

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Obor SOČ: 5. Geologie a geografie

Kryogenní jeskynní karbonáty

Cryogenic cave carbonates

Autor:	Tomáš Pfohl
Škola:	Gymnázium a SOŠPg Jeronýmova 425/27 460 07 Liberec 7
Kraj:	Liberecký kraj
Konzultant:	Mgr. Michal Filippi, Ph.D.

Liberec/Praha 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v seznamu vloženém v práci SOČ.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V dne

podpis:

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval svému lektorovi za uvedení do problematiky CCC a odbornou korekci mé ročníkové práce, konkrétně za poskytnutí cenných rad při psaní teoretické části a usměrnění při tvorbě diskuze a závěru. Též bych rád poděkoval za doprovodné fotografie k teoretické části, které byly pořízeny mým lektorem při speleologických výpravách.

Poděkování patří také RNDr. Romanu Skálovi, Ph.D., za provedení a interpretaci srovnání difraktogramů a výpočet mřížkových parametrů u měřených vzorků.

Děkuji též RNDr. Aleně Havlíkové za finální korekci tohoto dokumentu za účelem obhajoby ročníkové práce na Gymnáziu a SOŠPg Jeronýmova.

ANOTACE

Tato práce se zabývá studiem doposud málo prozkoumaného fenoménu – kryogenních jeskynních karbonátů. Vznik a výskyt kryogenního karbonátu je téměř výlučně spojen s hloubkovým promrzáním země, které je typické pro období glaciálů. Datací vzorků kryogenních karbonátů tedy můžeme určit průběh klimatu na daném území

Smyslem této práce je ověřit možný dvougenerační charakter kryogenních karbonátů. Vzorky nalezené na území ČR a SR byly podrobeny několika analýzám, konkrétně binokulárnímu pozorování a studiu v polarizovaném světle, dále skenovací elektronové mikroskopii zahrnující metodu BSE a SEI a nakonec rentgen-difrakční analýze. Výsledky těchto instrumentálních metod spolu vzájemně korelují v otázce možného dvougeneračního charakteru studovaných vzorků a přináší tak nový pohled na kryogenní karbonáty.

Doposud byly vzorky kryogenních karbonátů použité pro datování považovány za jednogenerační. Tento přístup mohl vést k zisku chybných dat a formulaci nepřesných závěrů. Zjištění, které přináší tato práce, může napomoci k selektivnějším analýzám jeskynních kryogenních karbonátů a tím následně k přesnějším interpretacím při posuzování klimatických výkyvů v období glaciálů.

Klíčová slova: geologie, mineralogie, kras, jeskyně, kryogenní karbonát, kalcit

ANOTATION

This thesis deals with relatively novel phenomenon - cryogenic cave carbonate. The origin and the occurrence of this carbonate are strictly connected with a deep-frost penetration, which is typical for glacial periods. Therefore dating of the cryogenic cave carbonate can bring us more detailed knowledge about climate progress during the last glacial period.

The goal of this thesis is to verify potential two-generation character of the cryogenic carbonate. The samples found in the Czech Republic and Slovakia were analyzed through several methods - binocular and polarized microscopy, scanning electron microscopy including BSE and SEI methods (back scattered and secondary electron imaging, respectively) and finally x-ray diffraction analysis. Data obtained by these methods correspond together in the question of potential two-generation character of the cryogenic carbonate and bring a new view on the formation of cryogenic cave carbonate.

The samples, commonly used in scientific papers for dating of cryogenic cave carbonate have been considered to be single-generation so far. This approach could cause getting incorrect data from analyses and formulation of an inaccurate conclusion. The findings achieved by this study may help to provide more selective analyses of cryogenic carbonates and thus more accurate interpretation of the paleoclimatic record.

Key words: geology, mineralogy, karst, cave, cryogenic cave carbonate, calcite

Obsah

ÚVOD	5
1.1 Jeskyně obecně	5
1.2 Původ vápencových jeskyní	6
1.3 Vznik a typy jeskynní výzdoby v karbonátových horninách	8
1.4 Cíle práce	9
KRYOGENNÍ JESKYNNÍ KARBONÁTY (CCC)	10
2.1 Vznik a výskyt CCC	10
2.2 Formy hrubě krystalických CCC	12
METODIKA	13
3.1 Původ vzorků	13
3.2 Práce s binokulárním mikroskopem	14
3.3 Práce s polarizačním mikroskopem	14
3.4 Skenovací elektronová mikroskopie	14
3.4.1 Zobrazení v sekundárních elektronech	15
3.4.2 Zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů	15
3.5 Rentgen-difrakční analýza	15
VÝSLEDKY	16
4.1 Charakteristika vzorků	16
4.2 RTG analýzy	18
4.3 Chemické složení	18
DISKUSE	19
5.1 Syntéza získaných dat	19
5.2 Zasazení do kontextu současného poznání fenoménu CCC	21
ZÁVĚR	22
ZDROJE	23
7.1 Použitá literatura	23
7.2 Odkazy	23
PŘÍLOHY	1
1. Dokumentace vzorků pomocí binokulární mikroskopie	1
2. Studium povrchu vzorků pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM)	6
3. Mikroskopické studium výbrusů v polarizovaném světle	9
4. Práškové rentgenové záznamy vybraných vzorků	14
4.1 Porovnání práškových rentgenových záznamů vybraných vzorků	14
5. Snímky vzorků z elektronového mikroskopu a místa mikroanalýz	15
6. Výsledky mikrochemických analýz z elektronové mikrosondy	19

ÚVOD

1.1 Jeskyně obecně 23

Jeskyně je jednoduše definovaná jako podzemní dutina průchodná pro člověka (Palmer, 2007). Pro některé lidi jsou jeskyně synonymem tmavých a nudných dutin kdesi ve skále. V některých případech tomu tak skutečně může být, pokud je však podzemní dutina v kontaktu s vodou a okolní hornina má patřičné složení, vzniká z této dutiny překrásný prostor vyzdobený rozličnými útvary. Takové jeskyně pak přitahují pozornost speleologů, vědců a v případě zpřístupnění i statisíců turistů (Obr. 1). Ke vzniku výzdoby dochází především v rámci krasových hornin, tj. hornin, které jsou více či méně rozpustné vodou. Takovými horninami jsou třeba halit (sůl kamenná), sádrovec, a v našich končinách především vápenec (či méně často dolomit). Sekundární krasové útvary bez ohledu na složení mají stejný původ - vznikly rozpuštěním přítomné horniny a opětovným vysrážením z roztoku v prostoru jeskyně. Zatímco halit a sádrovec jsou dobře rozpustné horniny a krasové útvary v nich vznikají relativně rychle pouhým výparem (v extrémních případech mohou stejně rychle zaniknout opětovným rozpuštěním), vápenec a dolomit jsou minerály mnohem méně rozpustné a tudíž proces vzniku jejich krasových jevů je mnohem delší a složitější.

Vedle klasických krasových jeskyní existují také jeskyně v nekrasových horninách, tzv. pseudokras. Tyto podzemní dutiny nevznikly primárně erozí činností vody, ale nejčastěji tektonickou činností, která zahrnuje svahové pohyby (výsledkem jsou puklinové a rozsedlinové jeskyně) nebo činností sopek (dochází k vytvoření lávových tunelů). Puklinové a rozsedlinové jeskyně vznikají obvykle v sedimentárních horninách typu pískovců a slínovců, nebo v pevných horninách jako je žula či rula. Lávové jeskyně vznikají v okolí sopek s vysokou produkcí lávové hmoty o nízké viskozitě, kdy při chladnutí tekoucí lávy vznikají dlouhé podzemní tunely.

