

## Ásványtani és geokémiai vizsgálatok karbonátokon, különös tekintettel talajok-paleotalajok és metamorf kőzetek karbonátfázisaira

Szakmai zárójelentés

### A kutatás tudományos eredményei

A kutatás témája olyan karbonátok vizsgálata, amelyeket eddig Magyarországon ásványtani-geokémiai módszerekkel csak kis mértékben és szórványosan tanulmányoztak.

#### *1. Talajkarbonátok témakörében*

A kutatás célkitűzése a hazai talajok-paleotalajokban a pedogén (autigén, másodlagos) karbonát megjelenési formáinak, típusainak megállapítása, szelvény szerinti eloszlásuk dokumentálása, a karbonátok mikromorfológiájának leírása, valamint lehetséges kiválási módjuk (pl. pedogén vs. talajvíz, biogén vs. szervetlen eredet) meghatározása volt. Alkalmazott műszeres vizsgálati módszerek: mikromorfológiai vizsgálat polarizációs mikroszkóppal, szöveti és nyomelem-geokémiai vizsgálat katódlumineszcens mikroszkóppal, röntgenpordiffrakciós fázisanalízis, a talajt borító növényzet típusát, intenzitását és a talajoldat geokémiai jellegét rögzítő stabil szén- és oxigénizotóp-összetétel meghatározás, valamint morfológiai és kémiai összetételi vizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal.

Vizsgálatainkat elsősorban negyedidőszaki karbonáttartalmú anyakőzetben (édesvízi mészkövön, löszön) kialakult fosszilis talajok karbonátfázisaira, valamint vörösayagban, mint áthalmozott és talajosodott üledékben, előforduló karbonátkiválásokra összpontosítottuk. Az eredményeket esettanulmányokon keresztül mutatjuk be.<sup>1</sup>

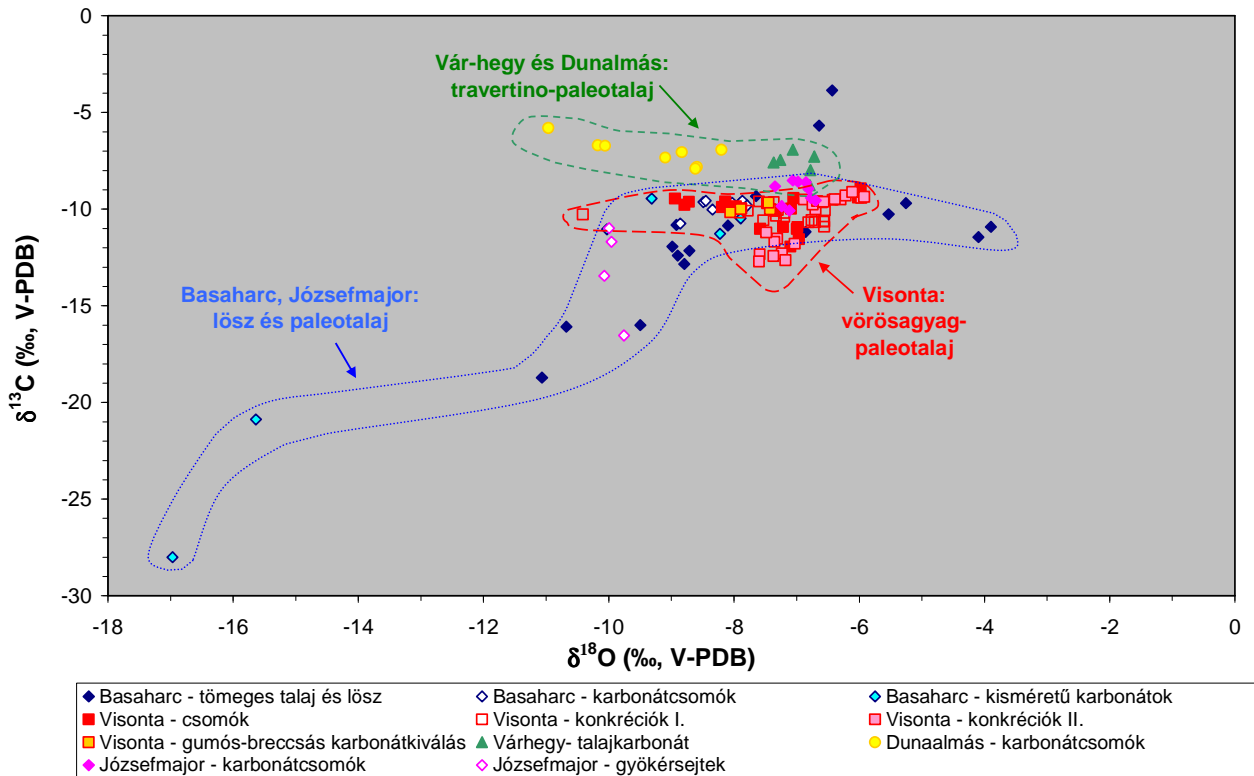
(a) A gyöngyösvisontai lignitkülfejtés pliocén-pleisztocén paleotalaj-sorozatában számos karbonátkiválás található (Horváth, 2007): mészcementált üledéktestek a felső-pannóniai homokrétegekben, a felső-pannóniai alluviális üledékek és a vörösayag közötti eróziós diszkordancia felület mentén kéregszerű-, lemez és porszerű karbonátkiválások, vörösayagban és a felette lévő barnaagyagban csomók és változatos méretű (3-40 cm), fennőtt kalcitkristályokban gazdag konkréciók, valamint életrnyomok utáni karbonátkiválások.

