

# Hydroxylapatit z Medvědí jeskyně u Horního Maršova v Krkonoších (Česká republika)

## Hydroxylapatite from the Medvědí cave near Horní Maršov in Krkonoše Mountains (Czech Republic)

PETR PAULIŠ<sup>1)</sup>, RADKO TÁSLER<sup>2)</sup>, IVANA JEBAVÁ<sup>3)</sup> A FERRY FEDIUK<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Smíškova 564, 284 01 Kutná Hora; e-mail: petr.paulis@post.cz

<sup>2)</sup> Česká speleologická společnost, ZO 5-02 „Albeřice“, Stará alej 462, 542 24 Svoboda nad Úpou

<sup>3)</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9 - Horní Počernice

<sup>4)</sup> GIS-Geoindustry, Jindřicha Plachty 16, 150 00 Praha 5 - Smíchov

PAULIŠ P., TÁSLER R., JEBAVÁ I., FEDIUK F. (2012) Hydroxylapatit z Medvědí jeskyně u Horního Maršova v Krkonoších (Česká republika) *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)* 20, 2, 183-186. ISSN: 1211-0329.

### Abstract

Hydroxylapatite was found in the Medvědí cave near Horní Maršov in Krkonoše Mountains (Czech Republic). It was identified as part of the stalactite fragments, where it forms upper, grey-brown finely parallelly folded compact increment layer 1 - 2 mm thick. The unit cell parameters of hydroxylapatite, refined from powder X-ray data, are  $a$  9.427(9) Å,  $c$  6.8736(4) Å and  $V$  529.0(5) Å<sup>3</sup>.

**Key words:** hydroxylapatite, X-ray powder data, chemical composition, Medvědí cave, Krkonoše Mts., Czech Republic

### Úvod

Hydroxylapatit s ideálním chemickým vzorcem  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  patří k méně hojným členům apatitové skupiny. Jeho první pojmenování - hydro-apatit - zavedl v roce 1856 A. A. Damour. Schaller (1912) toto pojmenování mírně upravil na hydroxylapatit. V nedávné době byl název dosti nešťastně změněn na apatit-(CaOH) (Burke 2008), aby byl o dva roky později opět přejmenován na původní hydroxylapatit (Pasero et al. 2010). V České republice byl hydroxylapatit, tvořící nažloutlá a nazelenalá zrna, zjištěn v pegmatitu z kopce Křiby u Nového Města na Moravě (Pelíšek 1984); vytváří i drobné žilky ve wolfeitu v pegmatitech živcového ložiska Otov I (Masau et al. 2000) a šedomodrá zrna a krystaly v pegmatitu Bílý kámen u Kynžvartu (Černý, Veselovský 2000). Z dalších lokalit lze uvést hořící haldu dolu Kateřina v Radvanicích (Jirásek 2001). „Karbonát-hydroxylapatit“ tvořil nazelenalé až světle modré povlaky a kůry v asociaci s pyromorfitem na uranovém ložisku Horní Hoštice v Rychlebských horách (Pauliš et al. 2004).

Minerály skupiny apatitu se poměrně často vyskytují v jeskyních, kde je jejich výskyt spjat s fosilními akumulacemi jeskynního netopýřího guana. Plošné povlaky a drobné pizolity hnědého lesklého „karbonát-apatitu“ byly nalezeny v propastovité jeskyni Starý hrad v Nízkých Tátrách (Cílek 1984). Pravděpodobný „karbonát-hydroxylapatit“ byl zjištěn v jeskyni V Záskočí na severních svazích Krakovy Hole v Nízkých Tátrách (Cílek, Komaško 1984). Hydroxylapatit je uváděn z jeskyně Tmavá skála u Plaveckého Mikuláše v Malých Karpatech (Moravanský, Ženíš 1997), Ochťinské aragonitové jeskyně (Cílek et al. 1998), Domice (Cílek 1999) a Hrušovské jeskyně u Hrušova ve Slovenském krasu (Cílek 2003; Jákal et al. 2005). V Hrušovské jeskyni byl zjištěn spolu s karbonátem bohatým hydroxylapatitem, ardealitem a brushitem. Karbonátová

odrůda hydroxylapatitu byla na Slovensku zjištěna v řadě dalších jeskyní (Kašpar 1934; Borza, Martiny 1962; Moravanský, Ženíš 1997; Orvošová 2005).

