

ÁSVÁNYTANI MEGFIGYELÉSEK AZ AGGTELEKI CSEPPKŐBARLANGBÓL

Dr. ac. SZTRÓKAY KÁLMÁN IMRE

Összefoglalás: Az Aggteleki cseppkőbarlangból — D u d i c h E. észlelése nyomán — kétféle ásványkiválás volt első ízben vizsgálható. Egyik a mészkőbarlangokból ismert, helyi fizikai, biológiai, közetani viszonyok szerint változó összetételű, s így a barlangokra jellemző m o n t m i l c h. A másik ennek egyik összetevője, az itt önállóan is kialakult szálal lublinit.

A vizsgált montmilch ásványkeverék jellege röntgen- és DT-elemzéssel kimutatható. Összetevők: kalcit, monetit, brushit, gipsz. A mikroszkópi képből és DTA eredményből szerves anyag- (mikroflóra) tartalomra is következtethetünk.

A lublinit mint szilárd fázis homogénnek tekinthető, s röntgenogramján csakis a kalcit reflexiói jelennek meg. Vegyileg viszont — más arányban — a montmilch összetevőit is tartalmazza. Ez a szerkezeti egybecsúszás különleges ráctoleranciát feltételez, de egyben magyarázat lehet a lublinit sajátos alakú kifejeződésre is. A csak vegyileg megállapítható kovassav a ráctól elkülönülten amorf hidrogénként társul, de mennyisége egyenes összefüggést mutat a szervesanyag-tartalommal.

A barlangi fal- és cseppkőfelületek ismert sötétbarna bevonata amorf állapotú vashidroxidnak bizonyult. Kristályos szerkezetnek némi nyomát csak a kvarckaviccsok tömöttebb kéreganyagában lehetett megállapítani a g o e t h i t néhány jellemző, de igen gyenge röntgeninterferenciája alapján. A szerkezet nélküli bevonatba finom szemcséjű kovagél (ill. kvarc) kiválás is ágyazódik. Állandó jelenléte a biogén képződés újabb bizonyítéka lehet.

„Montmilch” és lublinit

Az Aggtelek felőli bejáratától 150 m-nyire (a barlangban létesített biológiai kutató állomás közelében) a „Rökalyuk” oldalág kezdeténél lemezes, barnára színezett mészpát felszínén kétféle fehér kiválás mutatkozik. Az egyik finomszemcsés, laza, kenődő halmaz, amely mm-vastag bevonatként vagy a penészre emlékeztető vékony lepedékként alakult ki. A másik kiválás finom, több cm hosszú szálak vattaszerű tömege, mely homogén alkattal ecetszerű csomókká, avagy a kőzetfelületről lecsúszgöngön szakál módjára formálódott. A képződmény megfelel a mészkőbarlangok „montmilch”-, „bergmilch”-, „rock-meal”-jének. A megnevezés régtől használatos és elsősorban a külső sajátságokra, a megjelenésmódra vonatkozik. Anyagát tekintve korábban vizsgálatok részint a CaCO_3 sajátos kiválási formájának minősítik, részint ásványkeveréknek tekintik, melyben a CaCO_3 túlsúlya mellett eléggé nagy a vegyi változatosság (3, 13, 14). Valójában a külsőleg hasonló képződmény vegyi és kristályos összetétele a helyi adottságok függvénye, s így megjelenése nemcsak a fizikai, vegyi (és biológiai) feltételek teljesülését jelenti, hanem ásványos alkotásának megismerése egy-egy barlang jellemző sajátságait gyarapítja. Az említett két képződmény közül ún. montmilchnek csak a szemcsés halmaz tekinthető, a vattaszerű kiválás ennek egyik komponense, de önálló megjelenése folytán külön volt vizsgálható.

a) A montmilch a nagy párateltségű (4) légkörből kikerülve bőséges vizet veszít s porszerű anyaggá válik. Mikroszkópban alig μ -nyi részecskék mozaikszerű halmaza, amely vízvesztés után kis rögökké tapad össze. Ezek belseje hintve van parányi barnaszürke, gyengén áttetsző „foltokkal”, melyek optikailag teljesen amorf jellegéből szerves (mikroflóra) maradványokra gondolhatunk. Miután kvalitatív elemzéssel megállapítottuk, hogy az uralkodó Ca- és kevés Mg-kationhoz főként karbonát-, kisebb arányban foszfát- és szulfátion társul, röntgenelemzést végeztünk. Ennek eredményét az I. táblázat összesíti.

