

Ikait - málo známý minerál zaledněných jeskyní: výskyt v občasném sezónním zalednění jeskyně Koda (Český kras)

Ikaite - little known mineral of iced caves: occurrence in seasonal cave ice formations of the Koda Cave (Bohemian Karst)

KAREL ŽÁK¹), ROMAN SKÁLA¹), MICHAL FILIPPI¹) A JAKUB PLÁŠIL²)

¹) Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojevá 269, 165 00 Praha 6

²) Národní muzeum, Václavské náměstí 68, 115 79 Praha 1

ŽÁK K., SKÁLA R., FILIPPI M., PLÁŠIL J. (2010): Ikaite - málo známý minerál zaledněných jeskyní: výskyt v občasném sezónním zalednění jeskyně Koda (Český kras). - *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)* **18/1**, 109-115. ISSN: 1211-0329.

Abstract

Metastable carbonate phase ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was determined by an X-ray powder diffraction to be a dominant mineral phase formed on a surface of seasonal cave ice formations in the Koda Cave in Bohemian Karst (Czech Republic). In one of the samples also the possible presence of a mineral rapidcreekite ($\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) was indicated by powder XRD. Koda Cave is a horizontal, tunnel-like cave 17 m long, located in forested SE slope at elevation of 374 m a.s.l. Seasonal cave ice formations, stalactites and stalagmites, form in the cave from dripwater during frost periods of the winter season. The dripwater is of usual calcium-bicarbonate chemistry (Ca^{2+} 92 mg · l⁻¹; HCO_3^- 287 mg · l⁻¹) characterized by increased sulfate (29.8 mg · l⁻¹) and total phosphorus content (0.232 mg · l⁻¹); presence of sulfate anion may also support the occurrence of rapidcreekite. Ikaite crystals accumulate on a surface of ice formations especially during periods characterized by ice formation accompanied by ice evaporation. Ikaite crystals, up to 0.5 mm long, form yellowish accumulations especially on the apical parts of ice stalactites and on their ablation edges. The $\delta^{13}\text{C}$ (up to +11.7 ‰ V-PDB) and $\delta^{18}\text{O}$ (up to -0.3 ‰ V-PDB) values of ikaite are among the highest measured so far in the cold-climate carbonates. These unusual isotope data result from a strong kinetic isotope fractionation during rapid water freezing and ice evaporation.

Key words: ikaite, ice cave, cryogenic carbonate, Bohemian Karst, central Bohemia, Czech Republic

Úvod

Ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) je nestabilní karbonát, který byl v přírodě poprvé identifikován jako hlavní složka karbonátových akumulací, narůstajících ve formě pilířů kolem submarinních vývěrů studených vod na dně fjordu Ika v jz. Grónsku (Pauly 1963; viz též nověji Bucharďt et al. 1997). Ikaite vzniká obvykle tam, kde je nízká teplota kolem 0 °C, vysoké pH a současně zvýšená celková mineralizace roztoku, samozřejmě s dostatkem vápníku a bikarbonátových/karbonátových iontů. Některé práce považují za důležitý faktor pro stabilizaci ikaitu přítomnost fosfátu (Bischoff et al. 1993a). To, že je ikait stále považován za minerál spíše vzácný, je zřejmě dáno jeho nestabilitou (k podmínkám stability ikaitu viz Marland 1975). Pokud je vzorek ikaitu v suchém stavu při laboratorní teplotě, dochází rychle k jeho samovolnému rozpadu na kalcit (\pm vaterit) a vodu, obvykle během několika hodin. Pokud tedy vzorek není dopraven do laboratoře ve zchlazeném stavu a záhy studován, nemusí být ikait zjištěn.

Ikaite byl již nalezen v řadě přírodních prostředí. Suess et al. (1982), Shearman, Smith (1985), Stein, Smith (1986) a Jansen et al. (1987) zjistili jeho vznik v hlubokomořských sedimentech, často ve formě idiomorfických krystalů a agregátů. Velmi časté nálezy tzv. *glendonitů* v mořských sedimentech, tedy hvězdicovitě uspořádaných krystalových agregátů tvořených dnes kalcitem, které byly dříve interpretovány nejruznějším způsobem (někdy jako pseudomorfozy kalcitu po thenarditu, např. Kemper, Schmitz

1975; Kaplan 1979; Kemper, Schmitz 1981), začaly být po objevu ikaitu v hlubokomořských prostředích obvykle považovány za pseudomorfozy kalcitu po ikaitu (přehledně k této problematice Swainson, Hammond 2001). Ikaite byl prokázán i v prostředí vývěrů chladných slaných pramenů u Shioakka (Hokkaido, Japonsko), kde se v létě sráží monohydrokalcit a v zimě (společně s tvorbou ledu) ikait (Ito 1996). Vzniká (a v minulosti vznikal) také během zimního období na vývěrech kalcium bikarbonátových vod na dně slaných jezer Mono Lake a Pyramid Lake v USA (Bischoff et al. 1993a,b; Council, Bennett 1993; Benson 1994; Benson et al. 1995). Ikaite byl indikován jako zimní precipitát ze silně mineralizovaných pramenů na ostrově Axel Heiberg v kanadské Arktidě (Omelson et al. 2001). Vzniká také při mrznutí mořské vody a vyskytuje se například v mořském ledu v okolí Antarktidy (Dieckmann et al. 2008), i když některé modely (např. Marion 2001) předpokládaly, že karbonátový minerál vznikající při mrznutí mořské vody by měl být kalcit a ne ikait.

