

# Hexahydrit a ranciéit z holocénných travertínov a penovcov vo Vyšných Ružbachoch (Spišská Magura, severné Slovensko)

## Hexahydrite and ranciéite from Holocene travertine and calcareous tufa in the Vyšné Ružbachy locality (Spišská Magura Mts., Northern Slovakia)

KATARÍNA BÓNOVÁ<sup>1)</sup>, PETER BAČÍK<sup>2)</sup> A JÁN BÓNA<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ústav geografie, Prírodovedecká fakulta Univerzity P. J. Šafárika v Košiciach, Jesenná 5, 040 01 Košice, katarina.bonova@upjs.sk

<sup>2)</sup> Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

<sup>3)</sup> kpt. Jaroša 780/13, 040 22 Košice

BÓNOVÁ K., BAČÍK P., BÓNA J. (2012) Hexahydrit a ranciéit z holocénných travertínov a penovcov vo Vyšných Ružbachoch (Spišská Magura, severné Slovensko). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 20, 1, 94-100*. ISSN 1211-0329.

### Abstract

The hexahydrite and ranciéite have been found in travertine or calcareous tufa, respectively in the Vyšné Ružbachy locality. They were identified by the X-ray diffraction methods. Hexahydrite occurs in the thin layers of white colour covering the weathering rocks. Chemical weathering of carbonate rocks is considered to be source of magnesium ions and sulphate can be of Triassic origin. Intergranular sources of carbonates for the soluble magnesium salts are alternatively assumed. Ranciéite forms the iron grey to black substances in the cavern of calc-tufa. Its occurrence is probably linked with precipitation from the thermal waters together with bacterial participation.

**Key words:** hexahydrite, ranciéite, X-ray diffraction analyses, travertine, calcareous tufa, Vyšné Ružbachy, Slovakia

### Úvod

Komplex kvartérnych travertínov a penovcov vystupuje medzi Vyšnými a Nižnými Ružbachmi v údolí potoka Rieka. Z morfológického hľadiska tu travertíny tvoria pomerne zložitý systém terasovito rozložených kôp, kaskád a kráterov (Ložek 1964; Košťálik 1982). V tomto prostredí bol zaznamenaný výskyt hexahydritu a ranciéitu, na Slovensku pomerne zriedkavo opísaných minerálov.

Hexahydrit patrí k bežne sa vyskytujúcim sulfátom sprevádzajúcim chemické zvetrávanie karbonátových hornín bohatých na horčík v prirodzenom (Foster, Hoover 1963; Pavlarčík 1997, 2002), alebo antropogénne vytvorenom prostredí, kde sa často podieľa na degradácii stavebného resp. obkladového kameňa (Winkler, Singer 1972; Kramar et al. 2010, 2011). V banskom prostredí vystupuje najmä v uhoľných baniach resp. haldách (Rost 1937; Matýsek, Raclavská 1999). Vyskytuje sa tiež vo forme speleotém v jaskynnom prostredí (Badino et al. 2011). Známy je aj z vulkanických oblastí, kde kryštalizuje priamo z fumarol (Hon, Orr 2011). Často precipituje v marinom evaporitovom prostredí (Spencer 2000; Mees, Singer 2006), opísaný bol aj v extraterestrickom prostredí (Chiperá, Vaniman 2007).

Na Slovensku bol zaznamenaný ako súčasť sekundárnej mineralizácie na niektorých ložiskách - v Kremnici (Kúšik 1970), Podrečanoch, Košiciach (Koděra et al. 1990) a Rudňanoch (Đuđa, Peterec 1995). Jeho výskyt v kameňolome na j. okraji Pálenice pri Tatranskej Kôtlíne resp. vo východnej časti Belianskych Tatier opísal Pavlarčík (1997, 2002).

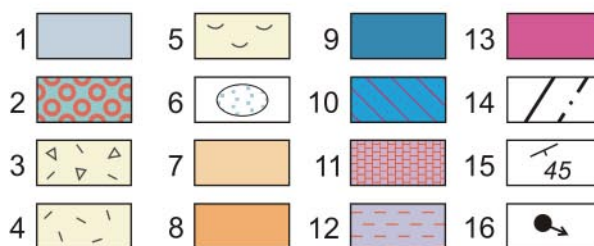
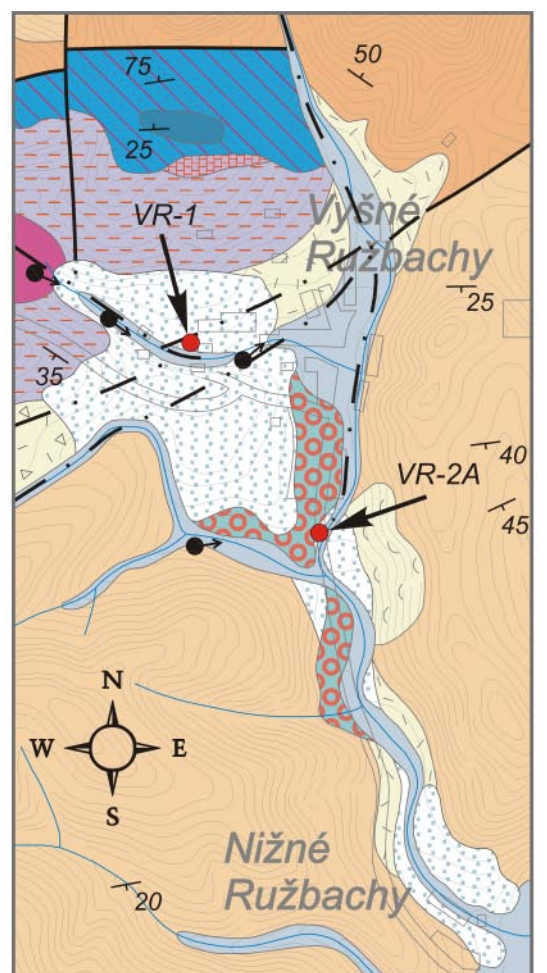
Ranciéit býva najčastejšie zastúpený v priestore oxidáčnej zóny ložísk mangánových rúd (Chukhrov et al. 1980; Nimfopoulos et al. 1997; Varentsov 2002; Ertl et al. 2005; Brusnitsyn, Zhukov 2012 ai.), alebo je priamo ich súčasťou (Jach, Dudek 2005). V supergénnych podmienkach často precipituje z roztokov obohatených o mangán spravidla organického, vzácnejšie anorganického pôvodu na kontakte s karbonátovými horninami (Bardossy, Brindley 1978), známy je z jaskynného prostredia (Hill, Forti 1997; Bónová et al. 2009). Na Slovensku sa jeho výskyt zaznamenal vo vápencoch Bolešovskej doliny medzi Nemšovou a Pruským (Aubrecht et al. 1998), v dolomitoch kameňolomu Malá Vieska neďaleko Košíc (Pauliš et al. 2003) a v sedimentoch jaskyne Skalísty potok v Slovenskom kráse (Bónová et al. 2009).

