

Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar
Földrajz Intézet
Természetföldrajz-Környezettan Intézeti Tanszék

Guanótelepek ásványtársulásainak műszeres
meghatározása a Bükk hegység barlangjaiból, különös
tekintettel a foszfátásványokra
Diplomamunka

Készítette: Dobos Tímea
geográfus hallgató
Témavezetők: dr. Hevesi Attila
egyetemi tanár
dr. Szakáll Sándor
tanszékvezető egyetemi docens

Miskolc
2010

Dobos Tímea

szigorló geográfus hallgató záródolgozatának feladatterve

A dolgozat címe:

Guanótelepek ásványtársulásainak műszeres meghatározása a Bükk hegység barlangjaiból, különös tekintettel a foszfát ásványokra

A dolgozat célja:

A Bükk hegység barlangjaiban található guanótelepekben képződő foszfát ásványok és azok ásványtársulásainak műszeres elemzése, és nemzetközi szakirodalomban fellelhető mérési adatok feldolgozása.

Feladat részletezése:

- Jellemezze röviden a bükki barlangokat és azok guanóképződményeit.
- Ismertesse a megválaszolni kívánt ásványtani problémát.
- Mutassa be az általa elvégzett mintavételezést, és laboratóriumi előkészítési munkát.
- Ismertesse az általa elvégzett ásvány-kőzettani vizsgálatok eredményeit (termikus vizsgálatok, elektronmikroszkóp röntgendiffrakció).
- Az elvégzett vizsgálatok alapján tegye meg az abból levonható ásványtani következtetéseket, és válaszoljon a célul kitűzött problémára.

Feladat elkészítésének helye:

Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Földrajz Intézet

Konzulensek:

Dr. Hevesi Attila, egyetemi tanár

Dr. Szakáll Sándor tanszékvezető, egyetemi tanár

Beadási határidő: 2010. május 3.

Dr. Kocsis Károly
intézetigazgató, egyetemi tanár

Eredetiségi Nyilatkozat

"Alulírott Dobos Tímea, a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírással igazolom, hogy ezt a diplomatervet meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és a diplomatervben csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem."

Miskolc, 2010. 04. 28.

.....
a hallgató aláírása

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	1
2. A vizsgált Bükk-hegységi barlangok.....	3
3. Vizsgálati módszerek.....	12
3.1 Röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD).....	12
3.2 Differenciál termikus analízis (DTA)	13
3.3 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív spektroszkópia (EDS)	14
4. Guanótelepek és foszfátok nemzetközi irodalma.....	15
4.1 Nemzetközi cikkek rövid összefoglalója	15
4.2 A dolgozatban vizsgált mintákban előforduló foszfátásványok rövid ismertetése.....	18
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 (XRD) vizsgálat eredményei	31
6.2 A DTA vizsgálat eredménye.....	37
6.3 A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és az energiadiszperzív spektroszkópos (EDS) vizsgálat eredményei	40
7. Következtetések és összefoglalás	46
8. Köszönetnyilvánítás.....	49
9. Irodalomjegyzék	50

Mellékletek:

1. melléklet: Az ardealit és a rapidcreekit szerkezetének összehasonlítása

2. melléklet: Az M5-ös minta termikus elemzésének eredménye

3. melléklet: Az A6-os minta termikus elemzésének eredménye

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

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

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

Guanótelepek ásványtársulásainak műszeres meghatározása a Bükk-hegység
barlangjaiból, különös tekintettel a foszfátásványokra

összefoglaló

Írta: Dobos Tímea

Kutatómunkám során a Bükk-hegység, azon belül kiemelten a Nagy-Fennsík barlangjainak foszfátásványaival foglalkoztam. A mintavételezés során összesen 34 tasak mintát gyűjtöttem, majd azokat első körben makro- és mikroszkópos elemzésnek vettem alá. Ezek alapján kiválasztottam, melyeket érdemes további, műszeres ásványtani vizsgálati módszereknek alávetni.

A kiválasztott mintákat röntgenpordiffrakciós (XRD), pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), energiadisperzív spektroszkópos (EDS) és differenciál termikus elemzésnek (DTA) vetettük alá a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékén.

A vizsgálatok alapján meghatározott foszfátok a következő ásványtársulásokban figyelhetők meg: brushit, ardealit, taranakit, hydroxilapatit foszfátok kísérőásványai a kalcit, a kvarc, a gipsz és különböző agyagásványok.

XRD felvételek alapján sikerült megfigyelni a rapidcreekit és az ardealit szerkezeti és kémiai hasonlóságát, mely alapján feltételezhetünk egy szilárd elegyedési sor meglétét a két ásvány, illetve a gipsz és a brushit között.

Investigation of phosphates formed upon guano ageing
in caves of the Bükk Mountains, Hungary

abstract

written by: Tímea Dobos

This paper reports on the investigation of some bat guano deposits in five different caves in the Bükk Mountains. The phosphate and sulphate minerals identified were formed during the ageing of deposits. A total of 34 samples were gathered from Kecske cave, Létrási-vizes cave, Fecske cave, Kő cave and Háromkúti cave. After a general classification of samples based on the form of appearance and aggregation (crust, layer, mass), instrumental techniques were applied to identify the different minerals.

The following methods were applied to identify the minerals in the bat guano: X-ray powder diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The most frequent minerals are brushite, ardealite, taranakite, hydroxyl-apatite, whit calcite, quartz, gypsum and clay-minerals. Based on the results from XRD, I observed an interesting interrelation between the diagnostic reflections of ardealite and rapidcreekite. This interrelation is due to the similarities in the structures of the two minerals, and might indicate the presence of a phosphate - carbonate substitution instead of sulphate - carbonate.

1. Bevezetés, célkitűzés

Kutatómunkám során a Bükk hegység barlangjainak foszfátásványaival foglalkoztam. Elsősorban azért, mert igen kevés mineralógus és barlangkutató érdeklődik e 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 barlangokban kutassanak.

Feladatul tűztem ki, hogy rögzítsem a guanó-kőzet kölcsönhatásra képződő, elsősorban foszfátos-szulfátos ásványtársulás pontos vizsgálatát. Továbbá szeretném feltárni a sokak szeme elől rejtett világot, és még annak is legeldugottabb zugait. Mondom ezt azért, mert ezen ásványok mellett sokszor még a barlangkutató sem áll meg nézelődni, ezért nem ismerik, nem kutatják a szóban forgó ásványokat. A kutatás során felmerült az a kérdés, hogy a brushit, gipsz, ardealit, rapidcreekit ásványok között létezik-e egy szilárd elegy. Ezért a dolgozatban ennek értelmezését és bővebb vizsgálatát másodlagos célként tűztem ki.

A kutatás során kiválasztottam 5 bükki barlangot (*1. ábra*), 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 denevérek kolónia. A helyszínek látogatása során felkerestem a nagyobb guanóhalmokat, és azokból mintát vettem. Különös tekintettel a guanó és a mészkő (alapkőzet), illetve a guanó és az agyagos aljzat (barlangi üledékes képződmény) érintkezési helyére. Ennek során összesen 32 mintát gyűjtöttem. Ezeket a Miskolci Egyetem, Ásvány- és Kőzettani Intézet Tanszékének laboratóriumaiban először makro-, majd mikroszkópos megfigyeléseket végeztem, ami alapján kijelöltem, hogy mely mintákról fognak további műszeres vizsgálatok készülni. Az így kiválasztottak mindegyikéről röntgen-pordiffrakciós (XRD) elemzés történt, és a kapott eredmények alapján, szükség esetén, további pásztázó elektronmikroszkópos és energiadiszperzív spektroszkópos vizsgálat (EDS/SEM), illetve differenciál termál analízis (DTA) készült.



1. ábra: A vizsgált Bükk hegységi barlangok áttekintő térképe (Google Earth 2008. programmal készült, a szerző saját szerkesztése)

2. A vizsgált Bükk hegységi barlangok

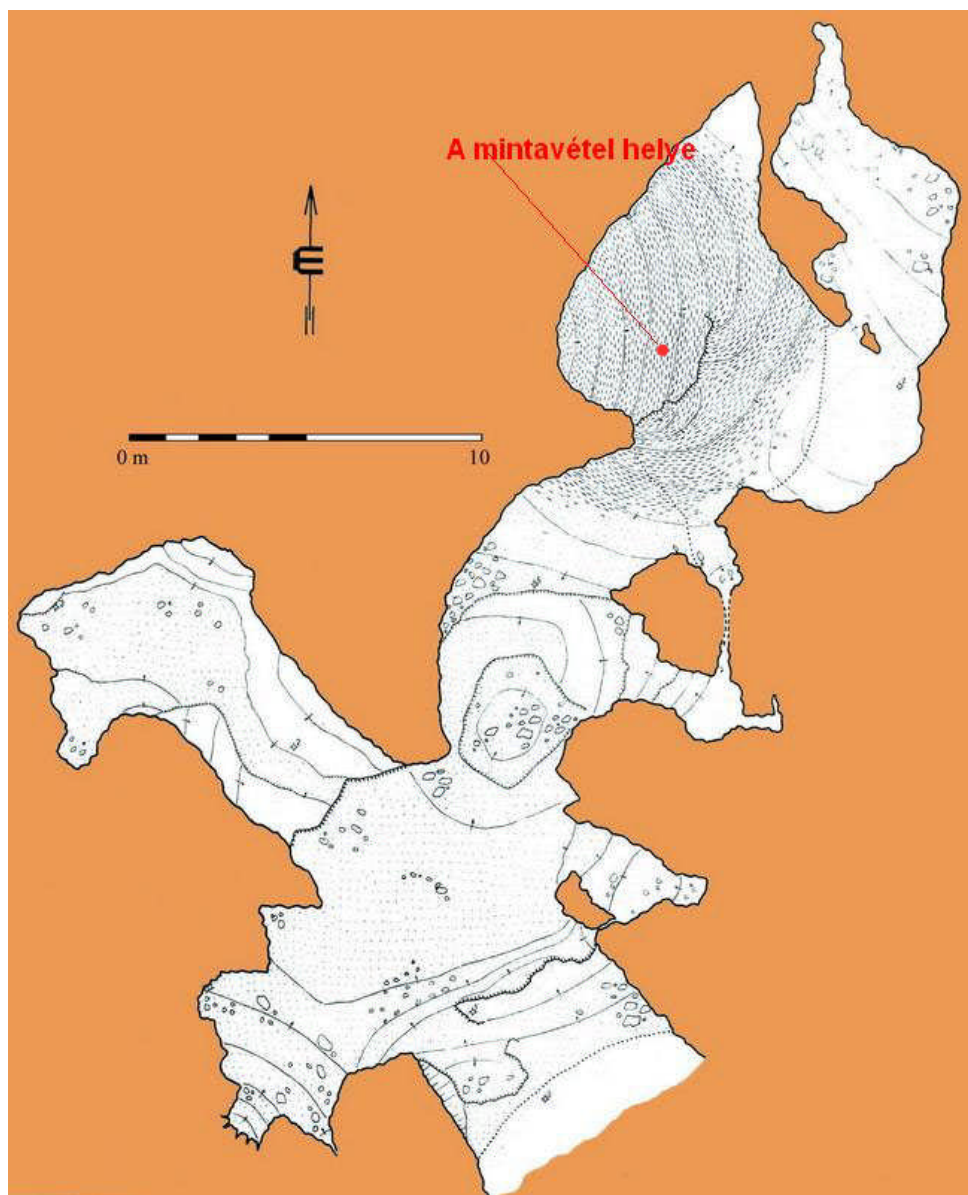
A Háromkúti-barlang

Kataszteri szám: 5362-26

A Háromkúti-barlang (2. *ábra*) a Bükk hegység Kis-fennsíkján nyílik 618 m tengerszint feletti magasságban, mely fokozottan védett terület. A barlang járatainak hossza 89 m, mélysége 4 m és magassága 14 m.

