

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Földrajz- és Földtudományi Intézet, Meteorológiai Tanszék

**A stabilizotóp-geokémia klímarekonstrukciós alkalmazása a
Leány-barlang cseppköüledékének vizsgálata alapján**

Szakdolgozat



Készítette:

Gulyás Krisztina

III. éves Földtudomány alapszakos, meteorológia szakirányos hallgató

Témavezető:

Siklósy Zoltán

MTA Geokémiai Kutatóintézet, Budapest

Belső Konzulensek:

Dr. Havasi Ágnes

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Dr. Horváth Ákos

ELTE TTK Atomfizika Tanszék

Budapest, 2010

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés.....	3
1.1	A választott téma bemutatása.....	3
1.2	Paleoklimatológiai háttér.....	4
1.3	Hogyan képződnek a cseppkövek?.....	5
1.4	Izotóp-geokémiai háttér.....	7
2.	Mérési módszerek.....	11
2.1	A minta előkészítése.....	11
2.2	A kormeghatározás.....	13
2.3	Tömegspektrometriás mérés.....	13
3.	Esettanulmány - a Leány-barlangi cseppkő bemutatása.....	16
4.	Eredmények.....	18
4.1	A petrográfiai vizsgálatok eredményei.....	18
4.2	A kormeghatározás eredményei.....	19
4.3	A stabilizotóp-vizsgálatok eredményei.....	20
5.	Az eredmények értelmezése.....	24
5.1	A szöveti vizsgálatok értelmezése.....	24
5.2	A kormeghatározás eredményeinek értelmezése.....	25
5.3	A stabilizotóp-vizsgálatok eredményeinek értelmezése.....	26
5.3.1	A korok alapján vizsgált izotóp-összetétel vizsgálatok értelmezése.....	26
5.3.2	A Hendy-teszt eredményeinek értelmezése.....	28
6.	Az eredmények összehasonlítása más adatsorral.....	30
7.	Összegzés.....	33
8.	Köszönetnyilvánítás.....	34
9.	Mellékletek.....	35
10.	Irodalomjegyzék.....	38

1. Bevezetés

1.1. A választott téma bemutatása

A klímaváltozások és azok következményeként fellépő szélsőséges időjárási események nagy hatással vannak az emberiségre. A globális méretűvé vált problémák, mint a hatalmas viharok, az elsivatagosodás és a felmelegedés kiemelten vizsgált és vitatott területek lettek. Ha megismerjük a régmúlt természeti változásainak okait, sebességét stb., megérthetjük a napjainkban lezajló klímaváltozásokat. Ez volt a legfőbb oka, amiért a múltbeli klíma rekonstrukcióját választottam szakdolgozatom témájának. A múlt éghajlati eseményeit több képződmény és maradvány is tükrözheti, ezeket számos módszerrel vizsgálhatjuk a kor és a kívánt időbeli felbontás függvényében. Ilyen képződmények pl. a tengeri üledékek, a kőszénkőolaj, a sókőzetek vagy a jégmagok, amelyek a klimatológiai vizsgálatok egy fontos része, a paleoklimatológiai elemzések tárgykörébe tartoznak. Ezen kívül a dendrokronológia (faévgűrűk elemzése), a növényi és állati maradványok tanulmányozása, a kőzetek mésztartalmának vizsgálata segít, hogy jobban megismerjük a régmúlt változásait. Az adott mintában megőrzött információk megismeréséhez több módszert is alkalmazhatunk, de sok esetben a legnagyobb segítséget a stabilizotóp-geokémia nyújtja. Ezt számos egyéb geokémia-kutatási területen alkalmazzák, a paleoklimatológiai kutatásokban pedig kiemelkedő szerepe van.

Szakdolgozatomban bemutatom, hogy a különböző stabilizotópok (jelen esetben a szén és az oxigén) hogyan tudják megőrizni a számunkra fontos éghajlati információkat, majd ezzel a módszerrel egy magyarországi cseppkőbarlangból, a Leány-barlangból származó minta esettanulmányával illusztrálom, hogy ez a módszer hogyan alkalmazható a klíma rekonstrukálásában. Végül a felhasznált adatokat összehasonlítom más mintákból származó, külföldi adatokkal is az eredmények megbízhatóságának alátámasztására.

A jelen munkán túlmutató távolabbi célom a cseppkőekben lévő nyomelemek vizsgálata, a hidrogén -, a nitrogén - és a kénizotópok nyomon követése, ill. további összehasonlítások elvégzése hazai és külföldi mintákkal.

Munkámat a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézetében (MTA GKKI), a Geokémia és Paleoklíma Kutatócsoport munkájába bekapcsolódva végeztem el. A Kutatócsoport foglalkozik az édesvízi mészkövek (travertínók), cseppkövek (szpeleotémák), faévgűrűk, paleotalajok, kagylóhéjak, folyóvizek és jégbarlangok üledékeinek stabilizotópos összetételével, illetve nagy kihalási események földtani szelvényeinek geokémiai vizsgálatával is.

Céljuk a regionális és lokális jelenségek modellezése, valamint a Kárpát-medence részletes paleoklimatológiai elemzése (az Intézet hivatalos honlapja: <http://www.geochem.hu>).

1.2. Paleoklimatológiai háttér

A paleoklimatológia feladata a földtörténeti korok éghajlati viszonyainak feltárása, elemzése, illetve az éghajlatot befolyásoló tényezők megismerése. Tanulmányozza az éghajlatváltozások lehetséges okait, és a múlt megismerésével következtetéseket von le a jövőre vonatkozóan. Sok segédtudomány hozzájárul az értelmezéséhez, ilyenek pl. a meteorológia, a geokémia, a fizika, a csillagászat, a geomorfológia stb. (<http://nimbus.elte.hu/staff/bartholy/1/Alk-Klimat/>).

A feladathoz sokféle mintát vizsgálhatunk meg, úgymint a tavak-folyók üledékei, gleccserek, jégmagok, faégyűrűk, vagy a meszes üledékes kőzetek (pl. a kagylók vagy a cseppkövek). Sokféle képződménnyel tudunk dolgozni, érdekes, hogy miért is tudjuk felhasználni a cseppköveket a kutatás céljából.

A cseppkövek a karsztbarlangok tipikus képződményei. A karsztjelenségre nagy hatással van a környezet, illetve az éghajlat változása, de csak hosszabb periódusú változásokat figyelhetünk meg rajtuk. Ezek a hosszabb változások éves-évtizedes skálán mérhetőek, tehát egy kisebb, éves anomáliát ritkán tudunk követni rajtuk (Mayewski et al., 2002).