Cieľom príspevku je charakterizovať zaujímavé výskyt opisovaných minerálov z mineralogického hľadiska na výnimočnej lokalite Vyšné Ružbachy známej predovšetkým bohatým výskytom liečivých minerálnych prameňov a načrtnúť ich možný pôvod.

### Lokalizácia výskytu a geologické pomery

Predkvartérne podložie širšieho okolia Vyšných Ružbách je tvorené siliciklastikami hutianskeho (stredný eocén - oligocén) a zubereckého (vrchný eocén - oligocén) súvrstvia podtatranskej skupiny (centrálnokarpatský paleogénny bazén) a mezozoickými (anis - hoteriv) sekvenciami ružbašského ostrova (križňanský príkrov; obr. 1). Styk uvedených jednotiek je tektonický a sprostredkúva ho ružbašský zlom smeru VSV - ZJZ (napr. Gross et al. 1999; Janočko et al. 2000a,b).

**Obr. 1** Geologická mapa územia medzi Vyšnými Ružbachmi a Nižnými Ružbachmi zostavená podľa Janočka et al. 2000a, Grossa et al. 1999, Ložeka 1964 a vlastných pozorovaní a interpretácie s vyznačením odberu vzoriek (VR-1, VR-2A). Vysvetlivky: holocén: 1 - fluviálne sedimenty: hlinité, hlinito-štrkovité až s balvanovitými obliakmi; pleistocén: 2 - fluviálne sedimenty: piesčité štrky terasy PIII-1; nečlenený kvartér: 3 - svahové sedimenty: kamenito-hlinité; 4 - svahové sedimenty: hlíny; 5 - zosuvy; 6 - travertíny a penovce (erodované a preplavené penovce); sp. pleistocén - holocén; paleogén: 7 - zuberecké súvrstvie: striedajúce sa tenké a stredne hrubé vrstvy pieskovcov a kalovcov; vrch. eocén - oligocén; 8 - hutianske súvrstvie: kalovce s podradným zastúpením pieskovcov a zlepencov; str. eocén - oligocén; 9 - križňanský príkrov; jura: allgäuske vrstvy: sivé slienité škvrité vápence, bridlice; sinemúr - álen; 10 - kapienecké súvrstvie: ilovito-piesčité bridlice, vápnité pieskovce, piesčité vápence; hetanž - sinemúr; trias: 11 - fatranské súvrstvie: tmavosivé organodetrítické vápence, slienité vápence, bridlice; réť; 12 - karpatský keuper; norik; 13 - ramsauské dolomity; ladin - sp. karn; 14 - zlomy: overené, zakryté; 15 - smery a sklony vrstiev; 16 - minerálne pramene.



Komplex sladkovodných vápencov tu tvoria pleistocénne až holocénne travertíny a holocénne penovce, resp. erodované a redeponované penovce (Němejc 1931; Ložek 1964; Košťálik 1982).

Prítomnosť hexahydrítu sa zistila v travertínovom telese holocénneho veku (Němejc 1931; Ložek 1964) vystupujúcim v areáli kúpeľov pod administratívnou budovou Biely dom. Umelý odkryv má jv. expozíciu a výskyt minerálu (obr. 2a) sa zistil v jeho ľavej (jz.) časti (vz. VR-1). Geografickú polohu výskytu možno vyjadriť GPS súradnicami: 49° 18' 16.46" severnej zemepisnej šírky a 20° 33' 28.31" východnej zemepisnej dĺžky. Travertín je bielej až svetlosivej farby, výrazne zvrstvený a pomerne kompaktný.