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. Ma megközelítéséhez és bejárásához egyaránt engedély szükséges.

A barlang anyakőzete felső-triász Kisfennsíki Mészke Formáció amely világosszürke, tömeges, vaskos megjelenésű. Az itt található cseppkőképződmények már elaggottak, töredezték. 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).



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

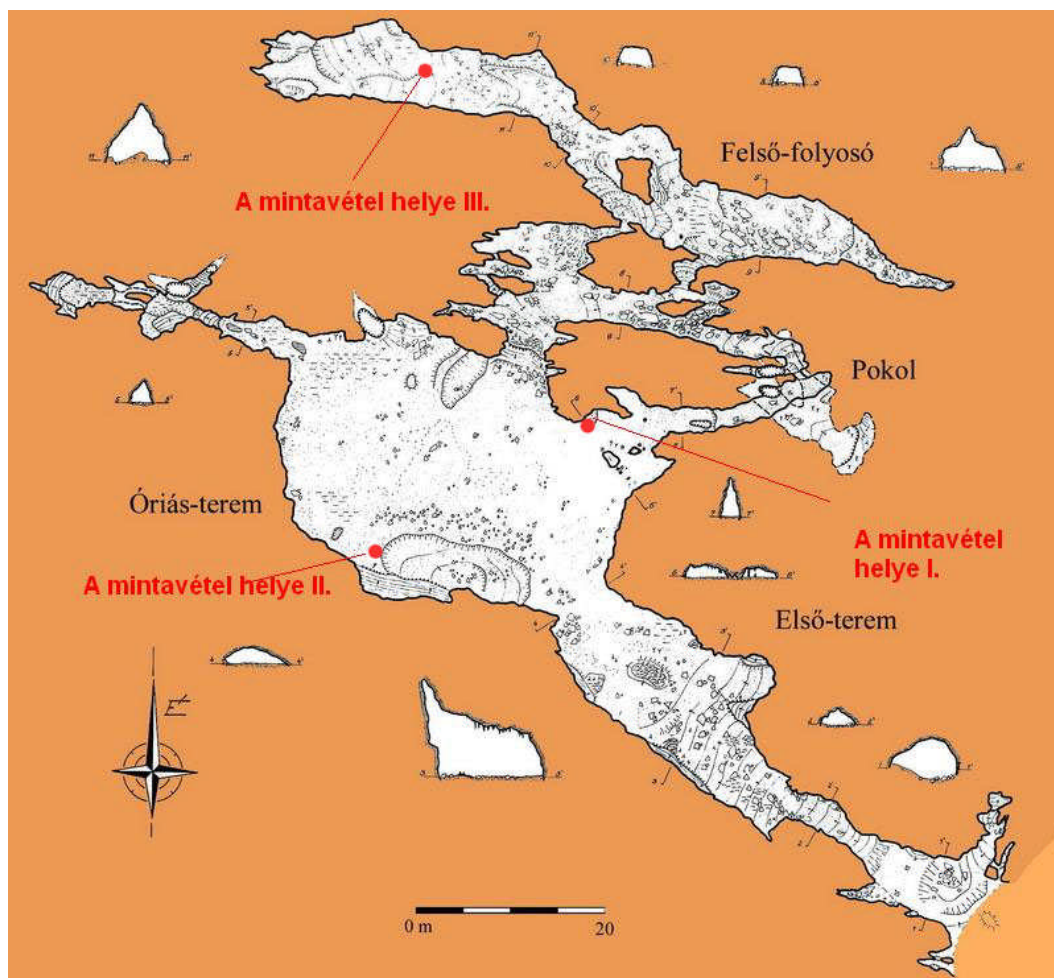
A Kő-lyuk

Kataszteri szám: 5363-4

A Kő-lyuk (3. ábra) a bükki Kis-fennsíkon, Parasznya határában, a Kőlyuk-Galya déli lejtőjén, 441 m tengerszint feletti magasságban nyílik. Ez az inaktív forrásbarlang szintén a Kisfennsíki Mészke Formációban képződött, összesen 484 m hosszan. Mélysége 19 m, magassága 11 m, bejárat részén lezárva. Formakincsére jellemzők a különböző cseppkőképződmények, illetve az úgynevezett „hegyitej”, mely a barlang Első-termének bal oldali falán nagy mennyiségben megtalálható (4. ábra). Az üreg régészeti kutatását Kadić Ottokár már 1913-ban megkezdte (Székely, 2002). A feltárás már hosszú ideje, jelenleg is szünetel, de még nem fejeződött be. A kitöltésből bronzkori leletek és medvecsontok kerültek elő. A barlangot 1951-ben helyezték régészeti védelem alá, majd 1982-ben fokozottan védetté nyilvánították, így kizárólag a Bükk Nemzeti Park Igazgatósága (BNPI) hozzájárulásával látogatható.



4. ábra: Az Első-teremben található „hegyitej” (Fotó: Sűrű, 2008)



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

Kecske-lyuk

Kataszteri szám: 5362-2

Ez az időszakosan működő forrásbarlang (5. ábra) a Kis-Fennsíki Forrás-völgyben nyílik, 253 m tengerszint feletti magasságban. Befogadó kőzete szintén a Kisfennsíki Mészke Formáció. Magassága 23 m, mélysége 0 m, hossza 458 m. Neve onnan ered, hogy korábban állatszálasként használták (Veres, 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 történelmi, földtani, hanem biológiai jelentősége miatt is. Bokor Elemér 1926-ban innen írta le a hegység bennszülött rovarfaját, a Gebhardt vakfutrinkát (*Duvalius Gebhardti*) (Székely, 2002). A barlang pókfaunája gazdag, illetve a ritka, hosszúsárnyú 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, 2005). Ennek oka az ember általi zavarások lehetnek, mivel a barlang bejárata könnyen megközelíthető, közelében turistaút halad, bejárata tágas és ezért lezárása nem megoldható (6. ábra).

Az ide látogató emberek a barlang cseppköveit letördelték, a bejárat csarnokában halmozódó guanót megbolygatták, egy részét elhordták. A Kecse-lyukban beljebb található még forrásmész-kő-gátakat, gömbfülkét, színlőket, meandereket és cseppkőlefolyásokat.



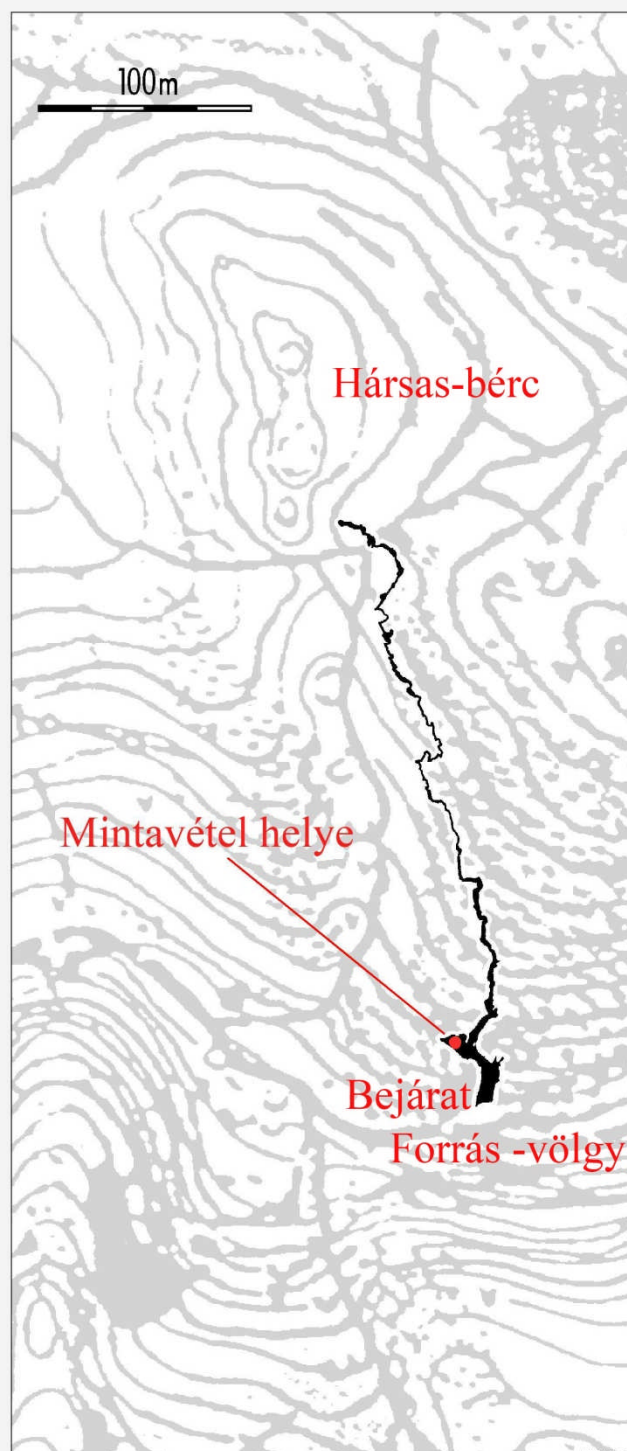
5. ábra: A Kecse-lyuk bejárata (Fotó: Országos Barlangnyilvántartás Archívuma)

Kecske-lyuk

(5363/2 - felszíni vetület)

Készült a KTM TVH BTI támogatásával

Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület - 1998.



