

Miskolci Egyetem

Műszaki Földtudományi Kar

**Guanótelepek átalakulásához kapcsolódó
foszfátásványok vizsgálata Bükk-hegységi
barlangokban**

(TDK dolgozat)

Írta: Dobos Tímea

4. éves geográfus hallgató

**Miskolci Egyetem – Műszaki Földtudományi Kar,
Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék**

2008. november

Miskolc

Guanótelepek átalakulásához kapcsolódó
foszfátásványok vizsgálata Bükk-hegységi
barlangokban

(TDK dolgozat)

Írta: Dobos Tímea

4. éves geográfus hallgató

Konzulensek:

Dr. Szakáll Sándor

Kristály Ferenc

Dr. Hevesi Attila

2008. november

Miskolc

Tartalom

1. Bevezetés, célkitűzés	4
2. A vizsgált bükki barlangok	6
3. Vizsgálati módszerek	14
3.1 Röntgen–pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (RPD)	14
3.2 Differenciál termikus analízis (DTA).....	15
3.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív spektroszkópia (EDS).....	15
4. Guanótelepek és foszfátok nemzetközi irodalma.....	17
4.1 Nemzetközi cikkek rövid összefoglalója	17
4.2 A vizsgált mintákban előforduló foszfátásványok rövid ismertetése	19
4.3 A vizsgált mintákban előforduló fontosabb szulfátok	23
5. Mintavétel és minták kiválasztása fénymikroszkópos vizsgálat alapján .	24
6. Eredmények.....	31
6.1 A röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (RPD) vizsgálat eredményei.....	31
6.2 A DTA vizsgálat eredményei	37
6.3 A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és az energiadiszperzív spektroszkópos (EDS) vizsgálat eredményei	40
7. Következtetések és összefoglalás	42
8. Köszönetnyilvánítás	48
9. Irodalomjegyzék.....	49
10. Képek jegyzéke.....	51
11. Ábrajegyzék.....	51
12. Mellékletjegyzék.....	52

1. Bevezetés, célkitűzés

Kutatómunkám során a Bükk-hegység, azon belül, kiemelten a Nagy-Fennsík barlangjainak foszfátásványaival foglalkoztam. Elsősorban azért, mert igen kevés mineralógus és barlangkutató érdeklődik a témakör iránt, ezért keveset tudunk hazánk barlangjainak foszfátjairól. Ennek az oka talán, hogy az ásványok képződésének környezete, a denevér guanó, illetve egyre kevesebben vállalkoznak arra, hogy barlangi területen kutassanak.

Feladatul tűztem ki, hogy pontosan rögzítsem a guanó-kőzet kölcsönhatásra képződő foszfátos-szulfátos ásványtársulás pontos vizsgálatát. Illetve feltárni az olvasó előtt az oly sokak szeme elől rejtett világot, és még annak is legeldugottabb zugait. Mondom ezt azért, mert ezek mellett az ásványok mellett sokszor még a barlangkutató sem áll meg nézelődni, ezért nem ismerik, nem kutatják ezeket a formákat. A kutatás során felmerült az a kérdés, hogy a brushit, gipsz, ardealit, rapidcreekit ásványok között létezhet egy szilárd elegysor. Ezért a dolgozatban ennek értelmezését és bővebb vizsgálatát másodlagos célként tűztem ki.

A kutatás során kiválasztottam 5 bükki barlangot (*1. térkép*), ezek mindegyike fokozottan védett értéket képvisel, és a Bükki Nemzeti Park területén található. A barlangok kiválasztása az alapján történt, hogy él-e, vagy élt-e ott nagyobb számú denevérkolónia. A helyszínek látogatása során felkerestem a nagyobb guanóhalmokat, és azokból mintát vételeztem. Különös tekintettel a guanó és a mészkő (alapkőzet), illetve a guanó és az agyagos padló (barlangi üledékes képződmény) érintkezési helyére. Ennek során összesen 32 mintát gyűjtöttem. Ezeket a Miskolci Egyetem, Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékének laboratóriumaiban először makro-, majd mikroszkópos megfigyeléseket végeztem, ami alapján kijelöltük, hogy mely mintákról fogunk további műszeres vizsgálatot készíteni. Az így kiválasztottak mindegyikéről röntgen-pordiffrakciós (RPD) elemzés készült, és az így kapott eredmények alapján, szükség esetén, további pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív spektroszkópos vizsgálat (EDS/SEM), illetve differenciál termál analízis (DTA) készült.



I. térkép: A vizsgált Bükk-hegységi barlangok áttekintő térképe (Google Earth 2008. programmal készült)

2. A vizsgált Bükk-hegységi barlangok

A Háromkúti-barlang

Kataszteri szám: 5362-26

A Háromkúti-barlang (2. térkép) a Bükk-hegység Kis-fennsíkján nyílik, fokozottan védett területen, 618m tenger feletti magasságban. A barlang járatainak hossza 89m, mélysége 4m és magassága 14m.

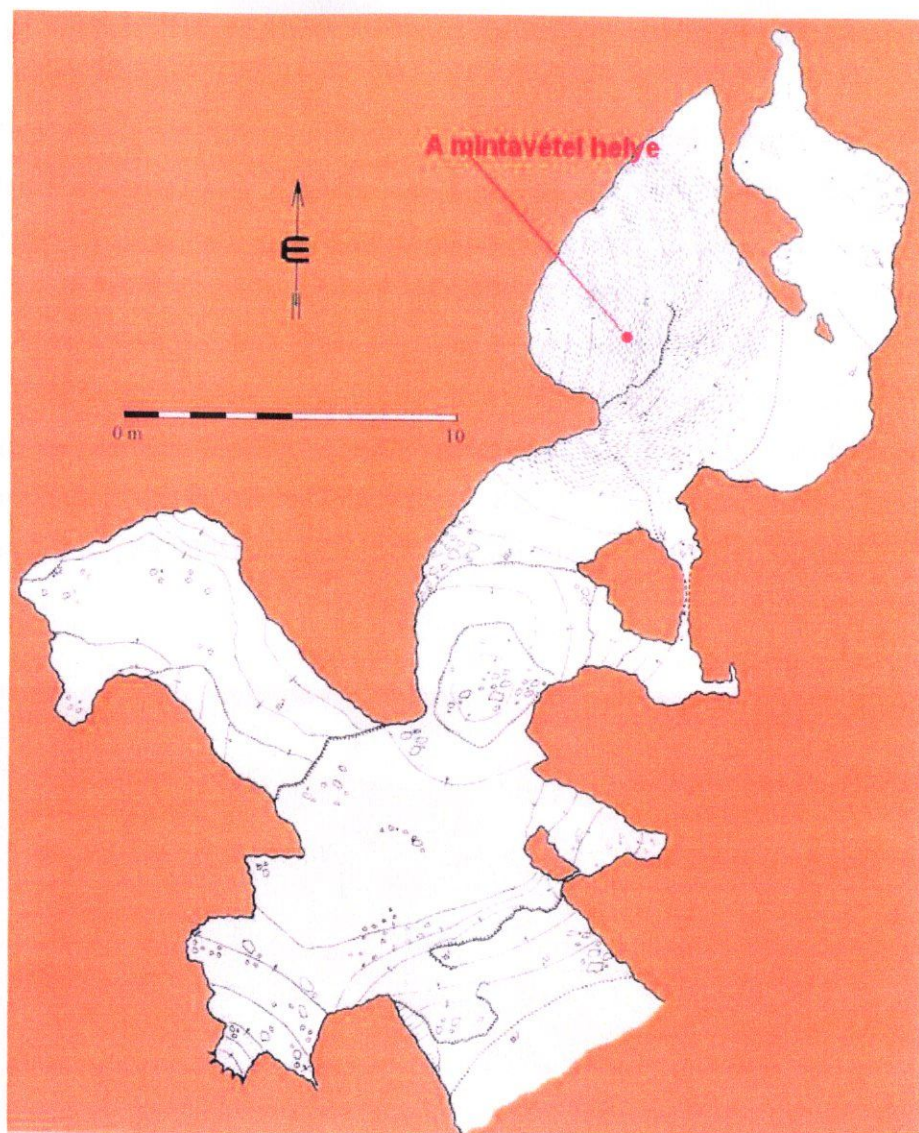
A barlangot először 1951-ben helyezték védelem alá a régészek, mivel az üreg kitöltéséből, többek között, a bükki kultúra edénytöredékei és egy szépen megmunkált eszköz is előkerült (Székely K. 2002). Fokozottan védetté nyilvánítása 1988-ban történt meg. Ma megközelítéséhez és bejárásához egyaránt engedély szükséges.

A barlang anyaközetét a felső-triászi, Kisfennsíki Mészke Formáció adja, melynek színe világosszürke, megjelenése tömeges, vaskos. Az itt található cseppkőképződmények mára már elaggottak, töredezetek. Az 1990-es évek végéig nagyszámú denevérkolónia kedvelt téli szálláshelye volt. A ma is nagy mennyiségben található guanó egy részét a két világháború között talajjavítási célból kitermelték (Székely K. 2002).

A Kő-lyuk

Kataszteri szám: 5363-4

A Kő-lyuk (3. térkép) a bükki Kis-fennsíkon, Parasznya község határában, a Kőlyuk-Galya déli lejtőjén, 441m tengerszint feletti magasságban nyílik. Ez az inaktív forrásbarlang szintén a Kisfennsíki Mészke Formációban képződött, összesen 484m hosszan. Mélysége 19m, magassága 11m, bejáratí része lezárt. Karszt-formakincsére jellemzők a különböző cseppkőképződmények, illetve az úgynevezett „hegyitej” képződmény, mely a barlang Első-termének bal oldali falán nagy mennyiségben megtalálható (1.kép). Az üreg régészeti kutatását Kadić Ottokár már 1913-ban megkezdte (Székely K. 2002). A feltárás jelenleg szünetel, de még nem fejeződött be. A kitöltésből bronzkori leletek és medvecsontok kerültek elő. A barlangot 1951-nem helyezték régészeti védelem alá, majd 1982-ben fokozottan védetté nyilvánították, így kizárólag a BNPI (Bükki Nemzeti Park Igazgatósága) hozzájárulásával látogatható.



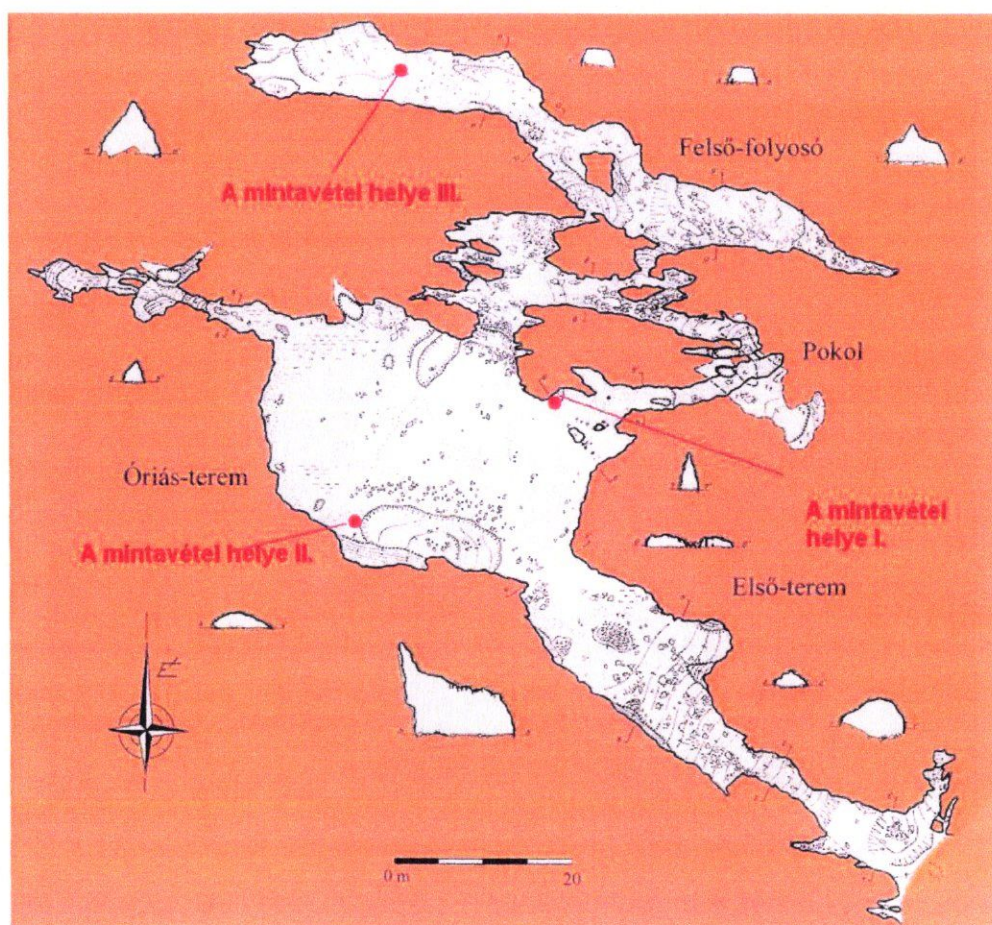
2. térkép: A Háromkúti-barlang térképe és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma)

Kecske-lyuk

Kataszteri szám: 5362-2

Ez az időszakosan aktív forrásbarlang (4. térkép) a Bükk-hegység Forrás-völgyében nyílik 253m tengerszint feletti magasságban. Befogadó kőzete szintén a Kiszéki Mésző Formáció. Magassága 23m, mélysége 0m, hossza 458m. Neve onnan ered, hogy korábban állattartásra használták (Veres I. 1998). Régészeti ásatások itt is folytak, melynek során a bükki kultúrából származó leletek kerültek elő, ezért 1951-ben védelem alá helyezték. 1982-

ben fokozottan védettnek nyilvánították nemcsak történeti, földtani, hanem biológiai jelentősége miatt is. Bokor Elemér 1926-ban itt írta le a hegység bennszülött rovarfaját a Gebhardt vakfutrinkát (*Duvalius Gebhardti*) (Székely K. 2002). A barlang gazdag pókfaunával rendelkezik, illetve a ritka, hosszúszárnyú denevérek (*Miniopterus schreibersii*) kedvelt téli szálláshelye volt. Ma már csak a bejárati csarnok kürtőjében, ahol megreked a meleg levegő, fordul elő 1-2 példány a kis patkósorrú denevérből (*Rhinolophus hipposideros*), de azok is csak átmeneti szálláshelyként használják az üreget (Barati J. 2005). Ennek oka az ember általi zavarások lehetnek, mert a barlang bejárata könnyen megközelíthető, közelében turista útvonal halad, bejárata tágas és ezért lezárása jelenleg nem megoldható (2. kép). Az ide látogató emberek a barlang cseppköveit letördelték, a bejárati csarnokban halmozódó guanót megbolygatták, egy részét elhordták. A Kecse-lyuk formakincsében láthatunk még mésztufa-gátakat, gömbfülkéket, színlőket, meandereket és cseppkölefolyásokat.



3. térkép: A Kő-lyuk térképe, és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma)



1. kép: Az Első-teremben található hófészék „hegyitej” (Fotó: Sűrű P. 2008)



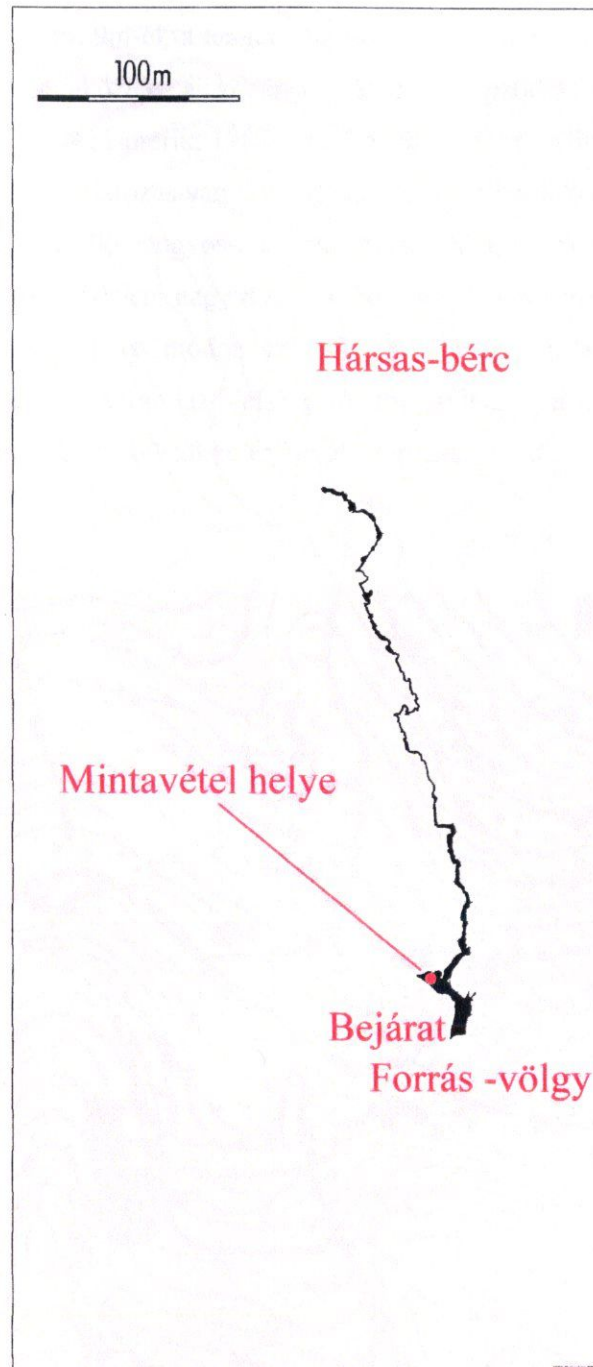
2. kép: A Kecske-lyuk bejárata (Fotó: Országos Barlangnyilvántartás Archívuma)

Kecske-lyuk

(5363/2 - felszíni terület)

Készült a KTM TVH BTI támogatásával

Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület - 1998.