Vzhledem k podmínkám nezbytným pro vznik ikaitu můžeme jeho výskyt očekávat i v krasových prostředích, všude tam, kde dochází k mrznutí kalcium bikarbonátových krasových vod. Vznikající led vytěsňuje rozpuštěné složky do zbytkového roztoku (tzv. kryochemický proces), který značně zvyšuje svoji celkovou mineralizaci a tím mohou být podmínky pro vznik ikaitu splněny. Experimentální mrznutí středně mineralizovaných kalcium bikarbonátových vod (při počáteční celkové mineralizaci roztoku cca 300 mg · l⁻¹) prokázalo, že v konečném stadiu mrz-

nutí, když již zmrzlo více než 90 % vody, se mineralizace zbytkového roztoku zvyšuje více než pětinašobně (Pulina 1990). Vznik ikaitu lze tedy očekávat v jeskyních mírného klimatického pásma a středních nadmořských výšek (tam mají krasové vody dostatečnou mineralizaci; ve vysokohorském prostředí nebo v Arktidě jsou vody obvykle mineralizovány mnohem méně), a to v jeskyních, které jsou celoročně, nebo periodicky zaledněny. Zřejmě jako první upozornil na výskyt jemnozrnných novotvořených karbonátů na povrchu ledové výzdoby jeskyně Kunský (1939), který uvažoval o možné přítomnosti vateritu (ikait nebyl v té době dosud popsán). Dosud byl ikait mimo jiné prokázán například v celoročně zaledněné jeskyni Scărișoara v rumunském Bihoru (Onac 2008) a předpokládán v sezónně zaledňované jeskyni Caverne de l'Ours v Kanadě (Lacelle et al. 2009), v obou případech jako součást jemnozrnných (makroskopicky práškovitých) kryogenních jeskynních karbonátových precipitátů, vznikajících při rychlém mrznutí vody v tenké vrstvě na povrchu ledu nebo při odparu ledu. Ruský psanou literaturu týkající se kryogenních minerálů v jeskyních shrnul Andrejchuk a Galuskin (2008), ikait však z tohoto prostředí neuvádějí.

Pro ověření výskytu ikaitu v krasovém prostředí České republiky jsme zvolili nevelkou jeskyni Koda (v literatuře též uváděna jako Kodska jeskyně, jeskyně v Kodě,

Capuš, Capouch a další synonyma). Jeskyně je známa hlavně jako opakovaně zkoumaná archeologická lokalita (přehledně Fridrich, Sklenář 1976; Sklenář, Matoušek 1994). Za příhodných klimatických podmínek, tedy když po dostatku srážek nebo po tání sněhu nastane období s teplotami po celý den i noc výrazně pod bodem mrazu, vzniká v jeskyni ledová výzdoba. Občasný vznik ledových rampouchů, jak stalaktitů tak i stalagmitů, v této jeskyni byl již dříve znám a v literatuře uváděn (Petrbok 1956, foto 53 na Tab. XVIII).

Jeskyně Koda a její občasná ledová výzdoba

Jedná se o nevelkou horizontální chodbu šířky do 4 m, výšky 2 až 2.5 m a délky 17 m, otevřenou v nadmořské výšce cca 374 m n. m. velkým portálem v sv. svahu v národní přírodní rezervaci Koda v Českém krasu nedaleko obce Srbsko. Po ukončení archeologických výzkumů (zkoumáno opakovaně v letech 1923 až 1944) byly sedimenty z jeskyně vyklizeny, takže chodba získala své dnešní rozměry. Před vchodem však zůstal val ze sedimentů a vykopaného materiálu, který je oproti dnu jeskyně zhruba o 1 m vyšší. Nad jeskyní je zhruba 10 m mocnosti mírně rozpukaného horninového masivu (devonské vápence pražského souvrství) na povrchu s listnatým lesem s bohatým keřovým a bylinným patrem.

V zimě vstupuje chladný vzduch do jeskyně zejména u jejího dna, proudí při dně chodbou dozadu, mírně se ohřívá (a tím se snižuje jeho relativní vlhkost) a u stropu jeskyně odchází směrem ven. I u stropu je však za výraznějších (nebo déletrvajících) mrazů teplota pod bodem mrazu, takže ledová výzdoba vzniká jak na dně tak i na stropě jeskyně. Proudění vzduchu způsobuje někdy mírně asymetrický vývoj ledových stalagmitů a stalaktitů, které dosahují podle konkrétních klimatických podmínek a množství skapové vody délek do 1 m a tloušťky do 10, ojediněle 15 cm. Vzhledem k horizontálnímu průběhu jeskyně a velkému portálu ledová výzdoba v jeskyni po venkovním oteplení velmi rychle taje.

