

A gyöngyösvisontai lignit fedőjében megjelenő kristályos, paleotalaj eredetű karbonátkonkréciók vizsgálata

Euhedral calcite in carbonatic concretions from a Quaternary palaeosol environment, Gyöngyösvisonta, Hungary

SZINGER Balázs¹ – SZILÁGYI Veronika¹ – WEISZBURG Tamás¹ – HORVÁTH Zoltán² – MINDSZENTY Andrea²

(4 ábra, 3 táblázat, 13 fotó)

Tárgyszavak: másodlagos, talaj eredetű karbonátok, konkréciók, kalcit, kristálymorfológia, zónás lumineszkálás, a Mátra előtere, Gyöngyösvisonta

Keywords: secondary (pedogenic) carbonate concretions, calcite, crystal morphology, luminescence in zones, pediment of the Mátra Mountains, Gyöngyösvisonta

Abstract

One of the largest open cast mines in Hungary is the Gyöngyösvisonta lignite quarry of the Mátra Power Station at the foothills of the Mátra Mts, North Hungary (Fig. 1). The subject of the present study was the peculiar carbonate concretions in the Quaternary cover of the Late Pannonian (Miocene) lignite beds exposed by the mining operations.

General geological environment

On the pediment of the Mátra Mts earlier-existing after the deposition of the lignitiferous complex, alluviation gradually filled up the shores of the Pannonian Lake. During this process a complex sequence of meandering distributaries formed with flood-plain muds, cross-bedded levee sands and sediments (subject to incipient pedogenesis). These sediments constitute the lower part of the section (Fig. 2). Unconformably overlying these strata there is a thick "red clay" bed containing different types of CaCO₃ precipitations mainly in the form of white mottles or nodules. This "red clay" has been interpreted as a resedimented palaeovertisol (HORVÁTH 1999; NÉMETH et al. 1999) with smectite (beidellite) as the major clay mineral, abundant slicken-sides, and small ferriferous nodules. As shown by HORVÁTH (1999) and HORVÁTH et al. (2001b), this 8 to 10 metres thick palaeosol has formed as a result of pedogenesis; this pedogenesis was interrupted several times by the deposition of soil-derived sediments eroded from the elevated backgrounds of the area of the present Mátra Mts. Textural features of the palaeosol suggest periodic freezing (HORVÁTH et al. 2002) and the mineral composition relates to semiarid pedogenesis where dry and humid climatic periods alternate with each other (SCHWEITZER & SZŐÖR 1997). The carbonate concretions are embedded in this "red clay" (Photo 1).

Carbonate concretions occurring in the zone of pedogenesis were extensively studied by WRIGHT & TUCKER (1991), BECZE-DEÁK et al. (1997), RAISWELL & FISHER (2000), WIEDER & YAALON (1974, 1982), BREWER (1972) and others. However, none of the above cited authors described concretions as complex as those, which occur in the Gyöngyösvisonta quarry.

Samples and methods

The concretions are 10–15 centimetres in diameter as a maximum and contain large closed cavities. In these cavities fine-grained, euhedral crystals of calcite formed (Photo 2). The wall of the concretions is a homogeneous, sometimes brecciated, light brown, micritic material which contains dendrites and

¹ ELTE Ásványtani Tanszék, H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c

E-mail: szinger.balazs@freemail.hu

² ELTE Alkalmazott és Környezetföldtani Tanszék, H-1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c

feriferous nodules (1–2 millimetres in diameter). The concretions are built up by three distinctly different zones: 1) the micritic wall, 2) the root zone of fine crystalline calcite and 3) the “coronal” zone of euhedral calcite. Calcite crystals like these are very common in hydrothermal environments, whereas concretions of a similar structure (though of slightly different composition) were described from marine to marginal marine settings, as well as in lacustrine and fluvial flood-plain sedimentary settings, as well (e.g. PRATT 2001). They attracted our attention because they seemed to be unusual in a soil-related environment. We know only one other occurrence of cracked and filled septarian concretions from a soil profile – i.e. the one mentioned from Oligocene silcretes by LECKIE & CHEEL (1990).

The aim of the present study is to document the details of the morphology and chemistry of crystalline calcite encountered in the concretions and thus to contribute to the understanding of concretion formation in the above outlined near-surface, continental environment.

The methods used to obtain crystal morphological data were stereomicroscopy, scanning electron microscopy and two-circle reflection goniometer measurements. Additional mineralogical-chemical information was collected by optical emission spectroscopy (OES), X-ray powder diffraction (XPD), cathode luminescence studies (CL), electron microprobe (SEM+EDX) and stable isotope analyses.

Results

Two main morphological types of calcite were identified. The rhombohedral type (1) is built up of a combination of different rhombohedra, while the scalenohedral type (2) is built up of a combination of rhombohedra and scalenohedra. Three subtypes could be separated within the rhombohedral type: the obtuse-angled (1/a) (Photo 3), the acute-angled rhombohedral (1/b) (Photo 4, 5, 6) and the tabular (1/c) (Photo 7, 8, 9) subtypes.

OES of the fine and the euhedral crystalline calcite detected calcium as major element with only 1 to 3% of manganese substituting for the calcium (Table I).

XPD showed two types of calcite. The micritic wall of the concretions and the root zone of the euhedral crystals consisted of pure calcite. In the “coronal” zone of the crystals, beside pure calcite, another type of calcite (slightly substituted, shorter lattice parameter: $d_{4041} = 2.98 \text{ \AA}$) could also be detected (Fig. 3) This showed that in this zone, alternating with pure calcite, manganese-bearing calcite crystallized, too.

Mn-bearing calcite was subject to further detailed study by CL microscopy and by SEM+EDX. The chemical substitution is clearly visible on the CL photographs (Photos 10–11) in the form of zones with sharp boundaries. Mn-bearing calcite is very strongly luminescent while pure calcite does not show any luminescence at all. The width of the individual zones varies between 50 μm and 150 μm . EDX data confirmed that the subsequent zones have different concentrations of manganese (Photos 12–13) (Table II).

In order to obtain more information about the successive calcite generations carbon and oxygen stable isotope analyses were carried out on three concretions. From each of them a set of three calcite generations was separated: 1) the micritic wall of the concretions, 2) the root zone and 3) the “coronal” zone of the euhedral calcite crystals. A significant trend was detected on each set of samples: the first precipitate (micrite) showed an enrichment in the heavy isotopes, while the subsequent phases (the root and the coronal zones) became gradually rich in lighter ones (Fig. 4 and Table III).

There are black, 1–2 millimetres sized nodules both in the “red clay” palaeosol environment of the concretions and encapsulated in the micritic wall of the concretions themselves. The appearance of these micro-nodules in the two different environments raised questions about the origin of these phases.

For a better understanding of the conditions of formation of the observed paragenesis we studied also the chemistry of the micro-nodules. They proved to be made up of iron, silicon and aluminium as major elements and calcium, magnesium, manganese and sodium as accessory elements (for more details see Table I). Based on XPD they consist of poorly crystalline oxides and oxy-hydroxides of iron (goethite and haematite) and of (detrital) quartz and some phyllosilicates (smectite-type clay minerals). In the surrounding “red clay” palaeosol there are detrital mineral grains (quartz, clay minerals) similar to those identified in the micritic wall. Notwithstanding their jet-black colour the manganese content of the micro-nodules is in the 1000–10000 $\mu\text{g/g}$ range — i.e. low.

Conclusion

Concretions appear in the sequence randomly. Only exceptionally do they show any relationship to one or another of the structural elements of the former soil. Obviously, nucleation-points developed randomly within the clay and crystallization of calcite from carbonate-saturated solutions began around these nuclei. Concretion growth must have been replacive, at the expense of the "red clay". Since the OES and XPD measurements have not proved any significant difference between black micro-nodules, quartz grains and clay minerals separated from the "red clay" palaeosol environment and from the micritic wall of the concretions, we suggest that the former are relics of the "red clay" environment accidentally preserved in the concretions.

As the first step of concretion-formation small mottles with diffuse boundaries appeared and they gradually evolved into nodules consisting of micritic calcite. As a result of seasonally alternating wet and dry conditions the volume of these bodies has changed so much as to result in the development of radial, concentric and/or tangential cracks. Solutions entering the space provided by the cracks were able to precipitate the carbonate phase cementing the micrite. This process might have led to eventual isolation of the interior of the nodule from its environment. Thus the finely crystalline and, at the end, also the large euhedral crystalline calcite could be precipitated from the solutions enclosed in the sealed nodule-interior.