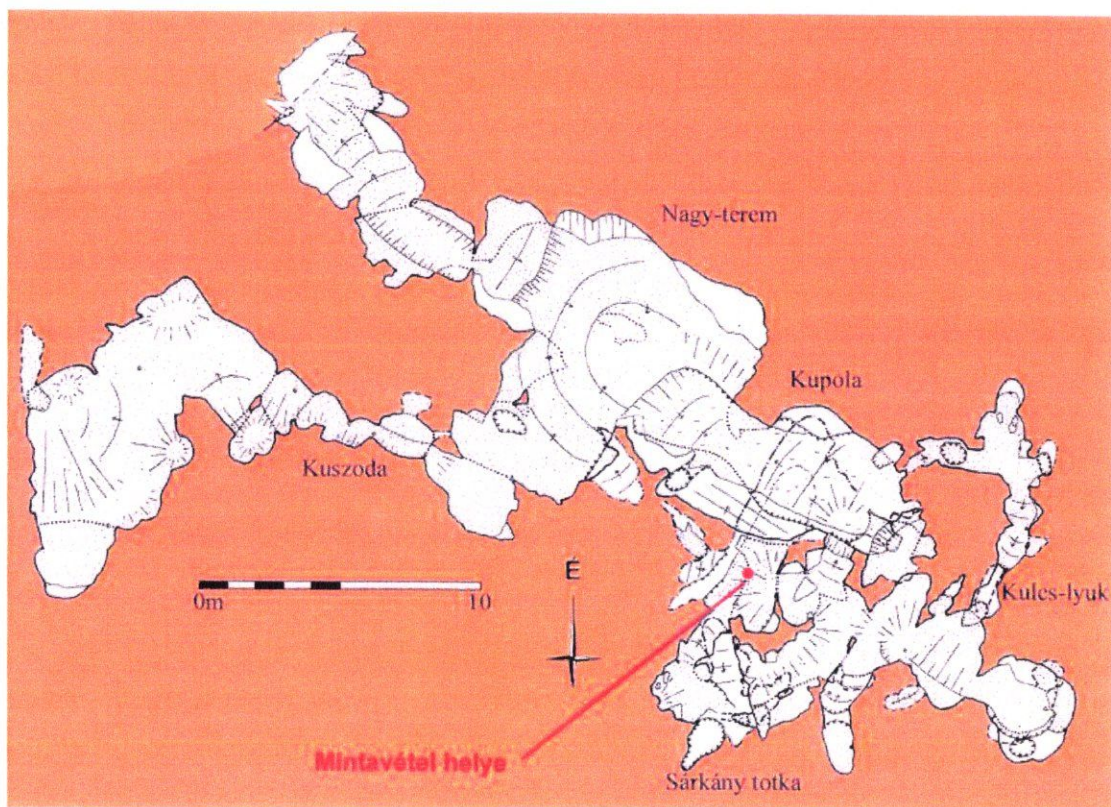
4. térkép: A Kecske-lyuk térképe és a mintavétel helye (MLBE Évkönyve 1998-ról)

Fecske-lyuk

Kataszteri szám: 5392-19

A barlang (5. térkép) a miskolc-tapolcai Várhegy felhagyott kőfejtőjének K-i falán nyílik, a bányatalp fölött kb. 9m-el, a tenger szintje felett 164m-el. Mélysége 9m, magassága 17m, hossza 210m. Anyakőzete a középső-triászban képződött Bükkfennsíki Mészke Formáció. Az üreget 1984 óta ismerik, 1988 óta fokozottan védett. Minden évben október 15.- március 31. között denevércorlátozás van érvényben, mert az állatok kedvelt téli szálláshelye.

A barlangot a felszálló langyos-, és melegvizek alakították ki (Kovács Zs. 1995). Formakincsére jellemzők a 4-10cm nagyságú, romboéderecs kalcit kristályok, melyek főként a mennyezetet alkotják. Sajnálatos módon az 1998-ban történt barlanglezárást megelőzően, illetve a többszöri zárfeltörés során, az idelátogatók megrongálták a kristályokat. Találhatunk itt színlőket, gömbfülkéket, gömbüstöket, és kevés szalma-cseppkővet, gyökér-sztalegmitot és függő-cseppkővet.



5. térkép: A Fecske-lyuk térképe és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma)

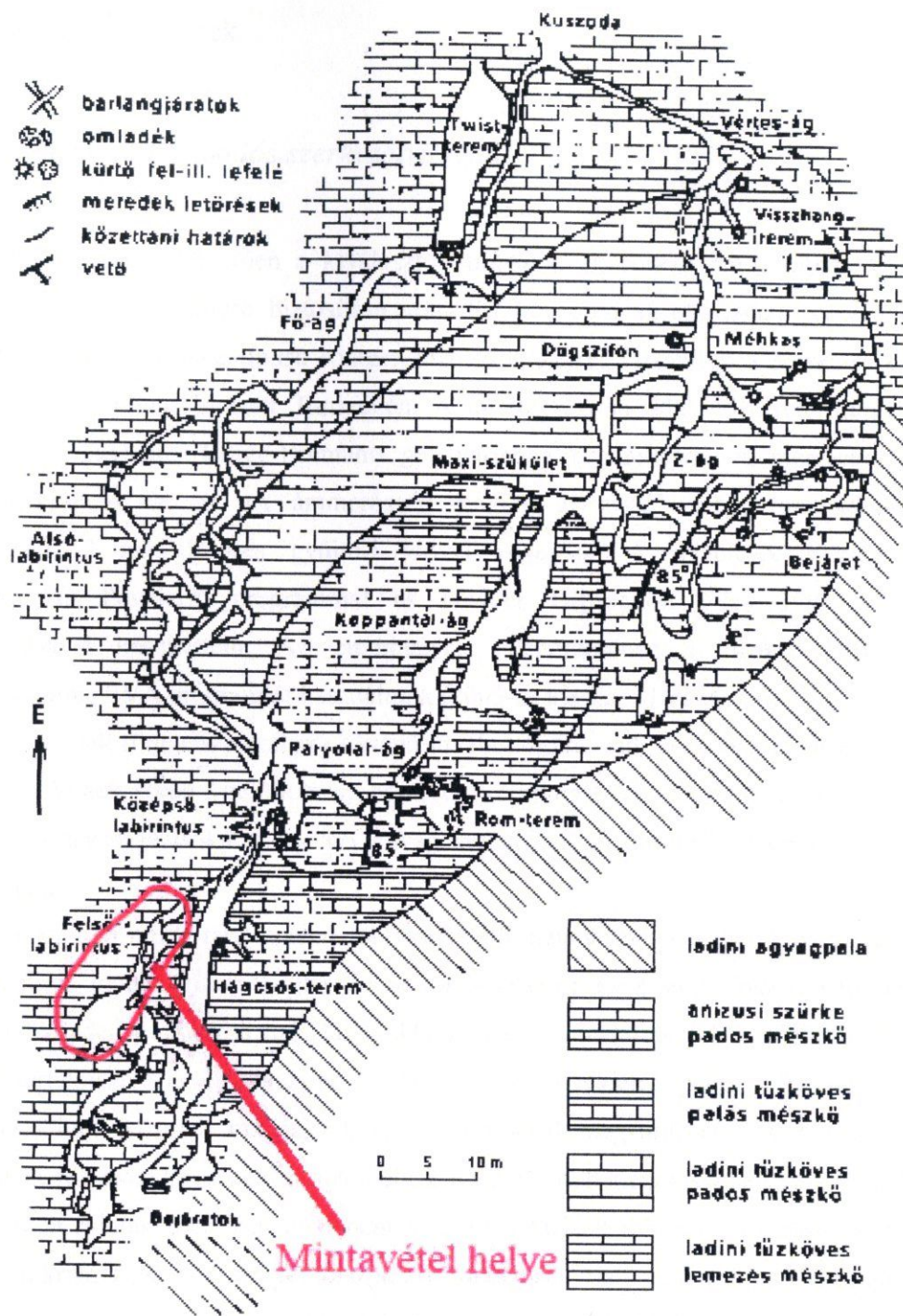
Létrási-vizesbarlang

Kataszteri szám: 5372-2

A barlangrendszer (6. térkép) I-es számú bejárata 558m-en nyílik, illetve IV-es számú (mesterséges) bejárata a Bükk Nagy-fennsíkjának létrási részén a Jávorkút felé tartó műút közelében, 575m tengerszint feletti magasságban. A IV-es bejáratot 1971-ben nyitották meg előzetes geofizikai vizsgálatok alapján (Lénárt L. 1999). Az üreg magassága 10m, mélysége 57m, a járatok hossza összesen kb. 3000m mely, időszakosan aktív patak vizét vezeti el. Végpontjánál a továbbjutást egy szifon akadályozza, melyet egy kb. 30m³ térfogatú tó tölti ki.

A Létrási-vizesbarlang Magyarország egyik legjobban megkutatott barlangja. Mivel nagyszámú denevért kolónia élőhelyéül szolgál, illetve földtani jelentőségének következtében, 1982-ben fokozottan védetté nyilvánították. Itt négy faj fordul elő nagyobb számban (közönséges-, hegyesorrú-, nagy patkósorrú-, és kis patkósorrú denevér) a többi csak szórványként figyelhető meg, kb. 150 fős telelőkolóniában (Barati J. 2005).

A barlangrendszer a triászi Fehérkői Mészke Formációban alakult ki, vízgyűjtő területe viszont a Vesszősi Pala Formáció területére is kiterjed. Cseppkőképződményekben és oldási formákban is gazdag, a járatok aknákkal tagoltak. Bejárásához engedély szükséges.



6. térkép: A Létrásivizes-barlang földtani térképe és a mintavétel helye (Lénárt L. 1976)

3. Vizsgálati módszerek

3.1 Röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (RPD)

A szeparálást követően a kiválasztott mintákat egyenként leporítottam. Célom az 5 μ m-nél kisebb szemátmérő biztosítása volt. Ezt követően az elkészített preparátumokat, Bruker AXS D8 Advance típusú röntgen-diffraktométerrel vizsgáltuk a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékén. A műszer Cu-anóddal felszerelt röntgensöveget ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) alkalmaz, Bragg-Brentano geometriában üzemeltetve. A méréseket 40 kV gyorsítófeszültség és 40 nA áramerősség mellett, $2\Theta=5-65^\circ$ szögterületben, $0,04^\circ$ lépésközzel, 2 másodperces gyűjtési idővel végeztük. A felvételek kiértékelését a szabadforrású PowderX programmal és Powder Diffraction Files 1993 kiadásának alkalmazásával készítettem. Az eredmények ellenőrzéséhez a Bruker DiffracPlusTM szoftvercsomag EVA programját használtunk (2005-ös kiadás, 11-es verzió).

A minták röntgenvizsgálatra történő kiválasztására, mikroszkópos elemzést követően került sor. Ennek során kijelöltem az összesen 32 minta közül, hogy melyek tartalmazzak bizonyosan ásványfázisokat a szerves anyag mellett, és 19 mintáról, összesen 26 felvételt készítettünk.

A legtöbb minta tartalmazott több-kevesebb mennyiségben valamilyen agyagásványt (illit, kaolinit, montmorillonit), illetve kalcitot és kvarcot. Ez érthető, hiszen a foszfátok Ca kationjai, minden esetben, a mészkő kioldása révén szabadultak fel és léptek reakcióba a foszfort tartalmazó szerves anyaggal. Az agyagásványok jelenléte pedig, a barlangokba a víz által beszállított kőzetek mállásával, agyagosodásával magyarázható. A barlangi járatok kitöltése is, folyóvízi kavics és homok mellett, a legnagyobb mennyiségben agyagból áll.

Azon minták esetében, ahol nem sikerült a fázisok tökéletes azonosítása, pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív spektrometria párhuzamos alkalmazásával, félkvantitatív elemösszetétel-meghatározást végeztünk. A legtöbb fázis magas víztartalma végett kémiai képlet meghatározását nem tudtuk lehetővé tenni.

Ezekre azért volt szükség, mert néhány minta szeparálásakor, a különböző fázisokat nem lehetett szétválasztani egymástól, azok tömeges, általában földes megjelenése miatt. Így egy-egy szeparátumba esetenként 2-3 vagy annál is több fázis került. Ez a körülmény a röntgen-pordiffrakció által történő azonosításukat jelentősen megnehezítette, mivel egyes

ásványoknak hasonlíthat, illetve megegyezhet a kristályszerkezete, ráadásul még hasonló körülmények között is képződhetnek.

3.2 Differenciál termikus analízis (DTA)

A minták kiválasztása annak alapján történt, hogy sikerült-e egyértelműen azonosítani, az egyes mintákban lévő fázisokat röntgen-pordiffrakciós eljárással. Összesen 8 mintáról készült DTA elemzés.

Ezzel a technikával, a vizsgálandó minta fizikai és kémiai sajátosságait mérhetjük a hőmérséklet és az idő függvényében. Az így kapott TG (termogravimetria) görbe ábrázolja a bomlással, oxidációval, dehidratációval, vagyis tömegváltozással járó reakciókat. A DTG (derivatív termogravimetria) görbén a tömegváltozás kinetikáját (indirekt módon a sebességét) lehet figyelemmel követni. A DTA görbe a vizsgált és az inert anyag közötti hőmérsékletkülönbség ábrázolására szolgál. Az endoterm csúcsok jelzik a hőelnyeléssel, és az exoterm csúcsok a hőfejlődéssel járó folyamatokat. E módszer alkalmazásával olyan reakciókat figyelhetünk meg, melyek például komplex anionokhoz kötődő változások, és ásványokra sajátos, eltérő hőmérsékleten játszódnak le, a kristályszerkezet befolyása alatt. Továbbá olyan szerkezet-átalakulási (polimorf átalakulási) reakciókat is észlelhetünk, amelyek a minta és inert anyag között hőmérséklet különbséget okoznak.

A vizsgálatok MOM Derivatograph-C típusú készülékkel készültek. A mérleg durva kiegyensúlyozására, azonos tömegű korundot alkalmaztunk. A kemencét 1000°C-ig hevítettük, 10°C/perces hevítési sebességgel, a mérés normál levegő közegben történt. Az eredmények kiértékelését a MOM Winder programjával végeztük.

3.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív spektroszkópia (EDS)

A vizsgálatot JEOL JXA 8600 Superprobe elektronsugaras mikroszondával végeztük. A méréshez 15kV gyorsítófeszültséget és 15nA mintaáramot használtunk. Vizsgálat céljából, 11 mintából, összesen 42 szemcsét preparáltam szénkorongra, majd ezek kémiját EDS elemeztük, illetve az alkotók morfológiáját SEM figyeltük meg. A vizsgálatokhoz a minták felületét grafitfilmmel vontuk be, gőzölés útján, hogy a felületi töltődést elkerüljük.

Az elektronnyaláb becsapódó elektronjai által keltett karakterisztikus röntgen-sugárzást EDX detektorral mérjük. Ennek elemzése által a gerjesztett térfogatban a szemcsék

kémiai összetételét tudjuk meghatározni. A gerjesztett térfogat a nyaláb által érintett felülethez tartozó térfogat, így a kémiai információ vonatkozhat $1\mu\text{m}$ átmérőjű körhöz, vagy több tíz mikrométeres felülethez is.

