

FOSZFÁTÁSVÁNYOK VIZSGÁLATI EREDMÉNYEI A BÜKKI KŐ-LYUKBÓL

DOBOS TÍMEA¹ - KRISTÁLY FERENC²

¹Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudomány Kar dobos_t@yahoo.com

²Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar Ásvány- és Kőzettani
Intézeti Tanszék askkf@uni-miskolc.hu

Abstract: Our investigations aimed the identifications of mineral associations in the guano deposits from the Kőlyuk cave, Hungary. The following analytical methods were used: X-ray powder diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). We examined three bat guano deposits of this cave. The most common phosphates are: brushite as "montmilk", ardealite, apatite, gypsum and a rare sulfate-carbonate-(phosphate?) the rapidcreekite.

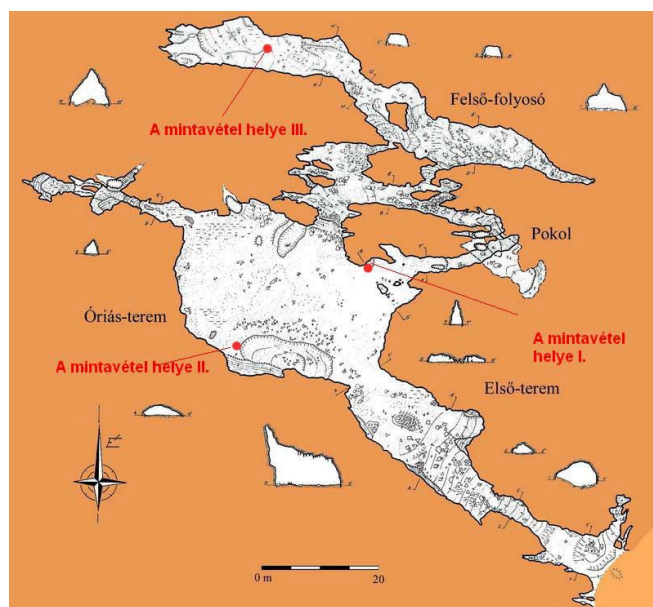
Bevezető

Vizsgálataink során a bükki Kő-lyukban található denevér guanótelepek ásványtársulásainak tanulmányozását tűztük ki célul, különös figyelmet fordítva a foszfátokra. Ezen ásványok vizsgálata elsősorban azért indokolt, mert hazai barlangokban ilyen jellegű kutatás kevés számban fordult elő. Illetve az eddigi irodalomban, általában hasonló ásványtársulással rendelkező telepekben lejátszódó folyamatokat, különböző szerzők, különböző módon értékelték. A minták legtöbbször a szerves anyag és az azt körülvevő, azzal érintkező agyagpadló, illetve mészkő kontaktusából származnak. Az ásvány-meghatározáshoz röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálatot (XRD), differenciál termikus analízist (DTA) és pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM) alkalmaztunk, az utóbbit energiadiszperzív spektrometriával (EDS) párhuzamosan.

A Kő-lyuk (*1. térkép*) a bükki Kis-fennsíkon, Parasznya község határában, a Kőlyuk-Galya déli lejtőjén, 441 m tengerszint feletti magasságban nyílik. Ez az inaktív forrásbarlang a Kisfennsíki Mészkő Formációban képződött, összesen 484 m hosszan. Mélysége 19, magassága 11 m, bejárati része lezárt. Formakincsére jellemzők a különböző cseppkőképződmények, illetve az úgynevezett „*hegyitej*”, mely a barlang Első-termének bal oldali falán nagy mennyiségben megtalálható (*1. kép*). Az üreg régészeti kutatását Kadić Ottokár már 1913-ban megkezdte. A feltárás jelenleg szünetel, de még nem fejeződött be. A kitöltésből bronzkori leletek és medvecsontok ke-

rültek elő. Az üreget 1951-ben helyezték régészeti védelem alá, majd 1982-ben fokozottan védetté nyilvánították, így kizárólag a BNPI (Bükki Nemzeti Park Igazgatósága) hozzájárulásával látogatható (SZÉKELY 2002).