A vertisol típusú vörös- és barnaagyagban szokatlan nagy mennyiségben található karbonátcsomók és szeptáriás karbonátkonkréciók, amelyek esetén nem tisztázott a karbonát forrása, a kiválások eredete (vadózus és/vagy freatikus, esetleg medence eredetű, felszínalatti vízáramlatok terméke), kialakulási módja és kora. Stabilizotóp-vizsgálataink eredményei (Bajnóczi et al., 2006)<sup>2</sup>:

- A karbonátcsomók, valamint a konkréciók mikrites fala tipikusan talajkarbonátjaira (s.s.) jellemző stabilizotóp-értékeket ( $\delta^{18}\text{O} = -5,9 - -8,9\%$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -8,9 - -11,9\%$ , 1. ábra) mutatnak. Azonban a talajkarbonátok nem választhatók el stabilizotóp-összetétel szempontjából a sekély talajvízkarbonátoktól, ezért feltételezhető, hogy a vörösayagban a karbonát kiválása nemcsak a 3 fázisú vadózus zónában, hanem a vertisol jelleg miatt időszakosan kialakuló talajoldat (talajvíz)-lencsékben is végbemehetett. Mélyből származó, módosult izotóp-összetételű talajvíz, mint a karbonátok szállító és lerakó közege (Horváth, 2007), kizárható.
- A szénizotóp-összetétel döntően szerves eredetű (talajlégzésből származó) szén beépülésére utal, kisebb részben feltehetően légköri eredetű  $\text{CO}_2$  is beépülhetett. Az atmoszférikus  $\text{CO}_2$  megjelenésének oka, hogy a vörösayag képződése során vertisolként funkcionált, amelyre jellemző, hogy száraz időszakban mély repedések alakulnak ki és légköri  $\text{CO}_2$  kerül a talaj mélyebb rétegeibe.
- A konkréciók mikrites falára fennőtt sajátalakú kalcitok tartalmazzák a legtöbb szerves eredetű szenet (legkisebb  $\delta^{13}\text{C}$  érték,  $-11,2 - -12,7\%$ ), aminek oka a talaj szerves anyagának fokozott lebontása lehet a kalcit kiválása során, így a konkréciók végleges kialakulása valószínűleg a talaj sekély eltemetődése során történt meg. Ebben a korai diagenetikus fázisban a környező szerves anyag bomlása miatt redukívabb környezet alakult ki, ezt igazolja a késői kalcitgenerációk  $\text{Mn}^{2+}$ -dús jellege is.

<sup>1</sup> Definíciók: csomó: finomszemcsés karbonátból (mikritből, esetleg mikropátitból) álló, laza vagy erősebben cementált, gömbölyded vagy szabálytalan alakú mészkiválás; szeptáriás konkréción: finomszemcsés karbonátból álló, cementált, majd kiszáradás hatására felrepedezett mészkiválás, amelynek üregeiben sajátalakú kalcitkristályok válhatnak ki.

<sup>2</sup> A stabil oxigén- és szénizotóp-összetételeket minden esetben a V-PDB sztenderdhez viszonyítva adjuk meg.

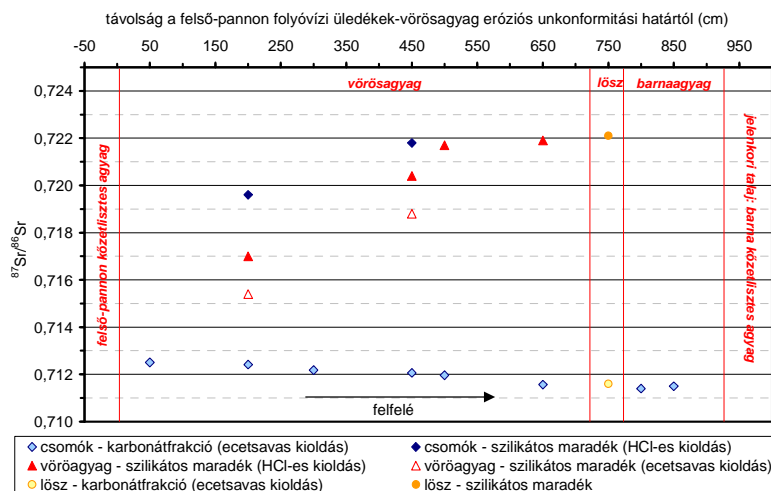


**1. ábra:** Az OTKA pályázat során vizsgált másodlagos karbonátok stabilizotóp-összetélete (beleértve a basaharci szelvény feltehetően főként másodlagos karbonátot tartalmazó tömeges lösz- és talajmintáit)

A karbonátcsomók és -konkréciók uralkodóan szerves eredetű kiválásoknak tekinthetők. A csomók és konkréciók izotóp-összetéletei tartományában esik a felső-pannon mészcementált homokkő és a vörös- és barnagyagot fedő recens talaj gyökérjázatát kitöltő mészkiválás (ún. rizokonkréció) stabilizotóp-összetétele is (homokkő:  $\delta^{18}\text{O} = -6,9\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -11,2\text{‰}$ , rizokonkréció több szerves eredetű szénnel:  $\delta^{18}\text{O} = -7,8\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -12,4\text{‰}$ ). A felső-pannoniai alluviális üledékek és a vörösgyag közötti eróziós diszkordanciafelületről származó lemezes-breccsás karbonát kiválás feltehetően több légköri  $\text{CO}_2$ -t tartalmaz ( $\delta^{18}\text{O} = -7,5\text{‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -9,7\text{‰}$ ), azonban nem tekinthető az alluviális sorozat tetején megjelenő fagyhatást kísérő extrakiszáradás termékének (szemben Horváth, 2007 elképzelésével).

