

Kalcium-foszfátok a szlovák Domica-barlangból

Kereskényi E.^{1*}, Kristály F.², Zajzon N.³, Szakáll S.⁴

¹Herman Ottó Múzeum, Ásványtár, kereskenyerika@yahoo.com

²Miskolci Egyetem, Ásványtani- Földtani Intézet, kristalyf@gmail.com

³Miskolci Egyetem, Ásványtani- Földtani Intézet, nzajzon@uni-miskolc.hu

⁴Miskolci Egyetem, Ásványtani Földtani Intézet, askszs@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A Domica-barlang ásványtani feldolgozását végeztük el. Elektronmikroszondás- és röntgenpordiffrakciós eljárások alkalmazásával egy ritka ásványfajt, a taranakitot sikerült azonosítanunk, más kalcium-foszfátásványok mellett. A taranakit képződése a barlangi üledék és a denevérguanó kontaktusához és azok kémiai reakciójával magyarázható.

1 Bevezetés

A Baradla-Domica-barlangrendszer domicai szakaszában a guanótelepek ásványtani feldolgozását tűztük ki célul, különös tekintettel a foszfátásványokra. Az irodalomkutatás során nyilvánvalóvá vált, hogy a nemzetközi szakirodalom bővelkedik a téma feldolgozásában, míg szlovák vagy magyar nyelvű irodalom csak elvétve akad. Megbecsülendő, hogy az a néhány témafeldolgozás precíz és alapos.

Az első tudományos cikk 1948-ból származik, mely a Domicából kollofánt (finomszemcsés, karbonáttartalmú apatit), brushitot és kalcitot ír le [1]. A domicai szakasz, Földanya öle két régészeti szondájából apatitot, az Ördög-lyuk közelében karbonáttartalmú hidroxilapatitot azonosítottak [2]. Ugyancsak a Földanya öle melletti régészeti szondázásból származó üledékből a ritka Si-tartalmú crandallit ásványfajt írták le. Ezekon kívül opált, agyagásványokat azonosítottak munkájukban. XRD, termikus és IR elemzésekkel a domicai szakaszból taranakit fajt írtak le [3].

A Baradla-Domica-barlangrendszer teljes hosszúsága 25 km, mely a szlovák-magyar határon húzódik keresztül. A Szlovák-karszt területén található a domicai szakasz, amely 5140 méter hosszúságú. A barlang ezen része triász Wettersteini Mészke Formációban képződött [4], [5].

