

# Diagenesis-történeti vizsgálatok a bakonyi felső-kréta dinoszaursz lelőhely csontanyagán

*Preliminary data on the diagenesis of Cretaceous Dinosaur bones from the Bakony Mts, Hungary*

TUBA Györgyi<sup>1</sup> – KISS Péter<sup>1</sup> – PÓSAI Mihály<sup>2</sup> – MINDSZENTY Andrea<sup>1</sup>  
(10 ábra, 3 tábla, 1 táblázat)

*Tárgyszavak:* dinoszaursz csontok, diagenesis, csontapatit, kréta, Magyarország  
*Keywords:* Dinosaur bones, diagenesis, bone-apatite, Cretaceous, Hungary

## Abstract

A mineralogical and geochemical study of Late Cretaceous Dinosaur bones (femur and rib fragments) from the alluvial Csehbánya Formation (Iharkút, Hungary) revealed that, notwithstanding their age, recrystallization of bone apatite in the studied specimens was very slight. The original bone-structure is almost perfectly preserved. The apatite phase of the studied bones consists essentially of very fine-grained hydroxyl apatite with only traces of F; however, there are also detectable amounts of U. The size-distribution of the apatite crystallites is bimodal: there are isometric crystals 10–40 nm in width and length and larger, oblong-shaped crystals up to 300 nm in length. Their orange colouring comes from the presence of 1.17% bone-organic matter (altered collagen?). Early diagenetic pyrite filling the *Haversian channels*, and the tiny little *lacunae* in between the osteons, shows that mineralization in an S-rich environment must be postulated for the early stages of diagenesis. The last cement phase is sparry calcite, filling all the remaining porosity.

To understand the reasons for the extraordinarily slight diagenetic change, the vitrinite reflectivity of finely-dispersed organic matter from the enclosing alluvial sediments was also measured. This gave a maximum burial depth of 600 to 900 m, equivalent to temperatures of approximately 80 to 90 degrees Celsius or less for the Dinosaur-bearing beds.

Our observations raised two important questions:

(1) What was the reason for the observed intensity of pyritization in this supposedly fresh-water alluvial environment? (Was it perhaps due to a flat extensive delta-plain of a low-gradient river, where marine pore-water incursions could already have been present during early diagenesis?)

(2) What was the reason for the apparent “freeze in” of the recrystallization process of the bone-apatite? This resulted in the unusually small crystal-size and in the obviously very slight chemical alteration of the apatite crystallites as compared to other fossil dinosaur bones. (Was it because of the anomalous burial and/or thermal history of the Mesozoic Iharkút block, or rather the efficient sealing of the bones from the continued circulation of diagenetic fluids, either by the enclosing fine-grained overbank sediments or by early cementation?)

## Összefoglalás

Az iharkúti dinoszaursz lelőhelyről gyűjtött borda- és femurtöredékek ásványtani és geokémiai vizsgálata azt a meglepő eredményt hozta, hogy a csontok minimális diagenetikus átkristályosodást szenvedtek: a csontapatit nanométer méretű kristallitjait csak nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal lehetett azonosítani és hidroxilapatit összetételük is ellentétben áll a fosszilis csontok többségének általában fluorapatitos összetételével. Némiképp ellentmond ennek és egyelőre

<sup>1</sup> ELTE, Természettudományi Kar, Alkalmazott és Környezetföldtani Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c, gyorgyi.tuba@geology.elte.hu, peter.kiss@geology.elte.hu, andrea@iris.geobio.elte.hu

<sup>2</sup> Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezetföldtani Tanszék, 8200 Veszprém, Pf. 158., posfaim@almos.vein.hu

nem magyarázható kielégítően a gamma spektrométerrel jól kimérhető U-tartalom. A csontanyagban ma is 1,17%, feltehetően kollagén eredetű szervesanyag van. A Havers-csatornákat és a csontsejtek közötti apró lacunális üregeket korai diagenetikus pirit, a maradék pórusteret pedig pátos kalcit tölti ki.

Az anomálishan gyenge diagenetikus elváltozás okait felderítendő vitrinitreflexiós mérések történtek a bezáró ártéri üledék (Csehbányai Formáció) finom detritális szerves anyagán. Ennek alapján a többi környékbeli kréta formációhoz képest kisebb, maximum 600–900 m eltemetődési mélységet és ennek megfelelően, a diagenézis során kb. 80–90 °C maximum hőmérsékletet lehetett valószínűsíteni.

Megfigyeléseink az alábbi fontos és a jövőben eldöntendő kérdéseket vetik fel:

(1) Mi lehet az oka az észlelt rendkívül intenzív és az alluviális környezetben szokatlan, korai pirit-cementációnak? Lehetséges, hogy az „alluviális” környezet, tulajdonképpen már egy, kis gradiensű folyó nagyon lapos deltasíkságának része volt, amelyen ismételtelen lehetőség nyílhatott brakk vagy éppen tengeri összetételű pórúsvizekkel való kölcsönhatásra?

(2) Mi lehetett az oka annak, hogy a csontapatit diagenézise, ahelyett, hogy – mint más lelőhelyeken –, elvezetett volna a csontok teljes átkristályosodásához, itt egy viszonylag korai stádiumban látszólag „megrekedt”? Lehet, hogy az iharkúti rög anomális eltemetődés- ill. hőtörténete okozta ezt? Vagy a diagenetikus oldatokkal való kölcsönhatást gátolta a korai cementáció, vagy esetleg a finomszemcsés üledékekben bővelkedő bezáró összetel gyengébb vízvezetőképessége?

## Bevezetés

Az Északi-Bakonyban 2000-ben új, gerinces fossziliákat tartalmazó lelőhelyre bukkantak, ahonnan hal-, kétéltű-, teknős-, krokodil- és gyíkmарadványok mellett az első magyarországi dinoszaurusz leletek is előkerültek (ŐSI et al. 2003). Az egyedülálló, nagy mennyiségű leletanyag kiváló megtartása, a csontok felhalmozódását és jó megtartását a különösen kedvező megőrződési körülmények tették lehetővé. A leletes réteget tartalmazó Csehbányai Formáció diagenézistörténetének megismeréséhez a csontokat bezáró üledék és a csontok vizsgálata hasznos adalékokkal szolgálhat.

Hazánkban fosszilis csontok – elsősorban ásványtani szempontból vizsgált – diagenetikus változásaival eddig nem foglalkoztak. Külföldön a témának kiterjedt szakirodalma van, a csontanyagban és -szerkezetben bekövetkezett változásokat több szempontból kutatják: a szervesanyag bomlásának lefolyását és hatásait a közvetlen környezetére (PFRETZSCHNER 1998, 2000a, 2000b), a csontapatit szerkezeti változásait (SILLEN & PARKINGTON 1996, ZOCCO & SCHWARTZ 1994, BROPHY & NASH 1968, BERNA et al. 2004), stabilizotóp arányok változását (PERSON et al. 1996, KOLODNY et al. 1996, IACUMIN et al. 1996) vagy a nyomelemek, köztük főleg az urán koncentrációjának változását (HEDGES & MILLARD 1995, MILLARD & HEDGES 1995, HUBERT et al. 1996, SAMOILOV & BENJAMINI 1996, DENYS et al. 1996, SAMOILOV et al. 2001) és sok más részfolyamatot vizsgálnak. Bár a műszeres mérések és kísérletek által egyre több és újabb eredmény születik az egyes „lépcsők” pontosabb leírásának érdekében, a teljes diagenézis lefolyásának mechanizmusa a mai napig nem tisztázott teljes egészében. Munkánk során megpróbáljuk rekonstruálni, hogy milyen folyamatokon ment keresztül a bakonyi csontanyag az eltemetődéstől a bezáró réteg feltárásáig.

### Földtani háttér

A Dunántúli-középhegység senon képződményei hosszú szárazulati időszakot követő transzgresszió során rakódtak le. A szárazulati időszak eredményeként létrejött domborzat alapvetően meghatározta, hogy a transzgressziós sorozat bázisán hol, milyen képződmények, formációk alakultak ki először.

A dunántúli-középhegységi senon képződmények ősföldrajzi, fejlődéstörténeti elemzését HAAS J. és J. EDELÉNYI E., valamint TARI G. végezte. Munkájuk alapján a térség fejlődéstörténete az általunk vizsgált időszakra (santoni) kihegyezve a következő lehetett (HAAS & EDELÉNYI 1977, JOCHA-EDELÉNYI 1988, 1993, TARI 1994):

