

A greigitnek, mint a paleomágneses jel hordozójának azonosítása mágneses módszerekkel, a Pannon-tó üledékeiben

BABINSZKI Edit^{1,2}; MÁRTONNÉ SZALAY Emőke³

¹ELTE Geofizikai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C

²Jelenlegi cím: Magyar Állami Földtani Intézet, 1143 Budapest, Stefánia út 14., e-mail: babinszki@mafi.hu

³Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, Paleomágneses Laboratórium, 1145 Budapest, Kolumbusz u. 17–23.

The identification of greigite in the sediments of Lake Pannon using magnetic methods and with respect to it being carrier of the palaeomagnetic signal

Abstract

It has been known for a long time that the fine-grained sediments of Lake Pannon contain pyrite; the latter can often be observed under the microscope in form of framboids. Up until now, framboidal pyrites have been interpreted as solid-phase alteration products of greigite (Fe₃S₄). Framboidal pyrite may contain residual greigite, but it can remain undetected in geochemical and mineralogical studies, due to its extremely small quantity.

The young sediments of Lake Pannon have been penetrated by several boreholes. Sediments from some wells were, among others, studied for magnetostratigraphy. In the course of these studies the carrier of the remanence was supposed to be primary magnetite. However, more recently, greigite has been recognized at several places in the sediments of Lake Pannon during the course of tectonically oriented palaeomagnetic investigations. This suggests that greigite could be a widespread magnetic mineral in Lake Pannon. Experience shows that mineralogical identification of greigite in sediments is difficult. Nevertheless, the systematically applied magnetic methods presented in this paper proved to be successful even if the concentration of greigite was very low. The magnetic methods also permit the estimation of the age of the greigite formation relative to the age of the deposition of the enclosing sediment.

The magnetic measurements presented in this paper document that greigite is indeed a commonly occurring magnetic mineral in the sediments of Lake Pannon. As greigite is of diagenetic origin, the question arises whether greigite-bearing sediments are suitable for magnetostratigraphy or tectonically oriented palaeomagnetic studies. In the former case, it is only early diagenetic greigite which may carry useful information about the polarity of the Earth magnetic field at the time of the deposition of the sediment. The experiments discussed in this paper showed that greigite in the greigite-bearing sediments of Lake Pannon is basically of early diagenetic origin, this is due to the fact that the palaeomagnetic signal residing in it is of a consistent direction for most of the sampling localities represented by several independently-oriented samples. However, greigite is metastable and easily converts to magnetite. The implication of the widespread occurrence of greigite in the fine-grained sediments of Lake Pannon is that the reliability of the magnetostratigraphic correlation strongly depends on (i) the documentation of consistency of the palaeomagnetic signal and (ii) on the identification of the carrier of the signal.

Keywords: greigite, magnetic identification, Lake Pannon

Összefoglalás

A Pannon-tó finom szemcsés üledékeinek korábbi vizsgálatai alapján a vas-szulfidok közül a pirit jelenléte volt bizonyított, amely gyakran framboidális formában jelenik meg. Mai ismereteink szerint a framboidális pirit greigit (Fe₃S₄) szilárdfázisú átalakulásával keletkezhet és benne maradék greigit fordulhat elő, amely azonban rendkívül kis mennyisége miatt, az ásványtani és geokémiai vizsgálatok során észrevétlen maradhat.

A Pannon-tó fiatal képződményeit számos mélyfúrás harántolta és némelyek anyagán magnetostratigráfiai vizsgálatok is készültek. E vizsgálatok során a magnetitet tekintették a jel hordozójának. Az utóbbi időben, a tektonikai célú paleomágneses vizsgálatok során azonban greigitre bukkantunk a Pannon-tó üledékeiben és felmerült a gyanú, hogy előfordulása nem elszigetelt jelenség. Tapasztalatok szerint a greigit ásványtani módszerekkel történő kimutatása üledékekben rendkívül nehéz. Viszont az ebben a cikkben bemutatásra kerülő, szisztematikusan végzett mágneses vizsgálatokkal a greigit akkor is kimutatható, amikor igen kis koncentrációban van jelen. A paleomágneses módszerekkel történő azonosítás azt is lehetővé teszi, hogy a greigit keletkezésének idejéről is fogalmat alkothassunk.

A Pannon-tó mintáin végzett méréseink azt mutatják, hogy a vizsgált üledékekben a greigit gyakori. Diagenetikus eredetét figyelembe véve felvetődik a kérdés, hogy mennyire megbízható hordozója a paleomágneses és magnetosztratigráfiai jelnek. Utóbbi vizsgálatokra ugyanis csak azok az üledékek alkalmasak, amelyben a mágnesezettség az üledékképződés után rövid időn belül keletkezett. Kísérleteink azt mutatják, hogy a vizsgált üledékekben a greigit valószínűleg korai diagenetikus eredetű, mivel általában mintavételi hely szintjén (ahonnan több függetlenül tájolt mintát gyűjtöttünk) konzisztens jelet hordoz. Így megállapíthatjuk, hogy greigitartalmú üledék nemcsak tektonikai, hanem magnetosztratigráfiai értelmezésre is alkalmas lehet. Metastabil állapota miatt azonban könnyen bomlik, és pl. magnetitté alakul. Széleskörű elterjedése a Pannon-tó finomszemcsés üledékeiben figyelmeztet arra, hogy a mágnesezettséget hordozó ásvány mágneses azonosítása és a mágnesezettség több függetlenül orientált mintában kimutatott konzisztenciájának dokumentálása nélkül a bezáró üledék magnetosztratigráfiai besorolása kockázatot rejt magában.

Tárgyszavak: greigit, mágneses azonosítás, Pannon-tó

Bevezetés

Az elmúlt évtizedben a Kárpát-medence és a Kárpáti előtéri süllyedék tektonikai célú paleomágneses vizsgálatai a paleozoikum és a mezozoikum vizsgálata után elérték a fiatal üledékeket, így a Pannon-tó mágneses ásványai az érdeklődés homlokterébe kerültek.

Ásványtani vizsgálatok alapján tudjuk, hogy a vas-szulfidok közül a pirit általánosan elterjedt a Pannon-tó üledékeiben (HÁMOR & HERTELENDI 1991; HÁMOR 1994). A fúrásokból készült magnetosztratigráfiai vizsgálatok során, mivel a pirit paramágneses (így remanens mágnesezettsége nincsen), a magnetitet tekintették a jel hordozójának (pl. RÓNAI et al. 1979; ELSTON et al. 1990, 1994; LANTOS & ELSTON 1995; MAGYAR et al. 1999). Csupán az utóbbi időben, a tektonikai célú paleomágneses vizsgálatok során (MÁRTON et al. 2002a, 2002b) merült fel a gyanú, hogy a Pannon-tó üledékeiben sok esetben nem magnetit, hanem greigit hordozza a paleomágneses jelet.

A greigitet (Fe_3S_4), amelynek kristályszerkezete azonos a magnetit szerkezetével (Fe_3O_4), és erősen mágneses, negyedidőszak, tavi üledékekben azonosították először (SKINNER et al. 1964). Ebben a tanulmányban olvasható első ásványtani leírása is. Hosszú ideig ritka ásványnak gondolták, de az elmúlt évtizedben egyre többféle üledék környezetből került elő, mint a természetes remanens mágnesezettség hordozója. Tengeri (pl. ROBERTS & TURNER 1993), csökkent sós vízi (pl. JELINOWSKA et al. 1998) és édesvízi (pl. SNOWBALL 1991; JELINOWSKA et al. 1995) üledékekben is megtalálták, sőt talajosodás folyamán is képződhet (pl. FASSBINDER & STANJEK 1994). Az utóbbi években egyre várhatóbb helyekről került elő: mélytengeri hidrotermális mezőkön élő csigák lábán (SUZUKI et al. 2006) és extrém savas iszapfortyogóban is azonosították (OLES & HOUBEN 1998).