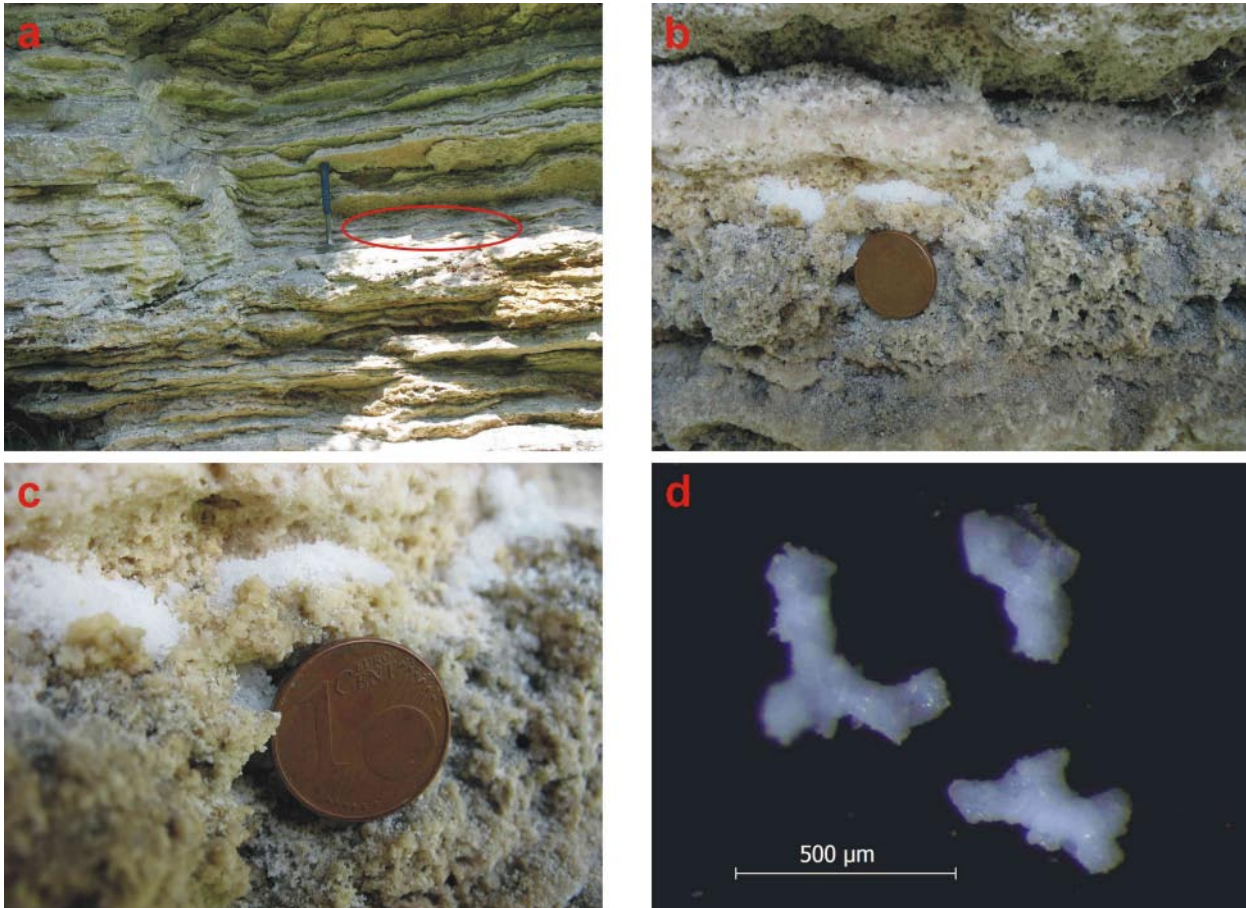
Ranciít (resp. Mn oxihydroxidy) bol prvýkrát zistený v prirodzenom odkryve holocénneho penovca (Němejc

1931; Ložek 1964) v záreze potoka Rieka, približne 170 m jv. od cintorína na južnom okraji obce (vz. VR-2A). Geografická poloha výskytu je: 49° 17' 51.59" severnej zemepisnej šírky a 20° 33' 57.03" východnej zemepisnej dĺžky. Penovec je pomerne porézny, žltej farby a zachovali sa v ňom odtlačky listov stromov a voľné inkrustácie (obr. 3a,b).