Mivel az elektronmikroszkóp felbontása nagyobb, mint az optikai mikroszkópé, ezért ezzel az eljárással a preparátumok morfológiáját részletesebben meg tudjuk vizsgálni. Továbbá a minta és nyaláb kölcsönhatása során úgynevezett visszaszórt elektronok is keletkeznek, amelyek sugárzását visszaszórt-elektron detektorral észleljük. A detektor segítségével visszaszórt elektronképet alkothatunk (back-scattered electron image = BSE), amelyen a kémiai összetétel különbségeit szürke-árnyalatokban látjuk. A visszaszórt elektronok mennyisége egyenesen arányos az atomszámmal, ezért a nagyobb rendszámú vagy átlagrendszámú fázisokat világosabbnak látjuk.

4. Guanótelepek és foszfátok nemzetközi irodalma

4.1 Nemzetközi cikkek rövid összefoglalója

A barlangi előfordulású foszfátásványokkal kapcsolatos irodalmak között, magyar nyelvű irodalmat keveset találtam. Néhány külföldi és egy magyarországi publikációt sikerült áttanulmányoznom a dolgozat megírása során. Ezek közül a legelső egy 1946-ban megjelent, Bannister & Hutchinson által írt, néhány oldalas összefoglaló a taranakit, a minervit és a palmerit kémiai, illetve röntgen-vizsgálatáról.

Murray & Dietrich 1954-ben foglalkoztak a taranakit és a brushit kémiai, fizikai és optikai tulajdonságaival, illetve végeztek RPD és DTA vizsgálatokat egy virginiai barlangból, a Pig Hole-ból, származó mintákon. Ezt követően 1975-ben, egy az Onino-Iwaya barlangban (Japán-Hiroshima), Sakae & Sudo azonosították a taranakit DTA, RPD, SEM módszerek segítségével, illetve végeztek piknométeres sűrűségmérést és infravörös spektroszkópos vizsgálatot. 3 évvel később publikáltak egy tanulmányt egy kalcium foszfát-szulfát hidrát –az ardealit szintetikus változata– kristályszerkezetéről. Felvetették, hogy az ardealit, a brushit és a gipsz közötti szilárd elegysorhoz tartozik, illetve rámutattak az ásványok hasonló kémiai összetételére.

Fiore & Laviano (1991) 7 dél-olaszországi (Apulia) barlang guanótelepeit elemezte kémiai, röntgen és termikus módszerekkel, és foglalkozott bővebben a brushit, taranakit és hidroxilapatit ásványokkal. Szakáll és Jánosi 1993-ban azonosította a taranakitot a bükki Kőlyuk barlangban és készített hasonló elemzéseket.

Felhasználtam egy, a rapidcreekit és a gipsz szerkezeti hasonlóságával foglalkozó cikket is, melyet 1996-ban publikált Cooper & Hawthorne. Erre azért volt szükség, mert az általam végzett vizsgálati eredmények alapján feltételezhető, hogy a rapidcreekit és az ardealit esetenként együtt jelennek meg. Hill & Forti 1997-ben megjelent *Cave Minerals of the World* c. könyvének a foszfátásványokkal foglalkozó fejezete, egy áttekinthető összefoglalás ad a barlangokban előforduló ásványokról. Marincea & Dumitras 2003-ban készített különböző vizsgálatokat a romániai Cioclovina-barlang guanótelepéből származó mintákon.

Az általam készített 1. számú táblázat szemlélteti, a fentebb említett szakirodalmakban szereplő barlangok ásványtársulásait. Mivel ezek a dolgozatok nem tárgyalják külön, hogy egyes guanótelepekből, azon belül, pedig különböző pozíciókból, összesen hány mintát

vételeztek, illetve az egyes minták fázis-összetételét, ezért a táblázatban a barlangonkénti előfordulásokat összefoglalóan ábrázoltam.

1. Táblázat: Külföldi szakirodalomban tárgyalt barlangi ásványtársulások

	Pig Hole (Virginia)	Apulina-Olaszo.(7 barlang)	Polovragi (Románia)	Cioclovina (Románia)	Baobab és Uisib III-barlang (Namíbia)	Ausztria Viagurata es Bacha Kuo-barlang (Bulgária)	Onino-Iwaya (Japán)	Kó-lyuk I. (Mo.-Bükk-hg.)*
hidroxilapatit		X		X		X	X	X
brushit	X	X		X		X		
taranakit	X	X	X	X		X	X	X
gipsz	X			X	X			
ardealit		X		X	X	X		
kvarc	X		X	X				
kalcit	X	X						
illit	X	X	X	X				X
kaolinit				X			X	X
francoanellit		X						
aragonit				X				
newberyit					X			
klorit							X	
montmorillonit							X	
vermikulit	X							
halloysit	X						X	
hematit				X				
goethit				X				
strengit		X						
variscit		X						
vivianit		X						
crandallit				X				
tinsleyit				X				
vaterit				X				
birnessit				X				

*Szakáll és Jánosi (1993) által kimutatott ásványok a barlangban.

4.2 A dolgozatban vizsgált mintákban előforduló foszfátásványok rövid ismertetése

A foszfátok osztálya

A foszfátokat rendszertanilag az arzenátokkal és a vanadátokkal soroljuk egy osztályba, mely a szilikátok után a legtöbb ásványfajjal, kb. 660-al, rendelkezik. Szerkezetük PO_4 komplex kationokat tartalmazó vegyületekből áll. Az anionokra a tetraéderez koordináció és az erős kötések jellemzők. Viszont a komplex anion és a kation között lévő kötéstávolság nagyobb, mint a komplex anionban lévő. Ennek következtében a foszfátok döntő része sótermészetű, kis keménységű és könnyen oldható.

Ezzel szemben, a foszfátok másik része kationokkal könnyen képez vízben oldhatatlan vegyületeket. Hill & Forti (1997) szerint a barlangi foszfátásványok általában oldhatatlanok, bár képesek átalakulni, és jobban oldhatóvá válni. Semleges pH esetében a vas-, illetve alumínium-foszfátok, míg 6 pH fölött a kalcium-foszfátok oldhatósága kisebb.

Stabil vegyületei nagyméretű, 2-3 vegyértékű, 8-as koordinációs számú kationnal jönnek létre, mert a foszfátok maguk is nagy térigényűek: például a kalcium-foszfátok, melyek szén-dioxid tartalmú vízben teljesen feloldhatók. Kisebb méretű kationok csak vízmolekulával képesek beépülni a kristályrácsba: Mg, Fe, Al.

A foszfátok csoportjai közül csak azokkal foglalkozom részletesebben a továbbiakban, amelyek ásványait az általam kutatott barlangokban kimutattam.

Taranakit $\text{K}_3\text{Al}_5(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{18}$

Korábban, a Pig Hole-barlangról (Virginia) szóló tanulmányban (Murray, J. W; Dietrich, R. V. 1955) a szerzők említést tettek arról, hogy az általuk azonosított taranakit a guanóból származó foszfátos oldat és a kaolinites-illites agyag kölcsönhatásaként keletkezett. Feljegyezték, hogy kialakulásához állandó, vagy majdnem állandó nedves környezet szükséges. A taranakit és az agyag kölcsönhatását részletesebben elemezték úgy, hogy az érintkezési, 1mm vastagságú zónát és a taranakittól kissé távolabb lévő részt külön megvizsgálták. A kontaktusból származó részben nem találtak kaolinitet, míg a másikkban igen, illetve itt az illit jobban kristályosodott formában jelent meg. Az elsőként említett rész tartalmazott egy kevés vermikulitot és nagyobb százalékban jelent meg benne a kvarc, mint a

másikban. Úgy gondolják, hogy a taranakitba beépülő Al nagy része, inkább a kaolinit bomlásából származhat, és nem az illitéből. Ezt azzal magyarázták, hogy az utóbbi inkább vermiculittá alakul át. Ezen kívül, ásványtársulásként kvarcot, brushitot, illetve helyben képződött gipszet is azonosítottak.

A Kő-lyuk barlangból származó mintákat lisztszerű masszaként írták le a denevérguanó és az agyagréteg között, illetve breccsás agyag repedései mentén történt érszerű kiválásként. Az Al nagy része a kaolinitből és illitből, a P és a K pedig a guanóból épült be a taranakit szerkezetébe (Szakáll, S; Jánosi, M. 1993). Szakáll (1991) a hidroxilapatitot is azonosította a Kő-lyukban, illetve Sztrókay (1959) a brushitot és a monetitet az aggteleki Baradla-barlangban

Az Apulia-i barlangokban talált mintát, (Olaszország) sárgás-fehér, agyagszerű, puha fészkekként jellemezték (Fiore, S; Laviano, R. 1991). Kémiai vizsgálatok alapján, ebben a mintában több elem beépülését figyelték meg: a K-ot Ca és Na; az Al-t Fe; a P-t pedig S helyettesíthette. Ásványtársulásként megemlítették a hidroxilapatitot és a brushitot. Egyúttal bizonyították, hogy a taranakit savas környezetben stabil ásvány.

Egy Romániában található, a Polovragi-barlangból származó mintában is azonosították a taranakitot (Marineca, S. 2006). A kémia és RPD vizsgálatok alacsony ammónia-tartalmat, illetve kvarc és illit jelenlétét határozták meg. Itt az ásvány fehér színű kérget, és apró ereket formálva jelent meg.

Egy másik, romániai barlangban, a Cioclovinában végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a taranakit szerkezete átmenetet képez a foszfátok és az agyagásványok között (Marineca, S; Dumitras, D. G. 2003). Ásványtársulásként említik a hidroxilapatitot, brushitot, ardealitot, crandallitot, tinsleyitet, kvarcot, gipszet, kalcitot, vateritet, aragonitot, goethitet, birnessitet, hematitot, kaolinitet és illitet. A felsoroltak közül közvetlenül a taranakit mellett csak a kvarcot és az illitet találták. A Cioclovinában a taranakit megjelenése puha, földes, porózus. Előfordult kréta-szerű masszaként a barlangi talajban, vagy azon vékony réteggént. Ebben a tanulmányban szintén említést tettek az alacsony pH-jú oldatról, mely a taranakit kialakulásában fontos szerepet játszik. Megfigyelték, hogy a káliumot helyettesítheti a kristályrácsban NH_4 , illetve az Al helyére Fe^{3+} is beépülhet.

Az Onino-Iwaya (Japán) barlangban a taranakit 2-3cm vastag réteggént jelenik meg az agyagos üledéken, kevés apatitral együtt (Sakae, T; Sudo, T. 1975). Ebben az esetben ásványtársulásként előfordulnak: csillám, klorit, halloysit, montmorillonit és kaolinit.

Mint már említettem, a két utóbbi barlangban, a kaolinit is jelen van a taranakit mellett. Ez viszont nem zárja ki a Murray & Dietrich (1955) állítását a két ásvány között. Mindössze

arról van szó, hogy ebben az esetben a kaolinit bomlása, és a taranakit képződése is folyamatban van.

Mivel az Onino-Iwaya és a Cioclovina-barlangban a klíma kevésbé nedves, illetve a taranakit ezekben az esetekben nagyobb mennyiségben volt jelen, mint a nedvességkedvelő hidroxilapatit vagy a brushit, megállapítható, hogy a taranakit képződéséhez a szárazabb környezet kedvezőbb. Bár Hill & Forti (1997) azt állították, hogy a taranakit kristályosodásához állandó nedves környezet szükséges. Ők említést tettek egy olyan esetről is, ahol a taranakit madárguanóból alakult ki, illetve megfigyelték, hogy gyakran társul apatittal és kvarccal.

Mivel a taranakit képletére számtalan különböző megállapítás született, ezért az alábbi táblázatba gyűjtöttem őket, mely szemlélteti az ásvány változatosságát (2. táblázat).

2. Táblázat: A taranakit kémiai összetételére vonatkozó megállapítások a nemzetközi irodalomban

Szerző	Képlet
IMA hivatalos honlapja	$(K, Na)_3(Al, Fe^{3+})_5(PO_4)_2(PO_3OH)_6 \cdot 18H_2O$
Marincea, Dumitras (2003)	$[K_{2,581}Na_{0,041}(NH_4)_{0,169}Ca_{0,074}Mg_{0,023}Mn_{0,004}](Al_{4,942}Fe_{0,057})(PO_4)_{1,99}(HPO_4)_{6,01} \cdot 18,07H_2O$
Marincea, Dumitras (2003)	$(K, NH_4)_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$
Dick (1998)	$K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2(H_2O)_{18}$
Hill, Forti (1993)	$(K, NH_4)Na(PO_4) \cdot 4H_2O$
Szakáll, Jánosi (1993)	$H_6K_3(Al, Fe)_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$
McConell (1976)	$K_x[Al_{2-y}(H_3)_y](OH)_2[Al_xP_{4-x-z}(H_3)_zO_{10}]$
Sakae, Sudo (1975)	$H_{7,08}K_{1,97}(Al, Fe)_{4,98}(PO_4)_8 \cdot 19,7H_2O$
Frazier, Taylor (1965)	$(NH_4)_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$
Murray, Dietrich (1955)	$3(K, Na, NH_4, Ca/2)_2O \cdot 5(Al, Fe)_2O_3 \cdot 7P_2O_5 \cdot 43H_2O$

Brushit $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

Az egyik legelterjedtebb foszfát barlangokban. Általában csont-fehér, puha, porszerű lencsákat vagy góccokat képez a guanóban. Szerkezete a gipszhez hasonló, attól még műszeres vizsgálatokkal sem könnyű megkülönböztetni. Ásványtársulásként előfordul newberyit, hannayit, taylorit. A Kartcher-barlangrendszerben (Arizona) a brushit hegyitej formájában van jelen. Más foszfáthoz hasonlóan kedveli a 6 pH alatti, savas képződési környezetet (Hill, A. és Forti, P. 1997).

A Pig Hole-barlangban táblás kristályokként rendeződtek fészkekbe, főleg a guanó alsó részében taranakittal és gipsszel együtt, állandó nedves környezetben (Murray, J. W; Dietrich, R. V. 1955).

Az olaszországi Apulia barlangjaiban a brushitot, kémiailag nagyon tiszta előfordulásként jegyezték fel. A mintákban kevés Fe, Zn és S jelenléte volt kimutatható, de ezek értéke 100ppm alatt maradt. Ebben a tanulmányban 7 különböző barlang guanótelepeit vizsgálták, és egy kivételével, minden esetben azt állapították meg, hogy a brushit sokkal nagyobb mennyiségben volt jelen, mint a benne fészkekként elhelyezkedő hidroxilapatit. Az ásványunk kb. 20cm vastag réteget alkot a guanóhalom és a mészkő között, de megjelenhet lencséként formálva a guanó belsejében is. Az utóbbi esetben nem szükséges a guanónak érintkeznie a mészkővel. Ezek a formák, feltehetően, annak a következményeként alakulhatnak ki, hogy a víz kalcit szemcséket szállított a guanó belsejébe, és ott reakcióba léptek a foszfor-tartalmú oldatokkal (Fiore, S; Laviano, R. 1991).

A nemzetközi szakirodalomban található olyan feltételezés, miszerint a brushit és a gipsz között egy elegyedési sor található, melynek része az ardealit (Sakae, T. 1978).

Hidroxilapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Hill & Forti (1997) Cave Minerals of the World c. könyvükben külön tárgyalják a hidroxilapatit fajtáit attól függően, hogy milyen kation épül be a kristályrácsba (F, Cl, esetleg az egyik PO_4 -et CaCO_3 is helyettesítheti). Karbonát-fluorapatit ritkán fordul elő, a F az OH helyére épül be, társulásként megjelenhet a brushit, klórapatit, karbonát-hidroxilapatit és gipsz. Ez a foszfátásvány lehetséges, hogy a világon a legelterjedtebb a barlangokban, mert a guanó, és az azt befogadó mészkő közvetlen kölcsönhatásaként keletkezik. Többféle színnyalatban előfordulhat: fehér, sárga, barna, feketésbarna, vörösbarna. Alkothat csomókat, rétegeket, vagy megjelenhet kéregként a cseppköveken, mészkőfalakon, vagy hegyitej formájában.

A Takaga-ana barlangban (Japán) két kutató egy olyan szokatlan esetet tanulmányozott, ahol guanó jelenléte nélkül képződött hidroxilapatit úgy, hogy az átalakulásnak indult mészkő foszforral volt „szennyezett” (Hill, A. és Forti, P. 1997).

Az apuliai barlangokból gyűjtött mintákról szóló tanulmány említi, hogy ezekben az esetekben a hidroxilapatit leggyakrabban 0,5-1,5mm átmérőjű szemcsékként fordult elő a brushit-os rétegben, de a két foszfátásvány között genetikai kapcsolat nem áll fenn. Ritkábban pedig, nagyon vékony kéreg formájában a mészkő és a guanó között. Színe lehet sárga, sárgás-barna vagy világosbarna. Mint már a brushit tárgyalásánál említettem, a 7 különböző apuliai barlang közül, csak egyetlen esetben volt nagyobb mennyiségű a hidroxilapatit tömege, mint a brushité. A kémiai vizsgálatok alapján néhány elemhelyettesítés megállapítható volt. A Ca-ot K, Na, Zn és Mg pótolhatta, a P helyére, pedig S épülhetett be. A

viszonylag nagy mennyiségben jelen lévő Zn eredetét egyértelműen nem lehetett meghatározni, mert nyomokban a mészkőben és a guanóban is előfordulhat. Ezekén kívül, minden mintában kimutattak minimális mennyiségű Sr-t (25-134ppm), Cu-t (217-575ppm), Mn-t (346-867ppm) és Cl-t (35-54ppm) (Fiore, S; Laviano, R. 1991).