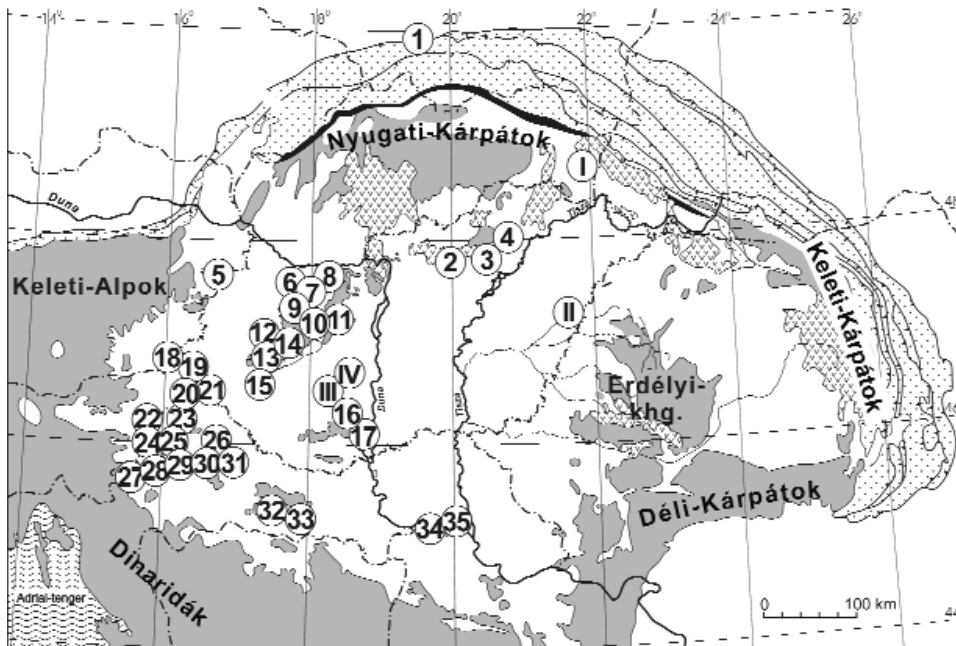
A greigit általában biológiai folyamatok révén képződik. Az úgynevezett BCM ("biologically controlled mineralization") greigit baktériumok sejteiben belül keletkezik: a baktériumok először nem mágneses mackinawitot szintetizálnak, ami szilárdfázisú átalakuláson megy keresztül, miközben mágneses greigitté alakul (pl. PÓSFÁI et al. 1998). A másik, BIM ("biologically-induced mineralization") néven említett folyamat az élő sejten kívül játszódik le. Ekkor anaerob baktériumok a tengervízben oldott szulfát redukálásával szulfid ionokat bocsátanak környezetükbe, és ezzel a sejten kívül greigit kiválását katalizálják (RICKARD

1969). Ebben a folyamatban az eredetileg kiváló ásványok szilárdfázisú átalakulások sorozatán mennek keresztül: amorf FeS csapadék — mackinawit (FeS) — greigit (Fe_3S_4) — pirit (FeS_2) (pl. SCHOONEN & BARNES 1991; WILKIN & BARNES 1997). Greigit képződhet biológiai közreműködés nélkül is. A kémiai folyamat során törmelékes eredetű, vastartalmú ásványok (pl. magnetit) feloldódásával, a vas- és szulfátredukációs zóna kezdetén válik ki a greigit (pl. SWEENEY & KAPLAN 1973; BERNER 1984).

A greigit további átalakulása ma még nem teljesen tisztázott. RICKARD & MORSE (2005) szerint a greigit a vas-szulfidok képződésének egyik végállomása, azaz nem alakul tovább. Ugyanakkor más szerzők kísérleti eredményei azt mutatják, hogy kénfelesleg jelenlétében a greigit további átalakuláson eshet át: pirit képződhet belőle, azaz a framboidális piritek greigit szilárdfázisú átalakulásával keletkeznek (pl. WILKIN & BARNES 1997; HUNGER & BENNING 2007). Szulfátgazdag pórúvíz jelenlétében (pl. a legtöbb tengeri üledékben) a piritképződés lezajlik. Mindemellett, a framboidális piritek leg többjében kis mennyiségű, maradék greigit fordulhat elő (pl. BONEV et al. 1989), amely ugyan az ásványtani és geokémiai vizsgálatok során láthatatlan maradhat, de a modern magnetométerek segítségével kimutatható (ROBERTS & WEAVER 2005). Ez lehet a magyarázata annak, hogy a korábbi, rutinszerű ásványtani vizsgálatok nem azonosították greigitet, csak framboidális piritet (HÁMOR & HERTELENDI 1991; HÁMOR 1994).

A greigit meghatározására ásványtani és mágneses módszerek ismertek az irodalomból. Az ásványtani meghatározáshoz a greigitet szeparálni kell, mivel mindig nagyon kis mennyiségben fordul elő az üledékekben. A szeparálás azonban nagyon nehéz, mivel a greigit maximum pár 100 nanométer nagyságú.

A Középső-Paratethys badeni és a Pannon-tó üledékeinek (MÁRTON & FODOR 2003) paleomágneses vizsgálatai során, a mágneses tulajdonságok alapján greigit jelenléte volt valószínűsíthető. Előbbiekből (1. ábra, 1. és I. lelőhely) ásványtani módszerrel is lehetett greigitet kimutatni (PÓSFÁI et al. 2001), míg utóbbiakból, valószínűleg a greigit kis mennyisége miatt (0,04–2,93 tömegszázalék) ez az ásvány nem volt szeparálható. Szeparálás nélkül egyetlen esetben sikerült Mössbauer-spektroszkópiával greigitet kimutatni, egy olyan mintában, amelyben a mágneses vizsgálatok alapján greigit jelenléte volt valószínűsíthető. Ezt a mintát különös gondossággal egy hétig mértük, amíg a spektrum értékelhetővé vált (2. ábra).

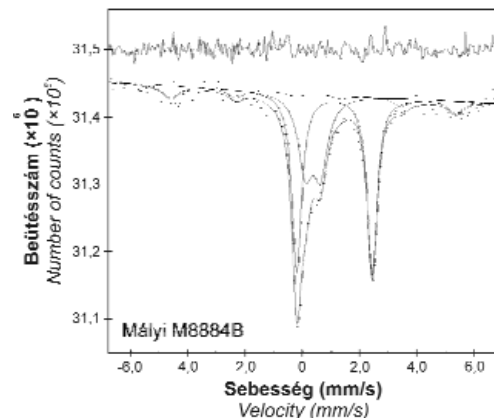


1. ábra. Mintavételi helyek: a Pannon-tó üledékei (2–35 feltárások; II–IV mélyfúrások) és a Középső-Paratethys badeni üledékei (1 feltárás; I mélyfúrás)

1 – Łaka, 2 – Gyöngyösvisonta, 3 – Bükkábrány, 4 – Mályi, 5 – Sopron, 6 – Pannonhalma, 7 – Kisbér, 8 – Tata, 9 – Bakonyzentlászló, 10 – Várpalota, 11 – Székesfehérvár, 12 – Devecser, 13 – Raposka, 14 – Pula, 15 – Marótpuszta, 16 – Kakasd, 17 – Bátaszék, 18 – Trdkova, 19 – Gornji Petrovci, 20 – Miklavž pri Ormožu, 21 – Pince, 22 – Hum Zabočki, 23 – Podgorci, 24 – Mirti, 25 – Samci, 26 – Molvice, 27 – Podsused, 28 – Slanovec, 29 – Medvedski Breg, 30 – Novoselci, 31 – Dol, 32 – Požeški Pavlovci, 33 – Grižiči, 34 – Beočin, 35 – Karlóca, I – Michalovce, II – Monostorpályi, III – Diösberény, IV – Udvari. A mintavételi helyek számozása ennek megfelelő a szövegben, az ábrákon és a táblázatban. Greigitartalmú (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 22, 28, 30, 35, I), más mágneses ásványt tartalmazó (6, 11, 13, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 33, 34) és greigitet + más mágneses ásványt tartalmazó (23, III, IV) üledékek. A mágneses ásványok azonosítása a cikkben részletezett mágneses módszerekkel történt

Figure 1. Sampling localities from the sediments of Lake Pannon (2–35 outcrops; II–IV boreholes) and from Badenian sediments of the Central Paratethys (1 outcrop; I borehole)

1 – Łaka, 2 – Gyöngyösvisonta, 3 – Bükkábrány, 4 – Mályi, 5 – Sopron, 6 – Pannonhalma, 7 – Kisbér, 8 – Tata, 9 – Bakonyzentlászló, 10 – Várpalota, 11 – Székesfehérvár, 12 – Devecser, 13 – Raposka, 14 – Pula, 15 – Marótpuszta, 16 – Kakasd, 17 – Bátaszék, 18 – Trdkova, 19 – Gornji Petrovci, 20 – Miklavž pri Ormožu, 21 – Pince, 22 – Hum Zabočki, 23 – Podgorci, 24 – Mirti, 25 – Samci, 26 – Molvice, 27 – Podsused, 28 – Slanovec, 29 – Medvedski Breg, 30 – Novoselci, 31 – Dol, 32 – Požeški Pavlovci, 33 – Grižiči, 34 – Beočin, 35 – Karlóca, I – Michalovce, II – Monostorpályi, III – Diösberény, IV – Udvari. The locality numbers are used throughout the text, in figures and in table. Greigit-bearing (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 22, 28, 30, 35, I), other magnetic mineral-bearing (6, 11, 13, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 33, 34) and greigitet + other magnetic mineral-bearing (23, III, IV) sediments. The magnetic minerals were identified with magnetic experiments described in the paper



2. ábra. Előzetesen, mágneses módszerrel azonosított greigitartalmú minta (4. lelőhely) szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektruma

A greigit mágneses felhasadására szobahőmérsékleten két azonos intenzitású, közel azonos értékű szextettet lehet illeszteni. Mivel ez a minta 3×10^7 beütésszámmal is rossz statisztikai paramétereket adott, ezért az illesztést egy szextettel végeztük. A spektrum és a Mössbauer-paraméterek megegyeznek az irodalomban található adatokkal (VANDENBERGHE et al. 1991; STANJEK & MURAD 1994)