A karbonátok forrásának:

- a vörösgyaghoz áthalmozódása során hozzákeveredett lösz és/vagy közbetelepült lösz tartják (Michéli et al., 1999, Simon et al., 1999, Michéli & Mindszenty, 2002), vagy
- a mátrai andezit Ca-tartalmú magmás ásványait és a hidrotermális ércesedéshez kapcsolódó ásványfázisait valószínűsítik, amelyből a kioldódott Ca-ot Mátra felől a medence felé áramló felszínalatti vizek szállították a vörösgyaghoz (Horváth, 2007).



**2. ábra:** A visontai lignitkülfejtésben 10 m-es szelvény mentén, 50 cm-enként (elsősorban vörösgyag és barnagyagból) gyűjtött karbonátcsomók, a befogadó vörösgyag és a közbetelepült lösz különböző frakcióinak  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya

A karbonátban található Ca eredetére a kiválások és az őket befogadó talaj-üledékrendszer Sr-izotóparánya mutathat indikációt (2. ábra). A csomók karbonátfrakciójának  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a szelvényben felfelé enyhe csökkenést mutat és a közbetelepült lösz karbonátfrakciójának izotóparányát éri el. Ez a tendencia véleményünk szerint arra utal, hogy a karbonát (Ca) nagyobb részt a löszből (azaz hulló porból) származik a löszkarbonát oldódásával és mélyebb szinteken történő újrakiválásával. A karbonátcsomók és a befogadó vörösgyag szilikátfrakciója esetén ellentétes tendencia figyelhető meg a szelvényben felfelé. U/Th korvizsgálat kimutatta (Horváth, 2007), hogy a vörösgyag mélyebb szintjén lévő karbonát kiválások idősebbek a magasabb helyzetű karbonát kiválásoknál. Feltételezhető a karbonátformák kialakulása fokozatosan, a vörösgyag felhalmozódásával közel párhuzamosan történt. Így a felfelé enyhe csökkenést (karbonátfrakció) ill. emelkedést (szilikátfrakció) mutató  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányok időbeli változást tükröznek. Idővel részben módosulhatott a Ca forrása és/vagy a mállás intenzitása (a szelvény alján a Ca egyrésze szilikátok mállásából származhat a hullópor mellett, majd felfelé csökken a szilikát-eredetű Ca mennyisége a mállás kisebb intenzitása és/vagy a növekvő mennyiségű hulló por miatt).

**(b)** A travertino anyaközetben kialakult fosszilis talajszintekben biogén és szervesetlen eredetű karbonát kiválást is találtunk.

A budai Várhegy édesvízi mészkövének paleotalajában a pedogén karbonát pórusok körüli bekérgezések mellett tús kristályok formájában jelenik meg (Bajnóczi et al., 2003, Bajnóczi & Kovács-Kis, 2006). A tús-szálas kalcit morfológiája (40-200  $\mu\text{m}$  méretű, dupla pálcika alakú egykristályok, sima felszínnel vagy romboéderek utólagos ránövekedése miatt farkasfogszerűen) és szövete (véletlenszerűen eloszlásban üregekben és pórusokban, párhuzamos tükből álló bekérgezéseket, sejtes szerkezet) alapján biogén eredetű karbonát kiválás. Feltehetően szaprofita gombákhoz kötődő biomineralizáció eredménye (Verrecchia & Verrecchia, 1994 osztályozása alapján): gombafonalak kalcitosodásával keletkezik, majd a gomba szerves anyagának elhalása után a talaj üregeiben és pórusaiban halmozódik fel. A tús kalcit stabilizotóp-összetétele jelentősen eltér a travertinotörmelékek stabilizotóp-összetételétől és szerves eredetű (talajlégzésből származó) szén beépülését jelzi (travertino:  $\delta^{13}\text{C} = 1,1 - 2,1\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -17,7 - -13,7\%$ ; tús kalcit:  $\delta^{13}\text{C} = -6,9 - -8,8\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -6,8 - -7,4\%$ ).

A Dunaalmás melletti, már a rómaiak által is használt kőfejtőjében az édesvízi mészkő rétegei közé települt vörös paleotalajban és sárga homokkőben porszerű karbonátból álló csomókat találtunk. A pedogén csomók szénizotóp-összetétele ( $\delta^{13}\text{C} = -5,8 - -7,9\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -8,2 - -11,0\%$ ) általában (2 minta kivételével) kisebb, mint a tömeges talaj összetétele ( $\delta^{13}\text{C} = -4,7 - -6,0\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -9,0 - -11,3\%$ ).

A fenti esetekkel szemben a tatai Porhanyó-bánya „kultúrrétegeből” nem tudtunk kimutatni sem biomineralizációhoz köthető karbonátot, sem karbonátcsomót (Kele et al., 2006). Az agyagos paleotalajból és azt fedő folyóvízi homokból és homokkőből álló kultúrréteg tömeges mintáknak stabilizotóp-összetétele ( $\delta^{13}\text{C} = -2,6 - -4,2\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -7,4 - -9,7\%$ ) pedig nagyobb, mint a befogadó édesvízi mészkő és a folyóvízi homokkő összetétele ( $\delta^{13}\text{C} = -4,7 - -5,8\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -7,8 - -12,9\%$ ). A nagyobb értékek felé való eltolódást feltehetően a talajban jelenlévő törmelékes eredetű dolomit okozza.

**(c)** A pleisztocén lösz-paleotalaj sorozatokban a diffúz karbonát (mátrixkarbonát) és a csomók-konkréciók (löszbabák) mellett számos, környezetjelzőnek tartott, kisméretű (<1 mm - néhány mm), közvetve vagy közvetlenül (biomineralizáció) biogén eredetű karbonátforma jelenik meg (Becze-Deák, 1997, Becze-Deák et al., 1997).