Changing chemical properties of the last generations of the euhedral crystals (CL-image, Mn-content, stable isotopes) suggest that environmental parameters were fluctuating during crystallization. According to the results of the XPD, cathode luminescence and electron microprobe investigations the amount of manganese substituting Ca in the calcite lattice was changing cyclically, probably within a relatively short period of time. If we suppose that crystal growth took place in an open system then changing manganese content could have been the result of the changing concentration of the solutions entering the growing concretion from the outside environment. If – on the other hand, we suppose that the concretion evolved as a closed system (i.e. given that either the cracks did not reach the surface of the concretion or else they were sealed early in the history of concretion growth) then the fluctuating Mn-content can only be explained by also supposing fluctuating physico-chemical environmental parameters within the concretion itself. With regard to the controlling parameters of such changes, in our case it might have been directly the temperature (perhaps in connection with climatic changes in the Pleistocene) which influenced the soil/sediment temperature in the near surface zone. Another alternative could be that the redox conditions (related for example to biological activity in the soil/sedimentary complex and also controlled by temperature in an indirect way) either permitted or did not permit the entry of manganese into the calcite lattice. The choice is difficult. The result of the stable isotope analyses may very well be interpreted as a result of fractionation in a closed system: the later the phase of crystallization, the lighter the isotope composition would be (JÄGER & HUNZIKER 1997). On the contrary, the stable isotope trend may also indicate simply the mixing of phreatic and vadose waters in an open system. This latter interpretation, however, cannot explain why the delta values of the three different concretions – sampled from different levels of the sequence – showed essentially identical trends. Likewise the lack of Mn in the outermost zone of the concretions as opposed to the Mn-rich interior cannot be explained, either, by supposing the formation of the concretions in an open system. Therefore we suggest that calcite in the interior of the concretions formed when the system had already been closed.

In conclusion, the studied concretions may very well be qualified as secondary (i.e. pedogenic, s.l.) carbonate precipitates. This corroborates the preliminary suggestion of BAJNÓCZI et al. 2002, who, based on stable isotope data of a larger set of differently evolved carbonate precipitates (from mottles to concretions) collected in the section, proposed a secondary (pedogenic) carbonate (calcrete) origin. Furthermore, assuming equilibrium precipitation conditions, he suggested that contemporary groundwater was a result of the interaction between vegetation and meteoric water. Based on their carbon isotope composition the analysed samples can be classified as pedogenic carbonates formed in a soil covered by a C₃-type flora (CERLING 1987; BAJNÓCZI et al. 2002), indicating a relatively wet and cool climate.

Összefoglalás

A gyöngyösvisontai külszíni fejtés lignitösszletének negyedidőszaki fedőjében található „vörös agyag” feltűnően nagy mennyiségben tartalmaz akár 35–40 cm méretet is elérő, uralkodóan gömbölyded, meszes konkréciókat. Talaj eredetű karbonátokról eddig számos publikáció jelent meg, amelyek

morfológiai, szöveti és képződésbeli jellegeik alapján osztályozták e képződményeket. A gyöngyösvontait konkréciók azonban nem illeszthetők be e rendszerekbe, részben – a löszbabákhoz hasonló – kemény, vastag falú alakzatokként való megjelenésük, részben a belső üregekben kifejlődött fenn-nőtt kristályos kalcit miatt. Utóbbi formagazdagsága akár a hidrotermás környezetek geodáinak kalcitjához is hasonlítható. Ilyen jellegzetes, egyedi megjelenésű fenn-nőtt kristályokat talajos környezetben térségünkben eddig még nem publikáltak. Ez az újszerű megjelenés tette szükségessé a részletes, a morfológiától a kémiai-szerkezeti jellemzőkön át a genetikáig nyúló ásványtani vizsgálatot, amely hagyományos és modern anyagvizsgálati módszerek kombinálásával készült (sztereomikroszkóp, kétkörös reflexiós goniométer, OES, XPD, SEM+EDX, CL, stabil izotóp).

Vizsgálataink eredményeképpen megállapítottuk, hogy a kalcit két fő morfológiai típusba és azon belül – a kristálylapok kifejlődése alapján – több altípusba sorolható. A romboédes típusba azok a kristályok tartoznak, melyeken csak a romboéder lapok jelennek meg; míg a szkaloenoédes típus kristályai romboéder és szkaloenoéder formák kombinálódásával épülnek fel.

A legutolsó, a legnagyobb kristályokat képező kalcitgeneráció kiválasztása oszcillációs folyamat eredménye, amely során a tiszta kalcit és a katódluminoszkópos (CL) vizsgálat során erősen lumineszkáló, mangántartalmú kalcit váltakozva kristályosodott. A konkréciók falát alkotó mikrites anyagban, illetve a környező agyagban található vasborsókról megállapítható, hogy a környező „vörös agyag” karbonát általi kiszorítása után visszamaradt reliktumok. A texturális és a stabilizotópos vizsgálatok alapján a fenn-nőtt kalcit zárt rendszerű kristályosodása valószínűsíthető.

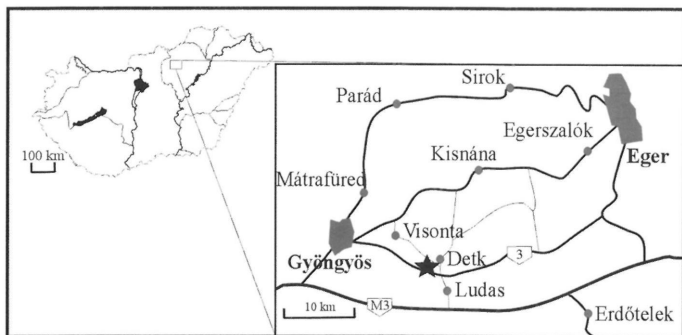
Vizsgálataink alapján úgy gondoljuk, hogy a talajon belül a meszes konkréciókban a pleisztocén során szárazabb-csapadékosabb időszakok váltakozásának hatására végbemenő térfogatváltozás repedéseket hozhatott létre, amelyekben lehetőség adódott az üregek falától befelé haladva egyre nagyobb kristályok kialakulására. A konkréciók ezzel egyidejűleg kívülről is növekedtek, és a környezet oldatainak hatására váltak vastag falú, nagyméretű alakzatokká.

A konkréciók képződésének megismerése a tágabb talajos környezet folyamatainak és a paleokörnyezetnek a rekonstrukciójában is segítséget nyújthat.

Bevezetés

A Mátra déli előterében működik hazánk egyik legnagyobb külszíni fejtésű bányája, amely felső-pannóniai lignitösszletet tár fel (1. ábra). E képződmény negyedidőszaki fedőjében található a kutatásunk témáját képező karbonát-konkréciók (HORVÁTH 1999). A Mátra előterének és a konkréciók képződési környezetének megismeréséhez CSILLING et al. (1985); HORVÁTH & CLOETHING (1996); SCHWEITZER & SZŐÖR (1997); NÉMETH et al. (1999), HORVÁTH et al. (2001a, b, 2002) eredményei nyújtották a kiindulási állapot.

A konkréciók vizsgálata során azt a látszólagos ellentmondást kellett mindenek előtt feloldanunk, amely ezen alakzatok megjelenésében rejtőzött. A több tíz cm átmérőjű, kemény és vaskos falú testek láthatóan repedések mentén felnyílt belső üregekkel a löszbabákhoz hasonlítanak leginkább, a belterükben szépen kifejlődött, fenn-nőtt kalcitkristályok viszont sokkal inkább emlékeztetnek a hidrotermás környezetekben képződő geodák kristályaira. A konkréciók környezetében – a paleotalajként értelmezett „vörös agyagban” – azonban sehol sem találtunk hidrotermás elváltozásra utaló jeleket. Ez alapján a meszes képződmények eredetét egyértelműen el tudtuk határolni a Mátra már ismert és részletesen leírt hidrotermás folyamataitól. A gyöngyösvontait karbonátos képződményekhez hasonló megjelenésű konkréciókat tengeri, parti és folyóvízi mocsári üledékes környezetekből írtak le (pl. PRATT 2001), azonban paleotalaj környezetben képződött, szeptáriás, kristályos belső terű konkréciókról szóló leírást csak egyetlen (oligocén szilkrét) esetben találtunk (LECKIE & CHEEL 1990). Ezen megfontolások



1. ábra. A gyöngyösvisontai külszíni lignittelep földrajzi elhelyezkedése. A csillag a bánya helyét jelöli.

