

MALACHITOVÉ SPELEOTÉMY VE ZBRAŠOVSKÝCH ARAGONITOVÝCH JESKYNÍCH, HRANICKÝ KRAS

MALACHITE SPELEOTHEMS IN THE ZBRAŠOV ARAGONITE CAVES, HRANICE KARST

MILAN GERŠL, DALIBOR MATÝSEK & EVA GERŠLOVÁ

Abstract

Geršl, M., Matýsek, D., Geršlová, E. (2013): Malachitové speleotémy ve Zbrašovských aragonitových jeskyních, Hranický kras. – *Acta Musei Moraviae*, 98, 1, 59-64.

Malachite speleothems in the Zbrašov aragonite caves, Hranice Karst

This study investigated composition of the speleothems in the Zbrašov aragonite caves that are part of the Hranice Karst. Hranice Karst is located SE from Olomouc city and is built in Paleozoic limestones (Givetian to Viséan). Two samples: one archival sample of malachite from depository and freshly sampled green speleothem from Jurik's Dome were examined with XRD and electron microscope. In the archival sample malachite content is very low. Its genesis is explained as a secondary enrichment from surface. According to our measurements, malachite, chalcocopyrite and pyrite are dominant minerals in the speleothem from Jurik's Dome. Malachite origin is explained as a result of chalcocopyrite alteration in the water environment enriched with carbon dioxide.

Key words: malachite, aragonite, speleothem, cave, Zbrašov, Hranice Karst, Moravia, Czech Republic.

Milan Geršl, Dalibor Matýsek, Institute of Clean Technologies for Mining and Utilization of Raw Materials for Energy Use, VŠB – Technická univerzita, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, e-mail: milan.gersl@vsb.cz

Eva Geršlová – Department of Geological Sciences, Faculty of science, Masaryk university, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Úvod a geologická situace

Hranický kras byl pojmenován podle blízkého města Hranice. Kras se nachází přibližně 40 km vjv. od Olomouce, na území mezi obcemi Hranice, Teplice nad Bečvou a Černotín. Karbonátové horniny zde vycházejí na povrch ve tvaru trojúhelníku o délce 5,5 km a šířce 4 km protaženého od jz. směrem k severovýchodu. Krasové útvary jsou formovány v devonských a spodnokarbonských vápencích náležejících macoškému a lišeňskému souvrství (givet až spodní visé) (DVOŘÁK, FRIÁKOVÁ 1978, HLADIL *et al.* 2006). Tyto horniny byly postupně překryty vápencovými brekciemi, horninami moravického a hradecko-kyjovického souvrství reprezentovanými drobnými a slepenci (DVOŘÁK *et al.* 1981). Na celý tento komplex, který je součástí moravskoslezského paleozoika, byly v místech Hranického krasu od východu a jihozápadu nasunuty křídové a paleogenní formace vnějšího karpatského flyše. Na severozápadě je komplex vápenců omezen prolomem Moravské brány mezi Maleníkem a Oderskými vrchy. Na jihu až jihovýchodě je překryt spodnokarbonskými drobnými, slepenci a břidlicemi, tzv. kulmem (KUMPERA 1983). Na jihovýchodě se vápencová kra noří pod žďánický příkrov Západních

Karpat. Paleozoické horniny byly v miocénu překryty sedimenty spodního karpátu a vápnitými jíly a písky spodního badenu. Těmito marinními klastickými sedimenty byly také vyplněny v té době již existující krásové deprese i jeskyně (DVOŘÁK 1957).

Vápence byly podrobně ložiskově i regionálně zkoumány, především v jejich severní výchozové části, shrnutí provedl DVOŘÁK (1991). V poslední době jsou zkoumány vápence především z pohledu strukturního, stratigraficko-faciálního i paleokrásového (BÁBEK - NOVOTNÝ 1999, DVOŘÁK 2004 a HLADIL *et al.* 2006). S otevřením hlubokých struktur byly umožněny také výstupy fluid ze zemského pláště k povrchu (KODYM 1960, PANOS 1964). Oxid uhličitý dodnes migruje po hlubokých zlomech až na povrch a rozpouští se do infiltrovaných vod (MEYBERG, RINNE 1995) a vytváří tzv. plynová jezera v podzemních dutinách.