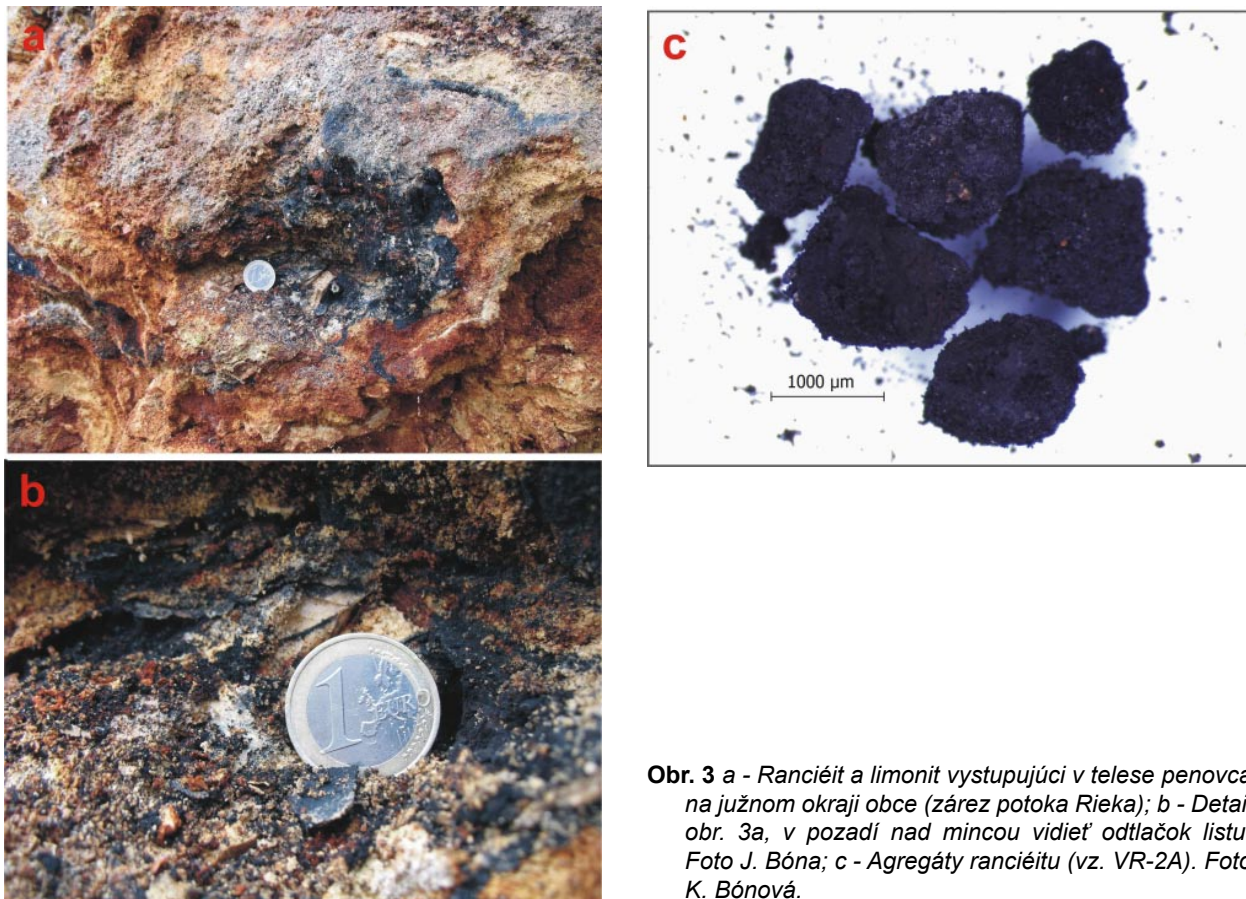
#### Metodika

Opisované minerály boli identifikované pomocou práškovej rtg. difrakčnej analýzy realizovanej na prístroji BRUKER D8 Advance (Katedra mineralógie a petrografie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave) v geometrii Bragg-Brentano (konfigurácia Theta-2Theta) s Cu antikatódou ( $\lambda\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ ), Ni K $\beta$  filtra-





**Obr. 2 a** - Výskyt hexahydrítu (označený elipsou) na povrchu „vrstiev“ telesa travertínu pod administratívnou budovou Biely dom; **b, c** - Detail obr. 2a: „prášková“ forma hexahydrítu medzi sintrami na povrchu travertínu. Foto J. Bóna; **d** - Kryštalické agregáty hexahydrítu (vz. VR-1). Foto K. Bónová.



**Obr. 3 a** - Rancieít a limonit vystupujúci v telese penovca na južnom okraji obce (zárez potoka Rieka); **b** - Detail obr. 3a, v pozadí nad mincou vidieť odtláčok listu. Foto J. Bóna; **c** - Agregáty rancieítu (vz. VR-2A). Foto K. Bónová.

**Tabuľka 1** Práškový rtg. difrakčný záznam hexahydrítu vo vzorke VR-1;  $d_{mer}$  - merané hodnoty,  $d_{kalk}$  - kalkulované hodnoty

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{mer}$ [Å]	<i>I</i> [%]	$d_{kalk}$ [Å]	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{mer}$ [Å]	<i>I</i> [%]	$d_{kalk}$ [Å]
1	1	2	5.115	7	5.099	2	0	-10	2.3174	19	2.3096
1	1	3	4.568	7	4.554	3	-1	-8	2.3005	30	2.2931
2	0	2	4.414	41	4.402	1	3	3	2.2320	4	2.2248
1	-1	-4	4.406	46	4.391	4	0	4	2.2072	38	2.2011
2	0	-4	4.171	13	4.158	2	-2	-8	2.2029	16	2.1956
1	1	4	4.048	14	4.035	1	1	10	2.1762	20	2.1690
2	0	4	3.615	9	3.605	3	-1	-9	2.1601	14	2.1530
0	2	2	3.467	13	3.455	2	2	7	2.1506	16	2.1438
1	1	6	3.203	18	3.193	3	1	7	2.1470	5	2.1406
1	-1	-7	3.099	7	3.088	1	-3	-5	2.1396	15	2.1325
3	-1	-1	3.062	100	3.053	1	-1	-11	2.1227	24	2.1154
3	1	1	2.964	34	2.956	4	0	-8	2.0856	26	2.0791
2	2	0	2.934	62	2.925	2	0	10	2.0683	48	2.0617
0	2	5	2.899	36	2.890	4	-2	-3	2.0565	5	2.0504
2	2	2	2.798	13	2.790	4	2	1	2.0333	24	2.0275
1	-1	-8	2.790	36	2.780	2	2	8	2.0239	7	2.0175
3	1	3	2.726	11	2.718	4	2	2	1.9931	18	1.9874
2	2	3	2.686	17	2.678	2	0	-12	1.9751	25	1.9683
1	1	8	2.604	5	2.595	5	-1	-1	1.94879	4	1.94345
3	-1	-6	2.596	5	2.588	3	-3	-3	1.93907	21	1.93299
0	2	7	2.501	89	2.493	3	3	4	1.81714	40	1.81154
2	0	8	2.4417	47	2.4341	1	-3	-9	1.79889	26	1.79286
1	1	9	2.3727	8	2.3649	3	1	10	1.78329	22	1.77781
2	-2	-7	2.3382	30	2.3304	0	4	3	1.76524	14	1.75942
1	3	1	2.3267	8	2.3191	4	2	6	1.75348	14	1.74834

**Tabuľka 2** Práškové rtg. difrakčné záznamy ranciéitu vo vzorke VR-2A

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{mer}$ [Å]	<i>I</i> [%]	$d_{kalk}$ [Å]
0	0	1	7.458	100	7.464
0	0	2	3.729	85	3.732
0	0	3	2.4861	75	2.4881
1	0	1	2.3326	41	2.3332
0	1	1	2.3326	41	2.3332
1	0	2	2.0510	6	2.0518
0	1	2	2.0510	6	2.0518
0	0	4	1.86456	3	1.8661
1	0	3	1.74713	1	1.74799
0	1	3	1.74713	1	1.74799

mi a detektorom LynxEye pri napätí 40 kV a prúde 40 mA. Krok zaznamenávania intenzity bol  $0.01^\circ 2\theta$  pri čase 3 s, meraný rozsah záznamu  $4 - 65^\circ 2\theta$ . Difrakčné záznamy hexahydrítu (tab. 1) a ranciéitu (tab. 2) boli vyhodnotené v programe Diffracplus EVA (Bruker 2010a) a ich mriežkové parametre (tab. 3) boli Rietveldovsky spresnené pomocou programu Diffracplus TOPAS (Bruker 2010b) na základe štruktúry hexahydrítu (Zalkin et al. 1964) a ranciéitu (Ertl et al. 2005) s použitím pseudo-Voightovej funkcie.