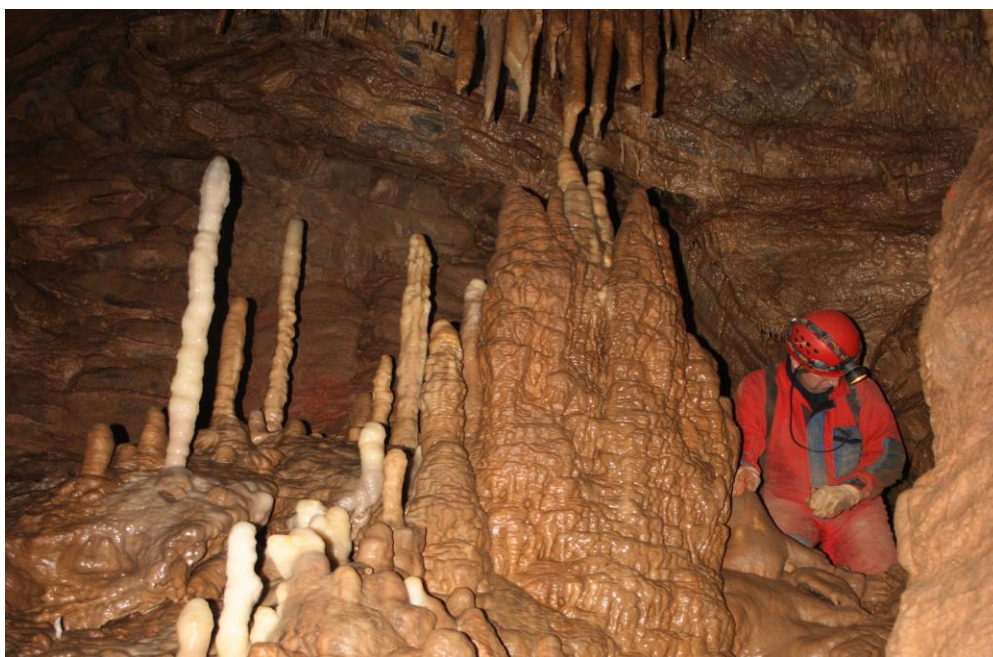


Obr. 1 – Ukázka překrásně vyzdobené podzemní dutiny (jeskyně) s mimořádně velkými krystaly sádrovce, jeskyně Naica, Mexiko. Fotografie: tým La Venta, zdroj internet. ⁽¹⁾

1.2 Původ vápencových jeskyní

Jeskyně ve vápencích, tedy s kalcitovou sekundární výzdobou (Obr. 2), jsou nejtypičtější a nejvíce rozšířené krasové jeskyně vůbec. Vápenec je v podstatě monominerální sedimentární hornina tvořená minerálem kalcitem, což je po chemické stránce uhličitán vápenatý (chemický vzorec CaCO_3). Není náhodou, že pevné schránky mnoha živočichů jsou tvořeny právě karbonátem - převážné množství vápence na zemi je totiž původní sediment uhličitánových schránek těchto často drobných živočichů. Tyto malé organismy osídlily teplá moře a po odumření vytvářely značnou masu usazenin na mořském dně. S přibývajícemi vrstvami schránek rostl tlak na spodní vrstvy sedimentu, až došlo ke zpevnění (tzv. diagenезi, která probíhala po dlouhé desítky až stovky milionů let). Po ústupu oceánu začal vápenec jako hornina podléhat různým horotvorným, tektonickým a následně erozním vlivům včetně krasovění - nejprve byla hornina porušena zlomy a díky výzdvihům a poklesům jednotlivých bloků hornin vznikla pohoří, někdy se značným převýšením. Následně se v oblastech se srážkami vyvinula síť vodních toků, které postupně pronikaly do zlomů a puklin, kde začaly rozpouštět horninu a umožnily tak krasovění, tj. tvorbu krasových jevů. V horských oblastech s velkým převýšením dominuje vertikální kras s četnými hlubokými propastmi a s relativně chudší krápníkovou výzdobou. Pro oblasti s mírnějším sklonem jsou typické sub-horizontální systémy, často s bohatou krápníkovou výzdobou ve starých patrech.

V rámci krasovění horniny rozlišujeme tzv. primární a sekundární projevy. Primární projevy spočívají v přímém erozním působení vody na horninu. Výsledkem jsou pak pro kras charakteristické geomorfologické formy jako škrapy (ostrohranné prohloubeniny ve formě hřbetů a žlábků, obvykle několik centimetrů, ale vzácně až několik metrů hluboké), kaňony (úzká údolí se strmými stěnami, vznikají postupnou erozí v místě vodního toku – obvykle na horních úsecích), závrtý (kruhové prohlubně dosahující několika metrů až stovek metrů, vzniklé obvykle jako důsledek propadů podzemních prostor na povrchu). Sekundární projevy krasovění vytvářejí útvary vznikající zpětným vysrážením rozpuštěné horniny. Známe je jako různé druhy sintrů, například v podobě krápníků (viz další kapitola).



Obr. 2 – Typická krasová výzdoba vápencových jeskyní, jeskyně Huttenbloserschacht, Německo. Fotografie: M. Filippi.

Vedle sintrů je zajímavým sekundárním projevem krasovnění také termální nebo hydrotermální kras. Na rozdíl od „běžných“ krasových jevů, které jsou utvářeny skapovou vodou ze stropu jeskyně (viz další kapitola), je hydrotermální jeskyně a její výzdoba podmíněna migrací teplých až horkých roztoků ze spodu (má vzestupný charakter). Původně jde o meteorické vody, které se díky hlubokým zlomům nebo jiným geologickým podmínkám dostanou do značných hloubek, kde se zahřejí a obohatí různými prvky/sloučeninami (typický je vysoký obsah H₂S). Za vhodných podmínek (tektonické tlaky, tíha nadloží, apod.) se tyto roztoky dostanou zpátky k povrchu, kde mohou korozivně působit na vápencový masiv. Dochází k termálnímu rozpouštění vápence za vzniku kyseliny sírové a uvolňování plynů, čímž vznikají termální jeskyně se specifickými tvary dutin i výzdobou. Formu vysrážených minerálů určuje především velikost a tvar jeskynního prostoru a složení zahřátých vod. Typickým projevem hydrotermálního krasovnění jsou nepravidelné oválné dutiny, koroze vápence, krystalované formy jeskynních minerálů, z nichž typický je samozřejmě kalcit, ale i sádrovec, aragonit, vzácněji i baryt, celestin a další. Nejznámějšími příklady hydrotermálních jeskyní jsou jeskyně Lechuguilla v USA nebo jeskynní labyrinty pod Budapeští v Maďarsku (jeskyně Pál-völgy nebo József-hegyi).

Specifickým případem hydrotermálního krasu jsou útvary zformované teplými prameny na povrchu země. Vyloučení minerálu probíhá obdobně jako v jeskyni, tj. ve volném prostoru se sníží tlak a dojde k vyloučení CO₂ a následně kalcitu. Krasovnění tohoto druhu může vytvořit rozsáhlé plochy bílých travertinových skal. Krásným příkladem jsou travertinové terasy Pamukkale ve vnitrozemí Turecka.

Tabulka 1. – Některá nejvýznamnější světových jeskyní, zdroj internet.