A kalcit mellett két Ca-foszfát és a gipsz vonalai jelentek meg. A Ca-foszfátok közül a monetit (CaHPO_4) van intenzívebben képviselve. Bizonyos, hogy a monetit a brushitból ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vízvesztéssel állt elő, amit H i l l és H e n d r i c k s (8), valamint F r o n d e l (6) vizsgálatai alátámasztanak. Előbbi szerzők arra is utalnak, hogy a dikalciumfoszfátdihidrát (brushit) még páratelt környezetben is veszít kristályvizéből, főként finomszemcsés, ill. féligkristályos állapotban. Viszont még évek múlva sem dehidráldódik teljesen. Innen eredt némi bizonytalanság: az ép brushit maradék

és gipsz elválasztása, ill. kimutatása. H a l l a (7) vizsgálatai óta ismeretes a brushit és gipsz izomorfiája, ami a Debye-diagramon közel azonos vonalsort eredményez, s így a két kristályos fázis elválasztása, főként ha egyéb fázisok is jelen vannak, némi nehézséget okoz. Minthogy kvalitatív vizsgálataink szerint a foszfát mellett a szulfáttartalom is határozottan kimutatható volt, továbbá néhány vonal (7, 8, 9, 12. sz.) önállóan és a gipszre jellemző relatív intenzitásfokokozatokkal jelentkezett, a gipsz részvétele nem lehet kétséges. Ugyanakkor mondottakhoz kapcsolódóan a közös vonalak (1, 3, 16. sz.) intenzitása a brushit határozott jelenlétét is bizonyítja.

Aggtelek („Rókalyuk” eleje), montmilch-bevonat

I. táblázat

I*	d _{hkl}	kalcit		monetit		brushit		gipsz	
		d _{hkl}	(I)	d _{hkl}	(I)	d _{hkl}	(I)	d _{hkl}	(I)
1. e	7,61					7,60	(75)	7,56	(100)
2. ii gy	6,50			6,70	(8)				
3. ie	4,28					4,28	(100)	4,27	(51)
4. ke	3,85	3,86	(12)						
5. ke	3,35			3,35	(100)				
6. iie	3,034	3,035	(100)	[2,95	(75)]	3,04	(67)	3,06	(57)
7. gy	2,872							2,870	(27)
8. gy	2,687							2,687	(28)
9. ii gy	2,581							2,586	(4)
10. e	2,491	2,495	(14)	2,50	(15)				
11. ke	2,280	2,285	(18)						
12. ii gy	2,219							2,216	(6)
13. e	2,096	2,095	(18)			2,08	(13)	2,080	(10)]
14. e	1,921	1,927	(9)	1,91	(13)				
15. e	1,878	1,875	(17)			1,87	(20)	1,879	(10)
16. i gy	1,818					1,81	(27)	1,812	(10)
17. i gy	1,785			1,79	(10)			1,778	(10)
18. i gy	1,722			1,72	(25)	[1,71	(10)]		
19. i gy	1,673			1,67	(15)	[1,66	(7)]	[1,664	(4)]
20. ke	1,598	1,604	(8)	1,60	(5)	1,60	(7)	1,509	(1)

* Becsült intenzitás jelölése : ie = igen erős, e = erős, ke = közép-erős, gy = gyenge, ii gy = igen gyenge.

A montmilch további jellemzésére a résztvevő egyéb kationok felőli tájékozódás céljából szinképelemzés készült (K u b o v i t s I.). Ennek eredményei:

főelem Ca
 1%—0,1 % Fe, Sr
 0,1%—0,01% Mg, Si
 < 0,01% Mn

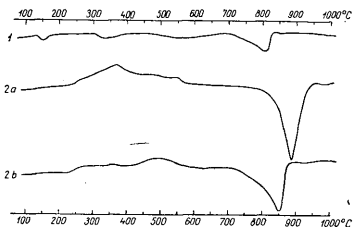
Feltűnő, hogy az alkáliák, az Al és Ba teljesen hiányzanak.