Ardealit $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Hill & Forti (1997) szerint ez a foszfátásvány gyakran képződik barlangi körülmények között, az irodalmi adatok mégis ritkán tesznek róla említést. Megjelenése fehér, sárgás-fehér, puha, porszerű. Gyakran a guanó és a mészkő érintkezéséhez közel képződik. A Cioclovina-barlangban gipsz és brushit társaként figyelték meg, míg egy osztrák barlangban barlangi medve csontján azonosították, szintén brushittal, illetve karbonát-hidroxilapatittal. Namíbiában gipsz és newberyit, Bulgáriában taranakit társulásaként jegyezték fel. Kedveli a száraz, savas környezetet. A guanó bomlásának kezdeti stádiumára jellemző ásvány.

4.3 A vizsgált mintákban előforduló fontosabb szulfátok

Gipsz $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

A dolgozatban bemutatott barlangokban legtöbbször jelenlévő szulfátásvány a gipsz. Színe általában színtelen vagy fehér, hasadása gyöngyházfényű. Változatos földtani környezetben képződhet. Finom szemcsés kiválásai, - az általam vizsgált mintákban is legtöbbször ilyen a megjelenése-, legtöbbször savas környezetet jeleznek.

Szerkezetileg és kémiai rokon ásványa a brushitnak.

Rapidcreekit $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$

Ez a kalcium karbonát-szulfát hidrát egy ritkán előforduló ásvány, melyet 1986-ban fedeztek fel. Megjelenése ágas-sugaras, színe többféle lehet, de általában fehér. Szerkezete rombos. Mivel előfordulása ritka, ezért alig tudunk róla valamit. Én összesen egy, Cooper & Hawthorne (1996) által publikált tanulmányt találtam a rapidcreekitről, melyben a gipsszel való szerkezeti hasonlóságáról írtak.

5. Mintavétel és minták kiválasztása fénymikroszkópos vizsgálat alapján

Guanótelep fogalmán azt a foszfátos üledéket értem, amely ebben az esetben, a denevérek lakhelyéül szolgáló barlangokban, hosszú időn át felhalmozódó ürülékből és csontból képződött. Az anyag magas nitrogén és foszforsav tartalommal rendelkezik. Külső környezetével (mészkö, agyag) való érintkezése következtében, benne kémiai reakciók játszódnak le, illetve recens ásványosodási folyamat zajlik.

A minták beszerzéséhez a következő eszközöket használtam: lezárható műanyag tasak, kézi ásó, geológuskalapács. A helyszíneket a bevezetésben leírtak szerint választottam ki.

Minden egyes halom esetében igyekeztem hasonló pozíciókból mintát venni, például a guanó és a mészkö, vagy az agyag kontaktusából, közepéből és a felső rétegből (3. táblázat).

Minden mintát fénymikroszkóp alatt vizsgáltunk, hogy kiválasszuk, melyek érdemesek további műszeres vizsgálatokra és melyek nem. Ezen kívül minden mintát sósavval megcseppentettünk, hogy lássuk nem csak mészkövel van-e dolgunk. Amelyek pezsegték, azokat nem vizsgáltuk tovább az első ütemben. Megjegyezném, hogy minden műszerrel vizsgált minta esetében, azok magas víztartalma, általában földes, tömeges illetve porszerű megjelenése miatt a különböző ásványfázisokat egymástól szeparálni nem lehetett. Ezért azok, kevés kivételtől eltekintve, 4-nél is több ásványt tartalmaztak.

Mivel a legtöbb minta sok szerves anyagot tartalmazott, a műszeres vizsgálatok előtt igyekeztem őket megtisztítani tú segítségével, mikroszkóp alatt.

A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatához kiválasztott minták ásványos fázisait fénymikroszkóp alatt próbáltam szétválasztani a kitintől. Ezután achát-mozsárban kb. 1µm nagyságú szemcsékre porítottam, és lezárható mintatartókba helyeztem őket.

A termikus elemzéshez hasonlóan készítettem elő a mintákat, mint a RPD vizsgálatához, de itt nem volt olyan fontos szempont a szemcsék nagysága.

Az EDS/SEM vizsgálatához többször is preparáltam a mintáimból. A fénymikroszkóp alatt kiválasztott szemcséket egy kb. 5mm sugarú szénkorongra ragasztottam fel.

A *Háromkúti-barlangból* összesen 8 mintát vettem, a bejárat mellett található hatalmas guanótelepből. Az A1, A2 és A3-as minták a halom tetején található frissebb, morzsalékos, magas szerves anyag tartalmú részből származnak. A kis csomócskákon szabad szemmel észrevehető fehér, citrom- és narancssárga színű, apró kerekded alakú foltok láthatók, melyek

túl aprók ahhoz, hogy fénymikroszkóp alatt megállapíthassuk, hogy azok ásványos fázisok vagy szerves anyagok. Ezért EDS elemösszetétel-vizsgálatra preparáltam ezekből a kérdéses anyagokból, de sajnos a vizsgálat eredménye azt mutatta, hogy tisztán szerves anyagok.

Ezen kívül az A6 és A8-as minták a guanó, a mészkő és az agyagpadló érintkezési helyéről származik, egymástól néhány méterre elhelyezkedve, pár centiméterre beásva a halomba. Az ásványos részek a guanóban csomókat, fészkeket alkotva helyezkednek el, így a szeparált minták is tartalmaznak a denevérek táplálékából visszamaradt kitint. Az A6-os minta esetében szabad szemmel és mikroszkóp alatt is legalább három különböző fázist tudtam elkülöníteni: egy borostyán színűt –amely hasonlóan viselkedik, mint az agyag, ugyanis száradás esetén térfogata csökken és berepedezik– egy halványbarnás-fehéret, –mely vékony kéregként jelenik meg–, és egy csillámfényű fehéret. Láthatóan magas víztartalmúak, tömeges, földes megjelenésűek, morzsalékos szerkezetűek. Kristálylapok mikroszkopikusan sem láthatóak.

Az A8-as minta szintén morzsalékos, földes szerkezetű és magas víztartalmú. Mikroszkóp alatt két fázist tudtam elkülöníteni: egy fehéret és egy világosbarnát. Ezek egymással elegyet alkotva váltak ki. Kristálylapok itt sem láthatók.

A *Kecske-lyuk* bejárati termében nagyszámú denevércolonía szokott tartózkodni. Az itt található denevér guanót feltehetően megbolygatták, ezért nagy mennyiségben tartalmaz agyagos törmeléket. A halom tetejéről, oldaláról, mészkővel való kontaktusából és az agyagpadlóval való érintkezési részéből összesen 5 mintát vettem (3. kép). Ezek közül a B3-as mintát vizsgáltuk tovább, amely a guanó közepéből, néhány cm mélységből származik. A szerves anyagban fészekszerű csomók láthatók. Mikroszkóp alatt két fázist lehetett megkülönböztetni: egy vajszínű, porszerű megjelenésű, csillámfényű részt és ebben elszórtan néhány apró kalcit szemcsét, melyeknél a kristálylapok láthatóak. A mintát, magas víztartalma miatt, 3 napig levegőn szárítottam.



3. kép: Mintavétel a Kecske-lyukban (Fotó: Kovács Zs. 2008)

A Létrási-vizesbarlangban sajnos nagyobb mennyiségű guanó nem tud felhalmozódni, mert ez a barlang a barlangászok által egyik leglátogatottabb. Így a frissen képződött guanó folyamatosan „elhordódik”, elkenődik az arra járók által. Az összesen 8 tasak minta vétele itt két egymáshoz közeli helyről történt, úgynevezett guanó zsírnyomból, az üreg Felső-labirintus szakaszából és a Kürtőből. A guanó ráfolyt a mészkőre, és sötétbarna, esetleg fekete színű, kemény kérget hozott létre azon (4. kép).



4. kép: A Létrási-vizesbarlang Kürtőjében található guanó-bekéregzés (Fotó: Kovács Zs. 2008)

8-ból 5 mintát vizsgáltam meg, mert a többi szerves anyagnak, vagy mészkőnek bizonyult. A C1 számú anyag a Felső-labirintusból származik. Eredeti állapotában egy cseppkőoszlopon alkot világosbarna színű, vékony kérget, alatta tömeges, tús megjelenésű kalcit található. Mikroszkópos nagyítás alatt a kéreg felső részén is látható elszórtan néhány kalcit kiválás. Szabad szemmel megfigyelhető a fehér és a világosbarna színű fázisok rétegzettsége. A C5 minta kemény, sötétbarna bevonatként jelenik meg, több méter szélességben és hosszúságban, a barlang Kürtőjének falán. Egy ebből származó darabon,

mikroszkóp alatt, apró, morzsalékos szerkezetű ásványszemcsék láthatók. A kérget túvel megkarcolva annak karcolási pora fehér színű. Mikroszkóp alatt vizsgálva a C6-os mintát, két fázist tudtam elkülöníteni. Egy világosbarna, apró kvarc szemcséket tartalmazó részt, és egy tej-karamell állagához és színéhez hasonló csomókat. A C8-as minta szintén a kürtőből származik, csak a lefolyás széléről. Itt a kéreg világosabb barna színű és könnyedén elválk a mészkőtől, nem úgy, mint az előző esetben. Mikroszkóppal 3 különböző fázis volt látható: egy sötétbarna és egy borostyán színű rész, melyek a rétegeket alkotják, és egy porszerű, elszórt, fehér ásvány a másik kettő tetején.

A termálvíz kialakította *Fecske-lyukból* 4 mintát vettem, melyből egyet találtam érdemesnek műszeres vizsgálatra. A D4-es számú mintában legalább 3 fázist lehetett látni mikroszkóp alatt. Egy jellegzetes, zsírfényű, áttetsző, hexagonális, kagylós törésű, nem hasadó ásványt, amit kvarcként azonosítottam. Mellette egy fekete csillámló, apró szemcséket tartalmazó, földes-tömeges megjelenésű, finomszemcsés, szürkésfehér színű halmazt. Mindezek tetején elszórtan, rozsdavörös elszíneződés található. Kristálylapokat csak a kvarc esetében lehetett látni.

A *Kő-lyuk* barlang Óriás-termében két helyről együttesen 5, illetve Guanós-termében egy helyről összesen 2 tasak mintát vettem. Az Óriás-terem bejárat felől jobb kézre eső guanókupacot I-es számú, bal kézre esőt II-es számúnak fogom nevezni. Az I-es számú helyről származó minták közül az E3 és az E4-es jelölésűt vizsgáltam bővebben, amelyet a halom közepéből, pár centiméter mélyről vettem. A nagyon nedves környezet miatt, az E3-at három napig levegőn szárítottam annak érdekében, hogy szeparálni és porítani tudjam. A mintavételt nehezítette, hogy egészen meredek, agyagos mészkőfalon végigfolyva halmozódik a guanó. Makroszkóposan látható volt, hogy az ásvány apró, vajsínű fészkeket alkot, a sötétbarna színű, nedves, morzsalékos, szerves anyagban. Minimum 4 különböző fázist tudtam megfigyelni. Egy fehér színű, nem csillogó port a legfelső részen, egy földes megjelenésű világosbarna-, és egy borostyán-színű fázist, illetve néhány apró kvarc kristályokat. Az E4 számú mintának is magas volt a víztartalma. Külseje fekete színű, rostos-szálas szövetű, feketeszénhez hasonló, melynek belsejéből nyomás hatására víz távozott. Néhány napig levegőn szárítottam. Ezt követően mikroszkopikusan megvizsgáltam a friss törési felületét is. Ezen szabad szemmel is jól látható volt a néhány mm vastagságú, különböző színű –sötétbarnától a sárgás-fehérig– lemezek rétegződése, néhol apró hófehér hintésekkel.

Az Óriás-terem II-es számú pontjáról vételezett minták közül mindkettőt megvizsgáltam. Az úgynevezett „montmilch” (hegyitej) (*1. kép*) megjelenésű képződményből

vett E2-es számút, és az E7-est, amely a hegyitej melletti mészkőfalból származó, a mészkőre ráfolyt, kristályos, sötétbarna színű kéregdarabot. Az E2 mintának magas víztartalma miatt túroszerű masszához hasonló állaga volt, ezért a vizsgálat céljából 3 napig szárítottam. Ezt követően, mikroszkóp alatt vizsgálva, nagyon apró, vajfehér színű, csillámló ásványszemcséket, kevés szerves anyaggal keverve figyeltem meg, de kristályformák továbbra sem voltak láthatók. Kiszáradva megjelenése tömeges, porszerű. Az E7-es mintán 4 különböző fázist lehetett elkülöníteni. Kristályforma csak a kéreg tetején, mikroszkóppal látható, fehér színű, tömeges, elszórt ásványnál látható. Ezek, egy borostyánszínű, zsírfényű, szintén tömeges megjelenésű fázison, és egy fekete színű, üvegfényű, kemény, túvel karcosható bevonaton helyezkednek el, melynek karcoslási pora is borostyánszínű. A fázisok rétegeket alkotnak: a legkülső a fekete színű, mely alatt található a borostyánszínű, az alatt egy barnás-fehér rész következik, majd újra a borostyánszínű. A vajfehér színű fázis megjelenése ugyanolyan, mint a hegyitejé az E2-es minta esetében.

A Guanós-terem padlóján felhalmozódó, agyaggal érintkező pozícióból származik az E/5-ös, és a mészkővel érintkező guanóból pedig az E6-os számú minta. Az E5-ben mikroszkóp alatt az agyagon, apró, fehér színű ásványszemcsékből álló hintéseket láttam. Az E6 sok szerves anyagot tartalmaz, benne előforduló világosbarna fészkekkel, és mikroszkóp alatt csillogó kristályokkal.

A saját magam által begyűjtött mintákon kívül a miskolci Herman Ottó Múzeum is felajánlott néhányat elemzés céljából. Ezek szintén a Kő-lyukból származnak. Sajnos a mintavétel pontosabb helye, illetve azok pozíciója számomra nem ismert. Ezek közül kiválasztottam hármat, melyeket szintén RPD-vel vizsgáltunk. Mikro-, és makroszkóposan is a minták egyformának tűntek: lisztfinomságú, morzsalékos, fehér színű por, mikroszkóp alatt apró csillogó ásványok láthatók, de kristályformák egyik esetben sem. A vizsgált múzeumi minták közül az M5-ös számú valamivel jobban csillogott a többinél. Mindegyikben találtam néhány, 2-3cm átmérőjű, kerekded, világosbarna fészkeket.

3. Táblázat: A mintavétel helyei és a minták pozíciói

Barlang	Mintaszám	Vizsgálatok	Pozíció	Barlang része
Háromkúti	A1	I	guanó teteje	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A2	I	guanó teteje	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A3	N	guanó teteje	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A4	N	guanó közepe	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A5	N	mészkö darab	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A6	I	mészkövel érintkező, a telep alsó része	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A7	N	mészkövel érintkező, a telep alsó része	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A8	I	mészkövel érintkező, a telep alsó része	bejáratot követő nagy terem
Kecske-lyuk	B1	N	guanó teteje	bejárat rész
Kecske-lyuk	B2	N	guanó teteje	bejárat rész
Kecske-lyuk	B3	I	guanó közepe	bejárat rész
Kecske-lyuk	B4	N	friss guanó tetején lévő fehér penészszerű formák	bejárat rész
Kecske-lyuk	B5	N	agyaggal érintkezés, telep alsó része	bejárat rész
Létrási-vizes	C1	N	tűs kalcit kiválás	Felső-labirintus
Létrási-vizes	C2	N	vékony kéreg mészkövön, alatta tűs kalcit kiválás	Felső-labirintus
Létrási-vizes	C3	N	mállott mészkő	Felső-labirintus
Létrási-vizes	C4	N	borsókőn kivált, apró, szürkés-kék formák	Kürtő
Létrási-vizes	C5	I	vastag kéreg mészkövön	Kürtő
Létrási-vizes	C6	I	kevés guanó, mészkő és agyag érintkezése	Felső-labirintus
Létrási-vizes	C7	N	guanó teteje	Kürtő
Létrási-vizes	C8	I	vékony kéreg mészkövön	Kürtő
Fecske-lyuk	D1	N	friss guanó tetején lévő fehér penészszerű formák	Sárkány-torka
Fecske-lyuk	D2	N	mészkö és agyag érintkezése	Sárkány-torka
Fecske-lyuk	D3	N	vékony kéreg mészkövön	Sárkány-torka
Fecske-lyuk	D4	I	mészkö és agyag érintkezése	Sárkány-torka
Kő-lyuk	E1	N	friss guanó tetején lévő fehér penészszerű formák	Óriás-terem I.
Kő-lyuk	E2	I	mészkö és guanó közötti "hegyitej" forma	Óriás-terem II.
Kő-lyuk	E3	I	guanó közepe	Óriás-terem I.
Kő-lyuk	E4	I	guanó közepe, oldalt mészkővel érintkezik	Óriás-terem I.
Kő-lyuk	E5	I	agyaggal érintkezés, telep alsó része	Guanós-terem
Kő-lyuk	E6	I	guanó alja, oldalt mészkővel érintkezik	Guanós-terem
Kő-lyuk	E7	I	"hegyitej" melletti kristályos, sötét kéreg mészkövön	Óriás-terem II.