<i>Jeskynní prostor</i>	<i>Stát</i>	<i>Hornina/ minerál</i>	<i>Specifikum</i>	<i>Rozměry</i>
Mamutí jeskyně	USA	Vápenec	Nejdelší jeskyně světa	630 km ⁽²⁾
Kubera Voronija	Ukrajina	Vápenec	Nejhlubší jeskyně světa	2191 m ⁽³⁾
Optimistická jeskyně	Ukrajina	Sádrovec	2. Nejdelší jeskyně	230 km ⁽⁴⁾
Jeskyně Krystalové oči	Venezuela	Křemenný pískovec	Nejdelší křemencová jeskyně světa	3164 m ⁽⁵⁾
Naica (viz Obr. 1)	Mexiko	Sádrovec	Mimořádně velké a krásné krystaly	Max: délka – 12 m Šířka – 4 m Váha – 55 tun ⁽⁶⁾
Kazumura	Hawai	Čedič	Nejdelší lávová jeskyně	65 km ⁽⁷⁾
Jeskyně 3N	Írán	Halit	Nejdelší solná jeskyně světa	6.5 km ⁽⁸⁾
Hang son Doong	Vietnam	Vápenec	Největší jeskyně světa	Největší dom: Výška 200 m Šířka 150 m Délka 5 km ⁽⁹⁾
Jeskyně Mulu / Sarawak	Malajsie (Borneo)	Vápenec	Největší jeskynní dóm	Výška 70 m Šířka 400 m Délka 700 m ⁽¹⁰⁾

1.3 Vznik a typy jeskynní výzdoby v karbonátových horninách

Pro vznik krasových jevů je kromě přítomnosti specifické horniny nezbytné prosakování vody substrátem (půda, hornina). Při tomto procesu se ve vodě rozpouští atmosférický a půdní oxid uhličitý a vzniká nasycený kyselý roztok, který reaguje s vápencem za vzniku hydrogenuhličitanu. Voda takto obohacená o rozpuštěný minerál prosakuje až do prostoru jeskyně, kde pomalu skapává ze stropu či stéká po stěně. Hydrogenuhličitan obsažený ve vodě se v důsledku nižšího parciálního tlaku oxidu uhličitého v prostoru jeskyně vysráží ve formě nejrůznějších typů porézních sedimentů, tzv. sintrů, které jsou po chemické stránce tvořeny minerálem kalcitem. Takto vzniklý sintr (kalcit) může vytvářet nespočet rozličných útvarů, nejznámějším je však krápník. Výše popsaný děj popisuje rovnice:



Rovnováha této rovnice je silně posunuta ve prospěch reaktantů, tzn. hydrogenuhličitan se dobře rozkládá za vzniku kalcitu a zpětného uvolnění oxidu uhličitého.

Vzniklé útvary mohou mít různou barvu na základě příměsí, které obsahují. Například trojmocné železo zabarvuje vzniklé útvary do žluta, oranžova a vzácněji až červena, mangan zase do šedo-modra. Čistý kalcit je bezbarvý.

Vysrážením uhličitanu vápenatého tedy vzniká jeskynní sintr, který ovšem může mít mnoho podob. Tato různorodost se mimo chemického složení roztoku odvíjí především od způsobu a doby průsaku/průtoku nasycené vody v daném místě. Důležitý je také charakter místa, kde se voda do jeskynního prostoru z masivu dostává (strop, stěna, dno, atd.) a kam se dále pohybuje.

Odkapáváním vody z jednoho místa ve stropu vznikají buď stalagmity, které rostou ze dna jeskyně nahoru proti místu skapu, nebo stalaktity, jež rostou z místa skapu dolů. Srůstem těchto dvou útvarů vzniká „sloup“ neboli stalagnát, spojující dno a strop jeskyně. V místech, kde voda skapává z puklin ze stropu, vznikají záclony. Voda v jeskyni samozřejmě může stékat ve větším množství po stěnách či dně, a může tak vytvářet různé hráze, kaskády, hrázky, či plošně rozsáhlé polevové sintry. Velmi častým útvarem jsou také jeskynní brčka - stalaktity mající průměr kapky vody. Jsou to nejrychleji rostoucí krápníky, které vznikají v místech s vysokým, do jednoho místa koncentrovaným skapem.

Dalším pozoruhodným útvarem jsou excentrické krápníky - heliktity. Tyto krápníky nerostou svisle dolů, ale různě se kroutí a rostou do všech stran, obvykle v závislosti na měnícím se proudění vzduchu v jeskyni, na kapilárních silách apod.

Je obecně známo, že krasové útvary (obzvláště krápníky) rostou velmi pomalu a majestátní výzdoba celé jeskyně může vznikat i několik stovek tisíc až milionů let. Pouhý 1 mm³ - to je objem, o který povyroste krápník v našich zeměpisných šířkách za několik let. Pokud však v jeskyni panují ideální podmínky, může se krápník zvětšit až o 25 cm za 10 let. Tento bleskový růst byl zdokumentován v jeskyni Sequoia na území USA.⁽¹¹⁾ Rychlý růst krápníku, obvykle brček, lze sledovat i mimo jeskyně - například na spodní části mostů, v tunelech či průjezdech, jejichž stavební materiál má odpovídající složení (např. beton) a v jejichž prasklinách a pórech pravidelně protéká voda.

Mimo klasických jeskynních sintrů, které se srážejí na vzduchu, mohou vznikat i krystaly na hladině a především pod hladinou jeskynního jezírka. Na hladině vznikají tzv. rafty - ploché, plovoucí agregáty kalcitových krystalů. Tyto agregáty nejprve plavou na hladině, když se však přirůstáním zvýší jejich hmotnost, poruší se povrchové napětí vody a rafty klesnou na dno. Při dostatečně dlouhém čase a stabilních podmínkách se mohou v jezírkách vytvořit raftové stalagmity, tedy kupy spadných raftů, které se postupně zpevní a často přežijí i zánik samotného jezírka. Při ideálních podmínkách mohou vznikat dobře vyvinuté, až několik decimetrů velké krystaly kalcitu i pod hladinou.

Speciálním případem sintru vzniklého v mělké tekoucí vodě jsou tzv. jeskynní perly - oblé, homogenní, kulovité nebo oválné krystalické agregáty, o velikosti několika milimetrů až centimetrů (vzácně až decimetrů). Vznikají postupným srážením kalcitu na povrchu pískových zrn či fragmentů hornin a sintrů ležících na dně jeskyně při průtoku nebo skapu vody. Neustálý pohyb (pootáčení činností vody) je příčinou jejich oblého tvaru a faktu, že nepřirostou ke dnu.

Velmi podobnou jeskynní výzdobu můžeme nalézt ve vysoko položených vápencových jeskyních - útvary zde tvarově připomínají sintrovou výzdobu, jsou však jiného složení a vznikaly jiným způsobem. Jedná se o tzv. ledové jeskyně, jejichž výzdoba není tvořena ničím jiným než ledem. Voda při mrznutí vytváří tvary (rampouchy, záclony, polevy, atd.) velmi podobné kalcitovým. Někdy lze spatřit i krystaly ledu, které jsou ale morfologicky naprosto odlišné od kalcitových v důsledku jiné symetrie jejich vnitřní struktury. Ledové jeskyně můžeme nalézt ve vysokých horách, jako jsou Alpy nebo Tatry. Příkladem je Dobšinská ledová jeskyně na Slovensku.

1.4 Cíle práce

Všechny výše popsané typy sintrů patří mezi dobře zdokumentované projevy krasování vápencových hornin a jejich proces vzniku byl již uspokojivě popsán a vysvětlen. V posledních letech se však do středu zájmu dostávají dosud málo známé jeskynní útvary, specifické svou vazbou na jeskyně, které byly v minulosti zcela zamrzlé (v rámci doby ledové). Jde o tzv. kryogenní jeskynní karbonáty. Generelní způsob vzniku těchto útvarů byl již vysvětlen, ale detailní znalosti o morfologii, složení a výskytu jednotlivých typů ještě chybějí. A jelikož je tento druh karbonátu v poslední době využíván k bližšímu poznání promrzání země v dobách ledových (viz např. práce Žáka a kol. 2012), je studium kryogenních karbonátů zajímavé nejen z mineralogického hlediska, ale i z hlediska poznávání paleoklimatu (tj. klimatu v dobách minulých – a možná i budoucích).

Rozvoj znalostí v této oblasti geologie má řadu pozitivních přínosů. Především poslouží jako podklad pro další studium procesů tvorby sekundárních chemogenních výplní jeskyní. Díky detailnějším informacím v této problematice se značně urychlí práce mnohých výzkumníků a zpřesní výstup jejich studia. Přesná a správná data mohou v budoucnu posloužit klimatologům při vytváření klimatologických záznamů, které hrají významnou roli při řešení současné problematiky změny klimatu.