V České republice byly minerály apatitové skupiny nalezeny v Koněpruských a Javoříčských jeskyních, Kateřinské jeskyni a ve sloupské části Sloupsko-šošůvského systému. Apatit v těchto jeskyních bývá zbarven v různých odstínech hnědé barvy, a to od žlutohnědé po tmavohnědou až černou, často se skelně lesklým povrchem. Tvoří jednak povlaky na sintrech či krápníkové výzdobě, jednak povléká excentrické stalagmitické výrůstky šikmých partií jeskynních stěn a sintrů (Komaško 2008). Ze zahraničních lokalit byly výskyty fosfátové asociace zjištěny např. v rumunské ledové jeskyni Scărișoara, kde černošedé milimetr mocné krusty obsahují hydroxylapatit a brushit, jejichž vznik souvisí s malou kolonií netopýrů (Tamaš 2003). Hydroxylapatit s fluorapatitem byl identifikován spolu s dalšími minerály ve fosfátových akumulacích v další rumunské jeskyni Cioclovina. Oba minerály bývají přítomny v nodulích, krustách a jeskynních zemitých vrstvách (Onac, Tamaš 2010; Dumitraș et al. 2008). Výzkum hydroxylapatitu, který se vyskytuje spolu s brushitem a tanarakitem v Apulijských jeskyních v jižní Itálii, provedli Fiore a Laviano (1991).

### Charakteristika výskytu

Hydroxylapatit byl nalezen v Medvědí jeskyni, která se nachází ve východních Krkonoších vysoko ve svahu na katastrálním území Horní Maršov I. u Svobody nad Úpou (severovýchodní Čechy, Česká republika). Vchod do jeskyně (obr. 1) je situován v malém opuštěném lomu jižně od bezejmenné kóty 647.0 (N 50°37'52.0"; E 0150°49'08.3") ve výšce 625 m n. m. na levé straně údolí Úpy. Lom je založen v morfologicky výrazné elevaci s četnými skalnatými výchozy karbonátových hornin s několika



Obr. 1 Vchod do Medvědí jeskyně. Foto R. Tásler.

lomy a mělkými těžebními jamami. Jeskyni do odborné literatury uvedl Skutil (1961); ze speleologického hlediska se o ní zmiňují Pilous (1972) a Tásler sen. (1983). V roce 2003 byla jeskyně členy České speleologické společnosti ZO 5-02 „Albeřice“ uzavřena z důvodů ochrany speleologických a paleontologických výzkumů.

Zdejší karbonátové horniny jsou součástí epi- až mezozonálně metamorfovaných sedimentů a vulkanitů rýchorského krystalinika. Na stáří karbonátů, jejich stratigrafickou pozici i na stavbu celého území jsou značně rozdílné názory. Lze je označit za kalcitické dolomity až dolomity (Nedomlel 1974; Svoboda 1955). V širším okolí jeskyně karbonáty představují šedobílé, místy narůžovělé, masivní a ostrohranně kusovitě rozpadavé horniny. Ve stěně lomu je patrné prokřemenění v podobě 2 - 5 cm mocných čoček a žil.