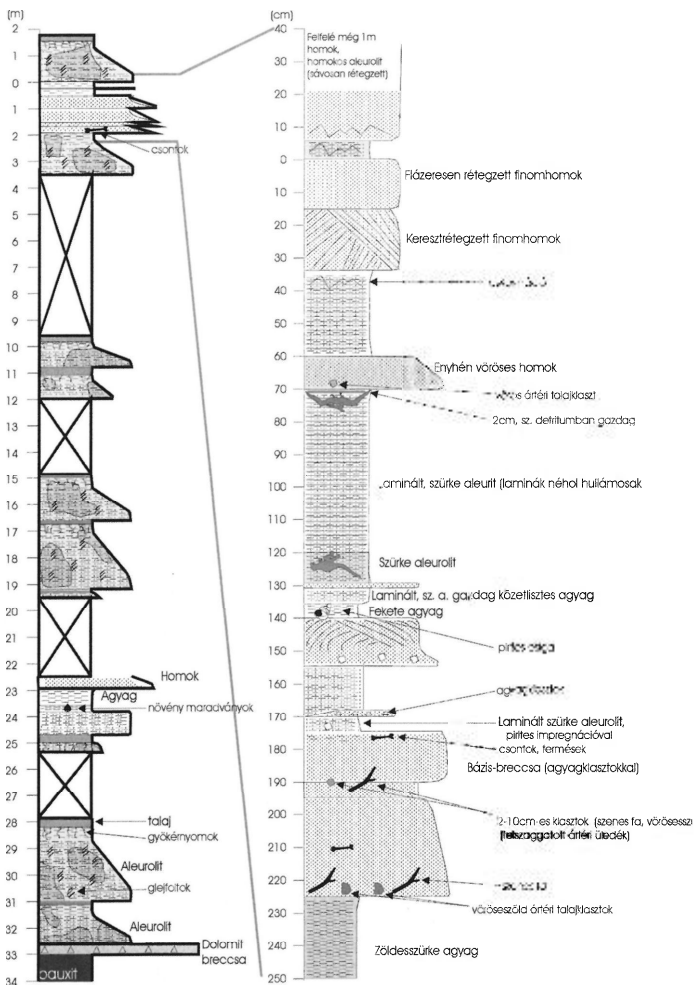
A kréta időszak történéseit a Dunántúli-középhegységben az eoalpi szerkezet-alakulás határozta meg. Ennek során az albaiban majd a késő-kréta elején a korábbi sekélytengeri üledékképződési területek kiemelkedtek. A szárazra kerülés következtében intenzív lepusztulás kezdődött. Az erózió eredményeként felszínre került mezozoos karbonátos összleten intenzív karsztosodás indult meg. A felső-triász képződmények karsztos felszínének üledékcspadáiban a késő-kréta során felhalmozódott mállástermékekből jött létre a Halimbai és a Nagytárkányi Bauxit Formációk anyaga (MINDSZENTY et al 2001).

A „bauxittakaró” ásványos összetételének tanúsága szerint (MINDSZENTY et al 1991) a bauxit felhalmozódása idején az üledékképződési területre érdemi mennyiségű durvatörmeléken sziliciklasztos üledék nem jutott be, a terület a szárazföldi felszíni vízfolyások szempontjából vélhetően viszonylagos elszigeteltséget élvezett. A santoni korszakban süllyedésnek indult korábbi karsztot lefedő Csehbányai Formáció azonban már azt jelzi, hogy ekkorra az izoláció megszűnt és a háttérben kiemelkedő területekről lepusztult sziliciklasztos üledéket a folyók egészen idáig tudták szállítani.

A Csehbányai Formáció olyan egykori alluviális, csatornákkal átszelt, paleotalaj szintekben gazdag képződményegyüttes, melynek üledékei nagyon változatosak: uralkodóan finomszemcsés tarka agyag, márga, aleurolit, homokkő alkotja a fő tömegét. A durvatörmeléken frakció alárendelt. Képződési környezetként a szakirodalom uralkodóan artéri folyóvízi környezetet valószínűsít (HAAS & EDELÉNYI 1977, JOCHA-EDELÉNYI 1988, 1993). Ennek az összletnek a felső részén található a lelőhely (1. ábra).

HAAS & EDELÉNYI (1977), illetve JOCHA-EDELÉNYI (1988, 1993) szerint a dunántúli-középhegységi késő-kréta medencék központi részét egy ÉK–DNy-i irányú, 5–8 km széles hát egy É-i és egy D-i részmedencére osztotta. A távolabbról hozott sziliciklasztos üledékeket a folyók az É-i medencében rakták le, míg a D-i részen csupán a közvetlen környezetből areális leöblítés révén származó dolomitliszt, agyag és bauxitos agyag ülepedett le. A santoni végén a transzgresszió előjeleként édesvízi mocsári környezet alakult ki (Ajakai Kőszén Formáció képződésének kezdete). A campani elejére a D-i medence Ny-i része összeköttetésbe került a tengerrel, az édesvízi mocsár fokozatosan sósvízzé vált. Ettől ÉK-re azonban továbbra is kontinentális üledékképződés folyt. A mai ajkai kőszénmedence a terület déli részének süllyedékében létrejött egykori édesvízi mocsárvilág tanúja.

A kora-campani végére mindkét medencerészt elérte a tenger. A csökkentsós vízü medencéből csak az egykori karsztos hátak gerincei emelkedtek ki, a sekély parti részeket és a zárt öblöket mangrove típusú mocsár uralhatta, a mélyebb részekben



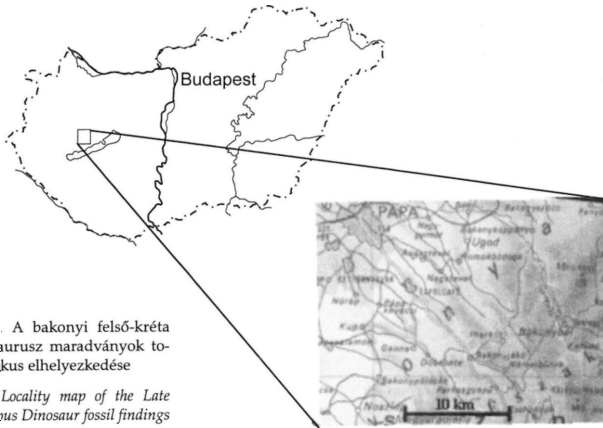
1. ábra. A csontokat tartalmazó réteg helyzete a Csehányi Formációban (A szerzők által felvett „szintetikus” szelvény; a fehérrel jelölt, áthúzott rétegekről nincs adatunk.)

Fig. 1 Location of the bone-bearing layer within the Csehányi Formation

sekélyszublitórális üledékképződés zajlott (Csingervölgyi Tagozat). A sótartalom a kora- és késő-campani határára normalizálódott, ekkor kezdett kialakulni a rudistás zátonykörnyezet.

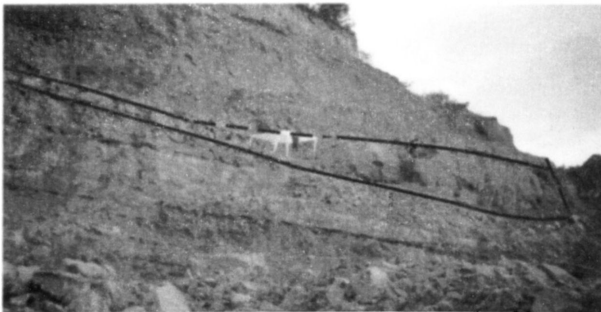
### A lelőhely

A leletek a németbányai bauxitelőfordulás területén működő bauxit külfejtés által feltárt Csehbányai Formációból kerültek elő, melynek feltárt vastagsága a területen (2. ábra) 50 m körüli. A külfejtésben megtalálható sorozatban uralkodó szerep jut az ártéri üledékeknek, melyeket – többségében hidromorf – paleotalajok, valamint



2. ábra A bakonyi felső-kréta dinoszaurusz maradványok topografikus elhelyezkedése

Fig. 2 Locality map of the Late Cretaceous Dinosaur fossil findings



3. ábra. Csatornabevágódás a lelőhelynél

Fig. 3 Channel cutting into fine overbank sediments of the Csehbánya Formation

felfelé egyre gyakoribb homokleplek, illetve homokos mederbevágódások (3. ábra) tagolnak. Mint az az 1. ábrán is látható, a formáción belül két rétegből kerültek elő csontok (ÓSI et al. 2003):

1. Kavicsos-agyagklastos homokkőréteg, melyből lencsékben dúsuló, egymáshoz nem kapcsolódó csontok és fogak kerültek elő. A réteg egy felfelé finomodó összetettségű, alluviális környezetben finomszemcsés, ártéri üledékbe vágódó csatornában rakódott le. Ilyen csatornaszerű szerkezeteket a bányá által feltárt területen több szintben is találhatunk. Némelyikük vastagabb és nagyobb csontokat tartalmaz, jelezve, hogy ott a közeg szállító energiája meglehetősen nagy volt.

2. Szürkésbarna homokos aleurolit, amely részleges csontvázakat tartalmazott. Ez a környezet értelemszerűen kisebb közegenergiáról tanúskodik (ártéri üledék).

### A csontok megjelenése és megtartási állapotuk

A területen néhány cm-es töredékektől a 15–20 cm-es darabokig minden méret-tartományban előfordulnak csontok (4. ábra). Uralkodóan jó megtartásúak, egészen vékony és hosszú darabok is épen kerültek elő a bezáró üledékből. Bár egyes törött bordarészek alapján valószínűsíthető, hogy az egykori üledékfelszínen heverő csontokat a területen átvonuló csordák összetaposhatták, az ilyen sérülések mértéke azonban nem számottevő.



4. ábra. Nodosauridae femur a lelőhelyről

Fig. 4 Nodosauridae femur collected at the Iharkút locality

A csontok fekete színűek; a szélektől a csont közepe felé világosodik az árnyalat.

Makroszkóposan is jól látható, hogy a csontszerkezet jól megőrződött: az üregek pirittel és karbonáttal vannak kitöltve, illetve a megrepedezett, összetört csontok üregeibe a repedések/törések mentén gyakran az üledék is benyomult. Akár a csontokat, akár az üledékben szintén bőséggel előforduló növényi (főleg fa-) maradványokat kísérő ásványosodást nézzük, az édesvízi alluviális környezetben várhatóhoz képest a pirit mennyisége feltűnően nagy.

### A csontfossilizáció általános folyamata

Az élő csontszövet fosszilis csontszövevé alakulásának folyamata a mai napig nem teljességében tisztázott probléma. Alapvetően azonban arról van szó, hogy az élő csont apatitja, ami tulajdonképpen karbonát-hidroxilapatit (nevezzük ezentúl bioapatitnak) karbonát-fluorapatitá alakul (BROPHY & NASH 1968, PERSON et al. 1996, HUBERT et al. 1996, ZOCCO & SCHWARTZ 1994, KOLODNY et al. 1996, PFRETZSCHNER 1998, BERNA et al. 2004).