A cseppkövek jelentős klimatológiai célú kutatási lehetőséget rejtenek magukban, hiszen a Földön sok helyen megtalálhatók, így – a távoli tengeri üledékekkel és jéggrétegekkel ellentétben – kontinentális adatforrásnak tekinthetők. A barlangi védett környezet jól megőrzi a képződményeket, mert azok a felszínen érvényesülő gyors változásoktól mentes helyen őrződnek meg. Akár időben folyamatos szelvényeket is találhatunk, így jól nyomon követhetők a változások, azokat akár tízezer éven át követni tudjuk egy-egy minta esetében. Nem utolsósorban (relatív) könnyen lehet a korukat meghatározni az U/Th sorozatos (az urán és tórium bomlási sorára épülő) kormeghatározással. Ez fontos tényező, hiszen egy kutatás során a legfontosabb kérdés az, hogy mikor képződött a minta (Siklósy et al., 2009).

A laborvizsgálatok menete során az első célszerű lépés tehát a korok meghatározása. Az U/Th sorozatos kormeghatározási módszer a szpeleokronológiai kutatások egyik fő irányvonala. A kutatások eredményeként a barlangok korára, a képződött karbonátok keletkezésére, a bennük megőrződött éghajlati információkra, a sztalagmitok növekedési gyorsaságára, növekedési időtartamára kapunk választ. A növekedési ütem az aktuális klíma függvénye, a növekedés hiányai, az ún. hiátusok is erre utalnak (pl. szárazodás vagy felszíni tartós fagy hatására).

A koradatok ismeretében egy kiemelt módszerrel, a stabilizotóp-geokémia segítségével szén (C) és oxigén (O) izotópok arányait vizsgálhatjuk. A cseppkőképződéshez szükséges körülmények ismeretében paleoklimatológiai adatokat szolgáltatnak a barlangok, pontosabban azok karbonátos üledékei. Mivel ezen két izotóp arányait nagyban befolyásolják a klimatikus viszonyok, így rögzülnek a felszíni változások, mint a hőmérséklet - és csapadékviszonyok, vagy a talajtakaró változásai. További izotópos vizsgálatokat lehet végezni a hidrogén (H), nitrogén (N) és kén (S) izotópok arányaival, mert ezek szintén jól mutathatják az adott kor környezeti körülményeit. Az elvégzett vizsgálatok után, a korok ismeretében képet kapunk az aktuális klímáról, és lehetőség van az adatok összehasonlítására más képződmények adatsoraival is (Kordos, 1976).

Összességében tehát elmondhatjuk, hogy a cseppkövek stabilizotóp-geokémiai vizsgálata információt nyújt a klimatikus körülményekről, a növényzet és a talajtakaró aktivitásának változásairól, melyeket így már időben is el tudunk helyezni. Jelen tanulmányban a hőmérsékletet - és csapadékviszonyokat vizsgáltam.

Nézzük meg, hogy jönnek létre ezek a formák, milyen körülmények között zajlik le egy tipikus cseppkő képződése.

1.3. Hogyan képződnek a cseppkövek?

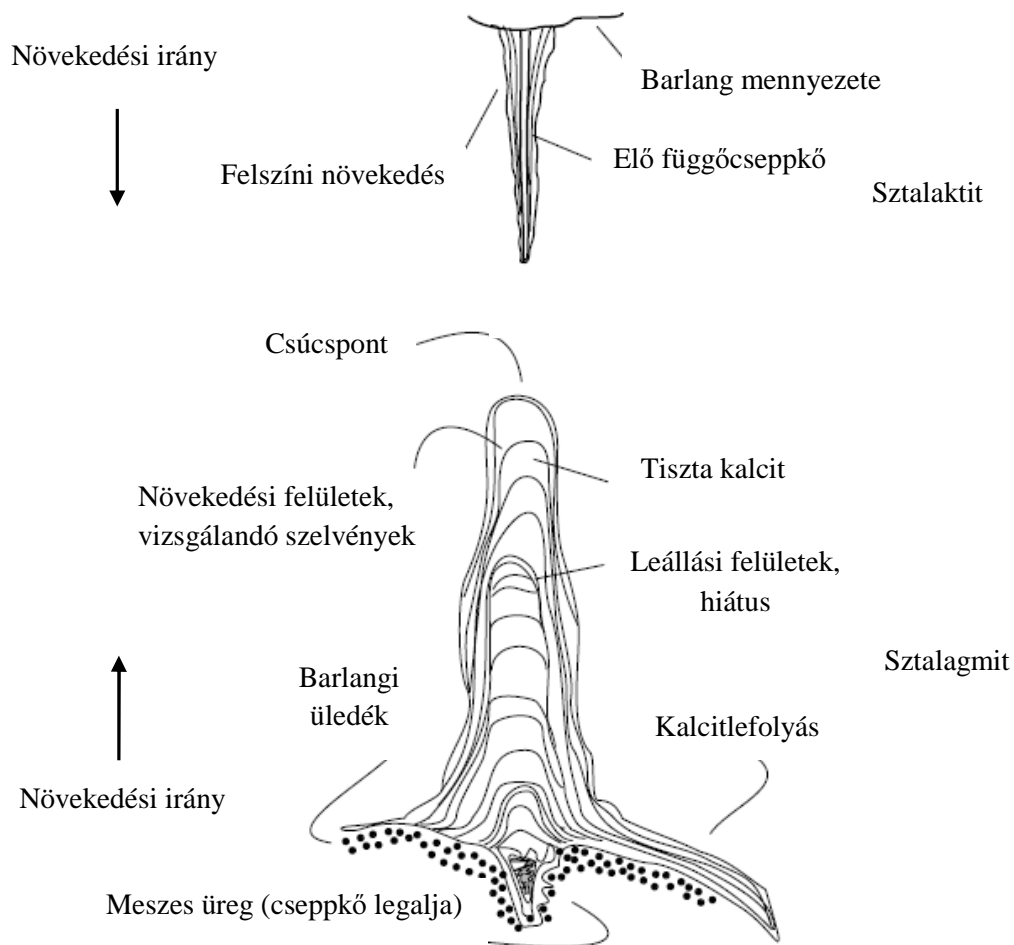
A cseppkövek kiválása a légköri víz cirkulációjának és a talajban lévő szén-dioxiddal (CO₂) való találkozásának az eredménye. A felszínre hulló csapadék lényegében az óceánból származik, ami azt jelenti, hogy a légköri transzportfolyamatok során jut el a barlangi környezethez (Fairchild et al., 2005).

A kihulló csapadék beszivárog a talajba, egy részét felveszik a növények, de a maradék átszivárog. A mélybe szivárgó víz a talajtakaróban élő szervezetek által kibocsátott CO₂-ot magába oldja, és savassá válik, azaz megnő a víz oldott CO₂ tartalma, és a gáz parciális nyomása 0,1-3,5% lesz. Ekkor oldani kezdi a karsztot alkotó üledékeket, általában a mészkövet, és üregeket hoz létre. Hosszabb idő alatt egész járatokat, később barlangokat is képes létrehozni (Siklósy, 2009).