Fig. 1 Geographical location of the Mátra Power Station, Gyöngyösvisonta, Northern Hungary. The star shows the location of the mine

alapján fordultunk a talaj eredetű karbonátokat feldolgozó irodalmakhoz (WRIGHT & TUCKER 1991; BECZE-DEÁK et al. 1997; RAISWELL & FISHER 2000; WIEDER & YAALON 1974, 1982; BREWER 1972). Az általunk ismert áttekintő és osztályozó jelleggel íródott publikációk azonban nem foglalkoznak olyan megjelenésű talaj eredetű karbonátokkal, amilyenekkel mi találkoztunk Visontán. A részletes, a karbonátos képződmények morfológiai, (mikro- és makro-) szöveti, ásványtani és végső soron képződési jellegeinek ismertetésén alapuló osztályozási rendszerek szinte egyikébe sem tudtuk besorolni ezeket a karbonátkonkréciókat.

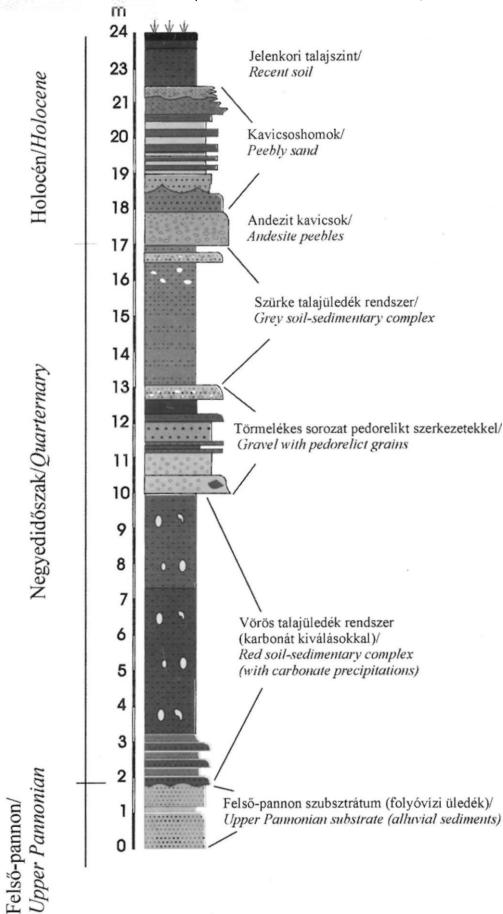
Ezeknek az alapvető ismereteknek a birtokában kezdtünk kutató munkánkhoz, amely során a célunk a kristályok és a konkréciók átfogó ásványtani és genetikai célú vizsgálata volt, hogy azután a konkrécióknak a talajos környezetbe való „visszahelyezésével” a paleotalaj képződési körülményeire, folyamataira vonatkozóan is megpróbáljunk következtetést levonni.

Földtani keret

A Mátra előterének kialakulása egy, a miocén kor badeni korszakától máig zajló, ismétlődő, jelentős vertikális helyzetváltoztatással járó tektonikai mozgássorozat és az azzal párhuzamosan zajló üledékképződés és talajosodás (pedimentáció, PÉCSI 1991) eredménye. Így alakult ki a Mátra déli hegylábi süllyedéke.

A felső-pannóniai lignittelek keletkezését a parti régió feltöltődésével járó alluviális üledékképződés követte, mely során a meanderező folyók komplex rétegsora alakult ki. A felső-pannóniai ártéri, zöldesszürke kőszéncsikos agyagok az övzátóny keresztértegzett homokteteivel váltakoztak, és ezt az üledékfelhalmozódást időről időre talajosodási események szakították meg. Ez az alluviális üledékösszlet képezi az általunk vizsgált szelvény (2. ábra) legalsó tagját. A pannóniaira diszkordánsan települ a „vörös agyag”, amelyben fehér foltokként jelennek meg a vizsgált karbonátos testek.

A „vörös agyag” a negyedidőszakban a kiemelt háttér felől szállított üledék felhalmozódását többször megszakító talajosodási esemény terméke (HORVÁTH 1999; HORVÁTH et al. 2001b), szemkites összetételű, csúszási felületekkel jellemzett és vasborsókat tartalmazó, áthalmazott, vertisol típusú paleotalaj (1. fotó – HORVÁTH 1999; NÉMETH et al. 1999). Ezek a tulajdonságok a talajosodás szemiarid, száraz és nedves időszakokkal váltakozó éghajlaton való végbemenetelére utalnak (SCHWEITZER & SZŐÖR 1997). Emellett fagyásos-olvadásos



2. ábra. Elvi rétegsor a gyöngyösvisontai plio-pleisztocén lignittelep fedősszletének fiatal, felső-pannoniai és negyedidőszaki képződményeiről (HORVÁTH et al. 2001a)

Fig. 2 Lithological column of the Upper Pannonian and Quarternary cover of the Plio-Pleistocene lignite beds, Gyöngyösvisonta (HORVÁTH et al. 2001a)



1. fotó. A bányaudvar falában messziről is láthatók a „vörös agyag” felső szintjében megjelenő világos színű karbonátos testek és foltok (nyilak jelölik)

Photo 1 Light-coloured carbonate concretions (marked with arrows) in the upper part of the “red clay”

folyamatokra utaló jelenségek is megfigyelhetők benne (HORVÁTH et al. 2002). Ebbe a „vörös agyagba” települnek a másodlagos karbonátos testek.

A konkréciók megjelenése

A karbonátkonkréciók a részletes terepi felvételezés alapján a negyedidőszaki vörös, vörösbarna kőzetlisztes agyagban szórtan, véletlenszerűen, vagy ritkán az egykori talaj szerkezeti elemeihez (repedések, csúszási felületek) és életnyomaihoz (gyökércsatornák, állatjáratok) kapcsolódóan jelennek meg (HORVÁTH 1999). Az 5–35 cm-es, vagy ritkán ezt is meghaladó átmérőjű, gyakran gömbölyded, esetenként megnyúlt alakú képződmények vastag falát legtöbbször sztereo-mikroszkóp alatt egységesnek látszó, világosabb-sötétebb barna, vörös vagy szürke mikrites anyag alkotja, de előfordulnak olyan példányok is, melyekben breccsásodott vagy morzsás szövétű fragmentumok jelennek meg (2. fotó). A homogén meszes anyagban fekete dendrites sávok és 1–2 mm-es fekete-rozsdabarna vas borsók lehetnek. Utóbbi, koncentrikus szerkezetű szemcsék a környező „vörös agyagban” is megtalálhatóak.

A konkréciók között akadnak olyanok, amelyekben még alig repedezett fel a cementálatlan mikrites anyag és nem alakultak ki a fenn-nőtt kristályok (ezeket nevezzük „korai” képződési stádiumú testeknek), míg másoknál a mikrites anyag kemény fallá cementálódik, a repedések tágas belső üregekké alakulnak, s ezekben megjelennek a fenn-nőtt kalcitkristályok (ezeket a „fejlődés magasabb fokán” álló testeknek tekintjük).



2. fotó Kristályos konkreció vastag falakkal
(képszélesség 19 cm)

Photo 2 Typical carbonate concretion of thick wall
(width of picture 19 cm)

felmérésen alapuló, szisztematikus mintavételezés szolgálat.

A morfológiai leírást sztereomikroszkóp és pásztázó elektronmikroszkóp (AMRAY 1830i, ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék) segítségével, a kristálylapok meghatározását kétkörös goniométerrel végeztük (Carl Zeiss – Fena No. 1141, ELTE Ásványtani Tanszék).

A kalcitba történő mangánbeépülést 14 db vékonycsiszolaton (ELTE Ásvány-Kőzettár I. sz.: 88033–88045) katódlumineszcenciás vizsgálattal nyomoztuk (MAAS–NUCLIDE ELM–3 hideg-katódos luminoszóóp, ELTE Alkalmazott és Környezetföldtani Tanszék).

Röntgen pordiffrakció (XPD), optikai emissziós színképelemzési (OES) és mikroszondás (SEM+EDX) vizsgálatokat végeztünk a fenn-nőtt kalcit, a konkreciók falát alkotó mikrites anyag és az abban, illetve a környező agyagban található vasborsók ásványfázisainak és nyomelemeiknek meghatározására. Az XPD felvételek az ELTE Ásványtani Tanszékén másodlagos grafit monokromátorral és szcintillációs detektorral felszerelt Siemens D-5000 típusú röntgen pordiffraktométeres berendezésen készültek (Bragg-Bentano geometria, theta-theta üzemmód, Cu K α -sugárzás). Az OES vizsgálatokhoz a 0,063 milliméter alá porított mintákat nagy tisztaságú alumínium-elektrodból váltakozó áramú ívgerjesztéssel párologtatták el, a felbontás Zeiss Q-24 kvarcspektrográffal, a színképek rögzítése ORWO WU-3 színképlemezre történt az ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszékén. A mikroszondás mérések EDAX PV 9800 típusú energia-diszperzív spektrométerrel felszerelt AMRAY 1830 I/T6-os pásztázó elektronmikroszkópon készültek 20 kV gyorsítófeszültség és 1–2 nA elektronsugár áram mellett (ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék és Miskolci Egyetem, Fém-tani Tanszék).