Nejvíce precipitovaných minerálů je makroskopicky patrných na ledových stalaktitech s pomalým přísunem skapové vody, kde prakticky všechna voda vymrzne již na stalaktitu a pod kterými tedy není na dně jeskyně vyvinutý větší ledový stalagmit. Precipitáty se hromadí jako drobné krystalky a krystalové agregáty bílé až světle žluté barvy, zejména ve spodních partiích stalaktitů (obr. 1). Kapka zbylého nezmrzlého roztoku visící na konci stalaktitu je někdy (při velmi pomalém skapu) zbarvena rozpuštěnými organickými látkami hnědě. Na precipitaci se podílí několik mechanismů, včetně mrznutí vody, odparu vody a odparu ledu přímo z pevného stavu. Odparem ledu stalaktitů někdy dochází k tomu, že na jejich spodním konci se hromadí akumulace samotných krystalů karbonátového precipitátu, bez ledu.

Metodika

Koncové partie ledových stalaktitů byly vzorkovány za mrazu (ve dnech 19. 12. 2009 a 14. 1., 19. 1., 24. 1., 13. 2. a 10. 3. 2010) do PE sáčků a ve zmrzlém stavu transportovány do laboratoře, kde byly do zpracování uloženy v mrazicím boxu při teplotě pod -10 °C. Pro porovnání byly vzorkovány kryogenní karbonátové prášky ještě ve vstupních partiích dvou dalších jeskyní v Českém krasu a to v Barrandově jeskyni a v Portálové jeskyni, obě v údolí Berounky mezi Srbskem a Berounem.

Čistota a charakter studovaného práškovitého vzor-



Obr. 1 Drobné krystalky ikaitu hromadící se v koncové části silně sublimovaného ledového stalaktitu o délce cca 8 cm, portál jeskyně Koda, 19. 12. 2009. Foto K. Žák.

ku byly ověřeny pomocí binokulárního mikroskopu Olympus SZX 16 s fotoaparátem Olympus SP350 a s podporou softwaru QuickPHOTO Micro 2.3. a modulu Deep Focus 3.0., pomocí kterého byla také pořízena dokumentační mikrofotografie (obr. 2). Bezprostředně před analytickými pracemi byly ledové stalaktity vloženy do větší vychlazené achátové misky a pomalu rozetřeny, za současného tání ledu. Když v misce zbývaly poslední kousky plovoucího ledu a práškový vzorek se usadil na jejím dně, byl přebytek vody odstraněn, nahrazen etylalkoholem, se kterým byl vzorek přenesen na křemíkovou nízkopozadovou kyvetu pro následné rentgenové difrakční studium; tam se etylalkohol během několika minut odpařil.

Pro práškovou rentgenovou difrakci byly použity difraktometry Philips X'Pert MPD (Geologický ústav AV ČR; vzorek odebraný 19. 12. 2009) a Bruker D8 Advanced (Národní muzeum; vzorek odebraný 19. 1. 2010). U difraktometru Philips bylo použito $\text{CoK}\alpha$ záření a záznam byl pořízen bodovým detektorem skenováním mezi 5 a $70^\circ 2\theta$ s krokem 0.05 a expozicí 1.5 s na jeden krok. Pořízeny byly celkem 4 difrakční záznamy bezprostředně po sobě, aby bylo možno studovat chování materiálu s prodlužující se expozicí normální laboratorní teplotě, a pátý difraktogram byl nasnímčován následujícího dne. Strategie sběru dat na difraktometru Bruker zahrnovala použití pozičně citlivého lineárního detektoru LynxEye (poziční citlivá délka 3.2°) a skenování v úhlovém rozsahu 12 až $65^\circ 2\theta$ s krokem odpovídajícím $0.01^\circ 2\theta$ a celkovou expozicí 3 h. V případě difraktometru Bruker bylo použito $\text{CuK}\alpha$ záření. Fázové složení obou vzorků bylo vyhodnoceno programem Bede ZDS Search/Match za použití ICDD PDF2 databáze verze 5.1. Mřížkové parametry byly upřesněny Le Bailovou metodou pomocí programu FullProf (Rodríguez-Carvajal, 2001) v grafickém rozhraní programu WinPlotr (Rodríguez-Carvajal, Roisnel 1998; Roisnel, Rodríguez-Carvajal 2001).

Pro stanovení izotopového složení C a O v karbonátu byl užít alikvot vzorku zpracovaný stejným způsobem. Vzorek byl převeden na CO_2 reakcí se 100% H_3PO_4 ve vakuu při 25°C a izotopové složení bylo stanoveno obvyklým způsobem proti standardu CO_2 , připravenému souběžně stejnou metodikou z karbonátového standardu. Izotopové stanovení bylo provedeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 v České geologické službě v Praze.

Pro stanovení chemismu skapových vod v jeskyni byla skapová voda zachycena do vzorkovací lahve s úzkým hrdlem. Vzorkování proběhlo po tání sněhu ve dnech 2. - 3. dubna 2010. Láhev pro analýzu kationtů byla před shromažďováním vzorku okyselena zředěnou HNO_3 . Nashromáždění 0.5 l vzorku z jediného skapového místa trvalo zhruba 12 hodin. Úplná analýza vody a stanovení fosforu bylo provedeno v laboratořích České geologické služby běžnými metodikami (AAS, HPLC, PMT).



Obr. 2 Krystalky ikaitu z ledové výzdoby jeskyně Koda, 19. 1. 2010. Foto M. Filippi.

