodlivé minerály sa stále častejšie vyskytujú v prachu sídelných aglomerácií. Koncentrácia škodlivín v ňom je nižšia ako na spomenutých rizikových pracoviskách, ale stav je epidemiologicky málo prebádaný, a preto je obsah minerálnych škodlivín v komunálnych aerosóloch potenciálnou hrozbou.

Pre nízku koncentráciu a malú zrnitosť škodlivín (priemerne majú častice mikrometrové rozmery) je ich experimentálne štúdium veľmi ťažké. Optická mikroskopia dáva s ohľadom na rozlišovaciu schopnosť len orientačné výsledky a rig. kvalitatívna fázová analýza je pre malý objem a viacfázové zloženie vzoriek použiteľná iba v ojedinelých prípadoch. Elektrónovo-optické metódy patria medzi nemnohé experimentálne procedúry poskytujúce spoľahlivé výsledky.

Hlavným cieľom tejto našej práce je morfológické a mikroanalytické štúdium minerálnych zložiek prachu.

### Charakteristika minerálnych zložiek prachu

#### Azbest

Azbest definuje americký federálny register vydaný U. S. Occupational Safety and Health Administration (in Ross, 1981) ako látku, ktorej kryštály alebo ich fragmenty sú dlhšie ako 5 µm, majú maximálny polomer do 5 µm a v ktorých

je pomer dĺžka/šírka  $>3$ . Z prírodných minerálov vytvárajú azbest minerály amfibolovej skupiny a chryzotil.

### Amfibolový azbest

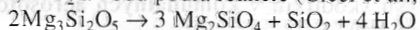
Z hľadiska karcinogennosti si zaslúžia pozornosť tieto amfibolové minerály: krokydolit (vláknitá odroda riebeckitu)  $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3 \text{Fe}_3^{3+} \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ , vláknité odrody antofylitu  $(\text{Mg}, \text{Fe})_7 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ , aktinolit a tremolit  $\text{Ca}_2 (\text{Mg}, \text{Fe})_5 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ . Termín amosit je akronymom názvu banskej spoločnosti Asbestos Mines of South Africa a označuje vláknitú formu gruneritu  $(\text{Fe}, \text{Mg})_7 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ .

Dominantným znakom kryštálových štruktúr amfibolu sú dvojité amfibolové reťazce s chemickou náplňou  $[\text{Si}_8 \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$  spojené navzájom reťazcami oktaédrov. Toto usporiadanie podmieňuje výbornú štiepateľnosť amfibolu podľa (110), a preto sú vlákna amfibolového azbestu pružné a stupeň karcinogennosti uvedených typov vyšší ako pri chryzotilovom azbeste. Karcinogénny účinok amfibolového azbestu sa vyvoláva mechanickým dráždením epitelu zapichnutými ihličkami v cykloch výdychu — nádychu. Amfibolový azbest je odolný voči zvýšenej teplote, používanej napríklad pri výpale výrobkov, keď podlieha iba teplotnej oxidácii  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  späť je s deprotonizáciou pri nahradzaní OH skupín O.

### Chryzotilový azbest

Chryzotil je vláknitá odroda 1 : 1 vrstevitých silikátov skupiny serpentínu. Kryštálovú štruktúru takýchto silikátov tvorí sekvencia tetraédrických (T) a oktaédrických (O) vrstiev  $\text{T} - \text{O} - \text{T} - \text{O} - \text{T} - \text{O} \dots$ , pričom  $\text{T} - \text{O}$  definuje jeden paket. Medzi paketmi sú slabé chemické väzby cez vodíkové mostíky, čo spôsobuje vynikajúcu štiepateľnosť. Do serpentínovej skupiny patrí chryzotil, lizardit a antigorit. Všetky tri minerály sú trioktaédrické a majú idealizovaný vzorec  $\text{Mg}_3 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ .

Z nich najbežnejší, jediný ťažený a priemyselne využívaný je chryzotil, ktorý vytvára chryzotilový azbest. Vláknitú formu tohto azbestu predstavujú trubičky vzniknuté rozdielnou kontrakciou tetraédrických a oktaédrických vrstiev. Trubičky majú pri štúdiu pomocou TEM typický prierez v podobe „biskupskej palice“. Tento azbest je teplotne nestabilný, pri teplote okolo  $600^\circ \text{C}$  sa vo vzdušnej atmosfére rozkladá na forsterit,  $\text{SiO}_2$  a vodu podľa reakcie (Čičel et al., 1981)



Keďže ho tvoria trubičky, jeho karcinogennosť je nižšia ako amfibolového azbestu.

### 2 : 1 Vrstevité silikáty

Kryštálové štruktúry 2 : 1 vrstevitých silikátov tvorí  $\text{T} - \text{O} - \text{T} - \text{O} - \text{T} - \text{O} - \text{T} \dots$  sekvencia, pričom  $\text{T} - \text{O} - \text{T}$  definuje jeden paket.

### Mastenec

V mastencovej štruktúre sú medzi paketmi iba van der Waalsove väzby, a preto majú ešte lepšiu štiepateľnosť ako predchádzajúca skupina vrstevitých silikátov. Priemyselne významné akumulácie mastenca vznikli najmä hydrotermálnou alteráciou pôvodných ultrabázických hornín. Ak potom mastenec podľahol regionálnej metamorfóze, jeho telesá lemuje reakčný lem označovaný „čierne steny“ (black walls), v ktorých je podstatne zastúpený aj amfibol tvoriaci amfibolový azbest (Bowes et al., 1977). Preto pri vzniku pneumokoniozy — označovanej ako az-

bestóza — nie je celkom jasné, či ju spôsobuje zaprášenie pľúc mastencovým prachom, alebo ide o kombináciu pôsobenia mastenca s amfibolovým azbestom (Ross et al., 1993). Na základe experimentálnych prác dospel Davis (1993) k záveru, že mastencový prach má nízky stupeň patogenosti.

### Študy

Študy sú aluminosilikátmi, preto je medzi paketmi iónová väzba sprostredkovaná veľkými kationmi K a v menšej miere Na. To je dôvod ich podstatne horšej štiepateľnosti, ako majú doteraz uvedené vrstevité silikáty. Bežnou zložkou komunálneho prachu je dioktaédrický muskovit a trioktaédrický biotit. Dostávajú sa doň zo stavebných materiálov.

### Spracúvanie a využívanie rizikových silikátových minerálov

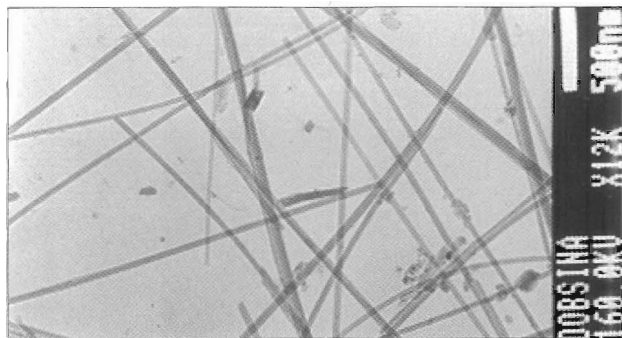
Azbest sa využíva pri výrobe nehorľavých, nevodivých a chemicky odolných materiálov najmä na zlepšenie mechanických vlastností výrobkov (mechanická pevnosť, pevnosť v ťahu za ohybu a pod.). Prírodným zdrojom azbestových vlákien v ovzduší na Slovensku bolo iba donedávna ťažené ložisko chryzotilového azbestu v Dobšinej. Akékoľvek iné znečistenie azbestom pochádza z výrobkov, ktoré ho obsahujú.

Mastenec sa používa ako suchý nosič pesticíd a ako plnivo v gumárenskom priemysle. Obsahuje ho aj modelovacia hmota (plastelína), papier a náterové hmoty. Farmaceuticky čistý sa zužitkúva v kozmetike (púdre, rúže, očné tiene) a ako balastná látka pri výrobe liekov. V potravinárskom priemysle sa používa pri zbavovaní ryže od plevy, ako plnivo do salám, pri leštení povrchu lúpaných orieškov a pod.

### Faktory ovplyvňujúce vznik nádorových ochorení

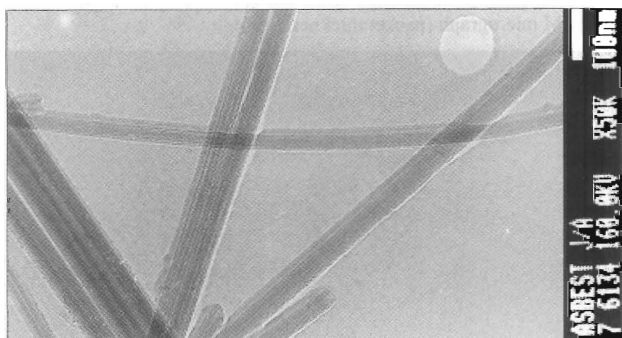
Za najdôležitejšie sa pokladajú faktory spôsobujúce ochorenia pľúc, napríklad povrchová reaktivita a štruktúra minerálov, ich zloženie, veľkosť a rozpustnosť, tvar častíc a pod. Tieto údaje pomáhajú pri vytváraní obrazu o interakcii minerálnych častíc a človeka z hľadiska ich zdraviu škodlivých účinkov. Pod vplyvom geologických podmienok, priemyselnej činnosti a meteorologických procesov sa tvorí prírodné sa vyskytujúci prach, ktorý sa v niektorých oblastiach môže vyskytovať v pomerne veľkom množstve. Prach (s časticami okolo  $0,1 - 30 \mu\text{m}$ ) sa skladá z minerálnych častíc, vulkanického dymu a prachu, morskej soli, mimozemského prachu a z častíc biologického pôvodu. Máva rozličné zloženie, závislé od typu zdrojov, ktoré ho produkujú. To znamená, že aj interakcia prachu a človeka na rozličných miestach Zeme môže byť viac či menej nebezpečná. Závisí to od minerálneho zloženia a množstva, ktorému je dýchací systém človeka vystavený.

Experimentálne sa dokázalo (napr. Davis, 1993), že rozdrvením krokydolit, chryzotilu alebo sklenených vlákien výskyt malígneho mezoteliómu poklesol na nízku až zanedbateľnú úroveň. Zníženie karcinogennosti krokydolit, chryzotilu a sklenených vlákien po rozdrvení dokazuje, že vláknité štruktúry majú význam v indukcií nádoru. Z experimentov na potkanoch je zrejmé, že častý výskyt nádorov indukovali vlákna s priemerom menším ako  $0,25 \mu\text{m}$  a dlhším ako  $8 \mu\text{m}$ . Ešte stále vysoký výskyt nádorov sa zistil pri vláknach s priemerom pod  $1,5 \mu\text{m}$  a s dĺžkou nad  $4 \mu\text{m}$ . Ďalším zväčšovaním priemeru a skracovaním dĺžky vlákna sa karcinogennosť znižuje. Napríklad nepomleté sklené vlákna toho istého materiálu obsahovali vo vzorke s hmotnosťou  $40 \text{ mg}$   $145\,000$  vlákien (s priemerom menším ako  $0,25 \mu\text{m}$  a dĺžkou nad  $8 \mu\text{m}$ ) a indukovali 85 % výskyt malígneho mezo-



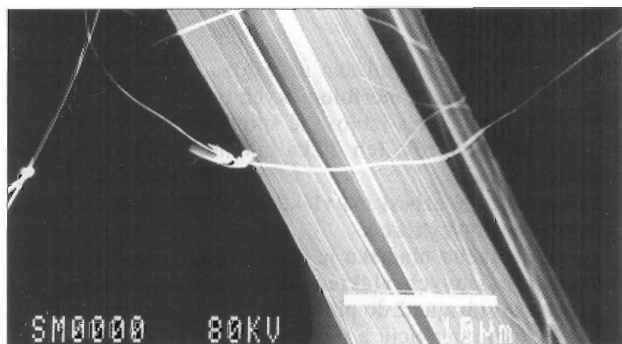
Obr. 1. TEM snímka vlákien chryzotilového azbestu z Dobšinej.

Fig. 1. TEM micrograph of chrysotile asbestos fibers, the Dobšina locality



Obr. 2. Detail z predchádzajúceho obr. s viditeľnou trubičkovitou vnútornou stavbou vlákien.

Fig. 2. Detail from previous micrograph, tube-like fibers of chrysotile asbestos are evident.



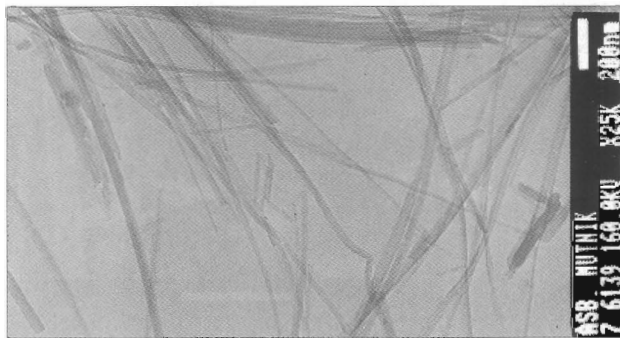
Obr. 3. SEM snímka chryzotilového azbestu z Dobšinej

Fig. 3. SEM micrograph of Dobšina chrysotile asbestos.

telíumu, kým pomleté vlákna tej istej vzorky bez vlákien rovnakých rozmerov indukovali už iba 8 % výskyt malígneho mezoteliómu.

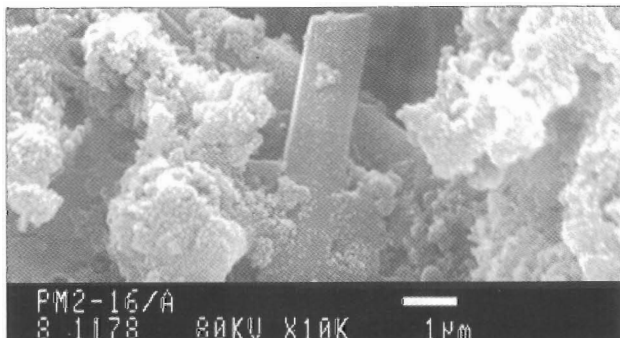
#### Mechanizmus pľúcneho ochorenia

Hoci presný mechanizmus vzniku pľúcnych ochorení indukovaných minerálnymi časticami nie je doteraz úplne známy, je zrejmé, že prvý kontakt minerálnej častice s organizmom nastáva prostredníctvom jej povrchu. Preto je dôležité stanoviť morfológické štruktúry povrchu minerálnych zŕn, ale aj ich



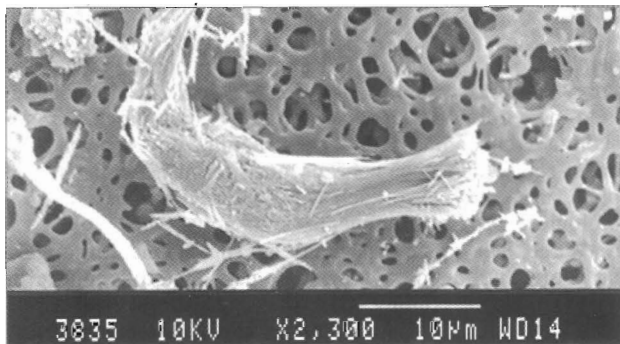
Obr. 4. TEM snímka vlákien aktinolitového azbestu, lokalita Mútník.

Fig. 4. TEM micrograph of actinolite asbestos fibers, the Mútník locality.



Obr. 5. SEM snímka chryzotilového azbestu z tesnenia elektrickej pece inštalovanej na Prírodovedeckej fakulte.

Fig. 5. SEM micrograph of chrysotile asbestos as a component of electric furnace seal

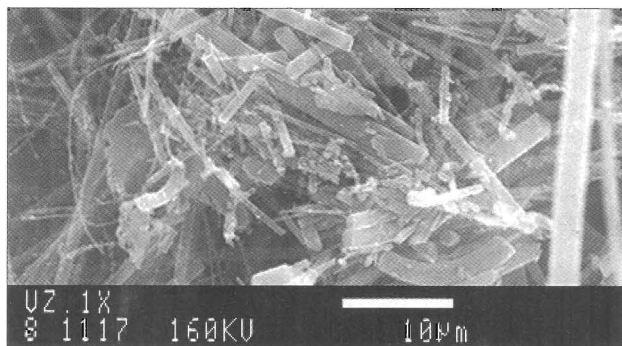


Obr. 6. SEM snímka chryzotilového azbestu, prášný spád z podniku na výrobu azbestocementových výrobkov Ferronitu Nitra.

Fig. 6. SEM micrograph of chrysotile asbestos, cement-asbestos product of the enterprise Ferronit, Nitra.

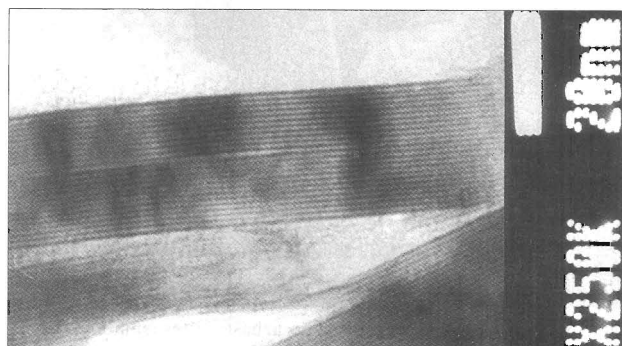
chemické zloženie, pretože obidva údaje majú pri predpovedaní novej inicializácie pľúcneho ochorenia význam. Vzájomná interakcia rozličných minerálnych povrchov s bunkami organizmov je dnes už pomerne dobre odborne dokumentovaná a pomáha pri dotváraní obrazu biologických vlastností daného minerálu. Časť toho istého minerálneho povrchu môže byť pre bunky vysoko toxická, kým iná nie. Podobne povrch tých istých minerálov môže byť vysoko reaktívny a pre organizmy patogénny, pričom jeho malá modifikácia (chemická alebo mechanická) môže viesť k jeho inertnosti voči biologickým systémom. Z toho vychádza, že vzorky toho istého mi-





Obr. 7. SEM snímka chryzotilového azbestu z prašného spádu v Bratislave.

Fig. 7. SEM micrograph of chrysotile asbestos from communal dust in Bratislava.



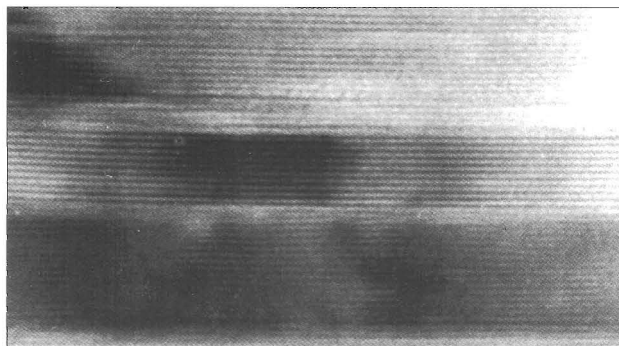
Obr. 8. SEM snímka skleného vlákna z prašného spádu vo Veľkej Ide (prašný spád z VSŽ).

Fig. 8. SEM micrograph of glass fiber, Veľká Ida (VSŽ steel factory dust).

nerálu z rozličných lokalít môžu mať úplne odlišný biologický vplyv. Do úvahy treba vziať aj lokálne geologické, vulkanické a meteorologické procesy, ktoré vytvárajú prach na zemskom povrchu, a podľa toho, z akých minerálov sa prach skladá, sa stanovuje stupeň nebezpečnosti príslušnej oblasti. Opäť platí, že ak je vo vzorkách veľa vláknitých minerálov, ich biologická aktivita a patogénnosť stúpa.

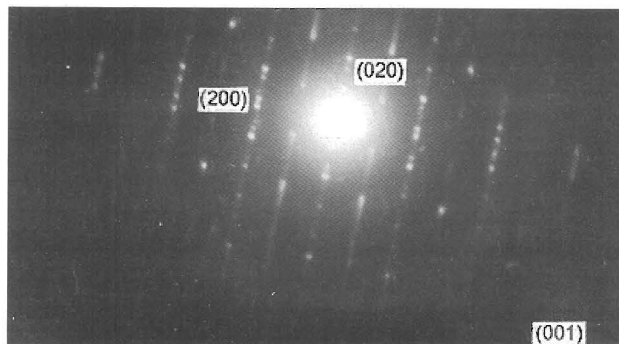
Predpokladá sa, že makrofágy nie sú schopné dlhšie vlákna kompletne fagocytovať, a preto ustavične uvoľňujú reaktívne kyslíkove skupiny ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) poškodzujúce mezoteliálne bunky pokrývajúce pleurálny priestor, fibroblasty v alveolárnych stenách alebo epiteliálne bunky pokrývajúce priedušnicu a priedušky. Makrofágy sú veľké 10–14  $\mu\text{m}$ , ale s ťažkosťami väčšie ako 5–10  $\mu\text{m}$ . Pokračujúce uvoľňovanie reaktívnych kyslíkových skupín opakovane poškodzuje mezoteliómové tkanivo. Mezotelióm odpovedá na poškodenie proliferáciou priľahlých nepoškodených buniek a tie sú znova vystavené účinkom aktívnych oxygénových skupín alebo priamej fyzikálnej interakcii vlákien s mitotickým aparátom buniek. Okrem toho tieto bunky môžu samy produkovať faktory stimulujúce ich rast. Opakované poškodzovanie mezoteliómových buniek, proliferácia priľahlých buniek a ich interakcia s reaktívnymi povrchovými vrstvami vlákien môžu viesť k vzniku nádorového ložiska, ktorého rast je už nekoordinovaný a malígny.