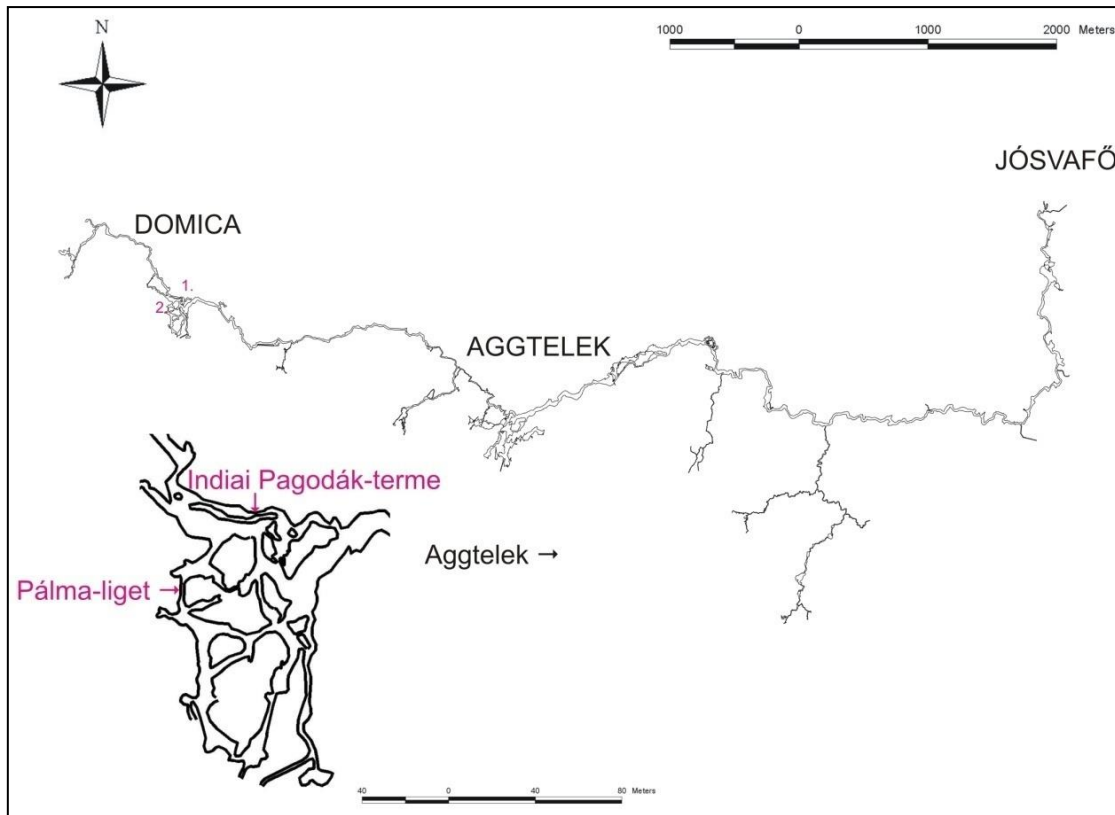
2 Mintavétel és előkészítés

Elsősorban olyan helyszíneket kerestünk fel a Domica-barlangban, ahol jelenleg vagy régebben huzamosabb ideig élt denevérkolónia és élettevékenységükhöz kapcsolódóan guanótelep halmozódott fel. Guanótelep denevérek ürülékéből és csontokból alakul ki, melyet magas foszfor- és nitrogéntartalom jellemez.

A mintázáshoz használt eszközök: kézi ásó, geológuskalapács, simítótasak, műanyag zsákok. Fontos jól záródó tasakokba helyezni a begyűjtött mintákat, mert egyes foszfátásványok száraz körülmények között, kinti levegőn víztartalmuk egy részét leadva, más fázisokká alakulhatnak át. Foszfátásvány kimutatására irányuló mintavételezés két helyszínen történt a Domicában, az Indiai Pagodák termében és a Pálma-liget elnevezésű helyeken (1. ábra). A Pálma-ligetnél degradált cseppkőről is vettünk mintákat, melyeket az agresszív foszforsav visszaoldott (2. ábra).

A mintavételezésnél gyűjtöttünk a felszínről, – ha elég vastag volt az üledék – a kőzet rétegből, illetve a kőzet és az üledék kontaktusáról (3. ábra). Összességében elmondható, hogy makroszkóposan nem túl változatos megjelenésűek a gyűjtött minták. Rendszerint földes, porszerű anyagok, aggregátumok, ritkán képeznek

kérgeket. A degradált cseppkőről vett mintánk nagyon nedves állagú, túrószerű, megnyomva víz távozik belőle. Színük jellegzetesen fehér, fehéres, halványsárga, sárga, barnás. Földes, porszerű megjelenésük a szeparálást megnehezítette, mert az ásványfázisok gyakran szorosan összenőve jelennek meg.



1. ábra. Domicai mintavételi pontok: Indiai Pagodák terme és Pálma-liget, [6] nyomán, módosítva

3 Vizsgálati módszerek

A mérések a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszékén készültek. Az ásványtani vizsgálatok elektronmikroszondával (EDS/SEM) és röntgen-pordiffrakciós szerkezetvizsgálattal (XRD) történtek (1. táblázat).

A mintákat fénymikroszkóp alatt 5 mm átmérőjű szénkorongra preparáltuk fel tő segítségével, majd grafittal vontuk be gőzölés útján, a felületi töltődés elkerülése céljából. JEOL JXA 8600 Superprobe elektronsugaras mikroszondával (SEM) kémiai elemzéseket végeztünk. A méréshez 15 kV gyorsítófeszültséget és 10 nA mintaáramot használtunk. Az EDS-elemzéssel kapott százalékos adatok tájékoztató jellegűek, mivel nem polírozott felületről készültek, másrészt nem tartalmazzák a mikroszondával nem kimutatható komponenseket, esetünkben vizet és a szén-gőzölés miatt a karbonáttartalmat. A vizsgálat valójában a mintában lévő kémiai elemek arányaira ad használható információt. Az elkészült félkvantitatív elemzés alapján válogattunk mintákat röntgen-pordiffrakciós mérésekre, amelyek Bruker D8 Advance röntgen diffraktométerrel történtek. Mérési paraméterek: $\text{CuK}\alpha$ sugárzás, 40 kV gyorsítófeszültség és 40 mA csőáram. A mért 2θ szögintervallum: 2-70°, lépésköz 0,007°, lépésenként a detektálási idő 24 másodperc. A felvételeket Match! szoftverrel és ICDD PDF-2 (2002) adatbázissal értékeltük ki.