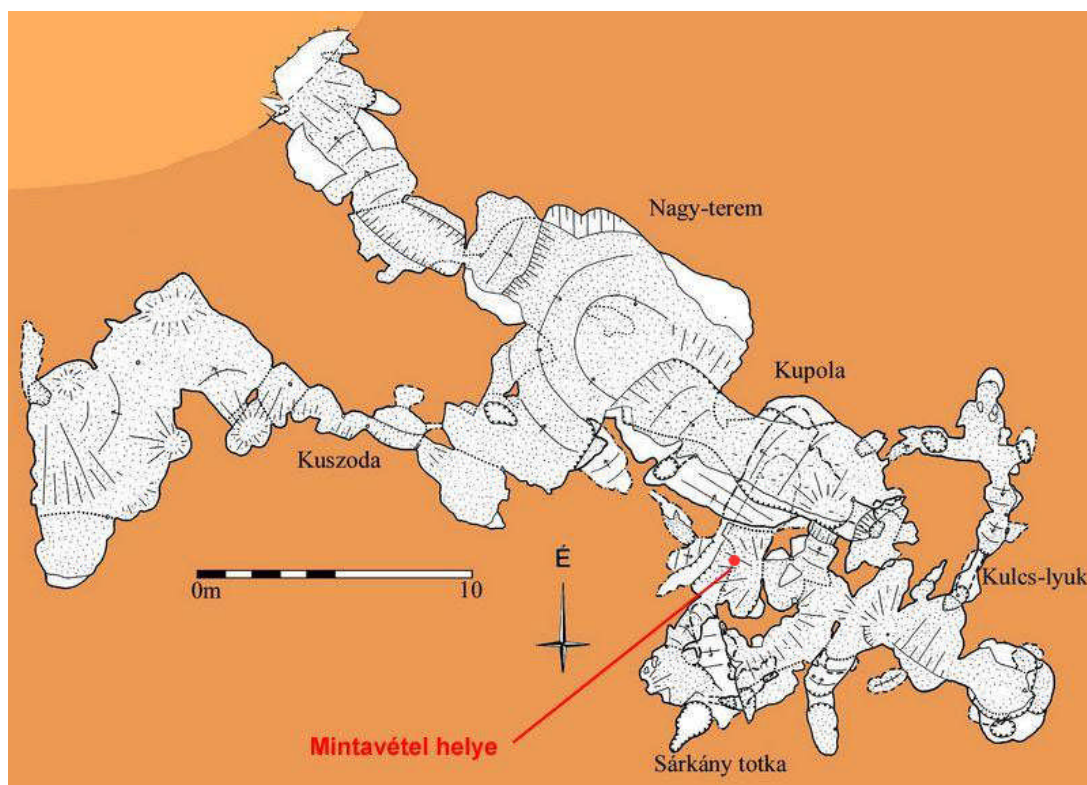
6. ábra: A Kecske-lyuk térképe és a mintavétel helye (MLBE Évkönyve 1998-ról)

Fecske-lyuk

Kataszteri szám: 5392-19

A barlang (7. ábra) a Délkeleti-Bükkben a miskolc-tapolcai Vár-hegy felhagyott kőfejtőjének K-i falán nyílik, a bányatalp fölött kb. 9 m-el, a tenger szintje felett 164 m-el. Mélysége 9 m, magassága 17 m, hossza 210 m. Anyaközete a középső-triászban képződött Bükkfennsíki Mészke Formáció. Az üreget 1984 óta ismerik, 1988 óta fokozottan védett. Minden évben október 15.-március 31. között denevérkorlátozás van érvényben, mert az állatok kedvelt téli szálláshelye.

A barlangot főként felszálló langyos-, és hévizek alakították ki (Kovács, 1999). Formakincsére jellemzők a 4-10 cm nagyságú, romboédeses kalcit kristályok, melyek főként a mennyezeten helyezkednek el. Sajnálatos módon az 1998-ban történt barlanglezárást megelőzően, illetve a többszöri zárfeltörés során, az ide látogatók megrongálták a kristályokat. Találhatunk itt színlóket, gömbfülkéket, gömbüstöket, és kevés szalma-cseppkövet, gyökér-sztalagmitot és függő-cseppkövet.



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

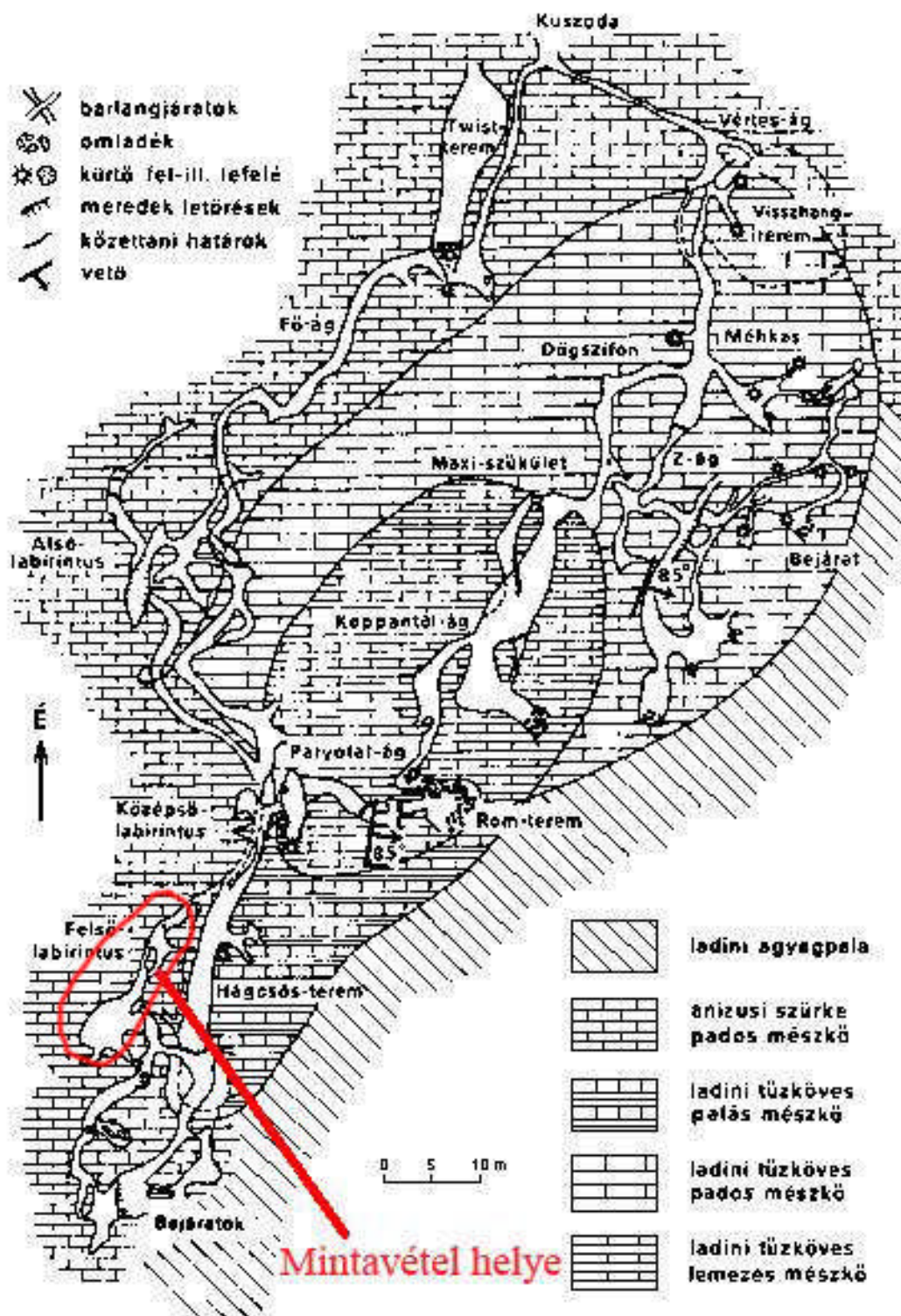
Létrási-vizes-barlang

Kataszteri szám: 5372-2

A barlangrendszer (8. *ábra*) I-es számú bejárata 558 m-en nyílik, illetve IV-es számú (mesterséges) bejárata a Bükk Nagy-fennsíkjának létrási részén a Jávorkút felé tartó műút közelében, 575 m tengerszint feletti magasságban. A IV-es bejáratot 1971-ben nyitották meg előzetes geofizikai vizsgálatok alapján (Lénárt L. 1999). Az üreg magassága 10 m, mélysége 57 m, a járatok hossza összesen kb. 3000 m mely, időszakosan aktív patak vizét vezeti el. Végpontjánál a továbbjutást egy szifon akadályozza, melyet egy kb. 30 m³ térfogatú tó tölti ki (Kovács, 2000).

A Létrási-vizes-barlang Magyarország egyik legjobban megkutatott barlangja. Mivel nagyszámú denevérkolónia 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, 2005).

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



8. ábra: A Létrácsi-vizes-barlang földtani térképe és a mintavétel helye (Lénárt L. 1976)

3. Vizsgálati módszerek

3.1 Röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD)

A szeparálást követően, a kiválasztott mintákat egyenként porítottam. Célom az 5 μm -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, $2\Theta=5-65^\circ$ szögtartományban, $0,04^\circ$ 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 használtam (2005-ös kiadás, 11-es verzió).

A minták röntgenvizsgálatra történt kiválasztása, mikroszkópos elemzést követően került sor. Ennek során kijelöltem az összesen 32 minta közül, hogy melyek tartalmaznak bizonyosan ásványfázisokat a szerves anyag mellett, és 19 mintáról, összesen 26 felvétel készült.

A legtöbb minta összetételében megjelent több-kevesebb mennyiségben valamilyen agyagásvány (illit, kaolinit, montmorillonit), illetve kalcit és kvarc. Ez érthető, hiszen a foszfátok Ca kationjai, minden esetben, a mészkő oldása révén szabadulnak fel és lépnek reakcióba a foszfort tartalmazó szerves anyaggal. Az agyagásványok jelenléte pedig, a barlangokba a víz által beszállított kőzetek, talajmaradványok 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 energiadiszipatív spektrometria párhuzamos alkalmazásával, félkvantitatív elemösszetétel-meghatározást végeztünk. Legtöbb esetben, a magas víztartalom miatt, kémiai képlet meghatározása nem volt lehetséges.

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 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 minta esetében ez nem sikerült egyértelműen, így azok elemzését DTA módszer segítségével tovább folytattuk.

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, az exoterm csúcsok a hőfejlődéssel járó folyamatokat. E módszer alkalmazásával olyan reakciókat figyelhetünk meg, melyek például komplex anionokhoz kötődő változások. Ezek ásványokra sajátos, eltérő hőmérsékleten játszódnak le, a kristályszerkezet befolyása alatt. Továbbá olyan szerkezet-átalakulási (polimorf átalakulási) reakciókat is észlelhetünk, amelyek a minta és az inert anyag között hőmérséklet különbséget okoznak.

A vizsgálatok MOM Derivatograph-C típusú készülékkel készültek. A mérleg durva kiegyensúlyozására, azonos tömegű korund került felhasználásra. A kemence 1000 °C-ig lett hevítve, 10 °C/perces hevítései sebességgel. A mérés normál levegő közegben történt. Az eredmények kiértékelése a MOM Winder programjával történt.

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

A vizsgálatok JEOL JXA 8600 Superprobe elektronsugaras mikroszondával történtek. A méréshez 15 kV gyorsítófeszültséget és 15 nA mintaáramot használtunk. Az elemzésre kiválasztott 11 mintából, összesen 42 szemcse lett preparálva szénkorongra, majd ezek kémiaiáját EDS-el elemeztük, illetve az alkotók morfológiáját SEM-al figyeltük meg. A minták felületi töltődését grafitfilmes gőzöléssel kerültük el.

Az elektronnyaláb becsapódó elektronjai által keltett karakterisztikus röntgensugárzást 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 μm 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 világosabb színűek.

4. Guanótelepek és foszfátok nemzetközi irodalma

4.1 Nemzetközi cikkek rövid összefoglalója

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

Murray és Dietrich 1954-ben foglalkozott a taranakit és a brushit kémiai, fizikai és optikai tulajdonságaival, illetve végzett XRD és DTA vizsgálatokat egy virginiai barlangból, a Pig Hole-ból, származó mintákon. Ezt követően 1975-ben, egy az Onino-Iwaya barlangban (Japán-Hiroshima), Sakae és Sudo azonosította a taranakit DTA, XRD, SEM módszer segítségével, illetve végezett 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 elegy sorhoz tartozik, illetve rámutattak az ásványok hasonló kémiai összetételére.