Eddigieket igazolja a további jellegzetességeket szolgáltat a differenciáltermikus elemzés (P. D o n á t h É.) L. I. ábrát.

A 150 C°-nál jelentkező gyenge endoterm hatás a gipsz vízleadásából ered. Hasonlóan gyenge, de elnyújtottabb endoterm változás ment végbe 300—400° között, ami a Ca-foszfátok vízvesztéséből állt elő. E hőbonlás nyilván a brushit részlegben indult meg, s elhúzódását mondottak magyarázzák. A monetit jelentkezése elmaradt. Endoterm csúcának 450° körül kellett volna kialakulnia, de a jelenlevő kevés szervesanyag-tartalom xoterm hatása (éppen 400—500° közt) kompenzálta a monetit reakciót. Jellemző

továbbá a karbonátfázis jelentkezése : a CO_2 disszociáció már 700° -nál megindul s a folyamat enyhe lejtéssel, gyenge reakcióként rajzolódik ki. Általában a görbe a kevésbé stabilizálódott kristályosodásról tanúskodik, a CO_2 -disszociáció korai indulása részben a szereplő izomorf kationok részvételével is magyarázható.

b) A másik kristályos kiválás a vattaszerű, laza szálak halmaza. A szálak mikroszkópban átlag 1μ vékonyak és kettőtörők. Kioltás mindig ferde, opt. jelleg negatív, törésmutató középértékben 1,58. A szálak még hígított szerves savakban is oldódnak. Az elkészült röntgenogramokon egyedül a trigoniális CaCO_3 vonalsora jelenik meg. Ebből egyértelműen a korábban sokat vitatott (9, 10, 11, 12) lublinitre következtethetünk. A lublinit rendellenes növekedéssel az egyik romboéder pólusél irányában kialakult mikrokristály-láncolat. Polarizált fényben szükségképp ferden olt ki. Vizsgálataink szerint a kioltásszög középértékben $45,5^\circ$ -nak adódott, ami jól egyezik a $45^\circ 23'$ értékkel, s ez azt jelentené, hogy a mikrokristályok hossz tengelye a 2R póluséliránynak felel meg.



1. ábra. Differenciáltermikus elemzés görbéi. 1. Montmilch, Aggtelek. 2a és 2b Lublinit, Aggtelek — Fig. 1. Kurven der DT-Analyse. 1. Montmilch, Aggtelek, 2a und 2b Lublinit, Aggtelek

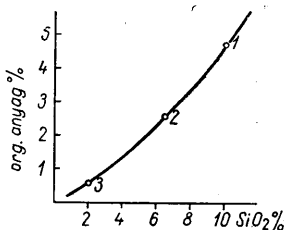
A lublinit szerkezeti hőbomlásáról két DTA diagram tájékoztat (1. ábra). Közülük a 2b felvétel gondosan válogatott homogén mintából készült (melyet egyidejűleg vegyelemzéssel is megvizsgáltunk). A DTA-görbék $250 - 550^\circ$ közt mindkét esetben elhúzódo exoterm folyamatot jeleznek, ami csakis szervesanyag jelenlétéből eredhet. A lublinit CO_2 -disszociációja ugyancsak feltűnően korán kezdődik, enyhén fokozódik s már 850° -on be is fejeződik. A normál mészpát hőbomlásához képest tehát lényeges eltérések tapasztalhatók, ami elsősorban a vegyi összetétellel s ezzel összefüggő kristályossági állapottal magyarázható.