2. ábra. Kb. 90 cm magas degradált cseppkő a Pálma-ligetből



3. ábra. Tipikus mintavételi szelvény a barlangi üledékből, szemléltetve a három mintavételi pozíciót

1. táblázat. Az elemösszetétel alapján foszfortartalmú minták összegzése lelőhely, a barlangban talált pozíció, megjelenés és az elvégzett vizsgálatok alapján (I-igen, N-nem)

Lelőhely	Minta- szám	XRD	EDS	Pozíció	Megjelenése
Pálma-liget	BD87	I	I	degradált cseppkőről	nedves állagú, túrószerű
Pálma-liget	BD88	N	I	degradált cseppkőről	vörös színű
Pálma-liget	BD90	N	I	degradált cseppkőről	szürkésbarna
Pálma-liget	BD92	I	I	degradált cseppkőről	barna csomók
Pálma-liget	BD93	I	I	guanó felső harmada	fehér szappanszerű
Pálma-liget	BD94	N	I	guanó teteje	fehér por
Pálma-liget	BD95	N	I	guanó felső harmada	fehér szappanszerű
Pálma-liget	BD96	I	I	degradált cseppkőről	fehér, nedves állagú
Pálma-liget	BD97	N	I	degradált cseppkőről	fehér kristályosabb megjelenésű
Pálma-liget	BD98	I	I	guanó teteje	sárga kristályok
Pálma-liget	BD99	N	I	guanó teteje	fehér kristályok
Pálma-liget	BD100	I	I	guanó teteje	fehér, kenhető állagú
Pálma-liget	BD101	N	I	guanó teteje	fehér, kenhető állagú
Pálma-liget	BD103	N	I	guanó felső harmada	vörös színű
Pálma-liget	BD104	N	I	guanó teteje	fehér por
Pálma-liget	BD105	N	I	guanó felső harmada	sárgásbarna por
Pálma-liget	BD106	N	I	guanó felső harmada	fehér cukorszerű kristályok
Pálma-liget	BD107	N	I	guanó felső harmada	sárgásfehér
Pálma-liget	BD108	N	I	guanó felső harmada	fehér szappanszerű
Pálma-liget	BD109	N	I	guanó teteje	sárgásfehér kristályok
Pálma-liget	BD110	N	I	guanó köztes	sárgás kenhető
Pálma-liget	BD111	N	I	guanó köztes	fehér, kenhető állagú
Pálma-liget	BD112	N	I	guanó köztes	fehér kristályok
Pálma-liget	BD113	N	I	guanó köztes	fehér kristályok
Pálma-liget	BD114	N	I	guanó köztes	sárga kenhető

Lelőhely	Minta-szám	XRD	EDS	Pozíció	Megjelenése
Pálma-liget	BD115	N	I	guanó teteje	fehér bevonat
Pálma-liget	BD119	N	I	guanó teteje	fehéres cukorszerű
Pálma-liget	BD120	N	I	guanó köztes	sárga
Indiai Pagodák-terme	BD173	N	I	guanó felső harmada	fehér por

4 Eredmények

4.1 Elektronmikroszondás vizsgálatok

29 db terepi mintát gyűjtöttünk a Domica-barlangból, különböző pozíciókból. Olyan felületeket és üledékrétegeket választottunk, ahonnan jó eséllyel várhattuk, hogy a guanó interakcióba lép a barlang természetes kitöltő közegével, üledékével vagy alapkőzetével (1. táblázat). Mindegyik mintáról egy tájékoztató elektron-mikroszondás elemzést végeztünk a módszereknél leírt módon. Röntgendiffrakciós vizsgálatoknak csak azt a hat mintát vetettük alá, amelyekből a szondás elemzések foszfáttartalmat mutattak (2. táblázat).

Összegezve az SEM-felvételeket, a foszfátásványok morfológiája alig felismerhető, mivel az egyes kristallitok mérete nagyon kicsi, a mikrométeres mérettartományba esnek, főleg keverékként, szorosan összenőve jelennek meg és a fázisokat nehezen vagy nem lehet elkülöníteni egymástól.