6. Eredmények

6.1 A röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (RPD) vizsgálat eredményei

Háromkúti-barlang

Ezen barlangból származó minták közül 2-öt vizsgáltunk röntgen-diffraktométerrel, az A6 és A8-as számút. Ezek kiértékelését követően úgy döntöttünk, hogy megismételjük a vizsgálatot, az eredmények ellenőrzése miatt. Ezen kívül, mindkét mintából az elkészült termikus analízist követően, a kemencéből kivett, előzőleg 1000°C-ra hevített anyagból is készítettünk RPD vizsgálatot. Ez azért volt indokolt, mert a gipszet és a brushitot jobban el tudjuk különíteni, ha víz nélküli módosulatait vizsgáljuk meg, mivel a hevítésre belőlük képződött whitlockit, illetve anhidrit közötti szerkezeti különbség jóval nagyobb.

A mintákban a következő ásványokat azonosítottuk: kvarc, gipsz, taranakit, muszkovit, rapidcreekit, klinoklor, ortoklász, és brushit. Mindkét termikus elemzésen átesett minta diffraktogramján megjelenik az anortit, mely a gipsz átalakulásával magyarázható, a hematit, mely az anyagok színének világosbarnáról vörösre változásáért felelős, illetve kis mennyiségben a whitlockit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ és a kvarc. A whitlockit Fiore & Laviano (1991) szerint a hidroxilapatitból kristályosodik, bár ők a következő kémiai tulajdonsággal jellemezték az ásványt: $2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. A mi A81000-es mintánkban a whitlockit feltehetően az ardealit szétesését követően alakul ki, az A6rep1000-esben pedig brushitból képződik. A whitlockit csekély Mg-tartalma, pedig valószínűleg a Mg-tartalmú kalcitból származhat. Fiore & Laviano (1991) említik, hogy a taranakitból hevítés hatására egy olyan fázis képződik, melynek nincs ásványtani neve, kémiailag pedig a KAl_2PO_7 képlettel írható le (Fiore, S; Laviano, R. 1991).

Az A81000 mintában megjelenik a spinell, ami a muszkovit részbeni átalakulásának következménye, illetve az anortit, ami a felszabaduló Ca és Al reakciójából jön létre. A taranakitból ebben az esetben berlinit képződik.

A kiértékelések során a gipszet és a brushitot a 0,21-es reflexiójuk eltérő értéke alapján lehetett megkülönböztetni egymástól. Ez a d (Å) - érték a gipsznél 4,282, a brushitnál pedig 4,239.

Kecske-lyuk

A B3 számú mintából nem tudtam megfelelő mennyiségű mintát előkészíteni, mert annak nagy része kitin és agyag volt, amiken apró csomócskákban helyezkedtek el a foszfátok. Ezért a felvétel nagyon zajos lett, ami miatt megismételtük a vizsgálatot, de a második diffraktogram sem sikerült jobban az elsőnél, és ez megnehezítette a kiértékelést. A barlangban megtalálható ásványok a következők: kvarc, kalcit, brushit, ardealit és rapidcreekit, bár az utóbbi ásvány csak a B3rep porításban jelent meg.

Az ardealit kártyája a 3. mellékletben látható csúcsokhoz nem igazodik teljesen. Tehát az én mintámmal, az eddigi felvételek alapján, nem teljesen egyező fázis, de a kiértékelés során az ardealit adatai állnak az én eredményemhez a legközelebb.

A felvételen a rapidcreekit reflexiói is el vannak tolódva. Feltételezhető, hogy ezt a kén és a foszfor egymással történő helyettesítése okozhatja, bár a folyamat irányát nem tudjuk meghatározni.

Létrási-vizesbarlang

Mint már említettem, ebben a barlangban nagyobb guanó-felhalmozódás nem található, de lefolyási formaként, kéregként előfordul a mészkőfalon. A vizsgált minták ásványtársulása a következő: kvarc, kalcit, hidroxilapatit, taranakit, és illit. A mellékletben csatolt diffraktogramokon (4. melléklet) jól látható, hogy a hidroxilapatit csúcsai, minden esetben nagyon szélesek. Ez annak a következménye, hogy rosszul kristályos formában van jelen az ásvány. Tehát a kristályosodásának (kialakulásának) még kezdeti fázisában jár. A C6-os minta felvételén megjelenik a kvarc, a muszkovit, az albit, a klinoklor és a mikroklin.

Fecske-lyuk

Ebből a barlangból származó, D4-es mintában, RPD vizsgálattal, foszfátásványt nem találtunk. Az összetételét kvarc, illit, muszkovit és montmorillonit alkotja. A minta kémiai elemzése viszont kimutatott kevés mennyiségű foszfort.

Kő-lyuk

Az ebből a barlangból származó mintákat két csoportra osztottam. Az egyik az általam beszerzettek, amik összesen 3 halomból származnak, illetve a Herman Ottó Múzeum által rendelkezésemre bocsátottak, mert azok elhelyezkedési pozíciója, mint már említettem, számomra ismeretlen.

Az általam vett minták ásványtársulása a következő: hidroxilapatit, taranakit, brushit, gipsz, kalcit, dolomit, muszkovit, illit, szmektit, klinoklor és kvarc.

A többi minta összetétele kvarc, gipsz és goethit. Az M5-ös számút külön kiemelném, mert sok fázist tartalmazott, ezért megismételtem a vizsgálatot belőle. Mindkét felvételen egyaránt megjelent a kvarc, kalcit, brushit, ardealit, rapidcreekit és hematit, míg a másodikon a gipsz, hidroxilapatit, kaolinit és illit is megtalálhatóak (5. melléklet). Az M5 minta 1000°C-ra hevített porításából készült röntgenfelvétel azt mutatja, hogy uralkodóan a brushitból, illetve feltehetően az ardealitból képződött whitlockit, mellette pedig a kvarc, az illit és az anhidrit jelenik meg.

A hidroxilapatit csúcsai szélesek, ami itt is a rossz kristályossági fokra utal. Így a nagy diffúz-szórás következtében nehéz megállapítani a járulékos ásványokat. Ezért nem lehet meghatározni, hogy klórapatit, karbonát-hidroxilapatit, fluorapatit, stb. van jelen a mintában.

A RPD eredmények összefoglaló táblázata és megjegyzések

Az alábbi 4. számú táblázatban összefoglaltam mind a 23 db minta RPD eredményeit. Pirossal jelöltem az első ütemben vizsgált minták összetételét alkotó ásványokat, és késsel a megismételt vizsgálatokét.

4. Táblázat: A RPD vizsgálat eredményét barlangonként összefoglaló táblázat

Minták	Fázisok																			
	hidroxilapatit	brushit	ardealit	faranakit	spinell	gipsz	kvarc	kalcit	rapidcreekit	dolomit	ortoklász/mikroklín	klinoklor	hematit	muszkovit	illit	whitlockit	kaolinit	anhidrit	szmektit (mm)	albit
Három-kúti-barlang																				
A6		x	x	x			xx		xx		xx	x		xx						
A8			x	xx		xx	xx		x			x		xx						
A61000							x					x			x				x	
A81000*					x		x					x	x		x			x		
Kecske-lyuk																				
B3		xx	xx				x	x	x											
Létrási-vizesbarlang																				
C1	x						x	x							x					
C5	x						x	x							x					
C6							x			x	x		x							x
C8	xx			x			xx	xx												
Fecske-lyuk																				
D4							x						x	x						x
Kő-lyuk																				
M3						x	x													
M4						x	x													
M5	x	xx	xx			x	xx	xx	xx			xx			x		x			
M51000							x								x	x			x	
E2		xx					x													
E3	x						x	x		x			x							
E4	x			x			x	x					x							
E5	x			x			x	x							x					
E6							x	x			x				x					x
E7	xx			x		xx														

*: A minta tartalmaz még: berlinitet és anortitot

x:első RPD eredmény

x:megismételt RPD eredmény

mm:montmorillonit

6.2 A DTA vizsgálat eredménye

Az alábbi táblázatban (6. táblázat) ismertetem, hogy mely mintákat vizsgáltuk termikus analízissel, illetve a kemencébe helyezett fázisok tömegét. Azoknak a mintáknak az esetében, ahol a szín a DTA során vörösre, vörösbarnára változik, azt jelzi, hogy a reakciók során hematit kristályosodott ki.

A szakirodalomban, az én esetemben megjelenő foszfátok DTA vizsgálatával kevesen foglalkoztak, és ez a görbék kiértékelését jelentősen megnehezíti. Figyelembe kell vennünk továbbá, hogy a csúcsok szélességét, maximumát vagy minimumát, illetve a reakciók kezdeti és végponti hőmérsékletét befolyásolja az is, hogy az elemzés nem egy anyagból álló mintán készült. Továbbá az ásványok kristályosság foka, illetve az elemhelyettesítés a rácsokban is hatást gyakorol az eredményekre.

Az A6-os minta első vizsgálatából származó eredmény alapján, nem sikerült egyértelműen meghatározni a megjelenő ásványok sajátos reakcióit. Ezért készítettünk egy második felvételt is (2. melléklet). Az első két endoterm reakció szemlélteti a nagyrészt brushitból álló minta vízvesztését két lépésben: 50°C-145°C-ig 123,3°C-nál minimummal és 146°C-320°C-ig 205°C-nál minimummal. Ezt követően egy exoterm folyamat figyelhetünk meg 325°C-380°C között 340°C-nél maximummal. Ez az irodalmi adatok alapján az anhidrit kristályosodási reakciója és a klinoklór átalakulásához kapcsolódó reakciók tartománya. Mivel a RPD nem mutatta ki gipsz jelenlétét, így az anhidrit képződése az ardealit és rapidcreekit átalakulásához kapcsolódik. 510°C-590°C között ismét egy endoterm reakció látható, 550°C-nél minimummal. Ebben a hőmérséklet tartományban történik a brushit második vízmolekulájának elvesztése, valamint a klinoklór utolsó OH csoportjainak a távozása is.

Az A8-as mintában az első két reakció endoterm folyamat, melyek együtt 257°C-ig játszódtak le, mindkettő minimum csúccsal, melyek a kezdeti víz elvesztését jelentik. Az első csúcs 128°C-nál a taranakitra és a gipsz első vízvesztésére, míg a második 189°C-nál a gipsz második vízvesztésére jellemző érték. Ezt egy exoterm reakció követi, folyamat 265°C-460°C között játszódik le, 368°C-os maximummal, és a gipsz átalakulását jelzi. Az 510°C-nál lévő exoterm csúcs a taranakit bomlására utal, mely reakció 469°C-557°C között megy végbe.

A C8-as mintában a taranakit reakcióira hasonló értékeket kaptunk, mint az előző esetben. Itt viszont 229°C-418°C között, 320°-es maximumú, exoterm reakció jelzi a hidroxilapatit átalakulását. Ezt egy feltehetően vízvesztési, endoterm reakcióval járó, 505°C-

539°C között lejátszódó folyamat követi, maximuma 525°C-nál. Érzékelhető ezen felül még két kisebb endoterm reakció, az egyik 544°C-575°C között 561°C-os minimummal, a másik 578°C-638°C és 591°C-os minimummal. Egy kisebb endoterm reakció 721°C-752°C között 743°C-os minimum csúccsal vagy a kristályszerkezetben kötött OH távozását, vagy a P esetleges részleges elvesztését.

Az E2-es minta elemzése során, egy olyan DTA görbét kaptunk, aminek nagy része a brushit reakcióit szemlélteti, bár a minta kevés kvarcot is tartalmaz. Ez azért fontos, mert az eddigi irodalmakban kevés ilyen vizsgálati eredményt találtam erről az ásványról, így talán ezt a későbbiekben is érdemes lenne felhasználni. Az első endoterm folyamat 86°C-123°C között, 118°C-os minimummal jelenik meg a görbén. A második folyamat, 124°C-247°C között, 153°C-as minimummal, mely a vízvesztés első lépésére utal. A második endoterm reakció 510°C-os minimummal a második vízvesztési reakció, amely után a hevített mintán végzett RPD vizsgálat szerint whitlockit képződött. Fiore & Laviano (1991) szerint a reakció során van egy amorf szerkezetű fázis is, amelyből a kristályos $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ keletkezik. Szerintem ez felel meg whitlockitnak.

Az E7-es minta reakcióiról készült görbéken a hidroxilapatit és a gipsz reakcióit együtt láthatjuk. Ez magyarázza az első endoterm folyamat kettős csúcsát 69°C-205°C között 120°C és 156°C minimumokkal, illetve a 223°C-508°C között jelentkező exoterm reakciót jelző görbületet 315°C és 342°C maximummal, mely a két ásvány átalakulását jelzi.

Az M5-ös minta görbéi három hőleadással járó folyamatot jeleznek. Az első reakció 40°C-90°C között 78,4°C-os minimummal, a második 100°C-320°C között 225,5°C minimummal, a harmadik 570°C -700°C között 634°C-es minimummal, játszódnak le (1.melléklet).

Mint már fentebb említettem, a hevítés során a gipszből anhidrit képződik, a brushitból pedig whitlockit. Az A6 és A8 mintákban a muszkovit, bár vizét elveszíti, csak részlegesen alakul át spinellé. Továbbá, az A8 esetében, a RPD vizsgálat eredményei alapján feltehetően a whitlockit az ardealit átalakulásából képződhetett.

Továbbá fontos kihangsúlyozni, hogy az apatit (feltételezhetően döntő részt hidroxilapatit) uralta minták esetében a 120°C-nál lejátszódó vízvesztés nem kristályvízre vonatkozik. Ez a víz az RPD alapján rosszul kristályos apatit által adszorbeált víz, és fontos szerepet játszik a foszfátok képződésében. Korábban többek között a taranakit képződését „száraz” guanó telepekhez kötötték (Marincea & Dumitras, 2003), viszont a látszólag száraz telepek a fentebb jelzett módon jelentős mennyiségű vizet képesek tárolni, amely szerepet játszik a kémiai reakciókban.

6. Táblázat A vizsgált minták bemért tömege és a felső hőmérséklet értékek

Minta	Tömeg (mg)	Tmax (°C)
A6	120,7	1000
A8	137,8	1000
A6rep	146,4	1000
B3	74,9	1000
C8	118,2	1000
M5	200	1000
E2	107,1	1000
E7	200,0	1000

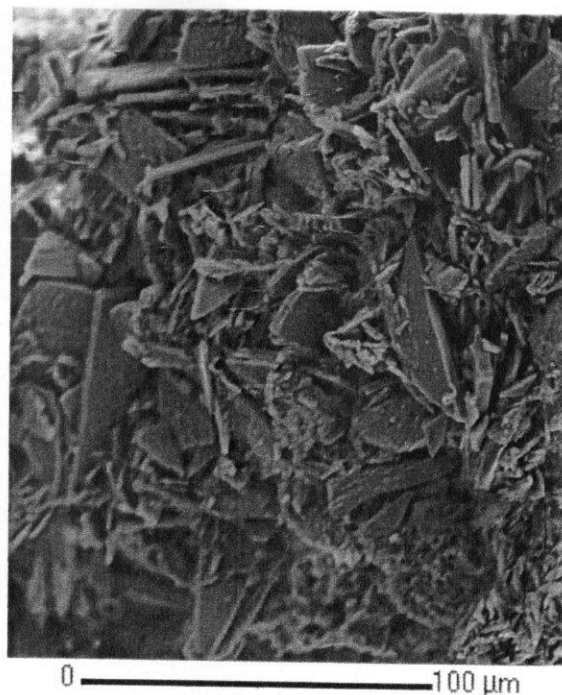
6.3 A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és az energiadiszperzív spektroszkópos (EDS) vizsgálat eredményei

Ebben az alfejezetben ismertetném a minták kémiai vizsgálatának eredményét. Egyes mintákból két különböző alkalommal is végeztünk EDS/SEM vizsgálatot, mert az első körben nem sikerült jó minőségű fényképeket készíteni róluk.