Za účelem uvedení do studované problematiky bude nejprve obecně představen fenomén kryogenních jeskynních karbonátů. Následně bude provedena řada analýz pravděpodobně dvougeneračních vzorků kryogenních karbonátů, které byly vybrány při revizi depositních vzorků Geologického ústavu.

Kryogenní jeskynní karbonáty (CCC)

2.1 Vznik a výskyt CCC

Kryogenní jeskynní karbonáty (dále jen CCC - z anglického cryogenic cave carbonates) vznikají podobně jako klasické sintry vysrážením z nasyceného roztoku hydrogenuhličitanů. Rozdílný je však způsob, kterým dojde k nasycení roztoku před krystalizací - CCC totiž vznikají snížením teploty roztoku pod bod mrazu. V důsledku nízké rozpustnosti solí v ledu dochází při mrznutí roztoku k přechodu vody do fáze čistého ledu, což má za následek zvyšování koncentrace soli ve zbytkovém, nezmrzlém roztoku. Postupným zahušťováním dojde za určitý čas k dosažení nasycenosti roztoku a vyloučí se krystalky CCC. V závislosti na rychlosti krystalizace se vylučuje jemně krystalický či hrubě krystalický CCC. Jemně krystalický CCC vzniká při rychlém mrznutí roztoku a vytváří „krystalický kryogenní prášek“. V jeskyních je obvykle situován v místech s výraznou ventilací, nejčastěji uprostřed větší chodby či poblíž vstupu do jeskyně. Kryogenní práškové karbonáty vznikají i v současnosti a na povrchu ledu je můžeme nejčastěji pozorovat ve vchodových partiích jeskyní, kde se periodicky vznikají a zanikají v důsledku sezónního kolísání teplot. Kryogenní práškový karbonát je tvořen nestabilním minerálem ikaitem $\text{Ca}(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který se při zvýšení teploty nad $0\text{ }^\circ\text{C}$ mění na kalcit (viz např. práce Žáka a kol. 2010).



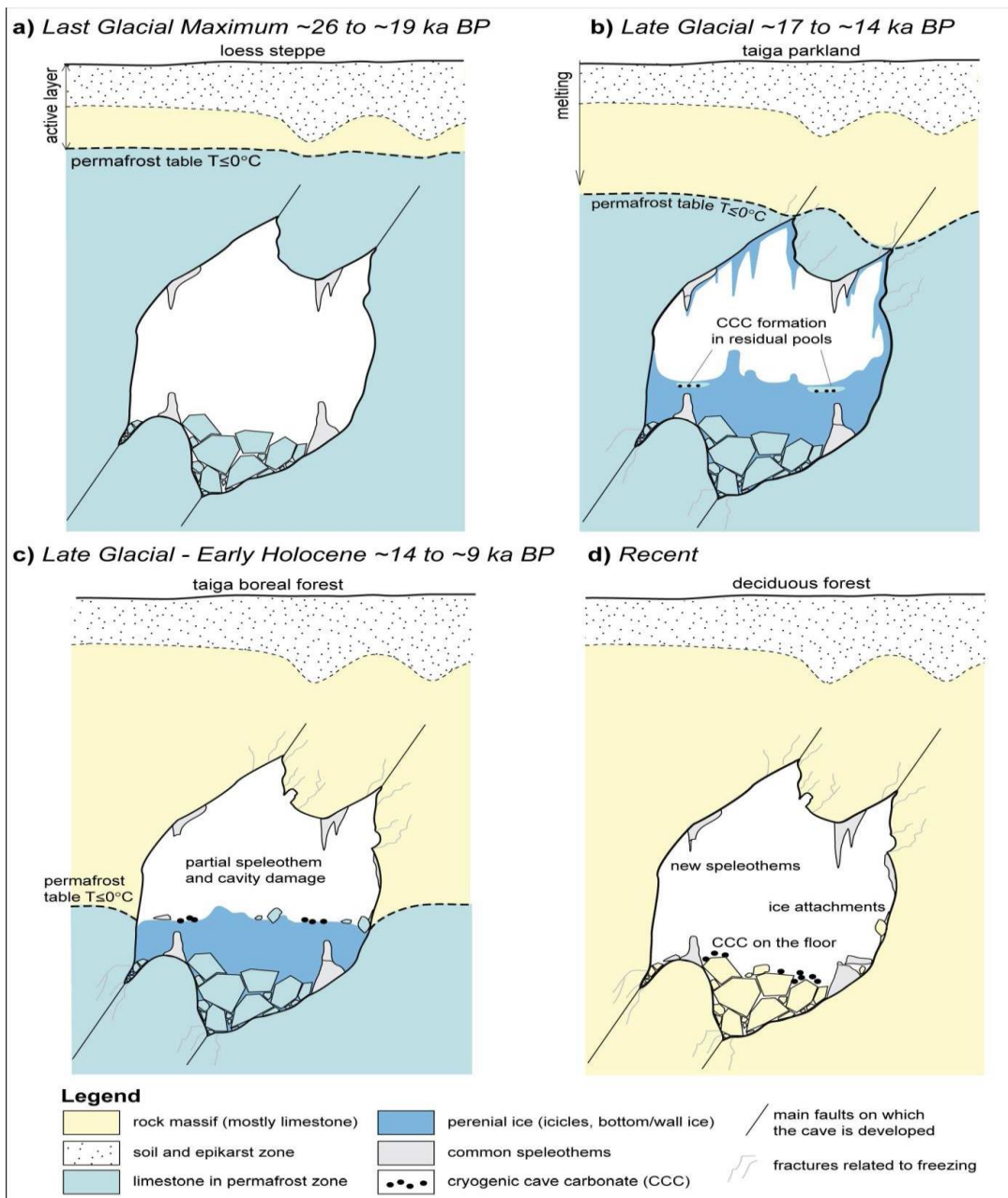
Obr. 3 – Práškovitý CCC (žlutý) na povrchu odtávajícího ledového stalagmitu, Suchá Jaskyňa, Slovensko. Fotografie: M. Filippi.

Naproti tomu hrubě krystalický CCC se vyskytuje téměř výlučně v uzavřených jeskyních s minimální ventilací (s minimálním kolísáním teplot). Hrubě krystalický CCC krystalizuje při pozvolném ochlazení roztoku a tvoří až několik cm velké krystaly. Výskyt této formy CCC ve zmíněných specifických podmínkách dokládá, že ke snížení teploty v prostorách jeskyně muselo dojít zmrznutím okolního substrátu - vytvořením permafrostu (viz obr. 3). Vznik hrubě krystalického CCC nebyl v současné

době doposud pozorován a je tedy vhodným subjektem ke studiu teplotních podmínek v době ledové.

Hrubě krystalický CCC může být snadno identifikován na základě svého typického výskytu a charakteristické morfologie monokrystalů či jejich agregátů. Na základě geologických datovacích metod bylo prokázáno, že CCC vznikal výlučně v průběhu doby ledové, zatímco proces běžného krasování se při snížení teplot zastavil. Výskyt CCC v různě situovaných jeskyních tak vypovídá o minimální hloubce promrznutí substrátu v době ledové.

Hrubě krystalický CCC se poměrně hojně vyskytuje ve Střední Evropě, jeho výskyt je však limitován hranicí, po kterou sahala zalednění v posledním glaciálu. Nález jeskyně s hrubě krystalickým CCC je tak důkazem, že dané území kdysi pokrýval ledovec. Hrubě krystalický CCC se vyskytuje taktéž na našem území, byl nalezen a studován v několika jeskyních v Českém krasu.