4.2 Röntgendiffrakciós elemzések a barlangi mintákról

A domicai szakasz Pálma-liget elnevezésű helyén a foszforsav által degradált cseppkövekről származó minták fehér színűek és nedves állagúak. A BD87 jelű mintában az XRD alapján brushit és taranakit fázisokat azonosítottunk (4. ábra).

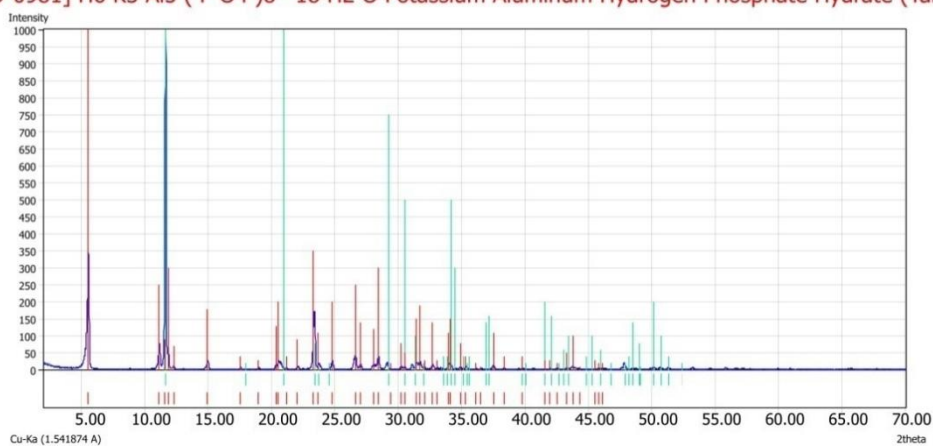
A BD96-os, mely szintén ugyanerről a cseppkőről származik, alátámasztva a több fázis együttes jelenlétét és heterogenitását, taranakit és gipsz (5. ábra) ásványokat tartalmaz.

A BD92 jelű minta barna csomókként jelent meg ugyanezen a degradált cseppkövön, a röntgendiffrakciós elemzések hidroxilapatit és brushit jelenlétét igazolták (6. ábra).

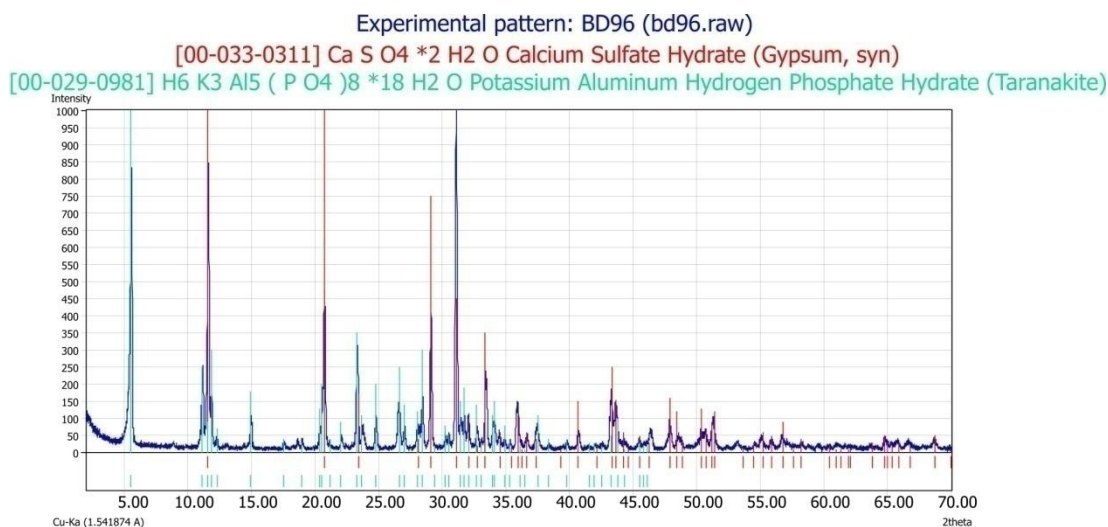
2. táblázat. A domicai szakaszból gyűjtött minták kémiai összetétele tömegszázalékban

Minta-szám	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	BaO	SO ₃
BD87	1,90	27,89	0,00	1,55	0,00	0,00	0,37	60,02	8,27	0,00	0,00
BD92	1,34	24,98	0,00	2,31	0,00	0,37	0,55	60,91	9,11	0,00	0,43
BD93	8,34	22,72	0,00	2,13	0,00	0,00	0,61	58,32	7,89	0,00	0,00
BD96	0,91	0,26	0,00	0,16	0,00	0,00	39,80	3,16	0,00	0,00	54,96
BD98	1,66	0,98	0,00	0,31	0,00	0,00	42,84	50,18	0,34	0,00	3,70
BD100	2,45	1,07	0,00	0,33	0,00	0,00	39,45	28,65	0,12	0,00	27,93