A lublinit vegyelemzésének eredménye (elemző dr. Simó B., MTA Geokémiai Kutató Laboratórium):

SiO_2	6,60%
P_2O_5	0,65%
CaO	47,85%
MgO	2,24%
SO_3	1,24%
szervesanyag	2,59%
izz. veszt.	39,12%
	<hr/>
	100,29%

Az elemzéshez felhasznált (0,55 g-nyi) anyag 27 órás szobalevegőn állás után 41,1%-ot veszített súlyából. A nagy súlycsökkenés vízleadásból származik. A víz részint felületről (adszorptív tapadásból), főrészt a dehidrálódott gélszerkezetből távozott el. Jellemző, hogy 110°-on 2 órás szárítással már csak 0,40%-nyi súlycsökkenés állt elő. A bemutatott összetétel 110°-on szárított állapotra vonatkozik.

Az elemzés adatai közül különösen a nagy SiO_2 -tartalom szembeötlő, amelynek azonban sem a röntgen-, sem a DT-analízisben nincsen nyoma. Lényeges ugyancsak a szervesanyag-tartalom is. A kettő kapcsolatára B e r n a s c o n i (2) elemzései terelték a figyelmet, melyekhez jól odaillesz adataink újszerű összefüggésre: a kovasav és szervesanyag-tartalom lineáris változására engednek következtetni (2. ábra).



2. ábra. Az SiO_2 -tartalom változása az organikus anyag mennyiségének függvényében. 1. Motiers, Neuchâtel, 2. Aggtelek, 3. Tremona, Tessin. Fig. 2. Zusammenhang zwischen dem SiO_2 -Gehalt und der Konzentration organischer Substanz. 1. Motiers, Neuchâtel, 2. Aggtelek, 3. Tremona, Tessin

Az összefüggésnek — bár egyelőre kevés adata támaszkodik — megítélésünk szerint a keletkezés, közelebről a mikroorganizmusok közreműködése kérdésében lehet jelentősége.

Ha az elemzés adatait ásványi komponensekre számítjuk át, a következő eredményt nyerjük:

CaCO_3	83,41%
MgCO_3	4,68%
CaSO_4	2,11%
CaHPO_4	8,61%
SiO_2	6,60%
szervesanyag	2,59%
	<hr/>
	100,00%

A homogén lublinit összetételéből tehát lényegileg ugyanazok a vegyületek számíthatók, mint amelyek az inhomogén, vagyis több kristályos fázisból összetett montmilchben szerepelnek. Bizonyos, hogy a kovasav a lublinitzálak belsejében elkülönülten, mint amorf hidrogél van jelen. A lublinitben szinképelemzéssel (K u b o v i c s I.) még a következő kationok voltak kimutathatók:

0,1 — 0,01%	Fe, Sr
0,01 — 0,001%	Mn
< 0,001%	Cu, Ag

A montmilch és lublinit sajátos környezetben kialakult, eredetileg kolloidnagyságszerű rendszert állít elénk. A több komponens együtteséből létrejött félszilárd keletkezést az újabb vizsgálatok is mind határozottabban biológiai folyamatokkal kapcsolják össze. *Caumartin* és *Renault* (1) kifejezetten bakteriális hatásra gondol olyképpen, hogy a mikroorganizmusoknak szerepe van az ásványi anyag mobilizálásában és a kristallitok keletkezésében is, de utóbbiak nem a mikroorganizmusok közvetlen termékei. Észleléseink e feltevésekkel nincsenek ellentmondásban, sőt a kova- és szervesanyag-tartalom összefüggése további bizonyítékként szolgálhat.

Azonban a tisztán anorganikus keletkezés feltételei szintúgy megtalálhatók nemcsak a CaCO_3 kiválásához, hanem a társvegyületek kicsapódásához is. Ismeretes, hogy a Ca-foszfát főleg CO_2 -tartalmú és szervesanyagban gazdag vízben oldódik. Az oldott foszfátiont a mészfelesleg újból kicsapja, főként ha a rendszer CO_2 -tartalma csökken (amivel viszont kisebb *pH*-növekedés — gyenge lúgosság — jár együtt). Egyidejűleg az állandó közetoldódás folytán a kovakolloid is mindig jelen van, ez viszont a gyengén lúgos környezetben az állandósultabb fázis s adott hő- és nyomásviszonyok közt nemcsak a CaCO_3 -keletkezésre, hanem pl. a Ca-foszfát és szulfát kristályosodására is sajátos (fékező) befolyást gyakorolhat. A kölcsönös egymásrahatásból így csak mikrokristallitok együttese jön létre.