Figure 2. Mössbauer absorption spectra (locality 4) measured at room temperature for a sample for which greigitet was magnetically identified

The room-temperature Mössbauer spectra of greigitet consist of two sextets with similar magnetic hyperfine fields. This sample has bad statistical parameters at 3×10^7 counts, accordingly the fitting was done with one sextet. The spectra and the Mössbauer-parameters are consistent with data published in the literature (VANDENBERGHE et al. 1991; STANJEK & MURAD 1994)

A tapasztalatok azt mutatják, hogy azokban az üledékekben, amelyekben greigit jelenléte valószínűsíthető, az ásványtani módszerekkel történő azonosítás rendkívül időigényes, ráadásul gyakran nem vezet eredményre. Szisztematikusan végzett mágneses vizsgálatokkal azonban több lépésben elkülöníthetők egymástól az oxidos és szulfidos ásványok, a legvégén a greigit a pirrhotintól. A mágneses vizsgálatok részben a természetes remanens mágnesezettség analízisét, részben mágneses térben, mesterséges úton létrehozott mágnesezettség elemzését jelentik. A kétfajta mágnesezettség kísérleti eredményeinek összehasonlításából lehet következtetni arra, hogy az így azonosított mágneses ásvány a paleomágneses vagy magnetosztatográfiai jel hordozója-e, vagy sem.

Ebben a tanulmányban a Pannon-tó üledékein mutatjuk be a mágneses módszer sikeres alkalmazását, külön kiemelve azokat a pontokat, amelyekben eltértünk az irodalomból ismert (pl. SAGNOTTI & WINKLER 1999) eljárásoktól és így jutottunk értékes információkhoz a greigit keletkezésével és gyakran megfigyelhető bomlásával kapcsolatban.

A minták begyűjtése és tárolása

A mágneses ásványok azonosításához általában irányítatlan mintákat gyűjtene. Mi azonban minden feltárásból több — általában tíz — mintát vettünk, teljesen irányítottan. Ez azért volt fontos, mert az irányítatlan mintákból ugyan bizonyítható a greigit jelenléte, de a keletkezésének idejéről ez nem ad információt. A paleomágneses vizsgálatoknál használt módszerek segítségével azonban a másodlagos ásványok kiszűrhetők, mivel általában nem adnak konzisztens paleomágneses jelet. Ezért elsősorban felszíni feltárásokat vizsgáltunk, hiszen teljesen irányított minták fúrásokból ritkán gyűjthetők.

Mintáink finomszemcsés üledékekből, agyagokból, kőzetlisztes agyagokból származnak. Általában sötét színű, szálaban álló, bolygatatlan agyagokat mintáztunk meg (1. ábra). Leggyakrabban működő agyagbányák fejtés alatt álló bányafalaiból fűrtünk ki 10–15 cm hosszú magokat. A mintákat az előkészítésig levegőtől elzárta, hűtőszekrényben tároltuk, majd a lehető leghamarabb előkészítettük (a magokból két darab standard, 2,5 cm átmérőjű, 2,2 cm hosszú, henger alakú mintát vágunk ki) és termolemágnesezést végeztünk. A mintapárok másik tagjának természetes remanens mágnesezettségét és szuszeptibilitását időről időre újramértük. Így nyomon tudtuk követni, hogy mi történik a mintákkal a mintavétel és az első mérés között.

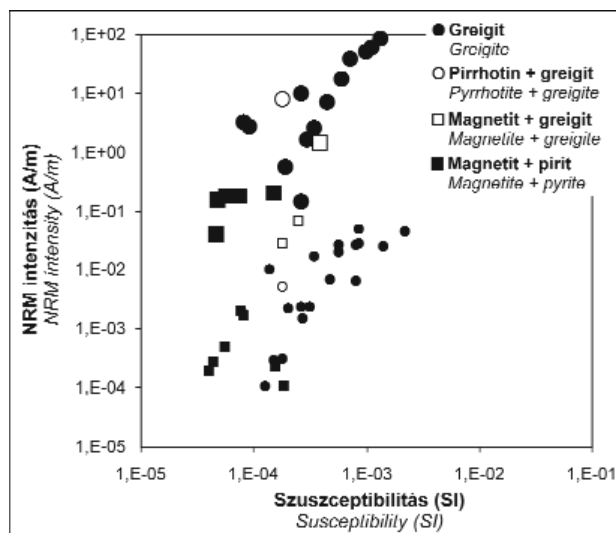
Alkalmazott vizsgálati módszerek, eredmények

A vizsgálatokat két irányban végeztük: a természetes remanens mágnesezettség (NRM) kísérletei során a természetes remanencia hordozóját, míg az izotermikus rema-

nens mágnesezettség (IRM) vizsgálatok során a mintában lévő összes mágneses ásványt vizsgáltuk. Amennyiben a kétféle mágnesezettség hasonló módon viselkedett a termolemágnesezés során, arra következtettünk, hogy az NRM-et és az IRM-et ugyanaz az ásvány hordozza, amely egyben a paleomágneses jel hordozója is. Ez az egybeesés azért fontos, mert a greigit azonosításához vezető speciális kísérleteket csak az IRM-en végezhetjük el.

Az oxidos és szulfidos mágneses vasásványok elkülönítésének első lépése: gyors monitorozás

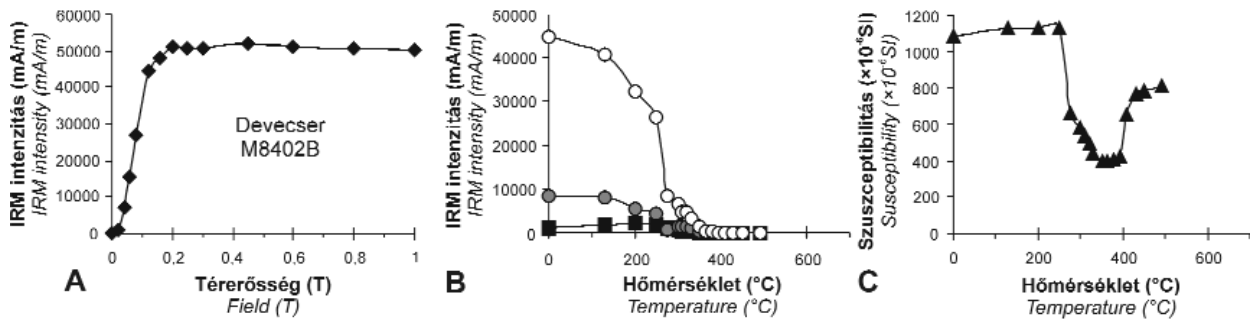
A gyors monitorozás során megmérjük a minták NRM-jének intenzitását és szuszeptibilitását, természetes állapotban. Ezek a gyorsan lemérhető paraméterek tájékoztatnak arról, hogy milyen mágneses ásvány lehet a mintában. Ha kis szuszeptibilitáshoz relatív nagy NRM intenzitás társul — ami a Pannon-tavi lelőhelyek nagy részére jellemző (3. ábra) — akkor mágneses vas-szulfidok jelenléte valószínűsíthető (magnetit–maghemit sem zárható ki).



3. ábra. Mágneses ásványok közelítő meghatározása mágneses paraméterek segítségével: NRM és IRM intenzitás a szuszeptibilitás függvényében. Kis jelek – NRM-értékek; nagy jelek – IRM-értékek

Figure 3. Rapid screening for magnetic minerals: NRM and IRM intensities as functions of susceptibility. Key: smaller symbols – NRM values – IRM values

Az IRM vizsgálatok felmágnesezéssel kezdődnek. A felmágnesezés során a mintákat szobahőmérsékleten, lépésről lépésre növekvő erősségű mágneses térbe helyezük, amelyben mesterséges mágnesezettséget szereznek. Az IRM intenzitását minden lépés után megmérjük. A greigit-tartalmú minták felmágnesezési görbéje a kezdeti lassú emelkedést követően meredeken növekszik és már viszonylag kis térben telítődik (4. ábra, A). Telítési intenzitása — a szuszeptibilitásához képest — még nagyobb, mint az NRM esetében (3. ábra). A magnetit (maghemit) IRM felmágnesezési görbéje a vas-szulfidokéhoz hasonló, de az előbbieknél az intenzitás kezdeti lassú emelkedése nem



4. ábra. Greigittartalmú üledék IRM termolegmagnesezése (12. lelőhely). (A) IRM felmagnesezési görbe; (B) háromirányú IRM (a lágy (üres körök), a közepes (tele körök) és a kemény (négyzetek) komponensek a 0,12; 0,36; illetve 1,0 T térben felvett IRM-ek; LOWRIE 1990) termolegmagnesezése és (C) a szuszceptibilitás változása a melegítés során