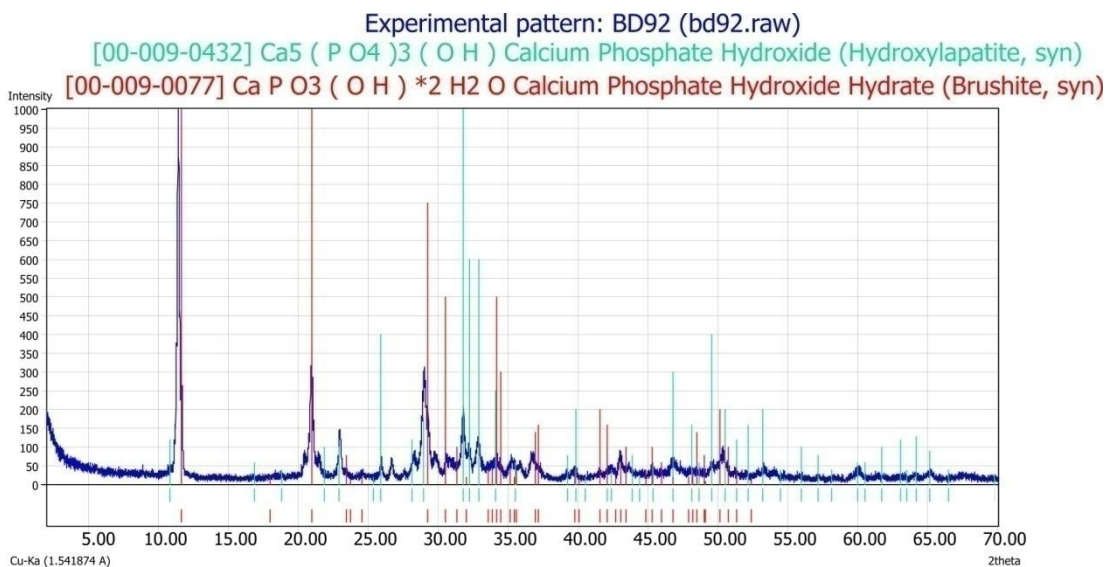
Experimental pattern: BD87 (bd87.raw)
 [00-009-0077] Ca P O₃ (O H) *2 H₂ O Calcium Phosphate Hydroxide Hydrate (Brushite, syn)
 [00-029-0981] H₆ K₃ Al₅ (P O₄)₈ *18 H₂ O Potassium Aluminum Hydrogen Phosphate Hydrate (Taranakite)



4. ábra. A BD87 minta röntgen-pordiffrakciós felvétele



5. ábra. A BD96 minta röntgen-pordiffrakciós felvétele

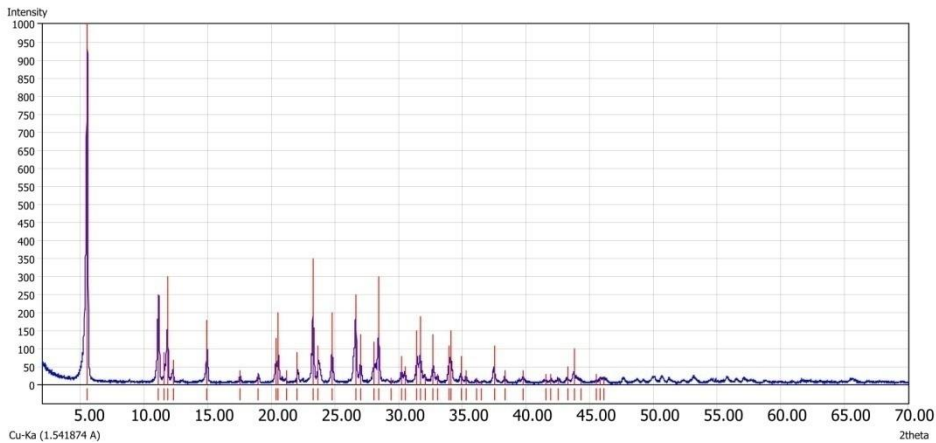


6. ábra. BD92 minta XRD felvétele

A BD93 számú minta szintén erről a helyszínről való, ez köztés helyzetben volt az üledékben, a minta fehér és szappanszerű megjelenésű. Az elemzés ennél a mintánál egyértelműen taranakitot mutatott (7. ábra).

