

## B – KVARTÉR, INŽENÝRSKÁ GEOLOGIE

### Stáří a původ sekundárních karbonátů v některých jeskyních Českého ráje

#### Age and origin of secondary carbonates from several caves in the Bohemian Paradise

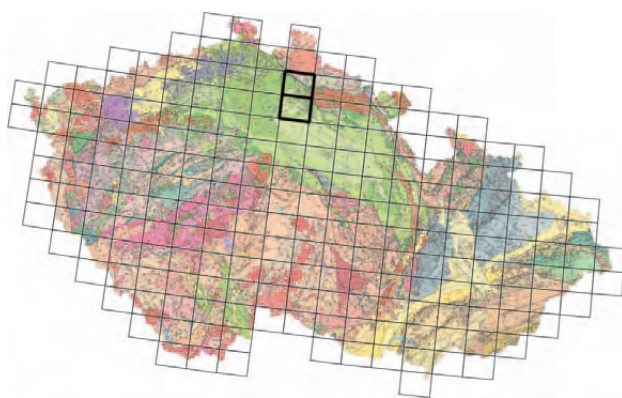
JIŘÍ BRUTHANS<sup>1</sup> – ZDENKA CHURÁČKOVÁ<sup>1</sup> – PETR JENČ<sup>2</sup> – JANA SCHWEIGSTILLOVÁ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2; bruthans@natur.cuni.cz

<sup>2</sup> Vlastivědné muzeum a galerie v České Lípě, Pracoviště archeologie, speleoantropologie a novodobých militárií, nám. Osvobození 297, 470 34 Česká Lípa; petrjenc@centrum.cz

<sup>3</sup> Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8; finy@seznam.cz

(03-32 Jablonec nad Nisou, 03-34 Sobotka)



**Key words:** secondary carbonates, sandstone cave, Bohemian Cretaceous Basin, <sup>14</sup>C dating

**Abstract:** Secondary carbonates in 4 sandstone caves in the Bohemian Paradise were dated by means of <sup>14</sup>C and U/Th methods. Secondary carbonates (cave sinters) were deposited 5–13 kyr BP. Stable isotope values of C and O of carbonates from Krtola and Petraskova caves fall into values typical for cave sinters. In Sintrová and U studánky caves the isotope composition indicates evaporation and fast CO<sub>2</sub> degassing. Secondary carbonate deposits proved that sides of studied caves were not enlarged for at least last 5–8 kyr BP. Caves were thus created probably during last glacial or at glacial/Holocene transition.

V některých pískovcových jeskyních Chráněné krajinné oblasti Český ráj se vyskytují poměrně rozsáhlé sekundární karbonáty (jeskynní kalcitové sintry), které pokrývají části stropů jeskyní v mocnosti okolo 1 cm nebo vytvářejí v sedimentech cementované polohy karbonátů o mocnosti až 15 cm. Sekundární karbonáty pokrývají stěny jeskyní a umožňují určit, kdy nejpozději se jeskyně přestaly vyvíjet. Materiál karbonátů dosud nebyl datován. Vznik jeskyní zatím nebyl jednoznačně vysvětlen, jejich popis a názory na mechanismus vzniku publikovali např. Vítek (1987), Cílek (2006) a Bruthans et al. (2009). Jeskyně jsou dlouhé až několik desítek metrů.

Cílem práce bylo stanovit stáří sekundárních karbonátů a zjistit jejich izotopové složení.