Dlhodobé vdychovanie prachu s obsahom azbestu vyvoláva zmeny v pľúcnom tkanive, ktoré sa prejavujú chorobnými



Obr. 9. Muskovit ako potenciálne karcinogénny materiál. TEM snímka s vysokým rozlíšením (hrúbka paketov 1 nm).

Fig. 9. Muscovite as a potentially carcinogenic material. High resolution TEM micrograph (packet thickness 1 nm).



Obr. 10. Elektronový difraktogram chryzotilového azbestu s typickými difúznymi stopami.

Fig. 10. Electron-diffraction pattern of chrysotile asbestos. Note the diffuse streaks.

príznakmi označovanými ako azbestóza. Azbestové vlákna sú dvoch rozdielnych morfológických typov:

1. Serpentinový azbest tvoria izolované špirálovité vlákna dlhé až niekoľko centimetrov. Ich dĺžka mnohonásobne prevyšuje priemer vlákna.

2. Amfibolový azbest má vlákna podstatne kratšie a zvyčajne spojené do zväzkov.

Zo zdravotného hľadiska je nebezpečná tzv. respirabilná funkcia azbestových vlákien. Ide o vlákna, ktoré sa pri vdychnutí dostávajú až do pľúcnych alveol, potom sa usádzajú v pľúcnom interstíciu a postupne vzniká difúzna intersticiálna fibróza, prejavujúca sa typickými klinickými, röntgenologickými a funkčnými zmenami. Vlákna uviaznuté v pľúcnom interstíciu spôsobujú zápalovú reakciu. Krátke vlákna sú fagocytované, väčšie produkujú väzivo v úsilí obaliť azbestové vlákna kolagénom. Týmto mechanizmom vznikajú azbestové telieska a difúzna intersticiálna fibróza s typickým rtg. obrazom a funkčným narušením. Postupnou fibropláziou v interstíciu sa aktívna plocha pľúcnych alveol redukuje s prejavom reštrikčnej ventilačnej poruchy rozličného stupňa a s postupným rozvojom chronickej respiračnej nedostatočnosti.

Takáto nozologická chorobná jednotka sa u nás pod názvom azbestóza dostala do zoznamu chorôb z povolania roku 1947. Platná legislatíva (príloha k vyhláske 128/1975 Zb. z. Zoznam chorôb z povolania) ju uvádza pod položkou 34 ako 1. ochorenie s typickými rtg. príznakmi a 2. v spojení s pľúcnou rakovinou.

Klinický obraz sa opiera o anamnézu dostatočne dlhej expozície azbestovému prachu, klinický nález, rtg. diagnostiku a spirometrické vyšetrenie pľúcnych funkcií. Charakteristický je dlhý interval medzi začiatkom expozície a vznikom ochorenia — 10—25 rokov a viac, a to v závislosti od intenzity expozície (počtu respirabilných vlákien vo vdychovanom vzduchu).

Klinickým vyšetrením pri rozvinutej azbestóze možno zachytiť typické auskultačné fenomény. Pacienti sa sťažujú na dusnosť a kašeľ s malým množstvom hlienu.

Pri diagnostike ochorenia je dominantné rtg. vyšetrenie vrátane CT. To zaznamenáva stupeň intersticiálnej fibrózy, zmeny na pohrudnici a perikarde, ako je ich zhrubnutie, adhézia, prípadne kalcifikované pláty. K reštrikčnej pľúcnej poruche sa v dôsledku rozvoja chronickej bronchitídy často pridáva i obštrukčná porucha.

V bývalej ČSSR sa ročne hlásilo približne 10 prípadov azbestózy, v SR v ostatných piatich rokoch priemerne tri. Mimoriadne závažný je častý výskyt azbestózy v spojení s rakovinou pľúc, najmä u fajčiarov, ako aj mezoteliómu pleury pri expozícii prachu s obsahom azbestu. Od roku 1971 sa rtg. azbestóza diagnostikuje v zmysle medzinárodnej rtg. klasifikácie pneumokonióz (ILOU/C, 1971). Koncentráciu azbestu v pracovnom prostredí Ferronitu Nitra uvádza tab. 1 (v počtoch vlákien na m<sup>3</sup>).

Podľa tejto klasifikácie sa „nepravidelná opacita“ pri azbestóze označuje touto symbolikou: s — jemná, u — hrubá, početnosť: 1 — malá, 2 — stredná, 3 — veľká. Z pomocných symbolov sa hodnotí prítomnosť pleurálneho zhrubnutia /pl/ a pleurálnej kalcifikácie /plc/, prípadná abnormalita srdcového tieňa /co/, výpotok /cf/, emfyzém /em/ a i.

### Experimentálna časť

Na elektronovo-optické štúdium sme použili nasledujúce vzorky:

- štandardy: chryzolitový azbest z Dobšinej a z nešpecifikovanej lokality v Číne,
- jemnovláknitý aktinolit z Mútnika,
- biotit a muskovit z prášneho spádu Bratislava–Prievoz,
- vzorky komunálnych aerosólov z Bratislavy a Košíc,
- vzorky priemyselného aerosólu z podniku Istrochem v Bratislave,
- vzorky tesnení elektrických pecí,
- protipožiarnu azbestocementovú omietku z podniku Istrochem v Bratislave.

Elektronovo-optické experimenty sme vykonali na riadkovacom elektrónovom mikroskope JSM-840A a na analytickom transmisnom elektrónovom mikroskope TEM-2000FX firmy JEOL v centrálnom laboratóriu elektronovo-optických metód Prírodovedeckej fakulty UK. Experimentálne údaje o meraniach sa uvádzajú v spodnej časti obrázkov.

Vzorky boli pripravené mechanickou separáciou pôvodných prachových koncentrátov a predmetov. Po vyčistení ultrazvukom sa skúmané objekty naniesli ako suspenzia na štandardné držiaky pokryté uhlíkovými fóliami a opätovne naparili C (TEM štúdium). SEM štúdium sme vykonali z izolovaných zŕn a zväzkov pokovaných Au. Zobrazenie v transmisnom móde sme urobili pri urýchľovacom napätí 160 kV a SEM experimenty pri 10, 20 a 80 kV. Pri EDS analýzach sme použili urýchľovacie napätie 20 kV. Experimentálne údaje boli spracované na ZAF faktore softvérovým vybavením prístroja.

Tab. 1  
Koncentrácia azbestu v pracovnom prostredí Ferronitu Nitra  
Concentrations of asbestos fibers in cement-asbestos enterprise Ferronit, Nitra

| Rok  | Poč. vz. | Namerané hodnoty |        | Priemer |
|------|----------|------------------|--------|---------|
|      |          | min./h           | max./h |         |
| 1959 | 22       | 16,1             | 32,3   | 24,2    |
| 1960 | 16       | 7,2              | 19,3   | 13,5    |
| 1963 | 12       | 4,8              | 13,5   | 8,9     |
| 1967 | 10       | 2,1              | 5,8    | 4,2     |
| 1972 | 12       | 2,7              | 6,4    | 4,8     |
| 1975 | 10       | 2,3              | 5,2    | 3,7     |
| 1977 | 14       | 0,8              | 2,8    | 1,7     |
| 1979 | 10       | 0,6              | 2,3    | 1,5     |
| 1982 | 10       | 0,5              | 2,5    | 1,4     |
| 1985 | 8        | 0,3              | 2,1    | 1,2     |
| 1987 | 16       | 13,8             | 28,5   | 21,4    |
| 1990 | 12       | 10,6             | 21,3   | 15,6    |
| 1992 | 10       | 3,3              | 8,8    | 6,5     |
| 1995 | 10       | 3,1              | 4,6    | 3,8     |
| 1996 | 8        | 1,1              | 2,8    | 1,6     |
| 1997 | 8        | 0,3              | 1,6    | 0,9     |

Hodnoty v počtoch vlákien na m<sup>3</sup>  
Concentrations given in number of fibres/m<sup>3</sup>

### Výsledky a diskusia

#### Štúdium morfológie pomocou TEM a SEM

Morfologické štúdium vzoriek prinieslo dobré výsledky, pretože sa študované materiály odlišujú dominantnými morfológickými znakmi. Pri veľkom zväčšení je zreteľná trubičkovitá stavba chryzolitového azbestu (obr. 1—3, 5—7), kým amfibolový azbest (obr. 4) vytvára typické ihlice s náznakmi štiepatelnosti rovnobežne s [001]. Sľudové lupene možno pri ich priaznivej orientácii a hrúbke preparátu študovať dokonca s rozlišovacou schopnosťou rovnajúcou sa hrúbke paketu (100 nm). Pri štúdiu pomocou SEM (obr. 3, 5—8) sa morfológická informácia o vnútornej štruktúre amfibolových vlákien, na základe ktorej sa dá amfibolový a chryzolitový azbest jednoznačne rozlíšiť, stráca.

#### Elektrónová mikroanalýza

Klasická elektrónová mikroanalýza využíva monochmatizáciu vlnovodisperzným (WDS) systémom, rozkladajúcim spektrum rtg. žiarenia podľa rozdielnej vlnovej dĺžky. Pri nej sa takmer celá energia primárneho elektrónového lúča využíva na excitáciu rtg. žiarenia chemických prvkov prítomných vo vzorke (teoreticky sa predpokladá nekonečne hrubá vzorka). Takto získané výsledky sú dostatočne presné a možno ich spoľahlivo použiť napr. na prepočet obsahu Fe<sub>2</sub> + /Fe<sub>3</sub> vo vzorcových jednotkách amfibolu.

Na analytické účely sú transmisné elektrónové mikroskopy vybavené energiovodisperzným systémom (EDS), pri ktorom sa emitované rtg. spektrum rozkladá na základe rozdielov v energii príslušných žiarení. Pri excitácii študovaného materiálu sa však využije iba pomerne malá časť energie primárneho elektrónového lúča (analyzované objekty majú hrúbku cca 100 nm), zvyšok prechádza vzorkou ďalej bez produkovania rtg. žiarenia. Ale rozklad spektra kryštálom Si podporovaným Li a jeho načítanie multikanálovým detektorom umožňuje rozlíšiť len žiarenie s energetickým rozdielom nad 140 eV. Tento nedostatok spolu s malou hrúbkou analyzovaných objektov znižuje presnosť analýz a posú-



Tab. 2  
Chemické zloženie azbestu (hm. %)   
Chemical composition of microanalysed asbestos (wt. %)

|                                | vz. 1 |       | vz. 2 |       | vz. 3 |       | vz. 4 |       | vz. 5 |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                | a     | b     | a     | b     | a     | b     | a     | b     | a     | b     |
| SiO <sub>2</sub>               | 59,6  | 59,77 | 49,4  | 49,11 | 51,07 | 51,28 | 40,49 | 50,76 | 50,72 | 50,15 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,22  | 0,45  | 0,66  | 0,22  | 0,58  | 0,12  | 0,13  | 0,14  | 0,11  | 0,43  |
| MgO                            | 20,61 | 21,3  | 48,25 | 49,88 | 46,84 | 47,97 | 48,64 | 47,62 | 45,69 | 47,02 |
| FeO                            | 6,39  | 5,68  | 0,35  | 0,13  | 0,87  | 0,36  | 0,91  | 0,24  | 1,26  | 0,36  |
| CaO                            | 13,06 | 12,37 | 0,97  | 0,41  | 0,27  | 0,15  | 0,52  | 0,13  | 0,34  | 1,07  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,12  | 0,43  | 0,37  | 0,23  | 0,35  | 0,11  | 0,29  | 0,09  | 2,32  | 0,96  |

Vz. 1 — aktinolitický azbest, lokalita Mútnik, vz. 2 — chryzotilový azbest z Dobšinej, vz. 3 — azbestocementová doska (Prírodovedecká fakulta UK), vz. 4 — azbestové tesnenie z elektrickej pece (Prírodovedecká fakulta UK), vz. 5 — chryzotilový azbest z prašného spádu Ferronitu Nitra. Sample No. 1 — actinolite asbestos, the Mútnik locality, No. 2 — chrysotile asbestos, the Dobšiná locality, No. 3 — cement-asbestos plate (Faculty of Natural Sciences, Bratislava), No. 4 — asbestos as a component of electric-furnance seal (Faculty of Natural Sciences, Bratislava), No. 5 — chrysotile asbestos from industrial dust (Ferronit Nitra enterprise).

va spodnú hranicu stanoviteľnosti, ale na druhej strane je táto metodika pri štúdiu chemického zloženia veľmi malých objektov nenahraditeľná. V našom prípade je systematicky podhodnotený obsah Al, čo úplne znemožňuje spracovať analytické výsledky na kryštalochemické vzorce. Rozhodnutí, či vzorky, ktoré sme študovali, sú vlákna amfibolového alebo chryzotilového azbestu, možno najmä podľa obsahu MgO (amfibolový azbest okolo 20 hmot. %, chryzotilový nad 40 hmot. %). Keďže sa prepočet na obsah Fe<sub>2</sub>+Fe<sub>3</sub>+ vo vzorcových jednotkách nedá urobiť, dôležitá informácia o možnej aktivite povrchu ihlíc amfibolového azbestu sa stráca.

Výsledky EDS mikroanalýz sú v tab. 2.

#### Elektrónová difrakcia

Elektrónovou difrakciou možno pomerne ľahko získať difrakčný obraz, ktorý odráža štruktúrny stav študovaných častíc. Na spoľahlivé rozlíšenie, či ide o chryzotilový alebo amfibolový azbest sa dajú použiť tieto jednoduché kritériá:

— Pri chryzotilovom azbeste tvorenom trubičkami sú na difrakčnom obraze v smere [001] difúzne difrakcie typu hk0 (obr. 10).

— Difrakčný obraz získaný pri štúdiu amfibolového azbestu, ktorý tvoria štiepne fragmenty podľa (110), má všetky difrakčné maximá ostré.

#### Záver

Elektrónovo-optické metódy možno úspešne (často ako jediné) použiť pri identifikácii azbestu ako karcinogénneho

minerálu v prašnom spáde. Kombináciou rozličných experimentálnych metódik možno určiť:

— veľkosť častíc, pomer dĺžka/šírka, vnútornú štruktúru amfibolových vlákien (kombináciou TEM a SEM),

— s uvedenými obmedzeniami chemické zloženie azbestu (EDS systém elektrónovej mikroanalýzy),

— podľa základných informácií o štruktúrnom stave získaných elektronogramov možno jednoznačne rozlíšiť chryzotilový a amfibolový azbest.

#### Literatúra

- Bowes, D. R., Langer, A. M. & Rohl, A. N., 1977: Nature and range of mineral dusts in environment. *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, A, 286, 593—610.
- Čičel, B., Novák, I. & Horváth, I., 1981: Mineralógia a kryštalochemia ílov. *Veda, Bratislava*, 258.
- Davis, J. M. G., 1993: In vivo essays to evaluate the pathogenic effects of mineral in rodents. In: G. D. Guthrie & B. T. Mossman (Eds.): *Health effects of mineral dusts*. *Rev. Mineralogy*, 28, 471—487.
- Gilson, J. C., 1977: Environmental mineralogy. *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, A, 286, 585—592.
- Ross, M., 1981: The Geologic Occurrences and Health Hazards of Amphibole and Serpentine Asbestos. In: P. H. Ribbe (Ed.): *Amphiboles and other hydrous pyriboles - Mineralogy*. *Rev. Mineralogy*, 9A, 279—323.
- Ross, M., Nolan, R. P., Langer, A. M. & Cooper, W. C., 1993: Health effects of mineral dusts other than asbestos. In: G. D. Guthrie & B. T. Mossman (Eds.): *Health effects of mineral dusts*. *Rev. Mineralogy*, 28, 361—407.

## Organické látky – život – granity

JÁN BABČAN

Katedra geochemie Prírodovedeckej fakulty UK, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

(Doručené 20. 8. 1998, revidovaná verzia doručená 19. 10. 1998)

### Organic matters — life — granites

The proofs about the existence of the organic matters (OM) in the space, especially finding of their complicated derivatives in carbonaceous chondrites, as well as the successful modelling of the formation of OM under the conditions corresponding to cosmic space, are the reasons to reevaluate the participation of OM in cosmic and geological processes.

The presence of OM on the Earth, since the time of its origin gives us the possibility to suppose that there were suitable conditions for life generation and development from the earliest periods of time. According to contemporary experiments there is remarkable effect of OM on migration and accumulation of chemical elements, on the weathering of rocks and probably on other geological processes. The presence of organisms, for example in weathering processes, is realized by OM, which are secreted by organisms in their environment. These processes also include the production of free  $\text{SiO}_2$  in sediments which after the corresponding geological transformation gives rise to magmatic melts as source materials for the formation of granitoid rocks.

**Key words:** organic matters, cosmic space, Earth, synthesis, origin of life, geological processes, origin of granites

### Úvod

Experimentálne štúdium vzťahov medzi organickými látkami (ďalej OL) a chemickými prvkami, ktoré je už niekoľko rokov predmetom pozornosti našich pracovísk, a, prirodzene, aj podklady z prác rozličných autorov, o ktorých ešte bude reč, poskytl rad neočakávaných zistení. Spolu s poznatkami o existencii OL na Zemi od jej vzniku nás výskum vedie k presvedčeniu, že OL mali pri formovaní Zeme, ale najmä jej najvrchnejšej vrstvy — zemskej kôry — dôležitú úlohu. Osobitne významné postavenie OL vychodí z poznania, že sa ich vznik neviaže na život a živé organizmy. Z toho vyplývajú aj ich mimoriadne možnosti uplatniť sa v prírodných procesoch. Tento príspevok opisuje jednu z nich.

### Vznik OL a ich pôvod na Zemi

Donedávna sa veľa pozornosti aj času venovalo vysvetľovaniu, ako OL na Zemi vznikli. Vychádzalo sa z predpokladu, že by mali byť akýmsi predstupňom objavenia sa života, a preto sa pozornosť sústreďovala na abiotický vznik látok, ktoré sa pokladali za základnú stavebnú súčasť živých organizmov — aminokyseliny, cukry atď.

Za vôbec prvý úspech na tomto poli sa pokladá Wöhlerova syntéza močoviny (1828). Prvé aminokyseliny boli umelo pripravené roku 1926 (Haldane in Haldane, 1929). Prvú ich syntézu v podmienkach, ktoré by mohli zodpovedať stavu na začiatku formovania sa Zeme, urobil Miller (1953) a pri trocha odlišnejších podmienkach Abelson

(1956, in Grzimek, 1976). Obidvaja ako energetický zdroj použili elektrické výboje. Po ionizačnej rádiácii (rtg. lúče) siahol Dose a Rajevski (1957, in Grzimek, 1976) a UV žiarenie aplikoval Groth a Wyssenhoff (1957, in Grzimek, 1976). Veľmi zaujímavo pripravil aminokyseliny a ich polyméry Harade a Fox (1964, in Grzimek, 1976), a to z východiskovej  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  v prítomnosti kremeňa a silikátov ako katalyzátorov pri teplote  $100^\circ\text{C}$ .

Úplne iný pohľad na možný abiotický pôvod OL na Zemi poskytli dôkazy o ich výskyte v medzihviezdnom priestore. V 30. rokoch sa v ňom zistili prvé jednoduché, ešte čisto anorganické molekuly a radikály ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CN}$ ), koncom 60. rokov prvá polyatómová molekula ( $\text{NH}_3$ ) a od 70. rokov sa postupne objavujú ďalšie látky, najmä organické, ktoré už dnes majú medzi individuálnymi plynnými látkami kozmického priestoru prevahu. Sú medzi nimi aj zložité, mnohoatómové molekuly.

Treba povedať, že identifikáciu OL v kozmickom priestore veľmi komplikujú ťažkosti pri ich detekcii. Niektoré OL sa zistili v studených medzihviezdnych tmavých mrakoch, iné v horúcej hviezdnej atmosfére, na kométach a pod. (tab. 1 na ilustráciu uvádza niekoľko identifikovaných molekúl medzihviezdného priestoru).

OL v kozmickom priestore vznikajú zo základných prvkov (H, C, O, N a S) pôsobením kozmického žiarenia, elektrických výbojov a nárazových vĺn z výbuchov nov a supernov. Mnohé z molekúl uvedených v tab. 1, najmä s dvojnými a trojnými väzbami, ktoré majú veľké reaktívne schopnosti (etylén, acetylén a pod.), signalizujú možnosť vzniku ďalších, omnoho zložitejších molekúl.