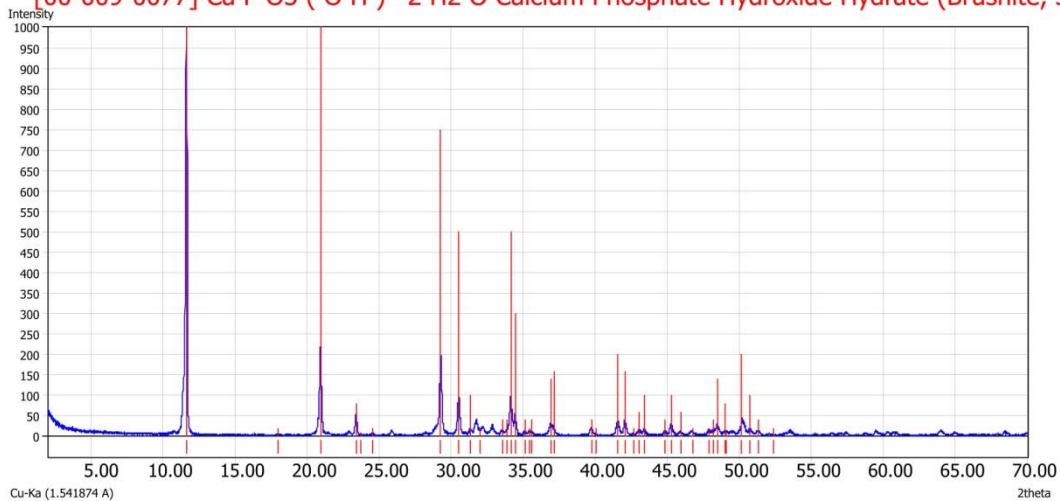
A BD98-as minta a felszínről lett véve, a mikroszkóp alatt sárga, cukros megjelenésű volt. Ez a minta tisztán brushitból áll. A felvétel nem zajos, a d-értékek szépen igazodnak (8. ábra) az ICDD 00-009-0077 kártya adataihoz, a relatív intenzitások is hasonlóak (3. táblázat). Ez utóbbiban megfigyelhető eltéréseket azzal magyarázzuk, hogy a minta némileg orientálódhatott a mintatartóban a brushit {001} és {010} hasadási síkja szerint.

Experimental pattern: BD93 (bd93.raw)
[00-029-0981] H₆ K₃ Al₅ (P O₄)₈ *18 H₂ O Potassium Aluminum Hydrogen Phosphate Hydrate (Taranakite)



7. ábra. A BD93 minta röntgen-pordiffrakciós felvétele

Experimental pattern: BD98 (bd98.raw)
[00-009-0077] Ca P O₃ (O H) *2 H₂ O Calcium Phosphate Hydroxide Hydrate (Brushite, syn)