Zbrašovské aragonitové jeskyně

Zbrašovské aragonitové jeskyně jsou největším dnes známým jeskynním systémem Hranického krasu. Nalézají se na levém břehu řeky Bečvy v areálu lázní Teplice nad Bečvou. Jeskynní systém je přehlídkou speleologicky unikátních speleotém i minerálů, a to zásluhou převažující hydrotermální geneze, probíhající za vyšších teplot a koncentrací oxidu uhličitého.

Jedná se zejména o raftové (dříve gejzírové) stalagmity (GERŠL, TRAVĚNEC 2002) a páskované sintry, tzv. koblihy. Oba tyto druhy speleotém mají shodné chemické složení a vznikaly současně za stejných výchozích podmínek. Mineralogicky jsou uvedené druhy složeny pouze z kalcitu. Jejich barevnost je způsobena nepatrnými příměsí železa a manganu.

V Jurikově dómu, na skalním štítu pojmenovaném Opona se vyskytují jehlicovité agregáty o velikosti až 8 cm. Na jejich konci KAŠPAR (1945) zjistil mléčně bílé tvarohovité povlaky, které následně popsal jako nový minerál - ondřejit. Tento „minerál“ však není homogenní minerální fází a byl později určen jako směs magnezitu a huntitu (PADĚRA, POVONDRA 1964). Klasické speleotémy v podobě krápníků se v tomto jeskynním systému vyskytují velmi ojediněle, např. v prostorách u Vodopádu a v Komínu geologů.

Až do této chvíle unikaly větší pozornosti mineralogů nápadně zelené stalaktity v Zasedací síni. Přestože se nacházejí ihned na první zastávce návštěvní trasy, nebyly dosud blíže popsány a analyzovány.

Malachitové speleotémy

Malachitové speleotémy v podobě stalaktitů o délce jednotek centimetrů se nacházejí na stropní hraně v Zasedací síni - ZS (Obr. 1). Strmá chodba spojující jeskyně s povrchem byla v této části jeskynního systému objevena v r. 1914. Od této doby musí být tedy znám i výskyt zdejších zelených stalaktitů. Názor o přítomnosti malachitu začal od roku 1998 prosazovat autor tohoto článku. V roce 1999 bylo také provedeno několik analýz za použití práškové rentgenové difrakce, které přítomnost malachitu potvrdily. Při diskuzích mezi kolegy se však začaly objevovat názory, že malachit nemusí být přirozený. Kolegy byl předkládán možný původ potřebné mědi v zapomenutých kabelech elektrického vedení. Protože v té době nebyla otázka jednoznačně vyřešena, bylo upuštěno od publikace analýz.

Posun do celého případu vnáší objev zelených povlaků na lokalitě Rovný strop v Jurikově dómu - JD (Obr. 2). Zde se povlaky zeleného minerálu nacházejí ve výšce cca 38 m nad počvou běžně přístupného jeskynního prostoru. Lokalita byla poprvé dosažena za použití spelealpinistických technik v roce 1993 speleology J. Šimečkem, J. Kratochvílou a J. Zapletalem.

Pro potřeby moderního posouzení diskutovaných výskytů byly provedeny nové odběry vzorku zelených speleotém ze Zasedací jeskyně (vzorek ZS č.120165) a z Jurikova dómu



Obr. 1. Malachitové speleotémy v Zasedací síni. Foto M. Geršl.

Fig. 1. Malachite speleothems in „Zasedací síň“ locality. Photo M. Geršl.



Obr. 2. Alterovaná rudní výplň hydrotermální žily s malachitem v Jurikově dómu. Foto M. Geršl.

Fig. 2. Altered ore-bearing hydrothermal vein with malachite („Jurikův dóm“ locality), Photo M. Geršl.