Tab. 1  
Organické molekuly kozmického priestoru  
Organic molecules in cosmic space  
(Winnewisser a Herbst, 1987; Bernstein et al., 1995; Charnley et al., 1995)

|                    |                                                 |                          |                                                |
|--------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| acetaldehyd        | CH <sub>3</sub> CHO                             | kyanogén (rad)           | CN                                             |
| acetamid           | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>               | kyselina izokyanidová    | HNCO                                           |
| acetónnitril       | CH <sub>3</sub> CN                              | kyselina mravčia         | HCOOH                                          |
| acetylén           | HCCH                                            | kyselina tioizokyanidová | HNCS                                           |
| akrylonitril       | H <sub>2</sub> CCHCN                            | metán                    | CH <sub>4</sub>                                |
| butadynil          | CCCCH                                           | metylacetylén            | CH <sub>3</sub> CCH                            |
| cyklopropenyliden  | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | metylamín                | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                |
| dietyléter         | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | metyldiacetylén          | CH <sub>3</sub> CCCH                           |
| dimetyléter        | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | metyléter                | CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| etylalkohol        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | metyliden                | CH                                             |
| etylén             | H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>                 | metylimín                | H <sub>2</sub> CNH                             |
| etynyl (radikál)   | CCH                                             | metylkyanid              | CH <sub>3</sub> CN                             |
| formaldehyd        | H <sub>2</sub> CO                               | metylkyanoacetylén       | CH <sub>3</sub> CCCN                           |
| formamid           | NH <sub>2</sub> CHO                             | metylmerkaptán           | CH <sub>3</sub> SH                             |
| formyl             | HCO                                             | metylmravenčan           | HCOOCH <sub>3</sub>                            |
| heptatriennitril   | HC <sub>6</sub> CN                              | nonatetriennitril        | HC <sub>8</sub> CN                             |
| hydrogénizokyanid  | HNC                                             | oxid uhoľnatý            | CO                                             |
| hydrogénkyanid     | HCN                                             | propionitril             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN             |
| karbonylsulfid     | COS                                             | radikál                  | C <sub>3</sub> H                               |
| ketén              | H <sub>2</sub> CCO                              | silacylpropín            | SiCC                                           |
| kyanamid           | NH <sub>2</sub> CN                              | tioformaldehyd           | H <sub>2</sub> CS                              |
| kyanoacetylén      | HCCCN                                           | tioformyl                | HCS <sup>+</sup>                               |
| kyanodiacetylén    | HCCCCCN                                         | trikarbonmonoxid         | CCCO                                           |
| kyanoetynyl (rad.) | CCCN                                            | undekapentaiennitril     | HC <sub>10</sub> CN                            |

Tab. 2  
Chemické zloženie uhľikátého chondritu Orgeuil  
Chemical composition of the carbonaceous chondrite Orgeuil  
(Wiik, 1956)

| Zložka                         | Obsah (%)     | Zložka                        | Obsah (%)     | Zložka                         | Obsah (%)    |
|--------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|--------------|
| Fe                             | 0,00 - 4,02   | MnO                           | 0,18 - 0,20   | H <sub>2</sub> O               | 0,10 - 19,17 |
| Ni                             | 0,00 - 1,43   | FeO                           | 22,86 - 27,34 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35 - 0,58  |
| Co                             | 0,00 - 0,09   | MgO                           | 18,24 - 23,57 | NiO                            | 0,00 - 1,58  |
| FeS                            | 3,60 - 5,65   | CaO                           | 1,18 - 2,17   | CoO                            | 0,00 - 0,07  |
| SiO <sub>2</sub>               | 21,74 - 34,82 | Na <sub>2</sub> O             | 0,63 - 0,71   | C                              | 0,19 - 2,99  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,07 - 0,15   | K <sub>2</sub> O              | 0,05 - 0,23   | org. látky                     | až 6,71      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,59 - 2,18   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,20 - 0,30   |                                |              |

Koncentrácia OL v kozmickom priestore je veľmi nízka; ich odhadovaný pomer k najpočetnejším molekulám H<sub>2</sub> je 1:10<sup>-7</sup> až 1:10<sup>-5</sup>. Pri takomto nízkom obsahu ťažko predpokladať ich výraznejší prínos do materiálu, najmä do protomateriálu Zeme.

Z teoretického pohľadu podstatne väčším zdrojom OL mohli byť plyny uvoľnené pri degazácii Protomezery, ale najmä erupcie podmorských vulkánov, pri ktorých niekoľko sto stupňov horúce plyny reagujú s morskou vodou, a tak vzniká široká paleta OL.

Najväčším predpokladaným zdrojom OL na Zemi – najmä pri jej vzniku – sú uhľikaté chondrity svojrázneho chemického zloženia, vyznačujúceho sa najmä nezvyčajným obsahom C viazaného sa na OL (tab. 2). Nemožno pochybovať o tom, že OL v uhľikátých meteoritoch sú abiogénneho pôvodu.

Podľa analýz tvoria organickú hmotu uhľikátých meteoritov alifatické aj aromatické uhľovodíky a ich deriváty. Napríklad v metylalkoholovom a benzénovom extrakte uhľikatej hmoty meteoritu Murchinson sa o. i. zistil rad mnohočlenných polycyklických aromatických uhľovodí-

kov (niekoľko príkladov je v tab. 3). Zaujímavé závery zo štúdií organickej hmoty tohto meteoritu uvádza Mautner et al. (1995). Predpokladajú, že OL tohto meteoritu vznikli pri teplote 350 °C a tlaku 25 Mpa (≈ 250 atm) a prirovnali to k podmienkam submarinných exhalácií. Významným zdrojom informácií o možnosti vzniku OL sú experimenty imitujúce podmienky kozmického priestoru, z nich predovšetkým veľmi nízka teplota (tab. 4). Takej povahy sú aj citované experimenty Millera (1953), ktoré autor situoval do podmienok ranej Zeme, ale ich význam je širší (v tab. 4 sú iba najnovšie výsledky berúce do úvahy nízku teplotu).

Kaiser et al. (1992) napríklad ožarovali kondenzovaný metán pri 10–15 K protónmi a He<sup>2+</sup> jadrmi s energiou 10–20 MeV. Primárnym produktom bol acetylén C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> a etylén C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Pri pokračujúcom ožarovaní vznikali etán C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a propén C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, postupne ťažšie uhľovodíky až po C<sub>8</sub>. S rastom teploty dostávali uhľovodíky až po C<sub>12</sub> a ich deriváty, napr. substituent benzénu xylén C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, naftalénový derivát antracén C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> atď., teda všetko, čo pripomína uhľovodíky uhľikátých chondritov.

Tab. 3  
Organické látky izolované z meteoritu Murchinson  
Organic matters isolated from the meteorite Murchinson  
(Krishnamurthy et al., 1992; Mautner et al., 1995)

|                      |                                                                  |                        |                                                                               |
|----------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| acenaftén            | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>                                  | hexahydropyrén         | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                                               |
| acenaftylén          | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>                                   | chinolíny              | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N                                               |
| alkylbifenylketon    | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O                                | karbazol               | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                 |
| antracén             | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                                  | kyselina jonánová      | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH                                           |
| azopyrín             | C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N                                 | metylacenaftén         | CH <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>7</sub>                                |
| benzantrón           | C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O                                | metylacetofenon        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>                               |
| benzoantracendión    | C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O                                | metylbifenyl           | (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| benzofenon           | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO                 | metyldibenzopyridín    | CH <sub>3</sub> C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N                              |
| benzofluorén         | C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O                                | metylfenantrén         | CH <sub>3</sub> C <sub>14</sub> H <sub>9</sub>                                |
| benzochinolíny       | C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N                                 | metylfuorén            | CH <sub>3</sub> C <sub>13</sub> H <sub>9</sub>                                |
| benzopyrén           | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>                                  | metylchryzén           | CH <sub>3</sub> C <sub>18</sub> H <sub>11</sub>                               |
| bifenyl              | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                    | metylnaftalén          | CH <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>                                |
| cyklopentapyrén      | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>                                  | metylpyrén             | CH <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>9</sub>                                |
| dibenzopyridín       | C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N                                 | naftalén               | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                                                |
| dimetylfenantrén     | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>8</sub>   | oxocyklopentafenantrén | C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O                                              |
| dimetylnaftalén      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>   | perylén                | C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>                                               |
| dimetylpolisiloxan   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O | propylbenzylalkohol    | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH                                             |
| dimetylpyrén         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>8</sub>   | puríny                 | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>                                  |
| estery kys. ftálovej | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>   | pyrén                  | C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>                                               |
| fenantrén            | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                                  | pyrimidíny             | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>                                  |
| fluoranten           | C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>                                  | trimetylpyrén          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>7</sub>                |
| fluorén              | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>                                  | trimetylnaftalén       | CH <sub>3</sub> C <sub>10</sub> H <sub>5</sub>                                |
| glycín               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N                   | uhľovodíky             | C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> C <sub>15</sub> -C <sub>30</sub>               |
| hexahydroantracén    | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                                  | uracyl                 | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>                   |

Tab. 4

Organické látky zo syntéz imitujúcich kozmické prostredie  
Organic matters from the synthesis corresponding to cosmic conditions  
(Kaiser et al., 1992; Mimura et al., 1995; Kobayashi et al., 1994, 1995)

|               |                                                |               |                                                               |
|---------------|------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| acetylén      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                  | chryzén       | C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>                               |
| alanín        | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N | imidazol      | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>                  |
| antracén      | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                | metán         | CH <sub>4</sub>                                               |
| azulén        | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                 | metyllalkohol | CH <sub>3</sub> OH                                            |
| benzén        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                  | naftalén      | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                                |
| bifenyl       | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>  | propén        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>                                 |
| etán          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                  | propín        | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>                                 |
| etylén        | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                  | stilbén       | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>                               |
| fenantrén     | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                | uracyl        | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>   |
| fenylacetylén | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CCH              | xylén         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| fluorén       | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>                | hexametylén-  |                                                               |
| glycín        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N | -tatramín     | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>                 |

Všetky uvedené ťažšie uhľovodíky sú bežnou súčasťou dechťových frakcií zo spracovania ropy.

Kobayashi et al. (1994, 1995) použili na pokusy zmesi CO, N<sub>2</sub> a vody. Pri ich ožarovaní protónmi s energiou 10 až 40 MeV dostali rozličné organické zlúčeniny, okrem iného aminokyseliny glycín C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N a imidazol C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N, ďalej uracyl C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, jednu zo základných báz nukleových kyselín. Kasamatsu et al. (1996) pri radiačnom ožarovaní zmesi tuhého (zmrznutého) CO, amoniaku a vody pri 10 K získali zmesi prchavých látok (uhľovodíky a alkoholy) a tuhé produkty, z ktorých sa po hydrolyze uvoľňovali aminokyseliny.

Pozoruhodný šokový experiment uvádza Mimura (1995). Nárazové vlny generované dopadom projektílov s rýchlosťou 100 až 1000 m/s nechal prenikať čistým benzénom. V závislosti od rýchlosti projektílov vznikali nové aromatické uhľovodíky s molekulovou hmotnosťou

128 až 306 (o. i. vznikali naftalén C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, bifenyly (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, fluorén C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, stilbén C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>, fenantrén C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> a chryzén C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>).

Uvedené údaje sú iba skromným vyťahom z literatúry, ale zreteľne naznačujú, že OL na Zemi sú, resp. môžu byť už od jej vzniku a že sa tak v zmysle najnovších zistení môžu zúčastňovať na rade tak kozmických, ako aj pozemských procesov. Významne môžu ovplyvňovať pohyb chemických prvkov, ale všetko naznačuje, že ich vplyv môže byť aj väčší ako nateraz uznávaný, teda geochemický. Z komplexného zhodnotenia rozličných zistení vychodí, že ich vplyv môže byť aj výrazne geologický, napríklad sa môžu zúčastňovať na tvorbe viacerých druhov granitu, ako to rozvedieme ďalej.

### O vzniku života na Zemi

Ako sme už uviedli OL sa najväčšia dôležitosť pripisovala vo vzťahu k vzniku života. Ak sa pripustí, že OL jestvovali už pred vznikom Zeme a na Zem sa mohli dostať kozmogenetickými procesmi, otázka vzniku života sa dostáva do úplne inej polohy. V súvislosti s tým by bolo veľmi lákavé pripustiť, že aj život na Zemi jestvuje od jej počiatku, ako to hlásali eternisti alebo panspermisti napr. H. E. Richter (1808—1876), H. Helmholtz (1821—1894), W. Thompson a Kelvin (1824—1907), S. Arrhenius (1859—1927) a i. Problematika vzniku života na Zemi je veľmi zložitá, a preto sa v nasledujúcej úvahe zameriame iba na otázku, kedy život na Zemi vznikol, resp. mohol vzniknúť a prejavíť sa.

Dnes nie je hlavná odpoveď na otázku, ako sa prípadné kozmické zárodky — kozmozoá — dostali na Zem, ale najmä, kedy sa život na Zemi rozvinul tak, že sa jeho prejavy stali zreteľné. Nástojčivo ju vyvolávajú jednak širšie

kozmičké súvislosti, jednak náhľady Vernadského (1954), ktorý úlohu života vo vývoji zemskej kôry vehementne obhajoval. Patrí sa uviesť, že Vernadskij ešte nemal dôkazy, ktoré by ho — aspoň nepriamo — oprávňovali uviesť hypotézu vrátane predstavy, že na Zemi jestvuje život od jej počiatku, vyjadriť. Vyšiel iba z poznania, že veda nikde nenašla stopy abiogenézy, že nikde niet ani náznaku, že organické zlúčeniny nezávisia od živej hmoty (l. c.).

V predchádzajúcej kapitole sme zhrnuli poznatky presvedčivo dokazujúce, že mnohé látky pokladané za organické môžu vznikať bez účasti živých organizmov. Možno teda považovať za viac-menej dokázané, že OL ako predstupeň života sú na Zemi prakticky od jej začiatku a mohli v plnom rozsahu poskytovať materiál pre životné procesy organizmov (aminokyseliny a pod.).

Od čias Vernadského (1863—1945), ktorý sa opieral o údaje o existencii života na Zemi spred 1,5 až 2,5 mld. rokov, sa dôkazy o živote na Zemi posunuli ďalej do minulosti. Paleontologické dôkazy siahajú do obdobia spred 3,5 mld. rokov, geochemické — na báze grafitu — do 3,88 mld. (Schidlowski, 1984; Ponnamperna, 1984). Keďže tieto dôkazy predpokladajú masovú existenciu živých organizmov, ktorých produktom premeny je grafit s pomerným zastúpením izotopov  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$  ako v živých organizmoch, treba k 3,88 mld. rokov pripočítať ďalšie roky nevyhnutné na ich vznik a rozvoj. Z toho napokon vychádza, že sa život na Zemi zrodil niekedy pred 4 mld. rokov. Predpokladá sa, že prvé organizmy mali stavebne telo veľmi blízke koloidným substanciam, čo by zodpovedalo prechodu z abiotického do biotického stavu. Pri nasledujúcich premenách zemskej kôry sa tieto organizmy a ich telá nezachovali a o ich existencii môžu byť iba nepriame dôkazy, napr. stromatolitové štruktúry, ktorých pôvodcovia — sinice (modré riasy) — jestvovali pred 3,5 mld. rokov. Sinice by už — podľa všetkého — mali reprezentovať vyššie organizované individua.

### Život a granity alebo OL a granity?

Všeobecne sa uznáva, že spomedzi terestrických planét — a možno aj v celej našej slnečnej sústave — má Zem tri osobité fenomény — dusíkovo-kyslíkovú atmosféru, kvapalnú vodu a život. Tie sa na Zemi vyskytujú masovo, kým na ostatných planétach sú v súčasnosti zastúpené nepatrne a na väčšine chýbajú úplne.

Medzi spomenuté osobitosti Zeme by sa mohli zaradiť aj ďalšie, napr. subdukčné procesy, pohyb kontinentov atď., lenže výskum mimozemských planét nepokročil tak, aby sa dalo vysloviť také jednoznačné stanovisko ako pri týchto troch javoch. Ale aj iné planéty sú v niečom svojrázne, odlišné od Zeme. Venuša má napríklad horúci povrch, horúcu atmosféru, v atmosfére okrem  $\text{CO}_2$  a vodnej pary kvapôčky kyseliny sírovej atď.

Dnes už nik nepochybuje o tom, že osobitosti Zeme navzájom súvisia, resp. podmieňujú sa: kvapalná voda umožnila vznik života a život vyprodukoval dusíkovo-kyslíkovú atmosféru.

Zdá sa, že k trom zvláštnostiam Zeme treba prirátat aj granitové telesá — granity. Podľa doterajších poznatkov

je veľmi pravdepodobné, že granity ako definované geologické telesá na Mesiaci nie sú. Vo vzorkách mesačného regolitu z ôsmich miest nijaké indicie o prítomnosti granitoidných hornín nie sú. Kremeň, najcharakteristickejší minerál pozemských granitových telies, sa v mesačných vzorkách vyskytol len ako akcesória a podľa zastúpenia  $\text{SiO}_2$  minerálov je na Mesiaci až za cristobalitom a tridymitom (Fronde, 1975). Brown et al. (1971, in Trondel, 1975) podľa výsledkov chemickej analýzy priradujú intersticiálne sklo vzorky 12040 (Apollo 12) k ryolitovej tavenine s obsahom 73,71 %  $\text{SiO}_2$ . Ale mesačná hornina nijakému granitu nezodpovedá.

Pri gamaspektrálnej analýze vzoriek, ktoré na Venuši odobrala Venera 8, sa zistilo 0,30 až 4 % K, 0,0046 až 0,022 % U a (0,70 až 6,5)  $\cdot 10^{-4}$  % Th, čo Vinogradov et al. (1973) zhodnotili ako obsah zodpovedajúci výrazne diferencovanej kôre Venuše, blížiacej sa zemským granitom. Rtg. spektrálne analýzy ďalších vzoriek Venuše už poskytli komplexnejšie výsledky. Obsah  $\text{SiO}_2$  z miesta odberu Venera 13 bol  $45,4 \pm 3$  % a z miesta odberu Venera 14  $48,7 \pm 3,6$  % (Volkov a Chodakovskij, 1984). Obsah  $\text{SiO}_2$  a ďalších zložiek prirovnali pozemským leucitickým, resp. tholeitickým bazaltom.

Aj údaje o chemickom zložení povrchu Marsu sú nateraz rozporné. Vo vzorke z prístátia Vikingu 1 sa rtg. spektrálnou analýzou zistil obsah  $20,9 \pm 2,5$  % Si, t. j. 44,7 %  $\text{SiO}_2$  (Baird et al. in Rieder et al., 1997), ale v prachu z prašnej búrky sa infračervenou spektroskopiou našlo okolo 60 %  $\text{SiO}_2$  (Hanel et al., 1972). Najnovšie analýzy z expedície Pathfinder poskytli údaje o zložení šiestich vzoriek pôdy Marsu a piatich horninových vzoriek. Obsah  $\text{SiO}_2$  v pôdnych vzorkách je vyšší ako vo vzorkách z Vikingu 1 (v priemere 49,5 % pri odchýlke  $\pm 2,5$  %). Podstatne vyšší obsah  $\text{SiO}_2$  majú horninové vzorky — v priemere 56,9 % pri odchýlke  $\pm 2,8$  %. Rieder et al. (1997) pokladajú analyzované materiály za andezit, hoci — vzhľadom na pozemské ekvivalenty — majú vysoký obsah FeO (priemerne  $13,4 \pm 1,3$  %) a nízky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (priemerne  $10,1 \pm 1,0$  %). Pri hodnotení týchto výsledkov je nevyhnutná i opatrnosť, a to pre rozptyl výsledkov analýz, ako aj rozličné „normatívne“ úpravy výsledkov, vyvolané technickými postupmi použitého zariadenia.

Ako sme už uviedli, pri osobitých fenoménoch Zeme — atmosfére, kvapalnej vode a živote — veda relatívne presne určila ich vzájomné súvislosti, ale otázka je, s ktorým z nich súvisí granit rozličného druhu a granitové telesá. Pri hľadaní odpovede treba aspoň v hrubých črtách priblížiť niektoré problémy ich genézy.