A barlangi légtérbe lépve a CO₂ parciális nyomása megváltozik (0,06-0,6%), és a gáz elillan a vízből. Ekkor túltelítetté válik, és a karbonát kiválik mint szilárd fázis. A lejátszódó folyamat a következő: a légköri víz beszivárog, savassá válik, majd a barlang mennyezetéből kilépő vízben oldott CO₂ a légtérbe lépve elillan, és a víz karbonáttartalma kicsapódik. A csepp formákat hoz

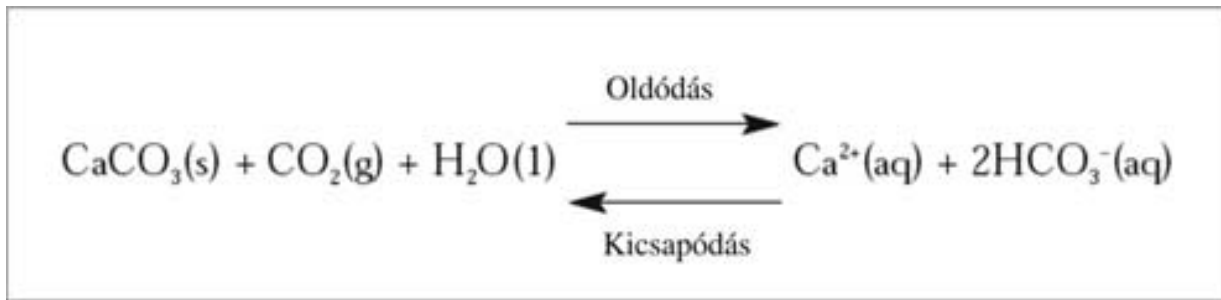
létre, amelyeket három csoportba sorolunk: álló cseppkövek (sztalagmit), függő cseppkövek (sztalaktit) és kalcitlefolyások. Évezredek folyamán az álló és függő cseppkövek össze is érhetnek, ekkor cseppkőoszlopról beszélünk (Lauritzen, 2003).

Elsősorban az álló cseppköveket használjuk kutatási célokra. Könnyebb velük dolgozni, hiszen a fúrási mintát szélesebb helyről vehetjük. Míg a sztalaktit esetében ugyanaz az információ kisebb helyen őrződött meg, addig a sztalagmitoknál jóval könnyebben hozzáférhetünk. Az 1. ábra mutatja ezeket a képződményeket.



1. ábra: A sztalaktit, a sztalagmit és a kalcitlefolyás belső szerkezete
(Lauritzen, 2003)

A szilárd fázissá alakulás a következő módon történik: kalciumból és hidrogén-karbonátból szén-dioxid elillanásával kicsapódik a mészkő (CaCO_3). Ez a folyamat pH-függő és reverzibilis, azaz megfordítható kémiai reakció (2. ábra).



2. ábra: A legfontosabb kémiai egyensúlyi reakció, a karbonát beoldódása és kicsapódása

A reakcióhoz vízre van szükség, ezért vannak hosszabb-rövidebb leállási szakaszok, a beszivárgó víz mennyiségétől függően. Így a leállási felületek kialakulása, azaz a hiátusok megléte – közvetve – a csapadék mennyiségét jelzi. A cseppkő belső szerkezete, kőzettani tulajdonságai tehát szintén vizsgálandó paraméterek.

1.4. Izotóp-geokémiai háttér

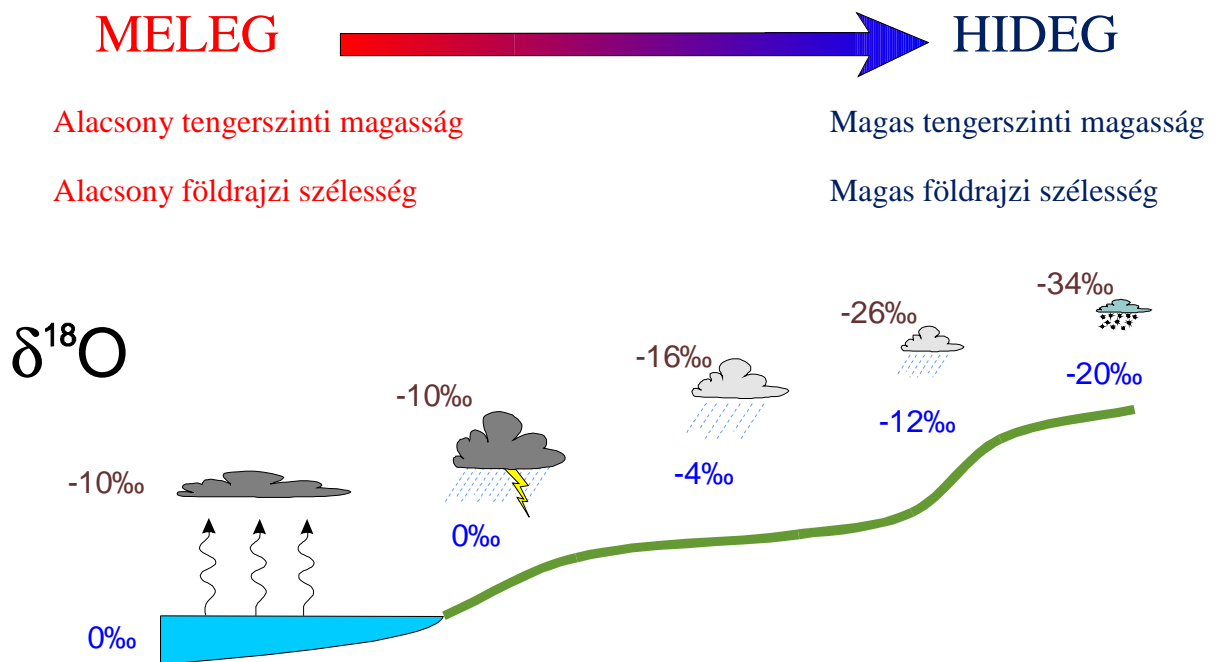
Az izotópok olyan kémiai elemek, amelyeknek atommagja azonos számú protonból, de eltérő számú neutronból épül fel. Az izotóp görög eredetű szó, jelentése azonos hely, amely az elemek periódusos táblázatára utal. Kémiai tulajdonságaik azonosak, de radiokémiai tulajdonságaik eltérőek. Azoknál az elemeknél, amelyeknél nem figyelhető meg radioaktív bomlás, stabilizotópról beszélünk. Adott elem esetében az izotópjainak tömegszáma eltérő. Alapvető tulajdonságuk, hogy a nehezebb izotópok esetében az izotópkötési (vagy disszociációs) energia nagyobb, mint a könnyebb izotópokban. A vizsgálatok során ezen izotópok arányaival foglalkozunk. A kalcitok esetében a stabilizotópok vizsgálatának célja, hogy a kalcitkiválás vagy -átalakulás környezeti feltételeit meghatározzuk. Ez a ritka ^{13}C , ^{18}O és a közönséges ^{12}C , ^{16}O izotópok gyakoriságának, pontosabban arányaiknak az összehasonlításával történik. Főleg öt elemmel foglalkozunk kiemelten: hidrogén (H), szén (C), nitrogén (N), oxigén (O) és a kén (S). A paleoklimatológiában pedig ezen izotóparányokat vizsgáljuk általában: D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. (Siklósy et al., 2008).