- Rovného stropu (JD č.120182). Oba vzorky byly analyzovány rentgenovou práškovou diffrakcí (XRD) a elektronovou mikroskopií s elektronovou mikrosondou (BSED, SEM).

Použité metody

Rentgenová prášková difrakce - základní semikvantitativní fázové analýzy byla provedeny metodou rentgenové práškové difrakce (XRD) na difraktometru Bruker D8 Advance, záření $\text{CoK}_{\alpha}/\text{Fe}$, 40 kV/40 mA, úhlový interval 2–80° 2 θ , krok 0.014° 2 θ , 0,75 sec., s pozičně citlivým detektorem Lynxeye (VŠB-TUO ICT Ostrava). Pro analýzu byly použity homogenizované práškové preparáty vzorků. Semikvantitativní fázová analýza byla provedena pomocí Rietveldovy metody (BISH, POST 1989) za použití programu Topas verze 4.2.

Elektronová mikroskopie - Mikroskopické snímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu FEI Quanta 650 FEG (VŠB-TUO ICT Ostrava), vybaveného vlnově a energiově disperzním detektorem a detektory EBSD a CL. Mikroskopické snímky byly pořízeny detektorem zpětně odražených elektronů (BSED). Vzorky minerálů nebyly upravovány klasickými metodami, před pozorováním byly pouze čištěny plazmováním. Preparáty byly snímány při urychlovacím napětí 15 kV, elektronovým paprskem o průměru 6 μm a při tlaku v komoře 60 Pa.

Analýzy a jejich výsledky

Pro účely chemické a mineralogické analýzy byly odebrány vzorky z obou dnes známých lokalit, a to 1. Zbrašovské aragonitové jeskyně - Zasedací síň (ZS), 2. Zbrašovské aragonitové jeskyně - Jurikův dóm, Velký komín (JD).

Vzorek Zasedací síň - ZS:

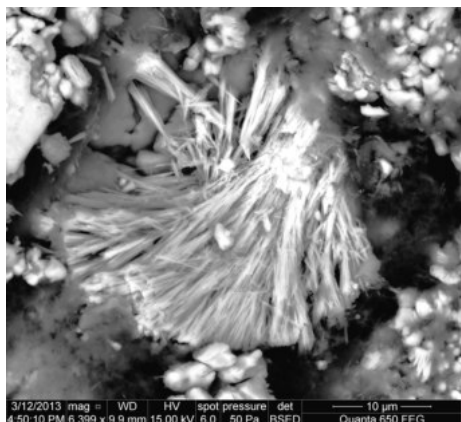
kalcit	98,4	($\pm 3,40$)	%
malachit	1,41	($\pm 0,31$)	%
křemen	0,2	($\pm 3,4$)	%

Zpřesněné mřížkové parametry malachitu v prostorové grupě $P2_1/a$ (No. 14) $a_0 = 9.583(2)$, $b_0 = 12,075(3)$, $c_0 = 3,2176(1)$ Å, $\beta = 98.622(1)^\circ$ jsou ve shodě s literárními údaji pro minerální druh (SUESS 1967). Přítomnost azuritu nebo jiného sekundárního Cu-minerálu nebyla pozorována.

Vzorek Jurikův dóm - JD:

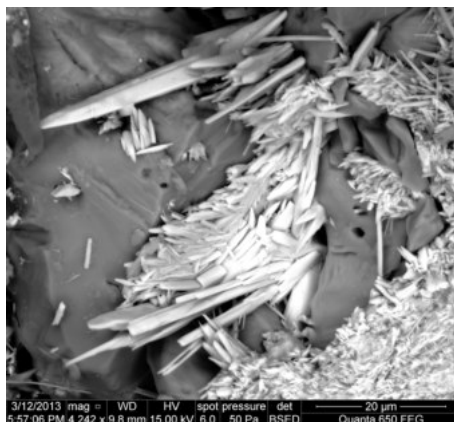
Malachit	53,76	%
Křemen	20,01	%
Kalcit	1,83	%
Goethit	21,91	%
Pyrit	1,29	%
Chalkopyrit	1,19	%

Zpřesněné mřížkové parametry malachitu v prostorové grupě $P2_1/a$ (No. 14) $a_0 = 9.4956482(2)$, $b_0 = 11.9379582(3)$, $c_0 = 3.2467291(1)$ Å, $\beta = 98.67058(1)^\circ$ jsou ve shodě s literárními údaji pro minerální druh (SUSSE 1967). Přítomnost azuritu nebo jiného sekundárního Cu-minerálu nebyla pozorována. Byla ale zjištěna přítomnost sulfidů (chalkopyrit, pyrit).