Medvědí jeskyni lze rozdělit na dvě části, první část (nyní uzavřenou brankou), tvoří 5 m dlouhá a cca 1.5 m široká dutina mírně stoupající do svahu. Strop dutiny je členitý s několika slepými stropními kapsami. Zadní stěnu tvoří blokový zával tmelený sintrem. V druhé části jeskyně o současné ploše 14 m<sup>2</sup> byl v minulosti odlámán strop a podstatná část stěn. Zůstala zachována pouze počva s podlahovým sintrem a spodní částí skalních stěn vyjma stěny západní. Na západní straně byla jeskyně zcela odlámana včetně počvy a nelze přesně stanovit její původní rozsah (Tásler 2006).

Při východní stěně odlámané části jeskyně byla zjištěna kapsa jeskynní hlíny o neznámé mocnosti, nejméně však 0.5 m. Tyto hlíny obsahují poměrně velké množství chaoticky rozmístěných kosterních makro- i mikrofosi-

lií a fragmentů kalcitových krápníků dlouhých až 20 cm. Část z nich obsahuje hnědočernou poslední přírůstkovou vrstvu, které je tvořena hydroxylapatitem. Fragmenty stalaktitů, resp. stalagmitů, jsou přítomny i v základní hmotě sintrové brekcie, tvořené z velké části netříděnou ostrohrannou karbonátovou sutí. U těchto krápníků ze sintru hydroxylapatit zjištěn dosud nebyl. Množství mikro- i makrofosilií v jeskynní hlíně, sintrové brekci i ve vlastním podlahovém sintru činí z Medvědí jeskyně dosud nejbohatší paleontologickou lokalitu Krkonoš. Vedle pozůstatků řady drobných hlodavců a jiných savců, byly zjištěny i kosterní zbytky několika druhů netopýrů (netopýr řásnatý, netopýr ušatý) (Tásler, Čermák, v přípravě).

### Metodika výzkumu

Hydroxylapatit byl analyzován na rentgenovém práškovém difraktometru Bruker D8 Advance (Národní muzeum) za následujících podmínek: záření CuK $\alpha$ , 40 kV/40 mA, pozičně citlivý detektor LynxEye, krok 0.01° 2 $\theta$ , načítací čas 10 s/krok. Pozice jednotlivých difrakčních maxim byly popsány profilovou funkcí Pseudo-Voigt a zpřesněny profilovým fitováním v programu HighScore Plus. Mřížkové parametry byly vypřesněny metodou nejmenších čtverců pomocí programu Celref (Laugier, Bochu 2011).

Chemické složení bylo sledováno na energiově disperzním (EDS) mikroanalýzátoru Bruker Quantax (elektronová mikrosonda Cameca SX 100, Národní muzeum) operujícím při urychlovacím napětí 15 kV.

### Charakteristika hydroxylapatitu

Hydroxylapatit byl zjištěn na fragmentech krápníků, kde tvoří poslední šedohnědou, jemně podélně vrásčitou, 1 - 2 mm silnou celistvou přírůstkovou vrstvu (obr. 2 a 3). Při studiu výbrusu průřezu zkoumaného vzorku krápníku bylo zjištěno, že obsahuje 70 přírůstkových zón, které nemají konstantní šířku. Lze objevit minimálně 3 periody poněkud rychlejšího růstu, střídané periodami užšími, tedy pomalejšího růstu. Kalcitová zrnka v růstových zónách jsou víceméně izometrická, xenomorfně omezená, zčásti čirá, zčásti poněkud kalná. Finální okrajová zóna je silně obohacena hydroxylapatitem. V centrální části krápníku se objevuje všesměrně chaotický shluk relativně větších protáhlejších kalcitových zrn, ojediněle až 1 mm velkých.

Práškový rentgenometrický záznam (tab. 1) vykazuje linie dobře odpovídající tabelárním hodnotám hydroxylapatitu. Vypřesněné parametry základní cely analyzovaného hydroxylapatitu jsou v tabulce 2 porovnány s publikovanými údaji.

