

# Niektoré špecifické príklady chemického zvetrávaní karbonátových hornín Belianskych Tatier

S. PAVLARČÍK

Južná 3/16, 060 01 Kežmarok, Slovenská republika

**Abstract.** The Belianske Tatry Mts. represent one of the typical and valuable karst regions in the Western Carpathians. In the present climatic conditions, the karst relief is under intensive modeling and denudation by erosion factors in which karst processes hold an important place. Karst creation is in principle chemical erosion in which oxidation, hydrolysis, hydration, and other chemical reactions cause partial or total weathering and erosion of rocks depending on rock structure under certain physical conditions. In the Belianske Tatry Mts., not only Mesozoic rocks from the Triassic, Jurassic, and early Cretaceous periods but also mid Triassic Ramsaus dolomites are affected by weathering and erosion processes. Chemical weathering of Mesozoic carbonates is supported by reaction of sulfuric acid with pyrite and markasite in the zone of hypergenesis. This process leads to development of several types of secondary chemogenous minerals. The newly detected minerals belong to the group of sulfates, oxides, and phosphates according to the Bechevina's classification. Limonite ( $\alpha$ -FeOOH) represents the group of oxides. Limonite has been found in karsted holes opened by mining in quarry in the Tatranská Kotlina. Goethite was proved by the röntgenodiffractive method. The mineral was precipitated in the cavity karst soils in the cavities of carbonate-dolomite complex in the Bujačí Mt. Similar fragments of aggregates were detected on the mountain ridge in the area of the Predné Jatky Mt. From the secondary sulfates, gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) is the most common. It is found in the two different geological positions. On the first place, it creates crystalline forms of water white or white color in the high mountain Alabastrová cave. Hypotheses regarding its origin are still unclear. On the second place, quantitatively greatest amount of secondary gypsum was detected around the Starý Mt. Hexahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was found in the quarry in the southern edge of the Pálenica Mt. It occurs in the thin layers of white and pale grey color, opaque lustre, covering weathered rocks. Sulfates in origin are directly and closely tied to chemical processes in the acidic rock base. Secondary phosphates are represented the most probably by carbonatehydroxyl apatite – dahllite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})$ ]. It was determined

by the analogous occurrence in the cave V Záskoči in the Nízke Tatry Mts. published by Cílek and Komaško (1984). Firstly, it was detected in the cave Nový č. 2 in the massif of the Nový Mt., where it occurs in pale-dark brown very thin opaque coats covering dark grey early Cretaceous limestone. Secondary phosphates originate from the mineralized solutions containing ammoniate phosphates and sulfates originating from the bat excrements.

Key words: minerals, rocks, karsts, sulfates, oxides, phosphates, carbonates, limonite, gypsum, goethite, dahllite, the Belianske Tatry Mts.

Belianske Tatry predstavujú jednu z typických a významných krasových oblastí vysokých pohorí Západných Karpát s bohatým zastúpením povrchových a podzemných krasových javov.

Podložie Belianskych Tatier sa po geochemickej stránke vyznačuje vysokoreaktívnym prostredím. Na území vystupuje krížňanský príkrov s prevládajúcim zastúpením rôznych karbonátových hornín krížňanského príkrovu od spodného triasu až po spodnú kriedu s dielčím príkrovom Havrana a Bujačieho vrchu a tektonickým elementom Žlebiny (Andrusov 1959).

Podľa typologického členenia krasu Západných Karpát Mazúra and Jakála (1969) patrí kras Belianskych Tatier do skupiny stredoeurópskeho krasu mierneho pásma so subtypom rozčleneného krasu zlomovo-vrásovej mozaikovej štruktúry s radovo nižšou časťou, krasom monoklinálnych chrbtov a tiež k subtypu vysokohorského krasu.