Fiore és 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 Kő-lyukból és készített hasonló elemzéseket.

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

Az általam készített *1. táblázat* szemlélteti, a fentebb említett szakirodalmakban szereplő barlangok ásványtársulásait. Mivel ezek a dolgozatok nem tárgyalják külön, hogy

egy- 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 szakirodalmakban tárgyalt barlangi ásványtársulások (a szerző saját szerkesztése)

	Pig Hole (Virginia)	Apulina-Olaszo,(7 barlang)	Polovragi (Románia)	Cioclovina (Románia)	Baobab és Uisib III-barlang (Namíbia)	Ausztria	Magurata és Bacha Kuo-balang (Bulgária)	Onino-Iwaya (Japán)
hidroxilapatit		x		x		x		x
Brushit	x	x		x		x		
Taranakit	x	x	x	x			x	x
Gipsz	x			x	x			
Ardealit		x		x	x	x	x	
Kvarc	x		x	x				
Kalcit	x	x						
Illit	x	x	x	x				
Kaolinit				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				

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 anionokat tartalmazó vegyületekből áll. Az anionokra a tetraédes 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 és 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: Mg, Fe, Al csak vízmolekulával képesek beépülni a kristályrácsba.

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

Taranakit $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_5(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Korábban, a Pig Hole-barlangról (Virginia) szóló tanulmányban (Murray és Dietrich, 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 másikban 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 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-lyukból 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 kaolinitból és illitből, a P és a K a guanóból épült be a taranakit szerkezetébe (Szakáll és Jánosi, 1993). Szakáll (1991) a hidroxilapatitot is azonosította a Kő-lyukban, illetve Sztrókey (1959) a brushitot és a monetitet az aggteleki Baradla-barlangban.

Az apuliai barlangokban talált mintát sárgás-fehér, agyagszerű, puha fészkekként jellemezték (Fiore, és Laviano, 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.

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

Az ugyancsak romániai Cioclovinában végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a taranakit szerkezete átmenetet képez a foszfátok és az agyagásványok között (Marineca és Dumitras, 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 találtak. 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 2-3 cm vastag réteggént jelenik meg az agyagos üledéken, kevés apatittal együtt (Sakae és Sudo, 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 és 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-barlang mikroklímája 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 és Forti (1997) azt állították, hogy a taranakit kristályosodásához állandó nedves környezet szükséges. Említettek olyan esetet 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 (a szerző saját szerkesztése)

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)	$K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2 \cdot 18H_2O$
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 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Az egyik legelterjedtebb foszfát barlangokban. Általában csontfehér, puha, porszerű lencséket vagy góccokat képez a guanóban. Szerkezete a gipszéhez hasonló, attól még műszeres vizsgálatokkal sem könnyű megkülönböztetni. Ásványtársulásában 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 és Forti, 1997).

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

Az olaszországi Apulia barlangjaiban a brushitot kémiaiilag nagyon tiszta előfordulásként jegyezték fel. A mintákban kevés Fe, Zn és S jelenléte volt kimutatható, de ezek értéke 100 ppm alatt maradt. Apuliában 7 barlang guanótelepeit vizsgálták, és egy kivétellel minden esetben azt állapították meg, hogy a brushit sokkal nagyobb mennyiségben volt jelen, mint a benne fészkeként elhelyezkedő hidroxilapatit. Az ásványunk kb. 20 cm vastag réteget alkot a guanóhalom és a mészkő között, de megjelenhet lencséket formálva a guanó belsejében is. 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 az ott reakcióba léptek a foszfor-tartalmú oldatokkal (Fiore és Laviano, 1991).

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

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

Hill és 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. Lehetséges, hogy ez a foszfátásvány a világon a legelterjedtebb a barlangokban, mert a guanó és az azt befogadó mészkő közvetlen kölcsönhatásaként keletkezik. Többféle színárnyalatban fordulhat elő: 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 nélkül képződött hidroxilapatit úgy, hogy az átalakulásnak indult mészkő foszforral volt „szennyezett” (Hill és Forti, 1997) .

Az apuliai barlangokból gyűjtött mintákról szóló tanulmány említi, hogy ezekben az esetekben a hidroxilapatit leggyakrabban 0,5-1,5 mm átmérőjű szemcsékként fordult elő a brushit-os rétegben, de a két foszfátásvány között genetikai kapcsolat nincs. 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 apuliai barlang közül, csak egyetlen esetben volt nagyobb mennyiségű a hidroxilapatit tömege, mint a brushité. A kémiai vizsgálatok alapján néhány elemhelyettesítés megállapítottak. 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. Ezeken kívül, minden mintában kimutattak minimális mennyiségű Sr-t (25-134 ppm), Cu-t (217-575 ppm), Mn-t (346-867 ppm) és Cl-t (35-54 ppm); (Fiore és Laviano, 1991).

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

Hill és 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 ausztriai barlangban barlangi medve csontján azonosították, szintén brushittal, illetve karbonát-hidroxilapatittal. Namíbiában gipsz és newberyit, Bulgáriában taranakit társulásában jegyezték fel. Kedveli a száraz, savas környezetet. A guanó bomlásának kezdeti szakaszára jellemző ásvány.

4.3 A vizsgált mintákban előforduló fontosabb szulfátok

Gipsz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Az általam vizsgált barlangokban legtöbbször jelenlévő szulfátásvány a gipsz. 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 kémiaailag rokon ásványa a brushitnak.

Rapidcreekit $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ez a kalcium karbonát-szulfát-hidrát egy ritka ásvány, melyet 1986-ban fedeztek fel. Megjelenése ágas-sugaras, színe többféle, de általában fehér. Szerkezete rombos. Mivel előfordulása ritka, ezért alig tudunk róla valamit. Én összesen egy, Cooper és 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 a denevérek lakhelyéül szolgáló barlangokban, hosszú időn át felhalmozódó ürülékből és csontból képződött. Az anyag magas nitrogén és foszforsav tartalmú. Külső környezetével (mészke, agyag) való érintkezése következtében benne vegyi folyamatok 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 helyekről mintát venni, például a guanó és a mészke, vagy az agyag érintkezési sávjából, közepéből és a felső rétegből (3. táblázat).

Minden mintát fénymikroszkóp alatt vizsgáltam, hogy kitudjam választani, melyek érdekesebbek további műszeres vizsgálatokra és melyek nem. Ezen kívül minden mintát sósavval megcseppentettem, hogy bebizonyosodjon nem "csupán" mészke. Amelyek pezsegtek, azokat nem vizsgáltam 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 ásványt tartalmaztak.

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

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

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

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

A *Háromkúti-barlangból* összesen 8 mintát vettem, a bejárat közelében 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, apró kerekded alakú foltok láthatók, melyek túl aprók ahhoz, hogy fénymikroszkóp alatt megállapíthassuk, hogy azok ásványos fázisok vagy szerves anyagok. Ezért EDS elemösszetétel-vizsgálatra elkülönítettem ezekből a kérdéses anyagokból, de sajnos a vizsgálat eredménye azt mutatta, hogy tisztán szerves anyagok.

Ezen kívül az A6 és A8-as minta 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 tartalmazzák 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* bejáratí termében nagyszámú denevérkolónia szokott tartózkodni. Az itt található denevér guanót feltehetően megbolygatták, ezért nagy mennyiségben tartalmaz agyagos törmeléket. A halom tetejéről, oldaláról, mészkővel érintkező sávjából és az agyagpadlóval való érintkezési részéből összesen 5 mintát vettem (9. ábra). 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 vajszerű, porszerű megjelenésű, csillámfényű részt és ebben elszórtan néhány apró kalcit szemcsét, melyeknél a kristálylapok láthatóak. A mintát, magas víztartalma miatt, 3 napig levegőn szárítottam.



9. ábra: Mintavétel a Kecske-lyukban (Fotó: Kovács, 2008)

A *Létrási-vizes-barlang* Felső-labirintus ágában sajnos nagyobb mennyiségű guanó nem tud felhalmozódni, mert ez a járat 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 (*10. ábra*).



10. ábra: A Létrási-vizes-barlang Kürtőjében található guanó-bekérgezés (Fotó: Kovács, 2008)

A 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 tüvel megkarcolva, annak karcolási pora fehér. Mikroszkóp alatt vizsgálva a C6-os mintát, két fázist tudtam elkülöníteni. Egy világosbarna, apró kvarc szemcséket tartalmazó részt, és tejkaramell 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 elválík 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 hé- és termálvizek kialakította *Fecske-lyukból* 4 mintát vettem, melyből egyet találtam érdemesnek műszeres vizsgálatra. A D4-es számúban 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* 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, vajszerű fészkeket alkot, a sötétbarna, nedves, morzsalékos, szerves anyagban. Legkevesebb 4 különböző fázist tudtam megfigyelni. Egy fehér, 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, rostos-szálás 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) (4. ábra) megjelenésű képződményből vett E2-es számút, és az E7-est, amely a hegyitej melletti mészkőfalból származó, a mészkőre ráfolyt, kristályos, sötétbarna kéregdarabot. Az E2 mintának magas víztartalma miatt túrószerű, képlékeny állaga volt, ezért 3 napig szárítottam. Ezt követően mikroszkóp alatt vizsgálva, nagyon apró, vajfehér, 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, tömeges, elszórt ásványnál látható. Ezek, egy borostyánszínű, zsírfényű, szintén tömeges megjelenésű fázison, és egy fekete, üvegfényű, kemény, tűvel karcolható bevonaton helyezkednek el, melynek karcolási 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 ásványszemcsékből álló hintéseket láttam. Az E6 sok szerves anyagot tartalmaz, benne előforduló világosbarna fészkekkel, és mikroszkóp alatt csillogó kristályokkal.

A magam gyűjtötte 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 XRD-vel vizsgáltunk. Mikro-, és makroszkóposan is a minták egyformának tűntek: lisztfinomságú, morzsalékos, fehér 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, 2-3 cm átmérőjű, kerekded, világosbarna fészkeket.

3. táblázat: A mintavétel helyei és a minták pozíciói (a szerző saját készítése)

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	mészko darab	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A6	I	mészkoval érintkező, a telep alsó része	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A7	N	mészkoval érintkező, a telep alsó része	bejáratot követő nagy terem
Háromkúti	A8	I	mészkoval 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	borsókön 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	mészko és agyag érintkezése	Sárkány-torka
Fecske-lyuk	D3	N	vékony kéreg mészkövön	Sárkány-torka
Fecske-lyuk	D4	I	mészko és agyag érintkezése	Sárkány-torka
Kő-lyuk	E1	N	friss guanó tetején lévő fehér, penészszerű formák	Óriás-terem I.
Kő-lyuk	E2	I	mészko 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	Óriás-terem II.