Kő-lyuk barlangból származó mintákat SZAKÁLL & JÁNOSI (1993) már korábban is vizsgáltak. A fázisokat lisztszerű masszaként írták le a denevérguanó és az agyagréteg között, illetve breccsás agyag repedései mentén történt érszerű kiválásként. Az egyik általuk azonosított érdekes ásvány a taranakit. Az Al nagy része a kaolinitből és illitből, a P és a K pedig a guanóból épült be a taranakit $[K_3Al_5(HPO_4)_6(PO_4)_2(H_2O)_{18}]$ szerkezetébe. A hidroxilapatitot is kimutatták a Kő-lyukban.



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

1. map: Map of the Stone-hole and the samples positions.

Mintavétel és mintaelőkészítés

A barlang kiválasztása az alapján történt, hogy nagyszámú denevércolóniának nyújtott menedéket, ezáltal benne nagy mennyiségű denevérürülék hal-

mozódhatott fel. Guanótelep fogalmán azt a foszfátos üledéket értem, amely a denevérek lakhelyéül szolgáló barlangokban, hosszú időn át felhalmozódó ürületekből és csontból képződött. Az anyag magas nitrogén és foszforsav tartalommal rendelkezik. Külső környezetével (mészke, agyag) való érintkezése következtében benne kémiai reakciók játszódnak le, illetve recens ásványosodási folyamat zajlik. A minták beszerzéséhez a következő eszközöket használtuk: lezárható műanyag tasak, kézi ásó, geológuskalapács. Minden halom esetében igyekeztünk hasonló pozíciókból mintát venni, például a guanó és a mészke vagy az agyag kontaktusából, közepéből és a felső rétegből.

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

Mivel a legtöbb minta sok szerves anyagot tartalmazott, a műszeres vizsgálatok előtt igyekeztünk őket megtisztítani tú segítségével, mikroszkóp alatt. A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatához kiválasztott minták ásványos fázisait fénymikroszkóp alatt próbáltuk szétválasztani a kitintől. Ezután achátmoszársban kb. 1µm nagyságú szemcsékre porítottuk, és lezárható mintatartókba helyeztük őket. A termikus elemzéshez a mintákat a XRD vizsgálatához hasonlóan készítettük elő. Az EDS/SEM vizsgálatához többször is preparáltunk belőlük. A fénymikroszkóp alatt kiválasztott, kb. 1µm nagyságú, szemcséket egy kb. 5mm sugarú szénkorongra ragasztottuk.

A Kő-lyuk Óriás-termében két helyről együttesen 5, illetve Guanós-termében egy helyről összesen 2 tasak mintát vettünk. Az Óriás-terem bejárat felől jobb kézre eső guanókupacot I-es számú, bal kézre esőt II-es számúnak fogjuk nevezni. 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 mészkefalon végigfolyva halmozódik a guanó. Makroszkóposan látható volt, hogy az ásvány apró, vajszerű fészkeket alkot a sötétbarna színű, nedves, morzsalékos, szerves anyagban. Legkevesebb 4 különböző fázist tudtunk megfigyelni. Egy fehér színű, nem csillogó port a legfelső részen, egy földes megjelenésű világosbarna- és egy borostyánszínű fázist, illetve néhány apró kvarc szemcsét.

Az E4 számú mintának szintén magas volt a víztartalma. Külseje fekete színű, rostos-szálás szövetű, feketeszénhez hasonló, melynek belsejéből nyomás hatására víz távozott. Néhány napig levegőn szárítottuk. Ezt követően mikroszkopikusan megvizsgáltuk a friss törési felületét is. Ezen szabad szemmel 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 megvizsgáltuk. Az úgynevezett „*montmilk*” (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 tőrőszerű, képlékeny állaga volt, ezért 3 napig szárítottuk. Ezt követően mikroszkóp alatt vizsgálva, nagyon apró, vajfehér színű, csillámló ásványszemcséket, kevés szerves anyaggal keverve figyeltünk 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 karcos helyeken helyezkednek el, melynek karcos 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 hasonló, mint a „*hegyitej*” az E2-es minta esetében.