Obr. 3. Jehlice malachitu ze Zasedací síně, Elektronová mikroskopie, BSE. Foto M. Geršl.

Fig. 3. Needles of malachite from „Zasedací síň“ locality; BSE image, Photo M. Geršl.



Obr. 4. Novotvořený malachit z Jurikova dómu, Elektronová mikroskopie, BSE, 15 kV. Foto: M. Geršl.

Fig. 4. Newly-formed malachite from „Jurikův dóm“ locality, BSE image, Photo M. Geršl.

Diskuse

Malachitové speleotémy v podobě povlaku a drobných stalaktitů vyskytující se v Zasedací síni (vzorek ZS) Zbrašovských aragonitových jeskyních jsou známy pravděpodobně od doby objevu jeskyní (tato část v roce 1913 nebo 1914). Přesto se při pohledu na zelené speleotémy v podobě stalaktitů na výskyt malachitu vždy jen usuzovalo. V literatuře ani v archivu ZAJ není dohledatelná nálezová zpráva, popis ani analýza. Mezi odborníky se občas objevily nepublikované názory uvažující původ malachitu v této části jeskyně jako sekundární produkt historické instalace měděných vodičů pro osvětlení jeskyně. První rtg-difrakční analýza provedena v roce 1999 ukázovala na přítomnost malachitu (M. Geršl, nepublikovaná zpráva). Přestože při detailním ohledání terénu nebyly nalezeny zbytky kabelu, ani stopy po instalaci, nebyla tato zpráva nikde publikována.

Posun v celém případě přinesl objev zelených speleotém na lokalitě Rovný strop v Jurikově dómu. Zde se povlaky zeleného minerálu nacházejí ve výšce cca 38 m nad povrchovou běžně přístupnou jeskynní systém. Zdejší výskyt je prokazatelně přirozený.

Malachit v Zasedací síni tvoří pouze stopové množství v kalcitových speleotémách. Jedná se tedy o jeho druhotnou depozici. Jeho genetickou oblast je nutné hledat směrem k povrchu, z této oblasti byly zdrojové prvky minerál transportovány a v příhodných podmínkách byla umožněna krystalizace společně s kalcitem. Křemen lze považovat za rezidua krasovatěním rozpuštěných vápenců. Naopak v Jurikově dómu je v zelených speleotémách malachit podstatnou součástí. Společně s ním se vyskytují stopy primárních minerálů jako jsou chalkopyrit a pyrit, které umožnily vznik malachitu. Materiál má charakter sekundárně alterované rudní výplně.

Po opětovném ohledání a fotodokumentaci je prokázáno, že se nejedná o minerály přítomné v souvislosti s antropogenní činností.

Malachit byl nalezen a identifikován na dvou lokalitách ve Zbrašovských aragonitových jeskyních. Malachit popisuje KRŮTA (1966) jako povlaky společně s azuritem na povrchové lokalitě Černotín. V hranickém lomu skalka nalezl malachit GADAS a HRAZDIL (2000). Existují další nepublikované zprávy o nálezích v nedalekých lomech na vápenec Skalka v Hranicích, Černotín v Černotíně a v zaniklém lomu Na kučách (Stáhalík, Geršl). Výskyt malachitu v této oblasti lze vysvětlit jako rozklad chalkopyritu relativně běžně se vyskytujícím v okolních vápencích i v hydrotermálních žilách vápenců za přítomnosti vody a oxidu uhličitého.