Elsősorban a csapadékvíz határozza meg a barlangba szivárgó víz oxigénizotóp-értékét. Ennek a vízmennyiségnek a nagy része az óceánokból, ill. a tengerekből származik, ezért a vizsgálatok során az itt lezajló változásokra is figyelniünk kell. A glaciálisok, interglaciálisok befolyásolják az izotópterékeket. Glaciálisok esetében nagy mennyiségű jég van jelen a sarki területeken, a globálisan jelenlévő jég mennyiségétől függően dúsul, könnyebb vagy nehezebb

izotópokban. A sarki jégta­karókban dúsul a könnyebb izotópot tartalmazó víz (izotóp-arányaiban ez „negatívabb” értékeket jelent), így a tengervizek átlagos oxigénizotóp-aránya „pozitívabb” (több a nehéz izotóp) (Jones and Mann, 2004).

Egy-egy interglaciális időszak esetén a jég­ tömegek olvadása során nem csak a vízszint emelkedését, hanem az izotópos összetétel változásait is megfigyelhetjük.

Az óceánhoz közelebb eső szárazföldi területeken először a nehéz izotópok fognak kihullani, (az ún. izotóp-frakcionáció miatt), majd távolodva egyre könnyebbé válik stabilizotóp-arányaiban a vizet tartalmazó felhők összetétele. Így az óceánoktól távolodva egyre könnyebb izotóparányokat kapunk. A folyamat megértéséhez nyújt segítséget a 3. ábra.



3. ábra: A csapadékvíz oxigénizotópos összetételének változása az óceántól távolodva, ahol a $\delta^{18}\text{O}$ jelenti az oxigénizotóp-arányt ‰-ben kifejezve. A szürkével jelölt értékek a felhőben lévő víz (pára) $\delta^{18}\text{O}$ értékét, a kékkel jelöltek a kihulló csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értékét mutatják (az adott felhőhöz képest nehezebb izotópokat tartalmaz).

Vizsgáljuk meg, hogy pontosan mi befolyásolja ezeket az értékeket, vagyis mire utalhatnak az egyes izotóptértékek.

Az oxigénizotópok vizsgálatából következtethetünk a csapadékvíz eredetére, összetételére, képződési hőmérsékletére. A fluidumot, amelyből a karbonát kicsapódik, főként víz alkotja, azaz a fluidum-rezervoár részaránya igen nagy az oxigénre nézve. Így a barlangba beszivárgó vizek

oxigénizotóp-összetételének a megváltozását okozó másodlagos folyamatok (pl. a környező üledékes karbonát beoldása) ezen a hőmérsékleten nem tudnak számottevő eltolódást okozni a $\delta^{18}\text{O}$ értékekben (Siklósy, 2009).

Az adott összetételű beszivárgó vízből kiváló kalcit oxigénizotópos összetételét befolyásolja a kiválási hőmérsékleten bekövetkező kalcit-víz frakcionáció is, amely érték ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{(\text{kalcit})}/\Delta T$) kb. $-0,24 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$. Azaz $1 \text{ }^\circ\text{C}$ - os hőmérsékletemelkedés esetén az azonos $\delta^{18}\text{O}$ értékű vízből kiváló kalcit oxigénizotóp-értéke $0,24\text{‰}$ -kel csökkenne. De mivel a csapadékvíz oxigénizotóp-értéke a hőmérséklet növekedésével nagyobb mértékben nő (kb. $0,37\text{‰}/^\circ\text{C}$), így összességében a kiváló karbonát oxigénizotóp-értéke pozitív korrelációt mutat a hőmérsékletváltozással (Fairchild et al., 2005).

A beszivárgó víz izotóp-összetétele elsősorban az esővíz összetételétől függ, ami a párolgás, a kondenzáció és a hőmérséklet függvénye. Ahogy azt már említettem, a barlangba beszivárgó víz lényegében az óceánból, tengerekből származik. A jégsapkák kialakulásával és olvadásával folyamatosan változik az izotópos összetétele, ami a kontinentális területeken lehullott csapadékban is meglátszik. Tehát az oxigénizotóp-összetétel függ a tengertől való távolságtól, a tengerszint feletti magasságtól és a hőmérséklettől. Mivel adott terület esetén a tengertől való távolság (geológiai értelemben rövid idő alatt) nem változik, addig a klimatikus viszonyokban változás állhat fenn. Így információt kaphatunk az aktuális klímaviszonyokról (Siklósy et. al., 2008).

A szénizotóp-értékekben a légköri CO_2 , a talajtakaróban élő szervezetek által kibocsátott CO_2 és a karbonátos kőzetek különböző arányú beoldódása okoz változásokat. Mivel több faktor is befolyásolja, ezért az értelmezéséhez több paraméter együttes vizsgálata szükséges. A legjelentősebb változásokat a talajtakaróban lévő CO_2 adja. Az itt élő szervezetek a könnyű izotópokat, azaz a szén esetében a ^{12}C -t fogyasztják, ezáltal eltolódhat az arány a negatív értékek, azaz a könnyű izotópok irányába. Ezt a hatást a csapadékmennyiség változása is elősegítheti, mivel nedvesebb talajban nő a biogén aktivitás (Siklósy et al., 2009).

A barlangi kiválások szénizotópjai rendes körülmények között az oldott mészkő és a talajlevegő szén-dioxidjából származnak kb. fele-fele arányban. A mészkövekben vagy dolomitokban a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány közel 0‰ , a talajlevegőben ez az arány -16 ‰ és -24 ‰ között van. Ezért a barlangi kiválásokban a várható arány -8 és -12 ‰ között van, feltéve, hogy a lerakódás közben nem történik olyan külső körülmény, mely megváltoztatja (Ford et al., 1991).

A cseppkövek $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^{13}\text{C}$ értékeinek pontossága tehát függ az elsődleges környezeti tényezőktől, ami több folyamat eredménye. Azt már tudjuk, hogy a csapadékvízből kiváló

kalcitokban a $\delta^{18}\text{O}$ értékek hőmérsékletfüggőek, és a $\delta^{13}\text{C}$ értékeket a talaj szerves anyagai befolyásolják. Lehetségesek azonban másodlagos hatások is, amilyenek pl. a barlang beszakadása okozta átszellőzés, vagy a párolgás.