O spôsobe a podmienkach vzniku granitov sa vedú diskusie a spory viac ako 150 rokov. Z význačnejších hypotéz sa pred vyše polstoročím ujala Bowenova kryštalizačná schéma vzniku intruzívnych hornín (Bowen, 1928), podľa ktorej sú granitoidy produktom postupnej diferenciácie pôvodnej ultramafickej (ultrabázickej) magmy. Keď sa proti Bowenovej schéme postavila námietka, že sa nikde na Zemi súvislý sled zodpovedajúcej diferenciácie typov hornín nenašiel, začala sa pozornosť obracať na sedimentárne horniny ako jeden z možných zdrojov kyslej

Tab. 5

Hlavné silikátové minerály intruzívnych ultrabázických a bazických hornín  
Main silicate minerals of intrusive ultrabasic and basic rocks

| Minerál                       | Kryštalochemický vzorec                                                                                                                                | Racionálny vzorec                                                     |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| olivín                        | $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$                                                                                                                      | $2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$                         |
| forsterit                     | $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$                                                                                                                            | $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$                                      |
| fayalit                       | $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$                                                                                                                            | $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$                                      |
| anortit ( $\text{An}_{100}$ ) | $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$                                                                                                          | $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$          |
| albit ( $\text{Ab}_{100}$ )   | $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$                                                                                                                   | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ |
| enstatit                      | $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$                                                                                                                   | $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$                                       |
| ferosilit                     | $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$                                                                                                                   | $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$                                       |
| dioposid                      | $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$                                                                                                                   | $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$                     |
| augit                         | $(\text{Ca, Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti, Al})_2[(\text{Si, Al})_2\text{O}_6]$                                                               |                                                                       |
| amfibol obyč.                 | $(\text{Ca, Na, K})_{2-4}(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{OH, F})_2(\text{Si, Al})_6\text{O}_{22}$                              |                                                                       |
| amfibol čadič.                | $\text{Ca}_2(\text{Na, K})_{0.5-1}(\text{Mg, Fe}^{2+})_{3-4}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{2-1}[(\text{O, OH, F})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$ |                                                                       |
| flogopit                      | $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$                                                                                             |                                                                       |
| biotit                        | $\text{K}(\text{Mg, Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$                                                                                |                                                                       |

magmy, čiže na predpoklad, že sa pôvodné horniny pôsobením kvapalnej vody a ďalších činiteľov pretransformovali na sedimenty, tie sa potom pri poklese do väčšej hĺbky — subdukciou a pod. — dostali do oblastí vysokej teploty a tlaku a premenili sa na taveninu s nasledujúcou kryštalizáciou granitoidných hornín (tzv. granity S; Chappel a White, 1974).

Avšak hypotéza vytavovania granitovej magmy z materiálu vrchného plášťa sa sčasti zachovala i naďalej, najmä na základe porovnávania obsahu stopových prvkov, vzácnych zemín a podľa izotopických analýz. Takto generovaná magma mala poskytnúť granity typu I (Chappell a White, 1974). Pretože sa v granitoch typu I ukázali isté rozdiely v závislosti od pôvodného typu horniny, zaviedli sa tri nové termíny, a to alpinotypné, andinotypné a hercynotypné granitoidy, ktoré sa spoločne označili ako granitoidy typu M (Pitcher, 1979). K nim napokon pribudli ešte alkalické granity typu A (Pitcher, 1993).

Tak vznikol koncept genézy granitovej magmy, resp. granitoidov MISA (z uvedených skratiek typov M, I, S a A). Cobbing (1995) Britská geologická služba, v tejto súvislosti právom kladie otázku, kde sa to všetko skončí, či koncept MISA už vyriešil všetko a pod.

Z pohľadu geochemie možno jednoznačne vyhlásiť, že „granitový problém“ nie je doriešený, lebo chýba odpoveď na základnú otázku, kde a ako vznikol voľný  $\text{SiO}_2$ , ktorý je v granitoidných horninách vo forme kremeňa často zastúpený viac ako 20 %.

Treba konštatovať, že vytavovanie, resp. vyplavovanie  $\text{SiO}_2$  z niektorých vrchnoplášťových a spodnokôrových bazických a ultrabázických hornín je späté s viacerými teoretickými aj praktickými ťažkosťami. V pôvodných horninách sa totiž všetok  $\text{SiO}_2$  viaže s kationovými zložkami do pevných väzieb a je iba veľmi málo minerálov, z ktorých sa môže v endogénnych podmienkach ako individuálna zložka uvoľniť. V tab. 5 je prehľad hlavných silikátov týchto hornín s ich kryštalochemickými, príp. racionálnymi vzorcami a na nich sa dá ukázať, ako sa môžu správať v endogénnych podmienkach pri vyššej teplote a tlaku.

Z uvedených minerálov iba horečnaté, resp. horečnatooželeznaté (orto)pyroxény môžu priamo uvoľňovať  $\text{SiO}_2$  pri ich rozpade podľa rovnice



Reakcia zľava napravo môže prebiehať pri vyššej teplote, ale pri nízkom tlaku, lebo vyšší tlak vedie naopak k spätnému vzniku forsteritu, resp. za prítomnosti Fe olivínu. Ale tavenina sa pri parciálnom tavení niektorých ultrabázických hornín môže uvoľniť. Podmieňuje to tvorba neobmedzene miešateľných tuhých roztokov v systéme olivínu a plagioklasov. Pri istej teplote sa z takýchto minerálnych systémov uvoľňujú taveniny s prevahou ľahšie tavitelnej zložky (pri olivíne fayalitu, pri plagioklasoch členov s nižším podielom anortitu), ale voľný  $\text{SiO}_2$  pritom nevzniká.

Pre chemické zloženie poskytuje augit a amfiboly len veľmi málo možností na uvoľnenie  $\text{SiO}_2$ . Silné väzby medzi Ca, Al, Na a Si vedú pri termických premenách k vzniku nových silikátov (diopsidy, spinelidy a i.). Alumosilikáty patria medzi teplotne veľmi stále minerály. Sluša sa v endopodmienkach v uvedených typoch hornín väčšinou nerozkladá, ale môže — podobne ako aj ďalšie nové zložky — reagovať s uvoľneným  $\text{SiO}_2$  za vzniku ďalších minerálov (anortitu, pyroxénov, spinelidov a i.).

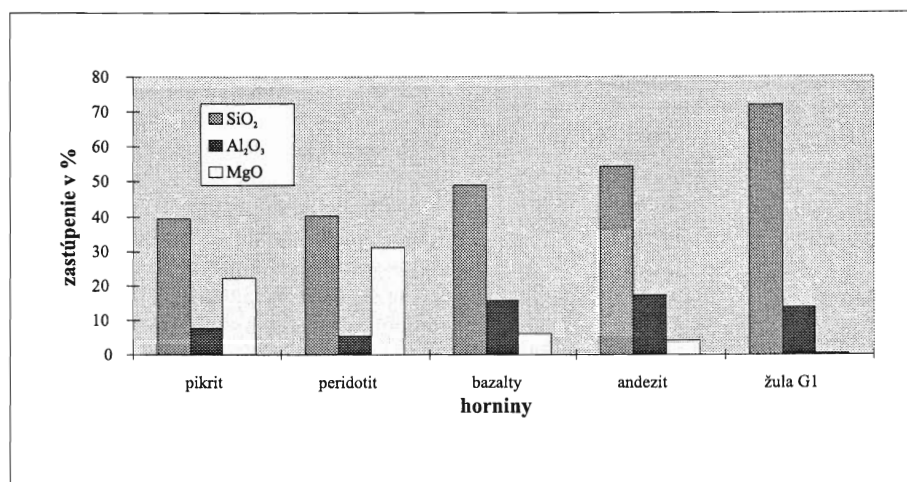
Uvedené úvahy poukazujú na relatívne malé možnosti na vznik voľného  $\text{SiO}_2$  pri anatektických procesoch ultrabázických a bazických hornín, aj keď vlastnej taveniny môže vznikať relatívne aj viac. Ako sme už naznačili, môžu to byť taveniny zodpovedajúce normatívnemu olivínu s vyšším obsahom Fe, normatívnym plagioklasom zložením zodpovedajúce andezínu a oligoklasu atď., čo by mohlo zodpovedať dioritovej, resp. intermediárnej magme.

Ako pozoruhodnosť uvádzame dnes už zriedka spomínané experimenty Greena a Ringwooda (1967) zamerané na tavenie a kryštalizáciu rozličných hornín (pri teplote 1250 až 1480 °C a tlaku 30 kb). Z piatich typov hornín (adamelitu, dacitu, andezitu, čadičového andezitu a tholeiitu) mal andezit najnižšiu teplotu likvidu a solidusu, z čoho by sa dalo odvodiť, že vytavovaním kyslých aj bazických hornín môže vznikať iba ak dioritová magma. Potvrdzujú to napokon aj pozorovania mnohých vulkánov, keď po erupcii andezitickej lávy nasledovali bazalty. Zdá sa, že výsledkom takýchto procesov by mohli byť aj andezity Marsu.

Vzniku magmatických tavenín granitového zloženia z bazických a ultrabázických hornín sme venovali väčšiu pozornosť zámerne, a to aj pre staršie argumenty, podľa ktorých by bolo generovanie kyslej magmy z tohto typu hornín vyžadovalo vznik „superbazických“ hornín na tým väčšom priestore, čím väčšie by boli zodpovedajúce telesá granitoidných hornín. Zložitost do značnej miery približuje obr. 1 a 2, poskytujúce prehľad o majoritných a minoritných zložkách vybraných typov hornín a zachycujúce horniny od ultrabázického pikritu až po kyslý granit.

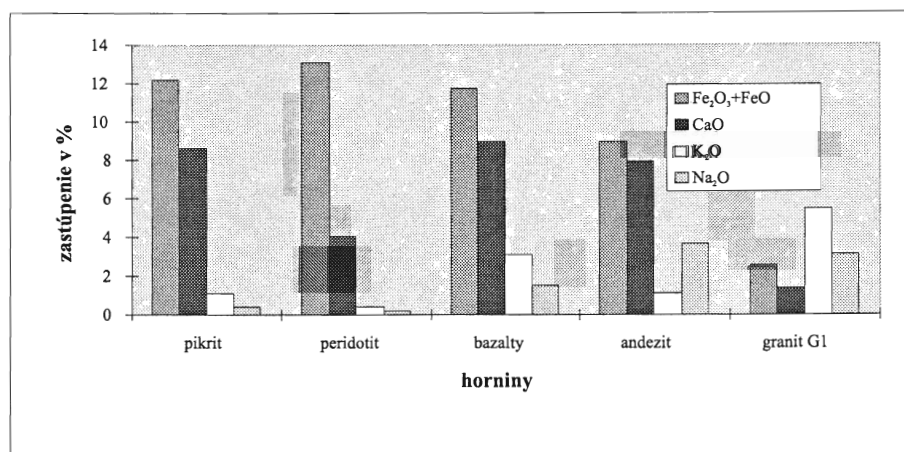
Z obrázkov si možno názorne odvodiť tzv. obohacovanie (pre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) alebo ochudobňovanie (pre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{CaO}$ ) koeficienty, pokiaľ by z bazických, resp. ultrabázických hornín mala vzniknúť





Obr. 1. Majoritné chemické zložky vo vybraných horninách.

Fig. 1. Majoritic chemical components of selected rocks.



Obr. 2. Minoritné chemické zložky vo vybraných horninách.

Fig. 2. Minoritic chemical components of selected rocks.

granitová magma. Súhrnne sa dá konštatovať, že tieto koeficienty sú relatívne vysoké a na podopretie hypotéz o vzniku granitu diferenciáciou z tohto typu intruzívnych hornín nie príliš vhodné.

V reálnych prírodných mnohominerálnych systémoch môžu byť aj komplikovanejšie vzťahy, ako sme uviedli, môžu vzniknúť rozmanité aj veľmi zložité eutektické systémy. Veľmi často sa napríklad operuje s termínom „granitového eutektika“ (Tuttle a Bowen, 1958). Paradoxom však je, že experimentálne zistené závislosti vychádzajú z konkrétného obsahu SiO<sub>2</sub>, najmä voľného, ktorý je základnou podmienkou existencie granitového eutektika, ale to sa pri diskusiách o pôvode granitu rozličného druhu temer neberie do úvahy.

V tomto smere je pozoruhodná Vernadského hypotéza, ktorú rozpracúval v rokoch 1941 až 1945, ale bola

zverejnená až roku 1965. Vernadskij vyšiel z pozorovaní, podľa ktorých iba sedimentárne horniny obsahujú takú koncentráciu voľného SiO<sub>2</sub>, ktorá by po príslušných metamorfných, resp. anatektických procesoch mohla poskytnúť dostatok SiO<sub>2</sub> na kryštalizáciu kremeňa. Zároveň však upozornil na to, že takéto podmienky nespĺňajú všetky sedimenty vzniknuté hromadením zvetranín. Zvetraniny, ktoré vznikli len pôsobením vody a CO<sub>2</sub> na rozličné typy intruzívnych a metamorfovaných hornín, materiál s dostatočným množstvom voľného SiO<sub>2</sub> nemôžu poskytnúť. Pri zvetrávaní tohto typu totiž vznikajú rôzne ílové minerály (kaolínit, illity, smektity atď.), v ktorých sa SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pevne viažu. Takáto väzba sa často nerozpadá ani pri vysokej teplote, a preto sa takouto cestou nemôže voľný SiO<sub>2</sub> nahromadiť.



Na druhej strane je obrovské množstvo voľného  $\text{SiO}_2$  na morskom dne. Predstavujú ho zvyšky kremičitých schránok organizmov — rádiolárií, rozsievok, morských húb a i. (Vernadskij, 1960). V prípade rozsievok sa Vernadskij opiera o experimenty Murrraya a Irvina (1891, in Vernadskij, 1960), podľa ktorých sa rozsievky môžu úspešne rozvíjať aj vo vode bez rozpusteného Si, ale iba ak sú v nej ílové častice. Rozsievky majú schopnosť íl rozložiť, Si spotrebujú na stavbu telesných schránok a Al sa pritom uvoľňuje vo forme hydratovaných oxidov, najčastejšie koloidnej povahy. Z myšlienok Vernadského je zrejme, že si  $\text{SiO}_2$  podobne obstarávajú aj rádioláriá a prípadne aj huby.

Podľa spomenutých a ďalších pozorovaní Vernadskij (1965) dospeš k záveru, že sa živé organizmy (resp. celá biosféra) výrazne zúčastňujú na tvorbe zdrojov materiálu potrebného na vznik granitovej magmy. Jeho hypotéza teda naznačuje priamu spojitosť života a granitov, resp. podmienenosť vzniku granitov existenciou života, živých organizmov.

Podľa súčasných poznatkov sa musia Vernadského predstavy poopraviť. Rozklad minerálov mikroorganizmami, napríklad rozsievkami, si nemožno predstavovať tak, že rozsievky „požierajú“ íl, že časť z neho spotrebujú a časť nejako vylúčia. Pôsobenie mikroorganizmov, ale aj vyšších organizmov, osobitne rastlín, na minerály a horniny vôbec treba vidieť v tom, že organizmy vylučujú do svojho okolia rozličné OL a tie pôvodné silikáty rozložia. Pri niektorých druhoch rozsievok to môže byť sliz, resp. v slize obsiahnuté OL, ktorými sa rozsievky pripútávajú k podkladu. Ale sliz môže mať aj rozkladnú funkciu. Povaha produktov, ktoré pri takýchto procesoch vznikajú, môže byť rozličná, ale isté je, že časť rozloženého materiálu prechádza do roztoku, z ktorého si organizmy odoberajú potrebné súčasti filtráciou cez bunečné blany.

Tieto procesy nie sú ešte dostatočne preskúmané, ale pri vyšších organizmoch, napr. rastlinách, sa už veľa objasnilo. Dokázalo sa napríklad, že v okolí koreňového systému rastlín pH prostredia klesá o dve až štyri jednotky.  $\text{H}^+$ -ióny, ktoré rastliny produkujú prostredníctvom rozličných organických kyselín, sa na rozklade minerálov zúčastňujú, avšak oveľa výraznejšie sa v tomto smere uplatňujú anióny organických kyselín. Podľa Harrisona a Thyna (1992) acetáty tvoria veľmi dobre rozpustné komplexy s Mg, Ca a Fe, dikarbónová kyselina oxálová, resp. oxalátové anióny s Al, kyselina citrónová s Al,  $\text{Fe}^{3+}$  a P (Gerke, 1992; Clarke et al., 1995; Ostatekboczynski et al., 1995).

Účasť OL na zvetrávaní je nepochybne a stále častejšie vífázia náhľady o ich rozhodujúcom vplyve pri selektívnej migrácii niektorých prvkov. Na hlbšie poznanie zvetrávania nateraz veľmi chýbajú komplexnejšie poznatky o vstupe Si, resp.  $\text{SiO}_2$  do organických komplexov. O rozklade pôsobení OL na silikáty je iba málo prác (Huang a Keller, 1970; Ginsburg et al., 1968, a iní). Je veľmi pravdepodobné, že väzby  $\text{SiO}_2$  — OL vznikajú, pretože inak by sa neďal vysvetliť vznik lateritov a bauxitu, keď sa — najmä v tropickom prostredí s bohatou flórou a bohatými zrážkami — oddeľujú alkálie, alkalické zeminy a časti  $\text{SiO}_2$ , kým vo zvyšku sa hromadia oxidické a hydroxidické zlúčeniny Al a Fe. Doteraz sa tieto procesy pripisovali vo-

de a v nej rozpustenému  $\text{CO}_2$ , avšak fakt, že sa to deje v prostredí s bohatou flórou, signalizuje súčinnosť OL.

Ak sme na začiatku zdôraznili prítomnosť OL na Zemi už od jej vzniku treba pripustiť aj možnosť ich účasti na ďalších procesoch, spolu s vodou najmä na zvetrávaní hornín a nasledujúcom vzniku sedimentov. Kým OL sa na zvetrávaní hornín mohli zúčastňovať úplne samostatne, bez sprostredkúvania živými organizmami, živé organizmy môžu, resp. mohli pri zvetrávaní hornín pôsobiť iba prostredníctvom OL. Ak sa teda prijme hypotéza, že zdrojom voľného  $\text{SiO}_2$ , potrebného na vznik granitov, resp. ich častí, boli sedimenty, jednoznačne z toho rezultuje evidentnosť spojenia, vzájomných vzťahov *granity — organické látky*, teda priama *spätosť organických látok a granitov*.

Pri granite typu I, M a A — najmä z hľadiska súčasných hypotéz — nestačí vysvetliť iba pôvod väčšieho množstva voľného  $\text{SiO}_2$ , ale aj rozdiely v obsahu vzácnych zemín, a najmä izotopov Rb a Sr, ktoré sa pri posudzovaní zdrojov magmy pokladajú za dôležité.

Kľúč na riešenie týchto otázok je pravdepodobne v poznaní podmienok vzniku sedimentárnych hornín, resp. procesov zvetrávania primárnych silikátových hornín. V podmienkach tropického a subtropického zvetrávania sa silikáty, okrem väzby  $\text{SiO}_2$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorá je veľmi stabilná a je napríklad základnou v kaolinite, rozkladajú takmer úplne. Pri týchto procesoch sa oddeľujú alkalické zeminy, ako aj Sr od K. V miernom pásme sú konečnými členmi zvetrávania illity, ktoré viažu K aj alkalické zeminy, takže v nich vzťah Sr(Rb) — K zostáva takmer rovnaký ako v pôvodnej hornine. V oblastiach zvetrávania bážických a ultrabázických hornín vznikajú smektity, chlority a pod. V nich je obsah K nízky, ale v morskom prostredí viažu K a prechádzajú na illity, a tak sa môže pomer Sr — K (+Rb) opäť priblížiť k stavu v pôvodných horninotvorných mineráloch. Opísané procesy sú zrejme veľmi zložité, nateraz ani teoreticky nezvládnuté, ale môžu významne pomôcť pri prehodnocovaní procesov vedúcich ku konečným hodnotám pomeru  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Presnejšie hodnotenie si vyžaduje pohyb vzácnych zemín v slede pôvodné horniny — zvetraniny — anatektické procesy. Nie všetko — osobitne v prípade Eu, čo o genéze erupzív literatúra uvádza, je v plnom súlade s fyzikálochemickými princípmi. Je napríklad pozoruhodné, že Eu má spomedzi vzácnych zemín rad ďalších anomálií, a to nie iba bežne registrované pozitívne či negatívne anomálie pri frakčnej kryštalizácii vyvretých hornín. Aj to môže pomôcť pri vysvetľovaní niektorých súvislostí pripisovaných len frakčnej kryštalizácii.

## Záver

Modelovanie vzniku OL v podmienkach Protomezery alebo ranej Zeme až nečakane presvedčivo podopierajú dôkazy o prítomnosti OL v kozmickom priestore. Analýza uhlikatých chondritov navyše potvrdila, že OL sú na Zemi od jej vzniku, a tak mohli byť prekurzormi života už v najranejších štádiách vývoja Zeme.

Štúdium vzťahov v systémoch OL — chemické prvky poskytlo nielen priame dôkazy o účasti OL na migrácii a akumulácii chemických prvkov, ale aj nepriame dôkazy o ich účasti v geologických procesoch, osobitne pri zvetrávaní hornín. Pôsobenie živých organizmov na horniny ináč ako prostredníctvom OL si ani nemožno predstaviť. Vo vzťahoch organizmy — horniny sú OL rozhodujúce.