6. Eredmények

6.1 A röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálat (XRD) vizsgálat eredményei

Háromkúti-barlang

Az e barlangból származó minták közül 2 elemzése történt meg röntgen-diffraktométerrel, az A6 és A8-as számú. Ezek kiértékelését követően, az eredmények ellenőrzése érdekében, megismételtük a vizsgálatot. Ezen kívül, mindkét mintából az elkészült termikus analízist követően, a kemencéből kivett, előzőleg 1000 °C-ra hevített anyagból is készült XRD vizsgálatot. Ez azért volt indokolt, mert a gipszet és a brushitot jobban el tudjuk különíteni, ha víz nélküli módosulatait vizsgáljuk, mivel a hevítésre belőlük képződött whitlockit, illetve anhidrit közötti szerkezeti különbség jóval nagyobb.

A mintákban a következő ásványok találhatóak meg: kvarc, gipsz, taranakit, muszkovit, rapidcreekit, klinoklor, ortoklász, és brushit. Mindkét termikus elemzésen átesett minta diffraktogramján megjelenik az anortit, amely 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 és Laviano (1991) szerint a hidroxilapatitból kristályosodik, bár ők a következő kémiai tulajdonsággal jellemezték az ásványt: $2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Az A81000-es mintában 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 és 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.

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.

Az értékelések során a gipszet és a brushitot 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 mennyiséget előkészíteni, mert annak nagy része kitin és agyag volt, amelyeken apró csomócskákban helyezkedtek el a foszfátok. Ezért a felvétel nagyon "zajos" lett, ami miatt szükségszerű volt a vizsgálat megismérlése, de a második diffraktogram sem sikerült jobban az elsónél, és ez megnehezítette a kiértékelést. A barlangban található ásványok a következők: kvarc, kalcit, brushit, ardealit és rapidcreekit, bár az utóbbi ásvány csak a B3rep porításban jelent meg.

Az ardealit kártyája a *4. mellékletben* látható csúcsokhoz nem igazodik teljesen. Tehát a mintámmal, az eddigi felvételek alapján, nem teljesen egyező fázis, de a kiértékelés során az ardealit adatai állnak eredményemhez 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 lehet meghatározni.

Létrási-vizes-barlang

Mint már említettem, a barlang általam vizsgált szakaszában nagyobb guanó-felhalmozódás nem található, de lefolyási formaként, kéregként előfordul a mészkőfalakon. A vizsgált minták ásványtársulása a következő: kvarc, kalcit, hidroxilapatit, taranakit, és illit. A mellékletben csatolt diffraktogramokon (*5. melléklet*) jól látható, hogy a hidroxilapatit csúcsai minden esetben nagyon szélesek. Ez annak a következménye, hogy rosszul kristályosodott 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 XRD vizsgálattal foszfátásványt nem sikerült azonosítani. Az összetétele: kvarc, illit, muszkovit és montmorillonit. A minta kémiai elemzése során viszont kimutatható volt kevés mennyiségű foszfor.

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 pontos eredeti helye, 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 belőle megismételtem a vizsgálatot. Mindkét felvételen egyaránt megjelent a kvarc, kalcit, brushit, ardealit, rapidcreekit és hematit, míg a másodikon a gipsz, hidroxilapatit, kaolinit és illit is megtalálható (6. melléklet). Az M5 minta 1000 °C-ra hevített porításából készült röntgenfelvétel azt mutatja, hogy uralkodóan brushitból, illetve feltehetően ardealitból képződött whitlockit; mellette 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 (Dobos és Kristály, 2009).

A XRD eredmények összefoglaló táblázata és megjegyzések

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

4. táblázat: A XRD vizsgálat eredményét barlangonként összefoglaló táblázat(a szerző saját készítése)

Minták	Fázisok																			
	hidroxilapatit	brushit	ardealit	taranakit	spinell	gipsz	kvarc	kalcit	rapidcreekit	dolomit	ortoklász/mikroklín	klinoklór	hematit	muszkovit	illit	whitlockit	kaolinit	anhidrit	szmektit	albit
<i>Három-kúti-barlang</i>																				
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		
<i>Kecske-lyuk</i>																				
B3		xx	xx				x	x	x											
<i>Létrási-vizes-barlang</i>																				
C1	x						x	x						x						
C5	x						x	x						x						
C6							x			x	x		x							x
C8	xx			x			xx	xx												
<i>Fecske-lyuk</i>																				
D4							x						x	x					x	
<i>Kő-lyuk</i>																				
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														

Az A6, A8 és M5-ös minták mindegyikében megtalálható az ardealit és rapidcreekit egyaránt, ezért úgy gondolom, hogy érdemes részletesebben tanulmányozni őket. A két ásvány szerkezete és kémiája hasonló egymáshoz. Egy korábbi irodalomban szoros kapcsolatot tételeznek fel a rapidcreekit és a gipsz között, egy másikban pedig a gipsz, a brushit és az ardealit között. Ezek és a vizsgálati eredmények alapján feltételezem, hogy a rapidcreekit és az ardealit között is szoros szerkezeti kapcsolat állhat fenn. A XRD felvételek arra engednek következtetni, hogy a két ásvány között átmenetek vannak jelen, ugyanis a megjelenő csúcsok kapcsolódhatnak az egyik, illetve a másik ásványhoz is. Ennek szemléltetésére készítettem egy fésűs táblázatot (*1.melléklet*) a két ásvány $d(\text{Å})$ -értékei, illetve az ezekhez tartozó Miller-indexek alapján. A táblázat mindkét felének legelső oszlopában tüntettem fel az ásványok PDF adatbázisában található kártyáinak (kártyaszám: ardealit 00-041-0585; rapidcreekit 01-086-1399) értékeit, melyek alapján a vizsgált minták felvételeit kiértékeljük. Ezekhez hasonlítom négy minta, melyekben ezt a két ásványt azonosítottuk, diffraktogramján megjelenő csúcsokhoz tartozó értékeket.

6.2 A DTA vizsgálat eredménye

A 6. táblázatban ismertetem a termikus analízissel vizsgált mintákat, 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 hatást gyakorol az eredményekre az ásványok kristályosság foka, illetve a rácsookban az elemhelyettesítések is. A kiértékelés során Todor 1976-ban megjelent, *Thermal analysis of minerals* c. könyvét használtam fel.

Az A6-os minta első vizsgálatából származó eredmény alapján nem sikerült egyértelműen meghatározni a megjelenő ásványok sajátos reakcióit. Ezért készült egy második felvételt is (3. 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-ig 205 °C-nál minimummal. Ezt követően egy exoterm folyamatot figyelhetünk meg 325 °C- 380 °C között 340 °C-nél maximummal. Ez az irodalmi adatok alapján az anhidrit kristályosodási reakciója és a klinoklor átalakulásához kapcsolódó reakciók tartománya. Mivel a XRD 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 klinoklor 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°C-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 (Dobos és Kristály, 2009). A második endoterm reakció 510 °C-os minimummal a második vízvesztési reakció, amely után a hevített mintán végzett XRD vizsgálat szerint whitlockit képződött. Fiore és 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 (Dobos és Kristály, 2009).

Az M5-ös minta görbéi három hőleadással járó folyamatot mutatnak. 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 játszódik le (2.melléklet) (Dobos és Kristály, 2009.).

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 XRD vizsgálat eredményei alapján feltehetően a whitlockit az ardealit átalakulásából képződhetett.

Továbbá fontos kihangsúlyozni, hogy az apatit (feltételezhetően döntő részt hidroxil-apatit) uralta minták esetében a 120 °C-nál lejátszódó vízvesztés nem kristályvízre

vonatkozik. Ez a víz az XRD alapján rosszul kristályosodott apatit által adszorbeált víz, és fontos szerepet játszik a foszfátok képződésében. Korábban a taranakit képződését többek között „száraz” guanó telepekhez kötötték (Marincea és 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 (a szerző saját készítése)

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

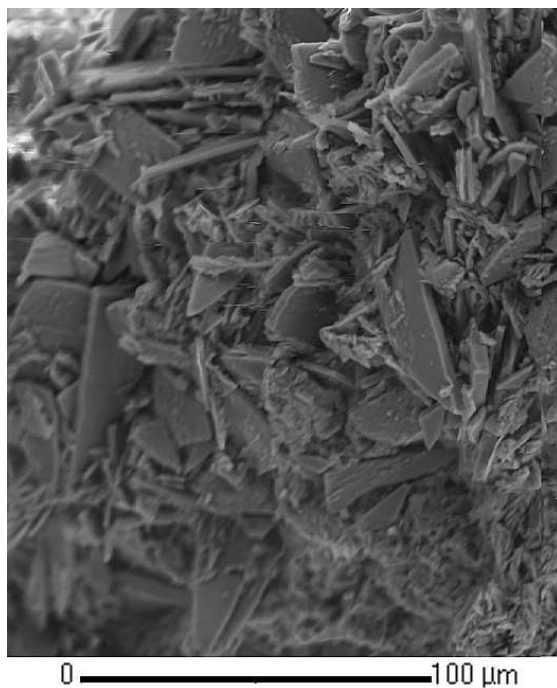
6.3 A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és az energiadiszipatív spektroszkópos (EDS) vizsgálat eredményei

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

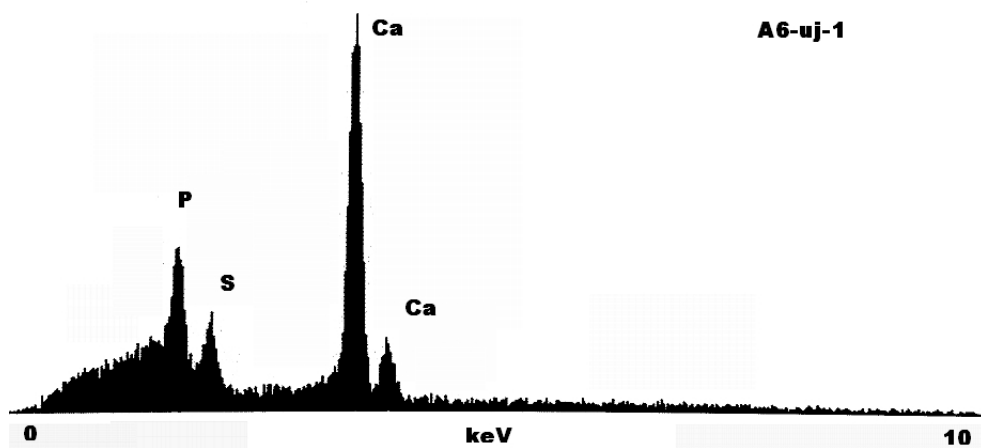
Háromkúti-barlang

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, mint már az XRD 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 összetételűek. A SEM felvételen háztetőszerű kristályok halmazát látni (12. ábra). Közülük az egyik szintén Ca-ot, illetve foszfort és ként tartalmaz 3:2 arányban (13. ábra). 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.