Hendy (1971) ezeket a körülményeket és hatásaikat vizsgálta, és arra az eredményre jutott, hogy a cseppkövekben lévő kalcit védett barlangi környezetben izotópos egyensúlyban válik ki. Az egyensúlyi kiválás a paleoklimatológiai vizsgálatok esetében kívánalom, mert így az izotóptételek mutatják az elsődleges környezeti változásokat. Nem egyensúlyi körülmények között a másodlagos, barlangon belüli – tehát nem klimatikus – folyamatok felülírhatják az eredeti, természetes klimatikus változásokat (Dorale et al., 2006).

Ha a barlang beszakadás vagy egyéb okok miatt átszellőzik, akkor a párolgás megnövekedése miatt a nehéz izotópok felé térülnek el az arányok. Tehát a teszt megmutatja, hogy milyen körülmények között vált ki a kalcit. A módszer lényege az, hogy ugyanazon növekedési felület (időhorizont) mentén vizsgáljuk meg a szén- és az oxigénizotópok arányait, a felület középpontjától fokozatosan a szélei felé haladva. Ha egyensúlyi körülmények között vált ki a kalcit, akkor a középponttól kifelé, ill. lefelé haladva a $\delta^{13}\text{C}$ és a $\delta^{18}\text{O}$ értékek alapvetően nem változnak, vagy csak minimálisan ingadozást mutatnak. Abban az esetben, ha huzatosság befolyásolja a vizsgált minta képződését, akkor egy jellegzetes „V” alakú görbét kapunk. Ez azt mutatja, hogy a középponton kivált karbonátban a könnyebb izotópok dúsultak fel (negatívabb), míg a szélek felé egyre nehezebbé válik az izotóparány (Mc Dermott 2003). Erre a későbbiekben látunk majd példát.

A gyakorlatban egy tipikus cseppkő geometriája nehezen alkalmas a Hendy-tesztre, mivel egy kijelölt növekedési réteg nem egyenletes vastagságú. A középponton a legvastagabb, majd a szélek felé haladva egyre vékonyabbá válik. Emiatt ha konstans fúróhegyátmérőt használnánk, akkor a szélek felé haladva egyre több olyan anyag is kerülne a mintába, ami nem az adott növekedési réteghez tartozik. Tehát idősebb vagy fiatalabb mintával keveredne a vizsgált réteg. Minthogy az idősebb vagy fiatalabb kalcit, ami bekerült a mintába, izotóparányaiban szignifikánsan különbözhet a vizsgálni kívánt növekedési rétegtől, hibás eredményt kaphatunk. Ezért érdemes kétszer elvégezni a tesztet, ill. a felület tetejétől távolodva egyre vékonyabb fúrót alkalmazni (Lauritzen, 2003).

2. Mérési módszerek

2.1. A minta előkészítése

Ahhoz, hogy bármilyen barlangi üledékes kőzettel dolgozhassunk, be kell tartanunk az ún. minta-előkészítési protokollt. Magyarországon 1961 óta minden barlang fokozottan védett. A természet védelméről szóló 1996. évi LIII. törvény a védettséget kiterjesztette a barlangok bejáratára, teljes járatrendszerére, formakincsére, bármilyen halmazállapotú (szilárd, pl. cseppkőképződmény, légnemű vagy folyékony) kitöltésére, természetes élővilágára. A jogszabályi követelményeket betartva külön engedéllyel lehetséges a cseppköveket megvizsgálni. A megkapott engedéllyel fűrt cseppkőminta, vagy a gyűjteményekből kapott álló cseppkövek további mintázásra a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézetébe kerülnek. Mielőtt a minta a laborba kerülne, részletes terepi munka, lehetőség szerint a barlang előzetes felmérése szükséges. Ezután következik a laborbeli előkészítési protokoll.

Az előkészítő vizsgálat úgy történik, hogy a beérkezett mintát növekedési irányban félbevágjuk, majd egyik felét konzerváljuk. A másik felének a felszínét polírozzuk, és kis, majd nagy felbontásban szkenneljük.

Egy kb. 5 mm vastag szeletet vágunk a fél-cseppkőből (ha a mérete engedi), majd a növekedési tengelyben ismét kettévágjuk. Az így kapott darabokból vékony (<5mm) szeletet vagy hasábot veszünk a nyomelem-geokémiai vizsgálatokhoz. Ezek a lézerablációs ICP-MS elemzések. Kézi gyémánttárcsás (Ø 20mm) vágógéppel lemezeket, darabokat vágunk a cseppkőből az U/Th illetve a fluidzárvány-vizsgálatokhoz. Ezek a minták kb. 100mg/mintavételi pontot jelentenek. A kormeghatározásokhoz a cseppkövet az alján (legidősebb szakasz) és tetején (legfiatalabb szakasz) mintázzuk, illetve a felismerhető leállási felületek alatt és felett a felbontástól függően 0,4-1 mm-es fúróheggyel. A petrográfiai (szövettani) vizsgálatokhoz pedig vékonycsiszolat készül.

Mikrofúró segítségével pormintákat veszünk a stabilizotóp (C és O) vizsgálatokhoz a cseppkő növekedési iránya mentén, a kívánt felbontásnak megfelelően 0,4-10 mm-es lépésközzel.

A Leány-barlangi minta esetében 1 mm-es fúrót használtam. 0,05-0,2 mg karbonátot vettem, és 2 mm-es távolságonként fúrtam meg. Minden mérést kétszer végeztem el, majd a kimért pormintákat 10 ml-es, menetes nyakú, szeptummal lezárt boroszilikát edényekbe helyeztem. Ezután a mintázott darabot újra fotóztuk, a mintavételi pontok és zónák dokumentálása érdekében. Elvégeztük a Hendy-tesztet is, hogy megbizonyosodjunk az eredmények helyességéről. A Leány-barlangi minta esetében hat növekedési felület mentén vettem kétszer 0,05-0,2 mg karbonátot 0,5 mm-es fúró segítségével. Az egyik ilyen kiragadott felületről vett minták helye a 4. ábrán látható.



4. ábra: Egy kiragadott felület a Hendy-teszthez. A fekete vonal az izotópos vizsgálatok nyomvonalát, a narancssárga jelölés a kormeghatározáshoz szükséges mintavétel helyét jelöli, a fehér körök pedig a teszthez szükséges minták helyei.

A minták szén- és oxigénizotóp-értékeit az MTA GKKI laborjában használt tömegspektrométer segítségével határoztuk meg. Ehhez a lezárt edényeket megtöltjük hélium gázzal és 6 percig öblítjük. Állandó hőmérsékleten (72°C-on) tartva, a minták feltárása automatán adagolt vízmentes H_3PO_4 -ban történik (Spötl and Vennemann, 2003). Az izotópegyensúly elérése után a laborban használt Finnigan delta plus XP típusú vivőgáz tömegspektrométerrel meghatározzuk a képződött szén-dioxid $\delta^{18}O$ és $\delta^{13}C$ értékét.