A Basaharc Dupla talaj típuszelvényét (basaharci téglagyári szelvény) vizsgálva megállapítottuk, hogy a kisméretű talajkarbonátok több formája megjelenik a felső BD<sub>1</sub> és alsó BD<sub>2</sub> talajszintekben és a környező löszben. Kimutattuk a BD<sub>1</sub> és az BD<sub>2</sub> talajszintben a karbonát kiválások közül a pórusok körüli bekérgezések, kalcitosodott gyökérsejtek és tús kalcit nagyobb mennyiségét a löszhöz képest, míg a földgíliszta-szferoidok viszonylag egyenletesen oszlanak el a szelvényben. A két talajszint esetén nem volt találtunk lényeges különbséget a kisméretű karbonátok eloszlásában, de az alsó BD<sub>2</sub> talaj begyűjtött mintáiban nem tudtunk kimutatni tús kalcitot Pécsi (1990) leírásával szemben. A gyökérsejtek esetén a kalcitra utaló szokásos narancs katódlumineszcens (CL) szín mellett néhány kristály esetén zöld CL színt is tapasztaltunk (az alsó BD<sub>2</sub> talajszintben), ami aragonit jelenlétére utalhat. Mivel korábbi irodalmak a gyökérsejteket kalcitnak vagy alacsony-Mg tartalmú kalcitnak határozták meg (pl. Košir, 2004, 2006), valamint felső pleisztocén korú németországi löszből sárga CL színű gyökérsejteket írtak le (Becze-Deák et al., 1996), így az aragonit jelenlétét nem tartjuk valószínűnek. Mivel ezek a szemcsék polarizációs mikroszkópban barna színezettséget mutatnak, szerves anyag jelenléte gyanítható, bár az irodalomban hasonló példát nem találtunk.

A karbonát mellett vizsgáltuk az agyagásványokat és azok eloszlását is. A szemkittcsoport tagjai közül kimutattuk beidellit jelenlétét, ami eddig még nem volt ismert a basaharci szelvényből. A felső talajszintben kisebb gyakorisággal van jelen, mint az alsóban és a környező löszben, ami arra utalhat, hogy BD<sub>1</sub> talaj valamivel fejlettebb, mint a BD<sub>2</sub>. Ezt megerősítik a BD<sub>1</sub> talaj terepen látható nagyobb vastagsága mellett a nagyobb mállottságát jelző mágneses szuszceptibilitás adatok is (Bradák B. - ELTE, nem publikált eredmények). A Basaharc Dupla talaj más feltárásokban (Délkelet-Dunántúl) végzett fő- és nyomelem-geokémiai vizsgálatai a 2 talajszint kb. azonos fokú mállását valószínűsítik (Hum, 2002).

Az összkarbonát stabilizotóp-összetétele az alsó BD<sub>2</sub> talajban mutat anomálishan alacsony  $\delta^{13}\text{C}$  értéket ( $<-18\%$ ), szemben a felső talajszint összkarbonátjával és a mindkét szintből kiszeparált karbonátcsomókkal ( $\delta^{13}\text{C} = -8 - -12\%$ ). A BD<sub>2</sub> talajszintben feldúsuló kalcitosodott gyökérsejtekre szintén alacsony értékek jellemzők ( $\delta^{13}\text{C} = -21$  és  $-28\%$ ), amelyek oka lehet a biomineralizáció és a szerves anyag esetleges jelenléte (ld. feljebb). Az alacsony  $\delta^{13}\text{C}_{\text{összkarbonát}}$  értéket a BD<sub>2</sub> szintben így részben okozhatják a talajszintben nagyobb mennyiségben megjelenő gyökérsejtek (Boguckij et al., 2006), de feltehetően a mátrixkarbonát is alacsonyabb szénizotóp-összetételű, mint a BD<sub>1</sub> szintben és a löszben. További vizsgálatok szükségesek annak kiderítésére, hogy az anomálishan alacsony  $\delta^{13}\text{C}_{\text{összkarbonát}}$  érték helyi tényezők eredménye, vagy általánosan jellemző a BD<sub>2</sub> talajszintre.

Más talajszelvényben, ahol a recens, mészlepedékes csernozjomtalaj C-szintjét alkotja a lösz, szintén különbséget találtunk a kalcitosodott gyökérsejtek (narancs CL szín) és a karbonátcsomók stabilizotóp-összetétele között. A Szent István Egyetem Hatvan-Józsefmajori Kísérleti és Tangazdaságának területén három talajszelvényben a löszben található kalcitosodott gyökérsejtek stabilizotóp-összetétele szignifikánsan alacsonyabb ( $\delta^{13}\text{C} = -11 - -16,5\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -9,8 - -10,1\%$ ), mint a karbonátcsomóké ( $\delta^{13}\text{C} = -8,5 - -10,1\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -6,7 - -7,3\%$ ), illetőleg a löszcsigáké ( $\delta^{13}\text{C} = -5,5 - -8,0\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -3,1 - -3,9\%$ ).

#### *Összegzés, jövőbeli perspektívák:*

A negyedidőszaki fosszilis talajok (és a lösz) karbonátfázisainak stabilizotóp-összetételei adatait összesítve (1. ábra) megállapítható, hogy a  $\delta^{13}\text{C}$  értékek jellemző tartománya  $-6$  és  $-13\%$  között, a  $\delta^{18}\text{O}$  értékek jellemző tartománya  $-6$  és  $-10\%$  közötti van. A szén nagyrészt talajlégzésből (növényi gyökérlégzés és mikrobiális lebontás) származik, a talajt C3 típusú növényzet borította. A  $\delta^{13}\text{C}$  értékek felső tartománya (különösen az édesvízi mészkőben megjelenő másodlagos karbonátok) esetén légköri CO<sub>2</sub> (és/vagy elsődleges karbonáttörmelékek) hozzájárulásával is számolni kell. A  $-13\%$ -nél alacsonyabb  $\delta^{13}\text{C}$  értékek elsősorban kisméretű karbonátokban fordulnak elő (biomineralizáció következményeként).