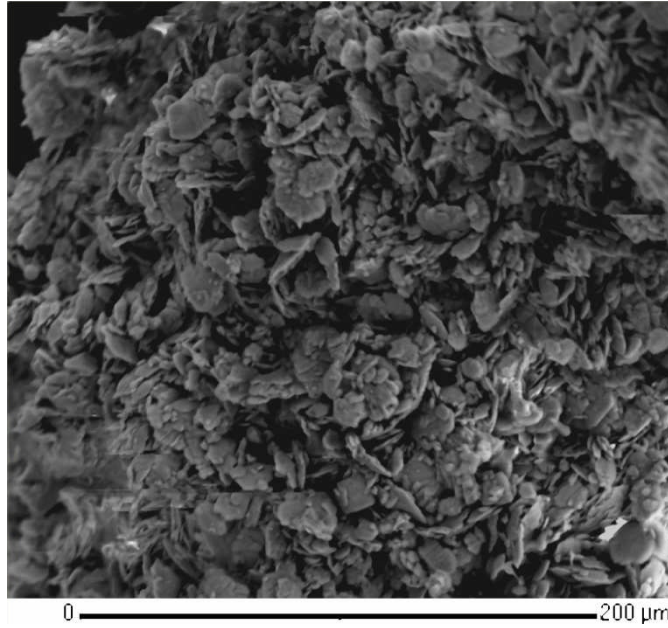
Az A8-as mintából 6 preparátum készült. Az egyik képen feltehetően az ardealit és a rapidcreekit közötti átmenetet láthatjuk (14. ábra), az ehhez tartozó EDS spektrumon pedig megfigyelhető a preparátum elemösszetétele: S, P, Ca, Mg, Al és Si (15. ábra). Egy taranakit gömböt sikerült tanulmányoznunk, egy K, Al, Si összetételű, feltehetően földpát szemcsével együtt.



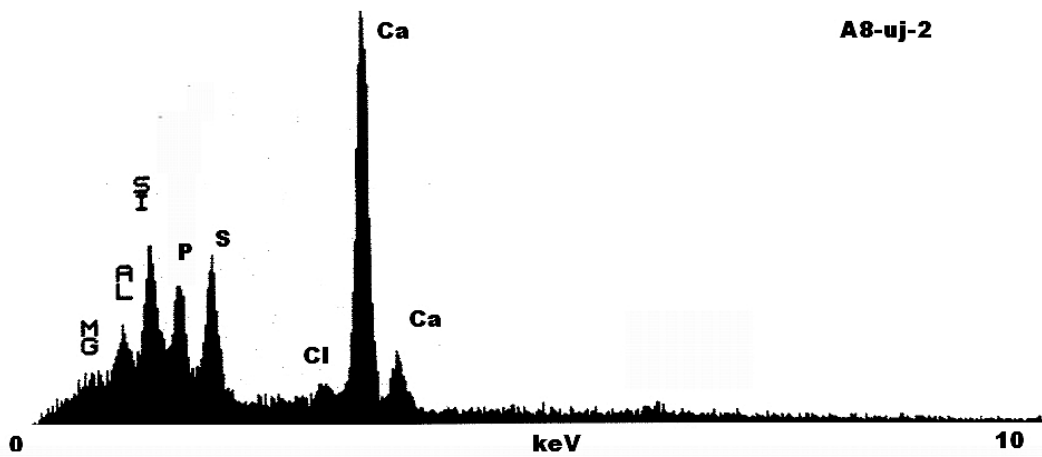
12. ábra: Az A6 minta egyik preparátumának háztetőszerű, brushit és ardealit átalakulási kristályainak halmaza (készítette: Kristály, 2008.)



13. ábra: Az 12. ábrához tartozó, A6 minta egyik preparátumának EDS spektruma (a szerző saját szerkesztése)



14. ábra: Az A8-as minta egyik preparátuma, melyen az ardealit–rapidcreekit elegyedés látható. A kémiai információ szerint agyagásványok is jelen vannak a halmazban (készítette: Kristály, 2008.)

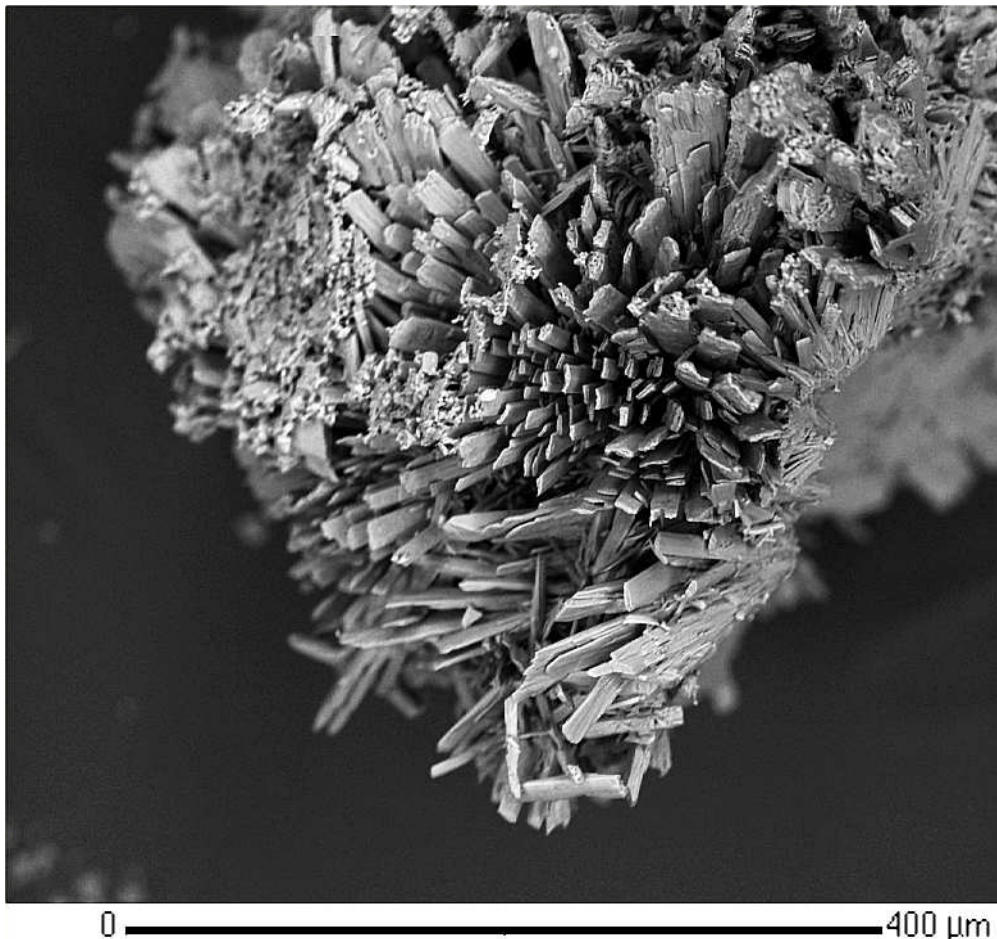


15. ábra: A 14. ábrához tartozó, A8 minta egyik preparátumának EDS spektruma (a szerző saját szerkesztése)

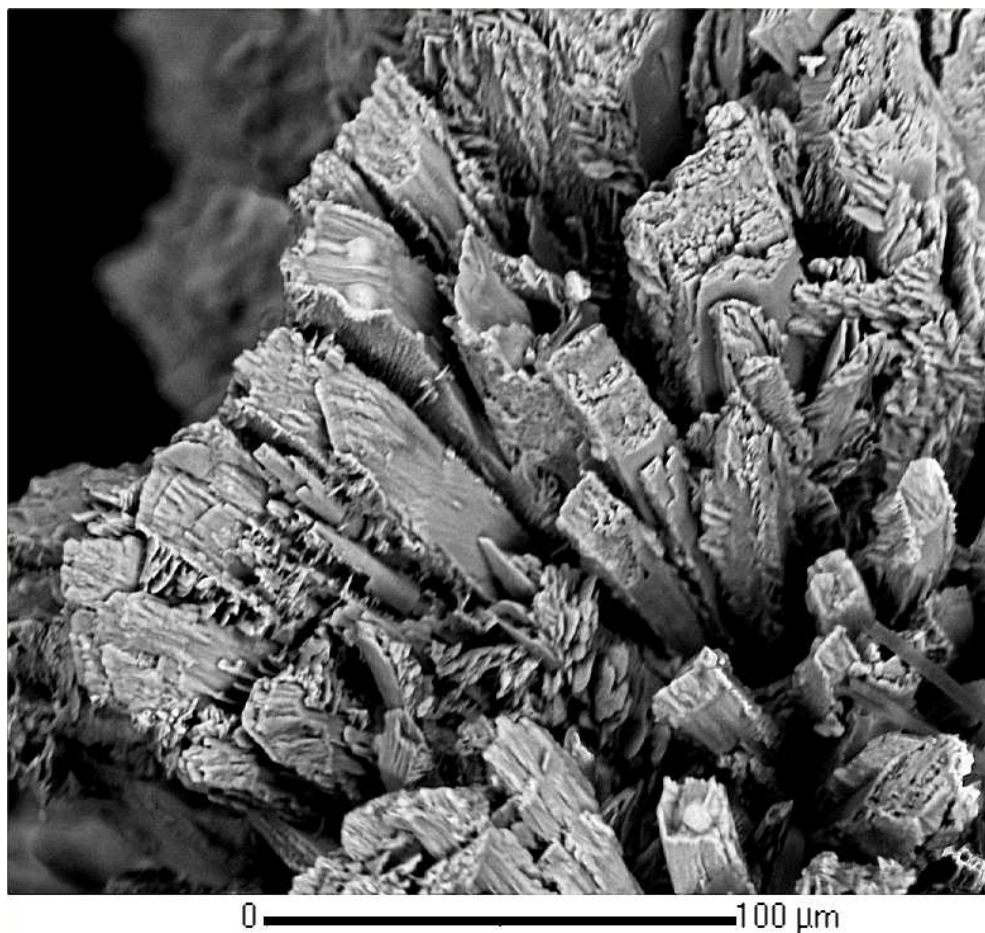
Kecske-lyuk

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-kristályosodott szemcse összetétele Ca és P, a masszaserű anyagé Ca, P és S, amiről, az XRD eredménnyel összevetve állítható, hogy brushit vagy ardealit.

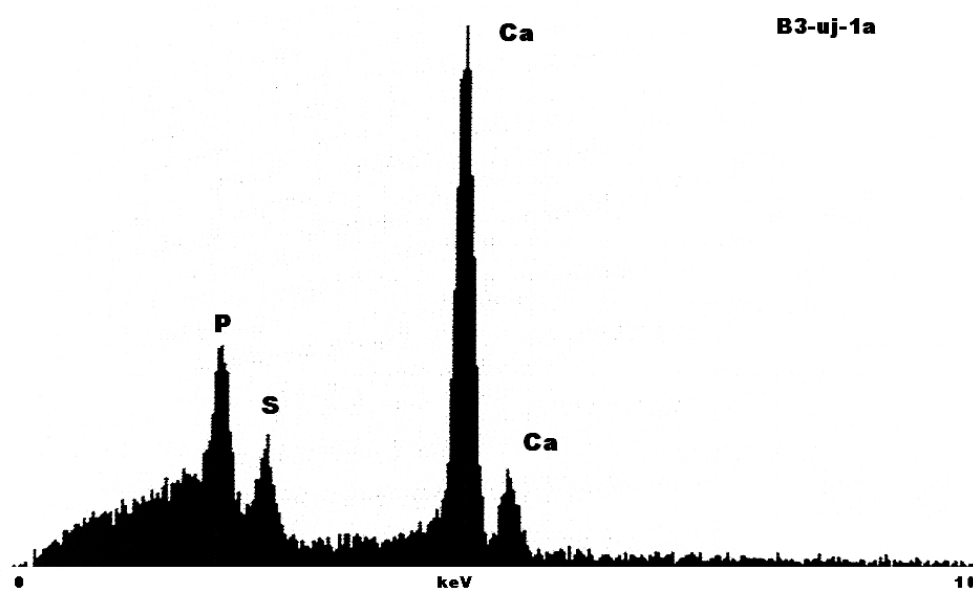
A második alkalommal végzett vizsgálat során, mindhárom preparátumban, ugyancsak Ca-t és P-t mértünk, az elsőben kismértékű S beépüléssel. A másodikban a Ca mellett, a P és a S aránya 3:2-höz volt, a harmadikban csak észlelhető a S jelenléte. A morfológia lécszerű kristályokat mutat. A 16. ábrán az ép brushit kristályokat láthatjuk, míg a 17. ábrán ezek felhasadnak. Mindez egy átalakulási folyamatot enged feltételezni a brushit és az ardealit között, bár a folyamat iránya nem ismert.