Na vznik granitoidnej magmy je nevyhnutná dostatočná koncentrácia voľného  $\text{SiO}_2$  vo východiskových materiáloch, z ktorých anatexiou a nasledujúcou kryštalizáciou vzniká kremeň. Nižší iný prírodný proces ako zvetrávanie, osobitne za účasti OL, nemôže zabezpečiť voľný  $\text{SiO}_2$  na vznik často viac ako 25 % kremeňa v granitoidných horninách. Preto treba pôvodnú hypotézu Vernadského o spolupôsobení organizmov pri vzniku granitoidov zmeniť na hypotézu o spolupôsobení OL, ktoré sa na Zemi vyskytovali už v najranejšom štádiu jej existencie, a tak mohli v geologických procesoch vystupovať úplne samostatne, bez sprostredkovania živými organizmami.

Podakovanie. Ďakujem prof. RNDr. D. Hovorkovi, DrSc., a doc. RNDr. J. Veselskému, CSc., za veľmi cenné pripomienky k rukopisu práce.

## Literatúra

- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S. & Shorberger, M. A., 1995: Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. *Astrophysical J.*, 454, 327—344.
- Bowen, N. L., 1928: The evolution of igneous rocks. *Princeton Univ. Contr. Geol. Newfoundland*.
- Clarke, N., Danielsson, L. G. & Sparen, A., 1995: Studies of aluminium complexation to humic and fulvic acids using a method for the determination of quickly reacting aluminium. *Wat. Pollut. Abstr. (London)*, 84, 103—116.
- Cobbing, J., 1995: Granites - an overview. *Episodes*, 19, 103—106.
- Fronzel, J. W., 1975: Lunar mineralogy. *J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto*.
- Gerke, J., 1992: Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of 3 different soils in relation to varying concentration of citric acid. *Z. Pflanz. Boden.*, 1455, 339—343.
- Ginsburg, J. J., Beljackij, V. V., Matvejeva, L. A., Meždunovskaja, T. S. & Roždestvenskaja, Z. S., 1968: Razloženie mineralov organičeskimi kislotinami. In: *Eksperimentalnoje issledovanie po razloženniju mineralov organičeskimi kislotinami*. Nauka, Moskva.
- Green, T. H. & Ringwood, A. E., 1967: Crystallisation of basalt and andesite under high pressure hydrous conditions. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 3, 481—489.
- Grzimek, B. (ed.), 1976: Grzimek's Encyclopedia of Evolution. *Van Nostrand Reinhold Comp., New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne*.
- Haldane, J. B. S., 1929: Science and human life. *Harper and Besters, New York*.
- Hanel, R., Conrath, B., Howis, W., Kunde, V., Lowman, P., McGuire, W., Peral, J., Piraglia, J., Prabhakara, C., Schlachmann, B., Levin, G., Straat, P. & Burke, T., 1972: Investigation of the Martian environment by infrared spectroscopy of Mariner 9. *Icarus*, 17, 423—442.
- Harrison, W. J. & Thyn, G. D., 1992: Prediction of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochim. cosmochim. Acta (London)*, 56, 565—586.
- Hejman, B., 1957: Systematická petrografie vyvřelých hornin. *Nakl. Čs. Akad. Věd, Praha*.
- Hovorka, D., 1981: In: Hovorka, D. & Suk, M., 1981: Geochémia a genéza eruptívnych a metamorfovaných hornín. *Univ. Komen., Bratislava*.
- Huang, W. H. & Keller, W. D., 1970: Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids. *Amer. Mineralogist*, 55, 2076—2094.
- Chappell, B. W. & White, A. J. R., 1974: Two contrasting granite types. *Pacific Geology*, 8, 173—174.
- Charnley, S. B., Kress, M. E., Thielens, A. G. G. M. & Millar, T. J., 1995: Interstellar alcohols. *Astrophysical J.*, 448, 232—239.
- Kaiser, R. I., Mohfouz, R. M. & Roessler, K., 1992: Emission of organic products from the surface of frozen methane under MeV ion irradiation. Nuclear instruments and methods in physical research, section B - Beam interactions with materials and atoms. 65, 468—471.
- Kasamatsu, T., Taneko, T., Tsuchiya, M. & Kobayashi, K., 1996: Analysis of proton irradiation products in simulated interstellar dust by mass-spectrometry. *Bunseki Kagaku*, 45, 569—574.
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Tsuchiya, M., Saito, T., Yamamoto, T., Koike, J. & Oshima, T., 1994: Formation of bioorganic compounds in planetary atmosphere by cosmic radiation. *Advances in Space Reser.*, 15, 127—130.
- Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Kaneko, T., Koike, J., Oshima, T., Saito, T., Yamamoto, T. & Janagawa, H., 1995: Formation of aminoacids precursors in cometary ice environments by cosmic radiation. *Advances in Space Reser.*, 16, 21—26.
- Krishnamurthy, R. V., Epstein, S., Cronin, J. R., Pizzarello, S. & Yuen, E. U., 1992: Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchinson meteorite. *Geochim. cosmochim. Acta (London)*, 56, 4045—4058.
- Mautner, M. N., Leonard, R. L. & Deaner, D. W., 1995: Meteorite organics in planetary environments. In: *Hydrothermal release surface-activity and microbiological utilisation*. *Planet. Space Sci.*, 43, 139—147.
- Miller, S. L., 1953: A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*, 117, 528—529.
- Mimura, K., 1995: Synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons from benzene by impact shock - its reactions mechanism and cosmochemical significans. *Geochim. cosmochim. Acta (London)*, 59, 579—591.
- Ostatekboczynski, Z., Kerven, G. L. & Blaney, F. P. C., 1995: Aluminium reactions with polygalacturonate and related organic ligands. *Plant and Soil*, 171, 41—45.
- Pitcher, W. S., 1979: Comments on the geological environment of granites. In: *Atherton, M. P. & Tarney, J. (Eds.): Origin of granite batholiths: geochemical evidence*. *Shiva Publish. Ltd, Orpington*, 1—8.
- Pitcher, W. S., 1993: The nature and origin of granite. *Chapman and Hall, London*.
- Ponnampuruma, 1984: Chemical studies of the origin of life. *Tezisy 27-go Meždunar. geologič. kongressa, Moskva, IX/2*, 399.
- Rieder, R., Economou, T., Wänke, H., Turkevich, A., Criops, J., Brückner, J., Dreibus, G. & McSweeney Jr, H. Y., 1997: The chemical composition of Martian soil and rocks. Returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: Preliminary results from the X-ray mode. *Science*, 278, 1771—1774.
- Schidlowski, 1984: Osadočnoje organičeskoje večestvo 3.8 mlrd let nazad. Izotopnyje otpečatki žizni. *Dokl. 27-go Meždunarodn. geologič. kongressa, Moskva*, 19, 119—125.
- Tuttle, O. F. & Bowen, N. L., 1958: Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$ . *Mem. Geol. Soc. Amer.*, 74.
- Vernadskij, V. I., 1954: Izbrannyje sočinenia, T. 1. *Izd. AN SSSR, Moskva*.
- Vernadskij, V. I., 1960: Izbrannyje sočinenia, t. 5. *Izd. AN SSSR, Moskva*.
- Vernadskij, V. I., 1965: Chimičeskoje strojenije biosfery Zemlji i jego okruženija. *Izd. Nauka, Moskva*.
- Vinogradov, A. P., Surkov, J. A., Kirnozov, F. F. & Glazov, V. N., 1973: Prirodnyje radioaktivnyje elementy soderžaščijesa v vengerskich gornych porodach. *DAN SSSR*, 208, 576—579.
- Vojtkevič, G. V., Mirošnikov, A. E., Povarennych, A. S. & Prochorov, V. G., 1977: Kratkij spravočnik po geochimiji. *Moskva, Nedra*.
- Volkov, V. P. & Chodakovskij, I. L., 1984: Fizikochimičeskoje modelirovanije mineralnogo sostava porod poverchnosti Venery. In: *Geochimia i kosmochimia. Nauka, Moskva*, 39.
- Wiik, H. B., 1956: The chemical composition of some stony meteorites. *Geochim. cosmochim. Acta (London)*, 9, 279—289.
- Winniewicz, G. & Herbst, E., 1987: Organic molecules in Space. In: *Organic geo- and cosmochemistry*. *Akad. Verlag, Berlin*.

## Obsah

|                                                |   |
|------------------------------------------------|---|
| Geochronológia dozrieva .....                  | 1 |
| Prvá regionálna hydrografia na Slovensku ..... | 4 |

|                                                                                       |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Asociácia európskych geologických spoločností – stretnutie roku 1999 v Alicante ..... | 8 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|

## Geochronológia dozrieva

Objav rádioaktivity na sklonku minulého storočia poskytol teoretické východisko na zisťovanie veku hornín a minerálov a signalizoval zrod geochronológie. Pokrok v tejto disciplíne v posledných 50 rokoch zásadne zmenil chápanie histórie Zeme, ako aj náhľad na naše miesto v Slnčnej sústave. Sme schopní merať vek meteoritov a mesačných hornín, i určiť vek Zeme. V budúcnosti spresníme časovú škálu akrečných procesov planét, diferenciáciu a rýchlosť biologickej evolúcie a zániku, orogenetických a magmatických procesov, ako aj klimatické zmeny. Geochronológia sa stáva dôležitou súčasťou prírodných vied.

Ludia sa pokúšajú odhadnúť vek Zeme už aspoň 2000 rokov. Objav rádioaktivity a pochopenie, že Zem je pravdepodobne oveľa staršia, ako predpokladajú odhady založené na teologických predstavách, spôsobili v geológii revolúciu. Tento objav značil začiatok ľudskej schopnosti správne a presne zistiť čas zaznamenaný v horninách. Poznanie a pochopenie rádioaktívneho rozpadu – zároveň s vývojom techniky merania izotopového zloženia prvkov – umožnilo vypočítať vek Zeme a tým aj zrod modernej geochronológie. Až do 50. rokov to bolo vylúčené.

### Geochronológia

Je užitočné preskúmať základnú rovnicu geochronológie  $D = D_0 + P(e^{\lambda t} - 1)$ , kde  $D$  = celkové množstvo dcérskych atómov  $D_0$  = iniciálne množstvo dcérskych atómov a  $P$  = množstvo nerozpadnutých materských atómov.

Túto rovnicu možno aplikovať na rad rádioizotopov. Pre geochronológiu sú najvýhodnejšie tie, ktorých polčas rozpadu je porovnateľný so skúmaným vekom. Rádioizotopy používané v geochronológii v súčasnosti majú polčas rozpadu od  $1,06 \times 10^{11}$  rokov ( $^{147}\text{Sm}$ – $^{143}\text{Nd}$ ) do menej ako  $1 \times 10^8$  rokov (U-séria), a to vci-

tane už nejestvujúcich nuklidov, ktoré vznikli na počiatku vývoja Slnčnej sústavy, ale sa už dávno rozpadli ( $^{146}\text{Sm}$ – $^{142}\text{Sm}$ ). Vo všetkých týchto aplikáciách sa v rovnici rozpadu určuje hodnota  $t$ , čo sa ekvivalentne volá datovanie. Datovanie môže, ale nemusí mať geologický význam, čo závisí od toho, či je zachovaná podmienka uzavretosti systému. Uzavretý systém v geochronológii značí, že sa pomer materského a dcérskeho nuklidu zmenil iba rádioaktívnym rozpadom a že nenastal prínos spomenutých nuklidov do systému alebo ich strata zo systému (hornina alebo minerál) od jeho kryštalizácie. V takých prípadoch sa datovanie môže interpretovať ako vek. Podmienky nemožno splniť tak ľahko, ako sa to zdá na prvý pohľad.

Sú dva typy geochronometrov. Prvý inkorporuje veľa  $D_0$  do horniny či minerálu pri ich vzniku a toto množstvo treba odhadnúť alebo vypočítať, aby sa dala veková rovnica vyriešiť. Druhý typ efektívne vylučuje dcérsky prvok v priebehu formovania. Príkladom prvého typu je Rb-Sr alebo Sm-Nd metóda používaná v horninách a mineráloch. U-Pb systém je príkladom druhého typu. Pokiaľ je materského prvku oveľa viac ako  $D_0$ , datovanie na odhad výskytu  $D_0$  je relatívne necitlivé. Pri splnení tejto podmienky sa U-Pb systém v odolných akcesorických mineráloch stal v ostatných 35 rokoch jednou najpoužívanejších techník.

U-Pb metóda aplikovaná na zirkón a iné minerály s vysokým obsahom U je efektívna, pretože využíva dva nezávislé rozpadové rady ( $^{238}\text{U} \Rightarrow ^{206}\text{Pb}$  a  $^{235}\text{U} \Rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ) v každej zirkónovej vzorke. Táto metóda poskytuje nezávislú vekovú informáciu a testuje stupeň uzavretosti systému po kryštalizácii minerálu. Ak sa uzavretosť systému zachová, dve U-Pb datovania ( $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ ) v analýze zirkónu sú – v rámci analytickej chyby – rovnaké a uvádzajú sa ako konkordantné. Pretože zirkón je na postformačné zmeny spôsobené diagenézou alebo metamorfny

procesmi pozoruhodne odolný, často poskytuje konkordantné datovanie.

## Technológia

Za ostatných 50 rokov sa v štúdiu rádiogénnych izotopov dosiahol značný pokrok, ktorý umožňuje chápať časovú škálu v pozemských aj v mimozemských horninách na nebývalej úrovni. Väčšina zlepšení bola svojou povahou technologická, a umožnila sledovať stále menšie variácie v izotopovom zložení a kratší časový interval.

Rozhodujúci prelom nastal pred takmer 60 rokmi, keď A. O. Nier publikoval návrh na konštrukciu prototypu najmodernejšieho hmotnostného spektrometra. Pri pokračujúcom zlepšovaní sa urobil obrovský skok vďaka vývoju spektrometra riadeného počítačom (Waserburg et al. na Kalifornskom technologickom inštitúte). Odvtedy polovodičová elektronika a zdokonaľovanie vákuovej techniky viedli ku komerčnému vývoju a výrobe hmotnostných spektrometrov, ktoré sú na katedrách prírodných vied po celom svete samozrejmosťou.

Sú dva základné typy spektrometrov: hmotnostné spektrometre na pevnú a na plynnú fázu. Prístroj na pevnú fázu (často označovaný ako hmotnostný spektrometer s termálnou ionizáciou – TIMS) sa používa na termálnu ionizáciu chemicky čistených materských alebo dcérskych izotopov, s ktorými možno manipulovať ako s pevnou látkou (U, Pb, Sm, Nd, Rb a Sr). Prístroje s plynným zdrojom sa používajú, ak je materský alebo dcérsky izotop vo forme plynu (napr. Ar). Pri analýze celých hornín predstavujú merané materské a dcérske izotopy zmes prvkov, ktoré sa nachádzajú vo viacerých mineráloch rozdielne reagujúcich na premeny alebo metamorfizmus. Takéto správanie zvyčajne nespĺňa základný predpoklad geochronológie o uzavretom systéme, a tak sa množstvo geochronometrov používa pri jednotlivých mineráloch – najpozoruhodnejší U-Pb systém v odolných akcesorických mineráloch, ako je zirkón, titanit, monazit a apatit – a na K-Ar datovanie sfuda a amfibol. Zrejmu výhodou takéhoto prístupu je, že sa minerálna paragenéza môže definovať pred analýzou, čo interpretáciu geochronologických údajov uľahčuje.

Aplikácie vyžadujú analýzu materských a dcérskych prvkov v malých vzorkách minerálov a riešenie vekovej rovnice. V 50. a 60. rokoch to značilo analyzovať veľké množstvo vzorky (gramy). Veľa geochronologických prác od 50. do 70. rokov sa týkalo Rb-Sr a Sm-Nd analýzy celkových hornín a separovaných minerálov. Tu sa dosiahol veľký pokrok včítane datovania veku meteoritov a mesačných hornín, súhlasný v rámci analytických chýb, ale zreteľne sa ukázalo, že mnoho otázok dotýkajúcich sa rýchlosti geologických procesov vyžaduje najnižšiu možnú analytickú neistotu určenia veku, a preto je najlepšie datovať jednotlivé minerály.

Pri postupnom zdokonaľovaní analytickej techniky a chemickej separácie bolo možno analyzovať oveľa menšie (miligramové) minerálne vzorky. Roku 1973 T. Krogh publikoval prevratnú techniku, ktorá umožnila U-Pb analýzu ešte menších vzoriek, a to použitím nových rozpúšťacích techník a miniaturizáciou chemickej separácie. Avšak v rade prípadov sa ukázalo, že sa variabilita izotopových údajov a datovania vyskytuje v škále menšej ako 100 mikrometrov, ktorá určovanie veku sťažuje alebo ho úplne vylučuje. Najmä zirkón často obsahuje pozoruhodné variácie v datovaní na úrovni spomenutej škály, ktoré sa viažu na zdedený starší materiál, rast mladších zirkónov pri metamorfóze a rekryštalizácii v pevnom stave. V 70. a 80. rokoch pokročila technológia natoľko, že sa dali analyzovať jednotlivé veľké kryštály, resp. len ich fragmenty, ale bolo jasné, že treba hľadať iné spôsoby umožňujúce datovať malé domény v rámci jedného kryštálu.

## Iónová mikrosonda

Iónovú sondu vhodnú na izotopové merania vysokej presnosti s geochronologickými aplikáciami vyvinul koncom 70. rokov S. Clement a W. Compston (Austrálska národná univerzita). Ich prístroj SHRIMP (Sensitive High mass Resolution Ion MicroProbe) sa ustavične modifikuje, zdokonaľuje a v súčasnosti je základom troch rozdielnych komerčných prístrojov. Iónová mikrosonda umožňuje *in situ* analyzovať (bez chemickej separácie) izotopické variácie v mineráloch na úrovni 25 mikrometrov, čo predstavuje niekoľko nanogramov vzorky. Veľmi dôležité je, že bola optimalizovaná na analýzu izotopov U a Pb v zirkóne. Kým konvenčná analýza týchto izotopov (TIMS) vyžaduje vzorku veľkú niekoľko desiatok až stovák pikogramov ( $10^{-12}$  g/g) Pb, iónovej sonde vystačia stovky femtogramov ( $10^{-15}$  g/g). Vysoká rozlišovacia schopnosť SHRIMP sa však negatívne prejavuje analytickou chybou, ktorá je 5–10-krát väčšia ako pri termálnej ionizácii. V posledných 10–20 rokoch sa pozoruhodne rozvinuli techniky TIMS, ktoré teraz v porovnaní s technikou SHRIMP vykazujú užšiu medzeru v priestorovom rozlišovaní. Zlepšenie je výsledkom inovácie v príprave vzoriek, používaní ultračistých kyselín, v znižovaní analytického pozadia (šesť rádov od 50. rokov), ako aj používania detektorov individuálnych iónov so schopnosťou analyzovať menej ako 10 pikogramov Pb.

Od roku 1948, keď Aldrich a Nier prvý raz dokázali prítomnosť  $^{40}\text{Ar}$  v starých, na K bohatých vzorkách, aj K-Ar metóda prešla dramatickými zmenami, porovnateľnými s U-Pb metódou. Je užitočná, lebo väčšina hornín a mnoho minerálov má dostatočnú koncentráciu materského nuklidu –  $^{40}\text{K}$ . V 50. a na začiatku 60. rokov potrebovala K-Ar metóda vždy dve alikvótne vzorky – jednu na zistenie koncentrácie K, druhú na určenie izotopového zloženia Ar. Ar sa zo vzorky horniny či minerálu uvoľňoval zahrievaním v piecke. Tisíciky publikovaných K-Ar analýz z celého sveta viedli k prvým úvahám o veku a histórii chladnutia veľkých oblastí kontinentov. V 60. rokoch sa zistilo, že ak sa minerál alebo hornina obsahujúca K ožaruje rýchlymi neutrónmi, prirodzený izotop  $^{39}\text{K}$  sa zmení na  $^{39}\text{Ar}$ , a teda že koncentráciu K možno vlastne zistiť meraním tohto izotopu Ar. Táto koncepcia sa stala základom  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  metódy a tá zas najpopulárnejšou geochronologickou metódou v súčasnosti.