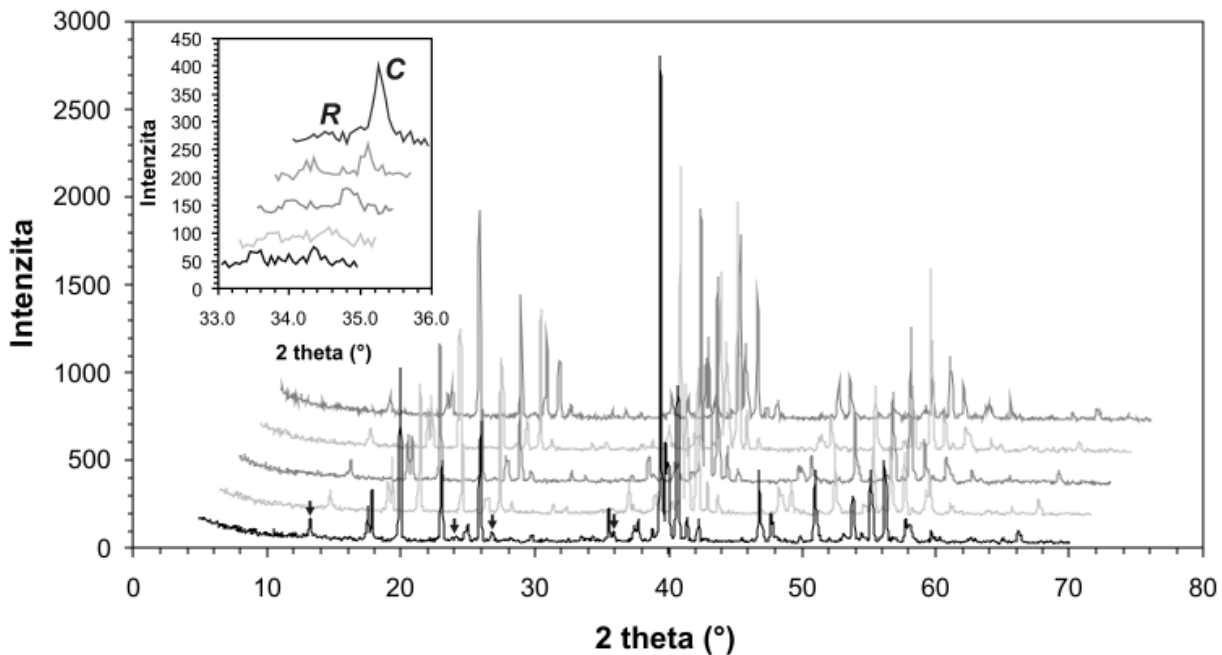
Výsledky

Binokulární studium zkoumaného vzorku ukázalo, že ikaitový prášek je velmi čistý se zanedbatelným podílem prachových zrn. Jednotlivé ikaitové krystaly a jejich agregáty jsou čiré až bílé, s velmi jemným žlutým odstínem, a jejich velikost se pohybuje nejčastěji v rozmezí 0.1 až 0.5 mm. Obvykle se jedná o sloupcovité, často zploštělé, nedokonale vyvinuté (korodované?) krystaly se silně zaoblenými hranami a jejich jednoduché prorostlice. Relativně běžný je případ, kdy ze středu většího krystalu růžicovitě vyrůstají menší krystaly (obr. 2).

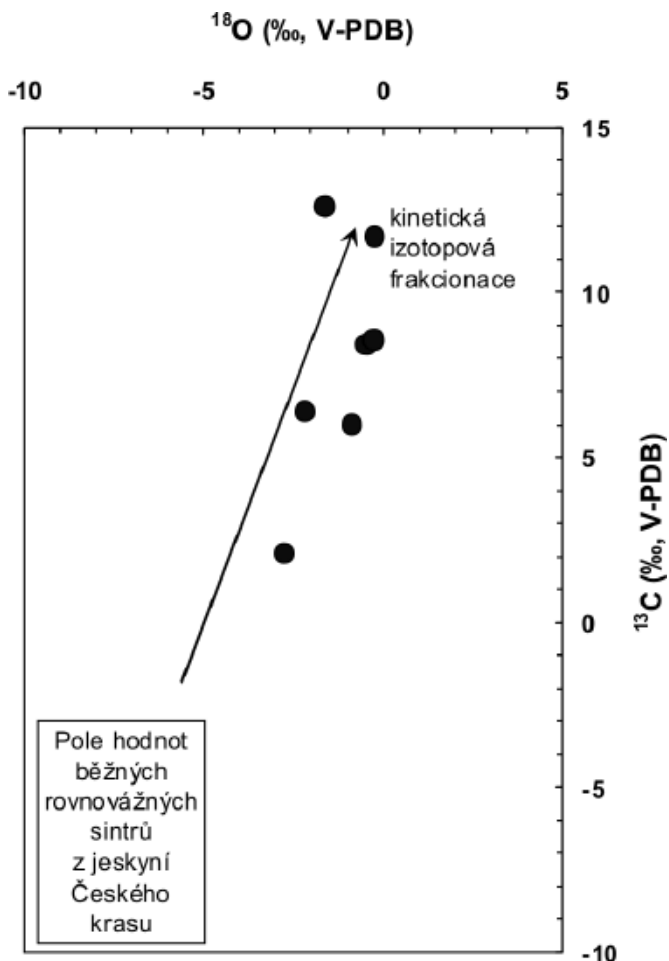
Studium fázového složení dvou vzorků zkoumaných metodou práškové rentgenové difrakce ukázalo, že v materiálu odebraném 19. 12. 2009 je zcela dominujícím minerálem ikait, v případě materiálu odebraného 19. 1. 2010 se na fázovém složení vzorku vedle převládajícího ikaitu podílel významnou měrou i kalcit. Minoritní fáze ve vzorku odebraném 19. 12. 2009 je pravděpodobně rapidcreekit ($\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) popsán poprvé z puklin křemenem bohatých železných formací na severu Yukon Territory Robertsem et al. (1986).