Ismereteink mai állása szerint a keletkezés kérdése tehát megnyugtatólag még nem oldható meg. A jelek a mellett szólnak, hogy komplex együttthatásként biológiai tényezők és fizikokémiai feltételek egyaránt szükségesek a kialakuláshoz.

A barlangi barna bevonat

A fehér ásványi kiválások vizsgálata kapcsán néhány röntgenológiai kísérlet végeztünk a cseppkőbarlangok jól ismert sötétbarna (némelykor kormszerű) bevonatának, valamint a barlangi kavics hasonló bekérgezésének szerkezeti jellege megismerésére.

Aggtelekre vonatkozóan *Vendl Mária* és *Zsivny V.* korábban foglalkozott a kérdéssel (4). Megállapításuk szerint a Mn- és Fe-hidroxidos bevonat waad-szerű pszilomelán és limonit együttese. Később *Földvári A.* (5) tanulmányozta a barlangi kavics bekérgezésének anyagát és keletkezése kérdését. A leoldott kéreganyagot vas-mangán-hidroxidnak határozta meg és *Dudich E.* nyomán ugyancsak mikroorganizmusoknak (*Lepthrix*-fajok) kiválasztó tevékenységi termékének tekinti.

A barlang különböző részeiből és kavicsaiból vett minták bevonatát vékony acél-pengével, finom por alakjában választottuk le, ami mindjárt alkalmas volt Debye-felvételek készítésére is.

Öt röntgenogramból kettő a kavicsbevonat, három pedig a kristályos-szemcsés mészpátfelület vizsgálatára szolgált. Az eredmények újabb megfigyelésekkel egészítik ki a korábbi megállapításokat. A bevonat anyaga mindkét közetaljat esetben teljességgel amorf állapotúnak bizonyult, amiben a biogén eredet, ill. a mikroorganizmusok közreműködésének bizonyítékát látjuk. A Mn-hidroxidok közül sem a korábban feltételezett pszilomelánra, sem pedig egyéb kristályos Mn-vegyületre utaló nyomokat nem állapíthatók meg. Egyedül a kvarckavicsok kéreganyagán sikerült a *goethit* néhány (4,08, 2,66, 2,19 kX) jellemző vonalát, de csak igen gyenge és elmosódó reflexió formájában észlelni. Feltűnő volt továbbá, hogy mind a kalcitos, mind a kvarckavicsalapról leválasztott bevonat röntgenogramjában a *kvarc* vonalait teljes sorozatban megjelentek. Az SiO_2 -nek ez az állandó jelentkezése mikroszkóppal is észlelhető: mészpátos felszín sötétbarna bevonatának szerkezet nélküli anyagában apró (5–20 μ -nyi) éles vagy csipkézett körvonalú kvarcsemek ágyazódnak, ami a kavicsbekérgezés anyagának is állandó tartozéka. *Földvári A.* szintén észlelte az SiO_2 -szemcséket, de azt a barlangi patakoldalékból származó homokszemek megtapadásának vélte. A szemek alakja,

a beágyazás módja s a máiai cseppkőfelszín bevonataiban is közel egyenletes eloszlása amellett tanúskodik, hogy ezúttal is életműködéssel összefüggő kovagél kiválásról van szó (amely azonban környezetéhez igazodóan gyorsabban dehidralódik, ill. kristályosodik). Megfigyeléseink tehát lényegileg Dudich E. korábbi állásfoglalását igazolják. A sötétbarna bevonat minden jel szerint csakis mikroorganizmusok életműködésének terméke lehet. Mind a cseppkő- és mészkőfelszínén, mind a patakmeder kavicsán ugyanaz a biogén kiválás megy végbe. Viszont túlnyomóan vashidroxid kiválasztás történik, az Mn részvétele, ill. szerepe — legalábbis a vizsgált mintákban — egészen alárendelt. A kovagélkiválás és bevonatképződés kapcsolata abban is kifejezésre jut, hogy a kvarcit-aljzat kedvezőbb, mintegy serkentő hatással van a biogén folyamatra. Itt a bekérgezés rendszerint összefüggőbb, gazdagabb és a tömött-egyenletes felrakódás folytán a sivatagi mázhoz hasonló felület is ez okból alakulhat ki.