Hlavný rozdiel medzi  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  a U-Pb metódou je v tom, že rádiogénny Ar môže uniknúť z minerálov pri relatívne nízkej teplote (300–500 °C) takým procesom, ako je napr. objemová difúzia. Ale z hornín s jednoduchou termickou históriou (napr. z mladých vulkanických hornín) možno získať presný kryštalizačný vek a vek chladnutia, keď termicky aktivovaná difúzia prestáva. Pri pokračujúcom výskume a zhromažďovaní údajov sa zistilo, že pri mnohých mineráloch a horninách sú starosti, ktoré súvisia so zachytávaním veľkého množstva  $^{40}\text{Ar}$  (vo vekovej rovnici ho reprezentuje parameter  $D_0$ ) v čase kryštalizácie alebo so stratou rádiogénneho  $^{40}\text{Ar}$  pri pomalom chladnutí.  $^{40}\text{Ar}$ , ktorý sa neprodukuje *in situ* rozpadom  $^{40}\text{K}$  v mineráli alebo v celkovej hornine, je buď zachytený atmosférickým  $^{40}\text{Ar}$ , alebo ide o analytické pozadie zo spektrometra či extrakčného systému, alebo o prebytok  $^{40}\text{Ar}$ . Pomer  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  v atmosfére je konštantný a relatívny príspevok zdrojov  $^{40}\text{Ar}$  možno vo väčšine vzoriek starostlivo experimentálnym prístupom určiť v priebehu  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  datovania. Difúzna strata Ar z mnohých hornín sa dá výhodne použiť na ozrejmovanie histórie ich chladnutia alebo zahrievania.

Rovnaké ako pri U-Pb datovaní izotopická zložitost' individuálnych minerálov viedla výskum k analýze stále menších vzoriek. Preto bolo treba skonštruovať mikroanalytické zariadenia schopné analyzovať časti kryštálov a vytvárať mapy distribúcie  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  údajov v rámci jedného kryštálu. To umožnil silne fokusovaný laser na extrakciu Ar z minerálnych domén niekoľko stovák až tisícov



mikrometrov. V pomaly chladnúcich horninách sa môže minerál čiastočne otvoriť (difúzne) v priebehu desiatok až stovák miliónov rokov, čo sa prejavuje vytvorením klesajúceho gradientu datovaní smerom k okrajom zrna. Kombináciou distribúcie údajov s teóriou blokujúcej teploty sa dá vypočítať rýchlosť chladnutia hornín.

Popularita  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  metódy s laserovým odplyním vzorky rastie, ale podobne ako pri iónovej mikrosonde je rast citlivosti sprevádzaný znížením presnosti analýz. Avšak bez bodovej analýzy možno získať iba údaje bez reálneho geologického významu. Vyššia presnosť sa efektívne dosahuje viacnásobnou analýzou individuálnych kryštálov a použitím váženého priemeru získaných údajov. Takýto spôsob sa aplikoval na presné určenie veku vulkanitov (s presnosťou 0,5 %) starých 2000 rokov (Renne et al., 1997) a meteoritov starších ako 4,4 miliárd rokov (pozri Dalrymple, 1990).

## Mílniky a budúcnosť

U-Pb geochronológia zohrala v zisťovaní veku našej planéty, ako aj rýchlosti geologických zmien dramatickú úlohu. Od 50. rokov pretrvávajú veľký záujem o vek meteoritov, mesačných hornín (od zberu z misie APOLLO) i o najstaršie horniny na Zemi. Prístroj SHRIMP sa použil aj na datovanie zirkónu (4,37–3,88 miliárd rokov) vo výbrusoch mesačných hornín, a to najstarších zirkónov v Slnčnej sústave (4563±15 miliónov rokov) z mezosideritu (Ireland a Wlotzka, 1992) a perovskitu z refraktórnych inklúzií v meteorite Allende (4565±34 miliárd rokov). Hoci sa systematická datovania celých hornín, resp. separovaných minerálov Rb-Sr, Sm-Nd a U-Pb metódou použila na odhad rozpätia veku meteoritov, datovanie jednotlivých akcesorických refraktórnych minerálov s vysokým obsahom U, ako je zirkón a perovskit, je kľúčom na odhalenie detailnej histórie formovania planetosimál a identifikáciu akéhokoľvek materiálu staršieho, ako je Slnčná sústava. Hoci sa doteraz takýto materiál neidentifikoval, bádanie pokračuje.

Najstaršie známe pozemské zirkóny – detritické zná pochádzajúce z kvarcitu v západnej Austrálii – sa analyzovali iónovou mikrosondou a získané údaje ležia medzi 4,1–4,3 miliardami rokov. Horniny, z ktorých tieto zná pochádzajú, sa nenašli, ale zirkón indikuje, že kôra v tom čase bola pravdepodobne kremítá. V 60. a 70. rokoch Rb-Sr geochronologické údaje naznačovali, že horniny v Grónsku sú staré až 3,8 miliardy rokov. Od tohto času U-Pb geochronológia – hlavne využitím SHRIMP – potvrdila ich vek – až 3,9 miliardy rokov. Okrem toho boli identifikované oblasti s horninami staršími ako 3,8 miliárd rokov, ktorých vek sa stanovil až na 4,03 miliardy rokov.

Najranejšiu časť zemskej histórie ťažko rozlíštiť, pretože z tohto obdobia sa zachovalo, resp. našlo veľmi málo hornín. Výskum pokračuje v hľadaní fragmentov hornín starších ako štyri miliardy rokov. Zirkóny zo starých archaických hornín sú často charakteristické zložitou, dedičstvom starších fáz, rekryštalizáciou a mladšími nárastmi, čo vyžaduje vysokú citlivosť iónovej sondy na rozlíšenie rozdielnych komponentov minerálu.

Geochronológia revolucionizovala i chápanie rastu a architektúru kontinentov. V 60. rokoch P. Hurley a jeho skupina poukázali na možnosti mapovať kontinenty Rb-Sr a K-Ar metódou a odvtedy sú tisíce U-Pb a  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  datovaní kontinentálnych hornín. Distribúcia vekovo rozdielnych hornín sa môže použiť na štúdium rastu kontinentálnej litosféry a hranice medzi vekovo rozdielnymi provinciami môžu viesť k rekonštrukcii starých platní. Keďže najstaršia oceánická litosféra má okolo 200 miliónov rokov, jediným vodidlom na určenie konfigurácie kontinentov v minulosti je zložiť ich z fragmentov, ktoré sa zachovali dodnes.

## Vymieranie a evolúcia

Integrácia geochronológie, stratigrafie (fyzickej a chemickej) a paleontológie fundamentálne obohatila poznatky o distribúcii času v horninovom zázname, o rýchlosti vymierania, živočíšnej a ľudskej evolúcie. Čas nie je v časovom zázname distribuovaný lineárne, a tak možno rýchlosť evolúcie hodnotiť, iba ak sa nájdú vulkanické horniny medzi sedimentmi obsahujúcimi skameneliny. Napríklad časový limit na explóziu živočíšneho sveta s tvrdými (kalcifikovanými) časťami tela, ktorá sa odohrala v spodnom kambriu, sa dnes obmedzuje na 10 miliónov rokov. Trilobitové zóny stredného a vrchného kambria – ako sa to ukazuje v súčasnosti – trvali 1,5 milióna rokov.

Vymretie živočíchov a ich opätovné objavenie sa malo vo vývoji života na tejto planéte dôležitú úlohu. Z posledných 500 mil. je známych aspoň päť hlavných výhybní, ale iba teraz sa začína chápať čas a trvanie týchto udalostí, čo je pri určovaní mechanizmu (mechanizmov) rozhodujúce. Napríklad po najväčšom výhyne v histórii života na Zemi na konci permu (približne pred 251 mil. rokmi) nastala najväčšia reorganizácia života, po ktorej sa rozšírili cicavce a dinosaury. Na vysvetlenie tejto udalosti sa navrhuje množstvo mechanizmov, a to vrátane kolízií, mobility oceánov i obrovských vulkanických erupcií. P. Renne použil vysoko citlivú  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  metódu, aby dokázal, že erupcia sibírskeho trapov a výhyn sa odohrali v tom istom čase, hoci kauzálnu súvislosť týchto dvoch udalostí nemožno potvrdiť. Nová štúdia autora a jeho kolegov na zirkóne ukazuje, že vymretie nastalo v priebehu 1 mil. rokov. Podobne sa ukazuje, že vymretie na konci kriedy, o ktorom sa všeobecne predpokladá, že bolo príčinou zániku dinosaurov, koinciduje s vekom impaktných vyvrhnutí vrátane impaktných skiel a zirkónov resetovaných šokovou metamorfozou. Vysoko citlivá  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronológia viedla aj k zásadnému prevratu v chápaní rýchlosti vývoja človeka.

Naša schopnosť rozlišovať malé úseky času vedie k novým technikám datovania veľmi mladých hornín a minerálov. Na najmladšom konci sa prechodné prvky z rozpadu  $^{238}\text{U}$ , ktoré sú rádioaktívne, môžu použiť na datovanie minerálov obsahujúcich krátko žijúce nuklidy, ktoré nie sú v sekulárnej rovnováhe. Sekulárna rovnováha je stav dosiahnutý v rozpadovom reťazci (napr.  $^{238}\text{U}$ ), keď sa rýchlosť rozpadu každého dcérskeho prvku v reťazci rovná rýchlosti rozpadu jeho materského prvku. Rad geologických procesov, ako je vznik magmy a jej transport, rast minerálov, sedimentácia, môže oddeliť relatívne krátko žijúce materské a dcérske nuklidy v rozpadovom reťazci. Po čase sa teda rýchlosť návratu do sekulárnej rovnováhy – čo vyvolal nedostatok alebo prebytok dcérskeho izotopu – môže použiť na datovanie minerálu. Až do konca 80. rokov sa pri tejto metóde používali detektory alfa-častíc. V súčasnosti možno získať oveľa presnejšie údaje použitím TIMS a iónových mikrosond. Aplikácie zahŕňajú datovanie pleistocénnych koralov s presnosťou na 1 % alebo určenie rezidenčného času zirkónov v magmatickom kozube pred erupciou.

Za ostatných 50 rokov geochronológia významne pokročila a jej potenciál na nové aplikácie a inovácie v budúcnosti je obrovský. Zistenie rýchlosti geologických a biologických procesov je pre chápanie fungovania Zeme v rozličných časových intervaloch rozhodujúce a povedie výskum k novým a lepším geochronologickým aplikáciám.

*Článok Samuela A. Bowringa Geochronology comes of age, Geotimes, November 1998, preložil a pre Geovestník upravil Ján Král.*

# Prvá regionálna hydrografia na Slovensku

Z balneohistorických príspevkov publikovaných v ostatných ročníkoch odborného časopisu *Mineralia Slovaca*, ale aj z iných zdrojov je zrejme, že poznávanie hydroelementu je v popredí záujmu ľudí už od najstarších čias. Vychádzalo to a prirodzene vychodí najmä z existenčného významu tohto prvku pre človeka. Poznámkami o hydroproblematike sa postupne zjavovali v prírodovedných, ale aj vo filozofických a historických súborných prácach. Takéto diela – hoci až na konci stredoveku (16. stor.) – zásluhou Juraja Wernhera vznikli aj na našom teritóriu (*Hypomnemata de aquis in Scapasio admirandis*, Kolín 1545, *De admirandis Hungariae aquis hypomnemata*, Bazilej 1549) a po nich sa v 17. stor. našou aj zahraničnou hydroproblematikou zaoberal vo vedeckých dizertáciách (V a VIII) uverejnených v známych *Miscellaneech* Martin Svätóžanský, známy z literatúry najmä pod menom Szentinány.

Mimoriadne rýchlo sa poznávanie vôd vôbec rozvíjalo v 18. stor. Okrem významných jednotlivcov údaje o výskyte a vlastnostiach obyčajných, minerálnych i termálnych vôd po celej rakúskej monarchii zbierali aj celé skupiny nadšencov. Tieto poznatky sa potom objavili v diele M. Bela (*Prodromus*, 1723, *Notitia Hungariae novae et antiquae historico-geographica*, 1835–1842), ale aj v ďalších významných monografiách (Hermann, Torkos, Lisschoviny, Wojta atď.). Nečudo, že na to zareagovala i vrchnosť a nariadenia urobiť podrobný súpis prameňov minerálnej a termálnej vody v celom Rakúsko-Uhorsku, aby sa mohla terapeuticky aj spoločensky využívať. Priam uprostred tohto mimoriadne plodného tvorivého zápalu sa objavila pozoruhodná dizertácia mladého doktoranda Pavla Adámiho *Hydrographia Comitatus Trencsiniensis – Vodopis Trenčianskej stolice*, ktorá už mala regionálny dosah. Bolo to jediné hydrografické dielo tohto autora, ktorý sa neskôr stal priekopníkom veterinárnej vedy v strednej Európe.

Pavol Adámi, sám si dal prídomek Pannonius, si ako tému doktorskej dizertácie vybral problematiku, ktorá mu bola veľmi blízka. Pochádzal totiž z Beluše v Trenčianskej stolici. Tam sa 18. januára 1736 narodil ako druhý syn hrdeja i sebavedomej rodiny richtára zemana Jána Adámiho a manželky Zuzany. Jeho brat a prvý syn Adámioncov Andrej sa narodil 28. septembra 1733 a stal sa významným lekárom. Obidvaja chlapci študovali najskôr v Trenčíne a potom vo Viedni. Otec chcel mať z Pavla právnik a chlapec, hoci nerád a nie nadohlo, sa otcovi podvolil. Čoskoro prešiel na štúdium medicíny do Viedne, kde v tom čase pôsobil aj profesor H. I. N. Crantz, známy znalec a analytik minerálnych vôd. Možno aj pod jeho vplyvom zameral Pavol pozornosť na minerálne vody, ktoré tam boli blízke už z rodného kraja.

Pavol Adámi obhájil dizertáciu dňa 4. septembra 1765 a už 6. septembra 1765 ho promovali za doktora medicíny. Nestal sa však lekárom ľudí, ale hneď po promócii sa dobrovoľne venoval nákazlivým chorobám domácich zvierat a tejto práci zostal verný do smrti. Na svoju dizertáciu bol isto hrdý, lebo až roku 1766 ju vydal pod názvom *Hydrographia Comitatus Trencsiniensis* a roku 1780 znovu pod zmeneným názvom *Specimen hydrographiae Hungaricae, sistens aquas communes, thermas et acidulas Comitatus Trencsiniensis – Vzorový opis uhorských vôd zahŕňajúci obyčajné, termálne vody a kyselky Trenčianskej stolice*.

Život Pavla Adámiho ako veterinárneho vedca a univerzitného profesora – búrlivý, podnetný, veľavýznamný, ale aj plný sklamaní – bol predmetom prác K. J. Frieda. Nás zaujíma najmä jeho priekopnícke dielo zo začiatkov jeho životnej a vedeckej kariéry, teda hydrografické dielo, ktoré som azda prvý podrobnejšie analyzoval a hodnotil už roku 1979.

Túto prácu Pavla Adámiho pokladáme za veľmi významnú, lebo je vlastne prvým podrobným hydrografickým spracovaním istého regiónu, teda našou prvou regionálnou monografiou. Autor – hoci mladý a neskúsený – si pre ňu vytvoril originálnu koncepciu, ktorou – aspoň u nás – predbehol svoju dobu takmer o celé storočie.

Vážnosť, s akou P. Adámi pristupoval k práci a ako si cenil minerálne vody, prezrádza citát z diela F. Hoffmanna *Dissertatio Physico-medica V. Dec. II*, ktorý si vybral za motto svojho diela: „Je naozaj ohromné dobrodenie matky prírody, ak sú v niektorom meste alebo kraji pramene liečivých vôd. Veď tie sú účinnejšie ako ktorýkoľvek drahý liek. Múdry je lekár, ktorý takéto vody v okruhu svojej pôsobnosti patrične analyzuje, aby ich potom mohol využívať buď na zachovanie zdravia (prevencia), alebo na liečenie. Určite nimi viac dosiahne ako najvykajúcejšími a do neba vychýrenými chemickými alebo inými prostriedkami.“

Takýto medicínsky pohľad na minerálne vody platil kedysi a v mnohom ho možno akceptovať aj dnes.

V súčasnosti je na prvom mieste farmakoterapia, ale pravda je, že dnešná medicína a s ňou späté vedné disciplíny sú dlžníkmi minerálnych vôd, a to aj vo výskume ich podrobného zloženia a v spresňovaní ich terapeutickej aplikácie.

V úvode práce P. Adámi vyvratáva zdroje (*calculus*) liečivej vody v Uhorsku, prirodzene, tie, ktoré poznal, a to či už z autopsie alebo z literatúry. Konštatuje, že sú isto aj iné a mnoho takých, ktoré

PAVLI ADAMI PANNONI, P. S. M. D. G. C.  
**HYDROGRAPHIA**  
 COMITATVS TRENCINIENSIS  
 AVTHORITATE ET CONSENSV  
 ELIVITRISSIMOVRM, PERILLVSTRIVM MAGNIFICORVM, SPECTABILIVM, CLARISSIMOVRM VIRORVM,  
*Reverendissimi, ac Magnifici Domini*  
**VNIVERSITATIS RECTORIS,**  
*Reverendissimi, Illustrissimi, ac Amplissimi Domini*  
**VNIVERSITATIS CANCELLARII**  
*Illustrissimi, Magnifici, ac Clarissimi Inclytae Facultatis Medicae*  
**DOMINI PRAESIDIS,**  
*Perilluissimi ac Magnifici Inclytae Facultatis Medicae*  
**DOMINI VICE - PRAESIDIS,**  
*Perilluissimi, Magnifici, ac Spectabilissimi Inclytae Facultatis Medicae*  
**DOMINI DECANI,**  
*DD. Sive Caesaris - Regis Apostolicae Majestatis*  
*Consultoribus & Archiatris, ac vni. Clarissimorum*  
**MD. PRAEFECTORVM,**  
*Venerabilis Bonae Sententiae, atque totius amplissimi*  
**MD. MEDICORVM COLLEGI**  
**IN PALATIO VNIVERSITATIS**  
**PUBLICAE DISCVSATIONI COMMISSA**  
 Die **MDCCLXVI.**

V I E N N A E,  
 TYPIS MDIVAE G. L. SCHWLTZ, TYP. ACAD.

nepozná. Zo známych sa mnohé vyrovnajú chýrnym vodám v Spa, Selteri a v Karlových Varoch. Minerálne vody rozdelil na teplé alebo termálne a na studené – slané a kyselky.

V úvode píše, že iba pred niekoľkými rokmi dostali stoliční lekári prikaz (roku 1763) opísať pramene minerálnej vody v stolici a preskúmať vodu aj chemicky. Úvádza, že sa tomu nevenovala všade primeraná pozornosť. Príčinu vidí najmä v tom, že nie všetci lekári mali odborný vzťah k liečivým vodám, a čo je dôležitejšie, chýbal jednotný postup, rovnaké metódy analýzy. Každý hydrograf mal svoje vlastné metódy, hoci základné smernice jestvovali. Metodiku analýzy minerálnej vody u nás ustálili až profesor Jakub Winterl roku 1781.

P. Adámi si stanovil výskumné otázky, či je prameň známy, čím sa vyznačuje, či je voda z neho lepšia, zdravšia ako obyčajná, či ju využívajú chradnúci a chorľavejúci na kúpanie alebo na pitie, či sú dôkazy o jej liečivých účinkoch, aké choroby ňou možno liečiť a ako. Zisťoval aj to, či je škodlivá a na čo. Nezabúdala teda ani na kontraindikácie hľadisko.

Ak sa vezme do úvahy komplex vyjadrených otázok v nadväznosti na požiadavku chemických analýz, možno súhlasiť s autorom, že stoliční lekári v celej krajine dostali nezvyčajne široké pole, na ktorom mohli s mimoriadnym úžitkom pôsobiť, ba získať aj svetovú popularitu.

Vlastnú hydrografiю autor rozdelil na tri časti.

V prvej, úvodnej alebo všeobecnej podáva situačné údaje, geologický opis pôdy a vrchov, všeobecné klimatické údaje a stav povrchových vôd. Osobitnú pozornosť venuje hlavnému toku Trenčianskej stolice, Váhu. Sleduje ho od jeho zrodu až po vyústenie do Dunaja. Vyratúva druhy rýb Váhu, ba prezrádza aj vlastný rybársky úspech (9 kg ryba). Hodno pripomenúť, že v tejto časti opisuje aj dobyť mor (lues pecorum), ktorý sa v kraji vyskytol (ako zriedkavosť) v posledných mesiacoch roku 1765 a v prvých mesiacoch roku 1766. Nie je vylúčené, že práve to ovplyvnilo jeho životné rozhodnutie stať sa veterinárom.

Druhú časť venuje autor obyčajným vodám. Poukazuje na rozdiely medzi vodou riek prameniacych na úpätiach vrchov a vodou vyvierajúcou v hlinitých a zabahnených dolinách. Prvá má stálejšie vlastnosti, rýchlejšie oteká a neznehodnocujú ju vonkajšie vplyvy, napr. klimatické podmienky. Podáva aj výsledky analýzy jednotlivých druhov vody ba všima si aj odraz vlastností vody v hydronymách a toponymách (Dobrá, Teplá, Teplica, Teplička). Osobitne sa zaoberá vodou v studniach, konštatuje, že v tomto kraji je ich málo, lebo je tu nedostatok pramennej vody a povrchových tokov. Poukazuje na rovnakú kvalitu takejto vody s vodou zo skalných prameňov (pokiaľ nie je nejaká znehodnotená – kontaminovaná). Studne sú podľa neho zväčša hlboké 3–8 m. Voda z niektorých studní má aj vlastnosti močiarnnej vody. Píše, že v Chochoľnej objavil studňu s minerálnou vodou, kyselkou, aká je aj v neďalekom známom prameni.