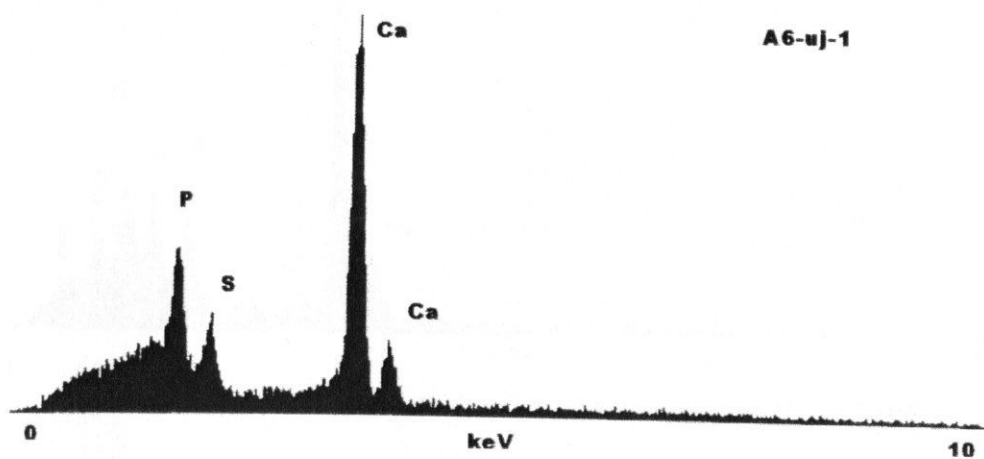
Háromkúti-barlang

Ebben a barlangban talált guanótelepből származó, első három vizsgált minta nem szolgált a várt eredménnyel. Az A1 és A2-es számú minták preparátumáról kiderült, hogy csak szerves anyagot tartalmaznak, illetve az A5-ös pusztán kalciumból épül fel. Az A6, mit már az RPD felvételéből kiderült, több fázist tartalmaz, ezért összesen 10 db szemcsét választottam ki EDS-SEM vizsgálatra, melyek az alábbi elemeket tartalmazták. Az elsőként preparált minták eredménye az alábbi lett: Ca és P a világosabb színű rész alkotója, illetve Si, Al, K, Fe és kevés Ti (talán apró rutil szemcse) a sötétebb részé. Úgy tűnik, mintha egy agyagos alapon egy apatit-kéreg lenne. A kristályszerkezet magas víztartalmára lehetett következni abból, hogy az elektronsugár helyenként bomlasztotta a vizsgált anyagot. A másik alkalommal vizsgált szemcsék hasonló kémiai összetételt mutatnak, mint az első alkalommal vizsgáltak. A SEM felvételen háztetőszerű kristályok halmazát látni (5. kép). Közülük az egyik szintén Ca-ot, illetve foszfort és ként tartalmaz 3:2 arányban (6. kép). Egy másik fázis, mátrix nélküli, apró kristályok halmazából áll, Ca, Si, Al és 1:1 arányú P/S összetétellel. A harmadik szemcsén egy Mn-kéreg látható, mely alatt a nagyobb szemcsék hasonló morfológiát és elemösszetételt mutatnak, mint az előző esetekben.

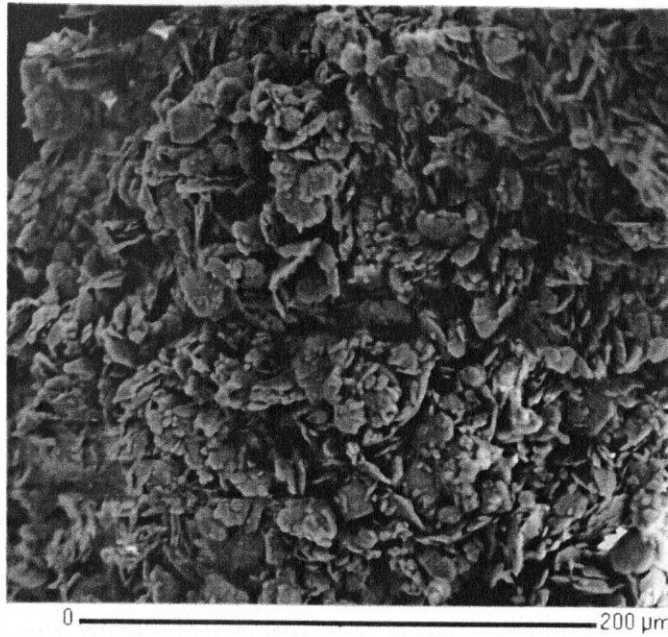
Az A8-as mintából 6 preparátum készült. Az egyik képen feltehetően az ardealit és a rapidcreekit közötti átmenetet láthatjuk (7. kép), az ehhez tartozó EDS spektrumon pedig megfigyelhető a preparátum elemösszetétele: S, P, Ca, Mg, Al és Si (8. kép). Egy taranakit gömböt sikerült tanulmányoznunk, egy K, Al, Si összetételű, feltehetően földpát szemcsével együtt.



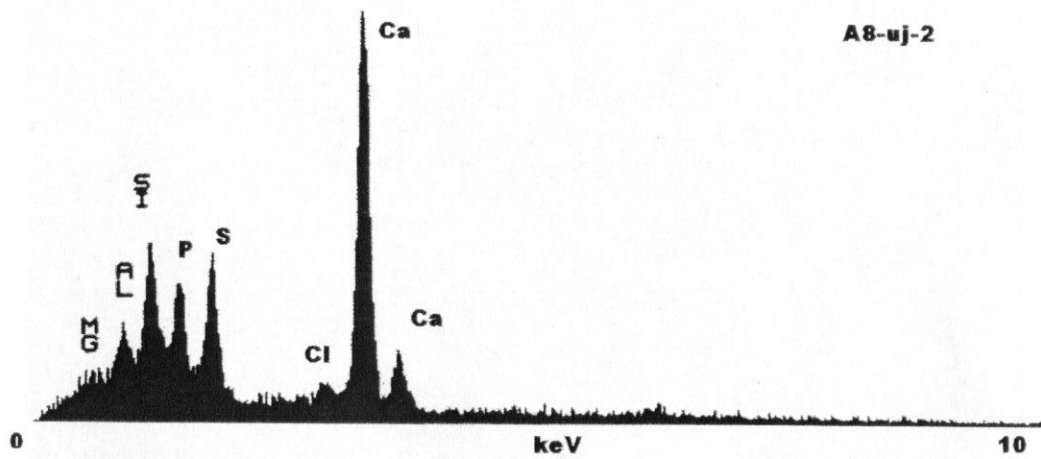
5. kép: Az A6 minta egyik preparátumának háztetőszerű, brushit és ardealit átalakulási kristályainak halmaza



6. kép: Az 5. képhez tartozó, A6 minta egyik preparátumának EDS spektruma



7. kép: Az A8-as minta egyik preparátuma, melyen az ardealit–rapidcreekit elegyedés látható. A kémiai információ szerint agyagásványok is jelen vannak a halmazban

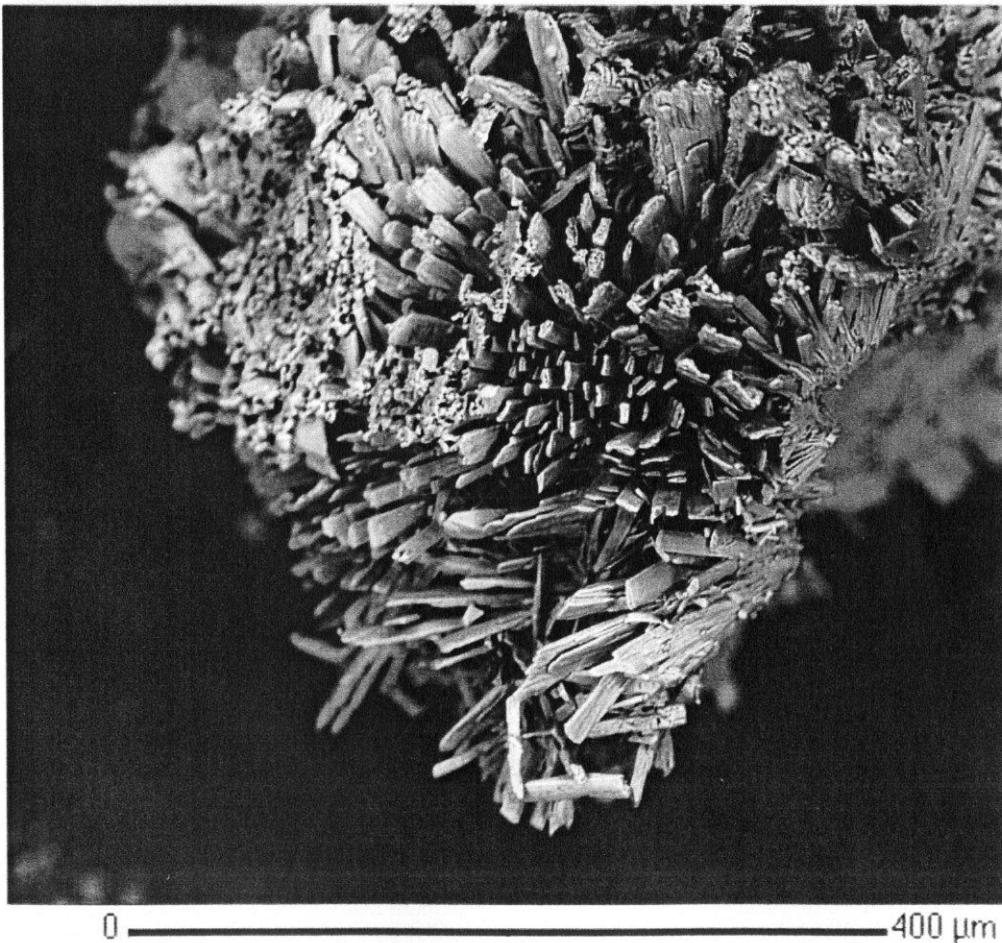


8. kép: A 7. képhez tartozó, A8 minta egyik preparátumának EDS spektruma

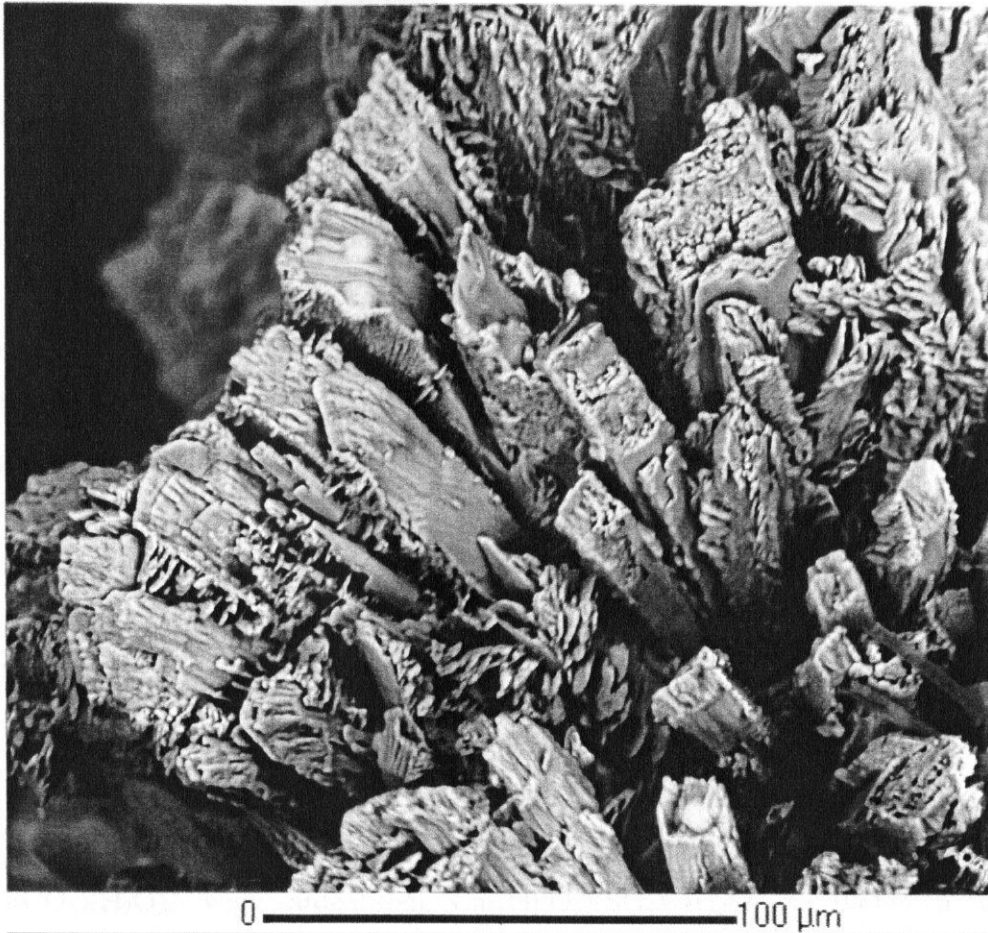
Kecske-lyuk

A B3-as számú mintából, ásványi összetételének meghatározása sem volt egyszerű. 7 szemcsét ragasztottam fel szénkorongra. Az első alkalommal preparált apró halmazokban kristálylapokat nem minden esetben látni, csak porszerű halmazokat. Néhány jól-kristályos szemcse összetétele Ca és P, a masszaszerű anyagé pedig Ca, P és S, amiről, az RPD eredménnyel összevetve, állító, hogy brushit vagy ardealit.

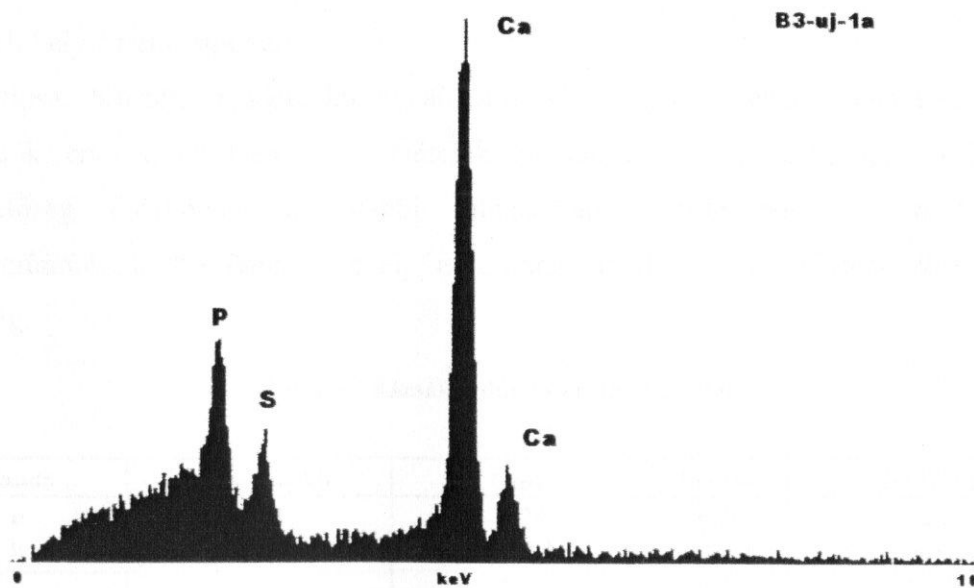
A második alkalommal végzett vizsgálat során, mindhárom preparátumban, ugyancsak Ca-t és P-t mértünk, az elsőben kismértékű S beépüléssel. A másodikban a Ca mellett, a P és a S aránya 3:2-höz volt, a harmadikban csak észlelhető a S jelenléte. A morfológia lécszerű kristályokat mutat. Az 9. képen az ép brushit kristályokat láthatjuk, míg a 10. képen ezek felhasadnak. Mindez egy átalakulási folyamatot enged feltételezni a brushit és az ardealit között, bár a folyamat iránya nem ismert



9. kép: A B3 mintából készült egyik preparátum brushit ép kristályai láthatók



10. kép: A B3 mintából készült egyik preparátum felhasadt, átalakulási folyamatot jelző kristályai, kicsiny, táblás ardealitokkal



11. kép

A 10. képhez tartozó B3 minta egyik preparátumának EDS spektruma

Fecske-lyuk

D4-ből készült 4 szemcse vizsgálata, a következő elemösszetétellel: Al, Si, Fe, Ba, Mn, Ca, Ti, és kevés P. Sajnos a röntgen-felvételen nem tudtuk kimutatni a kis mennyiségű kalcium-foszfátot, így megállapítható, hogy ez a minta csupán agyagásványból, illetve annak felületén található Mn-oxidból és Fe-oxidból áll.