A kisméretű ( $<1$  mm - néhány mm) karbonátok (pl. kalcitosodott gyökérsejtek, tús kalcitok, földgilisza-szferoidok) többnyire a talaj élővilágához közvetlenül kapcsolódnak, biomineralizációval keletkeznek. A nagyobb, több cm-es méretű csomók és konkréciók, amelyek elsősorban finomszemcsés, porszerű karbonátból állnak, szervesetlen (legalábbis nem közvetlenül biogén) kiválással keletkeznek, a visontai szeptáriás konkréciók esetén a diagenetikus jelleget is bizonyítottuk. A főként biogén és a főként szervesetlen kiválások izotóp-összetétele más-más környezeti viszonyokat rögzíthetnek (ld. józsefmajori lösz karbonátcsomói és kalcitodosott gyökérsejtei). A biogén formák esetén számolni kell a kiválasztó élőlény hatásával is, emiatt csak körültekintően alkalmazhatók pl. az egykori klimatikus viszonyok jelzésére.

A biogén és szervesetlen karbonát kiválások összehasonlító (geokémiai jellegű) vizsgálata lehetséges jövőbeli kutatási irány, amelyhez leginkább a mindkét formát tartalmazó pleisztocén lösz felel meg. A vizsgálatokat korlátozza azonban, hogy a karbonát kiválás nem feltétlenül egyidős a befogadó lösszel vagy talajjal. A karbonát felhalmozódás több fázisú folyamat lehet (ld. Pustovoytov & Terhorst, 2004: <sup>14</sup>C kormeghatározással alapján csigahéjaknál és földgilisza-szferoidoknál jóval fiatalabb, de velük azonos szintben megjelenő kalcitosodott gyökérsejtek). Utólagos karbonátvándorlás és újrakicsapódás lehetséges, amely esetben a kiválás eltérő környezeti körülmények is végbemehetett eltérő izotóp-összetételt eredményezve.

A jelen kutatás eredményeként született stabilizotóp-összetételei adatok egy későbbi geokémiai adatbázis alapjait jelenthetik. Hasonlóan a Sr-izotóparány adatok is, amelyeket – tudomásunk szerint – először mértünk magyarországi talajkarbonáton. A geokémiai adatok felhasználhatók a negyedidőszaki környezeti és klimatikus viszonyok rekonstrukciójához. A lösz-paleotalajszelvényeken mért stabilizotóp-összetételei görbék – amennyiben további vizsgálatok kimutatják, hogy a lokális tényezők kis szerepet játszanak kialakulásukban – más ásványtani-geokémiai és koradatokkal kiegészítve a különböző feltárások szelvényeinek korrelációját, illetőleg a talajszintek relatív fejlettségének meghatározását segíthetik elő.

## 2. Metamorf karbonátok témakörében

Vizsgálataink célja a metamorf fok és a karbonátok szerkezeti rendezettsége, kémiai és stabilizotóp-összetétele között fennálló kapcsolat kimutatása. Diagenetikus, anchi- és epimetamorf kőzetek esetén az illit (Kübler-) és a klorit (Árkai-) „kristályosság” indexek széleskörben használatosak az illit-muszkovit és a klorit metamorfózis során bekövetkező szerkezeti változásainak nyomon követésére. A rétegszilikátokhoz hasonlóan a kalcit esetében is definiálható „kristályosság” index, kérdés azonban, hogy alkalmas-e a metamorf fok különbségeinek kimutatására.

A Szendrői- és az Upponyi-hegység alacsony metamorf fokú karbonátos kőzeteit (átkristályosodott mészkövek, márványok) vizsgáltuk. Mind a metakarbonátos, mind a köztes metapélites egységek esetén a rétegszilikát „kristályosság indexek” és a metamorf fok korábbi vizsgálatokból jól ismeretek (Szendrő: epizónás metamorfózis,  $400\pm 50^\circ\text{C}$ , 2-3 kbar; Uppony: anchi-epizónás metamorfózis,  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ , 2,5 kbar; Árkai, 1977, 1982, 1983, Árkai et al., 1981, Árkai & Tóth, 1983). Hasonló üledékes környezetben keletkezett ill. hasonló üledékes fáciesű karbonátos kőzetek jellegét hasonlítottunk össze egymással egy hegységen belül, valamint a két hegység között. A metamorf karbonátos kőzetek típusai (Koroknai, 2004 csoportosítása alapján): (a) „tisza” (kis agyagtartalmú), platformkörnyezetben keletkezett mészkövek (Upponyi Mészkő, Rakacai Márvány), (b) finomabb szemcsés, nagyobb agyagtartalmú, medence környezetben keletkezett mészkövek (Lázbérci Mészkő, Verebeshegyi Mészkő), (c) cipollino (rétegszilikát-dús, metatufitos, átkristályosodott mészkő, Abodi Mészkő).

A rétegszilikátok esetén vizsgált röntgen-pordiffrakciós (XRD) paraméterek hasonló vizsgálatát végeztük el a kőzetek kalcitfázisai esetén (felhasználva a maximális intenzitású, (104) indexű reflexiót, leírásukat ld. 1. táblázat lábjegyzetében). Emellett polarizációs és katódlumineszcens mikroszkópos vizsgálatot, valamint stabilizotóp-összetételei elemzést végeztünk. Az ásványtani és geokémiai vizsgálatok eredményeit ld. az 1. táblázatban.