Obr. 4 - Proces tvorby CCC v průběhu klimatických změn.⁽¹²⁾

2.2 Formy hrubě krystalických CCC

CCC jsou morfologicky velmi různorodé útvary, jejichž formy se liší především na základě různých podmínek prostředí, ve kterém vznikaly. Pro své specifické tvary na různých lokalitách dostaly typická označení jako laťka, věnec, vějíř, růže, větvička, apod. Obecně lze však CCC rozdělit do tří širokých skupin, jež jsou charakterizovány druhem prostředí a pořadím v posloupnosti krystalizace - monokrystaly a jejich agregáty, rafty a kulovité formy.

Monokrystaly mohou být veliké od několika desetin milimetru až po několik milimetrů, jejich agregáty mohou mít až několik centimetrů. Bývají poměrně dobře vyvinuté, někdy s typickou klencovou souměrností (tedy tvary romboedrů a skalenoedrů). Většinou jsou ale nepravidelně (kostrovitě) vyvinuté. Jejich srostlice tvoří rozličné útvary tvaru růží, vějířů atd. Rafty jsou plošně rostlé agregáty skalenoedrických krystalů o velikosti několika desítek mikrometrů až několika milimetrů. Podobají se klasickým raftům pocházejícím z nekryogenních jeskyní. Kulové či polokulové formy (hemisféry) jsou většinou těsně srostlé krystaly uspořádané do radiálních agregátů. Vyskytují se odděleně nebo v podobě náhodných agregátů, mohou mít jemně či hrubě krystalovaný povrch. Hemisféry s jemně krystalovaným povrchem mohly být původně tvořeny nestabilními karbonáty jako je ikait a vaterit (podobně jako je tomu u recentních kryogenních prášků), po skončení glaciálu se však důsledkem oteplení metamorfovaly na kalcit.

V posloupnosti krystalizace CCC vznikají jako první rombické agregáty krystalů s ostrými hranami, zatímco jemně krystalované agregáty (s hladkým povrchem) vznikají později. Posloupnost vzniku různých forem během krystalizace je řízena rostoucí koncentrací solí v roztoku při pozvolném snižování teploty. Nejvyvinutější formou CCC, jež vzniká ke konci procesu krystalizace, je kulová hemisféra.

Dosud nebyly v literatuře diskutovány dvou- (či více) generační formy CCC. Jde o jev poměrně vzácný, který by snad mohl napovědět o detailnějších podmínkách vzniku CCC a průběhu klimatu/počasi v dané lokalitě. Ve studovaných depositních vzorcích Geologického ústavu byly mimo jiných nalezeny právě vzorky dvougeneračního CCC, proto jsme se při následné práci zaměřili na studium těchto zvláštních forem kryogenních karbonátů.



Obr. 5 – Příklad výskytu hrubozrnných CCC (bílý prášek označený šipkami) na dně jeskyně, jeskyně Heilenbeckerhöhle, Německo. Fotografie: M. Filippi.

Metodika

Jednotlivé metody budou v příslušných kapitolách vždy velmi stručně představeny, následně budou popsány konkrétní postupy a použité přístrojové vybavení. Pro lepší orientaci a přehlednost textu používáme pro tyto metody zavedené zkratky, které vysvětluje tabulka 2.

Tabulka 2. – Vysvětlení často se vyskytujících termínů z dané problematiky. Pojmy jsou zařazeny na základě svého výskytu v textu.

Zkratka	Vysvětlení
CCC	Kryogenní jeskynní karbonát (cryogenic cave carbonate)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
BSE	Metoda zobrazení zpětně odraženými elektrony (back-scattered electrons). Na základě množství odražených elektronů, které je specifické pro každý prvek, můžeme na vzorku rozpoznat oblasti s rozdílným chemickým složením.
SEI	Metoda zobrazení sekundárními elektrony (secondary electron imaging). Umožňuje nám ostré a detailní zobrazení povrchu vzorku při velkém zvětšení. Pro silnější emitaci sekundárních elektronů (a tím pádem kvalitnější obraz) se povrch vzorku napaří těžkým kovem – nejčastěji zlatem.
RTG (záznam)	Neboli difraktogram, je výsledek rentgenové analýzy, podle kterého identifikujeme minerály na základě vnitřní struktury

3.1 Původ vzorků

Vzorky CCC pro studium byly zapůjčeny z depozitáře pracovníků GLU AV ČR. Jedná se o sadu vzorků z různých lokalit na území České republiky, Slovenska, Ukrajiny a Polska. Tyto vzorky byly sesbírány v průběhu předchozích 5 let. Vzorky byly nejprve prostudovány pomocí binokulárního mikroskopu, následně byly vybrány vzorky vhodné pro další studium dvougeneračních CCC. Část vzorků byla ponechána v původním přírodním stavu (pro fotodokumentaci, případně namleta na analytickou jemnost pro rentgenovou difrakci), zbylá část byla dále zpracována na geologické preparáty, konkrétně odkryté leštěné výbrusy. Ty byly poté použity pro další metodiky (polarizační mikroskopii a skenovací elektronovou mikroskopii).

3.2 Práce s binokulárním mikroskopem

Tato metodika slouží pro seznámení se vzorky. Pomocí mikroskopického pozorování získáme prvotní představy o možném počtu fází, o genetických vztazích mezi krystaly či jejich agregáty. Pro další studium a vyhodnocení budoucí analýz je důležitá také fotografická dokumentace vzorků.

Pro binokulární studium byl použit binokulární mikroskop SX16 s fotoaparátém Olympus SP 350 připojeným k počítači. Vyhovující osvětlení a stínění fotografovaných vzorků bylo zajištěno externím zdrojem světla. Snímání a zpracování fotografií bylo provedeno pomocí programu QuickPHOTO Micro 2.3. a modulu Deep Focus 3.0. Díky tomuto programu a modulu bylo možné snímat vzorky v několika prostorových úrovních zaostření a takto vzniklé fotografie následně složit do jedné dokonale ostré fotografie.

3.3 Práce s polarizačním mikroskopem

Tato metodika se využívá hlavně při studiu hornin a minerálů, je vhodná především pro pozorování vnitřní textury vzorku. Pro plnohodnotné pozorování je nezbytné vzorek náležitě opracovat - zkoumaný minerál se zaleje do pryskyřice, rozřízne, nalepí na podložní sklo a zbrousí a vyleští do podoby plátku (výbrusu) silného obvykle jen tři desetiny milimetru.

Vzniklý preparát je dále pozorován pod polarizovaným světlem (tj. v případě polarizačního mikroskopu lineárně usměrněným světlem), které zvýrazní jednotlivé struktury vzorku, ale také zobrazí vzorek v tzv. polarizovaných barvách, které jsou specifické pro každý minerál. Studují se hranice mezi krystaly, vztahy mezi případnými generacemi fází a obecně celková vnitřní stavba vzorku, ale na základě barev lze i minerály podle zkušenosti nebo atlasů identifikovat.

K dokumentaci našich preparátů byl použit polarizační mikroskop OLYMPUS BX51 s digitální kamerou DP 70 připojenou k počítači. Ke zpracování obrazu byl opět použit program QuickPHOTO Micro.

3.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Analytická metoda, která se provádí na speciálním druhu elektronového mikroskopu, tzv. mikrosondě. Využívá usměrněný svazek urychlených elektronů (o průměru 2-3 μm), jehož interakcí s materiálem vzorku dojde k excitaci několika druhů záření. Pomocí různých typů detektorů můžeme vzniklé záření analyzovat a získat z něj detailní obraz vzorku či údaje o chemickém složení. Pomocí metody zpětně odražených elektronů (back scattered electrons – BSE) lze na vzorku detekovat oblasti s různým chemickým složením a sledovat tak distribuci jednotlivých minerálních fází. Pomocí metody sekundárních elektronů (secondary electrons imaging – SEI) lze pořídit velmi detailní obraz povrchu vzorku.

Pozorování a měření bylo provedeno na přístroji VEGA 3XM TESCAN s energiově disperzním spektrometrem BRUKER SDD. Vzorky byly analyzovány za níže popsaných podmínek.