A konkreciók falától befelé haladva a mikrites anyag határán egy 200–400 μm vastag, átmeneti sáv látható, amelyet egy átlagosan 200–2000 μm vastagságú finomkristályos zóna követ, legbelül pedig nagyméretű, 500–5000 μm -es, fenn-nőtt kristályok hatolnak a belső üregbe. A kristályok legtöbbször színtelenek és víztiszta, de előfordul, hogy fehér vagy sárgás bevonat fedi őket.

A kutatás megtervezése, vizsgálati módszerek

Az előzetes célkitűzéseknek megfelelően a kutatás két irányban folyt: a konkreciók komplex ásványtani feldolgozása mellett részletesen elvégeztük a kalcit morfológiai vizsgálatát is. Mindkét irányú vizsgálódás alapjául a többszöri terepbejárás és a részletes terep-

A stabilizotópos vizsgálatok a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatólaboratóriumában készültek. Itt a mintákat porítás és reakciócsőbe való bemérés (kb. 20 mg mintánként) után vákuumvonalon egyenként 3 ml foszfor-savval reagáltatták. A felszabadított CO₂-t tisztítás után palackokba fagyaszották. A kinyert CO₂ gáz izotópos elemzését Finnigan delta S tömegspektrométerrel végezték el. A szén-dioxidban a δ¹³C értékek a PDB (Pee Dee Belemnite), a δ¹⁸O értékek a V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) standardokhoz viszonyítva, ‰-ben lettek megadva.

A kristályok morfológiai leírása

A vizsgált konkréciókra általában jellemző, hogy átmetszett falukon kívülről befelé haladva előbb átitatódás, majd erezttség jelenik meg s ez folytatódik a kitáguló repedésekben, melyeknek hullámos, szabálytalan lefutású falát követve alakultak ki a kristályhalmazok. A kristályos kalcit előbb finom, majd az üreg falától befelé haladva egyre nagyobb kristályokat képez. A konkréciókon belül az átmenet elég hirtelen, az egyes rétegek gyakran igen vékonyak. Az is megfigyelhető, hogy a belső tér növekedésével a kristályhalmazok is egyre rendezettebb képet öltöttek. Ezek a megállapítások valamennyi, a következőkben leírt kalcit-típusra igazak.

A fenn-nőtt kristályokat tartalmazó konkréciók kalcitjait a sztereomikroszkópos vizsgálatok során két csoportra osztottuk (romboédes, szkalenoédes), a kristályok lapindexeit reflexiós goniométeres mérésekkel határoztuk meg.

Romboédes típus (1)

Az ebbe a csoportba tartozó konkréciók kristályain a pozitív romboéder gyakran önállóan van jelen, ritkábban éleit negatív romboéder lapjai tompítják. A kristályok általában víztiszták. A romboédes kalcitok közt három altípust különítettünk el: 1/a tompaszögű romboédes, 1/b hegyesszögű romboédes, 1/c táblás.

Tompaszögű romboédes altípus (1/a)

(3. fotó; ELTE Ásvány-Kőzettár l.sz.: 88076–88077)

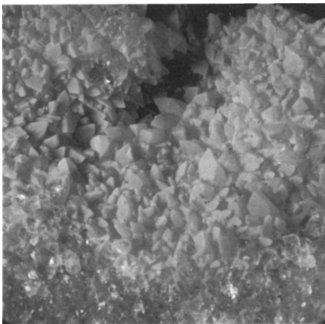
E típusba tartozó kristályok felső romboéder lapjai tompaszöget zárnak be egymással. A sztereomikroszkópban e lapok alsó pereme rendszerint szabálytalan lefutású, ám az sem ritka, hogy ez a felület finom, rombusz alakú fogacskákból áll össze. A kristálylapok igen jól tükrözők és hasadási nyomvonalak láthatóak rajtuk. Gyakori, hogy a nagy forma apró, lépcsőfokszerű formákból áll össze, ez a kristálycsírák továbbnövekedésének eredménye. A kristályok erőteljesen egymásba hatolva nőhetnek. A kristályok csirái gyakran egy pontból indulnak kifelé, s úgy tűnik, mintha sugaras szerkezetet alakítanának ki, ennek köszönhető a „dombocskás, kristályhalmos” megjelenés.

A goniométeres mérések alapján meghatározott kristálylapok a következő lapindex értékek közé esnek: 0112 és 0335.



3. fotó. Tompaszögű romboéderes kalcit pásztázó elektronmikroszkópos képe (képszélesség: 0,8 mm)

Photo 3 Scanning electron micrograph of the obtuse-angled rhombohedral type calcite (width of photo: 0.8 mm)



4. fotó. Hegyesszögű romboéderek (képszélesség 2 cm)

Photo 4 Acute-angled rhombohedral calcite crystals (width of picture 2 cm)

Hegyesszögű romboéderes altípus (1/b) (4, 5, 6. fotó; ELTE Ásvány-Közet-tár l.sz.: 88071–88075)

A hegyesszögű romboédernek is csak a három tetőző lapja jelenik meg. Az előbbi típusnál is említett, apró kristálycsírákból való felépülés itt sokkal gyakoribb. Ez a megjelenés rontja a kristályok átlátszóságát és a lapok tükrözőképességét is. A hegyesszögű formákon belül akár egészen megnyúlt kristályok is képződhetnek, melyek már a szkalenoéderes típusra emlékeztetnek vagy afelé mutatnak átmenetet.

Ezen kristályok esetében a mért adatok az 5052 romboéder számolt adataihoz esnek közel.

Táblás altípus (1/c)
(ELTE Ásvány-Közet-tár l.sz.: 88048)

Ezen kristályok erőteljesen ellapított romboéderek, melyeknek minden lapja kifejlődik és tompító lapok is megjelennek rajtuk. A tompító lapok a lapos romboéder lapjaival egyező előjelű, de annál jóval meredekebb romboéderhez tartoznak. Ez az altípus csak az igazán nagy „belterű” konkréciókban fordul elő. Ez az egyetlen altípus, amelynél egyértelműen megállapítható, hogy a legutolsó ásványképződési generációba tartozik, ugyanis kristályai a korábbi, 1/a és 1/b altípusok romboédereire települve jelennek meg. A táblás altípus goniométeres mérésekre való szeparálását a kristályok törekeny volta miatt nem tudtuk megvalósítani.

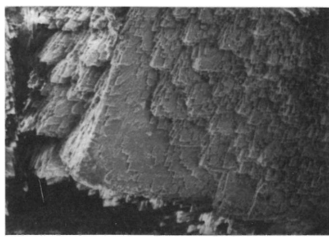
Szkalenoéderes típus (2)
(7, 8, 9. fotó; ELTE Ásvány-Közet-tár l.sz.: 88069–88070, 88078)

A szkalenoéderes típusú kristályok közé igen sokféle forma tartozik, azonban megegyeznek abban, hogy bennük



5. fotó. Hegyesszögű romboéderez calcit pász-tázó elektronmikroszkópos képe (képszélesség: 4,5 mm)

Photo 5 Scanning electron micrograph of acute-angled rhombohedral type (width of photo: 4.5 mm)



6. fotó. Hegyesszögű romboéderez calcit apró továbbnövekedő kristálykezdeményeinek pász-tázó elektronmikroszkópos képe (képszélesség: 1,2 mm)

Photo 6 Scanning electron micrograph of overgrowth as crystallites on the surface of the crystal faces of the acute-angled rhombohedral type calcite (width of photo: 1.2 mm)

a szkaloéderez és a romboéderez formák kombinálódnak (a tetőző forma mindig a romboéder). Az azonban, hogy ezek milyen arányban jelennek meg, igen erősen hat a kristály alkatára. Így lehetséges, hogy a karscú, túszerű kristályoktól a zömökekig sokféle kristály tartozik ebbe a típusba. A határozottabb alakkal rendelkező, vastos kristályokon – szemben a „ceruzaszerű”, tűhegyes formákkal – a tetőző romboéderlapok helyett az oldalsó romboédereknek és szkaloédereknek jut domináns szerep, s ez az egész termetnek vastos jelleget ad. Tetőző formája is szinte teljesen vízszintesre lapulól, tompaszögű romboéder. Sztereomikroszkóp alatt is észlelhetők, de igazán a SEM képein láthatók jól a tükröző lapok felületein megjelenő, továbbnövekvő vázkristályok.