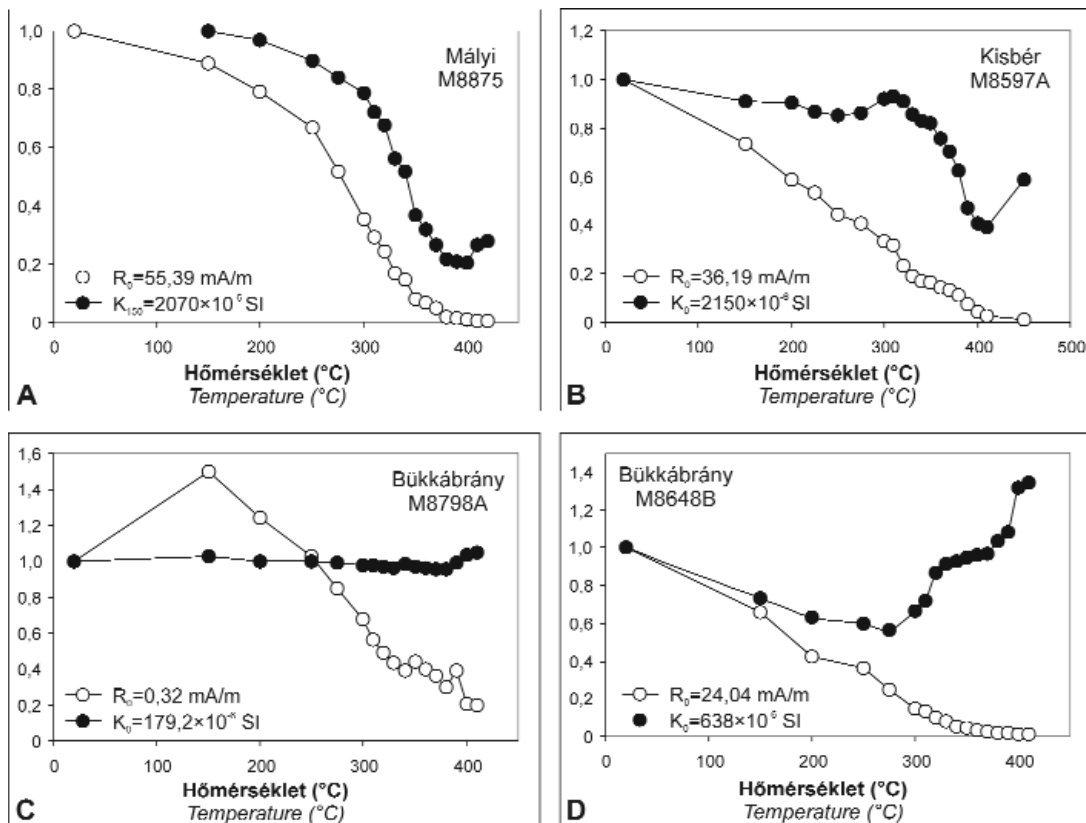
Figure 4. Thermal decomposition of IRM of greigite-bearing sediments (locality 12). Key: (A) IRM acquisition curve; (B) the behaviour of the composite IRM (the low coercivity (open circles), medium coercivity (solid circles) and high coercivity (squares) components of the composite IRM were imparted in fields of 0.12, 0.36 and 1.0 T, respectively; LOWRIE 1990) and (C) change in susceptibility; respectively during stepwise thermal demagnetization

figyelhető meg, és a telítési intenzitása is kisebb a szuszceptibilitáshoz képest. A hematit és goethit már ezzel a kísérlettel egyértelműen elkülöníthető, mivel felmagnesezési görbéjük jóval lassabb növekedést mutat és még 1T térben sem telítődnek.

Az NRM és IRM gyors monitorozása tehát már utalhat a greigit jelenlétére, de azonosításához további vizsgálatok szükségesek.

Az oxidos és szulfidos mágneses vasásványok elkülönítésének második lépése: lemagnesezések

A gyors monitorozás után mind az NRM-et, mind az IRM-et hordozó mintákat sok lépésben lemagneseztük. A szuszceptibilitáshoz képest nagy NRM, illetve IRM intenzitással jellemzett mintáink legtöbbször megfigyelhető volt a greigitre jellemző intenzitás- és szuszceptibilitáscsökkenés, amely 200 °C-on kezdődött (5. ábra, A). A



5. ábra. Példák greigittartalmú minták NRM-jének és szuszceptibilitásának viselkedésére a termolegmagnesezés folyamán. Normált intenzitás (üres körök) és szuszceptibilitás (tele körök) a hőmérséklet függvényében, a 4. (A), 7. (B) és 3. (C-D) lelőhelyről származó mintákban

Figure 5. Examples of the behaviour of the NRM and susceptibility of greigite-bearing sediments. Normalized intensity (circles) and susceptibility (dots) versus temperature curves for localities 4 (A), 7 (B) and 3 (C-D)

remanens mágnesezettség teljes lemágneseződése más-más hőmérsékleten ment végbe: általában 355 °C körül (5. ábra, D), összhangban HOFFMANN (1992) megfigyeléseivel, de a legtöbb esetben csak 400 °C körül (5. ábra, B), mint ahogy azt többen megfigyelték már (KRS et al. 1990, 1992; JELINOWSKA et al. 1997, SAGNOTTI & WINKLER 1999). Több mintában azonban a greigitre jellemzőnek tartott markáns szuszceptibilitás-csökkenés nem jelentkezett (5. ábra, C). Úgy gondoljuk, hogy bár a 200–400 °C közötti szuszceptibilitás-csökkenés jellemző, de nem diagnosztikus értékű, hiszen van példánk arra, hogy olyan mintában sem jelentkezett (1. ábra, 1. lelőhely), amelyben a greigitet ásványtani módszerrel is sikerült azonosítani (PÓSFÁI et al. 2001). Amikor a mintákat 400 °C feletti hőmérsékleten vizsgáltuk, már sem az NRM, sem az IRM nem volt mérhető érték, viszont a szuszceptibilitás drámaian megnövekedett (5. ábra, D), jelezve a vas-szulfid magnetitté alakulását.

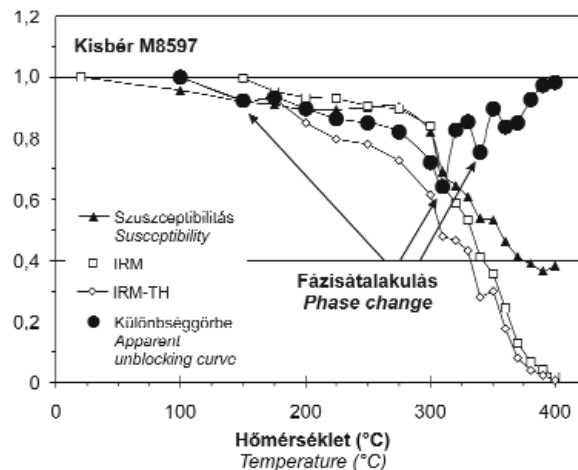
Az IRM termolemágnesezése során több információ birtokába juthatunk, ha a mintákat a lemágnesezés előtt szobahőmérsékleten, egymásra merőleges három irányban, egyre kisebb térben mágnesezzük fel. Ennek segítségével a mintákban lévő mágneses komponensek ugyanis keménység szerint szétválaszthatók és ezek viselkedése külön-külön vizsgálható a hőmérséklet függvényében. Ez a háromkomponensű izotermális remanens mágnesezettség (LOWRIE 1990) termolemágnesezése.

A vas-szulfidos mintákban a lágy, vagy a lágy és a közepes keménységű komponens dominál, a lemágnesezés során minden komponens 200 °C felett kezd csökkenni és az NRM vizsgálatokra is jellemző hőmérsékleten mágneseződik le (4. ábra, B). A magnetittartalmú mintákban szintén a lágy komponens dominál, amely a magnetit Curie-pontjáig, 575 °C-ig lemágneseződik. A hematit- és goethit-tartalmú mintákban a közepes és a kemény komponensek jellemzőek.

A lemágnesezési kísérletek tapasztalatát összegezve elmondhatjuk, hogy az IRM felmágnesezéssel, az NRM és a háromkomponensű IRM termolemágnesezéssel (LOWRIE 1990) a Pannon-tó üledékeiben egyértelműen elkülöníthetők a vas-szulfidok a vas-oxidoktól. A mérések azt jelzik, hogy a Pannon-tó üledékeiben a vas-szulfidok gyakran megjelennek, és mellettük általában nincs másik mágneses fázis.