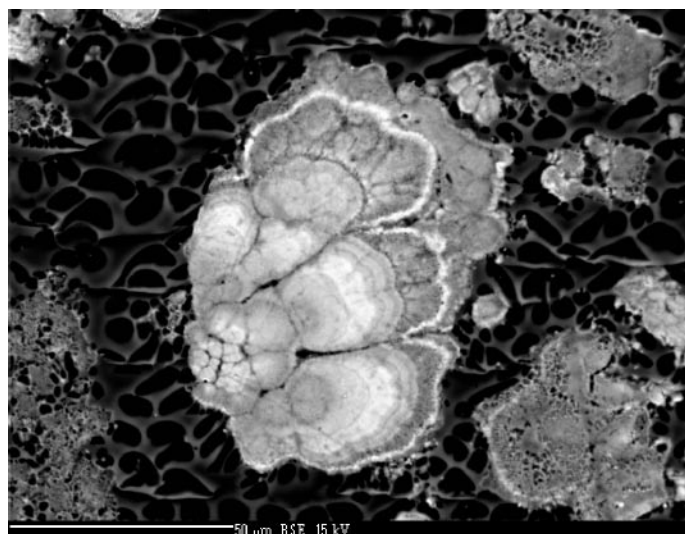
## Výsledky

**Hexahydrít  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ .** Vyskytuje sa voľne v „práškovvej“ forme spoločne s kalcitom (sintre) na zvetraných a skrasovatených vrstvách travertínu (obr. 2b, c); vzájomné prerastanie týchto minerálov nepozorovať.

Tvorí drobné vláknité, miestami ihličkovité kryštály, najčastejšie ľadvinkovité alebo vetvičkovité agregáty (obr. 2d) prechádzajúce do bielej zrnitej masy obyčajne perleťového, sklovitého sporadicky až matného lesku. Najväčšie kryštalické agregáty dosahujú 0.5 mm. Prášková rtg. difrakcia potvrdila prítomnosť hexahydrítu (tab. 1), pričom mierne vyššie hodnoty mriežkových parametrov oproti syntetickému hexahydrítu (tab. 3) by mohli poukazovať na mierne zvýšený obsah iných kationov, avšak vzhľadom na charakter minerálu a vysoký obsah vody nebolo možné vykonať mikrochemickú analýzu.

**Ranciéit  $(Ca, Mn^{2+})Mn^{4+}O_9 \cdot 3H_2O$ .** Na uvedenej lokalite bol pôvodne opísaný ako „zlúčeniny mangánu“ v asociácii s *limonitom* (cf. Zýka, Vtělenský 1960) resp. ako Mn oxid (Koděra et al. 1990). Vystupuje vo forme celistvých zemitých agregátov ocelovosivej až čiernej farby s pookrovým, miestami matným leskom v dutinách a povrchových penovca s polohami travertínu. V niektorých zónach (spolu s *limonitom*) tvorí tenké polohy paralelné s vrstvitosťou (obr. 3a, b). Mikroštruktúrne tvorí drobné oolity, jeho agregáty majú obličkovitý tvar (obr. 3c, 4). Študovaný ranciéit má pomerne nízku usporiadanosť, ktorá sa prejavila rozšírenými difrakčnými maximami v práškovom rtg. difrakčnom zázname. Mriežkové parametre ranciéitu sú v dobrej zhode s publikovanými údajmi (tab. 3).





Obr. 4 BSE kompozícia kolomorfných agregátov ranciéitu (vz. VR-2A). Foto V. Kollárová.

## Diskusia

Metastabilná kryštalizácia hexahydrítu v poli stability epsomitu je v prírode reálna, aj keď pomerne zriedkavá (Foster, Hoover 1963). Viac rozšírená je kryštalizácia stabilnej formy epsomitu a jeho transformácia na hexahydrít, kedy vzniká hexahydrít dehydratáciou epsomitu (l. c.). Príma kryštalizácia hexahydrítu z roztoku je možná iba pri pomerne vysokých teplotách (48.2 - 68 °C; Foster, Hoover 1963; Keller et al. 1986), ktoré sú v našich zemepisných šírkach aj v najteplejších obdobiach roka nedosiahnuteľné. Podľa posledných experimentálnych údajov je teplota postačujúca na kryštalizáciu hexahydrítu podstatne nižšia (cca. 27 °C), podmienkou je pomerne vysoká vlhkosť prostredia (Posern, Kaps 2008; Grevel, Majzlan 2009).

Vznik **hexahydrítu** vo Vyšných Ružbachoch spája s jeho priamou precipitáciou z roztoku, bez pôvodnej depozície a súčasnej dehydratácie epsomitu. Pomerne vysoká koncentrácia iónov  $Mg^{2+}$  (do 117.8 mg/l) a  $SO_4^{2-}$  (do 555 mg/l) sa zaznamenala priamo v ružbašských termách (Hanzel, Repka 1973; Franko et al. 1975; Porubský 1977; Mlynarčík 1997) podieľajúcich sa na vzniku travertínov. Zvýšené hodnoty horčíka (0.86 hm. % MgO, Zýka, Vtělenský 1960; resp. 1.5 hm. % MgO, Demovič et al. 1972) vyplynuli aj zo samotej chemickej analýzy uvedených sladkovodných vápencov, kde sa v niektorých vzorkách v areáli kúpeľov predpokladá diadochické zastupovanie Mg s Ca (Zýka, Vtělenský 1960).

Zdrojom horčíka sú s najväčšou pravdepodobnosťou dolomity vystupujúce v priamom podloží karpatského

keuperu ružbašského mezozoického ostrova, ktoré sú zároveň kolektorovou horninou ružbašských geotermálnych vôd (Franko, Šivo 1997). Za infiltračnú oblasť ružbašských minerálnych vôd je tradične považované mezozoikum križňanského príkrovu Belianskych Tatier (Maheľ 1949; Maheľ et al. 1967; Hanzel, Repka 1973; Hanzel 1987; Kulmanová, Nemčok 1985; Mlynarčík 1997 ai.). Porubský (1977) považuje za hlavnú infiltračnú základňu ružbašských minerálnych vôd zlepenca, pieskovce a numulitové vápence paleogénu Popradskej kotliny a Levočských vrchov, pričom svoj predpoklad zakladá na znižujúcej sa mineralizácii vôd a pomerne nízkej teplote, ktorá signalizuje jej plytký obeh. Za zdroj zvýšeného obsahu karbonátových iónov pokladá tiež mezozoikum Belianskych Tatier alebo Levočských vrchov.