Vývoj difrakčního záznamu v čase pro vzorek odebraný 19. 12. 2009 ukazuje obrázek 3. První čtyři difrakční záznamy byly pořízeny tak, že časový rozdíl mezi odpovídajícími si body dvou po sobě jdoucích difraktogramů je cca 1 hodina. Pátý difraktogram byl snímčován s prodlevou asi 18 hodin. Z obrázku je zřejmý celkový úbytek intenzity jednotlivých difrakcí ikaitu a změna jejich vzájemného poměru a konečně i krystalizace kalcitu demonstrována objevením se nových difrakcí. Zároveň dochází, podobně jako u ikaitu, k relativnímu snižování intenzity difrakcí fáze určené jako pravděpodobný rapidcreekit.

Mřížkové parametry ikaitu vypřesněné Le Bailovou metodou pro jednotlivé vzorky za použití strukturních dat Hesse et al. (1983) jsou (difraktometr Philips; difraktometr Bruker): $a = 8.837(1); 8.836(1)$, $b = 8.320(1); 8.3246(9)$, $c = 11.051(2); 11.059(1)$ Å, $\beta = 110.66(1); 110.678(9)^\circ$, $V = 760.3(2); 761.0(2)$ Å³, a uspokojivě odpovídají hodnotám



Obr. 3 Srovnání difrakčních záznamů vzorku odebraného 19. 12. 2009 snímkaných pomocí $\text{CoK}\alpha$ záření. První čtyři záznamy byly pořízeny s odstupem 1 hodiny, pátý po cca 18 hodinách po expozici prvního. První z pořízených záznamů je nejnižší. V pořadí další záznamy jsou v obrázku vždy posunuty jak vertikálně tak horizontálně, aby se předešlo jejich překrytí. Horizontální posun činí $1.5^\circ 2\theta$, vertikální 180 jednotek. Patrná je změna vzájemného poměru intenzit difrakčních maxim ikaitu a celkový úbytek jejich intenzity. V difrakčních záznamech jsou přítomny i difrakce odpovídající pravděpodobně minerálu rapidcreekitu (nejintenzivnější jsou označené šipkou). Menší vložený obrázek potom ukazuje nárůst intenzity difrakce 104 kalcitu (C) a téměř neměnnou intenzitu přilehlé difrakce rapidcreekitu (R).



Obr. 4 Izotopové složení uhlíku a kyslíku vzorků ikaitu z Kodske jeskyně a některých další jeskyní Českého krasu. Pole izotopového složení běžných (z hlediska stabilních izotopů vzniklých za izotopové rovnováhy) jeskynních sintrů Českého krasu je znázorněno podle Žáka et al. (1987).

Tabulka 1 Lokalizace a popisy odebraných vzorků a výsledky izotopových stanovení

Jeskyně a dat. odběru	Popis	Poznámka	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)
Koda-19/12/2009	Přímo v portálu jeskyně, při pohledu dovnitř na levé straně, konce ledových stalaktitů s délkou do 35 cm s práškovým precipitátem	Olámany celé konce ledových stalaktitů včetně precipitátu	11.74	-0.27
Koda-19/01/2010	Práškový precipitát hromadící se na povrchu částečně tajících ledových stalaktitů přímo v portálu na jeho levé straně	Seškrábnuto nožem včetně povrchové partie ledu	8.46	-0.51
Koda-24/01/2010	Vzorkovány špičky ledových stalaktitů (s délkou až 0.5 m), s práškovým precipitátem při konci, uvnitř jeskyně ve vzdálenosti 5 až 8 m od portálu (v portálu již ledová výzdoba není)	Olámany celé špičky rampouchů včetně precipitátu	8.59	-0.30
Koda-13/02/2010	Po dílčím tání, ledové stalaktity ze stropu již většinou opadaly, vzorkován prášek na ledu kolem kořenů částečně odtátých a silně odpařených ledových stalagmitů	Seškrábnuto nožem včetně povrchové vrstvy ledu	6.02	-0.88
Koda-10/03/2010	Období s nočními mrazy až kolem $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, přes den v předchozích dnech těsně pod nulou. Ledové stalaktity nejsou velké (do 30 cm), vzorkovány opět špičky stalaktitů se žlutavým práškem	Olámany celé špičky rampouchů včetně precipitátu	6.42	-2.21
Barrandova jeskyně-02/02/2010	Silně odparem poznamenaný ledový stalagmit s výškou 25 cm v místě kde se stýká Větrná chodba a chodba k Lodžii	Seškrábnuto nožem z povrchu včetně povrchové vrstvy ledu	2.13	-2.78
Portálová jeskyně-13/02/2010	Odparem a táním ledu postižený velký ledový stalagmit v tzv. Sondě, práškový precipitát je jen na některých plochách, výška stalagmitu cca 1.2 m	Seškrábnuto nožem z povrchu včetně povrchové vrstvy ledu	12.65	-1.66

uvedeným v práci Hesse et al. (1983) pro ikait z Bransfield Strait v Antarktidě.