A greigit és a pirrhotin elkülönítése

A mágneses vas-szulfidok (greigit–pirrhotin) mágneses elkülönítéséhez még egy vizsgálat szükséges (TORII et al. 1996), amely azon alapszik, hogy a pirrhotin Curie-hőmérsékletén, körülbelül 320 °C-on elveszíti mágnesezettségét, míg a greigit 300 °C és 400 °C között fázisátalakulások során esik át. A kísérlet abból áll, hogy a mintákat szobahőmérsékleten felmágnesezzük, majd elkezdjük a termolemágnesezést úgy, hogy az első termolemágnesezési lépés után újramérjük az IRM-t, utána felmágnesezzük a mintát az először alkalmazott térben, majd újra megmérjük az IRM-t. A következő lépésekben ezt az eljárást ismétljük. A



6. ábra. Pirrhotin–greigit elkülönítése (TORII et al. 1996) a Pannon-tó üledékeiben – greigitartalmú minta (7. lelőhely)

Normált telítési IRM (SIRM) a termolemágnesezés előtt (négyzetek) és után (rombuszok). Különbséggörbe (tele körök): ugyanazon termolemágnesezési lépés előtti és utáni SIRM különbsége levonva a termolemágnesezés előtti SIRM értékéből. A különbséggörbe minimumhelyei a greigit fázisátalakulási lépéseit, a görbe visszatérése a kezdeti normált értékre a 400 °C-ig végbement fázisátalakulások befejeződését jelzi. A szuszceptibilitás (háromszög) csökkenése szintén a greigit fázisátalakulására utal

Figure 6. Pyrrhotite–greigit discrimination method (TORII et al. 1996) applied to sediments from Lake Pannon – for a greigit-bearing sample (locality 7)

Normalized saturation IRM (SIRM) plotted before (squares) and after (diamonds) thermal demagnetization. The apparent unblocking curve (solid circles) is calculated as the difference between the SIRM before and after the same thermal demagnetization step subtracted from the SIRM before thermal treatment. The minima in the apparent unblocking curve result from decomposition of greigit; the curve returns to the initial normalized when the phase changes taking place below 400 °C end. The decrease in susceptibility (triangles) also indicates the decomposition of greigit

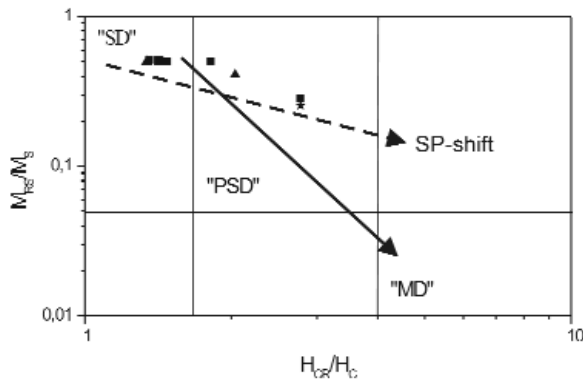
kísérlet során a greigit és a pirrhotin különböző görbéket ad. A módszer alkalmazása a Pannon-tó üledékeiben a 6. ábrán látható.

Ezzel a módszerrel a Pannon-tavi vas-szulfidot tartalmazó minták leggyakrabban a greigitet mutattuk ki, csupán egyetlen esetben (23. feltárás) találtunk pirrhotint (BABINSZKI et al. 2007).

Hiszterézisvizsgálatok és a hozzá kapcsolódó kísérletek

Az eddigiekben részletezett kísérlet sorozattal sikeresen azonosítható a greigit, de további mérésekkel egyéb fontos információk nyerhetők. Ezek egyike a hiszterézisvizsgálat, amellyel megállapítható a mágneses szemcsék doménszerkezete és az üledékben lévő mágneses anyag mennyisége is. A greigit egydoménű (SD) szemcsék formájában jelenik meg (ROBERTS 1995), többdoménű (MD) greigit a természetben nem fordul elő. A mintáinkból készült hiszterézisgörbék lefutása SD szemcsékre utal (BABINSZKI et al. 2007), ami megerősíti a greigit jelenlétét.

A mért hiszterézisparaméterek, a telítési remanens mágnesezettség (M_{rs}) a telítési mágnesezettség (M_s), a remanencia koercitivitás (H_{cr}) és a koercitív erő (H_c) a mintákat a SD és a pszeudo-egydoménű (PSD) tartományokba helyezik (7. ábra, 1. még I. táblázat) a Day-diagramon (DAY et al. 1977). Az utóbbi tartományba esik a referenciának használt, 1. lelőhelyről származó minta is, amelyben a greigitet nem



7. ábra. A hiszterézis-vizsgálatoknak alávetett vas-szulfid tartalmú minták M_{rs}/M_s értékei a H_{cr}/H_c értékek függvényében, bilogaritmikus diagramon ábrázolva (DAY et al. 1977)

A folyamatos nyíl a növekvő szemcseméret irányába mutat (DAY et al. 1977), a szaggatott nyíl a szuperparamágneses szemcsék tartalmának növekedését jelzi (TAUXE et al. 1996). Négyzet – greigit; háromszög – greigit és magnetit; csillag – pirrotin és greigit

Figure 7. Bilogarithmic plot of M_{rs}/M_s vs. H_{cr}/H_c for iron-sulphides bearing sediments subjected to hysteresis analysis (DAY et al. 1977)

The solid arrow shows the direction of increasing grain size (DAY et al. 1977) and the broken arrow the increasing contribution of superparamagnetic grains (TAUXE et al. 1996). Key: square – greigite; triangle – greigite and magnetite; star – pyrrhotite and greigite

csak mágneses, hanem ásványtani módszerrel is sikerült kimutatni (PÓSFÁI et al. 2001). Lehetséges, hogy néhány, általunk vizsgált greigitkristály PSD szerkezetű. Mindemellett valószínűbb, hogy az üledékben lévő szuperparamágneses (SP) szemcsék okozzák az eltolódást (DUNLOP 2002). ROWAN & ROBERTS (2006) hasonló SD–SP tendenciáról számolt be nagy mennyiségű greigit tartalmú minta elemzése után. Egy esetben (3. lelőhely), az alacsony hőmérsékletű mérésekből sikerült is becslést adni a SP szemcsék mennyiségére (DUNLOP 1973 alapján), ami 48%-nak adódott.

A hiszterézisgöréből megbecsülhető a mintában található mágneses anyag mennyisége is. A greigit telítési mágneszettsége az irodalomból ismert (HOFFMANN 1992; DEKKERS & SCHOONEN 1996; DEKKERS et al. 2000; LETARD et al. 2005) — az értéke tág határok között változik: 3–36 Am²/kg. A két szélső érték alapján a greigit-koncentráció 0,04 és 2,93 tömegszázalék közöttinek adódott a Pannon-tó üledékeiből származó mintákban (I. táblázat).

I. táblázat. A hiszterézisgörék paraméterei és a greigit tartalom (tömegszázalékban megadva)

Table I. Hysteresis properties and greigite content (in mass %)

Lelőhely Locality	H_{cr}/H_c	M_{rs}/M_s	Mágneses ásvány Magnetic mineral	Doménszerk. Domain	Greigit (m%) Greigite (m%)
12 Devecser	1,355	0,517	greigit	SD	0,24–2,93
8 Tata	1,474	0,508	greigit	SD	0,12–1,47
3 Bükkábrány	1,531	0,514	greigit	SD	0,04–0,53
7 Kisbér	1,813	0,499	greigit	PSD	0,10–1,20
1 Laka	2,772	0,287	greigit	PSD	0,004–0,053
IV Udvari	1,341	0,502	greigit + magnetit	SD	
III Diósberény	2,037	0,407	greigit + magnetit	PSD	
23 Podgorci	2,777	0,255	pirrotin + greigit	PSD	

M_{rs} = telítési remanens mágneszettség; M_s = telítési mágneszettség; H_{cr} = remanencia koercitivitás; H_c = koercitív erő. A greigit tartalom az irodalomban található két szélsőértékkel számolva (36 és 3 Am²/kg)

Keys: M_{rs} = saturation remanent magnetization; M_s = saturation magnetization; H_{cr} = remanence coercivity; H_c = coercive force. The greigite content is calculated with two extreme published in the literature (36 and 3 Am²/kg)

Néhány mintán alacsony hőmérsékletű kísérletet is végeztünk. Ennek során a mintákat 5 K-ról melegítettük szobahőmérsékletig, miközben 2 K-es lépésenként mértük a minták mágneszettségét 5 K és 100 K között, majd 5 K-enként, kis, állandó mágneses térben (néhányszor 10 mT). Az így kapott görbék lefutásának elemzésével közvetlenül megállapítható a mágneses ásvány típusa, ugyanis a magnetitnek jellegzetes pontja 120 K-en a Verwey-átmenet (VERWEY 1939; VERWEY & HAAYMAN 1941), illetve a pirrotinnak a 30–34 K közötti hőmérsékleten lezajló átmenete (DEKKERS et al. 1989; ROCHETTE et al. 1990).

A Pannon-tó mintáinak termomágneses görbéi általában nem jeleznek sem a magnetitre, sem a pirrotinra jellemző alacsony hőmérsékletű átmenetet, kivéve azt a mintát (I. táblázat), amelyben már a greigit–pirrotin elkülönítési teszt is pirrotin jelenlétét jelezte.

A SD és PSD szemcsékre utaló hiszterézisgörbék összhangban vannak a greigit jelenlétével és segítségével sikerült megbecsülni a mintákban lévő mágneses anyag mennyiségét, ami nagyon kevésnek, maximum pár százaléknak adódott. Ezek a nagyon kis értékek magyarázatot adnak arra, hogy az ásványtani vizsgálatok eddig miért nem mutatták ki a greigitet szeparálás nélkül, és hogy a mágneses szeparálás miért eredménytelen nagyon sok esetben. Az alacsony hőmérsékletű kísérletek pedig a greigit és pirrotin elkülönítésére szolgáló teszt eredményeit erősítették meg.