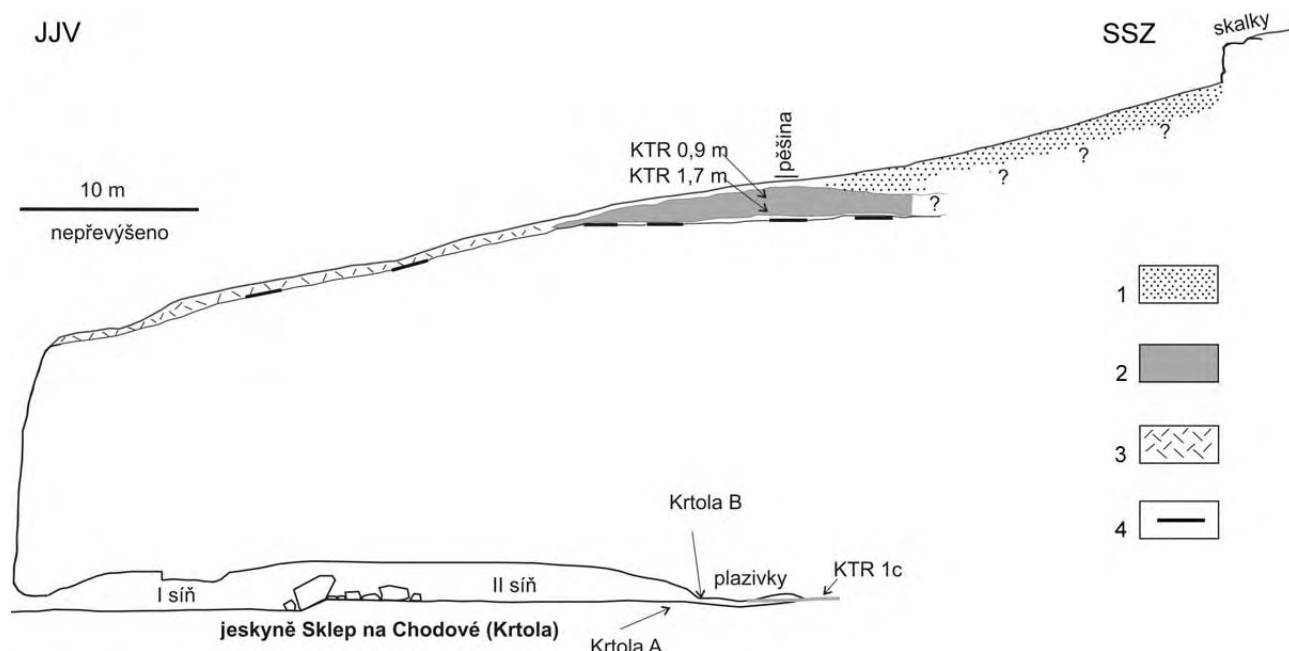
### Metodika

Pro zjištění půdního profilu na povrchu nad jeskyní byl pomocí pásma, kompasu a přesného digitálního sklonoměru vyměřen podélný povrchový profil nad jeskyní. V profilu bylo provedeno sondování a vzorkování pokryvných útvarů s 2 m dlouhou sondážní tyčí.

S výjimkou vzorku Krtola A byly vzorky sekundárních karbonátů určené pro <sup>14</sup>C a U/Th datování očištěny o zrna a úlomky pískovce. Pouze vzorek Krtola A byl datován jako celek, tj. včetně úlomků pískovce uzavřených v sintrové hmotě. Odebrané vzorky karbonátu z jeskyní byly očištěny mechanicky i chemicky (krátkodobě omyty 10% HCl), pomocí kyseliny fosforečné z nich byl uvolněn oxid uhličitý a přes meziproducty karbid lithný a acetylen převeden na benzen. Následně byla změřena radiouhlíková aktivita získaného benzenu na kapalinovém scintilačním detektoru Tri Carb 3170. Příprava vzorku a stanovení <sup>14</sup>C byly provedeny v laboratořích Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.