Zdrojom iónov  $SO_4^{2-}$  sa na prvý pohľad javí oxidácia sulfidov bežne rozptýlených v okolitých horninách. V komplexe flyšových pieskocov sú opísané sulfidy Fe a pyritové brekcie (Porubský 1977). Hanzel a Repka (1973) uvažovali o genetickej previazanosti kalcium-sulfátovej vody vo Vyšných Ružbachoch so sedimentmi keuperu alebo so sedimentmi spodného triasu. Výsledky izotopového výskumu geotermálnych vôd z oblasti (Michalko 1997) poukázali na skupinu zdrojov s evaporitickou sírou viazanou najmä na horniny spodného a stredného triasu, čo predpokladal aj Maheľ (1952). Pôvodne uvažované rozpúšťanie sulfidov (najmä pyritu), ako predpokladá v oblasti Belianskych Tatier pre vznik hexahydrítu Pavlarčík (1997, 2002), vzhľadom na kladné hodnoty  $\delta^{34}S$  vo vodách v oblasti Ružbách (Demovič et al. 1972; Michalko 1997) môžeme vylúčiť. Antropogénny (resp. atmosférický) pôvod  $SO_4^{2-}$  vzhľadom na charakter lokality nepredpokladáme.

Okrem horčíka môže byť dolomit zdrojom priamo Mg sulfátov, ktoré sa podľa Foster a Hoovera (1963) vyskytujú v hornine vo forme intergranulárnych rozpustných solí alebo intrakryštalických fluidných inklúzií a pri presakovaní vody cez fraktúry a póry dolomitu sa rozpúšťajú. Kapilárne javy spôsobujú ich výstup na povrch, kde môže dôjsť vo vhodných podmienkach k ich precipitácii. Podobný scenár tvorby hexahydrítu predpokladáme aj pre lokalitu Vyšné Ružbachy, pričom za zdrojovú horninu vzhľadom na jej chemické zloženie možno považovať okrem pôvodného dolomitu aj samotný travertín (obsah síry v travertíne dosahuje 3000 ppm; Demovič et al. 1972). Podmienkou precipitácie vodnatých sulfátov je slabo kyslé prostredie, potrebné nižšie pH zrejme úzko súvisí s atmosférickými zrážkami.

Vznik **ranciéitu** je tiež viazaný na ružbašské termy. Vyšší obsah mangánu v termách (0.30 mg/l Demovič et al. 1972; Franko et al. 1975) je dokumentovaný chemic-

Tabuľka 3 Mriežkové parametre hexahydrítu a ranciéitu a ich porovnanie s publikovanými údajmi

	hexahydrít Vyšné Ružbachy táto práca	hexahydrít syntetický Zalkin et al. (1964)	ranciéit Vyšné Ružbachy táto práca	ranciéit Friesach, Rak. Ertl et al. (2005)
a [Å]	10.1375(5)	10.110	2.835(5)	2.845
b [Å]	7.2358(3)	7.212		
c [Å]	24.4941(10)	24.41	7.458(7)	7.485
$\beta$ [°]	98.312(3)	98.30		
V [Å <sup>3</sup> ]	1777.9(1)	1761.17	51.94(5)	52.47

kým zložením travertínu (do 0.41 hm. % MnO; Zýka, Vtělenský 1960).

Vývoj Mn oxihydroxidov je kontrolovaný najmä pH-Eh podmienkami v cirkulujúcich vodách, chemickým zložením roztoku, klimatickými podmienkami.  $Mn^{2+}$  môže byť transportovaný vo vhodných podmienkach na veľké vzdialenosti od zdroja ako súčasť bikarbonátového komplexu meteorickými vodami (Borchert 1970). Na depozíciu Mn oxihydroxidov je potrebná jeho oxidácia na  $Mn^{4+}$ , ktorá je možná len za určitých podmienok - pri pH vyššom ako 8.5 (Morgan, Stumm 1965) resp. 10.0 (Dubinina 1980). „Zrážanie“ mangánu z roztoku bohatého na oxid uhličitý v podmienkach sedimentácie je možné iba pri postupnej strate  $CO_2$ , čoho odrazom je narastajúca hodnota pH prostredia. V súčasnosti aktívnych žriedlach pH vody na opisovanej lokalite varíuje v intervale 5.5 - 6.9 (Hanzel, Repka 1973). Aj napriek tomu, že vo všeobecnosti pH vody so vzdialenosťou od zdroja obyčajne narastá (až na hodnotu 8.2 - 8.3; Prát 1933), prikláňame sa k tvorbe Mn minerálov za spoluúčasti mikroorganizmov, ktorých výskyt je v takomto prostredí bežný (Tebo et al. 2005). Na bakteriálne pôsobenie pri vzniku mangánových oxihydroxidov poukazuje ich spoločný výskyt s oxihydroxidmi železa (obr. 3a, b), ktoré pre svoj vznik (t. j. oxidáciu Fe) potrebujú kyslé prostredie.

## Záver

Výskyt hexahydrátu a ranciéitu v penovcoch a travertínoch v okolí Vyšných Ružbách spájame s ich precipitáciou z ružbašských teriem, pričom za zdrojové horniny potrebných iónov možno okrem dolomitov vystupujúcich v priamom podloží karpatského keuperu ružbašského mezozoického ostrova považovať aj samotné travertíny. Vzhľadom na chemické zloženie travertínov v iných lokalitách Slovenska (Zýka, Vtělenský 1960; Demovič et al. 1972) respektíve minerálnych vôd podieľajúcich sa na ich vzniku (napr. Franko et al. 1975 ai.) pri vhodných podmienkach nevylučujeme lokálnu tvorbu opísaných minerálov.