Diskusszió

A greigitet lényegében az irodalomból ismert mágneses módszerekkel azonosítottuk a Pannon-tó finomszemcsés üledékeiben, amelyeket SAGNOTTI & WINKLER (1999) foglalt össze. Néhány esetben, amikor mintáink nem feleltek meg minden, a fenti szerzők által javasolt diagnosztikus kritériumnak, olyan összehasonlító anyagra támaszkodtunk, amelyben a greigitet ásványtani módszerekkel is azonosították. Ilyen „eltérés” volt a 200–400 °C közötti markáns szuszeptibilitáscsökkenés hiánya, vagy a remanens mágneszettség 360 °C helyett 400 °C környékén történő teljes lemágnesződése. Hogy mégis biztos a greigit jelenléte ezekben a mintákban is, azt az első esetben a PÓSFÁI et al. (2001), a második esetben a JELINOWSKA et al. (1997) által publikált, hasonló viselkedésű greigit tartalmú üledékek támasztják alá.

Vizsgálataink során egy olyan jelenséggel is találkoztunk, amelyet korábban nem figyeltek meg. Ez mintatartórási módszerünkkel (hűtőszekrényben, levegőtől elzárva, de infralámpás kezelés nélkül) kapcsolatos. Azon mintákat, amelyek NRM/IRM és szuszeptibilitás paraméterei a bomlásra hajlamos (TRIC et al. 1991) greigit jelenlétére engedtek következtetni, időről időre újramértük. Azt tapasztaltuk, hogy mind az in-

tenzitás, mind a szuszceptibilitás gyorsan csökkent az első hónap során, majd egy idő után stabilizálódott (8. ábra, A). Felmerült a gyanú, hogy ezt a csökkenést nem a greigit bomlása okozza. Ezért azt az eljárást választottuk, hogy egy-egy mintából kivágtott párok egyik tagjának intenzitás- és szuszceptibilitáscsökkenését az idő függvényében vizsgáltuk, míg a párok másik tagjait az első mérések után azonnal elkezdtük termolegmagnesezni. Azt tapasztaltuk, hogy tíz hónap alatt a szuszceptibilitás körülbelül 15%-kal

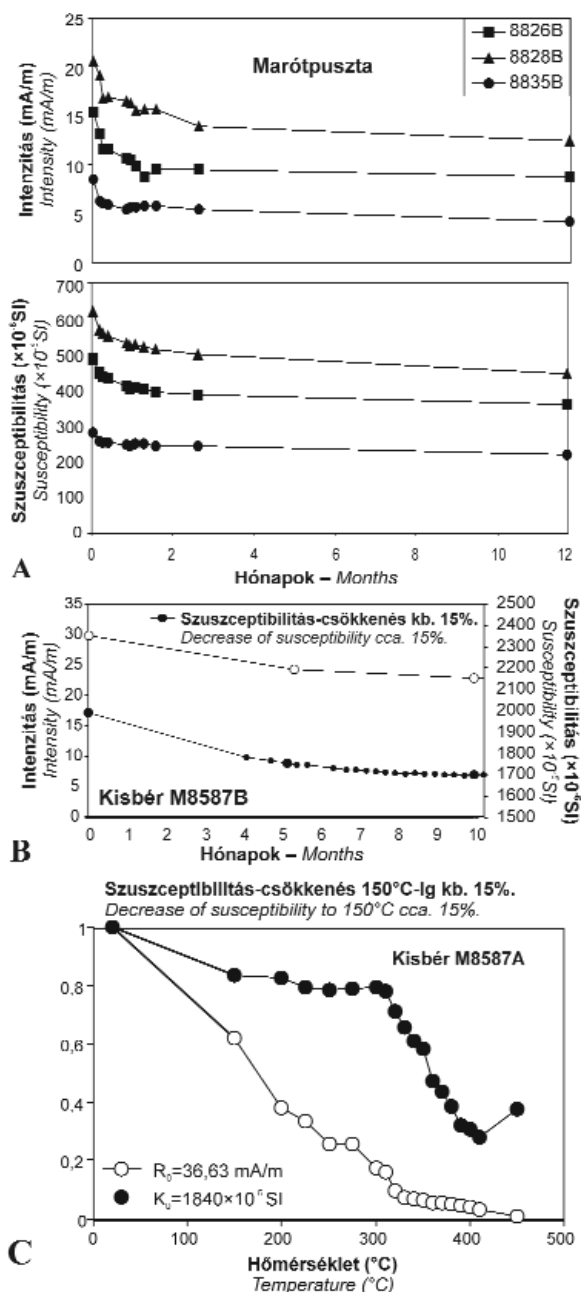
csökkent a stabilizálódásig (8. ábra, B), míg a termolegmagnesezés folyamán ugyanekkora, 15%-os csökkenés figyelhető meg 150 °C-ig (8. ábra C), olyan hőmérséklettartományban, ahol greigithez köthető ásványtani átalakulás még nem zajlik. A 150 °C feletti termolegmagnesezés során mutatott viselkedés azt jelzi, hogy a greigit megmarad a mintában.

A jelenséget többféleképpen is megmagyarázhatjuk. Lehetséges, hogy a megfigyelt intenzitás- és szuszceptibilitáscsökkenést nem a greigit, hanem a víztartalmú mágneses vas-szulfátok bomlása okozza. Ilyen mágneses vas-szulfátokról TARLING & HROUDA (1993) tesz említést. Ezek valószínűleg a greigit oxidációja során képződtek, még a mintavétel előtt. Ezek az ásványok gyakran megfigyelhetők anoxikus üledékek fúrómagjainak felszínén, de ásványtani azonosításuk bonyolult, mivel a kísérletek során nagyon gyorsan elbomlanak (FÖLDEVÁRI Mária szóbeli közlése). Ugyanakkor többen is (pl. KASAMA et al. 2006) megfigyelték már, hogy a greigit kristályok egy amorf vas-oxid „héj” képződik. Elképzelhető, hogy a megfigyelt csökkenést ezen amorf burok létrejötte okozza, amely később megvédi a greigitmagot a további oxidációtól.

A cikkben részletezett mágneses módszerekkel sikerült az eddig rejtve maradt greigitet azonosítanunk a Pannon-tó üledékeiből. Gyakori előfordulása láttán (1. ábra) felvetődik a kérdés, hogy diagenetikus eredete miatt mennyire megbízható hordozója a paleomágneses és magnetosztatográfiai jelnek.

Bár a kutatók legtöbbször egyetért abban, hogy a greigit a diagenézis folyamán keletkezik, de a különböző szerzők a kialakulás pontos idejét más-más időpontra teszik. CANFIELD & BERNER (1987) szerint a vas-szulfidok a diagenézis korai szakaszában keletkeznek, a leülepedéstől számított 2000 éven belül, ha az üledékképződés gyors (>0,5 m/1000 év). Vannak, akik szerint már néhány év, vagy évtized elég a greigitképződéshez (pl. PYE 1981; REYNOLDS et al. 1999). JIANG et al. (2001) azt állítják, hogy a greigit a diagenézis kezdetétől a késői szakaszáig kialakulhat, és a különböző időpontokban képződött szemcsék ugyanazon rétegtani horizontban is megtalálhatók egymás mellett. ROBERTS & WEAVER (2005) egyenesen azt a következtetést vonják le, hogy mivel a greigitnek számos átalakulási mechanizmusa (neoformation) ismert, ezért gyanítható, hogy a greigit a diagenézis során, a vas-szulfidok egymásba alakulásával újraalakul.

A greigit képződésének pontos idejéről azért vitáznak ennyit a kutatók, mert a különböző időpontban kialakult mágneses ásványok más-más súllyal esnek latba az egyes alkalmazások során. Tektonikai vizsgálatokban nem kritikus, hogy az ásvány pontosan egykorú legyen a kőzettel, lehet diagenetikus eredetű, de hasznos információt hordozhatnak még később kialakult ásványok is, ha azok keletkezése valamilyen jól ismert eseményhez köthető. A magnetosztatográfiai vizsgálatokban azonban csak a törmelékes, illetve a nagyon korai diagenetikus ásványok használhatók. Ahhoz, hogy ezekben a vizsgálatokban ténylegesen alkalmazhassuk a greigit tartalmú üledékeket, minden eset-

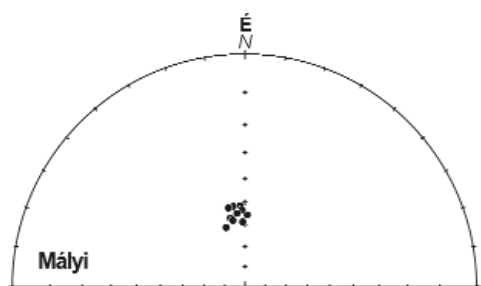


8. ábra. NRM intenzitás és szuszceptibilitás viselkedése az idő függvényében a 15. lelőhelyről származó mintákban (A) A 7. lelőhelyről származó mintapár NRM intenzitásának és szuszceptibilitásának viselkedése az idő (B) és a hőmérséklet (C) függvényében

Figure 8. NRM intensity and susceptibility as a function of time for samples from locality 15 (A) NRM intensity and susceptibility as a function of time (B) and temperature (C) for sister samples from locality 7

ben dokumentálnunk kell, hogy a mágnesezettség, amelyet mérünk az üledékképződés után rövid időn belül keletkezett. Ezt viszont csak paleomágneses mérésekkel tudjuk valószínűsíteni.