Chemické složení bylo zjištěné na základě 3 bodových stanovení (EDS). Po přepočtu na teoretický obsah H<sub>2</sub>O (1.8 hm. %): 55.3 CaO; 0.5 MnO; 0.8 ZnO a 41.6 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hm. % se zjištěné chemické složení blíží teoretickým hodnotám pro tuto minerální fázi. Obsahuje pouze malé příměsi MnO a ZnO. V analyzovaných vzorcích nebyla zjištěna přítomnost chlóru ani fluoru. Otázkou je možný obsah karbonátové skupiny; zjištěná hodnota mřížkového parametru *a* (9.42 Å) však nasvědčuje spíše jejímu zcela minimálnímu nebo žádnému obsahu (Chang et al. 1998; Pasteris et al. 2012). Vzhledem k tomu, že hydroxylapatit i kalcit ve studovaném vzorku i v publikovaných výskytech zpravidla těsně srůstají, je možné, že publikované podíly karbonátového anionu pocházejí z kontaminace vzorku kalcitem spíše než by se jednalo o karbonátem obohacenou odrůdu hydroxylapatitu. Těsné srůsty jeskynních „guanových“ apatitů s kalcitem, resp. aragonitem, tak mohou



**Tabulka 1** Rentgenová prášková data hydroxylapatitu z Medvědí jeskyně

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>I</i> <sub>obs</sub> | <i>d</i> <sub>obs</sub> | <i>d</i> <sub>calc</sub> |
|----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0        | 1        | 0        | 3                       | 8.182                   | 8.164                    |
| 0        | 1        | 1        | 3                       | 5.244                   | 5.258                    |
| 0        | 2        | 0        | 1                       | 4.099                   | 4.082                    |
| 0        | 0        | 2        | 2                       | 3.431                   | 3.437                    |
| 0        | 1        | 2        | 10                      | 3.162                   | 3.167                    |
| 1        | 2        | 0        | 9                       | 3.085                   | 3.086                    |
| 1        | 2        | 1        | 100                     | 2.809                   | 2.815                    |
| 1        | 1        | 2        | 94                      | 2.776                   | 2.777                    |
| 0        | 3        | 0        | 52                      | 2.720                   | 2.721                    |
| 0        | 2        | 2        | 17                      | 2.628                   | 2.629                    |
| 0        | 3        | 1        | 1                       | 2.526                   | 2.530                    |
| 1        | 2        | 2        | 8                       | 2.2930                  | 2.2959                   |
| 1        | 3        | 0        | 15                      | 2.2652                  | 2.2642                   |
| 1        | 3        | 1        | 4                       | 2.1497                  | 2.1505                   |
| 1        | 1        | 3        | 5                       | 2.0590                  | 2.0606                   |
| 0        | 2        | 3        | 2                       | 1.9971                  | 1.9979                   |
| 2        | 2        | 2        | 18                      | 1.9426                  | 1.9436                   |
| 1        | 3        | 2        | 5                       | 1.8914                  | 1.8907                   |
| 1        | 2        | 3        | 21                      | 1.8389                  | 1.8395                   |
| 2        | 3        | 1        | 4                       | 1.8079                  | 1.8070                   |
| 1        | 4        | 0        | 1                       | 1.7814                  | 1.7814                   |
| 0        | 4        | 2        | 4                       | 1.7564                  | 1.7548                   |
| 0        | 0        | 4        | 19                      | 1.7178                  | 1.7183                   |
| 2        | 3        | 2        | 2                       | 1.6474                  | 1.6445                   |
| 1        | 3        | 3        | 1                       | 1.6120                  | 1.6105                   |
| 2        | 4        | 0        | 2                       | 1.5411                  | 1.5428                   |
| 3        | 3        | 1        | 1                       | 1.5300                  | 1.5316                   |
| 1        | 2        | 4        | 3                       | 1.5032                  | 1.5012                   |
| 0        | 5        | 2        | 1                       | 1.4760                  | 1.4747                   |
| 0        | 3        | 4        | 6                       | 1.4518                  | 1.4529                   |
| 1        | 5        | 1        | 2                       | 1.4352                  | 1.4340                   |