Az apatit vonatkozásában a diagenézis során a csont szerkezeti átalakulásának főbb lépései nagy vonalakban a következők:

1. Betemetődés után a szerves anyag bomlani kezd – ez nem szükségszerűen azonnal kezdődik, egyes esetekben több ezer év is eltelik, míg a kollagén degradálódása megindul. Ezért a régészeti csontleletek általában tartalmazznak szerves anyagot, sőt nem ritka eset, hogy fosszilis csontokban is megmarad valamilyen formában (SEMAL & ORBAN 1995, HUBERT et al. 1996, SCHWEITZER et al. 1997, EVERSLED et al. 1995, GRUPE 1995, CHILD 1995).

2. Közben és utána, ha a bioapatit struktúra elemei között elegendő tér szabadul fel, elkezdődik az oldódás és az apró karbonát-hidroxiapatit kristályokon, mint nukleációs felszíneken megindul a karbonát-fluorapatit kiválása. Ez mindaddig nem megy végbe, amíg a szervesanyag (kollagén), amely a bioapatit kristályok körüli „hártát” alkotja, el nem bomlik, addig ugyanis a bioapatit védve van a különböző oldatoktól, és a növekedéshez sincs elég tere. Ha azonban lehetőség nyílik az oldatokkal való kölcsönhatásra, akkor az eredeti csontszövet nagy része oldódni kezd, majd fluorapatitként *in situ* módon újrakristályosodik. Egy szerves anyagban gazdag, „friss” csontban az (átlagosan) 20–50 nm széles és 100 nm hosszú (WEINER & TRAUB 1992, ZOCCO & SCHWARTZ 1994, HUBERT et al. 1996, WOPENKA & PASTERIS *in press*) léces apatit kristályok c-tengelye párhuzamos a kollagén szálakkal, és ez az orientáció az *in situ* kristályosodás során sem változik számottevően. Ebből következik, hogy az átkristályosodás szövettartó, az eredeti csontszövet mintegy konzerválódik, felismerhető marad.

Az élő csontszövetben jelenlévő bioapatit kristályrácsa szerkezeti hibákat tartalmaz (CHILD 1995, PFRETZSCHNER 1998), így képes állandó kölcsönhatásban állni a csontban lévő intersticiális folyadékokkal: a köztük lévő dinamikus egyensúly a felelős az élő csont kémiai és szalinitási egyensúlyának fennmaradásáért. Az ok, amiért a diagenetikus apatit fluortartalma meghatározó a többi pótanionnal szemben (pl. Cl<sup>-</sup>) az, hogy a rendelkezésre álló oldatból (talajvíz, *in situ* oldat) a karbonát-fluorapatit a fluor beépítését részesíti előnyben a szerkezetében, mert ez a szerkezetet erősíti és az oldhatóságot csökkenti (LEGEROS & LEGEROS 1984, BERNA et al. 2004).

3. A karbonát-fluorapatit a bioapatit kristálycsírákon növekedni kezd, és a csont eredetileg apró, rosszul kristályosodott, többnyire egyenletes nagyságú, kissé hosszúkás alakú, nem sztöchiometrikus kristályokból álló szerkezete sztöchiometrikus, jól kristályos karbonát-fluorapatitból álló szerkezetté alakul, amelyben az új, zömök, táblás kristályok mérete általában többszöröse az eredeti kristályokénak [ZOCCO & SCHWARTZ (1994) szerint 50–400 nm]. Így tehát a rendszer kristályosságai foka nő, és mivel az új kristályok orientációja közel azonos az eredeti bioapatit kristályok orientációjával, a Havers-rendszerek<sup>1</sup> elemeinek lefutása pszeudomorfóza szerűen megőrződik. Növekedés közben az apatit a vele kölcsönhatásba lépő talajvízből nyomnyi mennyiségben olyan elemeket építhet a szerkezetébe, mint ritkaföldfémek, Y, Pb, Ba, Sr, Th, U – természetesen akkor, ha ezek az elemek a talajvízben jelen vannak (HEDGES & MILLARD 1995, MILLARD & HEDGES 1995, HUBERT et al. 1996, SAMOILOV & BENJAMINI 1996, DENYS et al. 1996, SAMOILOV et al. 2001, PFRETZSCHNER 2004). [Megjegyezzük, hogy radioaktív elemek beépülésére az állat életében is megvan a lehetőség: radioaktív elemeket tartalmazó víz vagy táplálék fogyasztása esetén a radioaktív elemek a csontba, kiemelten annak felületi rétegébe épülhetnek be. (BARADÁCS et al. 2002)]

Az ismertetett modell természetesen erősen sarkított, hiszen csak az apatit szempontjából vizsgálja a rendszert, és nem veszi figyelembe az egyéb folyamatokat, pl. a korai diagenetikus ásványkiválásokat.

### Az iharkúti csontanyag vizsgálata során alkalmazott módszerek

A vékonycsiszolatos vizsgálatokhoz főként bordából, kisebb arányban femurból készült csiszolatokat használtunk fel, a metszetek a csontok hossz tengelyével párhuzamos, illetve azokra merőleges orientációjúak voltak. Ezeket polarizációs mikroszkóppal vizsgáltuk, illetve a karbonátfázis tulajdonságainak megfigyelésére az ELTE TTK Alkalmazott- és Környezetföldtani Tanszékén található MAAS Nuclide ELM3 típusú lúminoszkópot alkalmaztuk.

A csontokból készített átlagmintát, illetve a csontok felületéről lekapart mintát röntgenpordiffrakciós vizsgálatnak vetettük alá. A röntgenpordiffrakciós felvételek az ELTE TTK Ásványtani Tanszékének Siemens D5000 típusú diffraktométerén készültek (Bragg-Bretano geometria, theta-theta sugármenet, másodlagos grafit monokromátor,  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0,154178$  nm). Az eredmények további finomítása érdekében az optikai vizsgálatokhoz elkészített csiszolatokon pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokat is végeztünk az ELTE TTK Kőzetan-Geokémiai Tanszékének Amray 1830I pásztázó elektronmikroszkópjával (az elemző Gálné Dr. Solymos Kamilla volt). Mivel az apatitokról a SEM nem szolgáltatott újabb információt, transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek is készültek, az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi intézetében levő Philips CM20 transzmissziós elektronmikroszkóppal. A röntgenspektrumok egy, a mikroszkóphoz tartozó, Noran Voyager energiadisziperzív detektorral készültek. A vizsgálathoz a körülményekhez képest kevés pirítet tartalmazó csontdarabokat 2–3 mm-es darabokra törtük (a csontszerkezet minél kisebb fokú károsodása érdekében), majd savazás után binokuláris mikroszkóp alatt a maradék pirittól és kalcitól is megtisztítottuk. A TEM-mel kapott eredmények ismeretében megpróbáltuk meghatározni a csontok szervesanyag-tartalmát (a mérést TYURIN (1951) módszere alapján Varga András végezte el az ELTE TTK Alkalmazott- és Környezetföldtani Tanszékének laboratóriumában).

Az üledékben található növényi maradványokon Hámorné Dr. Vidó Mária végzett vitrint reflexiós méréseket a MÁFI Szerves Kőzettani Laboratóriumában. A vitrintet az üledék összetörése után az 1–2 mm-es frakcióból dúsítottuk. Ebből, és az üledékben talált nagyobb méretű fadarabokból készített polírozott felületi csiszolatokon végeztük a mérést poláros fényvel, olajimmerzióban.

### A vizsgálatok eredményei

#### *Az optikai, mikroszkópos vizsgálatok részeredményei*

#### *Ásványos felépítés*

Alapvetően három fázis játszik szerepet a csontok felépítésében (1 tábla, A):

*Apatit:* A várákosásoknak megfelelően az eredeti csont szeretlen anyaga adja a rendszer fő tömegét. Vörösesbarna színű, a kristályok formája a piciny méret miatt



nem figyelhető meg vékonycsiszolatban (keresztezett nikolok között halmazpolarizációt mutat).

**Pirit:** A szokatlanul nagy mennyiségben jelen lévő pirit két habitusban jelenik meg, s ez a két forma két eltérő piritgenerációt jelez. A korábbi kiválás egy nem sajátalakú kristályokból álló bekéregzés a csontszöveten belüli üregek és csatornák fala mentén, amely a teret részben vagy egészben kitölti (ezt a megjelenési formát hívjuk ezentúl pirit-A-nak). A későbbi generáció piritjei (pirit-B) sajátalakúak, méretük a  $\mu\text{m}$ -es tartománytól a 0,5–1 mm-es nagyságig változik. Megjelennek a korábbi piritbekéregzésen (vagy ennek hiányában az üreg falán) fenn-nőve, illetve az üreg belsejében elszórva, olykor kristálycsoportokat alkotva.

**Kalcit:** Önállóan és pirit társaságában egyaránt előfordul a csontszövet üregeiben, de mindig az üreg központi részét foglalja el. A lúminoszkópos vizsgálatok tanúsága szerint egy generációról van szó.

### Kristályosodási sorrend

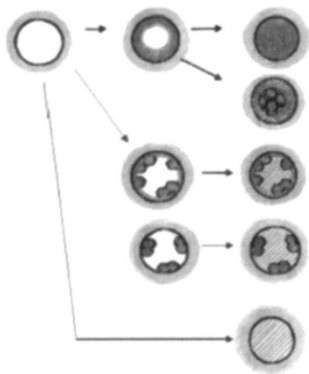
A cementfázisok jelenléte illetve egymáshoz való viszonya alapján az üregek nem homogének, az „egyedi” paragenézisek alapján csoportok állíthatók fel (5. ábra). Alapvetően így háromfajta üregkitöltést különböztettünk meg:

1. „Pirités”: Vagy teljesen pirit-A tölti ki az üreget, vagy az üreg belsejében sajátalakú (pirit-B), falán pedig nem sajátalakú pirit van.