3.4.1 Zobrazení v sekundárních elektronech

Ke studiu byly použity původní vzorky, jejichž povrch byl napařen velmi tenkou vrstvou zlata. Pomocí zobrazení v sekundárních elektronech a pokovení zlatem bylo možné získat velmi kvalitní obraz povrchu v dobrém rozlišení i při vysokém zvětšení. Vzorky byly nejprve nalepeny na nosič s uhlíkovou podložkou, která odvádí náboj vznikající během měření. Poté byly vzorky pokoveny zlatem - tento těžký kov má mnoho valenčních elektronů, při nárazu elektronu do atomu zlata tak dojde k silné emisi sekundárních elektronů, které poskytnou detailní obraz při velmi velkém zvětšení.

3.4.2 Zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů

Pro studium chemického složení byly využity opět výbrusy, tentokrát pokovené tenkou vrstvou uhlíku, která zajišťuje odvod elektrického náboje při měření a zabraňuje tak vzniku nepřesností. Kromě chemických mikroanalýz byly také pořízeny obrazy v odražených elektronech, které ukazují rozložení minerálních fází, případně variabilitu v chemickém složení jedné fáze. Odstíny barev odpovídají síle excitace elektronů u jednotlivých prvků - lehčí prvky emitují méně elektronů a zobrazují se jako tmavá místa, těžké prvky emitují naopak mnoho elektronů a zobrazí se jako světlá místa. Relativní rozdíly v intenzitě zbarvení (tmavé versus světlé odstíny) jsou unikátní pro každou fázi přítomnou ve vzorku.

3.5 Rentgen-difrakční analýza

Tato metoda je založena na principu ohybu rentgenového záření na atomových vrstvách minerálních fází za účelem identifikace daného minerálu. Vychází z faktu, že každá látka má unikátní vnitřní strukturu a tedy i záznam reakce rentgenového záření se vzorkem. Výstupem rentgenové analýzy je difrakční záznam (difraktogram), který byl v našem případě vyhodnocen pomocí programu BEDE ZDS a ověřen v programu Bruker DIFFRAC.EVA v kombinaci s databází rentgenových záznamů látek PDF-2.

Vzorky pro analýzu byly rozetřeny v achátové misce (achát je velmi tvrdý, s minimálním otěrem; zároveň je amorfní, tedy bez RTG záznamu) a nanесeny na křemíkový nosič. Poté byly vloženy do difraktometru Bruker D8 Discover. Difraktogramy byly pořízeny mezi 20° a 90° 2θ s krokem detektoru 0.02° 2θ a expozičním časem na jeden krok 38 s.

Pro přesnější zhodnocení a srovnání difraktogramů a výpočet mřížkových parametrů byl dále využit program DIFFRAC.TOPAS za použití Pawleyho metody. Zpřesnění difraktogramů provedl Roman Skála z Geologického ústavu AVČR, v.v.i.

Výsledky

4.1 Charakteristika vzorků

Pro snadnější orientaci byl z každé skupiny vzorků vybrán jeden kus, který reprezentoval určitou formu CCC na dané lokalitě. Předběžné závěry z výsledků našich analýz založených na optické mikroskopii a SEI shrnuje stručně tabulka 3. Každý dílčí popis odkazuje na obrazovou přílohu, ze které de facto vychází.

Tabulka 3. - Přehled studovaných vzorků a jejich stručná charakteristika.

Označení vzorku	Lokalita	Binokulární lupa + SEI	Polarizační mikroskop
SJ	Stratenská jeskyně, Slovenský kras, Slovensko	Oblé a zdánlivě homogenní vzorky, při detailnějším pozorování jsou však patrné dvě rozdílné části; sklovitá karbonátová hmota namodralé barvy, která má v okrajové části odlišný kalně bílý pruh (viz obr. 1.1). Na první pohled hladký povrch, při pozorování v SEI jsou ale zřetelná krystalová zakončení (viz obr. 2.1).	Studium v polarizovaném světle potvrdilo výrazný rozdíl mezi oběma částmi vzorku. Sklovitá hmota se zde jevila jako jasně bílá, zatímco okrajový pruh bílé hmoty byl hnědý. Přechod mezi nimi byl poměrně ostrý (viz obr. 3.1).
MT	Mesáčny Tieň, Nízke Tatry, Slovensko	Nepravidelně rostlé hemisféry, podobně jako u SJ se na okraji vzorku nachází oblast bílé karbonátové hmoty lišící se od zbytku (viz obr. 1.3). Makroskopicky se zdá být povrch opět hladký, nicméně v SEI jsou na povrchu patrné hrany nahloučených krystalů (viz obr. 2.2).	Jako u předchozího vzorku byl potvrzen dvougenerační charakter vzorku, který dokládá odlišná karbonátová hmota v podobě lemu na okraji vzorku (viz obr. 3.2).
JJ	Javorka, Český kras, Česká republika	Dvougenerační vzorky; vývojově starší, žluté, průsvitné, jemně krystalické rafty, na kterých narůstají větší bílé, neprůsvitné krystaly druhé generace (viz obr. 1.6). Vzorky jsou na první pohled pěkně krystalované, pozorování v SEI však odhalilo rozdíly v členitosti povrchu – u starší generace je povrch hladký, u mladší je povrch sice rovný, avšak nehladký (viz obr. 2.3).	V polarizovaném světle se mladší krystaly jevily jako hnědá, lehce porézní homogenní hmota, která obklopuje shluk krystalů první generace. Mladší krystaly se jevily jako bílé a na rozdíl od starších vytvářely jasnou texturu hranic jednotlivých krystalů (viz obr. 3.5).
JSV	Jaskyňa Studeného Vetra, Nízke Tatry, Slovensko	Dvougenerační vzorky tvořené starším celistvým kalcitem namodralé barvy a mladšími bílými sférickými agregáty (viz obr. 1.9). Detailní pozorování v SEI odhalilo hladký povrch starší generace a velmi členitý, krystalický povrch mladších agregátů ve formě těsně nahloučených krystalových tyčinek (viz obr. 2.5).	Při pozorování byly jasně zřetelné obě odlišné části vzorku. Starší se jevila jako bílá homogenní hmota, zatímco mladší hemisféry byly hnědé s nápadnou radiální souměrností. Na povrchu hemisfér byly zřetelné krystalové výstupky, což následně potvrdila i analýza SEI (viz obr. 3.7).

4.2 RTG analýzy

Analyzovány byly dva segmenty vzorku JJ z Javoroky, jakožto zástupce nejjednoznačnejší případu dvougeneračního růstu kryogenních kalcitů. Výsledky rentgenových analýz jsou prezentovány v přílohách 8.4 a 8.4.1.

Záznam 3a (červený záznam na obr. 4.1) byl pořízen ze staršího, drobněji krystalického kalcitu vytvářejícího raft; záznam 3b (modrý) byl pořízen z narůstajících mladších bílých krystalů. Oba záznamy jsou prakticky shodné a byly jednoznačně vyhodnoceny jako kalcit (karta PDF2 24-27), resp. hořečnatý kalcit (karta PDF2 1-89-1304). Jiný minerál ve vzorcích identifikován nebyl.

Difrakční záznamy byly vzájemně detailně srovnány a byl zjištěn výrazný rozdíl v šířkách jednotlivých difrakčních maxim mezi oběma vzorky (Obr. 4.2). Záznam 3b přitom vykazuje výrazně rozšířená a nižší maxima, což vypovídá o možné nižší krystalinitě tohoto vzorku.

Dále byly vypočteny pro oba vzorky mřížkové parametry:

3a: a (Å) 4.98251(6); c (Å) 17.0430(3); V (Å³) 366.41(1);

3b: a (Å) 4.9839(1); c (Å) 17.0437(4); V (Å³) 366.64(2).

Menší rozměr základní buňky u vzorku 3a ukazuje na možnou substituci Ca v krystalové struktuře tohoto vzorku menším iontem.