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

Az általunk begyűjtött mintákon kívül a miskolci Herman Ottó Múzeum is felajánlott néhányat elemzés céljából. Sajnos a mintavétel pontosabb helye, illetve azok pozíciója számunkra nem ismert. Ezek közül kiválasztottunk hármat, melyeket szintén XRD-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 találtunk néhány, 2-3cm átmérőjű, kerekded, világosbarna ásványcsomókat.



1. kép: A Kő-lyuk Első-termében található hófehér „hegyitej”. (Fotó: Sűrű P. 2008)

Picture 1: White mountmilk in the Stone-hole's First-chamber

Vizsgálati módszerek

A szeparálást követően 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 kiértékeléséhez a Bruker DiffracPlusTM szoftvercsomag EVA programját használtuk.

Azon minták esetében, ahol nem sikerült a fázisok tökéletes azonosítása, pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív spektrometria (EDS) párhuzamos alkalmazásával félkvantitatív elemösszetétel-meghatározást végeztünk. A legtöbb fázis magas víztartalma miatt 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. A vizsgálatok JEOL JXA 8600 Superprobe elektronsugaras mikroszondával történtek. A méréshez 15kV gyorsítófeszültséget és 15nA mintaáramot használtunk. A szénkorongra preparált minták kémiai összetételét EDS-el elemeztük, illetve az alkotók morfológiáját SEM segítségével figyeltük meg. A vizsgálatokhoz a minták felületét grafitfilmmel vontuk be, gőzölés útján, hogy a felületi töltődést elkerüljük.

DTA módszer alkalmazásával olyan reakciókat figyelhetünk meg, melyek például komplex anionokhoz kötődő változások, és ásványokra sajátosak, 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 történtek. A mérleg durva kiegyensúlyozására azonos tömegű korundot alkalmaztunk. A kemencét 1000°C-ig hevítettük, 10°C/perces hevítési sebességgel; a mérés statikus levegő közegben történt. Az eredmények kiértékelését a MOM Winder programjával végeztük.

Eredmények

Az általunk vett minták ásványtársulása, amit elsősorban XRD-vel állapítottunk meg a következő: apatit, taranakit, brushit, gipsz, kalcit, dolomit, muszkovit, illit, szmektit, klinoklor és kvarc. (*I. táblázat*)

I. táblázat
Table I.

Az XRD vizsgálat eredményeit összefoglaló táblázat
The mineralogical composition of the analysed samples