Vybrané vzorky byly datovány <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U pomocí alfa spektrometrie v laboratořích Ústavu geologických věd Polské akademie věd ve Varšavě (Dr. H. Hercman). Pro separaci uranu a thoria z karbonátu byla použita standardní chemická procedura (Ivanovich a Harmon 1992). Vzorky byly rozpuštěny v 6 M HNO<sub>3</sub> a ke směsi byl pro kontrolu chemické efektivity separace přidán spike <sup>228</sup>Th–<sup>232</sup>U. Po oxidaci případných organických látek pomocí H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> byly U a Th separovány koprecipitací s hydroxidy železa. Po odstranění železa extrakcí éterem byly U a Th separovány iontovou výměnou s užitím iontoměniče DOWEX 1×8 a deponovány na ocelové disky. Spektra alfa-částic byla měřena spektrometrem OCTETE PC (výrobce EG&G ORTEC). Analýzy spekter a kalkulace byly provedeny softwarem URANOTHOR, verze 2.6 (Gorka – Hercman 2002; poločasy rozpadu podle Cheng et al. 2000). Udané chyby jsou 1σ.

Poměry stabilních izotopů uhlíku a kyslíku karbonátů byly po rozkladu pomocí 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve vakuu na plyn CO<sub>2</sub> stanoveny na přístroji Finnigan MAT 251 v laboratořích České geologické služby. Chemické složení materiálu bylo analyzováno pomocí XRF (VŠCHT) a obsah karbonátu pak po rozkladu kyselinou určen jako množství CO<sub>2</sub> (IČ spektrometrie, ČGS). Ke stanovení minerálního



Obr. 1. Profil jesyně Krtola a jejího nadloží s typem a mocností pokravných útvarů a místy odběru vzorků. 1 – písek, 2 – prachovitý a jílovitý materiál, 3 – zvětralý pískovec a svahoviny; 4 – ověřené skalní podloží.

složení vzorků bylo využito rentgenu (ÚACH AV ČR, v. v. i.). U pokravných útvarů a jílu v jesyni byly kromě změření celkového vzorku připraveny běžným způsobem texturně orientované preparáty jemnozrné frakce pro rentgenovou analýzu jílových minerálů.

### Jesyně Sklep na Chodové (Krtola) a pokravné útvary nad jesyní

Z jesyně Sklep na Chodové (dále jen Krtola; PR Příhrázské skály) popsal Cílek (2006) výskyt několika typů sekundárního karbonátu. Kromě hojné čerstvé i fosilní porézni, převážně plastické a v mikroskopickém měřítku vláknité formy karbonátu (obvykle označované jako nickamínek, viz např. Pakr 1979) byly nalezeny i sekundární karbonáty v kopané sondě v zadní síni jesyně v hloubce 40–45 cm pod povrchem sedimentu.

V jesyni byly odebrány dva vzorky pro datování sekundárních karbonátů ve vzdálenosti 40 m od vchodu (obr. 1). Vzorek Krtola A je tvořen asi 15 cm mocnou polohou sekundárního karbonátu tmelícího zrna písku a úlomky pískovce. Karbonátem tmelené úlomky a zrna pískovce nalezené ve vykopaném materiálu z plazivky do nejzazších částí jesyně jsou zřejmě stejný materiál, jaký našel v kopané sondě Cílek (2006). Jelikož pískovce v okolí jesyně již neobsahují karbonát mořského původu (bez reakce s HCl), nepředpokládáme, že by jím vzorek mohl být kontaminován. Vzorek Krtola B, tvořený okolo 10 mm mocnou vrstvou čistě bílého sekundárního karbonátu bez klasických příměsí, byl vyjmut z vchodové partie plazivky (obr. 2). Jak je z nálezové situace patrné, karbonát se uložil v trhlinách a mezi úlomky pískovce po opadu stropu a po ukončení transportu sedimentů v této části jesyně (v prostoru plazivky).



Obr. 2. Bílý sekundární jesynní karbonát povlékající trhliny v pískovci a opadané bloky odpovídající vzorku Krtola B. Foto J. Bruthans.

Mocnější výskyt sekundárních karbonátů byly při orientačním průzkumu zjištěny jen v zadní třetině druhé síně. Nickamínek se na stropě vyskytuje ve větším množství zhruba od první třetiny zadní síně směrem dozadu, zatímco v první síni je ho jen minimum.