Výsledky stanovení hodnot $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu jsou obsaženy v tabulce 1 a na obrázku 4. Hodnoty izotopového složení uhlíku a kyslíku jsou velmi vysoké a patří k nejvyšším dosud zjištěným pro krasové typy karbonátů.

Skapová voda v jeskyni spadá svým složením do oblasti běžných krasových podzemních vod této oblasti. Chemismus vody znázorňuje tabulka 2.

Diskuse

Prášková rentgenová difrakce potvrdila v obou studovaných vzorcích významný nebo dokonce dominantní obsah ikaitu. Ten, jak ukázala jeho delší expozice laboratorní teplotě a vlivu rentgenového svazku, postupně ztrácí svojí krystalickou stavbu a zároveň v něm dochází k fázovým změnám. Nástup těchto fázových změn je demonstrován změnou poměru intenzit již po cca 1 hodině; intenzitní změny přitom nelze přičíst na vrub experimentálními faktory jako je odlišná přednostní orientace, ozářený objem vzorku resp. změněná orientace preparátu, protože mezi pořízením jednotlivých difrakčních záznamů se vzorkem nebylo manipulováno a nebylo nijak zasahováno ani do konfigurace difraktometru. Novou fází, která na úkor ikaitu vzniká je za popisovaných experimentálních podmínek kalcit. Zpřesněné mřížkové parametry ikaitu z obou studovaných vzorků jsou v uspokojivé shodě s literárními daty.

Pravděpodobnou přítomnost minerálu rapidcreekitu, který byl dosud popsán jen z několika lokalit na světě, podporuje chemismus skapových vod charakterizovaný zvýšeným obsahem sulfátových aniontů. Pokud by se předběžnou identifikaci podařilo potvrdit, jednalo by se o světově teprve druhý nález rapidcreekitu v jeskynním

Tabulka 2 Chemismus skapových vod z jeskyně Koda, vzorkováno 2. - 4. 4. 2010

	mg . l ⁻¹	meq . l ⁻¹		mg . l ⁻¹	meq . l ⁻¹
Li ⁺	0.0029	0.0004	HCO ₃ ⁻	286.8	4.7004
NH ₄ ⁺	<0.02		NO ₃ ⁻	2.34	0.0377
Na ⁺	0.82	0.0357	F ⁻	0.155	0.0082
Mg ²⁺	15.06	1.2393	SO ₄ ²⁻	29.80	0.6204
Al	<0.20		Cl ⁻	3.00	0.0846
K ⁺	0.55	0.0141			
Ca ²⁺	92.04	4.5930			
Mn ²⁺	<0.005		P _{tot}	0.232	
Fe	<0.05				
Zn ²⁺	<0.005				
Suma kationty	5.8824		Suma anionty	5.4514	
pH	8.25				
	μS . cm ⁻¹				
Kond.	504				

prostředí (cf. Onac et al. 2009) a zcela první v prostředí zaledněných jeskyní.

Izotopové složení uhlíku a kyslíku vzorků kryogenních karbonátů z povrchu sezónní ledové výzdoby v Kodské jeskyni a dvou dalších jeskyních Českého krasu (vyjádřené pomocí obvyklých hodnot $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$) se značně liší od pole hodnot typických pro běžné jeskynní sintry hlubších, teplotně stabilních částí jeskyní. V hlubších částech jeskyní s vysokou relativní vlhkostí vznikají karbonáty často v izotopové rovnováze se skapovými vodami a izotopové složení těchto karbonátů se potom pohybuje v poměrně omezené oblasti hodnot (viz obr. 4).

Zjištěné $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ jemnozrnných akumulací ikaitu na povrchu ledové výzdoby patří k nejvyšším dosud zjištěným hodnotám pro sekundární karbonáty v krasovém prostředí. Podobně vysoké hodnoty byly zjištěny pro kryogenní jeskynní práškovité akumulace vznikající při mrznutí vody v tenkém filmu na povrchu ledu již dříve (např. Clark, Lauriol 1992; Žák et al. 2004, 2008; Lacelle et al. 2009). Příčinou velmi vysokých hodnot izotopového složení je rychlé mrznutí vody doprovázené rapidním únikem CO_2 z roztoku. Při těchto velmi rychlých procesech se izotopová rovnováha nestíhá ustanovit a izotopové složení precipitátu kontrolují převážně kinetické izotopové frakcionace. Současně se uplatňuje tzv. Rayleighova frakcionace, kdy progresivní únik izotopově lehčího uhlíku v CO_2 vede k značnému zvyšování zastoupení těžkého izotopu uhlíku ve zbytkovém roztoku.