2. „Pirités-kalcitos”: Az üreg szélén pirit-A és/vagy pirit-B van (utóbbi nem feltétlenül kapcsolódik az üreg falához), a maradék teret kalcit tölti ki.

3. „Kalcitos”: Az egész teret kalcit tölti ki.

A pirit-B és a karbonát egymáshoz viszonyított helyzete változó, mivel előbbi előfordul a kalcitban diszperzen elszórva és a pirit-A kérgen fenn-nőve is. Így



**Pirités üregkitöltés:** Az első fázisban pirit-A kezd kiválni az üreg falán. Vagy teljesen kitölti a rendelkezésre álló teret, vagy a folyamat pirit-B kükristályosodásával zárul az üreg közepén.

**Pirités-kalcitos üregkitöltés:** A pirit-A és/vagy pirit-B tartalmú üreg kalcittal töltődik ki.

**Kalcitos üregkitöltés:** Pirit nem jelenik meg az üregekben, az egész teret kalcit tölti ki.

5. ábra. A csontok csatornáiban/üregeiben megjelenő cementfázisok lehetséges kiválási sorrendje

Fig. 5 Tentative paragenetic order of the cementing mineral phases identified in channels and cavities of the studied bones

csupán a szöveti képből nem állapítható meg egyértelműen, hogy a karbonát volt-e a korábbi kiválású fázis, vagy a pirit-B, de a karbonát alacsony lumineszcens intenzitása (és a későbbi mikroszondás mérések eredménye) arra utalnak, hogy a kalcit vasat tartalmaz, tehát mindenképpen később kristályosodott ki, mint a piritek. (Ha ugyanis egy szerves anyag tartalmú rendszerben van vas és kén is rendelkezésre áll valamilyen formában, akkor a vas minden esetben piritként válik ki, nem építheti magába karbonát. Vastartalmú kalcit tehát csak a kénutánpótlás megszűnte után kristályosodhat.) Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a kristályosodás sorrendje: pirit-A → pirit-B → kalcit volt.

#### A csontszövet

Bordák esetében a keresztmetszeti csiszolatokban jól felismerhető a kéregállományt felépítő Havers-rendszerek megőrződése (*I tábla, B*). A csatornaüregek a hozzájuk kapcsolódó szerves anyag elbomlása miatt nagyobbak, mint egy élő csontszövetben (Sass M. szóbeli közlése), de az üregek fala éles, határozott határfelületként jelenik meg az apatit és bármely üregkitöltő fázis között, fizikai-kémiai változásnak (pl. oldódás) semmi nyoma sincs. A kisebb szerkezeti elemek közül a lacunák megőrződtek, felismerhető a Havers-csatornák körüli koncentrikus elhelyezkedésük. Ezeket az apró üregeket pirit tölti ki.

Csőves csontoknál (pl. *Nodosauridae* femur) a kéregállomány mellett felismerhető az egykori szivacsos csontrészt alkotó gerendaszerkezet maradványa. A szerves anyag (velő) elbomlása miatt tartásukat veszített szerkezeti elemek egyes darabjai fragmentumokként szerepelnek a csontokban, többségük helyét azonban utólagos kitöltésként kőzetlisztből-finomhomokból álló, karbonát által cementált üledék vette át.

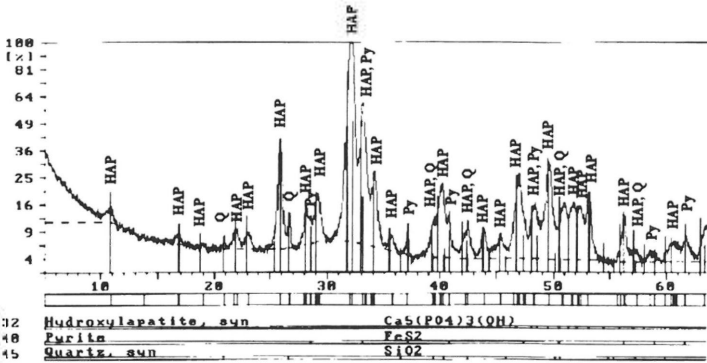
#### A nagyműszeres vizsgálatok eredményei

##### Röntgenpordiffrakció

Az elemzés a két cementfázis (pirit és kalcit) mellett kvarcot is kimutatott, ez valószínűleg üledékes eredetű, mivel sem makroszkóposan, sem vékonycsiszolatban a csontban nem láttunk kristályos kvarcot, csak néhány esetben figyelhettünk meg, apró detritális kvarcsemcséket a csont csatornáit részben kitöltő üledékben.

A különböző apatitfajták elkülönítése röntgenpordiffrakcióval meglehetősen körülményes, mivel egyes apatitok 100-as intenzitású és egyéb szignifikáns csúcsai nagyon közel esnek egymáshoz. A 100-as intenzitású (300)-ás reflexió karbonát-fluorapatitnál  $d=2,692 \text{ \AA}$ , karbonát-hidroxilapatitnál  $d=2,717 \text{ \AA}$ , viszont az általunk vizsgált minták röntgenpordiffrakciós adatsoraiban a 100-as intenzitású csúcs  $d=2,685$  és  $d=2,706 \text{ \AA}$  között változik. Tovább nehezíti a meghatározást az a tény, hogy a mintánkban bőséggel előforduló pirit (200)-as reflexiója 85%-os intenzitású csúcsként jelentkezik  $d=2,70 \text{ \AA}$ -nél. Esetünkben tehát, mikor az a kérdés, hogy a csont anyaga karbonát-fluorapatit vagy karbonát-hidroxilapatit, nem kezelhetők kellő biztonsággal az apatitra vonatkozó röntgenpordiffrakciós eredmények.

Lassított felvételes XRD-vel a sztöchiometrikus, jól kristályosodott karbonát-fluorapatit kimutatható (HUBERT et al. 1996), ezért ezzel az eljárással is elemeztünk mintát. A lassított felvételen ennek eredményeként hangsúlyosabbá vált diffúz



6. ábra. Röntgenpordiffraktogram: főleg apatit (HAP), kevés pirit (Py) és kvarc (Q)

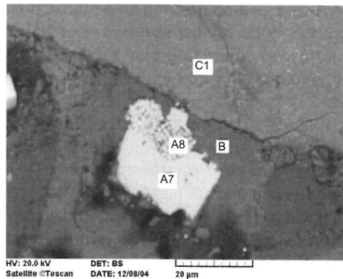
Fig. 6 XPD : Mostly apatite (HAP) with less pyrite (Py) and quartz (Q)

csúcs ( $d=2,70 \text{ \AA}$ -nél) a várt jól kristályos karbonát-fluorapatit jelenléte helyett azt jelezte, hogy az apatit kristályok a csontanyagban nagyon kicsik és/vagy nem sztöchiometrikus összetételűek – az apatit csúcsai a kis szemcseméret miatt meglehetősen szélesek és mind a hidroxil-, mind a karbonátapatit csúcsaihoz képest kissé eltolódtak (6. ábra). Ez az eredmény előre vetítette, hogy a diagenesis valami miatt esetleg „nem fejeződött be”.

## SEM

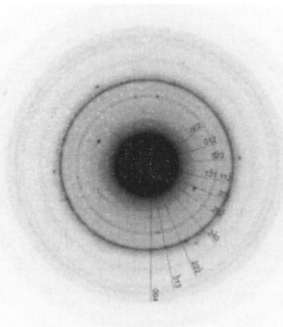
Annak reményében végeztünk pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatot, hogy esetleg megfigyeljünk olyan szöveti/szerkezeti elemeket, amelyek egyszerű vékonycsiszolatos vizsgálattal nem tanulmányozhatóak. Különösen az apatit kristályok méretére és elhelyezkedésére voltunk kíváncsiak, kiderült azonban, hogy ezek a SEM felbontási tartománya alá esnek, így nem láthatók (7. ábra).

Félkvantitatív mikroszondás mérések azt mutatták, hogy a karbonátfázisnak átlagosan 1% körüli Fe- és 0,5% körüli Mn-tartalma van – ez megmagyarázza gyenge lumineszcens intenzitását, valamint megerősíti, hogy az utolsó kiválási fázis volt a kalcit.



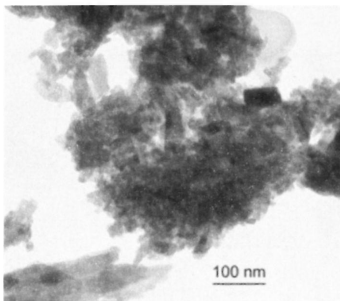
7. ábra. Tömeges apatitban (C1) megjelenő pirités (A7, A8), kalcitos (B) üregkitöltés, középen framboidos piritkristályokkal (A8)

Fig. 7. Pyritic (A7, A8) and calcitic (B) pore-space filling in massive apatite (C1), with frambooidal pyrite (A8) in the center



8. ábra. Kristályhalmazról készült elektrondiffrakciós felvétel. A gyűrűk a kristályok rendezetlen orientációja és kis mérete miatt jelennek meg, az egyedi reflexiók valamelyik nagyobb kristályról szóródtak. A gyűrűk az apatit szerkezetnek megfelelően indexelhetők.

Fig. 8 Electron diffraction pattern of a finely crystalline apatite-aggregate. Rings result from the small size and the random orientation of the crystallites. Individual reflections were diffracted from one of the few larger crystals. The indices of the rings are consistent with the apatite structure

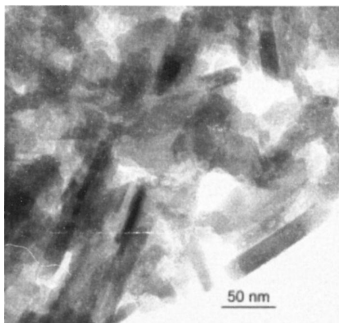


9. ábra. Apatit kristályhalmazok TEM felvétele. A középső csomóban többnyire apró (~10 nm-es) kristályok találhatóak, a kép alján jóval nagyobb, léces természetű szemcsék.