V povrchovém profilu nad jesyní se nad první polovinou jesyně vyskytuje vrstva půdy a zvětralého pískovce o mocnosti do 50 cm. Žlutý siltovitý materiál (KTR 0,9 m p.t.; obr. 1), zřejmě dekalifikovaná spraš, byl zastížen nad jesyní ve vzdálenosti 30–47 m od vchodu. Maximální zastížená mocnost dosahuje okolo 1,5 m a má zhruba horizontální bázi (obr. 1). V podloží se místy nachází 30 cm mocný šedý jíl (KTR 1,7 m p.t.). Dále směrem od vchodu do jesyně je akumulace žlutého siltovitého sedimentu překryta písky. Výchozy pískovce se začínají objevovat na 60 m od vchodu do jesyně. Na 70 m od vchodu



Obr. 3 Povlak sekundárního karbonátu na stěně Sintrové jeskyně. Hladký povrch pískovce přechází beze změny z okolí pod povlak karbonátu, což dokazuje, že po depozici karbonátu již stěna jeskyně neustoupila ani o několik milimetrů. Foto J. Bruthans.

jsou již výraznější skalky pískovce a při nich jezevčí doupata zmiňovaná Cílkem (2006). Minerální složení jemné frakce vzorků z profilu nad jeskyní (KRT 0,9 a 1,7 m p.t.) bylo srovnáno s prokazatelně mořským jílem křídového stáří s bioturbacemi, odkrytým ve stěně jeskyně (KRT 1C; tab. 1, obr. 1). Je zřejmé, že sedimenty nad jeskyní obsahují oproti mořským jíům navíc chlorit a neobsahují kaolinit. Žádný z materiálů do hloubky min. 2 m pod terénem neobsahuje  $\text{CaCO}_3$  (testování v terénu pomocí 10% HCl a laboratorní měření; tab. 1). Dobrá shoda mezi plošným rozsahem akumulace spraše a výskytem sekundárních karbonátů v jeskyni ukazuje na zdroj karbonátu vymýváním  $\text{CaCO}_3$  ze spraše (obr. 1).

### Ostatní jeskyně

Sekundární karbonáty byly nalezeny i ve třech dalších jeskyních v křídových pískovcích: v jeskyni U studánky a Sintrové jeskyni v Přírodní rezervaci Klokočské skály a

v Petráskově jeskyni v Přírodní rezervaci Příhrázské skály. Ve všech těchto případech leží jejich výskyty v dosahu fockické zóny, dosti blízko vchodu, a proto lze očekávat značné změny teploty během roku, kondenzaci vlhkosti a přítomnost řas či jiné bioty v minulosti. Mohlo proto docházet k rozpouštění části materiálu karbonátu za účasti atmosférického/biogenního  $\text{CO}_2$  a poté ke vzniku novotvořeného karbonátu se zanedbatelným radiouhlíkovým stářím. Lze předpokládat, že odebrané vzorky sestávají ze směsi původního a nově tvořeného karbonátu. Jejich radiouhlíkové stáří tak bude pravděpodobně nižší než skutečné stáří původních sintrů. V jeskyni U studánky jde o asi 1 cm mocné povlaky sekundárních karbonátů (bradavičnatých sintrů) pokrývající strop a stěny klenbových dutin ve stropu rozšířené vstupní síně asi 4 m od vchodu. V Sintrové jeskyni ca 1 cm mocný povlak bílého sekundárního karbonátu odpovídá zřejmě nickamínku ve vzdálenosti 10 m od vchodu (obr. 3). Barva povrchu karbonátu je slabě nazelenalá zřejmě díky přítomnosti řas. I zde karbonát pokrývá stěny klenbových dutin. V Petráskově jeskyni pokrývá karbonát stěny jeskyně ve vzdálenosti 3 m od vchodu ve formě asi 1 cm mocných povlaků bradavičnatých sintrů. Byl odebrán jednak vzorek pevného karbonátu na stěně a jednak zvětralé a opadávající karbonáty blíže k sedimentární výplni jeskyně (obr. 4). Protože jeskyně musela vzniknout nejpozději těsně před depozicí karbonátových sintrů, je z datování karbonátů možné odvodit minimální možné stáří dutin. Ve všech případech je zřejmé, že po depozici karbonátu na hladkých stěnách jeskyní již nedošlo ani k nepatrnému ústupu stěn v okolí karbonátových povlaků.