A goniométeres mérések alapján a szkaloéderez típus tetőző romboéderlapjai a 0335, 0223 vagy 0445 indexelésnek megfelelő, de pozitív romboéderlapok. A kristályokon megjelenő oldalsó romboéderlapok 5052 indexű vagy 0772 indexelésnek megfelelő pozitív romboéderlapok, míg a közöttük található szkaloéderlapokról az bizonyosan elmondható, hogy a romboéderekkel párhuzamos élűek és azonos meredekségűek, tehát azokkal azonos főkörre kell esniük.

Optikai emissziós szinképelemzés

Az optikai emissziós szinképelemzés (OES) során kiderült, hogy a konkréciók kalcitja főelemként a Ca mellett csak Si-t és Al-t tartalmaz (a két utóbbi feltehetőleg a minták szeparálása során bekerült agyagásványokból). Mellékelemként a Mg jelent meg, de mennyisége elhanyagolható. A Ca-ot helyettesítő kationok közül a Mn szerepelt százalékos mennyiségben (1–3%), ami akár egy Mn-tartalmú karbonát fázis jelenlétére is utalhat. Az azonban érdekes, hogy ekkora Mn mennyiség már okozhatná az ásvány elszíneződését, esetünkben azonban a kalcit teljesen színtelen. A nyomelem tartalomról az I. táblázat tájékoztat.



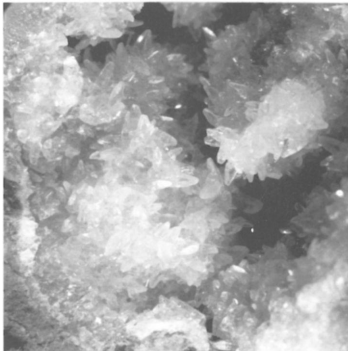
7. fotó. Egymásba növéő szkalenoédereš kalcit kristályok pásztázó elektronmikroszkópos képe (képszélesség: 3,25 mm)

Photo 7 Scanning electron micrograph of the scalenohedral type crystals growing into the inner space of the concretion (width of photo: 3.25 mm)



8. fotó. Tetőző romboéderlapokból és szkalenoéderlapokkal kombinálódó oldalsó romboéderlapokból felépülő kristály pásztázó elektronmikroszkópos képe. Az előző mintarészlet kinagyított részlete (képszélesség: 2,4 mm)

Photo 8 Scanning electron micrograph of the scalenohedral type calcite (built up of the combination of rhombohedra and scalenohedra). A selected part of the previous picture (width of picture: 2.4 mm)



9. fotó. A konkréción belül növéő szkalenoédereš kristályok. (képszélesség 2 cm)

Photo 9 Scalenohedral crystals growing into the inner space of a concretion (width of picture 2 cm)

I. táblázat. A gyöngyösvisontai karbonátkonkréciókban található kalcittípusok és különböző vasborsók optikai emissziós tájékoztató szinképelemzésének eredményei (µg/g)

Table I. Optical emission spectroscopy data of calcite types and ferriferous nodules from Gyöngyösvisonta (µg/g)

Elemek/ Elements Kimutatási határ/ Limit of detection		B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	Ca	Si	Al	Mg	Na	
		10	100	16	10	10	10		100	10	16	100	100	16	100						
A mintavétel típusa/ Samples																					
Fe borsók Ferriferous nodules	Pannóniai/negyedid. határ At the Pannonian/Quaternary boundary	16	<160	<10	60	10	6	>5%	1000	60	25	<100	600	<16	<100	0,1-3%	>5%	>5%	0,1-3%	0,1-3%	
	„Vörös agyag” alján At the bottom of the „red clay”	25	1600	160	40	40	6	>5%	~ 1%	25	250	100	600	100	<100	0,1-3%	>5%	>5%	0,1-3%	0,1-3%	
	Konkrécióban In the concretion	16	2500	250	<10	25	10	>5%	1-3%	25	160	100	600	160	<100	0,1-3%	>5%	>5%	0,1-3%	0,1-3%	
Kalcitok Calcites	Tompa szögű romboédere(s)(1/a) Obtuse-angled rhombohedral type	<10	<100	<16	<10	<10	<10	<0,1%	1-3%	<10	<16	<100	100	<16	<100	>5%	>5%	>5%	0,1-3%		
	Hegyes szögű romboédere(s)(1/b) Acute-angled rhombohedral type	<10	<100	<16	<10	16	<10	<0,1%	1-3%	<10	<16	<100	<100	<16	<100	>5%	>5%	>5%	0,1-3%		
	Szkalenoédere(s)(2) Scalenoedral type	<10	<100	<16	<10	16	<10	<0,1%	1600	<10	<16	<100	<100	<16	<100	>5%	>5%	>5%	0,1-3%		
Üledékek átlaga Average for sediments	Vinogradov (1962):	100	800	20	100	57	30		670	95	20	450		130	80						
	Turekian és Wedepohl (1961):	88	700	20	47	66	13		1000	69	25	600		62	66						

A konkréciók falában, valamint a környező „vörös agyagban” és az annak a fekvőjében található felső-pannóniai alluviális üledékben is előfordulnak fekete-rozsda színű, koncentrikus szerkezetű borsók (esetenként kavicsok). A borsókbán főelemként Fe, Si és Al, míg melléelemként Ca, Mg, Mn és Na jelent meg. Nyomelem tartalmukat szintén az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Röntgen pordiffrakciós vizsgálatok

A röntgenpordiffrakciós vizsgálatok célja a konkréciók különböző zónáiban megjelenő ásványok azonosítása volt. A fő ásványként megjelenő kalcitnál a rácsba esetleg beépülő kationok okozta rácsállandóváltozást is vizsgáltuk. Összehasonlító pordiffrakciós vizsgálat készült a konkréciókat befogadó „vörös agyagban” található vasborsókról is.

A fenn-nőtt kristályok vizsgálata

A konkréciók belsejében fenn-nőtt kalciton elvégzett vizsgálat megmutatta, hogy a tiszta fő fázis csúcsai mellett a kisebb d_{hkl} oldalon minden esetben kísérő csúcs jelenik meg. Ez arra utal, hogy a tiszta kalcit mellett, egy hozzá szerkezetben és összetételben közel álló, másik önálló karbonát fázis is jelen van kisebb mennyiségben. E második fázisban a domináns kalcium mellett, azt helyettesítve, kisebb rádiuszú kation belépése várható. (A kalcit-sor meghatározó d_{104} reflexiójának helye 3,03 Å-ről 2,98–2,99 Å-re tolódik el (3. ábra). Az OES és a mikroszkopos vizsgálatokat is figyelembe véve megállapítható, hogy ez a kation a mangán.

A konkréciók falának vizsgálata

A konkréciók falát vizsgálva csak egy karbonát fázis jelent meg, amelynek csúcsai a rutin felvételek hibahatárán belül egyeznek a tiszta kalcitével ($d_{104}=3,02-3,03$ Å). A kalcit ecetsavas eltávolítása utáni pordiffrakciós mérés kvarc és agyagásvány (szmektit) jelenlétét is igazolta.

Az oldási maradékban a kvarc már szabad szemmel is látható, tized-fél milliméteres, kerekített, fénytelen szemcsék formájában. Ez a megállapítás azért fontos, mert a „vörös agyagban” hasonló megjelenésű kvarc szemcséket találtunk, tehát joggal tételezhető fel, hogy a konkréciók falában található kvarc szemcsék a „vörös agyagból” maradtak vissza reliktumként.

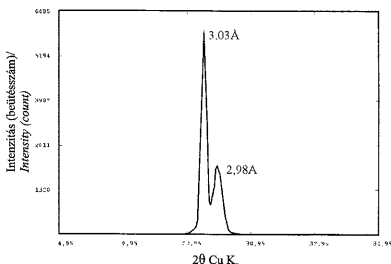
A vasborsók vizsgálata

A borsók vizsgálatára azért volt szükség, hogy kiderüljön, milyen ásványok formájában kristályosodott a főelem mennyiségben megjelenő vas. A diffrakciós görbék kiértékelésekor nehézséget okozott, hogy a csúcsok túlnyomó részét az a detritális eredetű kvarc foglalta el, amely valószínűleg a koncentrikus szerkezet magját képezte. Mind a konkréciókban cementáltan, mind a „vörös agyagban” szabadon található borsókat vizsgáltuk.

