

MANGANEM BOHATÉ POVLAKY NA STĚNÁCH CÍSAŘSKÉ JESKYNĚ (MORAVSKÝ KRAS)

The manganese-rich coatings on the walls of the Císařská Cave (Moravian Karst)

¹Jiří Zimák, ²Jiří Faimon, ²Jindřich Štelcl

¹Katedra geologie PřF UP, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, e-mail: zimak@prfnw.upol.cz

²Katedra mineralogie, petrologie a geochemie PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

(24-23 Protivanov)

Key words: Eh-pH diagram, limestone, dissolution, precipitation, manganese oxy-hydroxide

Abstract: The dark coatings and crusts on the walls of the Císařská cave (the Moravian Karst) were studied. Some of them contain the increased amounts of manganese, up to 7 wt. % of MnO. Based on SEM and EDXR analyses, phases with 27 to 50 wt. % of MnO were identified. By X-ray diffraction, however, any regular Mn-minerals were not found. The cave fresh water ($t = 8^{\circ}\text{C}$, $Eh = 0.474\text{V}$, $\text{pH} = 7.02$, $a_{\text{Mn}^{2+}} = 0.045$ ppm Mn) was unsaturated to Mn-minerals. Some of the dripping waters ($t = 8^{\circ}\text{C}$, $Eh \sim 0.478$ to 0.514V , $\text{pH} \sim 7.9$ to 8.05 , $a_{\text{Mn}^{2+}} \sim 0.001$ to 0.009 ppm Mn) approached the equilibrium with pyrolusite and manganite. The sources of manganese and the mechanisms of transport are discussed.

V exokrasu i endokrasu vyvinutém v karbonátových horninách se často vyskytují nápadně tmavé povlaky, krusty, zemité výplně dutin, příp. i lokální akumulace jiné povahy. Na jejich složení se mohou podstatnou měrou podílet oxidy a hydroxidy Mn, často s velmi nízkým stupněm krystalinity. Tyto lokálně zvýšené koncentrace Mn mají různou genezi. Některé svým vznikem odpovídají typickým „hardgrounds“, jiné jsou přibližně skalním lakům. Některými autory (např. Příbyl - Ložek et al. 1992) jsou popisovány manganem bohaté zóny v jeskynních hlínách v blízkosti stěn. Podle těchto autorů se zde Mn^{2+} přinášeny krasovými vodami může oxidovat, hydrolyzovat a ukládat ve formě oxidů, resp. oxy-hydroxidů. Oxidy Mn bývají přítomny i v sintrech hydrotermálního původu. S hydrotermálními procesy je spojován vznik Mn-Fe krust na stěnách krasových dutin na některých lokalitách v Českém krasu (např. Zeman - Suchý - Melka 1997, Suchý - Zeman 1999). Tyto krusty jsou kromě Mn a Fe nabožaceny řadou dalších prvků (Ba, Sr, Cu, Co, Ni, Ti, B, Zn) v relativně vysokých koncentracích (např. až 550 ppm Ba), které jsou dle citovaných autorů důležitým příznakem hydroter-

málního původu jimi studovaných krust. I když nelze pochybovat o významu hydrotermálních procesů při vzniku těchto Mn-Fe krust, je nutno připomenout, že zvýšené koncentrace většiny uvedených prvků jsou charakteristické i pro manganové povlaky a krusty vznikající při exogenních pochodech.

V některých částech Císařské jeskyně jsou na vápencových stěnách nápadně tmavé až skoro černé povlaky a krusty. Většinou mají zemité charakter, jen místy jsou slabě solidifikované. Jejich mocnost je velmi variabilní - od několika desetin mm až po 1 cm. Na příčném řezu některými mocnějšími partiemi lze pozorovat páskovanou texturu. Střídají se zde tmavší laminy - v nichž lze předpokládat vyšší obsahy Mn-fáze - se světlejšími laminami obsahujícími vysoký podíl karbonátu.