**Tabulka 2** Parametry základní cely hydroxylapatitu pro hexagonální prostorovou grupu P63/m

|                            | tato práce | Posner et al. (1958) | Dumitraş et al. (2008) |
|----------------------------|------------|----------------------|------------------------|
| <i>a</i> [Å]               | 9.427(9)   | 9.432                | 9.436(13)              |
| <i>c</i> [Å]               | 6.8736(4)  | 6.881                | 6.868(8)               |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ] | 529.0(5)   | 530.14               | 529.59                 |

být příčinou nepřesného či mylného označení některých hydroxylapatitů jako „karbonátových“.

## Závěr

Hydroxylapatit v Medvědí jeskyni vznikl, tak jako na většině obdobných lokalit, reakcí fosfátonosných roztoků, vznikajících rozkladem organické hmoty - zejména netopýřího trusu, s kalcitem krasové výzdoby či vápencových stěn jeskyně. O přítomnosti netopýřů v Medvědí jeskyni svědčí nalezené kosterní pozůstatky, které se nalézají společně s hydroxylapatitem a fragmenty krápníků v hlinitých partiích jeskyně.

## Poděkování

Předložená práce vznikla za finanční podpory Ministerstva kultury ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní muzeum (DKRVO 00023272).



**Obr. 2** Studovaný vzorek fragmentu kalcitového krápníku s vrstvou hydroxylapatitu, velikost 2 cm. Foto P. Pauliš.



**Obr. 3** Průřez jiného krápníku s vyvinutou hydroxylapatitovou vrstvou na povrchu, velikost 3 cm. Foto R. Tásler.

## Literatura

- Borza K., Martiny E. (1962) Výzkum glaukonitového vápenca Javorovej doliny v Tatrách. *Geol. Sbor. Slov. Akad. Vied* 13, 1, 161-172.
- Burke E. A. J. (2008) Tidying up mineral names: an IMA-CNMNC scheme for suffixes, hyphens and diacritical marks. *Min. Record* 39, 131-135.
- Cílek V. (1984) Některé minerály z československých jeskyň. *Českoslov. Kras* 34, 84.
- Cílek V. (1999) Mineralogické výzkumy v jeskyni Domica. *Aragonit* 4, 9-11.
- Cílek V. (2003) Mineralogické výzkumy v Hrušovské jeskyni ve slovenském krasu. *Slov. Kras* 41, 225-227.
- Cílek V., Bosák P., Melka K., Žák K., Langrová A., Osborne A. (1998) Mineralogické výzkumy v Ochtinské aragonitové jeskyni. *Aragonit* 3, 7-12.
- Cílek V., Komaško A. (1984) Apatit z jeskyně V Záskočí. *Českoslov. Kras* 34, 85-87.