Vývoj krasového reliéfu Belianskych Tatier nastúpil vlastne už koncom mladších treťohôr, v neogéne a pokračuje dodnes. V súčasných klimatických podmienkach krasový reliéf podlieha intenzívnej modelácii a denudácii zvetrávacími činiteľmi, z ktorých sa tu významnou mierou uplatňujú krasové procesy. Kras je výsledkom krasovatenia karbonátových hornín. Krasovatenie má selektívny charakter. Pri ňom sa podieľa chemické rozpúšťanie, korózia rozpustných karbonátových hornín zrážkovou povrchovou a podzemnou vodou cestou hydrokarbonátového alebo karbonátového rozpúšťania. Zároveň sa tu uplatňujú aj mechanické, erózne procesy. Pri krasovatení v Belianskych Tatrách vznikajú jednak povrchové (najmä škrapy) a podzemné (jaskyne) krasové javy. S týmto procesom je ďalej zviazaný aj vznik rôznych sekundárnych mechanických a chemických látok alebo sedimentov.

Krasovatenie je vlastne chemické zvetrávanie, pri ktorom sa okrem korózie ďalej zúčastňuje oxidácia, hydrolyza, hydratácia a ďalšie reakcie, spôsobujúce v závislosti od zloženia hornín a fyzikálnych podmienok ich čiastočný alebo úplný rozklad.

K hlavným činiteľom chemického zvetrávania patrí voda, kyslík, oxid uhličitý, anorganické a organické kyseliny, humínové látky a mikroorganizmy (Činčura *et al.* 1983).

Iným prípadom spojeným s krasovatením je "nekrasová korózia, spôsobená kyselinou sírovou ( $H_2SO_4$ ) alebo ďalšími kyselinami, napr. kyselinou dusičnou ( $HNO_3$ ), reálne vznikajúcich pri krasovatení hornín (Roda *et al.* 1982).

V našom príspevku sa pochopiteľne nebudeme hlbšie zaoberať otázkou krasovatenia, ale zameriame sa na niekoľko špecifických príkladov spojených s týmto procesom, ktoré neboli doteraz v Belianskych Tatrách známe vôbec.

Ako sa ukázalo, v Belianskych Tatrách chemickému zvetrávaniu z mezozoických hornín nepodliehajú iba triasové, jurské a spodnokriedové karbonáty, ale aj stredotriasové ramsauské dolomity uvedenej jednotky.

Chemickému zvetrávaniu mezozoických karbonátov tu napomáha v niektorých prípadoch práve špecifické pôsobenie kyseliny sírovej, v dôsledku rozkladu nestabilných sulfidických minerálov, najmä pyritu ( $FeS_2$ , kubická modifikácia) a markazitu ( $FeS_2$ , rombická modifikácia) v zóne hypergenézy. Týmto sa efekt korózie karbonátov zvyšuje a zároveň prispieva k tvorbe viacerých sekundárnych chemogénnych minerálnych produktov.

Zistené nové minerály prislúchajú mineralogicky napr. v zmysle Betehtina (1955) k oxidom a hlavne sulfátom. Škálu sekundárnych minerálov dopĺňajú tiež okrem dosť zastúpených uhličitánov (jaskynných sintrov) aj nedávno zistené fosfáty (Pavlarčík 1997b, 1997c).

K oxidickým minerálom tu patrí limonit  $\alpha$ - $FeOOH$ . Známy je zo skrasovatených dutín odkrytých ťažbou v opustenom kameňolome pri Tatranskej Kotline (Pavlarčík 1995). Röntgenodifrakčnou analýzou bol potvrdený goethit. Minerál vytvára väčšinou hrudkovité a pórovité matné agregáty tmavočervenej, hnedej i čiernej farby s okrovou patinou. Vyzrážal sa v dutinách vápenovo-dolomitického komplexu dielčej jednotky Bujačieho vrchu z infiltrujúcich puklinovo-krasových vôd. Analogické fragmenty agregátov sme našli aj na hrebeni v oblasti Predných Jatiek. Mineralogicky výskyt limonitu je známy aj zo S okraja Javorinky (1 505 m n.m.) pri Podspádoch (Pavlarčík 1992).