Következtetések:

- A metamorf karbonátos kőzetek tömeges karbonátjának XRD profiljából meghatározott félértékszélesség és doménméret (átlagos krisztallitméret) függ a litológiától. A Szendrői-hegység esetén a doménméret jól korrelál a mikroszkópos szemcsemérettel: a durvább szemcsés (platform eredetű) mészkőben a kalcit nagyobb doménméretű, mint a finomabb szemcsés (medence eredetű) mészkőben. Az Upponyi-hegységi minták szintén mutatják a kétféle eredetű mészkő közti különbséget: a platform eredetű mészkő kalcitja kisebb félértékszélességet és nagyobb doménméretet mutat a medence eredetű mészkőhöz képest.
- Az azonos üledékes fáciesű kőzetek esetén az Upponyi-hegységi metamorf karbonátoknak nagyobb félértékszélességük (kalcit „kristályosság” indexük), kisebb doménméretük és nagyobb rácsdeformációjuk lehet a szendrői kőzetekhez képest. Ez az eredmény várható a filloszilikát kristályossági indexek révén kimutatott kisebb metamorf fok következtében, azonban a tendencia még nem tekinthető egyértelműnek, mivel az Upponyi-hegységből kevesebb minta állt rendelkezésre.
- Korábbi vizsgálatok szerint a Szendrői-hegységben a cipollino képviseli a legnagyobb metamorf fokú (biotizónát elérő) kőzetet. Az XRD profilból meghatározott paraméterek (félértékszélesség, doménméret, deformáció) alapján azonban átfed a durvább szemcsés, platform eredetű mészkővel és a finomabb szemcsés, medence eredetű mészkővel. Egyedül a csúcshélességet leíró integrális szélesedés paraméterben mutat egyértelmű azonosságot a finomabb szemcsés, medence eredetű mészkővel. Ez az eredmény szűkessé teszi a korábbi metamorf adatok átértékelését.
- A vizsgált metamorf karbonátos kőzetek esetén nem találtunk egyértelmű (üledékes környezethez köthető) különbséget a stabilizotóp-összetételben. A szénizotóp-összetétel a tengeri karbonátokra jellemző értékeket mutatja ( $\delta^{13}\text{C} = 0,3 - 3,0\text{‰}$ ), kivéve a Verebeshegyi Mészkő 2 mintáját ( $-3,7$  és  $-5,1\text{‰}$ ). A platform eredetű mészkövek (az Upponyi Mészkő és különösen a Rakacai Márvány) széles tartományban változó  $\delta^{18}\text{O}$  értékeket eredményeztek  $-3$  és  $-11\text{‰}$  között, a többi kőzet oxigénizotóp-összetétele szűk tartományon belül változik (ld. 1. táblázat).
- A metamorf karbonátos kőzetek számos karbonátgenerációból állhatnak, pl. palássági síkban elhelyezkedő karbonátlencsék, -rétegek, deformáció előtti és utáni karbonátterezések, amelyek egy része csak katódlumineszcens mikroszkóppal látható. Ezeknek a generációknak (különösen az utólagos erezéseknek) eltérő, de szisztematikus összefüggést nem mutató kristályszerkezetük és geokémiai jellegük lehet (pl. eltérő félértékszélesség, doménméret és stabilizotóp-összetétel) a kőzetek tömegét adó karbonáthoz képest. Mintázás során mindenképpen ajánlatos elkerülni az utólagos karbonátterezéseket, mivel befolyásolhatják a tömeges karbonát XRD paramétereit és geokémiai jellegét.

### *Összegzés, jövőbeli perspektívák:*

A kalcit szerkezeti és kémiai változásait vizsgálva megállapítható, hogy a kristályszerkezetet leíró „kristályosság” index (félértékszélesség) és egyéb, a kalcit röntgendiffrakciós profiljából számolható paraméterek a filloszilikát „kristályossági indexek” mellett hasznos eszközök lehetnek a metamorfózis fokának vizsgálatához (legalábbis kis metamorf fok esetén). Mindenképpen szükséges azonban petrográfiai vizsgálat is az esetlegesen több generációs karbonát kimutatására.

A további kutatások során a vizsgált minták számának (elsősorban az Upponyi-hegységből) növelése mellett a koherensen szóró domének átlagos méretének és rácstorzulásoknak a kalcit legnagyobb intenzitású röntgendiffrakciós reflexiójára együttesen gyakorolt hatását szükséges kvantitatívan elkülöníteni. Mindezek a vizsgálatok T49454 sz. OTKA kutatás (témavezető: Árkai Péter) keretében folynak tovább.

Az eredmények gyakorlatban az archeometria területén használhatók fel. Márványanyagú régészeti tárgyak eredetének azonosításához a jelenleg ismert kőzettani-geokémiai módszerek (pl. petrográfia, stabilizotóp-összetétel vizsgálat) mellett a kalcit „kristályossági index” a származási hely pontosabb körbehatárolását teszi lehetővé (Lővei et al., 2007).

### *3. További eredmények*

A mindkét karbonáttípus szöveti(-nyomelemgeokémiai) vizsgálatához hasznos segítségnek bizonyult az MTA Geokémiai Kutatóintézet által 2004-ben beszerzett katódlumineszcens mikroszkóp. A karbonátok Mn-tartalma és a lumineszcencia intenzitása közti összefüggés témakörben saját kutatásokat is végeztünk, mivel nem pontosan ismert, hogy a nagy Mn tartalom miatt kialakuló ún. öngyengítés, ami a lumineszcencia intenzitásának csökkenését okozza, mennyi Mn-koncentrációnál figyelhető meg. Szintén nem egyértelmű, hogy az öngyengítés teljes vagy részleges kioltás okoz-e a legnagyobb Mn-tartalom esetén. Előzetes eredményeink (Polgári et al., 2007) alapján még a legnagyobb Mn-tartalmú karbonát, a rodokrozit is gyengén lumineszkál, nincs teljes kioltás, ami alátámasztja az irodalomban olvasható feltételezéseket.