2.2 A kormeghatározás

A radioaktív bomlás során egy kémiai elemből (anyaelem) új elem (leányelem) jön létre. Ha ez is radioaktív, további bomlással újabb elem keletkezik. A létrejövő izotópok közül azoknak az arányai vizsgálhatók, amelyek viszonylag stabilak, és felezési idejük több tízezer, illetve több százezer év. A Földön előforduló természetes radioaktív izotópok három radioaktív bomlási sort alkotnak, melyek hosszú felezési idejű kiindulási izotópjai a ^{238}U , a ^{235}U , és a ^{232}Th (Lauritzen és Leél-Őssy 1994).

A sorok egyes tagjainak bomlása meghatározott sebességgel megy végbe. Az urán-sorra épülő kormeghatározás azon alapul, hogy megméri a bomlási sor tagjainak koncentráció arányait (pl. $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$) (Lauritzen et al., 2003).

A mérési hibák az alkalmazott technikától függően 350000, illetve 600000 éven túl már nem adnak megbízható adatokat. A korok meghatározása után már könnyen megállapíthatjuk, hogy egy-egy éghajlati esemény melyik korban történt. Persze mérési hibákból adódóan meg kell adnunk, hogy milyen hibahatárral dolgoztunk (Dorale et al., 2006).

A Leány-barlangi minta korát a Geokémiai Kutatóintézet nemzetközi kapcsolatai folytán, a Taiwan Kutatóintézetben határozta meg Siklós Zoltán az említett U/Th sorozatos kormeghatározással.

2.3 Tömegspektrometriás mérés

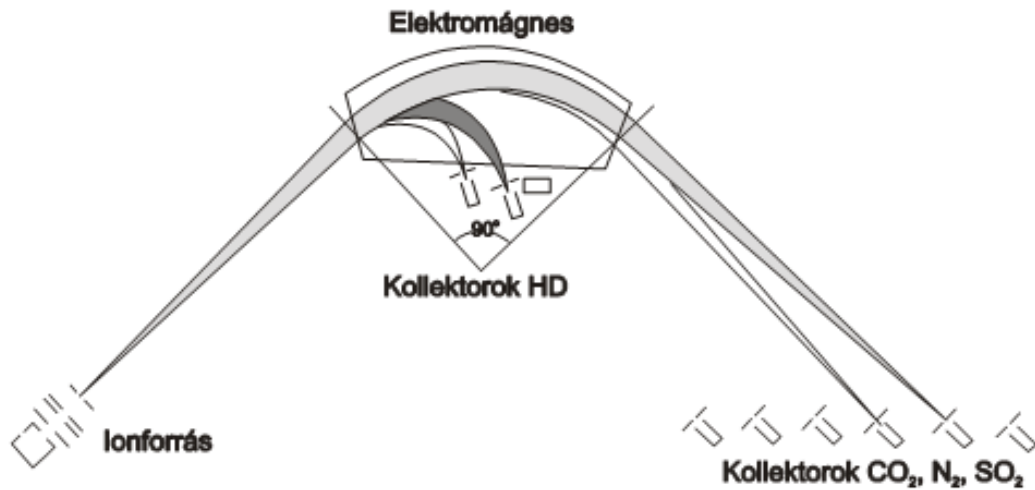
2005-ben egy GVOP projekt keretében került az MTA Geokémiai Kutatóintézetébe egy Finnigan delta plus XP típusú vivőgázás tömegspektrométer. Ezzel a műszerrel sokkal kisebb anyagmennyiségből is tudunk dolgozni, mint a korábbi rendszerrel. Ez azt jelenti, hogy a minta mennyisége kisebb is lehet, mint $1\ \mu\text{mol}$, és a napi mintaszám 50-100 körüli. A laborban használt műszer az 5. ábrán látható.



5. ábra: Finnigan delta plus XP típusú vivőgázos tömegspektrométer az MTA GKKI laborjában

A mérés menete során egy tű segítségével először kiöblítjük az edényt, majd a második tű vezeti be a savat, ami CO₂ gázt fejleszt, és ezt vezetjük át a tömegspektrométerbe.

A műszer három fő részből áll: ionforrás, elektromágnes és kollektorok. Az ionforráson keresztül juttatjuk be a vizsgálni kívánt izotópokat, a műszerben lévő elektromágnes segítségével pedig eltérülnek a nehéz és a könnyű izotópok, amelyeket a kollektorok detektálnak. A nehezebbek jobban, a könnyűek kevésbé térülnek el, és a különböző helyeken történő detektálásból tudjuk meg az izotópok arányait (6. ábra).



6. ábra: A tömegspektrométer működési elve

Minden mérést kétszer végeztünk el, és a mérések átlagát adjuk meg nemzetközi sztenderdekhez viszonyítva. A sztenderd nemzetközileg meghatározott anyag izotóparánya, a szén esetében a Pee Dee Belemnite (V-PDB), egy valaha az óceánban élt ősmaradvány anyaga, az oxigén esetében pedig a V-PDB és a Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) (a "V"- előtag a sztenderdek szolgáltató bécsi Nemzetközi Atomenergia Ügynökséget jelöli). Így kapjuk meg a stabilizotóp-geokémiában használatos δ értéket. Ez kifejezi a minta izotóparányának eltérését a sztenderdétől, normálva a sztenderd izotóparányával, ezrelékben (‰) kifejezve (<http://www.geochem.hu/people/forizs/eloadasok0809B.html>). Természetesen az ‰ itt nem koncentrációt jelent. Az érték meghatározása tehát a következő módon történik:

$$\delta = \frac{R_{\text{minta}} - R_{\text{sztenderd}}}{R_{\text{sztenderd}}} \times 1000\text{‰} = \left(\frac{R_{\text{minta}}}{R_{\text{sztenderd}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}$$

A δ érték meghatározása ezrelékben (‰)