A „vörös agyagban” megjelenő borsókban a vas rosszul kristályosodott hematit és goethit formájában van jelen (diffúz csúcsok). A konkréciók falában és a „vörös agyag” felső részén előforduló minták pordiffrakciós felvételein rétegszilikátok (szmektit típusú agyagásványok) azonosíthatók, vas-oxid(-hidroxid) kristályos

3. ábra. A szkalenoéderez típusú röntgen-pordiffrakciós felvételének részlete a kalcit 100-as intenzitású d_{104} reflexiójának megkettőződését mutatja, amely két önálló, kémiaiag kissé eltérő kalcitfázis jelenlétét igazolja

Fig. 3 Part of the XPD pattern of the scalenohedral type calcite shows a duplication of the most intense d_{104} peak of calcite that indicates the presence of two separate calcite phase of slightly different chemical composition



fázisok azonban nem. Mangán-oxid(-hidroxid) kristályos fázis még nyomként se volt kimutatható egyik esetben sem. Ez, a mangán-oxid ásványok természetét ismerve nem mond ellent annak, hogy az OES vizsgálat által jelzett kis mennyiségű (1–3%-nyi; lásd: I. táblázat) mangán – amely a borsók fekete színéhez is hozzájárulhat – oxidos formában legyen jelen a mintában.

Katódlumineszkópos vizsgálatok

A kalcit katódlumineszcenciás vizsgálatával a kimutatott Mn-tartalom és a Mn-tartalmú kalcit fázis térbeli megjelenését kívántuk meghatározni. Amint az a bemutatott fotókon (10–13) is megfigyelhető, a karbonát fázis egyes zónái rendkívüli módon és intenzitással lumineszkálnak. A kialakuló növekedési zónáságra éles határok jellemzőek. Általában az összes csiszolat esetében elmondható, hogy a mikrites fal nem lumineszkál, és az első, erősebben-gyengébben lumineszkáló sáv a mikrit és a kristályos rész határán jelenik meg. Maga a kristályos kalcit eleinte szélesebb és halványabb, majd egyre sűrűbb és erősebb intenzitással lumineszkáló zónákból áll. A legtöbb esetben a legutolsó zóna intenzitása – szembeötlően – a legerősebb.

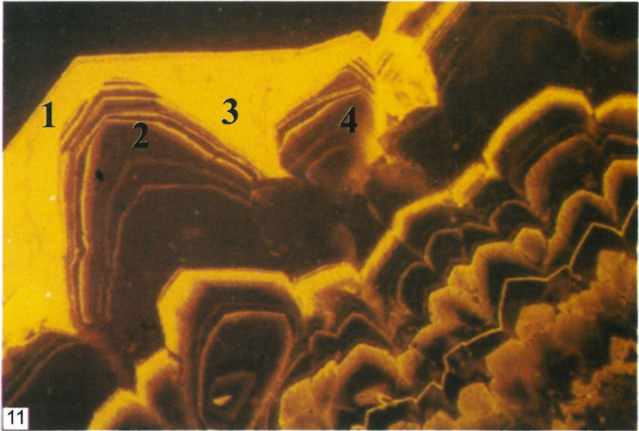
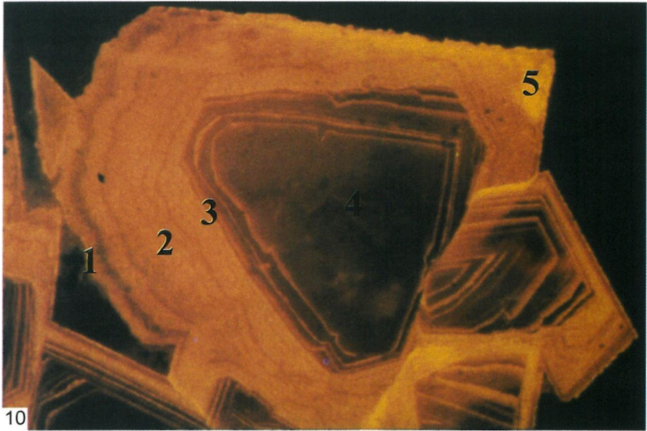
A katódlumineszkópos vizsgálatoknál rutinszerűen alkalmazott csiszolat-festéssel (alizarinvörös oldattal) nem tudtunk vasat kimutatni, ami esetleg zavarhatta volna a lumineszkálás jelenségét.

Elektronmikroszondás vizsgálatok

A mikroszondás mérések megerősítették és számszerűsítették, a katódlumineszcenciás vizsgálatok eredményét. A lumineszkáló zónák kiválóan korreláltak a mikroszondás vizsgálatnál megjelent Mn-tartalom zónássággal (II. táblázat, 12, 13. fotó).

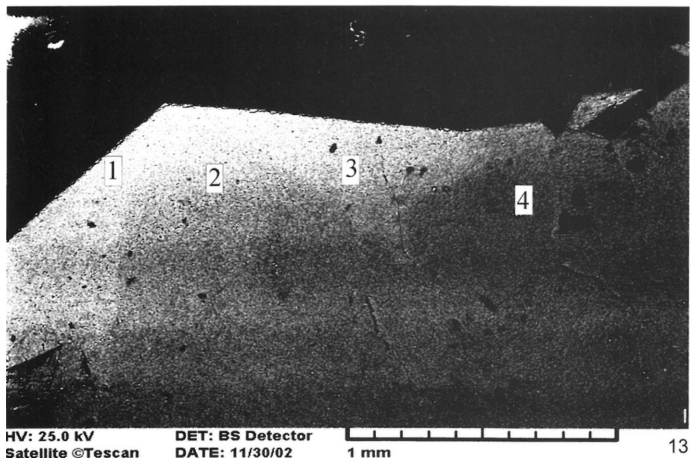
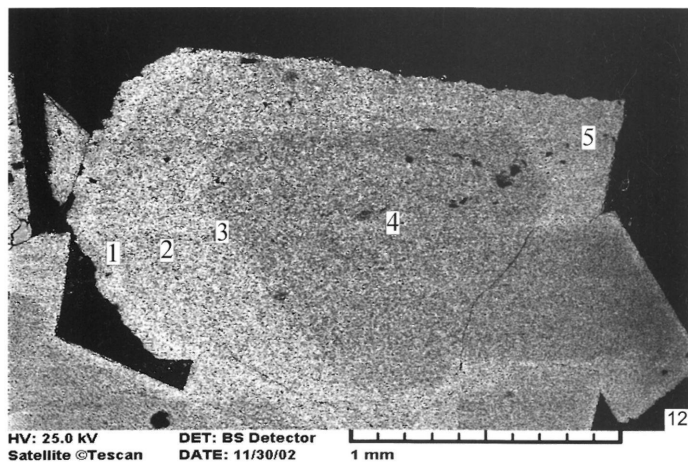
Stabil izotópos vizsgálatok

A stabilizotópos vizsgálatokra azért volt szükség, mert a karbonátok esetében mind a szén-, mind az oxigénizotóp-összetétel alakulása árulkodhat a képződési környezetben lejátszódó folyamatokról. Három, a fenn-nőtt kalcitok morfoló-



10, 11. fotó. Kalcitónák vékonycsiszolatos képe katódlumineszkópban. A sárgán lumineszkáló zónák mangántartalmúak. A növekedési zónásság alapján jól nyomon követhető a kalcitkristályok morfológiai fejlődése a mikrites faltól az utolsó, záró fázisig (képszélesség 2,5 mm)

Photos 10, 11. CL photographs of calcite zones in thin sections. The zones characterized by yellow luminescence contain Mn. Morphological evolution of the calcite crystals from the micritic wall to the grown-up crystals can be followed by the growth zones (width of picture 2,5 mm)



12, 13. fotó. A 8, 9. fotón szereplő kalcit zónák visszashórt elektronképe. A 8, 9. fotón erősen lumineszkáló területek világosabbak, nagyobb átlagrendszámúak. A számok az EDX pontelemzések helyét jelölik (ld. II. táblázat). A világosabb zónákra a mangán beépülése jellemző

Photos 12, 13 are scattered electron images of the calcite zones shown on Plate V in Figs. 1 and 2. The zones characterized by strong luminescence on Plate V are brighter, indicating the substitution of an element of larger atomic number than Ca. The numbers show the spots analysed by EDX. (For data see Table II). The brighter zones contain variable amounts of Mn

gája szerint eltérő konkrétíót vizsgáltunk. A konkrétíókon belül úgy vettük a mintákat, hogy azok az egymást befelé követő részeket reprezentálják, így elkülönítettük a mikrites falat, a finomkristályos részt és végül a fenn-nőtt kalcitot. Az eredményeket a 4. ábra és a III. táblázat mutatja (a környező képződmények és az azokban található egyéb karbonátkiválások vizsgálati adatait és azok értelmezését BAJNÓCZI et al. [2002] tartalmazza). Az így vizsgált minták stabilizotóp-összetételében határozott trend mutatkozott: a korábban kivált finomszemcsés karbonát nehézzotótpban dúsabb, mint az utolsó kiválású kalcit. Ez a trend mind a három vizsgált konkrétíó esetében jellemző.