Klíčový význam pro transport Mn v jeskynním prostředí mají krasové vody. Mn může být transportován na místo uložení buď horizontálně (tekoucí podzemní voda s volnou hladinou) nebo vertikálně (prosakovající vody). K rozlišení typu krasových vod budeme v dalším textu používat pro krasové podzemní vody s volnou hladinou

vzorek	XO %	X %	0,X %	0,0X %	< 0,0X %	?
1	Fe	Si, Mn, Mg	Al, Ca	Ti	Cu	
2	Fe		Si, Mg, Al, Ca	Mn, Ti	Cu	
3	Fe	Si, Mn, Mg, Al	Ti, Ca		Cu, Ni	
4	Si, Mg, Fe, Al	Mn, Na, Ti, Ca	K, Cr, Ba	Cu, Ni, V, Z	Co	P, B
5	Si, Mg, Fe, Al	Mn, Na, Ti, Ca	K, Cr, Ba	Cu, Ni, V, Z	Co	P
6	Si	Mn, Mg, Fe, Al, Ca		Ti	Cu	
7	Si	Al	Mn, Mg, Fe, Ca	Ti	Cu	

Tab. 1 - Výsledky semikvantitativní analýzy OES.

Tab. 1 - The results of semi-quantitative analyze OES.

vz.č.	1	1	3	3	4	4	6
SiO ₂	3,10	3,48	12,47	13,05	0,62	7,63	2,80
TiO ₂	-	-	-	-	-	1,58	-
Al ₂ O ₃	1,39	1,42	6,10	6,17	0,36	4,28	1,71
MnO	49,69	49,52	37,50	27,28	37,13	32,93	44,40
CaO	7,82	7,46	4,75	4,97	7,39	6,94	9,39
FeO	6,84	7,22	3,92	6,47	10,10	9,58	5,20
MgO	0,41	0,30	0,79	0,55	0,63	0,77	-
BaO	1,56	1,45	0,99	0,69	0,34	-	0,28
K ₂ O	0,10	0,07	0,63	0,62	-	0,52	0,12
P ₂ O ₅	0,58	0,46	0,28	0,51	1,72	1,39	1,10
SO ₃	-	-	-	-	0,39	0,43	-
suma	71,49	71,38	67,43	60,31	58,68	66,05	65,00

Tab. 2 - Výsledky analýz elektronovou mikrosondou: složení manganem bohatých partií z černých povlaků a krust (hmot. %).

Tab. 2 - The results of electron microprobe analyses: The composition of the manganese-rich parts of black coatings and crusts (wt. %).

označení „tekoucí vody“ (dále jen TV), zatímco pro vody prosakující z nadloží termín „skapové vody“ (dále jen SV).

Vzorky tmavých povlaků a krust byly odebrány na sedmi místech v prostoru jeskyně. Zvýšená koncentrace Mn byla potvrzena u 5 vzorků semikvantitativní analýzou

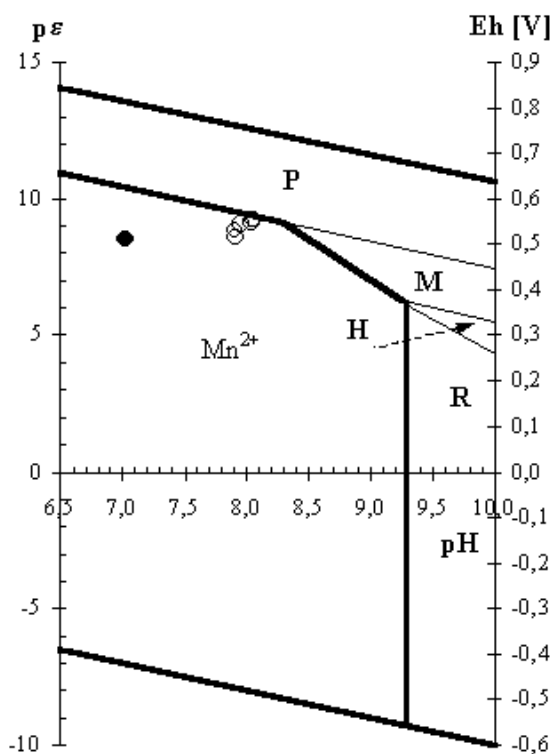
OES (Q24, Zeiss Jenna, oblouk 10 A, štěrbinová 0,003 mm, deska WU-3). Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Po dvojitupňovém loužení čtyř vzorků horkou HCl byl ve výluhu stanoven Mn (AAS 1, Zeiss Jenna, acetylénevzduch, $\lambda = 279,5$ nm). Po přepočtu na tuhou fázi činily nalezené koncentrace 0,42 – 0,73 – 2,62 a 7,06 hmot. % MnO.