## Pod'akovanie

Autori ďakujú za podporu výskumu projektu APVV VVCE-0033-07 ako aj Š. Ferencovi z FPV UMB v Banskej Bystrici a P. Vojtkovi z GÚ SAV v Bratislave za kritické posúdenie rukopisu.

## Literatúra

- Aubrecht R., Mišík M., Sýkora M., Šamajová E. (1998) Kontroverzné bradlo czorsztynskej jednotky v Bolešovskej doline medzi Nemšovou a Pruským. *Miner. Slov.* 30, 431-442.
- Badino G., Calaforra J. M., Forti P., Garofalo P., Sanna L. (2011) The present day genesis and evolution of cave minerals inside the Ojo de la Reina Cave (Naica Mine, Mexico). *International Journ. Speleol.* 40, 125-131.
- Bardossy G., Brindley G. (1978) Ranciéite associated with karstic bauxite deposit. *Am. Mineral.* 63, 762-767.
- Borchert H. (1970) On the ore deposition and geochemistry of manganese. *Mineralia deposita* 5, 300-314.
- Bónová K., Bačík P., Derco J. (2009) Pyroluzit a ranciéit z jaskyne Skalístý potok (Slovenský kras, východné Slovensko). *Miner. Slov.* 41, 511-518.
- Bruker (2010a) Difractplus EVA. <http://www.bruker-axs.com/eva.html>.
- Bruker (2010b) Difractplus TOPAS. <http://www.bruker-axs.com/topas.html>.
- Brusnitsyn A. I., Zhukov I. G. (2012) Manganese deposits of the Devonian Magnitogorsk palaeovolcanic belt (Southern Urals, Russia). *Ore Geology Reviews (in press)*.
- Demovič R., Hoefs J., Wedepohl K. H. (1972) Geochemische Untersuchungen an Travertinen der Slowakei. *Contr. Mineral. Petrol.* 37, 15-28.
- Dubinina G. A. (1980) The role of microorganisms in the formation of the Recent iron-manganese lacustrine ores. In: Varentsov I. M., Grasselly Gy. (eds.): *Geology and geochemistry of manganese*, 305-326. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Đuđa R., Peterec D. (1995) Die Mineralien der siderit - baryt lagerstätte von Rudňany (Kotterbach) in der Slowakei. *Mineralien Welt, Haltern* 1, 20-31.
- Ertl A., Pertlik F., Prem M., Post J. E., Kim S. J., Brandstätter F., Schuster R. (2005) Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *Eur. J. Mineral.* 17, 163-172.
- Foster W. R., Hoover K. V. (1963) Hexahydrate ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) as an efflorescence of some Ohio dolomites. *Ohio Journ. Sci.* 63, 152-158.
- Franko O., Gazda S., Michalíček O. (1975) Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. 1-230, *Geol. úst. D. Štúra, Bratislava*.
- Franko O., Šivo A. (1997) Vzťah geotermálnych vôd a travertínov na okrajoch Levočských vrchov. In: Fendek M. (ed.): *Geotermálna energia východného Slovenska a jej využitie*, 77-84. SGA, Bratislava.
- Grevel K-D., Majzlan J. (2009) Internally consistent thermodynamic data for magnesium sulfate hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6805-6815.
- Gross P., Buček S., Ďurkovič T., Filo I., Karoli S., Maglay J., Nagy A., Halouzka R., Spišák Z., Žec B., Vozár J., Borza V., Lukáčik E., Mello J., Polák M., Janočko J. (1999) Geologická mapa Popradskej kotliny, Hornádskej kotliny, Levočských vrchov, Spišsko-šarišského medzihoria, Bachurne a Šarišskej vrchoviny 1:50 000. *Vyd. D. Štúra, Bratislava*.
- Hanzel V. (1987) Puklinovo-krasové vody Belianskych Tatier a Vysokých Tatier. *Slovenský kras* 25, 65-82.
- Hanzel V., Repka T. (1973) Podzemnye vody okresnostej Vyšnych Ružbach. *Miner. Slov.* 5, 205-220.
- Hill C. A., Forti P. (1997) Cave minerals of the World. 1-464. *National Speleological Society, Huntsville*.
- Hon K., Orr T. (2011) Hydrothermal hexahydrate spherules erupted during the 2008-2010 summit eruption of Kilauea Volcano, Hawaii. *Bull. Volcanol.* 73, 1369-1375.
- Chipera S. J., Vaniman D. T. (2007) Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 241-250.
- Chukhrov F. V., Gorshkov A. I., Rudnitskaya E. S., Beresovskaya V. V., Sivtsov A. V. (1980) Manganese minerals in clays: a review. *Clays and Clay Minerals* 28, 346-354.
- Jach R., Dudek T. (2005) Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Křižna Unit, Tatra Mountains, Poland. *Chemical Geol.* 224, 136-152.
- Janočko J., Gross P., Jacko S. Jr., Buček S., Karoli S., Žec B., Polák M., Rakús M., Potfaj M., Halouzka R. (2000a) Geologická mapa Spišskej Magury 1:50 000. *Vyd. D. Štúra, Bratislava*.
- Janočko J., Gross P., Polák M., Potfaj M., Jacko S. ml., Rakús M., Halouzka R., Jetel J., Petro L., Kubeš P., Buček S., Köhler E., Siráňová Z., Zlinská A., Halasová