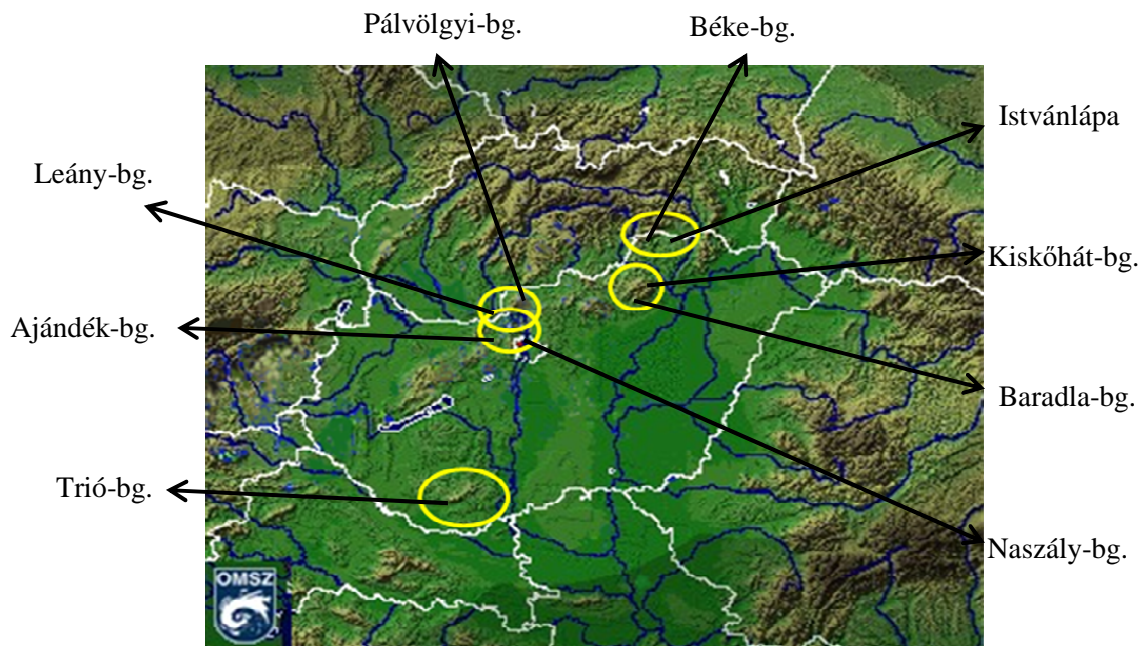
Itt R a vizsgált ¹³C és ¹²C illetve a ¹⁸O és a ¹⁶O aránya szintén ezrelékben kifejezve. A kis eltérések miatt ez a viszonyszám nagyon kicsi lenne, ezért szorzunk ezerrel.

A képletből következik, hogy minél több a nehéz izotóp (¹³C és ¹⁸O) a vizsgált anyagban, a δ érték annál pozitívabb, míg a könnyű izotópok dúsulása esetén negatívabb értéket kapunk (Lauritzen, 2003).

3. Esettanulmány - a Leány-barlangi cseppkő bemutatása

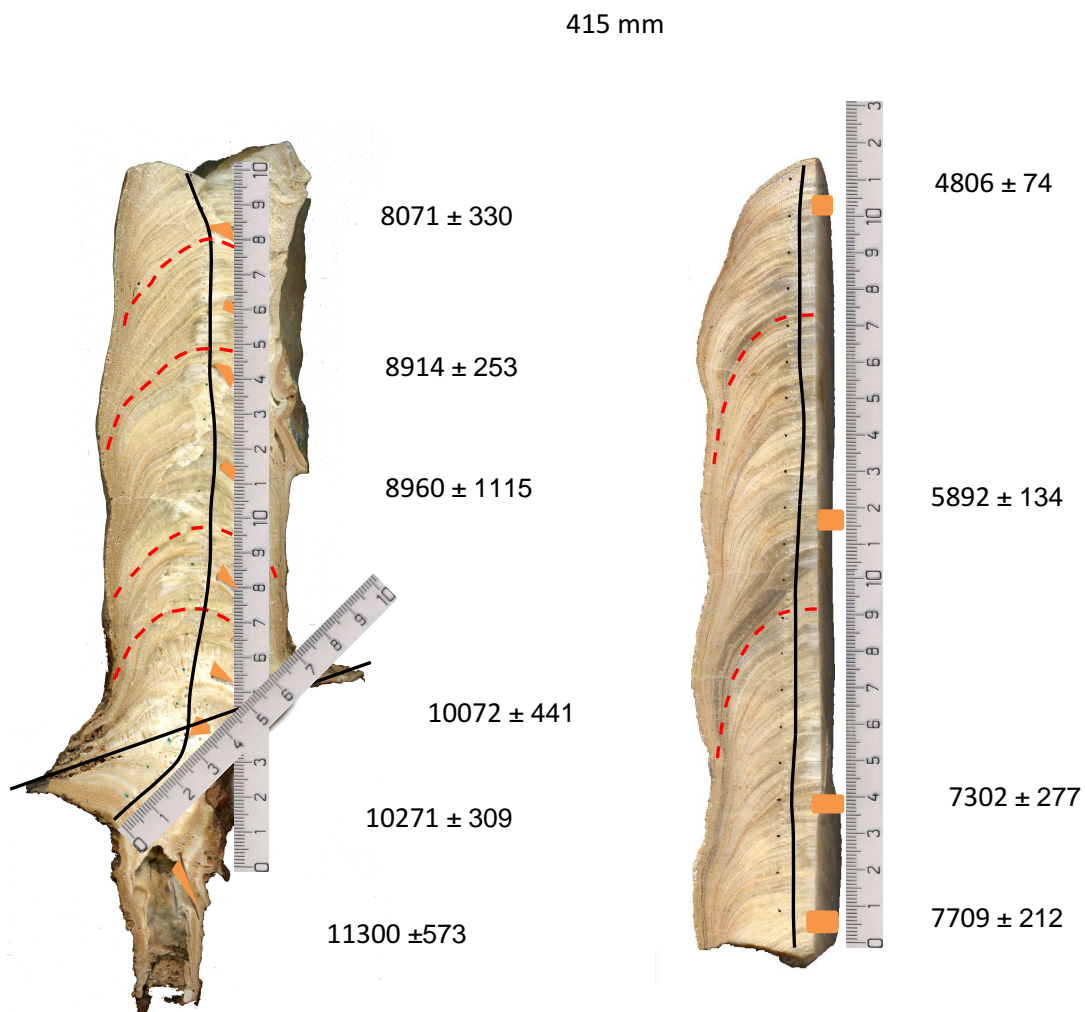
A vizsgálat során egy hazai cseppkő segítségével szeretném bemutatni, hogyan használhatjuk a stabilizotóp-geokémia eredményeit mint éghajlat-rekonstrukciós módszert. Mivel fontosnak tartom, hogy a múltbeli nagy változásokat, ciklusokat jobban megismerjük, és ezek alapján építkezzünk ill. vonjunk le következtetéseket a jövőbeli várható eseményekről, - ehhez pedig szükség van olyan képződményekre, mint a választott mintám is, - ezért nézzük meg, hogy honnan is származik.

A minta a Pilis-hegység nyugati lejtőjén található Leány-barlangból származik (Szenthe István gyűjtése és tulajdona). A Magyarországon jelenleg is folyó paleoklimatológiai kutatások között kitüntetett szerepet kapott ez a minta, mivel a vizsgálatok során kiderült, hogy a holocén korai időszakát lefedő mintáról van szó. Az MTA GKKI munkatársai ezen kívül nyolc hazai barlangból származó mintákat tanulmányoznak, melyek megfelelő adatokat szolgáltatnak a régióbeli klíma- és környezetváltozás vizsgálatához. A jelenleg is vizsgált területek az alábbi térképen láthatók (7. ábra).