II. táblázat. A kalcit zónáinak összetételére vonatkozó mikroszondás vizsgálatok eredményei (százalékos kationmegoszlás a kalcitrács kationpozíciójában). A mérési pontok helyét a 12, 13. fotó mutatja

Table II. Results of electron microprobe investigation of zones of the calcite. (Percentage cation distribution in cation position of the calcite lattice). The location of the analyzed points are given on Photos 12, 13.

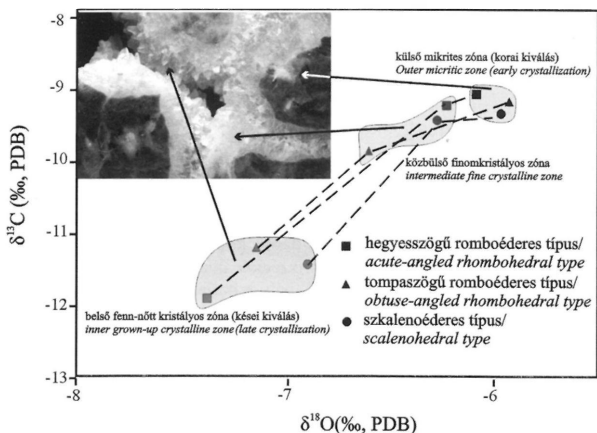
Tábla száma Number of the Plate and Figure	A mérési pont száma Number of the analyzed point	Ca (atom%) Ca (atomic%)	Mn (atom%) Mn (atomic %)
12. fotó Photo 12	1	92,8	7,2
	2	94,9	5,1
	3	96,2	3,8
	4	99,6	0,4
	5	94,1	5,9
13. fotó Photo 13	1	94,1	5,9
	2	99,8	0,2
	3	95,5	4,5
	4	99,8	0,2

Az eredmények értelmezése, a konkrétíók kialakulása

A szelvényen belül a konkrétíók általában szórtan, véletlenszerűen, vagy ritkán az egykori talaj szerkezeti elemeihez kapcsolódóan jelennek meg. Ez az elrendeződés azt sejteti, hogy elsősorban a véletlen nukleációs központok (diszkrét felületek, makro-, mikropórusok, életnyomok, üregek, repedések) körül tudtak az oldott karbonátot tartalmazó oldatok olyan mértékben betöményedni, hogy belőlük a kristályos karbonát kiválása megindulhatott.

Ezzel a folyamattal párhuzamosan megindult a „vörös agyag” kiszorítása is ezekből az apró térrészekből. A röntgenporfrakció és OES vizsgálatok szerint, a „vörös agyagban” található vasborsók a konkrétíók falában megjelenő borsókkal azonos ásványos összetételt mutatnak, azaz kvarc, vas-oxid(-hidroxid) és agyagásvány (szmektit) építi fel őket. Ez alapján valószínűsíthető, hogy a borsók már a konkrétíóképződés előtt jelen voltak, és a karbonát kristályosodása során a finom szemcsés agyagásvány (részben) kiszorult, míg a 2–3 milliméteres átmérőjű vasborsók és a detritális kvarcsemmcsék az eredeti talaj reliktumaként megőrződtek a később cementálódó konkrétíófalban is.

Kezdetben a mikrites kalcit kristályosodásával valószínűleg meszes foltok és göbcecsek keletkeztek, majd a porszerű anyag egyre határozottabb alakot öltött. A talajos környezetre ható, váltakozóan nedvesebb-szárazabb időszakok a meszes alakzatokban többször ismétlődő térfogatváltozást idéztek elő, ami végső soron felrepszette az egységesnek tekinthető – eredetileg nedves – porhalmazokat. A repedések mentén felnyíló térbe behatoló újabb oldatokból indulhatott meg az a kiválási folyamat, amely a mikrites anyag cementálódását okozta. Az ilyen



4. ábra. A karbonátkonkréciók belsejében kialakult kalcit zónák stabil szén- és oxigénizotópos összetétele. A három adatsor három különböző morfológiai típusú konkréciót jellemez. A konkréciófalakról befelé haladva az egyes zónák izotóposan egyre könnyebb összetételt mutatnak. A nyílak egy minta esetén mutatják példaként a zónák sorrendjét

Fig. 4 Carbon and oxygen stable isotope composition of the subsequent calcite zones in the interior of the carbonate concretions. The three data sets represent three different concretions of different crystal morphological types. Zones from concretion walls to the crystalline calcite are enriched in the lighter isotopes. The arrows show on one sample only as example, the sequence of the zones

III. táblázat. Három, eltérő morfológiájú fenn-nőtt kalcitot tartalmazó konkréció egymást követő zónáinak stabil oxigén- és szénizotópos ($\delta^{18}\text{O}^{\text{PDB}}/\delta^{13}\text{C}^{\text{PDB}}$) összetétele ‰-ben megadva

Table III. Oxygen and carbon stable isotope ($\delta^{18}\text{O}^{\text{PDB}}/\delta^{13}\text{C}^{\text{PDB}}$) composition given in ‰ value of the subsequent zones of the three concretions containing different morphological calcite types

	Mikrites fal Micritic wall $\delta^{18}\text{O}^{\text{PDB}}/\delta^{13}\text{C}^{\text{PDB}}$	Középső finomkristályos kalcit Intermediar fine crystalline calcite $\delta^{18}\text{O}^{\text{PDB}}/\delta^{13}\text{C}^{\text{PDB}}$	Fenn-nőtt kalcit kristály Grown-up calcite crystal $\delta^{18}\text{O}^{\text{PDB}}/\delta^{13}\text{C}^{\text{PDB}}$
Tompaszögű romboéderes típus <i>Obtuse-angled rhombohedral type</i>	-5,92/-9,36	-6,70/-10,02	-7,31/-11,54
Hegyesszögű romboéderes típus <i>Acute-angled rhombohedral type</i>	-6,11/-9,11	-6,22/-9,30	-7,59/-12,34
Szkalenoéderes típus <i>Scalenohedral type</i>	-5,97/-9,42	-6,30/-9,51	-7,03/-11,79

módon bejutó oldatokból pedig a finomkristályos, majd az egyre durvuló szemcseméretű és végül a fenn-nőtt kalcit kiválása történhetett meg.

Az utolsó kalcitgenerációk esetében észlelhető ritmikus növekedési zónásság valamely helyi környezeti paraméter oszcilláló változására utal. E paraméterek közül jelen esetben a nyomás nyilván kizárható. A kalcit elem- és izotópösszetétel változásai függetlenek a kristályok morfológiai kifejlődésétől. A röntgenpordiffrakció, a katódlumineszcens mikroszkópia és az elektronmikroszkópia adatai szerint a kalcitba beépülő mangán mennyisége többször, földtani értelemben minden bizonnyal rövid periodusidővel megváltozott, és az egyes mangántartalmú zónákban eltérő is lehetett. Nyitott rendszerben a mangán kalcitrácsba való belépését akár egyszerűen a külső oldatok koncentrációjának változása is okozhatja. Zárt rendszer esetén (ha a konkréciók falán nem voltak közlekedő repedések) e folyamatot olyan feltételek szabályozhatják, mint például a hőmérséklet változása (esetleges összefüggésben a hűvös pleisztocén klíma évszakos változásaival, amelyek a felszíntől nem túl távoli képződményekre is hathattak) vagy a redox potenciál változása (akár pl. szerves anyag aktivitásához/bomlásához kapcsolódóan). Azt, hogy pontosan melyik paraméter határozta meg a folyamatot – az eddig elvégzett vizsgálatok alapján – nem tudtuk megállapítani, arra azonban, hogy a kristályosodás zárt vagy nyílt rendszerben zajlott, már tehetünk feltételezéseket.