Ďalej sa zaoberá atmosférickou vodou, a to dažďovou vodou, snehom, hmlou a rosou. O takejto vode tvrdí, že je veľmi ľahká a obsahuje veľmi málo zemitéch častíc. Dažďová voda sa v tomto kraji nevyužíva. Snehu býva hojne, často sú na poliach záveje do výšky chlapa, hmly sa objavujú na jar a na jeseň najmä v dolinách a rosa býva ráno a večer. K opisom pripája aj vlastnú alebo prevzatú analýzu vody.

O obyčajnej (pitnej) vode konštatuje, že čím je čistejšia, jemnejšia a ľahšia (teda menej mineralizovaná), tým je zdravšia. Riečna voda je tým zdravšia, čím rýchlejšie oteká. Vode z riek prameniacych na úpätiach vrchov sa dobrými vlastnosťami približuje studničná voda a až potom nasleduje nižinná voda (močiarna?).

Autor sa potom zaoberá významom vody pre človeka i celú prírodu a vyslovuje tradovaný názor, že voda prináša rastlinstvu potravu. Človek pri práci potrebuje nahradiť pot a voda v každom zemskom kúte je nenahraditeľným a obľúbeným nápojom.

Tretia, pre balneohistóriu najvýznamnejšia časť Adámiho práce sa zaoberá liečivými alebo chutnými vodami (*sapidae*). Táto časť je najrozsiahlejšia (70 s.) a najautentickejšia. Autor najskôr oboznamuje čitateľa s najnovšími názormi o pôvode podzemnej vody vôbec, ako aj s tým, ako získava vlastnosti minerálna voda rozličného typu, studená i termálna. Po úvodnej časti opisuje jednotlivé lokality s minerálnou vodou v Trenčianskej stolici.

Veľmi detailne a citlivo je spracovaná kapitola o Trenčianskych Tepliciach, časti o Rajeckých Tepliciach a, prirodzene, aj o rodisku autora Beluši či Beluškých Slatinách. Ďalej venuje pozornosť minerálnej vode v Kubrej, Chochoľnej, Kostolnej, Veľčiciach, Melčiciach, v Jastrabskom, Orechovom, Nimnici, Hrabovej, v Zamarovciach a napokon sa zaoberá vlastnosťami, úžitkom a spôsobmi využívania minerálnych a termálnych vôd vôbec.

Skôr ako venujeme pozornosť výskumným prácam P. Adámiho, uvádzame dobové náhľady na pôvod podzemnej vody, ako ich opisuje sám autor.

Podľa vtedajších fyzikov (či fyzikusov) všetky pramene vznikajú z kondenzovanej vodnej pary, ktorá sa v dutinách zeme zráža na kvapky a tie po sústreďení prechádzajú podzemnými puklinami, až napokon vyúsťujú na povrch. Na tejto ceste prechádza voda cez viaceré vrstvy hornín, ovplyvňujú ju ich častice a aj samý sa menia, najmä ak sa voda dostane do styku s pyritom. Pyrit sa v prúde vody prehrieva, až zovrie, a ak má k nemu prístup voľný vzduch, horí aj plameňom. Pretekajúca voda sa takto metamorfuje a prehrieva podľa toho, akú má pyrit schopnosť vytvárať teplo. Pri ďalšom prúdení voda v chladnejších priestoroch stráca teplotu, až chladne, a tak vzniká studená kyselka. Voda, ktorá sa zohrieva iba neďaleko, zostáva termálna. Keď sa z pyritu uvoľňuje teplo, rozpadávajú sa aj jeho zložky a preberá ich voda vo forme Fe a S, a to či už v plynnom alebo v pevnom stave ako sírny plyn (sírovodík?) a oker. Zemité zložky pyritu sa uvoľňuje sčasti samostatne a sčasti viazaná so S. Významnou zložkou minerálnej vody býva „sal media“ – horká soľ, ktorá sa tvorí pri prehrievaní pyritu alebo sa vylúhuje, čo je najpravdepodobnejšie, v podzemných dutinách, v ktorých sa vyskytuje. Tak vzniká sóda (nátrium), Ebshamenova i Glauberova soľ. Autor uzaviera jednoducho: Pôsobením vody sa rozohrieva pyrit, vznikajú a uvoľňujú sa sírne plyny, vytvárajú sa soľné zložky, ktoré voda prijíma, ak ich môže prijať, a zároveň sa prehrieva. Podľa neho to dokazujú aj dymiace a sopiace vrchy, v ktorých blízkosti sa veľmi často termálna voda vyskytuje.

Adámiho náhľady sú pozoruhodné najmä preto, že sa v našej literatúre 18. stor. v takej prehľadnej forme nikde neobjavujú, a svedčia o autorovom vedeckom rozhlade. P. Adámi sa pritom odvoláva na také authority, ako je Linné, Henkel, Neumann, Lister, Hoffmann, H. de Rochas, Springfield, Berger, Seipius a i.

Trenčianske Teplice u nás v 18. stor. patrili medzi najvýznamnejšie kúpele, a to nielen pokiaľ ide o návštevnosť, ale aj z hľadiska odborného záujmu. Svedčí o tom monografia A. Hermanna *De thermis Trentiniensibus commentariolus historico medicus* z roku 1826, ako i anonymom upravená reedícia práce Tomáša Jordana *Thermophilus Moravus*. Ako uvádza A. Hermann, pozornosť im ešte predtým venoval aj Karol Reyger st. v rukopisnom komentári k dielu J. Wernhera *De admirandis Hungariae aquis in Wernherum* (nikedy z konca 17. stor.).

P. Adámi, vedomý si popularity kúpeľov, ale aj chýb minulosti, tu vykonal nevšedne dôkladný výskum, analyzoval vodu, hydrometriu a zhodnotil aj terapeutickú účinnosť vody na úrovni vtedajšej vedy. Neargumentoval, ako bolo v tom čase zvykom, diskutabilnými príkladmi. Navyše mu trenčianskoteplické kúpele isto prirástli k srdcu, veď v tom čase ťažba z okolia – zemaní sa tu schádzali, aby sa liečili, ale aj aby využili spoločensky vhodné prostredie na zábavu i výmenu informácií širšieho dosahu.

P. Adámi uvádza, že Trenčianske Teplice mali v tom čase stáleho chirurga, a keď bolo treba, aj lekára a lekárničku. Pozoruhodná je



informácia, že už v tom čase bol na V od obce pod vrškom zachytený prameň pitnej vody ohradený plotom a múrom. K nemu si na príjemné tónisté miesto chodievali posediť návštevníci kúpeľov. Komu nestačila obyčajná pitná voda, mohol sa napiť kyselky, ktorú tam prinášali z kubrianskeho prameňa. Hostí bolo hojne, najmä z Moravy, ale často aj z Bratislavy, ba i z Viedne a z iných rakúskych miest.

V kúpeľoch sa očividne prejavovala spoločenská hierarchia. Jednotlivé spoločenské vrstvy mali osobitné kúpeľné bazény, ale aj výstavba i zariadenie svedčilo o spoločenskej nadradenosti či podradenosti kúpajúcich sa.

Majiteľ panstva tu mal vlastný kúpeľný bazén Brüdel. Osobitný bol Veľmožský alebo Panský kúpeľ, ako aj Úradnícky či Oficiersky, Meštiansky alebo Nový, Spoločný alebo Sedliacky, Židovský a Bedársky kúpeľ. Okrem toho tu bol aj Pitný prameň. Židovský a Bedársky kúpeľ nemali vlastný zdroj termálnej vody a naplňali sa vodou zo Spoločného kúpeľa.

P. Adámi uvádza aj cenné kvantitatívne údaje. Panský kúpeľ bol dlhý 8 siah (cca 15 m), dlhý 4 siah (cca 7,5 m), a keď bol naplnený, mal hĺbku 4,5 viedenských stôp (cca 1,3 m). Celkový obsah bol cca 149,5 m<sup>3</sup> termálnej vody. Úradnícky mal obsah cca 563 m<sup>3</sup> termálnej vody, Meštiansky cca 283 m<sup>3</sup>, Spoločný cca 504 m<sup>3</sup> a Pitný prameň 9,5 m<sup>3</sup>. Pitný prameň mal hĺbku iba 60 cm a prírodné dno, kým ostatné mali doštené dno. Voda z neho otekala do Panského a Úradníckeho kúpeľa. Podľa P. Adámiho za všetko patrí vďaka grófm Iľešháziomcom, ktorí dali všetko vybudovať.

Prehľad literatúry o Trenčianskych Tepliciach poskytuje istú kuriozitu, lebo autor priam zosmiešňuje T. Jordana a zároveň aj T. Moravia za to, že pripisujú teplickej vode zložky, ktoré nijako nemôže mať (nitrum – dusičnan draselný, vitriol – kyselina sírová, Sb a Fe).

V analytických a hydrometrických prácach je P. Adámimu viacmenej vzorom či pomocníkom dielo A. Hermanna, osobného lekára kardinála Imricha Čákiho, ktorý ho napísal sčasti ako kompilát, sčasti podľa vlastných pozorovaní, meraní a analýz.

Na rozdiel od A. Hermanna sa P. Adámi pri určovaní zložiek vody pridŕža vlastných analýz. Teplotu vody zmeral aj Fahrenheitovým teplomerom.

Výsledky jej merania z polovice októbra:

|                            |         |               |
|----------------------------|---------|---------------|
| Pitný prameň               | 104 °F  | t.j. 40,00 °C |
| Šľachtický kúpeľ           | 98 °F   | 36,60 °C      |
| Meštiansky kúpeľ           | 98 °F   | 36,60 °C      |
| Úradnícky kúpeľ            | 100 °F  | 37,77 °C      |
| Spoločný (Sedliacky) kúpeľ | 101 °F  | 38,33 °C      |
| Židovský kúpeľ             | 96,5 °F | 35,83 °C      |
| Bedársky kúpeľ             | 96 °F   | 35,55 °C      |

P. Adámi meral aj špecifickú váhu teplej, schladenej a na tri štvrtiny odparenej vody a dospel k záveru, že najteplejšia je najľahšia. Výsledky uvádza v hodnotách nám neznámej stupnice.

Zložky vody analyzuje podľa metódik známych v našej literatúre už z diela J. J. Torkosa a sčasti aj iných autorov (K. O. Moller, A. Hermann, J. Lisschoviny).

Liečivý účinok pripisuje najmä teplote vody a množstvu S, ale čiastočne aj Ca a soli. Vyratáva aj choroby, ktoré možno v týchto vodách liečiť, a odvoláva sa – sám skúsenosti ešte nemohol mať – na autoritu K. O. Mollera a A. Hermanna.

Veľkú pozornosť – dovtedy najväčšiu – venuje mladý P. Adámi kúpeľom v Rajeckých Tepliciach. Podrobne opisuje ich geografickú polohu, poukazuje na potok Rajčianku, ktorá často zatápa aj samotné kúpele. Tie mali v tom čase dve ubytovne pre hostí. Na jednej strane potoka bola murovaná budova a na druhej drevenica, obidve poschodové a s množstvom hostovských izieb. V prípade potreby sa

však na ubytovanie využívali aj susedné usadlosti a mesto Žilina, odkiaľ prichádzali pacienti na vozoch alebo koňmo. Pod jednou strechou tu boli tri bazény – Panský, Spoločný a Bedársky. Panský kúpeľ mal osobitnú prezliekareň, ktorá sa dala aj vykurovať. Všetky bazény boli hlboké šesť stôp (1,80 m), ale vody v nich bolo iba na štyri stopy (cca 1,20 m). M. Bel v diele *Notitia...* uvádza stĺpec vody iba sotva tri stopy (cca 0,90 m).

Panský kúpeľ mal dĺžku tri siah (cca 5,70 m) a šírku dve siah (cca 3,80 m). Spoločný kúpeľ mal štvorcový pôdorys cca 3,80 x 3,80 m. Bedársky kúpeľ bol najmenší (cca 3,80 x 1,90 m). Pozoruhodné na ten čas bolo konštatovanie, že na škodu veci kúpele nemajú odtok (spodný), takže sa nedajú vypúšťať, opätovne napúšťať, ba ani čistiť. P. Adámi poukázal na možnosť jednoducho zaviesť odtok do potoka.

Autor ešte pred opisom kvality vody podal stručnú geologickú charakteristiku okolia kúpeľov a až potom hovorí o fyzikálnych vlastnostiach vody. Aj tu zmeral teplotu vody Fahrenheitovým teplomerom (v Panskom kúpeľi bola 93 °F, t.j. 33,88 °C, v ostatných dvoch 90 °F, t.j. 32,20 °C). Teplota vzduchu v čase merania bola 0 °C. Meral aj špecifickú váhu vody a analyzoval vodu rovnakou metodikou ako v Trenčianskych Tepliciach. Zistil, že ide o obyčajnú vodu s malým množstvom oxidu uhličitého (aer elasticus), síranu sodného a alkalickéj zeminy. Vode pripisoval najmä profylaktický, ale aj liečebný význam.

P. Adámi potom venoval pozornosť teplým vodám v Belušských Slatinách, ktoré mu boli najbližšie. Poukázal na to, že sa dovtedy na liečenie nevyužívali. Hoci je tam viac prameňov, najvýznamnejšie sú dva. Naposledy bol pri nich 25. decembra 1764 a vtedy vykonal aj merania. Prameň na ľavej strane potoka mal teplotu 62 °F, t.j. 16,6 °C a druhý pod vrškom na pravej strane 60 °F, t.j. 15, 55 °C. Aj ich vodu analyzoval. Podľa analýzy voda obsahovala množstvo oxidu uhličitého (aer elasticus), sírovodík (sulfur vaporosum), uhličitán sodný, ílovú zeminu a v ľavom prameni aj Glauberovu soľ a trochu Fe. Z ľavého prameňa sa usádzal červenastý okrový materiál (travertín). Uzatvára, že tu možno vybudovať kúpele, ktoré by sa síce nevyrovnali predchádzajúcim, ale voda by sa dala využívať na pitie pri rozličných zažívacích ťažkostiach a v kúpeľoch na liečenie kožných chorôb.

Z kyseliek sa najskôr zaoberá uhličitou minerálnou vodou v Kubej. Isto aj preto, že pri štúdiách v Trenčíne mal k nej najbližšie a navyše bola v tejto oblasti najznámejšia. Vozila sa do Trenčianskych Teplíc a podľa iných správ aj na viedenský cisársky dvor. Podľa autora bolo osobitosťou tejto vody, že sa používala na prípravu koláčového cesta.

Podľa Adámiho analýzy kyselka obsahuje veľmi ľahkú vodu s vysokým obsahom oxidu uhličitého, trochu Fe, alkalickú soľ a alkalickú zeminu. Práve pre jej zloženie ju pokladá za najvýznamnejšiu v celej Trenčianskej stolici. Využíva sa najmä na pitie, ale aj ako liečenie pri chorobách ľadvín, pečene a sleziny.

Rovnako chýrna bola v tom čase aj kyselka v Chocholnej. Jej prameň v chotári obce v dolinke kopcovitého terénu bol veľmi výdatný, hlboký asi 4 m, dlhý asi 1,20 m a široký asi 0,90 m. Približne 200 krokov od neho bol ďalší prameň. Chocholníansky prameň dobre poznali Bratislavčania, Trnavčania i Leopoldovčania. P. Adámi ho pokladal za najvýdatnejší v celej stolici (dnes takýto prameň v týchto miestach nie je). Podľa jeho analýzy išlo o veľmi čistú vodu s vysokým obsahom nie veľmi sa uvoľňujúceho oxidu uhličitého, ako aj s obsahom Fe, Glauberovej soli a alkalickéj zeminy. Podľa zloženia ju autor prirovnal k svetoznámej minerálnej vode v Špa. Vyjadruje iba ľútosť, že prameň znehodnocujú špinavé nádoby a voda, ktorá sa často z odtoku vracia späť do prameňa. Podľa neho by mala byť starostlivosť o vyčisťujúci dar prírody väčšia. Uvažuje, že by sa pri tomto prameni mohli vybudovať kúpele.

Kyselka v Kostolnej vyviera asi štvrt hodinu cesty povič predchádzajúceho prameňa na okraji kostolníanskeho chotáru. V časoch

P. Adámiho bola veľmi navštevovaná. Prameň nie je taký výdatný ako v Chocholnej, ani neobsahuje Fe, na jeho odtoku sa usádza iba málo okru a má aj nižší obsah oxidu uhličitého.

Podľa P. Adámiho mala kyselka vo Veľčiciach viac prameňov. Hodno z nich spomenúť aspoň dva. Jeden vyviera priamo pri ceste a druhý asi 40 krokov vyššie. Druhý je obložený kameňom a má viac oxidu uhličitého ako prvý. Obe dva pramene majú menšiu výdatnosť ako predchádzajúce. Na odtoku sa usádza trochu okru a oker sa usádza aj na stenách nádob, v ktorých sa drží voda. Voda obsahuje oxid uhličitý, uhličitán sodný, veľmi málo Fe a alkalickú zemínu.

Vo veľčickom chotári je medzi vrchmi aj iná kyselka, ľudovo volaná *Pod tustú horu*. Obsahuje viac oxidu uhličitého ako voda z prameňov pri obci a bohatšie ukladá oker. Využívajú ju najviac roľníci, ktorým býva pri žatve výborným občerstvujúcim prostriedkom.

Aj v susedných Melčiciach je pod vrchmi prameň kyselky hlboký asi 1,20 m, ale voda v ňom je dosť znečistená. Využíva sa iba pri žatve.

Jastrabská kyselka má názov podľa doliny Jastrabka (pri Bošáci). Vyviera vo viacerých prameňoch v močiarnom prostredí. Hlavný má hĺbku asi 1,50 m (5 stôp). Od predchádzajúcich kyseliek sa odlišuje tým, že okrem veľkého množstva oxidu uhličitého obsahuje Fe, alkalickú zemínu a uhličitán sodný.

Orechovská kyselka sa podobá veľčickej. Prameň je hlboký skoro štyri stopy (1,20 m) a využívajú ho občania z Orechového a z okolitých obcí.

O kyselke v Hrabovom a Súči P. Adámi uvádza iba to, že asi pochádza z tých istých vrchov.

Oveľa väčšiu pozornosť venuje autor kyselke v Nimnici, ktorá vyviera asi v polovici návršia nad obcou a od predchádzajúcich sa odlišuje iba väčším množstvom alkalického zeminy. V Nimnici pozná aj ďalšie dva pramene. Jeden je od prvého vzdialený na 1000 krokov smerom na V a druhý je na druhej strane vrchu. Všetky majú spoločný pôvod, lebo ak sa čerpá voda z jedného, klesá aj hladina vody ostatných.

P. Adámi ako poslednú uvádza kyselinu z Zamarovciach (Závažie?), ktorú sám nevidel ani neskúmal, ale vraj patrí medzi najlepšie v Trenčianskej stolici.

Okrem uvedených kyseliek poznal autor aj ďalšie, ale menšieho významu. Spomína iba jednu zo záhorskej strany Trenčianskej stolice, a to kyselinu *Na jarkoch* v terajšej Mníchovej Lehote. Uvádza, že vzhľadom na cieľ, ktorý sleduje, to, čo napísal, stačí.

V 40.–48. kapitole sa P. Adámi zaoberá otázkami liečivosti minerálnych vôd a spôsobmi liečenia. Je prirodzené, že ako lekár mohol zúžitkovat vlastné skúsenosti a názory iba v jednotlivostiach, a tak prebral uznávané náhľady, zväčša známe zo starších publikácií (J. J. Torkos, A. Hermann), ba pomáhal si aj mienkou lekárov starého Grécka, Egypta a Ríma. Poukazuje na liečivý účinok zložiek vody, ako je oxid uhličitý, kyselina uhličitá, S, soľ, Fe a zemina. Za dôležité pokladá aj fyzikálne vlastnosti vody, hydromechanické vplyvy, čas využívania kúpeľov a trvanie kúpeľnej liečby. Nezabúda ani na objektívne a subjektívne podmienky kúpeľnej liečby, a to či už pri používaní kúpeľa alebo pri pitnej kúre.

Hydrografická práca P. Adámiho je v tieni jeho celoživotného veterinárneho diela, význaného doma aj v rámci svetovej veterinárnej vedy. Dôkazy o tom, prečo sa mladý lekár začal venovať tomuto vednému odboru, nie sú, ale možno predpokladať, že to boli nákazlivé choroby dobytka, osobitne dobytčí mor, ktorý v rokoch 1765–1766 postihol aj zvieratá patriace jeho rodmu. Ak sa navyše vezme do úvahy, že išlo o neorané vedné pole, v ktorom sa dalo vyniknúť ako nikde inde, možno vedecchivého a ambiciózneho mladého doktora medicíny pochopiť.