Fig. 9 TEM photograph of apatite aggregates. The central patch consists of small (~10nm) crystallites, the elongate laths at the bottom are considerably larger

## TEM

A szeparált minta diffrakciós felvételén (8. ábra) valamennyi gyűrű indexelhető a hidroxilapatit elemi cellája alapján. A gyűrűk megjelenését az okozza, hogy a felvétel egy nagyobb kristályhalmazról készült, amelyben rendezetlen orientációban vannak az egyes kristályok. Mivel az egyedi kristályok tömött halmazokat alkotnak, a kristályok méretét nehéz pontosan mérni. A TEM felvételeken azonban szemmel láthatóan kétféle kristály azonosítható: vannak apró, néhány nm-től legfeljebb 40 nm-ig terjedő méretű, izometrikus szemcsék (9. ábra), és léces természetű, 100 nm-nél hosszabb kristályok (10. ábra). A kisebb, izometrikus szemcsék mérete megegyezik a nem fosszilis csontok apatitkristályainak méretével (ELLIOTT 2002), míg a nagyobbak enyhe méretnövekedést mutatnak. Ilyen bimodális eloszlás – bár nagyobb kristályméretekkel – jellemző a fosszilis csontokra. ZOCCO & SCHWARTZ (1994) szerint a nagyobb kristályok a repedések és törések mentén alakulnak



10. ábra. Megnyúlt apatit kristályok.

Fig. 10 Elongate apatite crystals

ki, ahol az oldatok jobban hozzáfértek a csontok belsejéhez, így tehát nagyobb fokú volt a kristályok elváltozása.

Az apatit nanokristályok viszonylag nagyméretű aggregátumokat alkotnak, melyekben a megnyúlt kristályok olykor rendezettek, egymással többé-kevésbé párhuzamosak. Ez a kitüntetett orientáció lehet annak a következménye, hogy a preparálás során a szemcsék így tapadtak össze, amikor az alkoholos diszperzióból a preparáló hártárára kerültek. A többi vizsgálat eredményével összevetve azonban az sem kizárt, hogy ez az elrendezés az eredeti, kollagén szálakkal párhuzamos hosszirányú orientációt tükrözi, főleg, mivel a kristályok mérete és habitusa megfelel annak, amit a szakirodalom (ZOCCO & SCHWARTZ 1994, HUBERT et al. 1996) a nem fosszilis csontokról ír.

A TEM-ben végzett EDS elemzések eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Az EDS spektrumokat a vékonyréteg analízis módszerével értékeltük. Eszerint  $C_A/C_B = k_{A,B}(I_A/I_B)$ , ahol  $C_A$  és  $C_B$  az A és B elem koncentrációi,  $I_A$  és  $I_B$  a két elemre vonatkozó, integrált beütésszám,  $k_{A,B}$  pedig az úgynevezett k-faktor (vékonyréteg arányossági tényező). A k-faktorok empirikus értékek, amelyek a legpontosabban standard minta elemzésével határozhatók meg. Az EDS műszerhez tartozó gyári szoftver is tartalmaz k-faktor sorozatot, és az apatitkristályok összetételét ezek alapján számítottuk ( $k_O = 3,2$ ,  $k_{Si} = 0,85$ ,  $k_P = 1,06$ ,  $k_{Ca} = 0,87$ ,  $k_{Fe} = 1,06$ ). Mivel az oxigénre bármely apatit összetételéhez képest szisztematikusan nagy értékeket kaptunk, a  $k_O = 2,9$  értéket használtuk.

A kapott eredmények több ok miatt is legfeljebb félkvantitatívnak tekinthetők. A könnyű elemek (mint az oxigén) esetében a gerjesztett röntgensugár mintán belüli abszorpciója jelentős; ennek korrekcióját a k-faktor tartalmazza. Mivel azonban az abszorpció mértéke függ a kristályszerkezettől, orientációtól, vastagságtól, az „általános” k-faktorok nem minden esetben használhatók, és így a szoftver által

1. táblázat. Apatit kristályhalmazok összetétele félkvantitatív TEM/EDS elemzések alapján  
Table 1 Chemical composition of the studied apatite aggregates (TEM/EDS analysis results)

Elemzés száma	O atom%	Si atom%	P atom%	Ca atom%	Fe atom%
1	61,1	1,9	13,3	23,1	0,6
2	63,6	2,0	12,7	21,1	0,5
3	61,8	1,6	12,4	23,4	0,8
4	65,7	1,2	12,9	19,7	0,5
5	61,9	0,6	14,6	22,4	0,4
Hidroxilapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	61,9	-	14,3	23,8	-
Fluorapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	57,1	-	14,3	23,8	-
Karbonátapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$	61,4	-	13,6	22,7	-

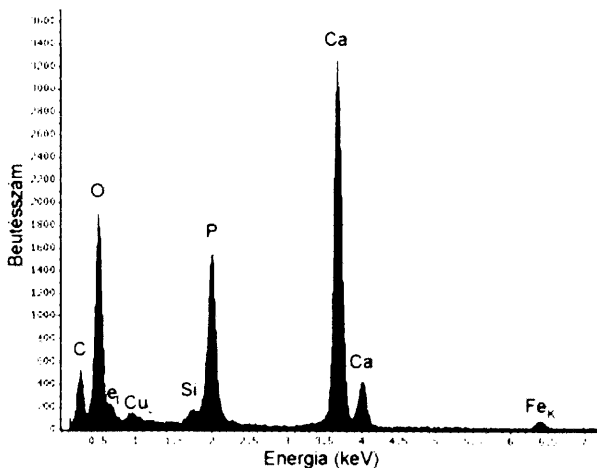
A táblázat utolsó három sorában összehasonlításképpen a sztöchiometrikus hidroxilapatit, fluorapatit és karbonátapatit összetételét is megadtuk. Mivel a hidrogén nem jelenik meg a spektrumban, a hidroxilapatitra megadott értékek hidrogén nélkül értendőek. A fluorapatit a felsorolt elemeken kívül 4,8 atom% fluort, a karbonátapatit 2,3 atom% szenet is tartalmaz.

*For comparison also the stoichiometric formulae of hydroxyl-apatite, fluor-apatite and carbonate-apatite are shown. Note, that H is not included in the formula of hydroxyl-apatite (because hydrogen is not shown on the spectrum). In addition to the elements indicated, fluor-apatite contains also 4.8 atomic percent of fluor and carbonate-apatite contains 2.3 atomic percent of carbonium.*

megadott  $k_O$  némileg önkényes módosítása indokoltnak tekinthető. További bizonytalanságot okoz a mintahordozó hártya esetleges gerjesztése. Bár olyan kristályhalmazokat elemeztünk, amelyek a csipkés hordozóhártya lyukai felett helyezkedtek el, teljes mértékben nem zárható ki a hártában lévő elemek hozzájárulása a spektrumhoz. Az alkalmazott Formvar-hártya főleg szenet és kis mennyiségű oxigént és szilíciumot tartalmaz. A 9. ábrán bemutatott spektrumban valószínűleg a Formvar-hártából származik a széncsúcs, és nem kizárt a hártya minimális mértékű hozzájárulása az oxigén- és szilíciumcsúcsokhoz. Mindezek figyelembe vételével az 1. táblázatban megadott adatok becült pontossága az oxigénre kb.  $\pm 5$ , kalciumra és foszforra  $\pm 2$ , szilíciumra  $\pm 0,5$ , és a vasra  $\pm 0,2$  atom%.

Az 1. táblázat adatai alapján a minta a hidroxilapatit összetételéhez áll legközelebb, de tartalmaz kevés vasat és szilíciumot is (11. ábra). (Piritmentes kristályhalmazokat elemeztünk, tehát a vas az apatitban van.) Mivel a vas L-csúcsa átfed a fluor K-csúcsával, a vas jelenlétében a fluor nem elemezhető; az 1. táblázat alapján azonban nem valószínű, hogy mérhető mennyiségű fluor lenne a mintában. A fent részletezett okok miatt nem tudjuk eldönteni, hogy az apatit kristályok tartalmaznak-e szenet, ezért a  $CO_3^{2-}$  anion jelenléte sem zárható ki. A széntartalom, illetve a vas és szilícium eloszlásának vizsgálatára a jövőben elektron-energiavesztési spektroszkópos vizsgálatokat fogunk végezni.

Az apatit minden kristálytani pozíciójában az elemhelyettesítések óriási változossága lehetséges (PAN & FLEET 2002), ezért a mért összetételi adatok is sokféle-



11. ábra. Energiadisziperzív röntgenspektrum egy apatithalmazról. A réz a mintatartó rostély, a szén a hordozóhártya miatt jelenik meg

Fig. 11 EDS of an aggregate of apatite crystals. Cu is present because of the copper grid, C is for the supporting film

képpen értékelhetők. A szakirodalmi adatok alapján a szilícium az apatitban elsősorban a foszfort helyettesítheti, míg a vas a kalcium helyét foglalhatja el. Az 1. táblázat adatai a legegyszerűbben egy kapcsolt helyettesítéssel értelmezhetők:  $\text{Fe}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ . A vas és a szilícium beépülése kismértékű diagenetikus átkristályosodásra utalhat. Ugyanakkor LEGEROS & LEGEROS (1984) generalizált formulája  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{a})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{b})_6(\text{OH}, \text{c})_2$ , ahol  $\text{a} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{U}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{b} = (\text{HPO}_4)^{2-}$  és  $\text{c} = \text{Cl}^-, \text{F}^-$  – szerint ilyen helyettesítések jellemzőek a bioapatitra a vér és az élő csontszövet közti elemegyensúly fenntartásának köszönhetően.