### A kutatásban résztvevő személyek, a munkaterv teljesülése

A kutatás egyszemélyes, posztdoktori OTKA projekt volt. Kapcsolódott az MTA Geokémiai Kutatóintézetben folyó talajtani és metamorf kőzettani kutatásokhoz, valamint szoros együttműködésben készült külső (elsősorban ELTÉ-s) közreműködőkkel. A munka a kutatási tervben leírtak megfelelően teljesült.

### A tudományos eredmények közlése






Az eredményeket szakmai közlemények formájában publikáltuk. Megjelent 4 db folyóiratcikk (2 db SCI, 1 db hazai angol nyelvű, 1 db hazai magyar nyelvű folyóiratban), valamint 5 db konferenciaabsztrakt (angol nyelven). A közeljövőben további publikációkat készítünk a metamorf karbonátok, valamint a löszben található másodlagos karbonátok vizsgálati eredményeiből is.

### Irodalomjegyzék

- Árkai, P. (1977): Low-grade metamorphism of Paleozoic sedimentary formations of the Szendrő Mountains (NE-Hungary). *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* 21/1-3, pp. 53-80.
- Árkai, P. (1982): Kezdeti regionális metamorfózis a Bükk, az Upponyi- és a Szendrői-hegység példáján. Kandidátusi értekezés, Budapest, 149 p.
- Árkai, P. (1983): Very low- and low-grade Alpine regional metamorphism of the Paleozoic and Mesozoic formations of the Bükkium. *Acta Geologica Hungarica* 26/1-2, pp. 83-101.
- Árkai, P., Horváth, Z. A. & Tóth, M. (1981): Transitional very low- and low-grade regional metamorphism of the Paleozoic formations, Uppony Mountains, NE-Hungary: Mineral assemblages, illite-crystallinity,  $b_0$  and vitrinite reflectance data. *Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae* 24/2-4, pp. 265-294.
- Árkai P. & Tóth, M. (1983): Illite crystallinity: combined effects of domain size and lattice distortion. *Acta Geologica Hungarica* 26/3-4, pp. 341-358.
- Bajnóczi, B., Demény, A. & Korpás, L. (2003): Stable isotope study in a weakly developed paleosol horizon in the Quaternary Vár-hegy travertine (Budapest, Hungary). *Acta Geologica Hungarica* 46/2, pp. 149-160.
- Bajnóczi, B. & Kovács-Kis, V. (2006): Origin of pedogenic needle-fiber calcite revealed by micromorphology and stable isotope composition – a case study of a Quaternary paleosol from Hungary. *Chemie der Erde-Geochemistry* 66, pp. 203-212.

- Bajnóczi, B., Horváth, Z., Demény, A. & Mindszenty, A. (2006): Stable isotope geochemistry of calcrete nodules and septarian concretions in a Quaternary “red clay” paleovertisol from Hungary. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 42/4, pp. 335-350.
- Becze-Deák, J. (1997): Study of secondary CaCO<sub>3</sub> in the frame of geopedological research and reconstruction of the environment evolution of the Last Interglacial – Early Glacial sequences at the Wallertheim site. Thesis for PhD in Earth Sciences, University of Gent, 422 p.
- Becze-Deák, J., Langohr, R. & Stoops, G. (1996): Cathodoluminescence study of secondary CaCO<sub>3</sub> accumulations in Upper Pleistocene loess paleosoils. Case study of the Wallertheim site (Germany). Abstracts of the International Conference on Cathodoluminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials, September 2-4, 1996, Nancy, France, pp. 25-26.
- Becze-Deák, J., Langohr, R. & Verrecchia, E. P. (1997): Small scale secondary CaCO<sub>3</sub> accumulations in selected sections of the European loess belt. Morphological forms and potential for paleoenvironmental reconstruction. *Geoderma* 76, pp. 221-252.
- Boguckyj, A. B., Łanczont, M., Łacka, B., Madeyska, T. & Zawidzki, P. (2006): Stable isotopic composition of carbonates in Quaternary sediments of the Skala Podil'ska sequence (Ukraine). *Quaternary International* 152-153, pp. 3-13.
- Horváth, Z. (2007): Negyedidőszaki környezetváltozások nyomai poszt-pannóniai üledékeken és paleotalajokon (Mátraalja, Visonta). PhD értekezés, ELTE Természetföldrajzi Tanszék, Budapest.
- Hum, L. (2002): Origins of the minerals and geochemical characteristics of the loess sediments in South-east Transdanubia. *Földtani Közlöny* 132/különszám, pp. 117-132.
- Kele, S., Korpás, L., Demény, A., Kovács-Pálffy, P., Bajnóczi, B. & Medzihradzsky, Zs. (2006): Paleoenvironmental evaluation of the Tata Travertine Complex (Hungary), based on stable isotopic and petrographic studies. *Acta Geologica Hungarica* 49/1, pp. 1-31.
- Koroknai, B. (2004): Tektonometamorf fejlődés az Upponyi- és Szendrői-paleozoikumban. PhD értekezés, MTA Geológiai Kutatócsoport - ELTE Általános és Történeti Földtani Tanszék, 239 p.
- Košir, A. (2004): Microcosium revisited: root calcification products of terrestrial plants on carbonate-rich substrates. *Journal of Sedimentary Research* 74, pp. 845-857.
- Košir, A. (2006): Calcite biomineralization in plant roots: an important process of secondary CaCO<sub>3</sub> accumulation in soils. *Geophysical Research Abstracts* 8, 10284.
- Lővei P., Pintér F., Bajnóczi B. & Tóth M. (2007): Vörös és fehér díszítőkövek, kristályos és metamorf mészkövek, márványok (Műemléki kutatások természettudományos diagnosztikai háttérrel 1.). *Művészet-történeti Értesítő*, 56/1, pp. 75-82.
- Michéli E., Horváth, Z., Mindszenty, A., McFee, W. W. & Simon, B. (1999): Transport and recrystallization of calcium carbonate in paleosols. Papers presented at the Annual Meeting of the American Society of Agronomy, Salt Lake City, USA, 31 October-4 November 1999
- Michéli, E. & Mindszenty, A. (2002): A negyedidőszaki környezetváltozások hatása a talajképződésre a Mátra és a Mátraelőtér példáján. *Földtani Közlöny*, 132/különszám, pp. 43-51.
- Pécsi, M. (1990): Loess is not just the accumulation of dust. *Quaternary International* 7-8, pp. 1-21.
- Polgári M., Bajnóczi B., Götze J. & Vígh T. (2007): Cathodoluminescence behaviour of Mn-rich carbonates. Goldschmidt 2007 Conference, 20-24 August, Cologne, Germany, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no. 15., Special Supplement, A801
- Pustovoytov, K. & Terhorst, B. (2004): An isotopic study of a late Quaternary loess-paleosol sequence in SW Germany. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 21, pp. 88-93.
- Simon B., Berényi-Üveges, J., Horváth, Z. & Szegi, T. (1999): CaCO<sub>3</sub> eluviation and precipitation processes in paleosols. Paper presented at the 2nd International Conference of PhD students, Miskolc, Hungary, 8-14 August 1999
- Verrecchia, E. P. & Verrecchia, K. E. (1994): Needle-fiber calcite: a critical review and a proposed classification. *Journal of Sedimentary Research* A64, pp. 650-664.