Opätovne akcentujeme, že sa minerálne a termálne vody v medicíne 18. stor. pokladali za mimoriadne dôležité. Sám P. Adámi dokonca konštatuje (s. 83), že minerálna voda je vlastne univerzálnou medicínou, všetkom.

Záujem o minerálne vody siahla až po panovníčku Máriu Teréziu a dopĺňali ho aj ekonomické stimuly. Išlo o to, aby sa na liečenie – či na potešenie – využívalo to, čoho bol v monarchii dostatok, aby sa zbytočne neutrácali finančné prostriedky na liečenie vyšších kruhov v zahraničí a tak neochudobňovalo vnútorné bohatstvo monarchie. Vládne racionalizačné opatrenia podporovali záujem o minerálne a termálne vody nielen z ekonomického, ale aj z vedeckého hľadiska.

V takomto období sa zrodila aj práca P. Adámiho. Hoci už roku 1764 mala vláda k dispozícii väčšinu lokálnych rukopisných hydrografických či balneografických opisov z jednotlivých regiónov, hydrografické dielo P. Adámiho bolo tlačou publikované ako prvé a navyše to bolo prvé naše skutočne regionálne hydrografické dielo, v ktorom okrem minerálnych a termálnych vôd – aj keď ony sú jeho ťažiskom – majú svoje miesto aj obyčajné, podzemné, povrchové a atmosférické vody. Nie sú v ňom však opisy len z geografického hľadiska (aké má napr. M. Bel v diele *Notitia...*), ale – povedané z dnešného pohľadu – aj hydrogeologické interpretácie (s. 11–12).

P. Adámi rovnako pristúpil aj k minerálnym vodám. Pôvod minerálnej vody vysvetľuje (s. 27–31) na základe Aristotelovej myšlienky, ktorá sa veľmi často pripisuje Plíniovi, podľa ktorej je voda taká, aká je zem alebo prostredie, cez ktoré prechádza. Modernjšou chémiou je už ovplyvnený náhľad o získavaní teploty pri oxidácii pyritových vrstiev, ktorý je dnes prijateľný iba sčasti. Aj vysvetľovanie vzniku ostatných zložiek možno hodnotiť iba z hľadiska vtedajšej vedy.

Prínosom do pokladnice vedy je Adámiho meranie teploty termálnej vody Fahrenheitovým teplomerom a špecifickej váhy vody. Výsledky takýchto meraní sa v našej hydrografickej literatúre publikovali po prvý raz.

Ako prínos hodnotíme aj Adámiho prvoanalýzy vody v Rajec-kých Tepliciach, v Beluškých Slatinách a všetkých opisovaných kyseliek v Trenčianskej stolici. Citovali sa neskôr v tých najznámejších balneografických dielach európskeho významu (E. Osann, 1829–1832), ale aj v našej balneografickej literatúre, napr. D. Szűsz: *Aquae minerales Comitatus Trenchiniensis, Dissertatio inauguralis* z roku 1842, dokonca aj v diele D. Wachtela *Ungarns Kurorte und Mineralquellen* z roku 1859. Tieto analýzy, prirodzene, mali ešte kvalitatívny charakter a kvantitatívne hodnoty sa týkali iba odparku.

Pre súčasnú balneohistóriu sú veľmi cenné Adámiho opisy kúpeľov aj prameňov a z niektorých miest (Chocholná, Belušké Slatiny, Nimnica) aj situačné opisy, pretože dnešná skutočnosť je iná. Pri nedávnych balneohydrogeologických prieskumných prácach patrí údaje autora, ktorým sa zaoberáme, napr. v Beluškých Slatinách, medzi východiskové.

Hydrografickému dielu P. Adámiho treba ako celku priznať originalitu v našej literatúre nielen v spomenutých jednotlivostiach, ale aj v základnej koncepcii, ktorá je veľmi blízka kompozičným postupom modernej geografie, ako aj moderným balneografickým metódami.

Život P. Adámiho ako vedca veterinára bol tvrdý, plný výazitiev, ale aj veľkých sklamaní. Už jeho doktorská dizertácia nastoila nálehavé otázky a ponúkla aj rad odpovedí. Možno preto, že sa v tom čase veľa lekárov vo svete i doma zaoberalo otázkou využívania minerálnych a termálnych vôd, vydal sa na toto neprebádané pole. Dizertácia naznačuje, akou autoritou sa mohol stať jej autor v balneomedicíne. Možno o tom aj premýšľal, keď sa dostal do kráľovských intríg a aj pre ne musel ustúpiť z prvého radu veterinárnej vedeckej línie. Ale o tom sú iba dohady. Pravda je, že aj keď sa P. Adámi znovu dostal za univerzitnú katedru, pre zmenu v Kráľove, jeho vitalita a originalita sa už vytrácali a on napokon 11. novembra 1814 v tichosti umrel.

# Asociácia európskych geologických spoločností – stretnutie roku 1999 v Alicante

Asociácia európskych geologických spoločností (AEGS) je otvorená pre všetky nevládne spoločnosti geovedného zamerania celostátne pôsobiace v jednotlivých európskych krajinách. V súčasnosti združuje geológov z 30 krajín. Od roku 1998 je členské odstupňované podľa počtu členov príslušnej národnej spoločnosti, a to 100 USD, ak je členov menej ako 500, a zvyšuje sa o 300 USD, ak je členov viac ako 1000.

V súlade s hlavným poslaním AEGS, ktorým je upevňovanie vzťahov a kontaktov medzi európskymi, ale aj s mimoeurópskymi geologickými spoločnosťami, sa od roku 1975 pravidelne každý druhý rok organizujú stretnutia spojené s vedeckými konferenciami. Ich cieľom je poskytnúť fórum na výmenu vedeckých informácií a podporiť medzinárodnú a multidisciplinárnu kooperáciu v rozličných oblastiach vied o Zemi.

Predchádzajúce stretnutie (MAEGS 10) sa konalo 1.–5. septembra 1997 v Karlových Varoch a, ako to prezrádza anglický názov jeho vedeckého programu *Challenges to chemical geology*, bolo zamerané najmä na oblasť geochemie. Organizátori sa tak rozhodli preto, že sa geochemia dotýka viac-menej všetkých stránok modernej geovedy a významne sa zaslúžila o súčasný pokrok v chápaní našej planéty. Na karlovarskom stretnutí sa zaregistrovalo 101 účastníkov zo 17 krajín. Prednieslo sa na ňom 32 referátov a prezentovalo 37 posterov. Abstrakty publikoval *Journal of the Czech Geological Society* (Vol. 42/3, 102 p.).

Prezidentom AEGS od roku 1998 do budúceho plenárneho zasadania (MAEGS-11) roku 1999 v Alicante (Španielsko) je zástupca

geologickej spoločnosti usporiadajúcej krajiny prof. Dr. Jorge Civis, viceprezidentom Dr. M. Novák (predseda MAEGS-10 a predchádzajúci prezident AEGS) z Českej geologickej spoločnosti a výkonným sekretárom Dr. Jens Wiegand (Nemecká geologická spoločnosť).

Najbližšie stretnutie (MAEGS-11) organizuje Španielska geologická spoločnosť a bude 23.–25. septembra 1999 v Alicante. Program vedeckej konferencie bude tematicky širší a má názov *Európska paleogeografia a geodynamika: multidisciplinárny prístup*, čo je zrejme motivované unikátnym významom Pyrenejského polostrova pri chápaní dynamického vývoja Zeme a geologickej stavby rozličných kontinentálnych a morských prostredí.

Vedecký program konferencie zahŕňa tieto témy:

- Hlavné zmeny – eventostratigrafia a ekostratigrafia.
- Paleogeografia a morská-kontinentálna biogeografia.
- Vzťah medzi mediteránnou a atlantickou oblasťou.
- Vulkanizmus v mediteránnej oblasti.
- Erózia a povodne – súčasnosť a minulosť.
- Alpínske pásmo v mediteránnej oblasti.
- Európska recentná a aktívna tektonika.

Pripravuje sa aj rad terénnych exkurzií zameraných na geológiu jv. časti Španielska.

Plenárne zasadanie AEGS (MAEGS-12) bude roku 2001 v Krakove.

P. Reichwalder

## Kalendár podujatí

### 1999

2.–5. Máj  
Montreal, Quebec, Kanada  
**101st Annual General Meeting of the Canadian Institute of Mining & Metallurgy (CIM) and CIM Tradex '99\* - Mining: Catalyst for social and economic growth, Calgary, Canada.**  
Chantal Murphy, CIM, 3400 de Maisonneuve Blvd. West - Suite 1210, Montreal, Quebec, Canada H3Z 3B8. Tel: (+1 514) 939 2710. Fax: (+1 514) 939 2714. E-mail: calgary99@cim.org

26.–28. Máj  
Sudbury, Ontario, Kanada  
**Geological Association of Canada Mineralogical Association of Canada, Joint Annual Meeting.**  
– Dr. P. Copper, Dept. of Earth Sciences, Laurentian University,

Sudbury, Ontario P3E2C6.  
Fax (705) 6754898. E-mail: gacmac99@nickel.laurentian.ca

31. Máj – 2. Jún  
Lemnos, Grécko  
**Second international conference on ecosystems and sustainable development.**  
– Clare Duggan, Conference Secretariat-ECOSUD 99, Wessex Institute of Technology, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, SO407AA, UK.  
Tel: 44 (0) 1703 293223.  
Fax: 44 (0) 1703 292853.  
E-mail: cduggan@wessex.ac.uk

3.–5. Jún  
Englewood, US  
**ICADD-3 – 3rd International Conference on Analysis of Discontinuous Deformation.** Vail, US. Expomasters, 7632 E. Costilla

Ave, Englewood, CO 80112, US.  
Tel: (+1 303) 771 2000.  
Fax: 843 6212.  
E-mail: mcramer@expomasters.com

7.–10. Jún  
Amsterdam, Holandsko  
**XIIth european conference on soil mechanics and geotechnical engineering.**  
– XII<sup>e</sup> CEMSG-1999 chez Kivi, BP 30424, 2500 GK La Haye, Pays-Bas.  
Tel. +3170 3919890. Fax +3170 3919840. E-mail: congres@kivi.nl

7.–11. Jún  
Helsinki, Fínsko  
**European Association of Geoscientists and Engineers (EAGE, 61st conference).**  
– European Association of Geoscientists and Engineers EAGE, P.O.Box 298, Ln v. Vollenhove

3039 NL-3700 AG Zeist, Netherlands. Telefax: +31 (30) 69 62 640

9.–15. Jún  
Düsseldorf, Nemecko  
**Minetime '99\*, Geospectra '99, METEC'99, GIFA'99 and Thermprocess'99, Düsseldorf, Germany.** Messe Düsseldorf, Postfach 101006, D-4001 Düsseldorf, Germany.  
Tel: (+49 211) 456001. Fax: 4560668.

15.–18. Jún  
Sydney, Austrália  
**2nd International Underground Coal Conference, Sydney, Australia.**  
Coordinator, 2nd IUCC, Isabel Moreno, ACIRL Ltd, Locked Bag 2021, Strathfield, NSW 2135, Australia. Tel: (+612)9736 1255. Fax: 9736 1355. E-mail: imoreno@acirl.com.au

## Rady autorom

Každý autor sa usiluje, aby jeho článok bol nielen obsahovo, ale aj graficky na vysokej úrovni. Vaše ilustrácie budú kvalitné, ak presne dodržíte naše inštrukcie.

Už pri príprave obrázka treba zvážiť, či sa umiestni na jeden stĺpec alebo na dva stĺpce, resp. na celú tlačенú stranu. Vhodne upravený obrázok (veľkosť písmen, hrúbka čiar) možno reprodukovat aj v pomere 1:1 alebo odporúčame urobiť kresby (perovky) väčšie, ako sa predpokladá ich veľkosť po vytlačení. Perovky majú byť zhotovené sýtim čiernym tušom. Pri obrázkoch urobených na počítači treba redakcii poslať originálne obrázky (nie xeroxové kópie) vytlačené na pauzovacom papieri - *tlač laserovou tlačiarňou v kamerálnej podobe pri vysokom rozlíšení (min. 300 DPI)*. Pri zostavovaní obrázkov redakcia odporúča pracovať s programami vo vektorovom zobrazení (napr. Corel Draw — TIFF). Neodporúčame používať veľmi tenké čiary (tzv. vlasovej hrúbky) ani na obrysy, ani vo výplni.

Úmerne k predpokladanému zmenšeniu treba zvoliť hrúbku čiar, veľkosť písma, čísiel, hustotu šrafovania a pod. Text možno napísať väčším aj menším písmom (nie verzálkami - veľkými písmenami), a to podľa toho, čo sa má zvýrazniť. Optimálna veľkosť písma v časopise po zmenšení je pri veľkých písmenách a číslach 2 mm a pri malých písmenách 1.6 mm.

### Všeobecne

1. Rukopis v dvoch exemplároch a originál obrázkov s jedným odtlačkom musia byť vyhotovené podľa inštrukcií pre autorov časopisu Mineralia Slovaca. V opačnom prípade redakcia článok vráti autorovi pred jeho zaslaním recenzentovi.
2. Ak je možnosť, pošlite text článku na diskete 3,5", spracovaný v editore T602 (WinText602, Ami Pro, MS Word, WordPerfect; PC) alebo MS Word, QuarkXPress (Mac) v norme Kamenických alebo Latin2. S disketou zašlite aj jeden výtlačok textu na papieri.
3. Rozsah článku je najviac 20 rukopisných strán včítane literatúry, obrázkov a vysvetliviek. Uverejnenie rozsiahlejších článkov musí schváliť redakčná rada a ich zaradenie do tlače bude zdĺhavé.
4. Články sa uverejňujú v slovenčine, češtine, angličtine, resp. ruštine. Abstrakt a skrátené znenie článku (resumé) je obyčajne anglické (ak je článok v angličtine, potom résumé je v slovenčine).
5. Súčasne s článkom treba redakcii zaslať autorské vyhlásenie. Obsahuje meno autora (autorov), akademický titul, rodné číslo, trvalé bydlisko.

### Text

1. Úprava textu včítane zoznamu literatúry prispôbajte súčasnej úprave článkov v časopise.
2. Text sa má písať s dvojitou linkovou medzerou (riadkovačom 2), na strane má byť 30 riadkov, šírka riadku je asi 60 znakov.
3. Abstrakt aj s nadpisom článku sa píše na samostatný list. Obsahuje hlavné výsledky práce (neopakovať to, čo je už vyjadrené nadpisom), nemá obsahovať citácie a jeho rozsah nemá byť väčší ako 200 slov. (Abstraktu treba venovať náležitú pozornosť, lebo slúži na zostavovanie anotácií.)
4. Text má obsahovať úvod, charakteristiku (stav) skúmaného problému, resp. metodiku práce, zistené údaje, diskusiu a záver.
5. Zreteľne treba odlišiť východiskové údaje od interpretácií.
6. Neopakovať údaje z tabuliek a obrázkov, iba ich komentovať a odvolať sa na príslušnú tabuľku, resp. obrázok.
7. Text treba členiť nadpismi. Hlavné nadpisy písať do stredu, vedľajšie na ľavý okraj strany. Voliť najviac tri druhy hierarchických nadpisov. Ich dôležitosť autor vyznačí ceruzkou na ľavom okraji strany: 1 - hierarchicky najvyšší, 2 - nižší, 3 - najnižší nadpis.
8. V texte sa uprednostňuje citácia v zátvorke, napr. (Dubčák, 1987; Hrubý et al., 1988) pred formou ... podľa Dubčáka (1987). Ani v jednom prípade sa neuvádzajú krstné mená.
9. Umiestnenie obrázkov a tabuliek sa označí ceruzkou na ľavom okraji rukopisu, resp. stĺpcového obsahu.
10. Grécke písmená použité v texte treba identifikovať na ľavom okraji slovom (napr. sigma).
11. Pri písaní starostlivo odlišujte pomlčku od spojovníka.
12. Symboly, matematické značky, názvy skamenelín, slov a pod., ktoré treba vysádzať kurzívou, autor v rukopise podčiarkne vlnkou.
13. K článku treba pripojiť kľúčové slová.
14. Abstrakt, résumé, vysvetlivky k obrázkom a názvy tabuliek predloží autor redakcii aj v angličtine.

### Ilustrácie

1. Musia byť vysokej kvality. Majú dokumentovať a objasňovať text. Originál (pred zmenšením) môže mať rozmer najviac 340 x 210 mm. Maximálny rozmer ilustrácie vytlačenej v časopise je 170 x 230 mm. Skladacie ilustrácie treba úplne vylúčiť. V prípade ilustrácií vytvorených na počítači prosíme o ich zaslanie na diskete 3,5" vo formáte CorelDraw (PC), Adobe Illustrator (PC, Mac) alebo Aldus FreeHand (Mac).
2. Ilustrácie pripravovať s vedomím, že sa budú zmenšovať (zvyčajne o 50 %) na šírku stĺpca (81 mm) alebo strany (170 mm). Podľa toho pripravovať ich veľkosť a formou, resp. ich zoskupenie.
3. Voliť takú veľkosť písma a čísiel, aby najmenšie písmená po zmenšení boli veľké aspoň 1.2 mm. Úmerne zmenšeniu voliť aj hrúbku čiar.
4. Obrázky popisovať šablónou, nie voľnou rukou.
5. Všetky ilustrácie včítane fotografií musia obsahovať grafickú (metrickú) mierku.
6. Zoskupené obrázky, napr. fotografie, diagramy, musia byť pripravené (nalepené) ako jeden obrázok a jeho časti treba označiť písmenami (a, b, c atď.). Takto zoskupené obrázky sa citujú ako jeden obrázok. Zoskupené fotografie treba starostlivo upraviť a nalepiť na biely kriedový papier.
7. Fotografie musia byť ostré, čiernebiele, kontrastné a vyhotovené na lesklom papieri. Je vhodné, aby sa zmenšovali minimálne o 50 %.
8. Na všetkých obrázkoch sa na okraji (na fotografiách na zadnej strane) ceruzkou uvedie číslo obrázku a meno autora. Na fotografiách sa šípku doplní aj orientácia obrázku.
9. Na mapách a profiloch voliť jednotné vysvetlivky, ktoré sa uvedú pri prvom obrázku.
10. Názvy obrázkov a vysvetlivky sa píše strojom na osobitný list.
11. Všetky ilustrácie sa musia citovať v texte.
12. Ilustrácie sa zasielajú redakcii už imprimované, teda pri korektúre ich už nemožno opravovať a dopĺňať.
13. Farebné ilustrácie sú vítané, ale náklady na ich tlač hradí autor.

### Tabuľky

1. Tabuľky sa píše na osobitný list. Ich rozsah a vnútornú úpravu treba voliť tak, aby sa tabuľka umiestnila do stĺpca alebo na šírku strany. Rozsiahlejšie tabuľky sa neprijímajú.
2. Údaje zoradíte do tabuľky iba vtedy, ak sa nedajú uviesť v texte.
3. Nadpis tabuľky a prípadný sprievodný text sa píše strojom na osobitný list (úpravu nadpisov pozri v časopise).
4. Vertikálne čiary v tabuľkách nepoužívajte.
5. Tabuľky sa číslujú priebežne a uverejňujú sa v číselnom poradí.

### Literatúra

1. V zozname literatúry sa v abecednom poriadku uvádza iba literatúra citovaná v danom článku. Citácia označená „v tlači“ sa môže uviesť v zozname, len ak je z citovaného článku aspoň stĺpcová korektúra. Citácie s doplnkom „v prípade“, „zadané do tlače“ sú nevhodné a nemajú sa používať ani v texte. Citácia „osobná informácia“ sa cituje iba v texte (Zajac, os. informácia, 1988).
2. Používať nasledujúci spôsob uvádzania literatúry:  
**Kniha**  
Gazda, L. & Čech, M., 1988: Paleozoikum medzevského príkrovu. Alfa Bratislava. 155.  
**Časopis**  
Vrba, P., 1989: Strižné zóny v komplexoch metapelitov. Mineralia Slov., 21, 135 - 142.  
**Zborník**  
Návesný, D., 1987: Vysokodraselné ryolity. In: Romanov, V. (red.): Stratiformné ložiská gemerika. Špec. publ. Slov. geol. spol., Košice. 203 - 215.  
**Manuskript**  
Radvanský, F., Slivka, B., Viktor, J. & Srnka, T., 1985: Žilné ložiská jedľoveckého príkrovu gemerika. Záverečná správa z úlohy SGR-geofyzika. Manuskript—archív GP Spišská Nová Ves, 28.  
3. Pri článku viac ako dvoch autorov sa v texte cituje iba prvý autor s dodatkom et al., ale v zozname literatúry sa uvádzajú všetci.  
4. Ak sa v článku (knihe) cituje názov, údaje a pod. iného autora, ktorý nie je spoluautorom publikácie, potom sa v texte cituje vo forme (Gerda in Kubka, 1975), ale v zozname literatúry sa uvádza iba Kubka, J., 1975.