Létrási-vizesbarlang

A C1-es mintáról készült kémiai összetétel-vizsgálat, a következő eredménnyel. Mind a 4 preparátum agyagásványt és apatitot tartalmaz. Az alábbi elemeket sikerült mérni: Ca, P, Fe, Al, Si, Mg, K, Na.

Kő-lyuk

Összesen 5db szemcsét preparáltam az M5-ös számú mintából, melynek mindegyikében a domináns elemek a Ca, P és S, ahol az utóbbi kettő aránya egymáshoz 1:1. Ezek mellett megjelenik még az Al, Si, K és kevés Fe. Néhány szemcsében magas titán tartalmat mértünk, feltehetően rutilból. Az E3-as mintából az apatitot, kvarcot és valamilyen agyagásványt azonosítottunk a következő elemösszetétellel: Ca, P, S, Al, Si, Fe, K.

Az M5-ös mintában Ca, P és S-ből álló fázisok finomszemcsés keverékét figyeltük meg, fénykép nem készült róla.

7. Következtetések és összefoglalás

A Háromkúti-barlangban és a Kecse-lyukban a Ca-foszfátok közül a brushit, Ca-szulfátok közül a gipsz, valamint az ardealit és rapidcreekit dominálnak. Mint már említettem, az innen származó minták a telepek néhányszor 10cm-es mélységéből származnak, és a foszfátos fázisok a guanóban fészkeket, lencséket alkotva jelennek meg. A formák keletkezésének két magyarázata lehet. Először a guanó-halomba apró kalcit darabok mosódtak be, és azok lépnek reakcióba a P-tartalmú szerves anyaggal. Másodszor a beszivárgó, magas Ca-tartalmú vízzel érintkező szerves anyagban reakcióközpontok alakultak ki.

Az A6 és A8 minták, illetve ezek hevített változatainak elemzésében látható, hogy hasonló ásványok jelennek meg: taranakit, rapidcreekit, ardealit, és az előbbiben a brushit, míg az utóbbiban a gipsz van jelen. Az előzőleg termikus elemzésen átesett fázisok eredményének elemzését tekintve látható, hogy mindkét hevített mintában megjelenik az anhidrit és whitlockit is. Ezek kémiai összetételét vizsgálva feltételezhető, hogy az anhidrit CaSO_4 képződhet nem csak gipszből $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$, de rapidcreekitből $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ vagy ardealitból $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is. Illetve a whitlockit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nem csak a brushit, de szintén ardealit szétesését követően is.

A vizsgált minták közül az M5-s minta eredményében is együtt jelennek meg a brushit, a gipsz, az ardealit és a rapidcreekit ásványok, de mint már említettem, ezek pontos mintavételi helyét nem ismerem.

A gipsz, brushit, rapidcreekit és ardealit rokonságát az elemi cellájukra jellemző rácsállandók értékei, és kémiai összetételük alapján is feltételezem, amit a könnyebb áttekinthetőség érdekében az alábbi táblázatban szemléltetem (7. táblázat). A legszembetűnőbb a β -szögek értékei, a c-paraméterek és kristályrendszerek közötti hasonlóság.

7. Táblázat Rácsállandók és kémiai képletek

Rácsállandó	Rapidcreekit	Gipsz	Brushit	Ardealit
a	15,49	6,28	6,24	6,25
b	19,18	15,18	15,18	30,99
c	6,16	6,29	6,24	6,24
α		-	-	-
β		118,43°	118,45°	117,26°
γ		-	-	-
Kristályrendszer	rombos	monoklin	monoklin	monoklin
Képlet	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CaHPO_4	$\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A Létrási-vizesbarlangból származó, és a kő-lyuki E7-es minták eredményei azt mutatják, hogy a mészkő felületén bekérgezősként jelenlévő guanó és a karbonát kölcsönhatásából minden esetben hidroxilapatit képződik. Mint már a dolgozatban említettem, a pordiffrakciós felvételeken megjelenő hidroxilapatitnak a csúcsai határozottan kiszélesednek, ami arra utal, hogy az ásvány képződésének még kezdeti szakaszában jár, gyenge a kristályossági foka. Két elemzett fázis eredményében a hidroxilapatit mellett megjelenik a taranakit is.

A Kő-lyukban az E7 minta a taranakit és hidroxilapatit mellett tartalmaz gipszet. Ez egy újabb bizonyíték lehet a brushittal való összefüggésre, mivel az a bevonat, ahonnan ez a minta származik, közvetlenül a brushit alkotta hegyitej-fal mellett található.

Meg kell említenem, hogy a DTA és az RPD vizsgálat eredménye között azért vannak eltérések, mert a röntgen-pordiffrakciós felvételek alapján olyan ásványokat is ki tudunk mutatni, amelyek kis mennyiségben vannak jelen a mintában. Ezzel szemben a termikus analízissel a vizsgált anyag uralkodó fázisára jellemző reakciók fognak megjelenni a DTA görbén.

A kutatómunkám során elkészített alapos vizsgálatok segítettek elérni a dolgozatban elsődlegesen kitűzött célt. Sikertült bemutatni és jellemezni a vizsgált barlangok guanótelepeiben képződő főbb foszfátásványokat és azok ásványtársulásait. Vizsgálataim alapján is megállapítható, hogy a foszfátok, foszfát-szulfátok, szulfát-karbonátok között szoros genetikai kapcsolat van. Először sikerült kimutatni a Kárpát-övezet barlangi képződményeiből a rapidcreekitet.

Ennek finom jellemzésére, illetve a gipsz, brushit, ardealit és rapidcreekit közötti szilárd elegyedési sorok létének bizonyításához azonban még további vizsgálatokra lesz szükségünk, feltehetően Raman-spektroszkópos vagy infravörös-spektroszkópos módszerekkel.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezúton mondanék köszönetet konzulensemnek, Dr. Szakáll Sándornak, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék tanszékvezetőjének; külön köszönöm Kristály Ferencnek a sok segítséget, mert nélküle ez a dolgozat nem jöhetett volna létre; továbbá Dr. Máдай Viktornak és Dr. Zajzon Norbertnek. Köszönöm a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesületnek, köztük is Ferenczy Gergelynek, a Bükki Nemzeti Park barlangtani főfelügyelőjének, Sűrű Péternek, File Ferencnek és Kovács Zsoltnak. Köszönet illeti továbbá Dr. Hevesi Attilát, a Miskolci Egyetem Természetföldrajz- Környezettan Tanszékének tanárát, tanácsaiért és támogatásáért; illetve Jáger Gábort, a Miskolci Egyetem Társadalomföldrajz Tanszékének doktorjelöltjét, és Kiss Leventét.

9. Irodalomjegyzék

Bannister, F. A. –Hutchinson, G. E. (1946): The identity of minervite and palmerite with taranakite. *Mineralogical Magazine*, 28, pp. 31-35.

Barati J. (2005): Denevérkolóniák vizsgálata a téli álm alatt a Bükk-hegység négy barlangjában. A zavarás hatásai. Diplomamunka. Debreceni Egyetem, Természettudományi Kar-Hidrobiológiai Tanszék. Debrecen (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).

Cooper, M. A. –Hawthorne, F. C. (1996): The crystal structure of rapidcreekite, $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and its relation to the structure of gypsum. *The Canadian Mineralogist*, 34, pp. 99-106.

Ferenczy G. (2002): A hegységben található barlangok általános jellemzése. A Bükki Nemzeti Park. Hegyek, erdők, emberek. Szerk.: Baráz Csaba. Bükki Nemzeti Park Igazgatóság. Eger. pp. 167-176.

Ferenczy G. (1999): Kecse-lyuk. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 1999-ről. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc. (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).

Hill, C. A. –Forti, P. (1997): *Cave Minerals of the World*, 2nd edition. National Speleological Society. Huntsville. pp. 163-175.

Hill, C. A. (1999): Mineralogy of Kartchner Caverns. *Arizona Journal of Cave and Karst Studies*, 61(2). pp. 73-78.

King, M. –McClune, W. F. –Andrews, L. C. –Holomany, M. A. –Kahmer, T. M. –Lawyer, B. –Zwell, L. –Post, B. –Weismann, S. –McMurdie, H. F. –Bayliss, P. –Mrose, M. E. (1993): *Mineral Powder Diffraction File. Search Manual and Databook*. International Centre for Diffraction Data. U.S.A. Pennsylvania, 1378 p.

Kovács Zs. (1999): Barlangok természetvédelmi állapotfelvele. Fecske-lyuk. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 1999-ről. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc. (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).

Kovács Zs. (2000): Kiegészítés a Létrási-vizesbarlang természeti állapotfelveleli nyilvántartólapjához. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 2000-ről. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc. (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).

- Lénárt L.** (1999): Létrási-vizesbarlang. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 1999-ről. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc. (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).
- Murray, J. W. –Dietrich, R. V.** (1955): Brushite and taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia. *American Mineralogist*, 41. pp. 616-626.
- Marincea, S. –Dumitraş, D.-G.** (2003): The occurrence of taranakite in the „dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania).- *N. Jb. Miner. Mh.* 2003 (3). Stuttgart. pp. 127-144.
- Pápay L.** (1998): Kristályok, ásványok, kőzetek. JATEPress. Szeged. p. 283.
- Pozsgai I.** (1995): A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai. ELTE. Eötvös Kiadó. Budapest. 172. p.
- Sakae, T. –Sudo, T.** (1975): Taranakite from the Onino-Iwaya Limestone Cave at Hiroshima Prefecture, Japan: A new occurrence. *American Mineralogist*, 60. pp. 331-334.
- Sakae, T. –Nagata, H. –Sudo, T.** (1978): The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate, $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and its relation to brushite and gypsum. *American Mineralogist*, 63. pp. 520-527.
- Strunz, H. –Nickel, E. H.** (2001): *Strunz Mineralogical Tables. Chemical –Structural Mineral Classification System.* 9th edition. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 870. p.
- Szakáll S. –Jánosi M.** (1993): Taranakite from the limestone caves of Bükk Mts.; Ne-Hungary. „A bükki barlangok kutatásának, védelmének és hasznosításának legújabb eredményei” konferencia. Miskolci Egyetem. Miskolc. pp. 29-33.
- Szakáll S.** (2005): Ásványrendszertan. Miskolci Egyetemi Kiadó. Miskolc. pp. 184-203.
- Székely K.** (2002): Fokozottan védett barlangok. A Bükki Nemzeti Park. Hegyek, erdők, emberek. Szerk.: Baráz Csaba. Bükki Nemzeti Park Igazgatóság. Eger. pp. 177-193.
- Sztróky K.** (1959): Mineralogical observations from Aggtelek Cave. *Földtani Közlöny*, 89. pp. 280-285.
- Todor, D. N.** (1976): *Thermal Analysis of minerals.* Abacus Press. Turnbridge Wells, Kent. 256. p.
- Veres I.** (1998): A Kecse-lyuk térképezése. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 1998-ról. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu).

10. Képek jegyzéke

- 1. kép:** Az Első teremben található hófehér „hegyitej” (Fotó: Sűrű P. 2008.). (9. oldal).
- 2. kép:** A Kecske-lyuk bejárata (Fotó: Országos Barlangnyilvántartás Archívuma, www.termeszetvedelem.hu). (9. oldal).
- 3. kép:** Mintavétel a Kecske-lyukban (Fotó: Kovács Zs. 2008.). (26. oldal)
- 4. kép:** A Létrási-vizesbarlang Kürtőjében található guanó-bekéregzés (Fotó: Kovács Zs. 2008). (27. oldal).
- 5. kép:** Az A6 minta egyik preparátumának háztetőszerű, brushit és ardealit átalakulási kristályainak halmaza. (37. oldal).
- 6. kép:** Az 5. képhez tartozó, A6 minta egyik preparátumának EDS spektruma. (37. oldal).
- 7. kép:** Az A8-as minta egyik preparátuma, melyen az ardealit–rapidcreekit elegyedés látható. A kémiai információ szerint agyagásványok is jelen vannak a halmazban. (38. oldal).
- 8. kép:** A 7. képhez tartozó, A8 minta egyik preparátumának EDS spektruma. (38. oldal).
- 9. kép:** A B3 mintából készült egyik preparátum brushit ép kristályai láthatók. (39. oldal).
- 10. kép:** A B3 mintából készült egyik preparátum felhasadt, átalakulási folyamatot jelző kristályai, kicsiny, táblás ardealitokkal. (40. oldal).
- 11. kép:** A 10. képhez tartozó B3 minta egyik preparátumának EDS spektruma. (40. oldal).

11. Ábrajegyzék

- 1. térkép:** A vizsgált bükki barlangok áttekintő térképe (Google Earth 2008. programmal készült). (5. oldal)
- 2. térkép:** A Háromkúti-barlang térképe és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma, www.termeszetvedelem.hu). (7. oldal).
- 3. térkép:** A Kő-lyuk térképe és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma, www.termeszetvedelem.hu). (8. oldal).
- 4. térkép:** A Fecske-lyuk térképe és a mintavétel helye (Országos Barlangnyilvántartás Archívuma www.termeszetvedelem.hu). (10. oldal).

5. térkép: A Kecse-lyuk térképe és a mintavétel helye (MLBE Évkönyve 1998-ról). (11. oldal).

6. térkép: A Létrási-vizesbarlang földtani térképe és a mintavétel helye (Lénárt L. 1976). (13. oldal).

12. Mellékletjegyzék

1. melléklet: Az M5-s minta termikus elemzésének eredménye. (49. oldal).

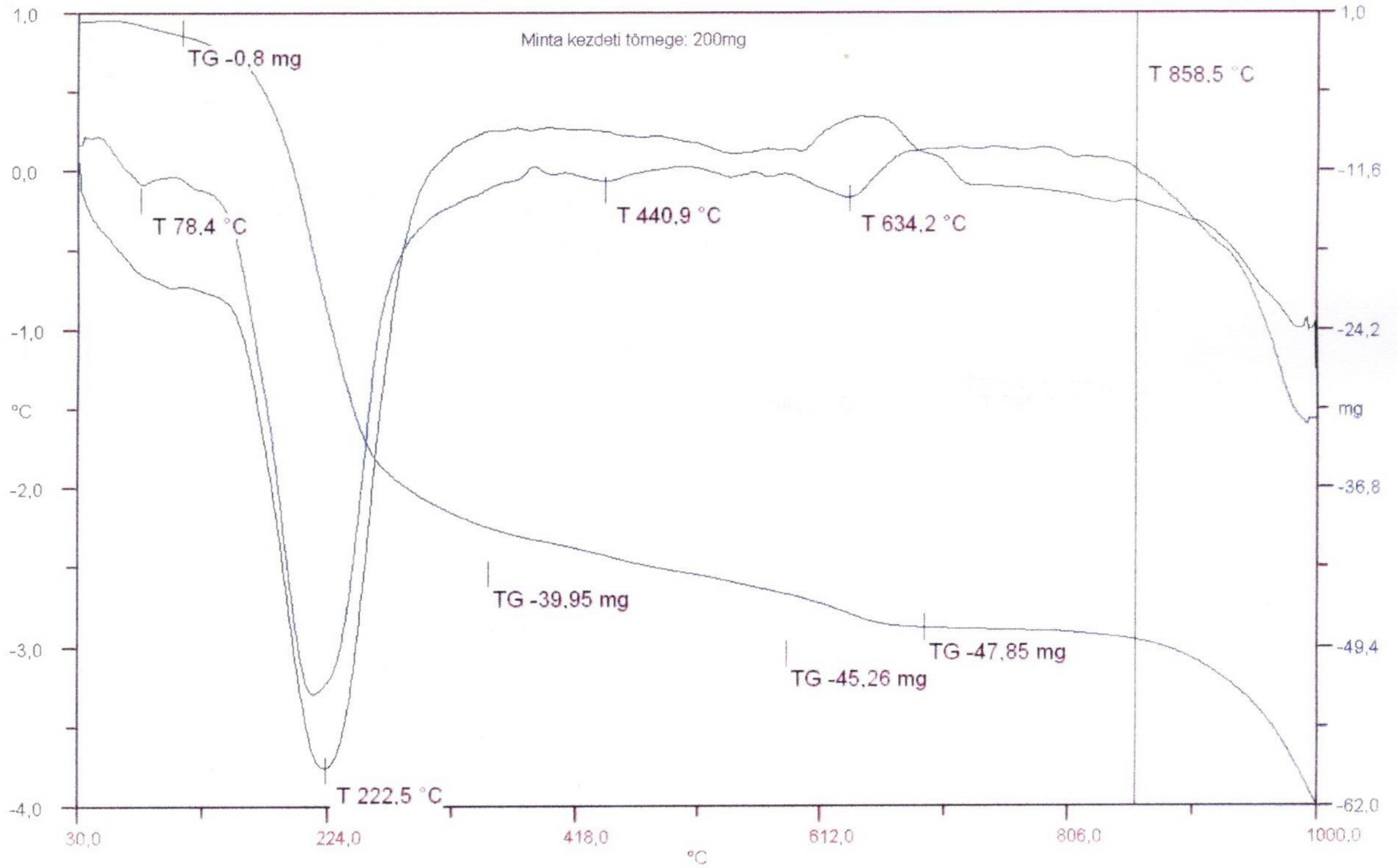
2. melléklet: Az A6-s minta termikus elemzésének eredménye. (50. oldal).