Část vzorků byla zpevněna polyesterem a studována na elektronové mikrosondě. Pod skenovacím elektronovým mikroskopem (CamScan 4-DV) byla v partiích bohatých na mangan pozorována značná nehomogenita. V relativně homogenních místech byly provedeny bodové EDX-analýzy (spektrální analyzátor Link AN 10 000, urychlovací napětí 20 kV, korekce programem ZAF-4, analytik V. Vávra, PŘF MU Brno). Výsledky jsou uvedeny v tab. 2. Koncentrace MnO se pohybují od 27 % do téměř 50 %. Za zmínku stojí vysoké obsahy barya a fosforu. Ve dvou analyzovaných bodech byla nalezena síra. Provedené analýzy neumožnily bližší identifikaci jednotlivých Mn-fází. Mimo partie s vysokými obsahy Mn byla bezpečně prokázána přítomnost CaCO₃, SiO₂, Ca-fosfátu (apatitu?), barytu a také chalkopyritu. I když zjištění dvou posledních minerálů je určitým překvapením, lze předpokládat, že oba mají původ v hydrotermální mineralizaci. Hydrotermální žíly o mocnosti až 40-50 cm, tvořené zpravidla hrubě krystalickým kalcitem, jsou v Císařské jeskyni poměrně častým jevem.

RTG-difrakční analýzou (StadyP, I_{Cu}) se ve vzorcích nepodařilo identifikovat žádné Mn-minerály. Je pravděpodobné, že mangan je vázán na fáze s velmi nízkou krystalinitou. Pro úplnost je nutno podotknout, že podíl Mn-fází byl ve studovaných vzorcích relativně nízký (max. 20-30 obj.%) a také vlnová délka použitého Cu-záření pro analýzu minerálů s vyšším obsahem Mn a Fe není vhodná.

Za primární zdroj manganu lze považovat s největší pravděpodobností devonské vápence v prostoru Císařské jeskyně, a to i přes nízké koncentrace Mn v jejich karboná-



Obr. 1 - pε - pH diagram manganu ($a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-7}$, $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2}$, $t = 8^\circ\text{C}$, termodynamická data Robie et al. 1979). P – pyroluzit, M – manganit, H – hausmannit, R – rodochrozit. Plný bod odpovídá TV, prázdné kroužky SV.

Fig. 1 - The pε - pH diagram of manganese ($a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-7}$, $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2}$, $t = 8^\circ\text{C}$, thermodynamical data data Robie et al. 1979). P – pyrolusite, M – manganite, H – hausmannite, R – rodochrosite. The full circle denotes “flowing ground water” and empty circles denote “dripping water”.

tové složce (zpravidla 0,01 hmot.% MnO, někdy až 0,04 hmot.% MnO, stanoveno AAS1, Zeiss Jena, $l = 279,5$ nm). Významným zdrojem Mn zde mohou být i výše zmíněné kalcitové žíly (ve dvou vzorcích kalcitu bylo stanoveno 0,06 a 0,12 hmot. % MnO). Přes nízké koncentrace manganu ve **SV** (viz níže), mohou být jedním z jeho dalších možných zdrojů v Mn-povlacích a krustách také zvětraliny a půdy nad Císařskou jeskyní.