IRODALOM — LITERATURA

1. Caumartin, V. et Renault, Ph.: La corrosion biochimique dans le réseau karstique et la genèse du Montmilch. Notes Biospéol. 13. 2. 1958. 87—109. — 2. Bernasconi, R.: 1^{ère} contribution à l'étude du Montmilch. Stalactite. 7. 1957. 148—155. — 3. Davies, W. E., Moore, W.: Endellit and Hydromagnesite from Carlsbad Caverns. Bull. Nat. Speleol. Soc. 19. 1957. 24—27. — 4. Dudich, E.: Biologie der Aggteleker Tropfsteinhöhle „Baradla” in Ungarn. Speleolog. Monogr. XIII. Wien. 1932. — 5. Földvári, A.: Gerölle mit Eisen- u. Manganoxyd-Rinde. Centralbl. f. Min. 1934. 230—233. — 6. Frondel, C.: Mineralogy of the calcium phosphates in insular phosphate rock. Amer. Min. 28. 1943. 215—232. — 7. Halla, F.: Isomorphe Beziehungen und Doppelsalzbildung zwischen Gips und Brushit. Zeitschr. f. Krist. 80. 1931. 349—352. — 8. Hill, W. L. — Hendricks, S. B.: Composition and properties of super phosphate. Indust. and Eng. Chemistry. 28. 1936. 440—447. — 9. Lang, R.: Ist Lublinit eine neue monokline Modifikation des Calciumkarbonats? Centralbl. f. Min. 1915. 298—305. — 10. Lang, F.: Lublinit, die monokline Modifikation des Calciumcarbonats. N. Jahrb. Beil. Bd. 38. 1915. 121—184. — 11. Mizgier, S.: Über die Struktur des Lublinit. Zeitschr. f. Krist. 70. 1929. 160—162. — 12. Mügge, O.: Über die Lublinit genannte, angeblich neue Modifikation des kohlen-sauren Kalks. Centralbl. f. Min. 1914. 673—675. — 13. Schädler, J.: Ardealit, CaHPO₄·CaSO₄·4H₂O ein neues Mineral. Centralbl. f. Min. 1932. 40—41. — 14. Trombe, F.: Traité de Speleologie. Paris. 1952.

Mineralogische Beobachtungen aus der Aggteleker Tropfsteinhöhle

Dr. Ac. K. I. SZTRÓKA

Die Mineralbildungen Montmilch und Lublinit sind in der Aggteleker Tropfsteinhöhle erstmalig aufgefunden worden. Die Montmilch ist ein Mineralgemisch, was durch Röntgen- und DT-Analyse nachgewiesen werden kann. Seine Komponenten sind Kalzit, Monetit, Brushit, Gips und organische Substanzen. Lublinit konnte von der Montmilch abgesondert, als homogene Bildung vorgefunden und untersucht werden. Seine der des Kalzits entsprechende Struktur enthält — obwohl in einer kleineren Menge — auch die Komponenten der Montmilch; dieser Umstand kann für die eigenartige Entwicklung des Lublinit verantwortlich sein. Lublinit tritt zusammen mit amorphem Kieselsäuregel auf, dessen Menge linear mit dem Gehalt an organischen Stoffen variiert. Montmilch und Lublinit sind Produkte eines mit der Lebenstätigkeit von Mikroorganismen zusammenhängenden Prozesses. — Gleichzeitig wurde auch der dunkelbraune Überzug der Höhlenwände und der Tropfsteine untersucht. Seine Substanz erwies sich überwiegend als amorpher Eisenhydroxyd. Die strukturlose Inkrustierung enthält auch Silikageinschlüsse, deren ständige Anwesenheit als ein neuerer Beweis für die biogene Entstehung angesehen werden kann.