3. melléklet: Az A6-s minta RPD diffraktogramján megjelenő muszkovit (Ms), ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpc), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap-OH) csúcsai. (51. oldal).

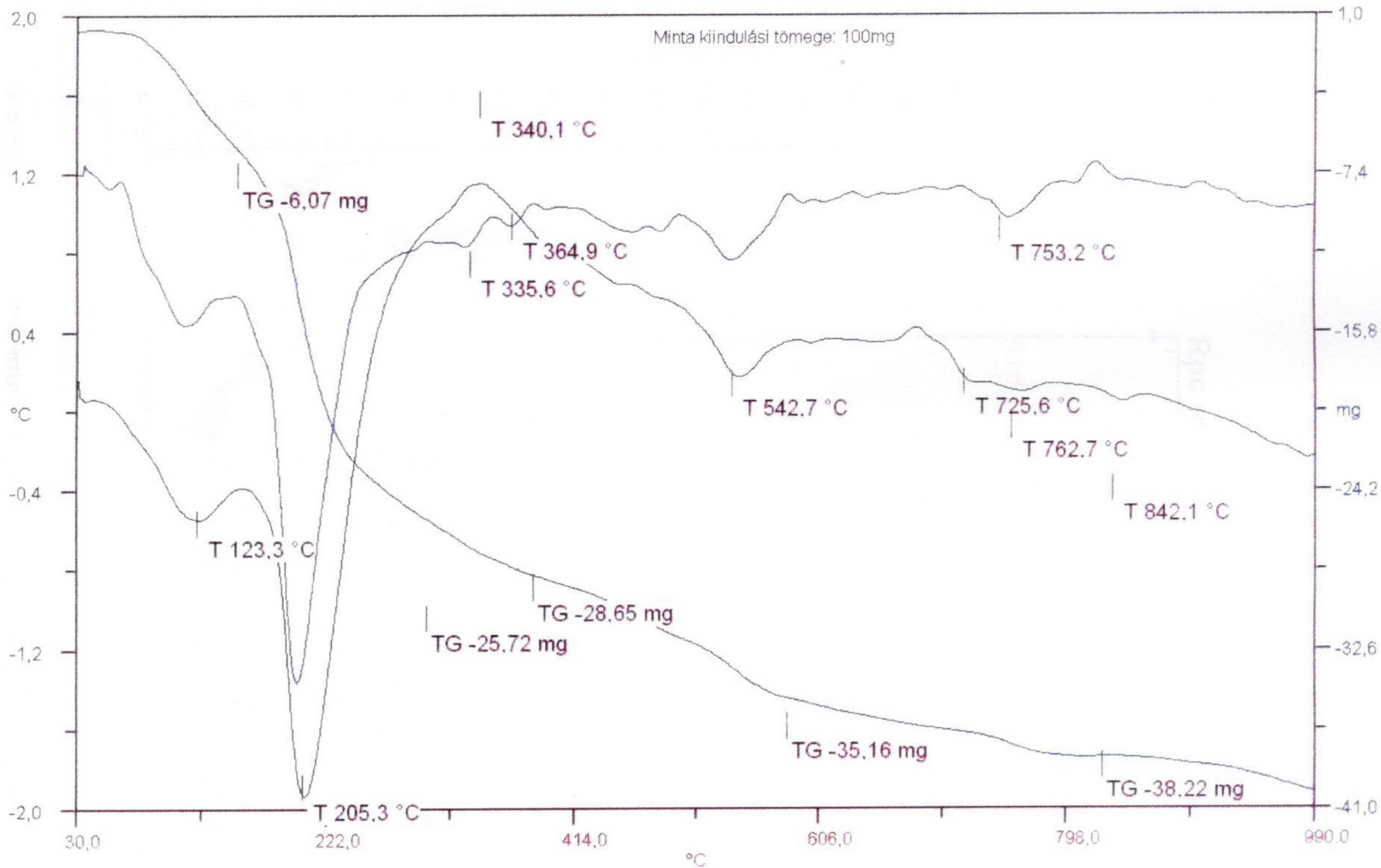
4. melléklet: C8-s minta RPD diffraktogramján megjelenő taranakit (Tar), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap) csúcsai. (52. oldal).

5. melléklet: Az ábrán felsorolt minták RPD diffraktogramjainak összehasonlítása és az ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpd), kvarc (Q), gipsz (G), brushit (Bru) ásványok csúcsainak szemléltetése. (53. oldal).

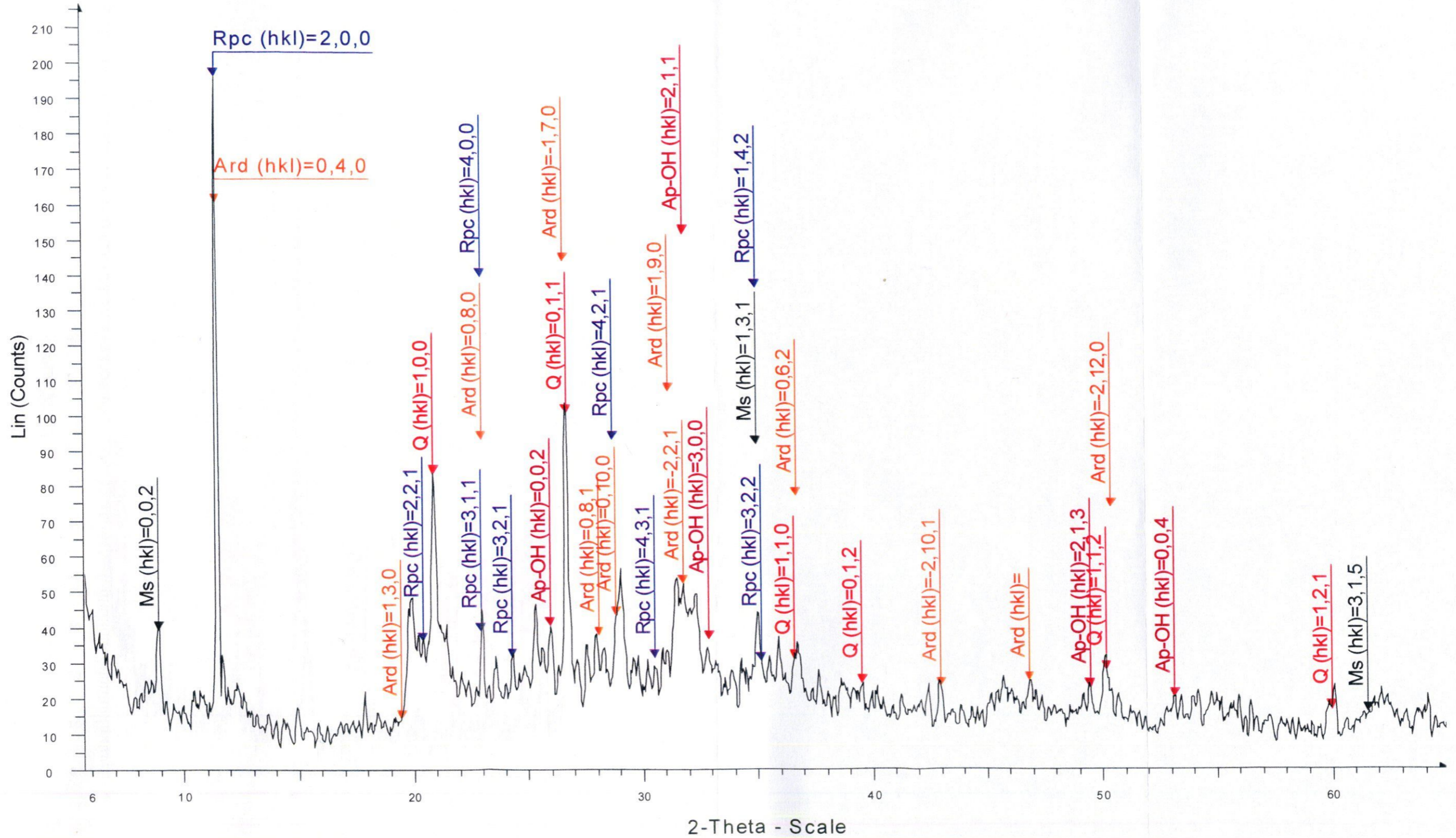
4. melléklet: Az M5-s minta termikus elemzésének eredménye



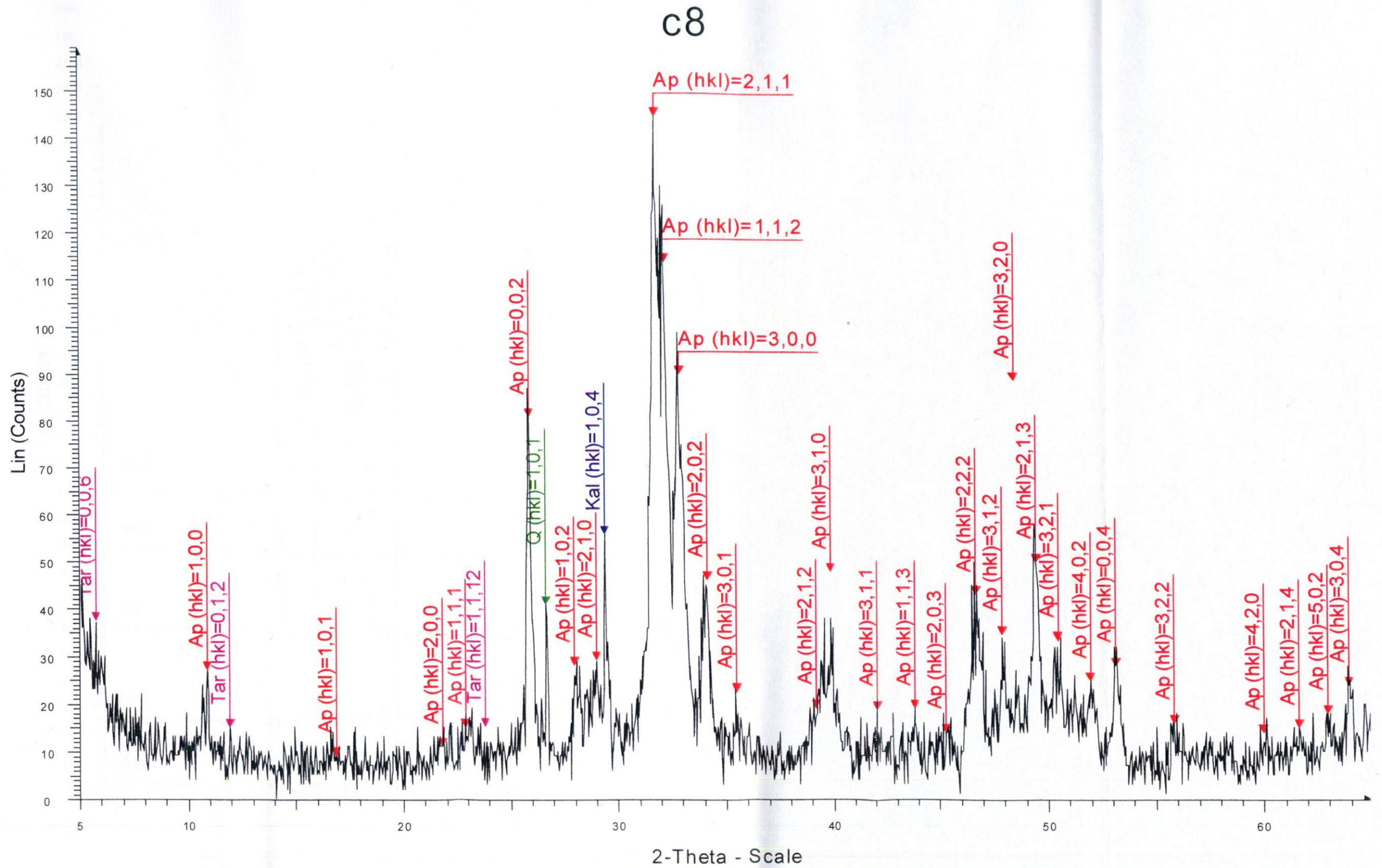
2. melléklet: Az A6-s minta termikus elemzésének eredménye



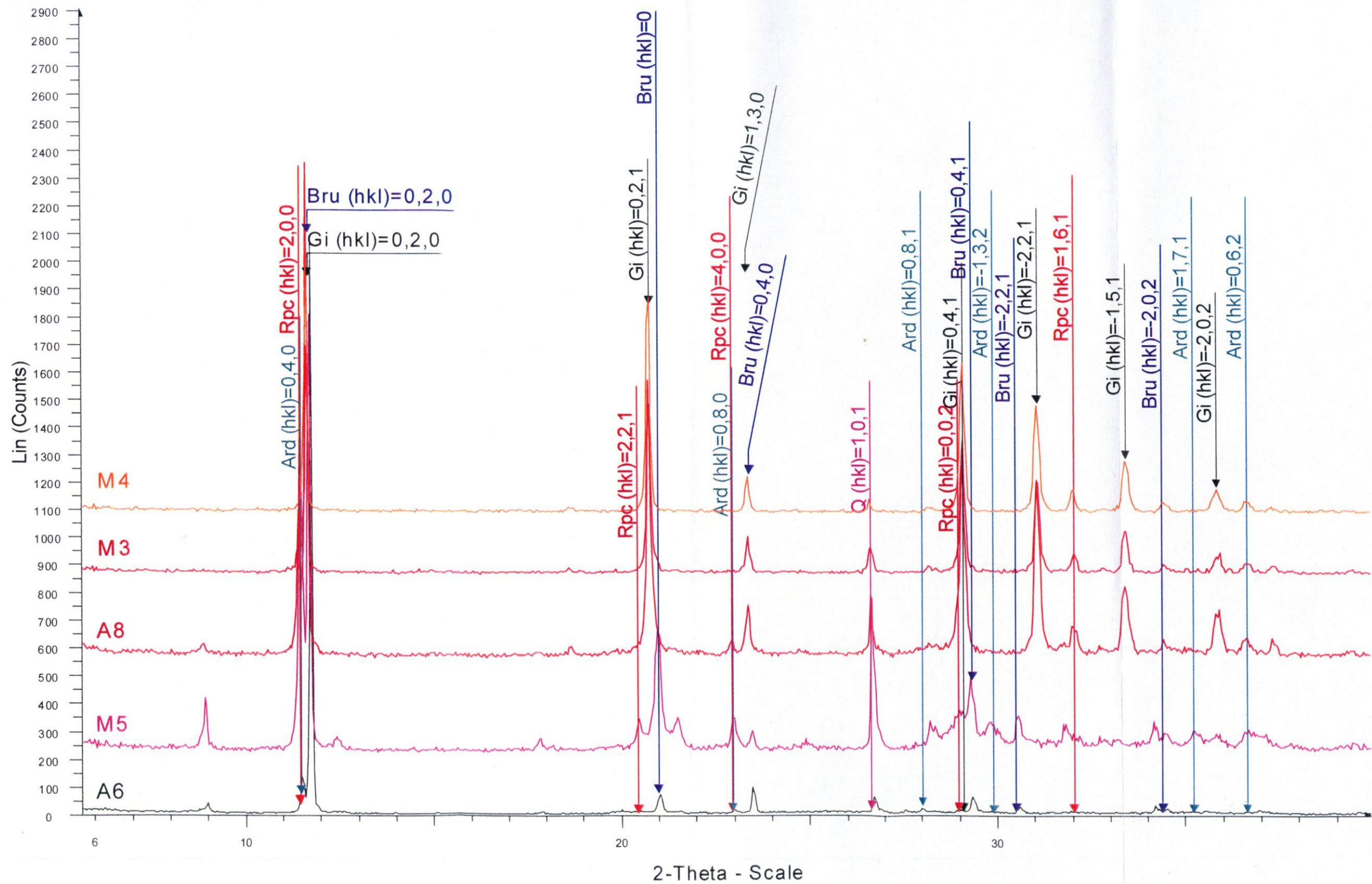
a6



3. melléklet: Az A6-s minta RPD diffraktogramján megjelenő muszkovit (Ms), ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpc), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap-OH) csúcsai



4. melléklet: C8-s minta RPD diffraktogramján megjelenő taranakit (Tar), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap) csúcsai.



5. melléklet: Az ábrán felsorolt minták RPD diffraktogramjainak összehasonlítása és az ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpd), kvarc (Q), gipsz (G), brushit (Bru) ásványok csúcsainak szemléltetése.