4.3 Chemické složení

Mikrochemická analýza jasně ukázala na určité rozdíly v chemickém složení jednotlivých generací vzorků (data viz Tabulka 4 v příloze 8.6). Obecně zde platí trend, že mladší generace kalcitu jsou čistší, tj. mají vyšší obsah CaO. Tato skutečnost je zvláště markantní u vzorků JSV, kde mladší generace obsahují až 100% CaO, zatímco starší jen přibližně 93%.

Nižší obsahy CaO u starších generací jsou obvykle kompenzovány příměsími dalších prvků. U vzorku SJ je nižší obsah vápníku zcela kompenzován přítomností síry (přibližně 3-4 hm. % SO₃), zatímco u vzorku MT se již jedná o kombinaci Mg a S (přibližně 1.5-2.5 hm. % MgO a SO₃), kde zastoupení obou oxidů je zhruba 50%. U vzorku MT můžeme také pozorovat přítomnost SiO₂, avšak vzhledem k nepravidelnému výskytu u obou generací považujeme tuto skutečnost za irelevantní. U vzorku JJ je deficit Ca jen velmi malý a zcela jej nahrazuje Mg (Mg se však vyskytuje i v mladší generaci, a to v rozmezí 0.5-0.9 hm. % MgO, ve starší generaci je ho však pravidelně více). V jednom místě analýzy (analýza 1 u starší generace) byl místo Mg zjištěn Si a Al. Vzhledem k tomu, že tyto prvky nebyly ověřeny žádnou další analýzou, považujeme je za kontaminaci reliktem jílového minerálu a shledáváme je tak nezajímavým pro další diskusi. U vzorku JSV_A (s největším deficitem Ca) je vápník nahrazen kombinací oxidů Mg a Si průměrně v poměru 3:4. U vzorku JSV_B je starší generace ochuzena o část CaO na úkor MgO a SiO₂, které jsou ve starší generaci zastoupeny průměrně v poměru 1:1.

Diskuse

5.1 Syntéza získaných dat

Detailní charakteristika vzorků provedená pomocí optických metod a SEM/SEI jasně ukazuje na pravděpodobný dvoufázový vývoj studovaných CCC. Analýzy potvrdily rozdílné chemické složení a vnitřní strukturu v různých oblastech vzorku. Otázkou však zůstává, zda přítomnost takto odlišných oblastí je způsobena alterací (modifikace původní hmoty vzorku chemickou korozí, loužením apod.) nebo dvougeneračním růstem (odlišné zóny kalcitu mají původ v krystalizaci z nového roztoku, nejsou tedy tvořené hmotou původního vzorku). V případě vzorků JJ a JSV je dvougenerační růst velmi pravděpodobný vzhledem k tomu, že odlišné části vzorku jsou reprezentovány dobře vyvinutými krystaly či hemisférami. Naopak v případě vzorků SJ a MT se na první pohled zdá být pravděpodobnější možnost alterace, neboť rozdílná karbonátová hmota zde vystupuje v podobě lemu, který splývá se zbytkem vzorku a vytváří na první pohled homogenní hmotu. Zjištěná data však u vzorků SJ a MT možnost alterace spíše vylučují a nasvědčují dvougeneračnímu růstu – v případě alterace by totiž modifikace hmoty postupovala od celého povrchu do nitra vzorku, což nebylo nikde pozorováno. Dále by mezi oblastmi s odlišnou kalcitovou hmotou nebyla tak ostrá hranice (viz foto výbrusů v polarizovaném světle). Alterace by též nemohla vést k podobným trendům v chemickém složení u všech naprosto nesouvisejících lokalit. Verzi přeměny vzorku také podkopává fakt, že neznáme žádný proces, který by takovou alteraci způsobil. V dalším textu tedy počítáme s tím, že se u všech vzorků jedná o produkty rozdílných krystalizačních fází/period, tedy o dvougenerační CCC. Jak rozdílné a navzájem vzdálené tyto periody byly, však nelze určit bez dalších analýz (především datování). Teprve další studium CCC z hlediska stáří vzorku by mohlo naznačit časový průběh krystalizace jednotlivých generací vzorku a zčásti tak odhalit průběh počasí/klimatu ve Střední Evropě v období glaciálu/interglaciálu.

Zjištěné poznatky vycházející z vizuálně pozorovatelného dvougeneračního charakteru vzorků (binokulární, polarizační a SEI studium) velmi dobře korelují s výsledky dalších použitých instrumentálních metod. Pravidelné odlišnosti v chemickém složení u starších a mladších generací vzorků jsou zjevné a pravidelné napříč lokalitami (oblastmi v České republice a Slovensku). Zmíněná opakující se odlišnost spočívá v minerální čistotě jednotlivých generací CCC - mladší generace mají obvykle vyšší obsah Ca (jsou tedy čistší z hlediska zastoupení CaCO_3 jakožto kalcitu), zatímco u starších generací je zastoupení Ca nižší, přičemž deficit Ca je nahrazen přítomností dalších prvků jako Mg, S, či Al.

Tyto poznatky velice dobře korelují s výsledky RTG analýz vzorku JJ, kdy bylo výpočtem mřížkového parametru zjištěno, že starší generace má menší velikost základní buňky své struktury, což odpovídá substituci Ca kationtem o menším atomovém poloměru. Právě takovým parametrům odpovídají výše zmíněné prvky Mg, S, Al a verifikují tak výsledky chemické analýzy.

Také další poznatek vycházející z RTG analýzy vzorku JJ koresponduje s výsledky ostatních instrumentálních metod. Srovnáním difraktogramů starší a mladší generace studovaných vzorků jsme získali zajímavá data týkající se krystalinity. Difraktogram starší generace se vyznačoval jasně vymezenými píky a odpovídal programovému modelu čistého kalcitu. Analýza mladší generace naopak poskytla difraktogram

s výrazně rozšířenými a nižšími maximy píků, což jasně ukazuje na nižší krystalinitu mladší generace. Tento fakt lze také předpokládat z předchozího studia vzorků - starší generace tvoří lesklé krystaly s hladkým povrchem a ostrými hranami (binokulární studium), v polarizovaném světle jsou navíc pozorovatelné ostře vymezené hranice mezi jednotlivými krystaly agregátu. Na druhou stranu mladší generace je reprezentována většími, neprůsvitnými krystaly, které mají zaoblené hrany a špatně vyvinutý (nehladký) povrch. Při pozorování výbrusu v polarizovaném světle jsou navíc porézní. Hranice mezi jednotlivými krystaly nejsou zcela zřetelné a vytváří tak homogenní hmotu obklopující krystaly starší generace. Tyto strukturální nedokonalosti nasvědčují špatné krystalinitě, kterou nakonec potvrdila RTG analýza.

5.2 Zasazení do kontextu současného poznání fenoménu CCC

Kryogenní jeskynní karbonáty jsou v geologické literatuře stále ještě relativně novým fenoménem, který je ovšem v posledních letech stále více studován. První práce se věnovaly především objevu CCC v jeskyních (Urban, 1992, 1996; Urban a Zlonkiewicz, 1989; Tulis a Novotný, 1989; Živor, 1996). Následovaly práce, které vyčlenily a podrobně charakterizovaly CCC v rámci sekundárních jeskyních výplní a to především s ohledem na jejich odlišné izotopické složení (např. Lacelle 2007; Žák a kol., 2008). Trend prací z poslední doby směřuje k využití CCC pro rekonstrukce paleoklimatu. Práce Richtera a kol. (2010, 2013) a Žáka a kol. (2012) se věnují stanovení period a hloubek promrzání země (tvorby permafrostu) během posledního glaciálu v krasových oblastech Střední Evropy. Práce Luetschera a kol. (2013) přináší poznatky o tání permafrostu v Alpách v relativně nedávné minulosti pozdního holocénu.