Výskyt ikaitu vázaný na sezónní zalednění vchodových partií jeskyní není překvapivý a zřejmě by ho mělo být možné prokázat i na řadě dalších lokalit, kde je vhodná nízká intenzita přítoku skapové vody (aby prakticky všechna skapávající voda vymrzla na stalaktitech nebo stalagmitech) a vhodné chemické složení a odpovídající mineralizace skapávajících vod. Vody tedy musejí před vstupem do portálu jeskyně procházet půdním horizontem s dostatečným parciálním tlakem CO_2 , aby dosáhly potřebné úrovně mineralizace. Karbonát se nebudě srážet z mrznoucí vody, která pouze stékala po povrchu skalního masivu a byla v rovnováze s parciálním tlakem CO_2 v atmosféře.

Některé práce považují za důležitou pro stabilizaci ikaitu přítomnost fosfátových iontů, které by měly být inhibitory vzniku kalcitu (Clarkson et al. 1992; Bischoff et al. 1993a; Buchardt et al. 1997). V případě skapové vody z jeskyně Koda je skutečně přítomnost celkového fosforu poměrně vysoká ($232 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Fosfor by, vzhledem k vysokému pH, měl být přítomný hlavně ve formě fosfátu. Při vzniku ledu se může koncentrace fosfátu dále zvýšit až na několiknásobek původního obsahu a může mít tedy vliv na inhibici vzniku kalcitu a tedy preferenci srážení ikaitu.

Závěr

V sezónní ledové výzdobě jeskyně Koda v Českém krasu se podařilo prokázat vznik ikaitu. Tento minerál zde vzniká vyloučením rozpuštěného obsahu skapových vod při jejich mrznutí a odparu a při následném odparu vodního ledu z pevné přímo do plynné fáze. Zřejmě se jedná o první prokazatelné zjištění tohoto minerálu v České republice.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci projektu financovaného Grantovou agenturou ČR, reg. č. P210/10/1760 a výzkumného záměru AV0Z 30130516 Geologického ústavu AV ČR, v. v. i. Dále byl podpořen výzkumným záměrem Ministerstva kultury ČR (MK0002327201). Za připomínky děkujeme oběma recenzentům, RNDr. Monice Orvošové a Mgr. Milanu Geršlovi, Ph.D.

Literatura

Andrejchuk V., Galuskin E. (2008): Cryomineral formations of caves: introduction into problem. - *Speleology and Karstology* **1**, 67-80. Simferopol. (In Russian with abstract in English).

- Benson L. (1994): Carbonate deposition, Pyramid Lake Subbasin, Nevada: 1. Sequence of formation and elevational distribution of carbonate deposits (Tufas). - *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **109**, 55-87.
- Benson L., Kashagarian M., Rubin M. (1995): Carbonate deposition, Pyramid Lake subbasin, Nevada: 2. Lake level and polar jet streams positions reconstructed from radiocarbon ages and elevations of carbonates (tufas) deposited in the Lahontan basin. - *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **109**, 55-87.
- Bischoff J. L., Fitzpatrick J. A., Rosenbauer R. J. (1993a): The solubility and stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0 °C to 25 °C - environmental and paleoclimatic implications for thiolite tufa. - *J. Geol.* **101** (1), 21-33.
- Bischoff J. L., Stine S., Rosenbauer R. J., Fitzpatrick J. A., Stafford Jr. T. W. (1993b): Ikaite precipitation by mixing of shoreline springs and lake water, Mono Lake, California, USA. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** (16), 3855-3865.
- Buchardt B., Seaman P., Stockmann G., Vous M., Wilken U., Düwel L., Kristiansen A., Jenner C., Whittier M. J., Kristensen R. M., Petersen G. H. and Thorbjørn L. (1997): Submarine columns of ikaite tufa. - *Nature* **390** (6656), 129-130.
- Clark I. D., Lauriol B. (1992): Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. - *Chem. Geol.* **102**, 217-228.
- Clarkson J. R., Price T. J., Adams C. J. (1992): Role of metastable phases in spontaneous precipitation of calcium carbonate. - *J. Chem. Soc. - Faraday Transactions* **88** (2), 243-249.
- Council T. C., Bennett P. C. (1993): Geochemistry of ikaite formation at Mono Lake, California: Implications for the origin of tufa mounds. - *Geology* **21**, 971-974. (Boulder, USA).
- Dieckmann G. S., Nehrke G., Papadimitriou S., Göttlicher J., Steiniger R., Kennedy H., Wolf-Gladrow D., Thomas D. N. (2008): Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic sea ice. - *Geophysical Research Letters* **35**, article L08201.
- Fridrich J., Sklenář K. (1976): Die paläolithische und mesolithische Höhlenbesiedlung des Böhmisches Karstes. - *Fontes Archaeologici Pragenses* **16**, 1-122.
- Hesse K. F., Kuppers H., Suess E. (1983) Refinement of the structure of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. - *Zeit. Kristallogr.* **163**, 227-231.
- Ito T. (1996): Ikaite from cold spring water at Shiowakka, Hokkaido, Japan. - *J. Mineral., Petrol., Econ. Geol.* **91**, 209-219.
- Jansen J. H. F., Woensdregt C. F., Kooistra M. J., van der Gaast S. J. (1987): Ikaite pseudomorphs in the Zaire deep-sea fan: An intermediate between calcite and porous calcite. - *Geology* **15**, 245-248.
- Kaplan M. E. (1979): Kalcitovy pseudomorfozy (pseudogeilyussit, jarovit, tinolit, glendonit, genoischi belomorskije rogulky) v osadochnych parodach. Proischozdenie pseudomorfozov. - *Litologia i Poleznye Iskopaemye* **1979** (5), 125-141.
- Kemper E., Schmitz H. H. (1975): Stellate nodules from the Upper Deer Bay Formation (Valanginian) of the Arctic Canada. - *Geological Survey of Canada, Paper* **75-1C**, 109-119. Ottawa.