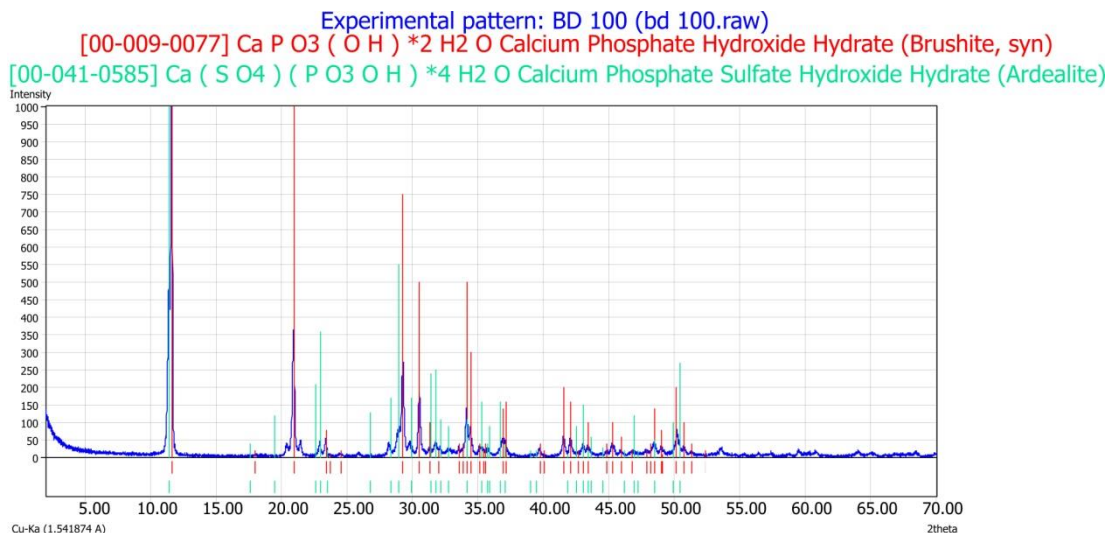


8. ábra. A BD98 minta röntgen-pordiffrakciós felvétele

A BD100-as minta felszíni pozícióból származik és ugyanarról a tömbről lett preparálva, mint a BD98-as. A BD100-as fehér színű és kenhető állagú. Ez főleg brushit, viszont itt már megjelennek olyan csúcsok és vállak, melyeket nem fed le csak a brushit (9. ábra). Feltételezhető, hogy kisebb mennyiségben jelen van a mintában az ardealit. Még ezen kívül is maradnak csúcsok, melyek nem tartoznak egyik ásványhoz sem, ez lehet szulfát vagy a mintához tapadt szerves anyag.

3. táblázat. A BD98 minta röntgen-pordiffrakciós adatai, összehasonlítva az ICDD 00-009-0077 kártya d és I értékeivel

BD98 Domica		Brushit ICDD 00-009-0077				
d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	h	k	l
7,60	100	7,57	100	0	0	2
		4,93	2	-1	1	1
4,24	20	4,24	100	0	2	1
3,799	51,8	3,8	8	0	4	0
3,795	48,1	3,75	1	-1	3	0
		3,630	2	-1	3	1
3,048	19	3,050	75	0	4	1
2,937	43,2	2,928	50	-2	2	1
		2,855	10	-1	1	2
2,817	3	2,797	2	2	0	0
		2,670	4	1	5	0
		2,648	4	1	3	1
2,622	68,2	2,623	50	-2	2	0
2,603	40,5	2,603	30	-2	0	2
		2,554	4	0	0	2
		2,532	2	0	6	0
		2,520	4	-1	3	2
2,435	27,9	2,434	14	-2	4	1
2,422	22	2,421	16	0	2	2
		2,268	4	0	6	1
		2,252	2	2	4	0
2,171	32	2,172	20	1	5	1
2,149	32,4	2,148	16	-2	4	2
		2,120	2	0	4	2
		2,100	6	-1	5	2
		2,084	10	-3	1	1
		2,022	4	1	7	0
2,001	19	2,001	10	-1	7	1
		1,976	6	1	1	2
		1,943	2	-3	3	1
		1,899	2	0	8	0
1,879	21,1	1,888	4	-1	1	3
1,878	24,8	1,878	14	-2	6	0
		1,858	8	-2	2	3
		1,855	1	1	3	2
1,819	22,7	1,819	20	2	4	1
		1,799	10	0	6	2
		1,780	4	0	8	1
		1,748	2	3	3	0



9. ábra. A BD100 minta röntgen-pordiffrakciós felvétele

5. Következtetések

A domicai szakaszból, a Pálma-ligetből és az Indiai Pagodák terméből gyűjtöttünk mintákat foszfátásványok megismerése céljából. A gyűjtött mintákat elektronmikroszondás vizsgálatoknak vetettük alá és a foszfátartalmúakat röntgen-pordiffrakciós vizsgálatokkal elemeztük tovább. Az EDS-elemzések szerint az Indiai Pagodák terméből származó minta nem tartalmazott foszfátot. A Pálma-ligetből származó minták ásványtani szempontból izgalmasak. A foszforsav által degradált cseppkőről lett szedve három mintánk, ebből két minta hasonló megjelenésű, fehér és nedves állagú. Az egyikből brushit és taranakit került kimutatásra, a másiktól taranakit és gipsz. A harmadik, ami a degradált cseppkőről származik, barna, csomós megjelenésű, ez is két fázisból, hidroxilapatitból és brushitből állt. Összefoglalva, egy pontból, egy degradált cseppkőről azonosítottunk taranakitot, brushitot, gipszet és hidroxilapatitot. Az üledékből köztes helyzetből mutattunk ki taranakitot, amely makroszkóposan világos krémszínű és szappanszerű. Guanóhalomból, felszíni pozícióból brushit került azonosításra, illetve ugyanarról a tömbről preparáltunk még egy mintát, ami már nem tiszta brushit, hanem feltehetően kevés ardealit is hozzákeveredett. Dobos [7] dolgozatában boncolgatja a gipsz, brushit, ardealit egymásba történő átalakulását, illetve Hill és Forti [8] is megerősíti, hogy a gipsz szinte mindig jelen van a denevérguanóban, a gipsz válik ki elsőként a guanó felső pozíciójában. Nem kizárt, hogy ebben a mintában is hasonló jelenség történt, mivel a gipsz, brushit és ardealit elemi celláinak rácsállandói hasonlóak (4. táblázat).