Zo sekundárnych sulfátov je tu najviac zastúpený sadrovec  $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$  (Pavlarčík 1993, 1994). Vzniká v podmienkach dvoch odlišných geologických pozícií:

a) vytvára sa v subaerickom prostredí vysokohorskej Alabastrovej jaskyne v podobe kryštalických kôr alebo kryštálových drúz zložených z drobnotabulkovitých kryštálov vodovobielej a bielej farby. Sadrovec kryštalizuje na puklinách alebo medzivrstevných špárach prestupujúcich tmavosivý stredotriasový vápenec dielčieho príkrovu Bujačieho vrchu. Otvorenou však zostáva otázka jeho genézy, ktorá nie je zatiaľ ešte dostatočne vysvetlená. Prikláňame sa k názoru, že rovnako tu môže vznikať oxidáciou pyritu vtrúseného v bituminóznych vápencoch a následnou reakciou kyselinou sírovou s vápencom, ako aj možnou zložitejšou chemickou cestou zo síry biogénneho pôvodu akumulovanej v bituminóznych vápencoch, príp. aj rozpúšťaním zbytkov sadrovca a anhydritu z nadložných vápencov a dolomitov, v ktorých niekedy tvorí dolomitové pseudomorfozy po sadrovcovi alebo anhydrite (Mišík 1978).

b) kvantitatívne najväčší výskyt sekundárneho sadrovca je v okolí Starého, západne od Javorinky (1 505 m n.m.) pri Podspádoch, kde pokrýva spodnú časť skalnej steny. Nachádza sa tu vo forme drúzičiek zložených z drobných tabulkovitých kryštálov svetlozelenej, bielej a sivej farby. Potvrdený bol aj röntgenodifrakčnou analýzou. Sekundárny sadrovec je tu geneticky spätý s oxidáciou pyritovej prímеси.

Z ďalších zistených sulfátov je tu hexahydrit  $Mg(SO_4) \cdot 6H_2O$ . Nájdený bol v kameňolome na južnom okraji Pálenice pri Tatranskej Kotline (Pavlarčík 1997a) v najvýchodnejšej časti Belianskych Tatier. Na lokalite vytvára tenké krehké kôry bielej a svetlosivej farby, matného lesku pokrývajúce navetrané dolomity. Jeho vznik je spojený so zvetrávaním tmavosivých stredotriasových dolomitov dielčieho príkrovu Bujačieho vrchu. Hexahydrit tu vzniká v dôsledku oxidácie pôvodnej pyritovej alebo skôr markazitovej veľmi tenkej bazálnej polohy ležiacej v bezprostrednom nadloží dolomitov. Pri oxidácií sa opäť vytvára voľná kyselina sírová reagujúca s dolomitom, pričom z roztoku kryštalizuje tento vodnatý sulfát. Sulfid tu však netvorí prímеси v dolomite, ale pravdepodobne sa tvoril na odkrytom dolomitovom podloží vo vodnom prostredí počas pomaly nastupujúcej transgresnej paleogénnej sedimentácie. Aj v tomto prípade je treba podrobnejšie objasniť jeho genézu. Sekundárny minerál bol identifikovaný röntgenodifrakčnou analýzou. Sulfáty sú priamym a zároveň úzko spätým prejavom acidifikovaného horninového podložia.

Sekundárne fosfáty tu reprezentuje s najväčšou pravdepodobnosťou karbonát-hydroxilapatit  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  (dahllit). Determinovali sme ho na základe analógie s výskytom publikovaným Čilkom a Komaškom (1984) z jaskyne V Záskoči v Nizkých Tatrách a publikovanými údajmi v literatúre, napr. Bernard *et al.* (1992). Najprv sme ho zistili v Jaskyni vo vrchu Nový č. 2 v masíve Nového (1999) v západnej časti Belianskych Tatier, kde vytvára svetlo-tmavohnedé tenké, lesklé a hladké povlaky pokrývajúce tmavosivý spodnokriedový muránsky vápenec dielčieho príkrovu Havrana. Sekundárny fosfát na lokalite vzniká z mineralizovaných roztokov obsahujúcich síran a fosforečnan amónny a ďalšie zlúčeniny rozpustené z guána netopierov presakujúcou zrážkovou vodou a chemicky reagujúcich s muránskym vápencom. Reakcia je súbežne doprevádzaná koróziou vápenca. Jej mechanizmus je podobný ako ho popisuje Kašpar (1934) z jaskyne Domicia v Slovenskom kráse. Sekundárny fosfát má spomedzi nájdených sekundárnych minerálov len okrajový význam. Identické povlaky sme zistili minulého roku aj v jaskyni Starých objaviteľov v tom istom krasovom masíve.