### Szervesanyag-tartalom meghatározása

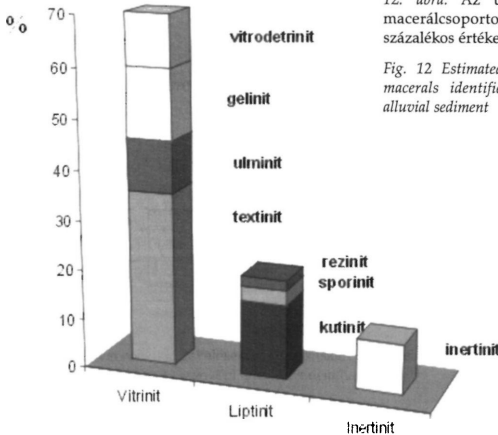
A mérés alapján a csontban levő összes szerves anyag (TOC) mennyisége 1,17%-nak adódott, amely fosszilis csontok esetében nagy mennyiségnek számít.

#### Vitrinit reflexió

Esetünkben a vitrinit reflexió mérésére azért volt szükség, mert:

a) Nem ismert, hogy az iharkúti magasrög területén milyen vastagságú volt a Csehbányai Formáció feletti felső-kréta rétegsor. (A területen annak alapján, hogy a Jákói Márga Formáció maximális vastagsága 100 méter, a Polányi Márgaé 800 méter, maximálisan 600–1000 méter körüli fedővastagságot lehet feltételezni.)

b) A csontokat tartalmazó felső-kréta rétegsorra az eocén képződmények eróziós diszkordanciával települnek, tehát ha volna is pontos irodalmi adatunk arról, milyen vastag volt a Csehbányai Formáció fedője (TARI 1994 szerint maximálisan 200–500 m), az nem feltétlenül jelentené azt, hogy az erózió előtt ennél nem lehetett nagyobb a fedők vastagsága.



12. ábra. Az üledékben előforduló macerálcsoportok és azok becsült százalékos értékei.

Fig. 12 Estimated relative abundance of macerals identified in the fine-grained alluvial sediment

Mind az üledék, mind a fadarabok átlagos vitrinit reflexiójára  $R_0=0,35\%$  körüli értéket kaptunk, de az értékeket a szemcsék körül jelentős mennyiségben előforduló pirit (II/a és II/b tábla) diffúz reflexiója minden bizonnyal növelte. Ez az eredmény azt jelenti, hogy a réteg a betemetődést követően nem kerülhetett az eogenezis tartományát meghaladó mélységbe, azaz az eltemetődésből eredő felmelegedése nem lehetett sokkal több 80–90 °C-nál. (Természetesen a pontos hőfluxus ismerete nélkül csak becslést adhatunk a réteghőmérsékletre.)

A csontokat bezáró üledékekben tömegesen fordul elő szerves anyag (sok sporinit, kutinit, gyanta stb. volt megfigyelhető), amelyek arra utalnak, hogy a közelben láperdős, illetve rétlápos környezet volt. Az üledékben előforduló diszperz szerves anyagok (DOS) becslést százalékos értékei a 12. ábrán láthatók. Ezek között a szerves anyagú szemcsék között jelentős mennyiségű, viszonylag ép, 50  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb átmérőjű szemcsét találtunk (II/c tábla), ez rövid szállítási útra utal.

### Kiegészítő vizsgálatok

Fosszilis csontok esetében nem ritka jelenség a fekete-re színeződés. Egyesek goethit (HUBERT et al. 1996, PFRETSCHNER 2000a), illetve hidrogoethit (SAMOILOV et al. 2001) jelenlétéről írtak, mások arról számoltak be, hogy friss csontok hevítés hatására 300 °C körül befeketednek a szerves szén elemi szénre való oxidálódása miatt (PERSON et al. 1996). Esetünkben a röntgenpordiffrakció sem az átlagmintából, sem a csontok sötétebb színű felületéről lekapart porból nem mutatta ki goethit/hidrogoethit jelenlétét, illetve mikroszkópos vizsgálatok alkalmával sem találtuk nyomát az említett fázisoknak. A magas hőmérsékletre való felmelegedést kizárhatjuk a vitrinit reflexiós vizsgálatok eredményeül kapott maximum 80–90 °C-os környezet alapján, ezért valószínűsíthető, hogy a csontszövet apró üregeit (a lacunákat, az osteonok között található finom repedéseket) kitöltő pirit okozza a fekete színt. Ezzel – a pirit oxidációjával – magyarázzuk a felszínen heverő csontok állagromlását, barna színét is.

Próbaképpen egy *Nodosauridae* femur maradványon megmértük, van-e radioaktív sugárzása. Kiderült, hogy a csont sugároz, a sugárzás egyértelműen urántól származik (Horváth Ákos szóbeli közlése).

### Összegzés

A műszeres vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a bakonyi felső-kréta dinoszaurusz csontok ásványos összetétele és a fázisok jellemzői a következők:

1. A csontok fő tömege az élő csontszövetre jellemző (karbonát-)hidroxilapatit. Az apatitkristályok a nem fosszilizálódott csontokra jellemző apatitokhoz képest kevésbé mutatnak méretnövekedést, egymással párhuzamos orientációjukat megtartották. Vékonycsiszolatban tapasztalt vörösesbarna színük a jelenlévő 1,17%-os szerves anyag tartalommal magyarázható. A TEM eredmények alapján nem zárható ki fluor jelenléte, ami jelezhet elhanyagolható mértékű diagenetikussá válást.

2. Az alluviális környezethez képest szokatlan mennyiségű a pirit, amely a csontszerkezet apróbb tereit (lacunák üregei, finom repedések a csontsejtek között) teljes



mértékben, a nagyobb üregeket (Havers-csatornák) teljesen vagy részben kitölti. A vékonycsiszolatos vizsgálatok tanúsága szerint ez az első cementfázis.

3. Némi vastartalommal jellemezhető a kalcit, amely a diagenézis későbbi fázisában keletkezhetett.

A csontok mind külső, mind belső, szöveti megjelenésüket tekintve kitűnő megőrződésűek. A finom csontszerkezeti elemek (Havers-csatorna, lacunális üregek stb.) biztonsággal felismerhetők.

A vitrint reflexiós eredmények sekély, maximálisan 600–900 méteres eltemetődést és 80–90 °C-os hőmérsékletet sugallnak. A nagy mennyiségű szerves detritusz minőségi jellemzői rétlápos környezetet és rövid szállítási utat feltételeznek.

### Következtetések

A bakonyi felső-kréta dinoszaurusz csontok vizsgálatából kiderült, hogy tömegükben alig kristályosodtak át, szövetük és szerkezetük többé-kevésbé hűen őrzi az eredeti csontszövet jellegét, szervesanyag-tartalmuk viszonylag nagy. Mindent összevetve kijelenthetjük, hogy a csontok diagenetikus elváltozása csekély, szinte elhanyagolható mértékű azokhoz az esetekhez képest, amelyeket a szakirodalom közöl. Ilyenfajta megőrződéshez több kedvező tényezőnek kell összejárnia, ezeket vázoljuk fel az alábbiakban.

A vizsgált területre a santoni végén ártéri rétlápos-mocsári környezet volt jellemző, nagy energiájú folyóval. Az időszakos elöntések a közelben elpusztult állatok maradványait időről időre lencsékbe mosták össze. Mivel a csontok nemcsak nagyok, hanem jó megtartásúak is (nem kopottak), illetve a szerves detritusz finom frakciójában jelen lévő növényi maradványok is relatíve épek, a szállítási távolság mindenképpen rövid lehetett.

A csontok leülepedés után további mechanikai sérülésektől (pl. nagyobb állatok taposásától, dőgevéktől) csak úgy maradhattak védve, ha az állat elpusztulása után nagyon gyorsan betemetődtek. A Csehbányai Formáció egykori alluviális környezete kitűnő lehetőséget teremtett a megőrződésre, mert a lerakott csontokat a nagy energiájú folyóág lefűződését követően a holtág finom iszapja, majd az ártérbe vágódó aktív folyóágakból minden áradás alkalmával az ártéren szétterülő finomszemcsés üledék hamar beboríthatta.

A gyors betemetődés és üledékképződés hatására a felhalmozódott szerves anyag akkumulálódása erősen reduktív, oxigénhiányos környezetet eredményezett, így a bomlás lassabban zajlott, mint egyébként. Közben azonban a terület egyre süllyedt, lassan visszaszorult az alluviális üledékképződés, a campaniaira a tenger elérte ezt a medencerészt is: alapvetően megváltozott az üledékképződés jellege és intenzitása. A későbbi (kréta végi, eocén eleji) szárazra kerülés és erózió minden bizonnyal hozzájárult ahhoz, hogy az eltemetődési mélység az idők során valószínűleg sohasem haladta meg az 1000 m-t, tehát a bioapatit átkristályosodása szempontjából nem volt szignifikáns. Le kell szögeznünk azonban, hogy a sekély eltemetődési mélység kedvező körülmény ugyan, de önmagában nem lehet magyarázat az átkristályosodás hiányára. A csontanyag karbonát-fluorapatitá alakulása és így a kristályossági fok növekedése ugyanis nemcsak a fosszilis, hanem a régészeti csontleletekre is jellemző

(HEDGES et al. 1995, SILLEN & PARKINGTON 1996), ezeknél viszont a betemetődés mélysége gyakorlatilag nulla (pl. barlangokban, temetkezési helyeken).