### Izotopové složení sekundárních karbonátů, aktivita $^{14}\text{C}$ a U/Th datování

Studované sintry tvořené kalcitem mají nízký obsah Mg a Sr (tab. 2). Poměry stabilních izotopů kyslíku a uhlíku karbonátů z jeskyně Krtola odpovídají hodnotám pro běžné sekundární jeskynní karbonáty vzniklé prosakující meteorickou vodou, viz např. Žák (1999). U Sintrové jeskyně

Tabulka 1. Chemické a minerální složení jílu v jeskyni Krtola a nad jeskyní

metoda	FAAS	FAAS	IR	RTG	RTG
objekt	CaO (%)	MgO (%)	$\text{CO}_2$ (%)	převládající	minoritní
KRT 1C	0,58	1,1	pod 0,01	křemen	K-živec, illit, kaolinit, smektit
KRT 0,9 m	0,28	0,92	pod 0,01	křemen	K-živec, illit, smektit, chlorit
KRT 1,7 m	0,43	1,15	pod 0,01	křemen	smektit, illit, chlorit, K-živec

Tabulka 2. Chemické složení karbonátových sintrů v jeskyních

metoda	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	IR	RTG
objekt	CaO (%)	MgO (%)	SrO (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	
U studánky	54,35	0,341	0,0155	1,99	0,065	39,97	kalcit
Sintrová jeskyně	55,76	0,127	0,01	0,087	0,034	43,02	kalcit
Krtola B	55,33	0,565	0,03	0,03	0,03	43,24	kalcit

Tabulka 3. Hodnoty izotopů uhlíku a kyslíku a výsledky radiouhlíkového datování

popis vzorku	č. vzorku $^{14}\text{C}$ datování	$\delta^{13}\text{C}$ promíle PDB	$\delta^{18}\text{O}$ promíle PDB	procento moderního uhlíku ve vzorku (pmc)	konvenční stáří (iniciální aktivita = 100% pmc), let před současností	směrodatná odchylka (roky)	stáří pro iniciální aktivitu = 70% pmc (let před současností)	stáří pro iniciální aktivitu = 90% pmc (let před současností)
Krtola A	698	-7,21	-7,71	20,5	12740	170	9900	11900
Krtola B	703	-3,30	-7,81	26,2	10770	200	7900	9900
sintr Krtola*	–	-5,74	-6,82					
nickamínek Krtola*	–	-3,87	-8,63					
U studánky	707	4,18	-2,39	37,6	7860	150	5000	7000
Sintrová jeskyně	713	-0,49	-5,75	32,3	9070	250	6200	8200
Petráskova A	715	-10,7	-6,2	40,5	7260	170	4400	6400
Petráskova B – opad	716	-10,0	-6,3	54,4	4880	140	2000	4000

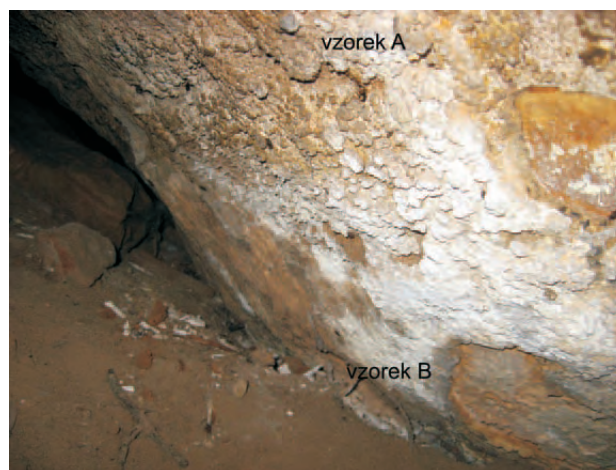
\* hodnoty K. Žák, ústní sdělení

Tabulka 4. Výsledky datování U/Th

vzorek	číslo	obsah U [ppm]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	stáří [ka]
Krtola B	W 2162	0,192 ± 0,005	1,316 ± 0,043	0,119 ± 0,008	23	13,7 ± 1,0
Krtola B*	W 2164	0,062 ± 0,004	1,538 ± 0,123	0,136 ± 0,021	21	15,8 ± 2,5
U studánky	W 2165	0,057 ± 0,002	1,248 ± 0,050	0,198 ± 0,014	24	23,7 ± 1,8