16. ábrán: A B3 mintából készült egyik preparátum ép brushit kristályai (készítette: Kristály, 2008.)



17. ábra: A B3 mintából készült egyik preparátum felhasadt, átalakulási folyamatot jelző kristályai, kicsiny, táblás ardealitokkal (készítette: Kristály, 2008.)



18. ábra: A 17. ábrához tartozó B3 minta egyik preparátumának EDS spektruma (a szerző saját szerkesztése)

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 lehetett 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-vizes-barlang

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 sikerült észlelni, 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 lehet megfigyelni, 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 uralkodnak. Mint már említettem, az innen származó minták a telepek néhányszor 10 cm-es mélységéből származnak, és a foszfátos fázisok a guanóban fészkeket, lencséket alkotva jelennek meg. A formák keletkezésének két magyarázata lehet. Vagy a guanó-halomba apró kalcit darabok mosódtak be, és azok lépnek reakcióba a P-tartalmú szerves anyaggal, vagy a beszivárgó, magas Ca-tartalmú vízzel érintkező szerves anyagban alakultak ki reakcióközpontok.

A Háromkúti-barlangi A6 és A8 minták és ezek hevített változatainak elemzésében látható, hogy hasonló ásványok jelennek meg: taranakit, rapidcreekit, ardealit, és az előbbiben brushit, az utóbbiban a gipsz. 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de rapidcreekitből $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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. Ezt, a könnyebb áttekinthetőség érdekében, az alábbi táblázatban szemléltetem (7. táblázat). A legszembeutóbb a β -szögek értékei, a c-paraméterek és kristályrendszerek közötti hasonlóság (Strunz és Nickel, 2001).

7. táblázat: Rácsállandók és kémiai képletek (a szerző saját készítése)

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	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaHPO_4	$\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A Létrási-vizes-barlangból 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. Amint már említettem, a pordiffrakciós felvételeken megjelenő hidroxilapatitnak a csúcsai határozottan kiszélesednek, ami arra utal, hogy az ásvány képződésének még kezdeti szakaszában jár, gyenge a kristályosság 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 XRD 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. Sikerült 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 konzulenseimnek, dr. Szakáll Sándornak, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék tanszékvezetőjének és dr. Hevesi Attilának, a Miskolci Egyetem Földrajz Intézetének egyetemi tanárának; 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, dr. Lénárt Lászlónak, Sűrű Péternek, File Ferencnek és Kovács Zsoltnak. Köszönet illeti továbbá Jéger Gábort, a Miskolci Egyetem Társadalomföldrajz Tanszékének doktorjelöltjét.

9. Irodalomjegyzék

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

Barati J. (2005): Denevérkolóniák vizsgálata a téli álom 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, 2008. október).

Cooper, M. A. és 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, 99-106.

Dick, S., Gossner, U., Weiss, A., Robl, C., Grossman, G., Ohms, G. és Zeiske, T. (1998): Taranakite- the mineral with the longest crystallographic axis, Locality: synthetic. *Inorganica chimica Acta*, 269, 47-37.

Dobos T. és Kristály F. (2009): Foszfátásványok vizsgálati eredményei a bükki Kőlyukból. *Karsztfelődés XIV. Szombathely*. 103-112.

Frazier, A. W. és Taylor, A. W. (1965): Characterization of taranakites and ammonium aluminium phosphates. *Soil Science Society of America*, J29, 545-547.

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

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. és 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, 2008. október).

Lénárt L. (1999): Létrási-vizes-barlang. A Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület Évkönyve 1999-ről. Szerk.: Kovács Attila. Kézirat. Miskolc. (elektronikus kézirat a Marcel Loubens Barlangkutató Egyesület honlapjáról, www.mlbe.hu, 2008 október).

Marincea, S. és Dumitraş, D.-G. (2003): The occurrence of taranakite in the „dry” Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania).- N. Jb. Miner. Mh. 2003 (3). Stuttgart. 127-144.

Marincea, S., Dumitras, D.-G., Diaconu, G. és Bilal, E. (1996): Mineralogical data on the bat guano deposit from Polovragi cave (Capatanii Mountains, Romania). Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series 5. Szeged. p. 71.

McConnell, D. (1976): Hypotetical phyllophosphate structure for taranakite. American Mineralogist, 61, 329-331.

Murray, J. W. és Dietrich, R. V. (1955): Brushite and taranakite from Pig Hole Cave, Giles County, Virginia. American Mineralogist, 41, 616-626.

Sakae, T. és Sudo, T. (1975): Taranakite from the Onino-Iwaya Limestone Cave at Hiroshima Prefecture, Japan: A new occurrence. American Mineralogist, 60, 331-334.

Sakae, T., Nagata, H. és 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, 520-527.

Strunz, H. és Nickel, E. H. (2001): Strunz Mineralogical Tables. Chemical –Structural Mineral Classification System. 9th edition. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 870. p.

Szakáll S. és 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. 29-33.

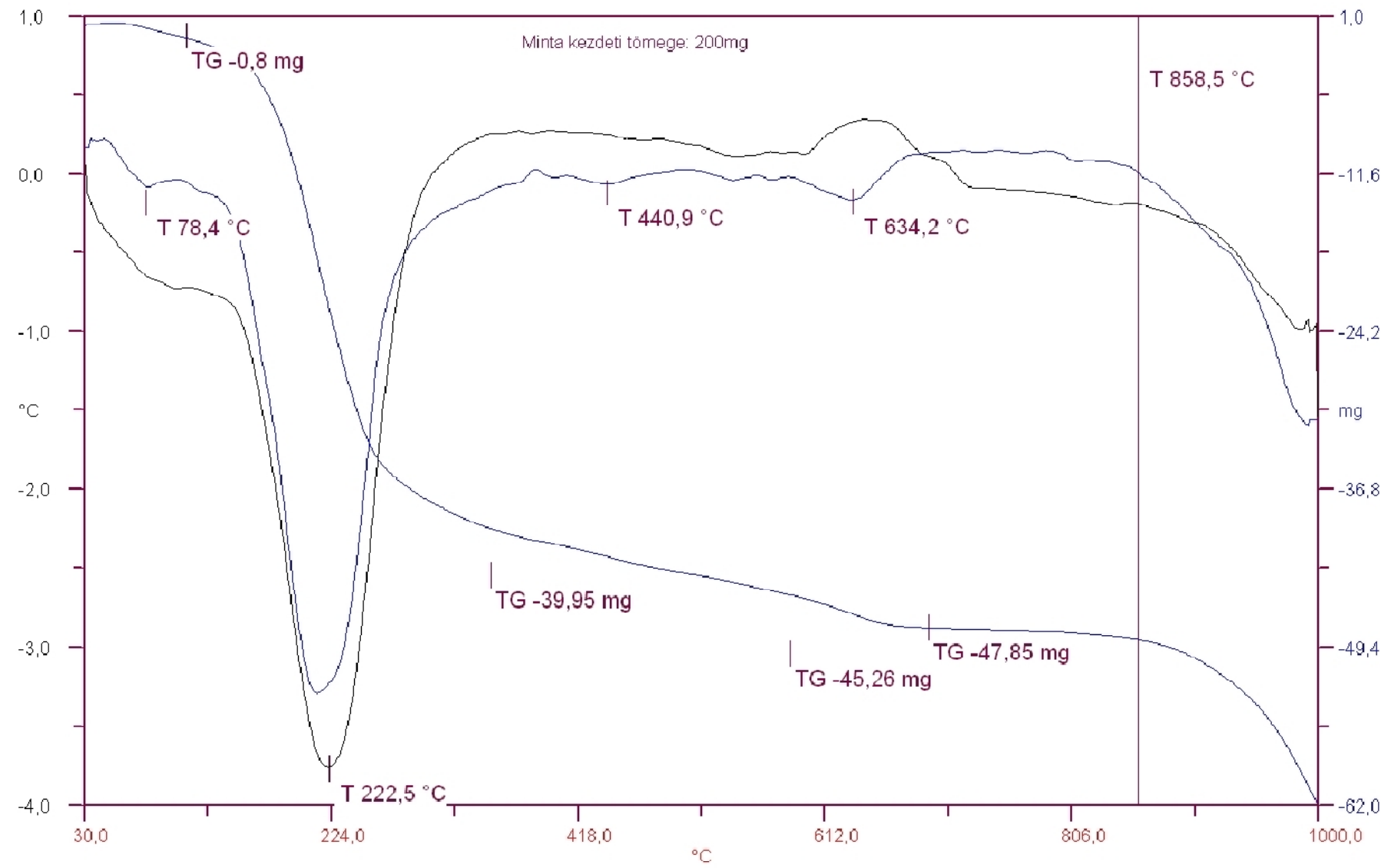
Székely K. (2002): Fokozottan védett barlangok. A Bükki Nemzeti Park. Hegyek, erdők, emberek. Szerk.: Baráz Csaba. Bükki Nemzeti Park Igazgatóság. Eger. 177-193.

Sztróky K. (1959): Mineralogical observations from Aggtelek Cave. Földtani Közlöny, 89, 280-285.