- Kemper E., Schmitz H. H. (1981): Glendonite - Indikatoren des polarmarinen Ablagerungsmilieus. - *Geol. Rundsch.* **70** (2), 759-773.
- Kunský J. (1939): Některé formy ledových krápníků. - *Rozpr. II. Tř. Čes. Akad.* **XLIX** (22), 1-8.
- Lacelle D., Lauriol B., Clark I. D. (2009): Formation of seasonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in Caverne de l'Ours, Québec, Canada: kinetic isotope effects and pseudo-biogenic crystal structures. - *J. Cave Karst Stud.* **71** (1), 48-62.
- Marion G. M. (2001): Carbonate mineral solubility at low temperature in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (12), 1883-1896.
- Marland G. (1975): The stability of CaCO₃·6H₂O (ikaite). - *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 83-91.
- Omelon C. R., Pollard W. H., Marion G. M. (2001): Seasonal formation of ikaite (CaCO₃·6H₂O) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: Assessing conditional constraints for natural crystal growth. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (9), 1429-1437.
- Onac B. P. (2008): Ikaite in the Scarisoara ice deposit: precipitation and significance. - In: 3rd Int. Workshop on Ice Caves (IWIC - III), Volume of Abstracts, S. Turri (Ed.), p. 28. Perm State University, Perm, Russia.
- Onac B. P., Sumrall J., Tămaș T., Povară I., Kearns J., Dârmiceanu V., Veres D., Lascu C. (2009): The relationship between cave minerals and H₂S rich thermal waters along the cerna valley (SW Romania). - *Acta Carsologica* **38**, 27-39. Ljubljana.
- Pauly H. (1963): „Ikaite“ a new mineral from Greenland. - *Arctic* **16**, 263-264.
- Petrbok J. (1956): Český kras ve výzkumu do roku 1950. - *Anthropozoikum* **V** (1955), 9-46. Praha.
- Pulina M. (1990): Geomorphological effects of the cryochemical process. - *Quaestiones Geographicae* **13/14**, 99-112. Warsaw.
- Roberts A. C., Ansell H. G., Jonasson I. R., Grice J. D., Ramik R. A. (1986): Rapidcreekite, a new hydrated calcium sulfate-carbonate from the Rapid Creek area, Yukon Territory. - *Can. Mineral.* **24**, 51-54.
- Rodríguez-Carvajal J. (2001): Recent developments of the program FullProf. - *Commission on Powder Diffraction of the International Union of Crystallography Newsletter* **26**, 12-19.
- Rodríguez-Carvajal J., Roisnel T. (1998): FullProf.98 and WinPlotr New Windows 95/NT applications for diffraction. - *Commission on Powder Diffraction of the International Union of Crystallography Newsletter* **20**, 12-19.
- Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J. (2001): WinPLOT: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis. - *Mater. Sci. Forum* **378-381**, 118-123.
- Shearman D. J., Smith A. J. (1985): Ikaite, the parent mineral of jarrowite-type pseudomorphs. - *Proceedings of the Geologists' Association* **96**, 305-314.
- Sklenář K., Matoušek V. (1994): Die Höhlenbesiedlung des Böhmisches Karstes vom Neolithikum bis zum Mittelalter. - *Fontes Archaeologici Pragenses* **20**, 1-212.
- Stein C. L., Smith A. J. (1986): Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583. - In: International Reports DSDP, Washington, D.C., U.S. Govt. Printing Office **87**, 659-668.
- Suess E., Balzer W., Hesse K. F., Muller P. J., Wefer G. (1982): Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of the Antarctic Shelf, Precursor of glendonites. - *Science* **216**, 1128-1131.
- Swanson I. P., Hammond R. P. (2001): Ikaite, CaCO₃·6H₂O: Cold comfort for glendonites as paleothermometers. - *Am. Mineral.* **86** (11-12), 1530-1533.
- Zapletal K. (1932): Geologie předmosteckého diluvia. - *Čas. Morav. zem. Muz.* **26-27**, 410-435. Brno.
- Žák K., Hladíková J., Lysenko V., Slačík J. (1987): Izotopické složení uhlíku a kyslíku jeskynních sintrů, žilných kalcitů a sedimentárních vápenců z Českého krasu. - *Český kras* **13**, 5-28. Beroun.
- Žák K., Onac B. P., Persoiu A. (2008): Cryogenic carbonates in cave environments: A review. - *Quatern. Intern.* **187**, 84-96.
- Žák K., Urban J., Cílek V., Hercman H. (2004): Cryogenic cave calcite from several Central European caves: Age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. - *Chem. Geol.* **206** (1-2), 119-136.