Poděkování

Článek byl podpořen v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0082, podporovaného Operačním programem Výzkum a vývoj pro Inovace, financovaného ze strukturálních fondů EU a ze státního rozpočtu ČR. ED2.1.00/03.0082.

LITERATURA

- BÁBEK, O., NOVOTNÝ, R., 1999: The Hněvotín Limestone Neostratotype Locality Revisited: A Conodont Biostratigraphy and Carbonate Microfacies Approach, Moravia, Czech Republic. – *Acta Univ. Pal. Olom., Fac. Rer. Natural., Geologica*, 36, 63–68.
- BISH, D. L., POST, J. E., (Eds.), 1989: Modern Powder Diffraction. – *Reviews in Mineralogy*, Vol. 20, 369 p. Mineralogical Society of America.
- DVOŘÁK, J. 1991: Geology of the carbonate evolution of the Devonian and the Lower Carboniferous near Grygov, Přerov, Sobišky and Hranice (Northern Moravia). – *Scripta, Geology*, 21, 37–62. Brno.
- DVOŘÁK, J., 1957: Příbojový reliéf tortonského moře v oblasti hranického devonu. – *Čas. Mineral. Geol.*, 2, 2, 120–127. Praha.
- DVOŘÁK, J., FRIÁKOVÁ, O., 1978: Stratigrafie paleozoika v okolí Hranic na Moravě. – *Ústř. Úst. Geol. Výzkumné práce ÚÚG*, 18, 50 p. Praha.
- DVOŘÁK, J., FRIÁKOVÁ, O., GALLE, A., KALVODA, J., MAŠTERA, L., OTAVA, J., PRICHYSTAL, A., SKOČEK, V., 1981: Paleozoikum ve vrtu Opatovice 1 na Hranicku (sv. Morava). – *Čas. Slez. Muz. Opava*, (A), 30, 211–229. Opava.
- GADAS, P., HRAZDIL, V., 2000: Mineralogické nálezy v okolí Hranic na Moravě. – *Minerál*, VIII, 5, 374–378.
- GERŠL, M., TRAVĚNEC, F., 2002: Gejzírové stalagmity v Hranickém krasu – nová teorie geneze. – *Speleofórum* 2002, 67–69. Česká speleologická společnost. Praha.
- HLADIL, J., GERŠL, M., STRNAD, L., FRANA, J., LANGROVA, A., SPISIAK, J., 2006: Stratigraphic variation of complex impurities in platform limestones and possible significance of atmospheric dust: a study with emphasis on gamma-ray spectrometry and magnetic susceptibility outcrop logging (Eifelian-Frasnian, Moravia, Czech Republic). – *International Journal of Earth Sciences*, 95, 4, 703–723.
- KAŠPAR, J., 1944–1945: Ondřejit, nový nerost. – *Věda přírodní*, 23, 132–137. Praha.
- KODYM, O., 1960: O genesi Hranického krasu. – *Čas. Mineral. Geol.* 5, 3, 262–264. Praha.
- KRUŤA, T., 1966: Moravské nerosty a jejich literatura. – Moravské museum, Brno, 380 p.
- KUMPERA, O. 1983: Geologie spodního karbonu jesenického bloku. – Knihovna ÚÚG Praha.
- MEYBERG, M., RINNE, B., 1995: Messung des ³He/⁴He-Isotopenverhältnisses im Hranicka Propast (Tschechische Republik). – *Die Höhle. Zeitschrift für Karst- und Höhlenkunde*, 46, 1, 5–8. Wien.
- PADĚRA, K., POVONDRA, P., 1964: Das Vorkommen des Huntits und Magnesits aus den Grotten Zbrašov bei Teplice nad Bečvou. – *Acta. Univ. Carol., Geol.* 1, 15–24.
- PANOŠ, V., 1964: Der Urkarst im Ostflügel der Böhmisches Masse. – *Z. Geomorphol.*, N. F., 8, 2, 105–162.
- SUSSE, P., 1967: Verfeinerung der Kristallstruktur des Malachites, Cu₂(OH)₂CO₃, *Acta Crystallographica*, 22, 146–151.