A Pannon-tó vizsgált üledékei közül azokban, amelyekben a természetes remanens mágnesezettséget a greigit hordozza, mintacsoport szinten a jellemző mágnesezettség irányai kitűnően, vagy jól csoportosulnak (9. ábra). Konzisztens, normál és reverz polaritások adódnak mind a minták, mind a feltárások szintjén és a paleomágneses középirány általában eltér a mai iránytól (BABINSZKI et al. 2007). Ez azt jelzi, hogy a greigit valószínűleg korai diagenetikus eredetű, így nemcsak tektonikai értelmezésre, hanem magnetosztatográfiai korrelációra is alkalmas.



9. ábra. A 4. lelőhelyről származó egyedi minták karakterisztikus remanens mágnesezettségének csoportosulása (sztereografikus projekció, minden vektor lefelé mutat, azaz a polaritás normál)

Figure 9. Clustering of characteristic remanent magnetizations of individual samples for locality 4 (stereographic projection, all vectors point downward, i.e. polarity is normal)

Vizsgálati anyagunkban azonban olyan esetekkel is találkozunk, amikor a greigit mellett a magnetit is hozzájárul a természetes remanens mágnesezettséghez, és a két ásványhoz tartozó remanens mágnesezettség hasonló irányú, de ellentétes polaritású (BABINSZKI et al. 2007). Ilyenkor nehéz eldönteni, hogy melyik ásványhoz kötődik a magnetosztatográfiai szempontból releváns jel. Érdeemes megjegyezni, hogy ellentétes polaritást a két ásvány

együttes előfordulása esetén már máshonnan is kimutattak (HORNG et al. 1998; JIANG et al. 2001).

A diagenézis során széles időintervallumban keletkező greigit elterjedése a Pannon-tó finomszemcsés üledékeiben tehát figyelmeztet arra, hogy a paleomágneses és még inkább a magnetosztatográfiai vizsgálatok során minden esetben meg kell állapítani, hogy a mágnesezettséget milyen ásvány hordozza, és vizsgálni kell a mágnesezettség konzisztenciáját, amely azonban csak teljesen orientált és viszonylag nagy számú minta mágnesezettségének mérésével végezhető el.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük MÁRTON Péternek (Eötvös Loránd Tudományegyetem Geofizikai Tanszék), hogy a diósberényi és udvari fúrások vizsgálatának eredményeit megosztotta velünk és a fúrások anyagából rendelkezésünkre bocsátott néhány mintát a kőzetmágneses mérésekre. KISS László Ferencnek (MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet) a hiszterézisvizsgálatokban és az alacsony hőmérsékletű mérésekben, NAGY Sándornak és STEFÁN Gábornak (Eötvös Loránd Tudományegyetem Analitikai Kémiai Tanszék) a Mössbauer-spektroszkópos vizsgálatokban nyújtott segítségét.

Sok információval gazdagodtunk a MAGYAR Imrével, JUHÁSZ Györgyivel, JÁMBOR Áronnal, MÜLLER Pállal, SZTANÓ Orsolyával és DAVOR PAVELIĆ-csel a Pannon-tóról folytatott szakmai beszélgetések során. Köszönjük PÓSFAL Mihálynak, hogy bírálatában a greigit keletkezésével és átalakulásával kapcsolatban több dologra felhívta figyelmünket, IMRE Gábornak a terepi és laboratóriumi munkában nyújtott technikai segítségét. SZOMOR Lászlónak pedig a bükkábrányi bányában a megfelelő feltárások kiválasztásában, valamint a technikai feltételek biztosításában nyújtott segítségét. A kutatást az OTKA T029805 számú pályázata támogatta.

Irodalom — References

- BABINSZKI, E., MÁRTON, E., MÁRTON, P. & KISS, L. F. 2007: Widespread occurrence of greigit in the sediments of Lake Pannon: Implications for environment and magnetostratigraphy. — *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **252**, 626–636.
- BERNER, R. A. 1984: Sedimentary pyrite formation: An update. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 605–615.
- BONEV, I. K., KHRISCHEV, K. G., NEIKOV, H. N. & GEORGIEV, V. M. 1989: Mackinawite and greigit in iron sulphide concretions from Black Sea sediments. — *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **42**, 97–100.
- CANFIELD, D. E. & BERNER, R. A. 1987: Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 645–660.
- DAY, R., FULLER, M. & SCHMIDT, V. A. 1977: Hysteresis properties of titanomagnetites: grain size and compositional dependence. — *Phys. Earth Planet. Inter.* **13**, 260–267.
- DEKKERS, M. J. & SCHOONEN, M. A. A. 1996: Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigit (Fe_3S_4) — I. Rock magnetic parameters at room temperature. — *Geophys. J. Int.* **126**, 360–368.
- DEKKERS, M. J., MATTÉI, J.-L., FILLION, G. & ROCHETTE, P. 1989: Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low-temperature transition at 34 K. — *Geophys. Res. Lett.* **16**, 855–858.
- DEKKERS, M. J., PASSIER, H. F. & SCHOONEN, M. A. A. 2000: Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigit (Fe_3S_4) — II. High- and low-temperature characteristics. — *Geophys. J. Int.* **141**, 809–819.
- DUNLOP, D. 1973: Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite. — *J. Geophys. Res.* **78**, 1780–1793.