1. táblázat. Szendrő- és Uppony-hegységi metamorf karbonátos kőzetek ásványtani és geokémiai vizsgálatának eredményei (csak tömeges minták)

Mészköttípusok	Vizsgált kőzet (mintaszám)		Szemcseméret (mm)	A kalcit maximális intenzitású, (104) indexű, röntgen-pordiffrakciós reflexiójából számolt paraméterek					Stabilizotóp-összetétel	
				Félértékszélesség ( $^{\circ}2\theta$ ) <sup>1</sup>	Doménméret ( $\text{Å}$ ) <sup>2</sup>	Integrális szélesedés <sup>3</sup>	Aszimmetria <sup>4</sup>	Deformáció <sup>5</sup>	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) vs. V-PDB	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. V-PDB
„tisztá” platform mészkövek	Uppony-hg.: Upponyi Mészkő (4)		0,05-0,1	0,160-0,174	686-774	0,199-0,226	0,88-0,96	0,250-0,275	-5,3 - -8,7	0,1 – 1,3
	Szendrő-hg.: Rakacai Márvány (12)		0,1 – 0,5	0,153-0,168 (0,206)	(542) 726-830	0,186-0,213 (0,303)	0,80-0,92 (1,03)	0,242-0,268 (0,330)	-3,8 - -11,1	0,2 – 2,3
finomszemcsés, agyagos, medence eredetű mészkövek	Uppony-hg.: Lázbérci Mészkő (1)		<0,05	0,190	605	0,259	1,04	0,304	-6,5	1,8
	Szendrő-hg.: Verebeshegyi Mészkő (4)		<0,05	0,174-0,192	597-686	0,222-0,241	0,92-1,01	0,275-0,307	-5,1 - -6,7	3,0 - -5,1
cipollino (rétegszilikát-dús, metatufitos, átkristályosodott mészkő)	Szendrői-hg.: Abodi Mészkő (14)		0,05-0,3	0,155-0,188 (0,202)	(557) 613-822	0,214-0,271	0,82-1,07	0,242-0,300 (0,332)	-5,0 - -6,4 (-7,7)	1,4 – 2,1 (0,8)

<sup>1</sup> félértékszélesség (FWHM: Full Width at Half Maximum): a (104) reflexió fél magasságában mért teljes szélesség (kalcit „kristályossági” index), csúcshélességet jelző paraméter; a diffrakciós vonalszélesedést a véges szemcseméret és a rácshibák együttes hatása okozza, amelyeket az átlagos krisztallitmérettel/doménmérettel, illetőleg a deformációval tudunk számszerűsíteni (ld. alább)

<sup>2</sup> doménméret/átlagos krisztallitméret: a röntgensugarat koherensen szóró krisztallitok mérete, meghatározása egyvonalas profilanalízissel a Scherrer-egyenlet felhasználásával:  $\gamma = k\lambda/B \cdot \cos\theta$ , ahol  $\gamma$ : koherensen szóró domének átlagos mérete, B: korrigált félértékszélesség,  $\theta$ : reflexió szöge,  $\lambda$ : hullámhossz, k: állandó

<sup>3</sup> integrális szélesedés: a (104) csúcs nettó területe/nettó magassága, csúcshélességet jelző paraméter

<sup>4</sup> aszimmetria: a (104) reflexió alacsony és magas szögű oldalán, fél magasságban mért fél szélességek aránya, csúcsalakot jelző paraméter

<sup>5</sup> deformáció: rácshibák (diszlokációk, rétegződési hibák), meghatározása egyvonalas profilanalízissel a Scherrer-egyenlet felhasználásával:  $\varepsilon = B/4 \cdot \tan\theta$ , ahol  $\varepsilon$ : átlagos rácsdeformáció a reflektáló rácssíkra merőlegesen, B: korrigált félértékszélesség,  $\theta$ : reflexió szöge