Ebben a sekély mélységben és erősen redukzív környezetben indult meg a csontok szerves anyagának degradálódása: a csöves csontokban tartás híján összeomlott a szivacsos csonttrész gerendás szerkezete, illetve a kéregállományban sérült a (főleg) kollagén rostok és karbonát-hidroxilapatit kristályok szövetéből álló rendszer. Azonban a kémiai és energetikai környezet nem volt megfelelő ahhoz, hogy ez a folyamat be is fejeződjék, megjelenjenek a nagyobb méretű, stabilabb karbonát-fluorapatit kristályok: a csontok nem kerültek az eogenezis határain túlra.

Eddigi munkánk során a csontdiagenézis „első lépcsőfokát”, az apatit átkristályosodásának mértékét vizsgáltuk. A teljes diagenézis történet azonban nagyon komplex folyamat, további vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy az eddig kialakult képet árnyalni tudjuk, illetve hogy a történetet folytatni tudjuk, hiszen önmagában a kis eltemetődési mélység nem elégséges feltétel a csontok ilyen mértékű megőrződésére. Ami a bioapatitok kezdeti elváltozása közben és után történt, azt eddigi vizsgálataink alapján csak nagy vonalakban tudjuk vázolni.

Az apatit – szerves anyag rendszer sérülésével megbomlott az egyensúly és elkezdődött a változás a csont szeretlen fázisában, amit az apatitkristályok enyhe méretnövekedése jelez. Feltehetőleg ekkor indult meg az urán felvétele és beépítése az apatitba, ami fosszilis csontoknál gyakori jelenség (HEDGES & MILLARD 1995, MILLARD & HEDGES 1995, PFRETZSCHNER 1997, 2004). Az uránfelvétel időtartama természetesen nemcsak a kölcsönható oldat (pl. talajvíz) urántartalmától függ, hanem attól is, hogy ez a kölcsönhatás milyen hosszán áll fent. Nem kizárt ugyanis, hogy a rendszerben jelenlévő nagy mennyiségű pirit korai kiválása elzárhatta azoknak az oldatoknak az útját, amelyek az apatit további átkristályosodásáért lettek volna felelősek. [De ha nem is blokkolja teljesen, a legkisebb szerkezeti egységekben (pl. lacunákban) kiváló pirit nagymértékben csökkenti a mikroporozitást, így redukálódik a reakcióképes felület nagysága, és ez lassíthatja a diagenetikus folyamatot (HEDGES et al. 1995).]

Más kérdés, honnan került az alluviális környezetbe olyan mennyiségű szulfátion, ami ilyen tetemes piritkiválásért felelős. Erre két lehetséges magyarázat van. Az egyik lehetőség szerint a rétegben jelenlévő talajvíz keveredett a térségbe fokozatosan benyomuló tenger magas szulfáttartalmú vizével. A másik út, hogy a lágy szövetek, a vér illetve a kollagén bomlásával vas illetve kén (is) kerül a rendszerbe, s ebből képződik a pirit (PFRETZSCHNER 2000a, 2004).

Mindenestre a szulfát beáramlása és a nagy szervesanyag-tartalomból adódó oxigénhiányos környezet hatására nagyfokú piritésedés kezdődött meg. Az első fázisban kén bőségesen rendelkezésre állt, s így sok kristálycsíra jött létre egyszerre, ami azt eredményezte, hogy a helyszűke miatt (apró pórusokról lévén szó) nem fejlődtek ki sajátalakú kristályok: a sok kis „kristálykezdemény” összefüggő kérget alkot a csont csatornáinak falán (pirit-A). Amikor szulfát már kevesebb mennyiségben áll rendelkezésre, kevesebb nukleuszon nagyobb, jól fejlett, sajátalakú piritkristályok növekedhettek (pirit-B).

Az autigén kalcit (mint „zárófázis”) megjelenése újabb változást jelent a kémiai környezetben. Kiválása a jelek szerint egyetlen folyamat eredménye, nem volt szakaszos, s kristályosodása közben magába építette a piritképződés után visszamaradt vasat.

A csontok diagenézisük során olyan komplex mikrorendszerek alkotnak, amelyekben a különböző tényezők (pl. szerves anyag bomlása, változás a kristályossági fokban és a porozitásban stb.) állandó kölcsönhatásban állnak egymással. A legtöbb friss csont nagyon tömör, ezért a külső reagensek csak diffúzióval juthatnak a belsejébe (PFRETZSCHNER 2004). Mivel ez nagyon lassú folyamat, a korai diagenézis során a kémiai környezetet szinte kizárólag a csont összetétele határozza meg, nem függ a külső viszonyoktól. Ahogy azonban a későbbi diagenézis során a csont porozitása nő, számolni kell a „külvilág” – az üledék, a talajvíz – behatásával az egész rendszerre. Ezek fényében a kutatási folyamatot ugyan segíti, ha a csontok átalakulásával kapcsolatban „lépcsőfokokat” állapítunk meg, azonban az összkép – és így a teljes diagenézis történet – rekonstruálásakor csakis több szálon futó eseménysorokban szabad gondolkodni.

### Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani mindazoknak, akik munkánk során segítségünkre voltak. ŐSI Attilának (ELTE Őslénytani Tszk.) a vizsgálati anyagokért, HÁMORNÉ Dr. VIDÓ Máriának (MÁFI), Dr. SASS Miklósnak (ELTE Állatszervezetani Tszk.), Dr. HORVÁTH Ákosnak (ELTE Atomfizikai Tszk.), Dr. WEISZBURG Tamásnak és Dr. LOVAS Györgynek (ELTE Ásványtani Tszk.), Dr. LANTOS Zoltánnak (MTA), GÁLNÉ Dr. SÓLYMOS Kamillának (ELTE Kőzettan-Geokémiai Tszk.), VARGA Andrásnak (ELTE Alk. és Környezetföldtani Tszk.) az anyagvizsgálatok elvégzésében nyújtott önzetlen segítségükért. A munka anyagi támogatását a T 38045 sz. (M. A.) OTKA biztosította

### Irodalom – References

- BARADÁCS E., DEZSŐ Z., HUNYADI I., CSIGE I., MÓCSY I., MAKFALVI Z. & SOMAY P 2002: Felszínalatti vizek maratottnyom-detektoros eljárással mért  $^{222}\text{Rn}$ - és  $^{226}\text{Ra}$ -tartalma. – *Magyar Kémiai Folyóirat* **108/11**, 492–500.
- BERNA, F., MATTHEWS, A. & WEINER, S. 2004: Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. – *Journal of Archaeological Science* **31/7**, 867–882.
- BROPHY, G. P. & NASH, J. T. 1968: Compositional, infrared, and X-ray analysis of fossil bone. – *The American Mineralogist* **53/2**, 445–454.
- CHILD, A. M. 1995: Towards and understanding of the microbial decomposition of archaeological bone in the burial environment. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 165–174.
- DENYS, C., WILLIAMS, C. T., DAUPHIN, Y., ANDREWS, P. & FERNANDEZ-JALVO, Y. 1996: Diagenetical changes in Pleistocene small mammal bones from Olduvai Bed I. – *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoec.* **126**, 121–134.
- ELLIOTT, J. C. 2002: Calcium phosphate biominerals. – In: KOHN, M. J., RAKOVAN, J. & HUGHES, J. M. (Eds) *Phosphates – geochemical, geobiological, and materials importance. – Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **48**, 427–453.
- EVERSHED, R. P., TURNER-WALKER, G., HEDGES, R. E. M., TUROSS, N. & LEYDEN, A. 1995: Preliminary results for the analysis of lipids in ancient bone. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 277–290.
- GRUPE, G. 1995: Preservation of collagen in bone from dry, sandy soil. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 193–199.
- HAAS J. & J. EDELÉNYI E. 1977: A dunántúli-középhegységi felsőkréta üledékciklus ősföldrajzi elemzése. – *MÁFI Évi Jelentése az 1977. évről* 217–233.
- HEDGES, R. E. M. & MILLARD, A. R. 1995: Bones and groundwater: Towards the modelling of diagenetic processes. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 155–164.
- HEDGES, R. E. M., MILLARD, A. R. & PIKE, A. W. G. 1995: Measurements and relationships of diagenetic alteration of bone from three archaeological sites. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 201–209.