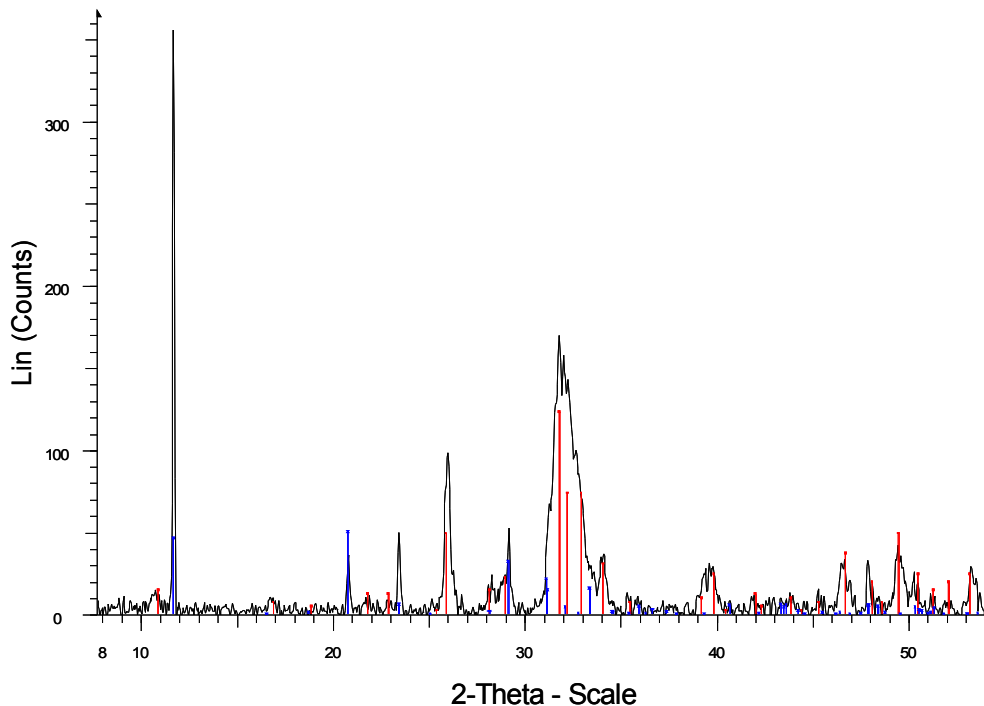
Fázisok	Mintaszám									
	M3	M4	M5	M5 1000	E2	E3	E4	E5	E6	E7
(hidroxil)apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$			x			x	x	x		x
brushit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			x		x					
ardealit $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			x							
taranakit $\text{K}_3\text{Al}_5(\text{HPO}_4)_6(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{18}$							x	x		x
gipsz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	x	x	x							x
kvarc SiO_2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
kalcit CaCO_3			x			x	x	x	x	
rapidcreekit $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$			x							
dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$						x				
hematit Fe_2O_3				x						
muszkovit $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$						x	x			
illit $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$			x	x				x	x	
whitlockit $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe}^{++})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$				x						
kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			x							
anhidrit CaSO_4				x						

1. ábra: Apatit és gipsz alkotta minta XRD felvétele, az apatit rossz kristályossági fokát szemlélteti
Fig. 1: XRD pattern of a sample with gypsum and apatite, showing the poor degree of crystallinity for apatite

A múzeumi minták összetétele kvarc, gipsz és goethit. Az M5-ös számút külön kiemelném, mert sok fázist tartalmazott, ezért belőle megismételtem az XRD vizsgálatot. Mindkét felvételen egyaránt megjelent a kvarc, kalcit, brushit, ardealit, rapidcreekit(?) és hematit, míg a másodikban a gipsz, (hidroxil?)apatit, kaolinit és illit is észlelhető. Az ardealit és rapidcreekit közötti pontos átmenetek, és kapcsolat megállapítása további vizsgálatokat igényel. Az M5 minta 1000°C-ra hevített maradékából 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.

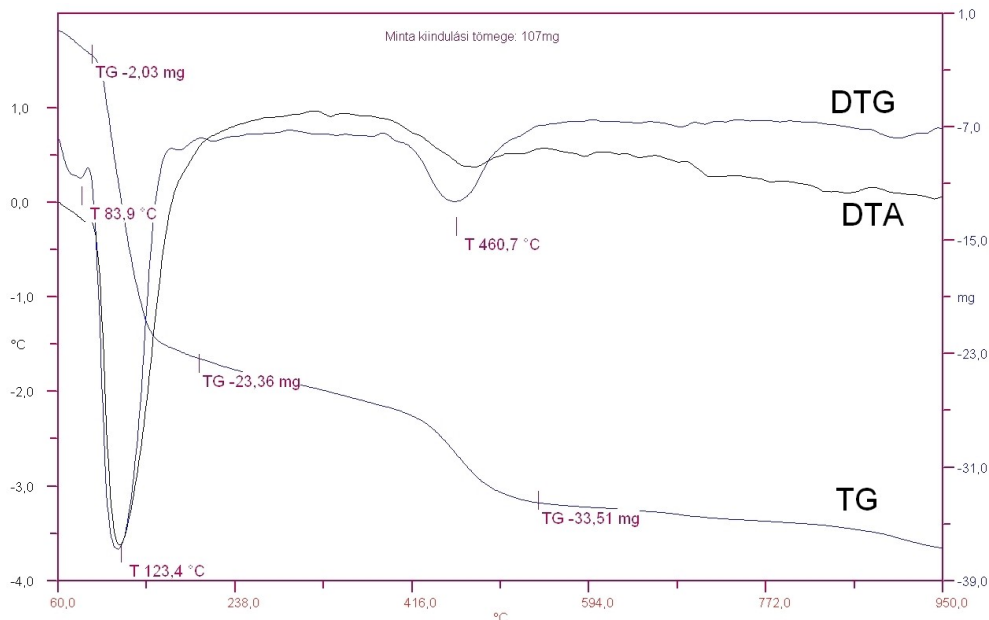
Az apatit csúcsai szélesek, ami itt is a rossz kristályossági fokra utal. Ennek következtében nehéz megállapítani a járulékos ásványokat, valamint nem lehet meghatározni, hogy klórapatit, karbonát-hidroxilapatit, fluorapatit, stb. van-e a mintában (1 ábra).