\* doplňkový materiál, na rozdíl od Krtola B s větším množstvím nekarbonátových příměsí

a zejména pak v případě jeskyně U studánky (tab. 3) jsou hodnoty izotopů O a C výrazně posunuté k vyšším hodnotám díky nerovnovážnému úniku  $\text{CO}_2$  a výparu vody (např. Šmejkal 1986). Výsledná radiouhlíková aktivita dosahovala u všech datovaných vzorků sekundárních karbonátů 21–40 % moderního uhlíku (PMC), s výjimkou zvětralého karbonátu z Petráskovy jeskyně. Pro určení stáří vzorku je nutné znát iniciální aktivitu  $^{14}\text{C}$  ve vzorku v době jeho vzniku. Tu lze pouze zhruba odhadnout na 70–90 % aktivity moderního uhlíku (jedná se o nenasycenou zónu). Za takových podmínek je radiouhlíkové stáří vzorku Krtola A 10–12 tisíc let před současností (dále BP), u vzorku Krtola B 8–10 000 BP (tab. 3) a u ostatních jeskyní vychází stáří 5–8 000 BP. Je však pravděpodobné, že tyto hodnoty budou podhodnoceny, protože zvětráním sekundárních karbonátů se do sintrů dostává novotvořený karbonát, což vede ke snížení zdánlivého radiouhlíkového stáří oproti reálnému stáří původních sintrů. To je dobře patrné na srovnání radiouhlíkového stáří vzorků v Petráskově jeskyni, kde rozpadavý vzorek karbonátu vykazuje stáří o 2000 let nižší než pevný vzorek, přestože jde evidentně o původně stejný materiál (pevný povlak karbonátu – vz. A vs. rozpadající se pokračování o 0,5 m níže, těsně nad sedimentární výplní – vz. B; obr. 4). Současný karbonát byl nalezen v malém množství v Sintrové jeskyni v blízkosti vchodu na živých kořenech stromů.



Obr. 4 Povlak bradavičnatých sintrů na vnitřním konci vchodové plazivky do Petráskovy jeskyně. Foto J. Bruthans.

U/Th stáří dvou částí vzorku B z jeskyně Krtola (13 000–15 000 BP) uloženého mimo dosah fotické zóny se blíží výsledkům radiouhlíkového datování téhož vzorku (tab. 4). Naopak u vzorku z jeskyně U studánky vychází podle U/Th stáří 24 000 BP, což je nereálně vysoká hodnota způsobená pravděpodobně selektivním vyluhováním uranu.

## Diskuse

Na základě výsledků datování dvěma nezávislými metodami lze předpokládat, že sekundární jeskynní karbonáty se v jeskyních usadily v období mezi 5–13 000 BP. Nejpozději v tomto období došlo k ukončení vývoje jeskynních prostor. Výsledky tak potvrzují představy Cílka (2006), že vývoj jeskyně Krtola probíhal především v době před počátkem holocénu. Dutiny vznikly zřejmě za jiných klimatických podmínek, nejspíše v glaciálu, případně na přechodu glaciálu do holocénu.