V souvislosti s úvahami o mechanismu transportu Mn byly studovány také příslušné krasové vody. Jednorázově byly odebrány vzorky **TV** a **SV** z Nagelova dómu. Přímo v prostorách jeskyně ($t \sim 8^\circ\text{C}$) byl změřen redox potenciál (Pt-elektroda proti SKE, HANNA instruments). Hodnoty Eh se pohybovaly od 0,478 do 0,514 V u **SV**, resp. 0,474 V u **TV** (Eh je přepočten ke standardní vodíkové elektrodě). Hodnoty pH naměřené u **SV** (kombinovaná elektroda Theta 90, pH-metr HANNA instruments) byly v rozsahu od 7,90 po 8,05. U **TV** činilo $\text{pH} = 7,02$. Po okyselení (konc. HCl) byly vody dopraveny do laboratoře a analyzovány metodou ICP-OES (Unicam PU 7000, $l = 257,61$ nm). Nalezené koncentrace Mn ve vzorcích **SV** byly velmi nízké: 0,001 - 0,003 - 0,008 - 0,008 - 0,009 ppm. O něco koncentrovanější byly **TV**: 0,045 ppm Mn.

Parametry studovaných vod byly vyneseny do pe-pH diagramu (obr. 1). Vzorek **TV** (plný bod) spadá do stabilitního pole rozpuštěného Mn^{2+} a představuje nenasycený roztok. Z takové vody se nemůže srážet žádná Mn-fáze - naopak: Mn-fáze ve styku s **TV** se budou rozpouštět.

U vzorků **SV** - především díky vyššímu pH - je situace diametrálně odlišná: experimentální body se blíží rovnováze s oxidy manganu (pyroluzit, manganit). Nasycení vod Mn mohlo být dosaženo buď (1) rozpouštěním okolních vápenců a minerálních fází v nadloží (půdách), nebo (2) srážením Mn-fází z původně přesycených vod, „zkonzentrovaných“ za odlišných pH - Eh podmínek, např. v půdách. Právě tento fakt naznačuje potenciální význam skapových vod při vzniku Mn-povlaků na stěnách.

Z potenciálních zdrojů Mn v povlacích nemohou být zcela vyloučeny ani **TV**. Tento závěr podporují jak zvýšené koncentrace Mn^{2+} v tekoucí vodě, tak stopy (tmavé pásy) v místech nad stávající úrovní hladiny i nad stopami epizodně se měnící hladiny při zvýšených vodních stavech. Samotné Eh - pH parametry **TV** - především relativně nízké pH - nedovolují přímou oxidaci manganu a jeho srážení (viz diagram na obr. 1). To dobře dokumentují i zcela „čisté“ plochy vápenců, které jsou a nebo po určitou dobu byly v přímém kontaktu s **TV**. V tenkém vodním filmu, ulpívajícím na stěnách po opadnutí hladiny, ve styku s atmosférou, se však mohou Eh - pH parametry rychle měnit ve směru nárůstu pH i Eh. Bohužel, jakékoliv praktické vzorkování „vodního filmu“ ze stěn je nemožné. Tuto hypotézu snad bude možné ověřit spíše simulovaným experimentem, buď přímo v jeskyni nebo v laboratoři. Jak naznačuje tato zpráva, procesy vedoucí ke vzniku Mn-povlaků a krust v krasových systémech nejsou dosud zcela objasněny a jejich komplexní studium bude i nadále pokračovat.

Literatura:

- Příbýl, J. - Ložek, V. et al. (1992): *Základy karsologie a speleologie*. Academia. Praha.
- Suchý, V. - Zeman, A. (1999): Hydrotermální původ jeskyní v Českém krasu: nové paradigma. - *Čas. Mor. muz., Sci. geol.*, 84, 97-119. Brno.
- Zeman, A. - Suchý, V. - Melka, K. (1997): Složení a původ černých kůr na stěnách krasových dutin ve Velkolomu Čertovy schody u Koněprus. - *Zpr. geol. výzk. v r. 1996*, 138-140. Praha.
- Robie, R. A. - Hemingway, B. S. - Fisher, J. R. (1979): Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298,15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Surv. Bul.*, 1452, 1-189. Washington.