- DUNLOP, D. 2002: Theory and application of the Day plot (M_r/M_s versus H_{cr}/H_c) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. — *J. Geophys. Res.* **107**, 2057–2072.
- ELSTON, D. P., LANTOS, M. & HÁMOR, T. 1990: Az Alföld pannóniai (s.l.) képződményeinek magnetosztatigrafiája. [Magnetostatigraphic and seismic stratigraphic correlations of Pannonian (s.l.) deposits in the Great Hungarian Plain.] — *Ann. Rep. Hung. Geol. Inst.* 109–134.
- ELSTON, D. P., LANTOS, M. & HÁMOR, T. 1994: High resolution polarity records and the stratigraphic and magnetostatigraphic correlation of Late Miocene and Pliocene (Pannonian s.l.) deposits of Hungary. — In: TELEKI, P. G., MATTICK, R. E. & KÓKAI, J. (eds): Basin Analysis in Petroleum Exploration. A case study from the Békés basin, Hungary. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht pp. 111–142.
- FASSBINDER, J. W. E. & STANJEK, H. 1994: Magnetic properties of biogenic soil greigite (Fe_3S_4). — *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2349–2352.
- HÁMOR, T. 1994: The occurrence and morphology of sedimentary pyrite. — *Acta Geol. Hung.* **37**, 153–181.
- HÁMOR, T. & HERTELENDI, E. 1991: Az üledékes vasszulfidok $\delta^{34}S$ értéke és az üledékek koradiagenetikus fejlődése közötti kapcsolat. [Relationship between the early diagenetic evolution of sediment and the $\delta^{34}S$ values of sedimentary iron sulphides.] — *Bull. Hung. Geol. Soc.* **121**, 133–151.
- HOFFMANN, V. 1992: Greigite (Fe_3S_4): magnetic properties and first domain observations. — *Phys. Earth Planet. Inter.* **70**, 288–301.
- HORNG, C.-S., TORII, M., SHEA, K.-S. & KAO, S.-J. 1998: Inconsistent magnetic polarities between greigite- and pyrrhotite/magnetite-bearing marine sediments from the Tsailiao-chi section, southwestern Taiwan. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 467–481.
- HUNGER, S. & BENNING, L. G. 2007: Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. — *Geochemical Transactions*, doi:10.1186/1467-4866-8-1
- JELINOWSKA, A., TUCHOLKA, P., GASSE, F. & FONTES, J. C. 1995: Mineral magnetic record of environment in Late Pleistocene and Holocene sediments, Lake Manas, Xinjiang, China. — *Geophys. Res. Lett.* **22**, 953–956.
- JELINOWSKA, A., TUCHOLKA, P. & WIECKOWSKI, K. 1997: Magnetic properties of sediments in a Polish lake: evidence of a relation between the rock-magnetic record and environmental changes in Late Pleistocene and Holocene sediments. — *Geophys. J. Int.* **129**, 727–736.
- JELINOWSKA, A., TUCHOLKA, P., GUICHARD, F., LEFÈVRE, I., BADAUT-TRAUTH, D., CHALIÉ, F., GASSE, F., TRIBOVILLARD, N. & DESPRAIRIES, A. 1998: Mineral magnetic study of Late Quaternary South Caspian Sea sediments: palaeoenvironmental implications. — *Geophys. J. Int.* **133**, 499–509.
- JIANG, W.-T., HORNG, C.-S., ROBERTS, A. P. & PEACOR, D. R. 2001: Contradictory magnetic polarities in sediments and variable timing of neof ormation of authigenic greigite. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 1–12.
- KASAMA, T., PÓSFAL, M., CHONG, R. K. K., FINLAYSON, A. P., BUSECK, P. R., FRANKEL, R. B. & DUNIN-BORKOWSKI, R. E. 2006: Magnetic properties, microstructure, composition, and morphology of greigite nanocrystals in magnetotactic bacteria from electron holography and tomography. — *Am. Mineral.* **91**, 1216–1229.
- KRS, M., KRŠOVA, M., PRUNER, P., ZEMAN, A., NOVAK, F. & JANSKA, J. 1990: A petromagnetic study of Miocene rocks bearing micro-organic material and the magnetic mineral greigite (Sokolov and Cheb basins, Czechoslovakia). — *Phys. Earth Planet. Inter.* **63**, 98–112.
- KRS, M., NOVAK, F., KRŠOVA, M., PRUNER, P., KOULIKOVA, L. & JANSKA, J. 1992: Magnetic properties and metastability of greigite-smythite mineralization in brown-coal basins of the Krusne hory, Piedmont, Bohemia. — *Phys. Earth Planet. Inter.* **70**, 273–287.
- LANTOS, M. & ELSTON, D. P. 1995: Low- to high-amplitude oscillations and secular variation in a 1.2 km late Miocene inclination record. — *Phys. Earth Planet. Inter.* **90**, 37–53.
- LETARD, I., SAINCTAVIT, PH., MENGUY, N., VALET, J.-P., ISAMBERT, A., DEKKERS, M. & GLOTER, A. 2005: Mineralogy of greigite Fe_3S_4 . — *Physica Scripta*. **T115**, 489–491.
- LOWRIE, W. 1990: Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. — *Geophys. Res. Lett.* **17**, 159–162.
- MAGYAR, I., GEARY, D. H., SÜTŐ-SZENTAI, M., LANTOS, M. & MÜLLER, P. 1999: Integrated biostratigraphic, magnetostatigraphic and chronostratigraphic correlations of the Late Miocene Lake Pannon deposits. — *Acta Geol. Hung.* **42/1**, 5–31.
- MÁRTON, E. & FODOR, L. 2003: Tertiary paleomagnetic results and structural analysis from the Transdanubian Range (Hungary): rotational disintegration of the Alcapa unit. — *Tectonophysics* **363**, 210–224.
- MÁRTON, E., FODOR, L., JELEN, B., MÁRTON, P., RIFELJ, H. & KEVRIĆ, R. 2002a: Miocene to Quaternary deformation in NE Slovenia: complex paleomagnetic and structural study. — *J. Geodyn.* **34**, 627–651.
- MÁRTON, E., PAVELIĆ, D., TOMLIJENVIĆ, B., AVANIĆ, R., PAMIĆ, J. & MÁRTON, P. 2002b: In the wake of a counterclockwise rotating Adriatic microplate: Neogene paleomagnetic results from northern Croatia. — *Int. J. Earth Sci.* **91**, 514–523.
- OLES, D. & HOUBEN, G. 1998: Greigite (Fe_3S_4) in an acid mudpool at Makiling volcano, the Philippines. — *Journal of Asian Earth Sciences*, **16/5–6**, 513–517.
- PÓSFAL, M., BUSECK, P. R., BAZYLINSKI, D. A. & FRANKEL, R. B. 1998: Iron sulfides from magnetotactic bacteria: Structure, composition, and phase transitions. — *Amer. Mineral.* **83**, 1469–1481.
- PÓSFAL, M., CZINER, K., MÁRTON, E., MÁRTON, P., BUSECK, P. R., FRANKEL, R. B. & BAZYLINSKI, D. A. 2001: Crystal-size distributions and possible biogenic origin of Fe sulfides. — *Eur. J. Mineral.* **13**, 691–703.
- PYE, K. 1981: Marshrock formed by iron sulphide and siderite cementation in saltmarsh sediments. — *Nature* **294**, 650–652.
- REYNOLDS, R. L., ROSENBAUM, J. G., VAN METRE, P., TUTTLE, M., CALLENDER, E. & GOLDIN, A. 1999: Greigite as an indicator of drought — The 1912–1994 sediment magnetic record from White Rock Lake, Dallas, Texas, USA. — *J. Paleolimnol.* **21**, 193–206.
- RICKARD, D. T. 1969: The microbiological formation of iron sulfides. — *Contrib. Geol.* **20**, 50–66.
- RICKARD, D. & MORSE, J. W. 2005: Acid volatile sulfide (AVS). — *Marine Chemistry* **97**, 141–197.
- ROBERTS, A. P. 1995: Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4). — *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 227–236.
- ROBERTS, A. P. & TURNER, G. M. 1993: Diagenetic formation of ferrimagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **115**, 257–273.

- ROBERTS, A. P. & WEAVER, R. 2005: Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe_3S_4). — *Earth Planet. Sci. Lett.* **231**, 263–277.
- ROCHETTE, P., FILLION, G., MATTÉI, J.-L. & DEKKERS, M. J. 1990: Magnetic transition at 30–34 Kelvin in pyrrhotite: insight into a widespread occurrence of this mineral in rocks. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **98**, 319–328.
- RÓNAI, A., COOKE, H. B. S. & HALL, I. M. 1979: Paleomagnetic sedimentary and climatic records from boreholes Dévaványa and Vésztő (Hungary). — *Acta Geol. Hung.* **22/1–4**, 89–109.
- ROWAN, C. J. & ROBERTS, A. P. 2006: Magnetite dissolution, diachronous greigite formation, and secondary magnetizations from pyrite oxidation: Unravelling complex magnetizations in Neogene marine sediments from New Zealand. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **241**, 119–137.
- SAGNOTTI, L. & WINKLER, A. 1999: Rock magnetism and palaeomagnetism of greigite-bearing mudstones in the Italian peninsula. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **165**, 67–80.
- SCHOONEN, M. A. A. & BARNES, H. L. 1991: Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursor below 100 °C. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1505–1514.
- SKINNER, B. J., ERD, R. C. & GRIMALDI, R. F. 1964: Greigite, the thio-spinel of iron: a new mineral. — *Am. Mineral.* **49**, 543–555.
- SNOWBALL, I. F. 1991: Magnetic hysteresis properties of greigite (Fe_3S_4) and a new occurrence in Holocene sediments from Swedish Lapland. — *Phys. Earth Planet. Inter.* **68**, 32–40.
- SUZUKI, Y., KOPP, R. E., KOGURE, T., SUGA, A., TAKAI, K., TSUCHIDA, S., OZAKI, N., ENDO, K., HASHIMOTO, J., KATO, Y., MIZOTA, C., HIRATA, T., CHIBA, H., NEALSON, K.H., HORIKOSHI, K. & KIRSCHVINK, J. L. 2006: Sclerite formation in the hydrothermal-vent “scaly-foot” gastropod — possible control of iron sulfide biomineralization by the animal. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **242**, 39–50.
- SWEENEY, R. E. & KAPLAN, I. R. 1973: Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. — *Econ. Geol.* **68**, 618–634.
- STANJEK, H. & MURAD, E. 1994: Comparison of pedogenic and sedimentary greigite by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. — *Clays and Clay Minerals* **42/4**, 451–454.
- TARLING, D. & HROUDA, F. 1993: *The Magnetic Anisotropy of Rocks*. — Chapman and Hall, London, 232 p.
- TAUXE, L., MULLENDER, T. & PICK, T. 1996: Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis. — *J. Geophys. Res.* **101**, 571–583.
- TORII, M., FUKUMA, K., HORNG, C.-S. & LEE, T.-Q. 1996: Magnetic discrimination of pyrrhotite- and greigite-bearing sediment samples. — *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1813–1816.
- TRIC, E., LAJ, C., JEHANNO, C., VALET, J.-P., KISSEL, C., MAZAUD, A. & IACCARINO, S. 1991: High-resolution record of the Upper Olduvai transition from Po Valley (Italy) sediments: support for dipolar transition geometry? — *Phys. Earth Planet. Inter.* **65**, 319–336.
- VANDENBERGHE, R. E., DE GRAVE, E., DE BAKKER, P. M. A., KRS, M. & HUS, J. J. 1991: Mössbauer study of natural greigite. — *Hyperfine Inter.* **68**, 319–322.
- VERWEY, E. J. W. 1939: Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low temperatures. — *Nature* **44**, 327–328.
- VERWEY, E. J. W. & HAAYMAN, P. W. 1941: Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4). — *Physica VIII*, **9**, 979–987.
- WILKIN, R. T. & BARNES, H. L. 1997: Formation processes of framboidal pyrite. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 323–339.

Kézirat beérkezett: 2008. 05. 06.