Sintry mohou být důsledkem mobilizace karbonátu fixovaného během glaciálu a uvolněného po změně klimatu. Karbonáty vzniklé takovým způsobem se začaly srážet do podoby tmelu v sutích již v období 13 000 BP ve středočeské oblasti (Žák et al. 2003). V řadě případů došlo poté k úplnému vymytí karbonátu z nadloží jeskyní a v okolí jeskyní se dnes často srážejí soli bohaté hliníkem (alunit a alumy; např. v okolí jeskyně Krtoly – Cílek 2006, jeskyně U studánky), což dokazuje velmi nízké pH vod a tedy nepřítomnost  $\text{CaCO}_3$  v nenasyčené zóně pískovce.

## Závěr

Datování vzorků sekundárních karbonátů ze čtyř jeskyní Českého ráje pomocí  $^{14}\text{C}$  a U/Th metody ukázalo, že sekundární karbonáty (jeskynní sintry) byly uloženy v období 5–13 000 let před současností. Složení stabilních izotopů uhlíku a kyslíku karbonátů z jeskyní Krtola a Petráskova odpovídá typickým hodnotám pro jeskynní sintry. V případě jeskyní U studánky a Sintrové jeskyně hodnoty indikují výpar a rychlý únik  $\text{CO}_2$  při srážení sintrů. Povlaky sekundárních karbonátů dokazují, že během posledních nejméně 5–8000 let nedošlo ani k malému ústupu stěn datovaných jeskyní. Jeskyně jsou tak v současném klimatu prakticky

fosilizovány a nerozšiřují se. Vznik a vývoj jeskyní pravděpodobně probíhal během glaciálních období nebo nejpozději na hranici glaciál/holocén.

## Poděkování

Za cenné doplnění a připomínky bychom chtěli poděkovat K. Žákoví a recenzentům J. Kadlecovi a Z. Kukalovi. Projekt byl podpořen z výzkumného záměru na Univerzitě Karlově v Praze MSM0021620855 a z grantového projektu IAA300130806 (GA AV ČR). Řešeno v rámci vědeckovýzkumného projektu VMG v České Lípě, PŘF UK, SCHKO Český ráj a ZIP Plzeň, o.p.s. „Kvartérní sedimenty pískovcové krajiny středního Pojizeří a Českolipska“.

## Literatura

- BRUTHANS, J. – JENČ, P. – CHURÁČKOVÁ, Z. – SCHWEIGSTILLOVÁ, J. (2009): Vykroužené dutiny Českého ráje: jak a kdy vznikaly? – Speleoforum, 28. Brno.
- CÍLEK, V. (2006): Jeskyně Krtola v Českém ráji. In: Pískovcový fenomén Českého ráje. – ZO ČSOP Křižánky. Turnov.
- CHENG, H. – EDWARDS, R. L. – HOFF, J. – GALLUP, C. D. – RICHARDS, D. A. – ASMERON, Y. (2000): The half lives of uranium-234 and thorium-230. – Chem. Geol. (Amsterdam) 169, 17–33.
- GORKA, P. – HERCMAN, H. (2002): URANOTHOR v. 2.6. Delphi Code of calculation program and user guide. – MS Quater. Geol. Dep., Inst. Geol. Sci., PAS, Varšava.
- IVANOVICH, M. – HARMON, R. S., Eds (1992): Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences. – Clarendon Press, Oxford, 910 str.
- PAKR, A. (1979): Rozšíření a ochrana nalezišť nickamínku. – Kraj. střed. st. památk. péče a ochrany přír., 1–117. Ostrava.
- ŠMEJKAL, V. (1986): Využití stabilních izotopů ve speleologii. – Čs. Kras, 37, 27–32.
- VÍTEK, J. (1987): Pseudokrasové tvary v pískovcích Klokočských skal. – Čs. Kras, 38, 71–85.
- ŽÁK, K. (1999): Vztah hydrotermálních a krasových procesů v Českém krasu – diskuze. – Čs. Kras, 25, 53–63.
- ŽÁK, K. – MIKŠÍKOVÁ, L. – HERCMAN, H. – MELKOVÁ, J. – KADLEC, J. (2003): Vznik holocenních suťových brekcií ve středočeské oblasti a jejich erozní postižení. – Zpr. geol. Výzk. v Roce 2002, 106–109.