- E., Hamršíd B., Karoli S., Žec B., Fejdiová O., Milička J., Boorová D., Žecová K. (2000b) Vysvetlivky ku geologickej mape Spišskej Magury 1:50 000. 1-174, Vyd. D. Štúra, Bratislava.
- Keller L. P., McCarthy G. J., Richardson J. L. (1986) Laboratory modeling of Northern Great Plains salt efflorescence mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 1363-1367.
- Koděra M., Andrusovová-Vlčeková G., Belešová O., Briatková D., Dávidová Š., Fejdiová V., Hurai V., Chovan M., Nelišerová E., Ženiš P. (1990) Topografická mineralógia Slovenska. 1-1592, Veda, Bratislava.
- Košťálik J. (1982) Travertíny vo Vyšných Ružbachoch, ich charakteristika a stratigrafia. Zb. Pedagogickej fakulty v Prešove (UPJŠ v Košiciach), Prír. Vedy 19, 231-252.
- Kramar S., Mirtič, B., Knöller K., Rogan-Šmuc N. (2011) Weathering of the black limenstone of historical monuments (Ljubljana, Slovenia): Oxygen and sulfur isotope composition of sulfate salts. *Applied Geochemistry* 26, 1632-1638.
- Kramar S., Urosevic M., Pristacz H., Mirtič B. (2010) Assessment of limestone deterioration due to salt formation by micro-Raman spectroscopy: application to architectural heritage. *J. Raman Spectrosc.* 41, 1441-1448.
- Kullmanová A., Nemčok J. (1985) Geológia okolia Ružbašských kúpeľov. *Geologické práce, Správy* 82, 89-110.
- Kúšik R. (1970) Hexahydrit a epsomit z Kremnice. *Miner. Slov.* 2, 125-132.
- Ložek V. (1964) Quartärmollusken der Tschechoslowakei. *Rozpr. Ústř. Úst. geol.* 31, 1-374.
- Mahel' M. (1949) Hydrogeologické pomery minerálnych prameňov vo Vyšných Ružbachoch. 1-13. MS, Archív ŠGÚDŠ, Bratislava.
- Mahel' M. (1952) Minerálne pramene Slovenska so zreteľom na geologickú stavbu. *Práce Štát. geol. Úst., Sošit* 27, 1-84.
- Mahel' M., Kamenický J., Fusán, O., Matějka, A. (1967) Regionální geologie ČSSR. Díl II - Západní Karpaty, sv. 1. 1-495, Vyd. ÚÚG a ČSAV, Praha.
- Matýsek D., Raclavská H. (1999) Vznik sulfátové mineralizace na odvalech a její vliv na kvalitu spodních vod v okr. Ostrava. *Uhlí, Rudy, Geol. Průzk.* 7, 8, 8-16.
- Mees F., Singer A. (2006) Surface crust on soils/sediments of the southern Aral Sea basin, Uzbekistan. *Geoderma* 136, 152-159.
- Michalko J. (1997) Izotopové zloženie geotermálnych vôd Popradskej kotliny. In: Fendek M. (ed.): *Geotermálna energia východného Slovenska a jej využitie (Stará Lesná)*, 43-51. SGA, Bratislava.
- Mlynarčík M. (1997) Vplyv geologickej stavby na hydrogeotermálne pomery vo výverovej oblasti minerálnych vôd vo Vyšných Ružbachoch. In: Fendek M. (ed.): *Geotermálna energia východného Slovenska a jej využitie (Stará Lesná)*, 85-91. SGA, Bratislava.
- Morgan J. J., Stumm W. (1965) The role of mulvaleng metal oxides in limnological transformations as exemplified by iron and manganese. In: Jaag O. (ed.): *Second Water Pollution Research Conference, Vol. 1, 103-131.* Pergamon Press, New York.
- Němejc F. (1931) Paleobotanical researches in the travertine sediments of Vyšní and Nižní Ružbachy at Podolinec (Slovakia) and some additional notes to my studies about the travertines of the Northern Slovakia. *Preslia Věst. Českoslov. botan. Společ. v Praze* 10, 115-134.
- Nimfopoulos M. K., Michailidis K. M., Christofides G. (1997) Zincian rancieite from Kato Nevrokopi manganese deposits, Macedonia, northern Greece. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 119, 339-347.
- Pauliš P., Ševců J., Kopista J., Zeman M. (2003) Rancieit z Malé Viesky u Košic. *Bull. mineral.-petrolog. odd. Nár. Muz. (Praha)* 11, 209-210.
- Pavlarčík S. (1997) Výskyt hexahydritu (sakiitu) na južnom okraji Pálenice pri Tatranskej Kotline. *Miner. Slov., Geovestník* 29, 13.
- Pavlarčík S. (2002) Niektoré špecifické príklady chemického zvetrávania karbonátových hornín Belianskych Tatier. *Oecologia Montana* 11, 3-5.
- Porubský A. (1977) Vyšné Ružbachy - najvýdatnejší areál minerálnych vôd na Slovensku. *Geografický časopis* 29, 19-31.
- Posern K., Kaps Ch. (2008) Humidity controlled calorimetric investigation of the hydration of MgSO<sub>4</sub> hydrates. *J. Thermal Anal. Calorimetry* 92, 905-909.
- Prát S. (1933) Labilita minerálných vôd. *Věst. balneol. klimatol. Společ. v Praze* 13, 4, 5-7.
- Rost R. (1937) Minerály hořících hald na Kladensku. *Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. - přír. Věd* 47, 1-19.
- Spencer R. J. (2000) Sulfate minerals in evaporite deposits. *Rev. Mineral. Geochem.* 40, 173-192.
- Tebo B. M., Johnson H. A., McCarthy J. K., Templeton A. S. (2005) Geomicrobiology of manganese (II) oxidation. *Trends in Microbiol.* 13, 421-428.
- Varentsov I. M. (2002) Genesis of the Eastern Paratethys manganese ore giants: impact of events at the Eocene/Oligocene boundary. *Ore Geol. Rev.* 20, 65-82.
- Winkler E. M., Singer P. C. (1972) Crystallization pressure of salt in stone and concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 3509-3513.
- Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H. (1964) The crystal structure and hydrogen bonding of magnesium sulfate hexahydrate. *Acta Cryst.* 17, 235-240.
- Zýka V., Vtělenský J. (1960) Geochemie slovenských travertínů. *Geologické práce, Zprávy* 17, 147-196.