- Černý P., Veselovský F. (2000) Pegmatit Bílý kámen (Weisser Stein) u Kynžvartu. *Minerál* 8, 1, 10-16.
- Damour A. (1856) Sur l'hydro-apatite, espèce minérale. *Annales des Mines* 10, 65-68.
- Dumitraş D. G., Marincea Ş., Bilal E., Hatert F. (2008) Apatite-(CaOH) in the fossil bat guano deposit from the „dry“ Cioclovina Cave, Şureanu Mountains, Romania. *Can. Mineral.* 46, 431-445.
- Fiore S., Laviano R. (1991) Brushite, hydroxylapatite and tanarakite from Apulian caves (southern Italy): new mineralogical data. *Amer. Mineral.* 76, 1722-1727.
- Chang L. L. Y., Howie R. A., Zussman J. (1998) Rock-forming minerals. Volume 5B Second Edition. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. *The Geological Society London*, 1-383.
- Jakál J., Bella P., Gaál L., Hlaváč J., Kováč L., Lalkovič M., Soják M., Zelinka J. (2005) Jaskyne svetového dedičstva na Slovensku. *Správa slovenských jaskýň, Liptovský Mikuláš*, 160.
- Jirásek J. (2001) Thermal Changes of the Rocks in the Dump Pile of the Kateřina Colliery in Radvanice (Eastern Bohemia). *MS, VŠB - Technická univerzita, Ostrava*.
- Kašpar J. V. (1934) Genese guánových minerálů z jeskyně Domica. *Věst. Stát. geol. Úst. Republ. Českosl.* 10, 3-4, 104-111.
- Komaško A. (2008) Apatit - součást výzdoby jeskyní České republiky. *Ochrana přírody* 63, 4, 26.
- Laugier J., Bochu B. (2011) LMGP-Suite of Programs for the Interpretation of X-ray experiments. <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp>, přístup duben 2011.
- Masau M., Staněk J., Černý P., Chapman R. (2000) Metasomatic wolfeite and associated phosphates from the Otov I granitic pegmatite, western Bohemia. *J. Czech Geol. Soc.* 45, 1-2, 159-173.
- Moravanský D., Ženiš P. (1997) Guánové minerály v niektorých jaskyniach západného a stredného Slovenska. *Miner. Slov.* 29, 61-72.
- Nedomlel A. (1974): Maršovsko. *MS Závěrečná zpráva P 24735, ČGS - archiv Geofondy Praha*.
- Onac B. P., Tamaş T. (2010) Cave minerals of west-central Romania. *Acta Miner.-Petr., Field Guide Series, IMA 2010, RO4, Vol. 22, 1-22*.
- Orvošová M. (2005) Kalcitové kryštály v reliktach fosilného hydrotermálneho krasu v Nízkých Tatrách. *Slov. Kras* 43, 53-66.
- Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J. R., White T. J. (2010) Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Mineral.* 22, 163-179.
- Pasteris J. D., Yoder C. H., Sternlieb M. P., Liu S. (2012) Effect of carbonate incorporation on the hydroxyl content of hydroxylapatite. *Mineral. Mag.* 76 (7), 2741-2759.
- Pauliš P., Novák F., Ševců J. (2004) Sekundární minerály z uranového ložiska Jelení vrch u Horních Hoštic v Rychlebských horách. *Čas. Morav. Mus., Sci. geol.* 89, 121-138.
- Pelišek J. (1984) Hydroapatit z pegmatitů od Nového Města na Moravě. *Čas. Mineral. Geol.* 29, 2, 213-214.
- Pilous V. (1972) Nálezy krasových jevů v Krkonoších. *Opera Corcontica* 9, 168-172.
- Posner A. S., Perloff A., Diorio A. F. (1958) Refinement of the hydroxylapatite structure. *Acta Cryst.* 11, 308-309.
- Schaller W. T. (1912) Mineralogical notes, Series 2. Mineralogy of the French phosphorites. *U.S. Geological Survey Bulletin* 509, 89-100.
- Skutil J. (1961) Revize zpráv o paleontologických a paleolitických nálezech ze Svobody nad Úpou v Podkrkonoší. *Antropozoikum* 11, 147-151.
- Svoboda J. (1955) Vápence Krkonoš a Jizerských hor. *Geotechnika* 9, 1-66.
- Tamaş T. (2003) Mineralogy and geochemistry of speleothems from some caves in Bihor Mountains. *MS, PhD Thesis, Babeş Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania*, 168 pp.
- Tásler R. sen. (1983) Geologie rýchorského krystalinika a krasovění jeho karbonátů. *MS, kandidátská práce, Přír. Fak. Univ. Karl., Praha*.
- Tásler R. (2006) Fotodokumentace výkopů v uzavěru Medvědí jeskyně v roce 2003 a 2006. *MS, Česká speleologická společnost „Albeřice“, Svoboda nad Úpou*.
- Tásler R., Čermák S. (v přípravě) Medvědí jeskyně ve východních Krkonoších, Česká republika.