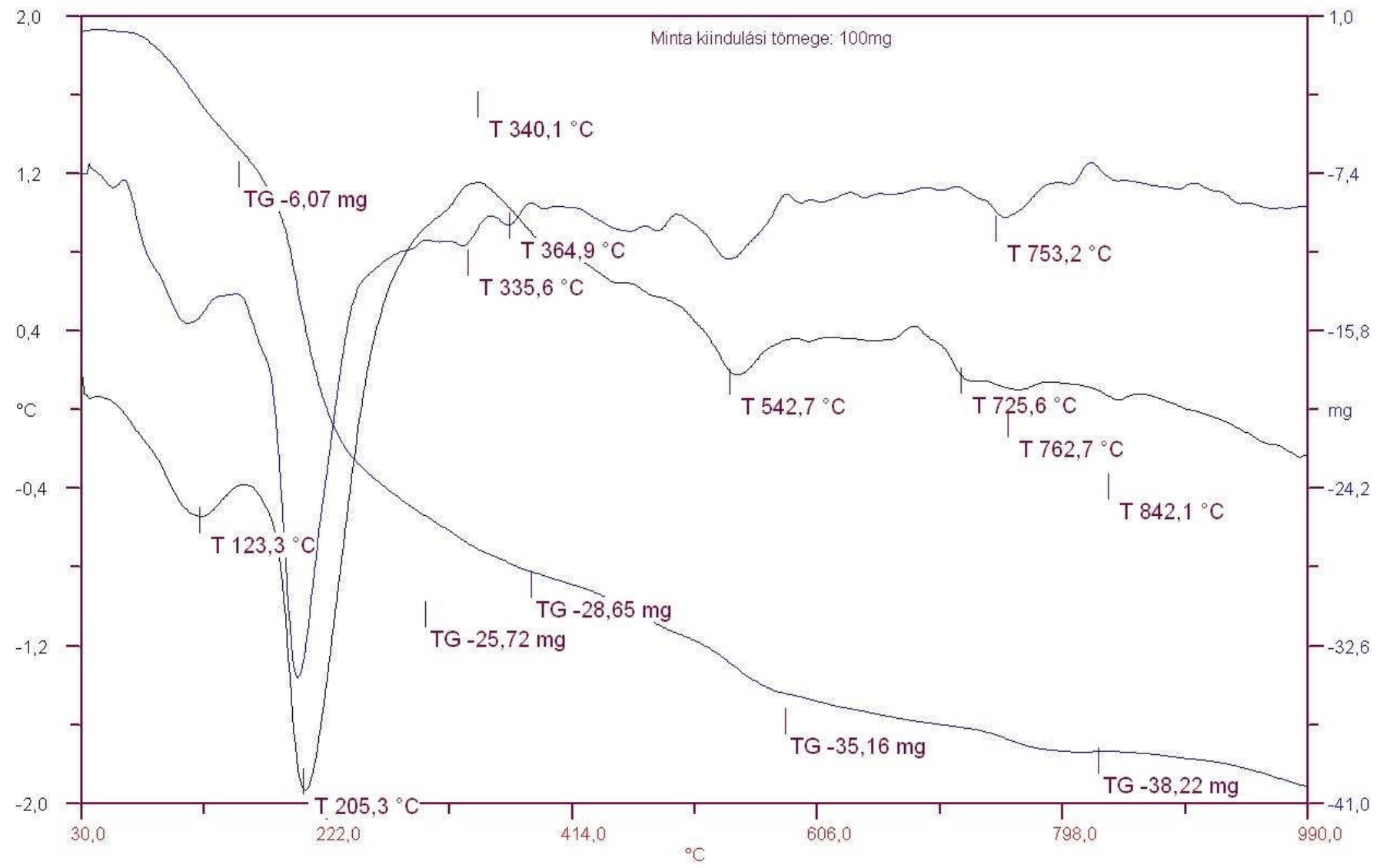
Todor, D. N. (1976): Thermal Analysis of minerals. Abacus Press. Turnbridge Wells, Kent.256. p.

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, 2008, október).

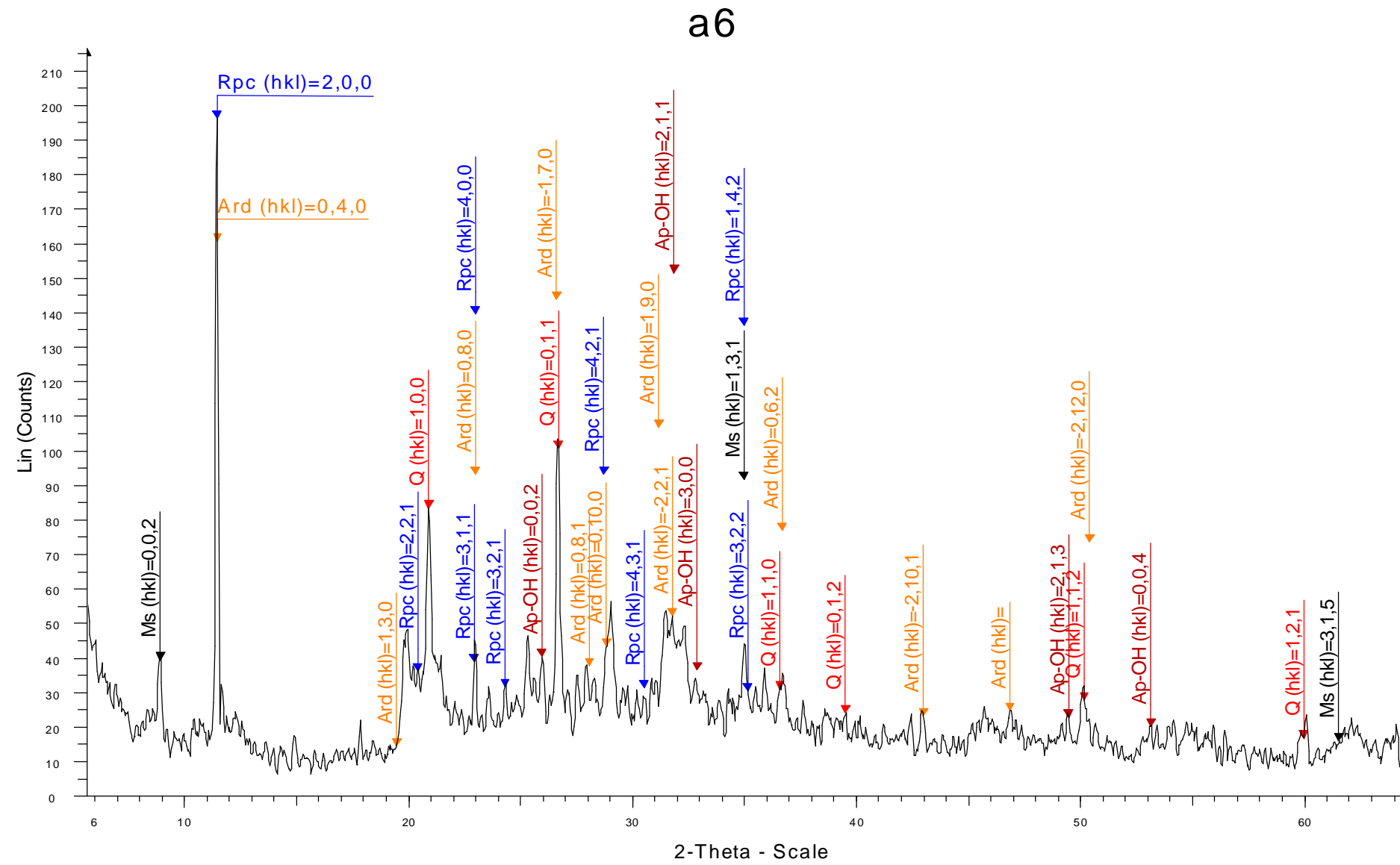
2. melléklet: Az M5-ös minta termikus elemzésének eredménye (a szerző saját szerkesztése)



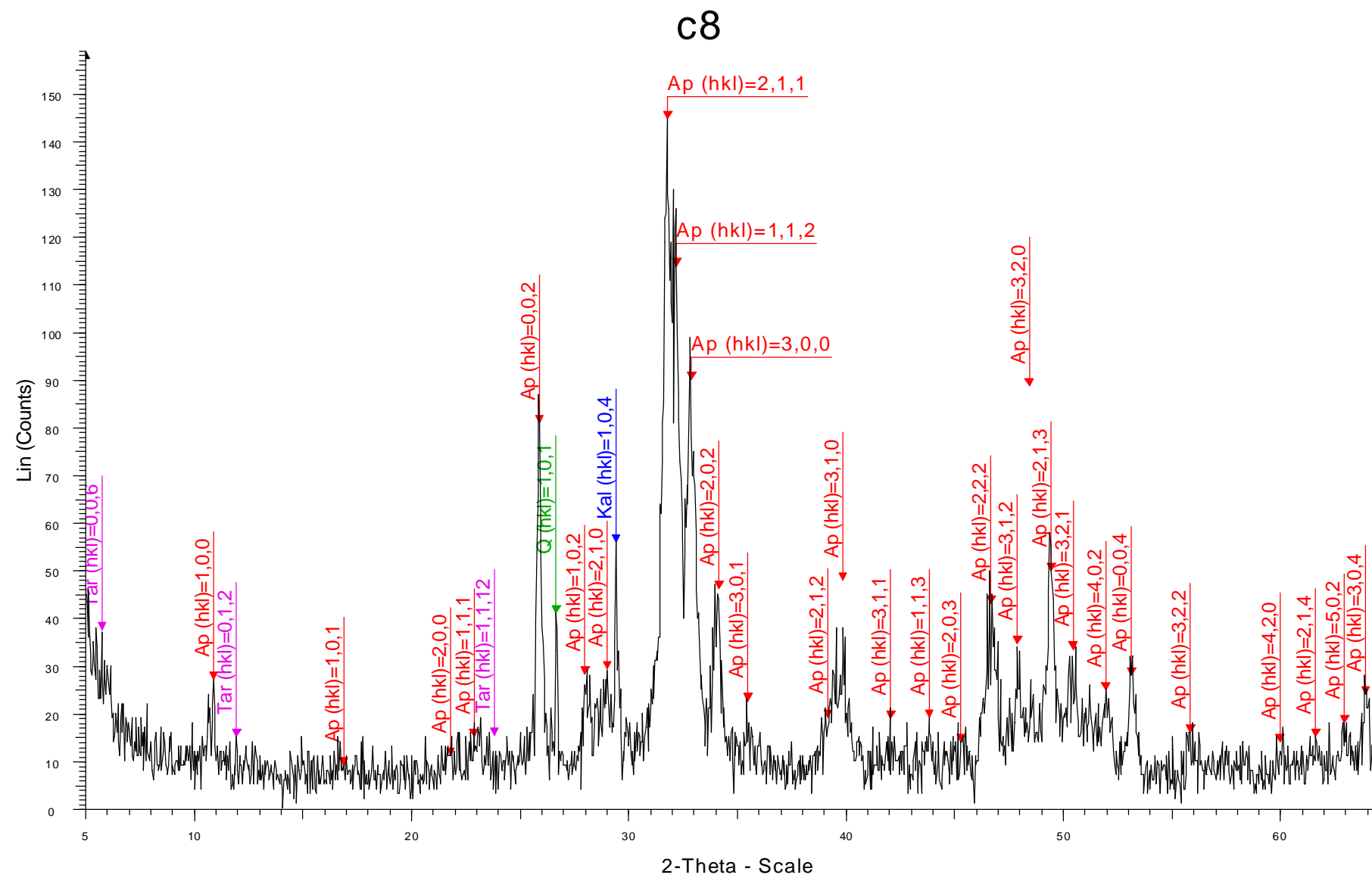
3. melléklet: Az A6-os minta termikus elemzésének eredménye (a szerző saját szerkesztése)



4. melléklet: Az A6-s minta XRD diffraktogramján megjelenő muszkovit (Ms), ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpc), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap-OH) csúcsai (a szerző saját szerkesztése)



5. melléklet: C8-s minta XRD diffraktogramján megjelenő taranakit (Tar), kvarc (Q) és hidroxilapatit (Ap) csúcsai (a szerző saját szerkesztése)



6. melléklet: Az ábrán felsorolt minták XRD diffraktogramjainak összehasonlítása és az ardealit (Ard), rapidcreekit (Rpc), kvarc (Q), gipsz (G), brushit (Bru) ásványok csúcsainak szemléltetése (a szerző saját szerkesztése)