4. táblázat. Gipsz, brushit és ardealit rácsállandói

Rácsállandó	Gipsz	Brushit	Ardealit
a	6,28	6,24	6,25
b	15,18	15,18	30,99
c	6,29	6,24	6,24
Kristályrendszer	monoklin	monoklin	monoklin
Képlet	$\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CaHPO_4	$\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Puşcaş és társai (2014) vizsgálatai szerint a Liliacilor-barlangban a taranakit, brushit és ardealit nedves, savas környezetben fordul elő, továbbá a savas pH segíti az ásványok egyik ásványból a másikba történő átalakulását. A Liliacilor-barlangban (Trăscău-hegység, Románia) történt megfigyelések alapján a brushit jellemzően 6 pH alatt, az ardealit 5,9-6,6 pH, a taranakit pedig 5,7-6,1 pH tartományban jelent meg [9]. Ez alapján következtethetünk arra, hogy a foszfátásványok képződésekor a Palma-liget lelőhelyen a pH 6 körüli értékére.

A taranakit degradált cseppkő felszínéről és üledék köztes helyzetéből származik. Képződése során az Al^{3+} - és K^{+} -ionok agyagásványokból származnak és lépnek reakcióba a foszfortartalmú guanóval. A foszforsav által degradált cseppkőből kimutatott taranakit képződésére vonatkozóan feltételezhető, hogy a cseppkőön eredetileg agyagbevonat lehetett, mely később erodálódott, elegendő alumínium- és káliumtartalmat hagyva hátra a taranakit képződéséhez.

A Domicából ásványtani vizsgálatainkkal sikerült a taranakit, brushit és hidroxilapatit jelenlétét megerősíteni, továbbá ardealit és gipsz jelenlétét azonosítani.

6. Köszönetnyilvánítás

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

7. Irodalomjegyzék

- [1] Kettner R. (1948): O netopýřím guanových korosích v jeskyni Domici. Sborník Státního geologického ústavu Československé republiky. 15, 41–64.
- [2] Cílek V., Melka K. és Langrová A. (2001): Kontaktní viséit konkrecionální apatit z jeskyně Domica. Acta Carsologica Slovaca. 39, 25-35.
- [3] Sejkora J. & Ďuda R. & Čejka J. & Ederová J. & Novotná M. (2004): Taranakit (K, NH_4) $Al_3(PO_4)_3(OH)9H_2O$ vzniknutý rozkladem guána netopýřů v jeskyni Domica (Slovenska Republica). *Mineralia Slovaca*. 36. pp. 343-348.
- [4] Mello J. (2004): Geologické prostredie jaskyne Domica a jej okolia. Aragonit. 9, 3-8.
- [5] Gaál L. és Vlček L. (2011): Geológia jaskyne Domica. Aragonit. 16, 3–11.
- [6] Ország Gy., Vid Ö., Szilágyi F., Végh Zs. és Gyuricza Gy. (1989): Baradla-barlang. 1:10 000. Magyar Karszt és Barlangkutató Társulat és a KPVDSZ Vörös Meteor Természetbarát Egyesület, Budapest.
- [7] Dobos T. (2008): Guanótelepek átalakulásához kapcsolódó foszfátásványok vizsgálata Bükk hegységi barlangokban. TDK dolgozat. Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar, Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék.
- [8] Hill C. és Forti, P. (1997): Cave minerals of the world. 2nd edition. National Speleological Society. Huntsville, 163-176. 193-196.
- [9] Puşcaş C. M., Kristály F., Stremţan C. C., Onac B. P. és Effenberger, H. S. (2014): Stability of cave phosphates: Case study from Liliacilor Cave (Trăscău Mountains, Romania). N. Jb. Miner. Abh., 191/2, 157-168.