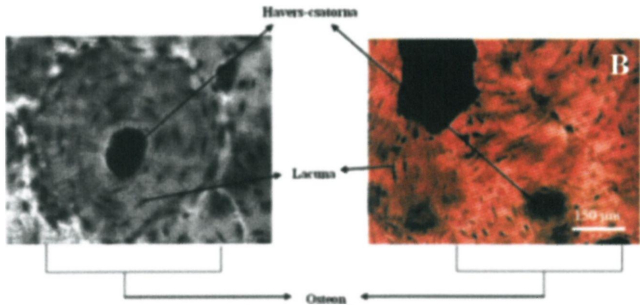
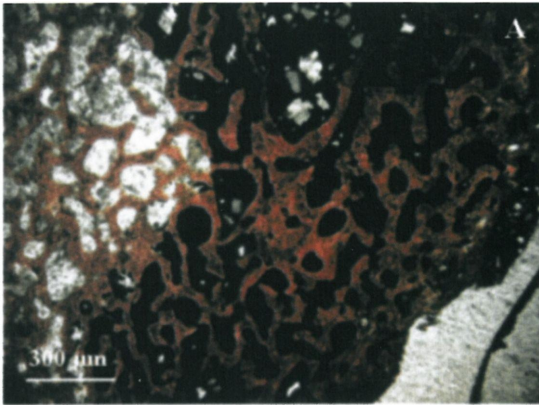
- HUBERT, J. F., PANISH, P. T., CURE, D. J. & PROSTAK, K. S. 1996: Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah. – *Journal of Sedimentary Research* **66/3**, 531–547.
- IACUMIN, P., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A. & LONGINELLI, A. 1996: Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate in biogenic apatite: a way to monitor diagenetic bone phosphate? – *Earth and Planetary Science Letters* **142**, 1–6.
- JOCHA-EDELÉNYI, E. 1988: History of evolution of the Upper Cretaceous basin in the Bakony Mts at the time of formation of the terrestrial Csehbánya Formation. – *Acta Geologica Hungarica* **31/1–2**, 19–31.
- JOCHA-EDELÉNYI, E. 1993: A method of paleogeographical map plotting demonstrated by taking as example the lowermost part of a senonian sequence in the Transdanubian Central Range. – *Annual Report of the Hungarian Geological Survey*, **1991**, 347–365.
- KOLODNY, Y., LUZ, B., SANDER, M. & CLEMENS, W. A. 1996: Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. – *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **126**, 161–171.
- LEGEROS, R. Z. & LEGEROS, J. P. 1984: Phosphate minerals in human tissues. – In: NRIGAU, J. O. & MOORE, P. B. (Eds.): *Phosphate Minerals*. New York, Springer-Verlag, 351–385.
- MILLARD, A. R. & HEDGES, R. E. M. 1995: The role of the environment in uranium uptake by buried bone. – *Journal of Archaeological Science* **22**, 239–250.
- MINDSZENTY, A., GÁL-SÓLYMOS, K., CSORDÁS-TÓTH, A., IMRE, I., FELVÁRY, Gy., RUTTNER, A. W., BÖRÖCZKY, T. & KNAUER, J. 1991: Extracast from Cretaceous/Tertiary bauxites of the Transdanubian Central Range and the Northern Calcareous Alps, preliminary results and tentative geological interpretation. – *Jubiläumsschr. 20 Jahre Geol. Zusammenarbeit Österreich–Ungarn* **1**, 309–345.
- MINDSZENTY A., CSOMA A., TÖRÖK Á., HIPS K. & HERTELENDI E. 2001: Flexura jellegű előtéri deformációhoz köthető karsztbauxitszintek a Dunántúli-Középhegységben. – *Földt. Közl.* **131/1–2**, 107–152.
- ÓSI, A., JIANU, C.-M. & WEISHAMPEL, D. B. 2003: Dinosaurs from the Upper Cretaceous of Hungary. – *Advances in Vertebrate Paleontology „Hen to Panta”* 117–120.
- PAN, Y. & FLEET, M. 2002: Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. – In: KOHN, M. J., RAKOVAN J. & HUGHES, J. M. (Eds): *Phosphates - geochemical, geobiological, and materials importance*. — *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **48**, 13–49.
- PERSON, A., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A. & RENARD, M. 1996: Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. – *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **126**, 135–149.
- PFRETZSCHNER, H.-U. 1997: Zerstorungsfreie Alters-Abschätzung fossiler Knochen mit Hilfe von Radioisotopen. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **206/2**, 181–196.
- PFRETZSCHNER, H.-U. 1998: Frühdiagenetische Prozesse bei der Fossilisation von Knochen. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **210/3**, 369–397.
- PFRETZSCHNER, H.-U. 2000a: Pyrite formation in Pleistocene bones – a case of very early mineral formation during diagenesis. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **217/1**, 143–160.
- PFRETZSCHNER, H.-U. 2000b: Microcracks and fossilization of Haversian bone. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **216/3**, 413–431.
- PFRETZSCHNER, H.-U. 2004: Fossilization of Haversian bone in aquatic environments. – *Comptes Rendus Palevol*, **3/6–7**, 605–616.
- SAMOILOV, V. S. & BENJAMINI, CH. 1996: Geochemical features of dinosaur remains from the Gobi Desert, South Mongolia. – *Palaos* **11**, 519–531.
- SAMOILOV, V. S., BENJAMINI, CH. & SMIRNOVA, E. V. 2001: Early diagenetic stabilization of trace elements in reptile bone remains as an indicator of Maastrichtian – Late Paleocene climatic changes: evidence from the Naran Bulak locality, the gobi Desert (South Mongolia). – *Sedimentary Geology* **143**, 15–39.
- SCHWEITZER, M. H., JOHNSON, C., ZOCCO, T. G., HORNER, J. R. & STARKEY, J. R. 1997: Preservation of biomolecules in cancellous bone of *Tyrannosaurus rex*. – *Journal of Vertebrate Paleontology* **17/2**, 349–359.
- SEMAL, P. & ORBAN, O. 1995: Collagen extraction from recent and fossil bones: Quantitative and qualitative aspects. – *Journal of Archaeological Science* **22/4**, 463–467.
- SILLEN, A. & PARKINGTON, J. 1996: Diagenesis of bones from Eland's Bay Cave. – *Journal of Archaeological Science* **23/4**, 535–542.
- TARI G. 1994: Alpine tectonics of the Pannonian Basin. – Ph.D. Thesis Houston, Texas Vol. 2. 318–324.

- TYURIN, I. V. 1951: A talaj humuszával kapcsolatos összehasonlító elemzések módszerei. Trudi Pocsvennogs Insztitut A.N. Sz. Sz. R. 4.6.5. – In: BUZÁS I. (szerk.) 1988: Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszertan 2, 243.
- WEINER, S. & TRAUB, W. 1992: Bone structure: from angstroms to microns. – *FASEB Journal* 6, 879–885.
- WOPENKA, B. & PASTERIS, J. D. 2005: A mineralogical perspective on the apatite in bone. – *Materials Science and Engineering: C*, in press
- ZOCCO, T. & SCHWARTZ, H. L. 1994: Microstructural analysis of bone of the sauropod dinosaur *Seismosaurus* by transmission electron microscopy. – *Palaeontology* 37/3, 493–503.
- Kézirat beérkezett: 2005. 04. 14.

#### Végjegyzet:

<sup>1</sup> A recens csöves csontok tömör középdarabjainak fő tömegét a kerek vagy kissé ovális átmetszetű Havers-rendszerek vagy csontegységek (osteon) alkotják, amelyek 100–500  $\mu\text{m}$  átmérőjűek. Centrumuk (Havers-csatorna) kötőszóval kitöltött, bennük vérerek és idegek futnak. A Havers-csatornát a koncentrikusan elhelyezkedő Havers-lemezek veszik körül. A kollagén rostokat tartalmazó lemezek közötti csontüregekben (lacunae ossium) szilvamága alakú ovális magvú csontsejtek (osteocyták) találhatóak. A tápanyag és a légzési gázok az erekteől a csontsejtekig a sejtek nyúlványai segítségével jutnak el, amelyek a csontcsatornácskákban (canaliculi ossium) húzódnak.

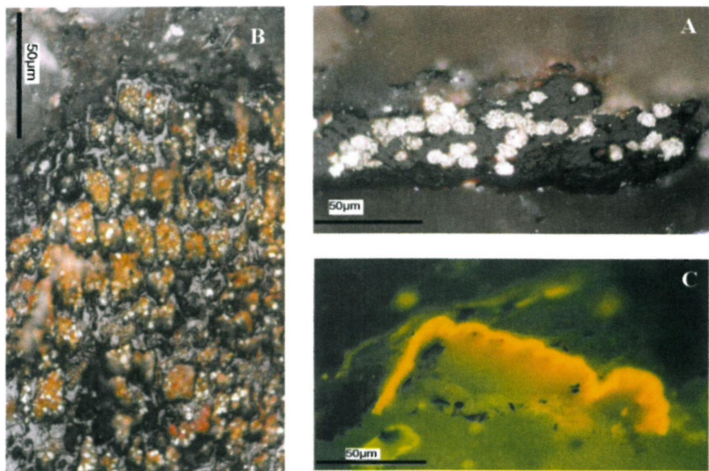
## I. tábla — Plate I



A) Mikroszkópos felvétel a csontszövetről: a vörösésbarna fázis apatit, a fekete pirit, a fényes fehér pedig kalcit. (Párhuzamos nikolok.) B) Egy élő emberi osteon (balra) és egy páncélos dinoszaurusz bordájából készült csiszolatban (jobbra) látható osteon. Ugyanúgy, mint az élő csontban, a fosszilis csontban is egyértelműen észrevehető a Havers-rendszer határa, megtalálható a Havers-csatorna, megőrződtek a lacunák. Az egyetlen különbség a csontcsatornácskák (canaliculi) hiánya vizsgált mintában. (A csiszolat síkja merőleges a bordacsont hossz tengelyére, a felvétel áteső fényben, párhuzamos nikolok mellett készült.)

A). Photomicrograph of the mineralized bone tissue. The red-russet coloured phase is apatite, black is pyrite, the translucent (whitish) grains are calcites (Nicols parallel) B) Comparison of a living human osteon (left) and an osteon identified in thin section made of a Nodosuridae rib (right). The boundaries of the Haversian system, the Haversian channels and the lacunae show up clearly both in the fossil and the recent bone. The only difference is the lack of canaliculi in the analysed fossil material. (Thin-section perpendicular to the longitudinal axis of the rib-bone, in transmitted light and with crossed nicols.)

II. tábla — Plate II



A) Fadarab, szerkezetének üregeit pirit tölti ki. (A felvétel olajimmerzióban, párhuzamos nikolokkal, ráeső fényben készült.) B) Textinit. A sejtjes szerkezet üregeit pirit tölti ki. (A felvétel olajimmerzióban, párhuzamos nikolokkal, ráeső fényben készült.) C) Kutinit. (A felvétel olajimmerzióban, párhuzamos nikolokkal, kék fluoreszcens fényben, sötét látómező mellett készült)

A) Wood-fragment, with pyritic pore-filling (reflected light, oil-immersion, Nicols parallel) B) Textinite with pore-filling pyrite within the honeycomb-like structure. (Reflected light, oil-immersion, Nicols parallel) C) Kutinite (Dark-field photograph in reflected light with blue-filter, oil-immersion, Nicols parallel)