Sekundárne chemogénne produkty svedčia o vysokej reaktivite karbonátového podložia vo viacerých častiach Belianskych Tatier. Výskyt najmä sekundárnych sulfátov indikujúcich zvýšené acidifikované prostredie nie je vylúčený i na iných lokalitách Tatier.

Účinok chemického zvetrávania na okolitú fytozložku sa zatiaľ neskúmal a v budúcnosti by mohol byť aktuálnym námetom pre ďalší výskum.

Prezentované výsledky sme získali vďaka finančnej podpore poskytnutej Svetovou bankou (Globálny fond pre životné prostredie) a Štátnych lesov TANAP-u.

## Literatúra

- Abonyi, A., Bárta, J., Gulička, J., Hipman, P., Jákál, J., Mitter, J., Rajman, L., Roda, Š. and Slančík, Š. 1982: Praktická speleológia. Osveta, Martin, ČSSR.
- Andrusov, D. 1959: Prehľad stratigrafie a tektoniky druhohorného pásma masívu Vysokých Tatier na území Slovenska. *Geologický sborník SAV I*, **1**: 97-132.
- Bernard, J.H., Rost, R., Bernardová, E., Breiner, K., Kašpar, P., Lang, M., Melka, K., Novák, F., Rost, R., Řídkošil, T., Slivka, J., Ulrych, J. and Vrána, S. 1992: Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha, ČSFR.
- Betechtin, A.G. 1955: Mineralógia. SVTL, Bratislava, ČSR.
- Cílek, V. and Komaško, A. 1984: Apatit z jeskyně v Záskočí. Československý kras 34. Academia, Praha, ČSSR.
- Činčura, J. (ed.) 1983: Encyklopédia zeme. Obzor, Bratislava, ČSSR.
- Kašpar, J.V. 1934: Genese guanových minerálů z jeskyně Domica. *Věstník stát. geol. úst. RČS*, **10**: 104-111.
- Mazúr, E. and Jakál, J. 1969: Typologické členenie krasových oblastí na Slovensku. Slovenský kras VII (1967-1968). Osveta, Martin, ČSSR.
- Mišík, M. 1978: Kontinentálne, brakické a hypersalinické fácie v mezozoiku centrálnych Západných Karpát a otázka vynorených oblastí. Paleogeografický vývoj Západných Karpát. Veda, Bratislava, ČSSR.
- Pavlarčík, S. 1992: Kryštály pyritu v spodnojurských vápencoch Belianskych Tatier pri Podspádoch. *Mineralia slovacca*, **24**: 475.
- Pavlarčík, S. 1993: Sekundárny sadrovec v Belianskych Tatrách. *Mineralia slovacca*, **25**: 386.
- Pavlarčík, S. 1994: Nález sekundárneho sadrovca v Alabastrovej jaskyni v Belianskych Tatrách. *Spravodaj Slovenskej speleologickej spoločnosti*, **25**: 25-28.
- Pavlarčík, S. 1995: Agregáty limonitu v strednotriasových karbonátoch Belianskych Tatier pri Tatranskej Kotline. *Mineralia slovacca*, **27**: 293.
- Pavlarčík, S. 1997a: Výskyt hexahydrítu (sakiitu) na južnom okraji Pálenice pri Tatranskej Kotline. *Mineralia slovacca*, **29**: 13.
- Pavlarčík, S. 1997b: Nové sekundárne minerály v krase Belianskych Tatier. *Spravodaj Slovenskej speleologickej spoločnosti*, **28**: 33-34.
- Pavlarčík, S. 1997c: Sekundárny fosfát v Jaskyni vo vrchu Nový č.2. *Mineralia slovacca* (in press).
- Roda, Š. (ed.) 1982: Praktická speleológia. Osveta, Martin, ČSSR.