E7



Az E2-es minta (2. ábra) elemzése során olyan DTA görbét kaptunk, aminek nagy része a brushit reakcióit szemlélteti, bár a minta elenyésző mennyiségű kvarcot is tartalmaz. Ez azért fontos, mert az eddigi irodalmakban kevés ilyen vizsgálati eredményt találtunk erről az ásványról, így talán ezt a későbbiekben is fel lehet használni. Az első endoterm folyamat 86-123 °C között, 118 °C-os minimummal jelenik meg a görbén, ami a kapilláris víz távozását jelzi. A második folyamat, 124-247 °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 XRD 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.

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



2. ábra: Szinte teljes mértékben brushitból álló minta termikus görbéje

Fig. 2: Thermal curve of a sample including mostly brushite

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

EDS-re 5db szemcsét preparáltunk az M5-ös számú mintából, ezek mindegyikében uralkodó elem a Ca, P és S, ahol az utóbbi kettő aránya egymáshoz 1:1. Mellettük megjelenik még Al, Si, K és kevés Fe. Néhány szemcsében magas titán tartalmat mértünk, feltehetően rutilból. Az E3-as mintából az apatitot, kvarcot és 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.

Összefoglalás

A Kő-lyukból származó minták eredményei azt mutatják, hogy a mészkő felületén bekérgezősként jelenlévő guanó és a karbonát kölcsönhatásából minden esetben apatit képződik. A pordiffrakciós felvételeken megjelenő apatitnak a csúcsai határozottan kiszélesednek, ami arra utal, hogy az ásvány

képződésének még kezdeti szakaszában jár, gyenge a kristályossági foka. A vizsgálati eredményekben az apatit mellett megjelenik a taranakit is.

Az E7 minta a taranakit és hidroxilapatit mellett tartalmaz gipszet. Ez 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 említenünk, 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 kutatómunka során elkészített alapos vizsgálatok segítettek elérni az elsődlegesen kitűzött célt. Sikerült bemutatni és jellemezni a vizsgált barlangok guanótelepeiben képződő főbb foszfátásványokat és azok ásványtársulásait. A vizsgálatok alapján is megállapítható, hogy a foszfátok, foszfát-szulfátok, szulfát-karbonátok között szoros genetikai kapcsolat van. Először sikerült kimutatni a Kárpát-övezet barlangi képződményeiből a rapidcreeki-tet.

IRODALOM

FIORE, S.-LAVIANO. R. (1991) Brushite, hydroxylapatite, and taranakite from Apulian caves (southern Italy): New mineralogical data. –*Amer. Miner.* 76: p. 1722-1727.

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. p. 29-33.

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

Köszönetnyilvánítás

Ezúton köszönnénk meg Ferenczy Gergőnek, a Bükki Nemzeti Park barlangtani főfelügyelőjének, hogy mintavétel során segítette munkánkat, és Zajzon Norbertnek, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tan-

székének tanszéki mérnökét, hogy az EDS/SEM vizsgálatok elvégzésekor segítségünkre volt.