A konkréciók belső zónáinak izotópos eredményei lehetővé teszik a kristályosodás zárt rendszerüként való leírását, hiszen zárt rendszer esetén a maradék oldat, így a később kiváló generációk is izotóposan egyre könnyebbek lesznek (JÄGER & HUNZIKER 1997). Ha a kristályosodás során mégis volt kapcsolata a konkréciók belső terének a környezet oldataival, akkor a freatikus és vadózus vizek keveredését tükrözhetné ez az izotóp-összetétel. Ebben az esetben azonban arra a kérdésre, hogy a szelvényből különböző helyekről vizsgált három konkréció belső zónáiban az izotópos viselkedés miért azonosan jelenik meg, nem tudnánk magyarázatot találni.

Ugyancsak fontos, hogy a konkréciók külső oldalán nem találtunk a kalcitban mangánbeépülést. Ha a fenn-nőtt kristályoknál zárt rendszerű képződést tételezünk fel, akkor az üregek bezáródása után a konkréciók falainak további külső vastagodását, akkréciós továbbnövekedését, a kívülről érkező oldatok határozták meg. Így a belső és a külső oldalon a kalcit képződése párhuzamosan, de eltérő körülmények között zajlott. Nyílt rendszer esetében nehéz indokolni, hogy miért csak az üregek belsejében változtak úgy a körülmények, hogy a mangán beléphetett a kalcit rácsába.

Mindezek alapján a belső zónákra a zárt rendszerű kristályosodást tartjuk valószínűbbnek.

A konkréciók képződési környezete

A visontai karbonátkonkrécióknak a „vörös agyag” paleotalajos környezetben való megjelenése már eleve valószínűsíti talaj eredetű (pedogén vagy felszín alatti víz – elsősorban talajvíz – eredetű), másodlagos karbonáttestekként való képződésüket. A szeparált, fejlett konkréciókból származó minták, valamint a szelvény teljes vastagságában begyűjtött meszes csomók átlagos izotóp-

összetételét jellemző minták (BAJNÓCZI et al. 2002) $-9,0$ és $-6,0$ ‰ közötti oxigén és $-1,9$ és $-8,9$ ‰ közötti szénizotóp-összetétele szintén megengedi a talaj eredetű képződés feltételezését. Ebben az esetben az izotópos adatok még a talaj felszínén megtelepedett növényzetet és ezen keresztül a klímát is jelezhetik. A mért értékek – pedogén eredetű karbonátot feltételezve – a C_3 -domináns növénytársulásokra utaló szénizotóp-összetételei tartomány felső határára esnek (BAJNÓCZI et al. 2002). A C_3 típusú flóra a nedvesebb és hűvösebb éghajlat jellemző eleme.

Következtetések

A gyöngyösvisontai pannon homokot fedő „vörös agyag” gyakran jelentős méretű karbonátkonkrécióit és a bennük található formagazdag, fenn-nőtt kalcitkristályokat a pleisztocén során az üledékben és az eltemetett talajban cirkuláló oldatok termékeinek tekintjük. A kalcitkristályokba történt ritmikus mangán-beépülés az egykori felszíni/felszínközeli folyamatok finom léptékű változásainak lehet érzékeny jelzője. E folyamatok pontosabb megfejtése azonban csak további kutatásokkal lehetséges.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki a műszeres vizsgálatokat elvégző és azok eredményeinek értékelésében segítséget nyújtó szakembereknek: NAGY Bélánénak az optikai emissziós színképelemző, LOVAS Györgynek a röntgen pordiffrakciós, GÁLNÉ SOLYMOS Kamillának és KOVÁCS Árpádnak a pásztázó elektronmikroszkópos és mikroszondás, végül DEMÉNY Attilának és BAJNÓCZI Bernadettnek a stabilizotópos vizsgálatok során nyújtott segítségért.

Köszönjük a Mátrai Erőmű Rt. dolgozóinak, hogy több ízben is lehetővé tették a terepbejárást és mintagyűjtést a külfejtés területén.

A munkánk részét képező stabil izotópos vizsgálatokat a HORVÁTH Zoltán által elnyert IAS GRANT (2002) pályázat támogatásával végeztük el.

A makroszkópos fotók elkészítéséért PEKKER Péternek vagyunk hálásak.

Irodalom – References

- BAJNÓCZY, B., HORVÁTH, Z., DEMÉNY, A. & MINDSZENTY, A. 2002: Preliminary isotope results on carbonate segregations in red clay on the pediment of the Mátra Hills (NE-Hungary). – Abstracts volume of the VI Isotope Workshop of the European Society for Isotope Research, Tallinn, Estonia, 29 June – 4 July 2002, Abstract, 5–6.
- BECEZ-DEAK, J., LANGOHR, R. & VERRECCHIA, E. P. 1997: Small scale $CaCO_3$ accumulations in selected sections of the European loess belt. – *Geoderma* 76, 221–252.
- BREWER, R. 1972: The basis of interpretation of soil micromorphological data. – *Geoderma* 8, 81–94.
- CSILLING L., JAKUS P., JASKÓ S., MADAI L., RADÓCZ GY. & SZOKOLAI GY. 1985: Magyarázó a Cserhát-Mátra-Bükkalji lignitterület áttekintő gazdaságföldrajzi térképéhez (1:200 000). – MÁFI, Budapest, 19–44.
- HORVÁTH, F. & CLOETHING, S. 1996: Stress-induced late-stage subsidence anomalies in the Pannonian Basin. – *Tectonophysics* 287–300.
- HORVÁTH Z. 1999: Plio-pleisztocén felszínfejlődési rekonstrukció pontosítása a Mátra előterében (Visonta). – Szakdolgozat. – ELTE, Alkalmazott és Környezetföldtani Tanszék.

- HORVÁTH, Z., MINDSZENTY, A., MICHELL, E. & BERÉNYI-ÜVEGES, J. 2001a: Soft-sediment deformations in the Plio-Pleistocene sediments on the pediment of the Matra Hills. – Abstracts volume of the St. Mueller Topical Conference, European Geophysical Society, Balatonfüred, 09 2002, 22–26, Abstract, p. 50.
- HORVÁTH, Z., MINDSZENTY, A., MICHELL, E. & BERÉNYI-ÜVEGES, J. 2001b: Large-scale early Quarternary soil erosion and resedimentation along the uplifting northern margin of the Pannonian Basin. – Abstracts volume of the 21st IAS Meeting of Sedimentology, Davos, 3–5. September 2001, Abstract, 153 p.
- HORVÁTH, Z., MICHELL, E., MINDSZENTY, A. & BERÉNYI-ÜVEGES, J. 2002: Posztpannóniai környezetváltozásra utaló terepi és mikromorfológiai sajátosságok a visontai lignitösszlet fedőrétegsorában (Visonta, Észak-Magyarország). – *Földtani Közöny* **132/különszám**, 53–69.
- JÁGER, E. & HUNZIKER, J. C. 1997: Lectures in isotope geology. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 265–273.
- LECKIE, D. A. & CHEEL, R. J. 1990: Nodular silcretes of the Cypress Hills Formation (upper Eocene to middle Miocene) of southern Saskatchewan, Canada. – *Sedimentology* **37**, 445–454.
- NÉMETH, T., BERÉNYI-ÜVEGES, J., MICHELL, E. & TÓTH, M. 1999: Clay minerals in paleosols at Visonta, Hungary. – *Acta Mineralogica-Petrographica* **11**, 11–20.
- PÉCSI, M. 1991: Geomorfológia és domborzatminősítés. – MTA, Földrajztudományi Kutató Intézet, Budapest, 139–157.
- PRATT, B. R. 2001: Septarian concretions: internal cracking caused by synsedimentary earthquakes. – *Sedimentology* **48**, 189–213.
- RAISWELL, R. & FISHER, Q. J. 2000: Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. – *Journal of the Geological Society* **157**, 239–251.
- SCHWEITZER, F. & SZÓÓR, Gy. 1997: Geomorphological and stratigraphical significance of Pliocene red clay in Hungary. – *Z. Geomorph. N. F.* **110**, 95–105.
- WIEDER, M. & YAALON, D. H. 1974: Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. – *Geoderma* **11**, 95–121.
- WIEDER, M. & YAALON, D. H. 1982: Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. – *Geoderma* **28**, 203–220.
- WRIGHT, V. P. & TUCKER, M. E. 1991: Calcretes: An Introduction. – In: WRIGHT, V. P. & TUCKER, M. E. (eds.): Calcretes, Reprint Series Volume 2 of the IAS, Blackwell Scientific Publications.
- Kézirat beérkezett: 2004. 01. 19.