Tento výčet jasně ukazuje posun od objevu určitého specifického mineralogického fenoménu k jeho využití pro geologické (paleoklimatologické) práce globálnějšího charakteru (znalost vývoje klimatu v dobách minulých hraje významnou roli při řešení současné problematiky globálního oteplování). Vzhledem k tomu, že kryogenní karbonáty byly nalezeny v basaltových horninách ve Svalbardu v Norsku během prací simulujících výzkumné práce na Marsu (Stern a kol. 2013), význam CCC se zdá být stále větší a je otázkou, k jakým interpretacím a na jakých planetách bude ještě v budoucnosti využit.

Závěr

V této práci jsme se zaměřili na studium neobvyklých a málo známých forem kalcitu – kryogenních jeskynních karbonátů. Vzorky z depozitu geologického ústavu byly nejprve podrobeny binokulárnímu studiu a následně ve formě výbrusů též studiu v polarizovaném světle. Prvotní pozorování přineslo velmi zajímavé zjištění – vzorky, které byly na počátku považovány za jednogeneční, byly ve skutečnosti tvořeny dvěma opticky, texturně a částečně i chemicky odlišnými karbonátovými hmotami, byť obě byly identifikovány jako kalcit. Díky tomuto poznatku, který určil další směr naší práce, se z obecného studia kryogenních karbonátů stal výzkum na ověření možného dvougeneračního charakteru našich vzorků. Podrobili jsme tedy studované kryogenní karbonáty dalším analýzám včetně sekundární elektronové mikroskopie (zahrnuje BSE – analýza chemického složení, SEI – detailní zobrazení povrchu) a rentgen-difrakční analýzy. Získané informace spolu velmi dobře korelují a nekompromisně ukazují na skutečnost, že námi studované kryogenní karbonáty jsou s nejvyšší pravděpodobností dvougeneračního původu. Tomuto předpokladu nahrává fakt, že všechny použité instrumentální metody nezávisle na sobě potvrdily měřitelné rozdíly ve vnitřní struktuře a v chemickém složení u dvou vizuálně odlišných částí vzorku.

Nejzajímavějším subjektem našeho pozorování byly jednoznačně vzorky z jeskyně Javorka. Jedná se o kryogenní karbonáty ve formě raftů, které se vyznačují nápadnými dvougeneračními rysy. Vzorky sestávají z hůře vyvinutých bílých krystalů mladší generace, které vyrůstají z rovinného agregátu dobře krystalované starší generace. Dvougenerační formy CCC nebyly dosud popsány a jedná se tak o důležitý pokrok ve studiu kryogenních karbonátů.

Otázkou však zůstává, v jakých časových intervalech a klimatických podmínkách vznikaly dvě na sobě nezávislé generace jednoho vzorku. Obě generační fáze studovaných karbonátů totiž mohly vznikat buď v rámci jednoho cyklu krystalizace, nebo v rámci různých, možná časově velmi vzdálených dob. Odpověď na tuto otázku může poskytnout pouze další studium kryogenních karbonátů založené na datování jednotlivých generací, které je však mimo rozsah a možnosti projektu Otevřená věda. Pokud se v budoucnu uskuteční tento výzkum, zaslouží si publikaci v mezinárodním časopise.

Využití poznatků souvisejících s CCC stále roste, a to především v oblasti studování paleoklimatu. Pro rekonstrukci průběhu klimatu v dobách minulých je nezbytné, abychom při analýze CCC získávali přesná a relevantní data – doposud mohla nastat situace, kdy při vytváření klimatologických záznamů byla použita nesprávná data z analýz CCC. Mohlo dojít k zanedbání či přehlédnutí skutečnosti, že vzorek sestává ze dvou odlišných generací. Pokud by byl takový vzorek analyzován jako celek (například pro datování), získaná data by byla pouhým mixem informací z různých period krystalizace a byla by tak nepoužitelná pro rekonstrukci průběhu klimatu. Z tohoto důvodu je nutné sledovat, jakou část vzorku podrobujeme analýze. Doufám, že tato práce přispěje k výzkumu CCC a pomůže vyvarovat se případných nepřesností způsobených nevhodným vzorkováním a následnými analýzami více generačních vzorků, kterým snad bude v budoucnu věnována další pozornost.

Zdroje

7.1 Použitá literatura

- Lacelle, D. 2007. Environmental setting, (micro)morphologies and stable C-O isotope composition of cold climate carbonate precipitates-a review and evaluation of their potential as paleoclimatic proxies. *Quaternary Science Reviews* 26 (11-12) , pp. 1670-1689.
- Luetscher M., Borreguero M., Moseley G.E., Spötl C., Edwards R.L. 2013. Alpine permafrost thawing during the Medieval Warm Period identified from cryogenic cave carbonates. *Cryosphere* 7 (4) , pp. 1073-1081
- Richter D. K., Meissner P., Immenhauser A., Schulte U., Dorsten I., 2010. The Cryosphere Cryogenic and non-cryogenic pool calcites indicating permafrost and non-permafrost periods: a case study from the Herbstlabyrinth-Advent Cave system (Germany). *The Cryosphere*, 4, 501–509.
- Richter D.K., Meyer S., Scholz D., Immenhauser A. 2013. Multiphase formation of Weichselian cryogenic calcites, Riesenberg Cave (Süntel/NW Germany). *Z. Dt. Ges. Geowiss. (German J. Geosci.)*, 164 (2), p. 353–367.
- Richter, D.K., Meyer, S., Scholz, D., Immenhauser, A. (2013). Weichselzeitliche mehrphasige Genese kryogener Calcite in der Riesenberghöhle des Süntel (Weserbergland/NW Deutschland) | [Multiphase formation of Weichselian cryogenic calcites, Riesenberg Cave (Süntel/NW Germany)]. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 164 (2) , pp. 353-367
- Stern J.C., McAdam, A.C. Ten Kate, I.L., Bish, D.L., Blake, D.F., Morris, R.V., Bowden, R., Fogel, M.L., Glamoclija, M., Mahaffy, P.R., Steele, A., Amundsen, H.E.F., 2013. Isotopic and geochemical investigation of two distinct Mars analog environments using evolved gas techniques in Svalbard, Norway. *Icarus* 224 (2) , pp. 297-308
- Žák K., Onac B.P., Persiou A., (2008). Cryogenic carbonates in cave environments: A review. *Quaternary International* 187 (2008) 84–96
- Žák K., Richter D. K., Filippi M., Živor R., Deininger M., Mangini A., Scholz D. (2012): Coarsely crystalline cryogenic cave carbonate – a new archive to estimate the Last Glacial minimum permafrost depth in Central Europe.
- Žák, K., Hercman, H., Orvošová, M., Jačková, I. 2009. Cryogenic cave carbonates from the Cold Wind Cave, Nízke Tatry Mountains, Slovakia: Extending the age range of cryogenic cave carbonate formation to the Saalian. *International Journal of Speleology* 38 (2) , pp. 139-152

7.2 Odkazy

- 1 - <http://www.naica.com.mx/english/>
- 2 - [http://cs.wikipedia.org/wiki/Mamutí_jeskyně_\(USA\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Mamutí_jeskyně_(USA))
- 3 - http://en.wikipedia.org/wiki/Krubera_Cave
- 4 - http://cs.wikipedia.org/wiki/Optimistická_jeskyně
- 5 - <http://audy.speleo.cz/Roraima/>
- 6 - http://en.wikipedia.org/wiki/Cave_of_the_Crystals
- 7 - <http://www.vulcanospeleology.org/Vulcano64.pdf>
- 8 - http://caving-iniran.org/index.php?option=com_content&view=article&id=104&Itemid=152&lang=en
- 9 - http://en.wikipedia.org/wiki/Son_Doong_cave
- 10 - http://en.wikipedia.org/wiki/Sarawak_Chamber
- 11 - <http://olomouc.casd.cz/2012/10/jak-rychle-vznika-krapnik/>
- 12 - <http://www.clim-past-discuss.net/8/2145/2012/cpd-8-2145-2012.pdf>