7. ábra: A jelenleg is vizsgált magyarországi barlangok

A barlangból a laboratóriumba érkezett cseppkővet a szokásos eljárásoknak megfelelően félbevágtuk, políroztuk, a vizsgálatokhoz mintákat vettünk, majd a minta felületét archiválási célból szkenneltük. A minta a 8. ábrán látható.



8. ábra: A Leány-barlangból származó minta alsó (idősebb), és felső (fiatalabb) szakasza

A cseppkő teljes hossza 415 mm. A hosszanti irányú, azaz a növekedés irányában látható fekete vonalak az izotópos vizsgálatokhoz, a narancssárga jelölések a kormeghatározáshoz szükséges mintavétel helyét jelölik, a feltüntetett korokkal és hibáikkal együtt (években). Az alsó részen látható ferde vonal a talajfelszín helyét jelöli, a piros szaggatott vonalak pedig egy-egy kiragadott réteget mutatnak, melyeken elvégeztük a Hendy-tesztet.

4. Eredmények

4.1 A petrográfiai vizsgálatok eredményei

A szövettani vizsgálatokat két részre osztjuk: a makroszkópos vizsgálatokra, amelyek szabad szemmel is elvégezhetők, és a mikroszkópos vizsgálatokra. Minkét esetben vizsgáljuk a képződött rétegek vastagságát, ezek változékonyságát, valamint a jelentősebb bizonyítható leállási felületeket.

Már szabad szemmel is jól látható, hogy vannak sötétebb, kristályos szerkezetű, és világosabb, porózusabb sávok, valamint vékony, barnás filmszerű szakaszok. Az utóbbiak utalhatnak leállási felületekre, hiszen ekkor a növekedés hiányában, ami akár lehetett száraz, csapadékmentes klíma vagy felszíni tartós fagy eredménye is, lerakódik a felületek között egy finom agyagréteg. A vizsgált mintán található ilyen felületek, ilyen részt mutat az 9. ábra.



9. ábra: A vizsgált mintán látható sötétebb sávok

A mikroszkópos vizsgálat során további rétegzettséget találunk. Egy sávon belül is már mm-esnél vékonyabb rétegeket fedezhetünk fel.

Finom felbontásban a vizsgált rész a 10. ábrán látható.



10. ábra: A vizsgált sávok háromszoros nagyításban

Kérdés, hogy ezek a rétegek milyen viszonyban vannak a stabilizotópok arányaival. Feltételezhetjük-e hogy a sötét sávok esetleg a nehezebb vagy könnyebb izotópokban dúsultak? Ezeket később összevetjük az izotóparányok eredményeivel.

4.2 A kormeghatározás eredményei

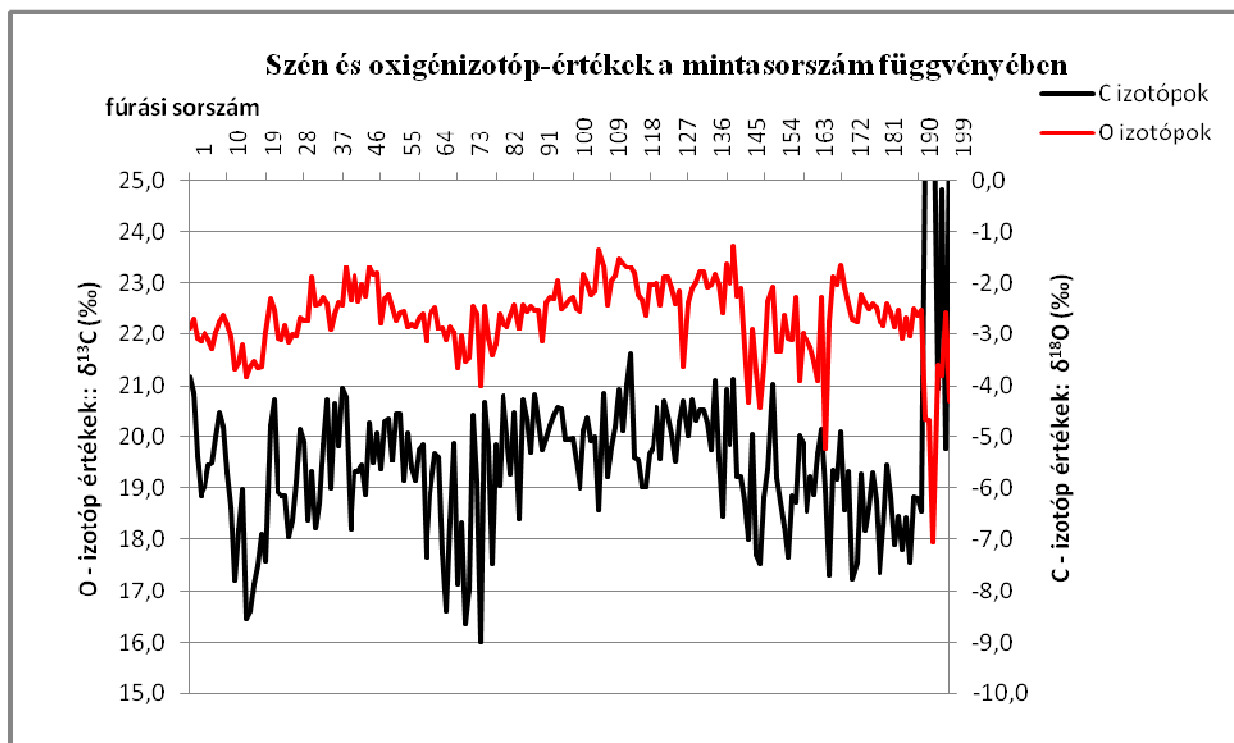
A meghatározott kor azt mutatja, hogy kb. 11300 éve kezdett el képződni, növekedni a minta, és 4800 évvel ezelőtt fejeződött be ez a növekedés, tehát ez a cseppkődarab kb. 6500 évig növekedett.

A képződés ideje a kora-holocén, amely mintegy 11500 évvel ezelőtt kezdődött. Jellemzője a gyors felmelegedés kisebb-nagyobb hőmérsékleti ingadozásokkal. Egyik szakasza az ún. Holocén Klíma Optimum, amely kb. 9000 éve kezdődött, és 5000 éve ért véget. 2,5-3°C-kal növekedett átlagosan a hőmérséklet ebben az időszakban. Tanulmányok szerint az Északi-sark közelében 4°C-kal nőtt a hőmérséklet ebben az időszakban, ami a jégsapkák nagymértékű elolvadását eredményezte. Ez szintén hatással van az izotóp-összetételre. (Jones et al., 2004)

A későbbiekben ezen időszakot szeretném a hasonló korú mintával is összevetni, hogy megtudjuk, megfelelő eredményeket kaptunk-e.

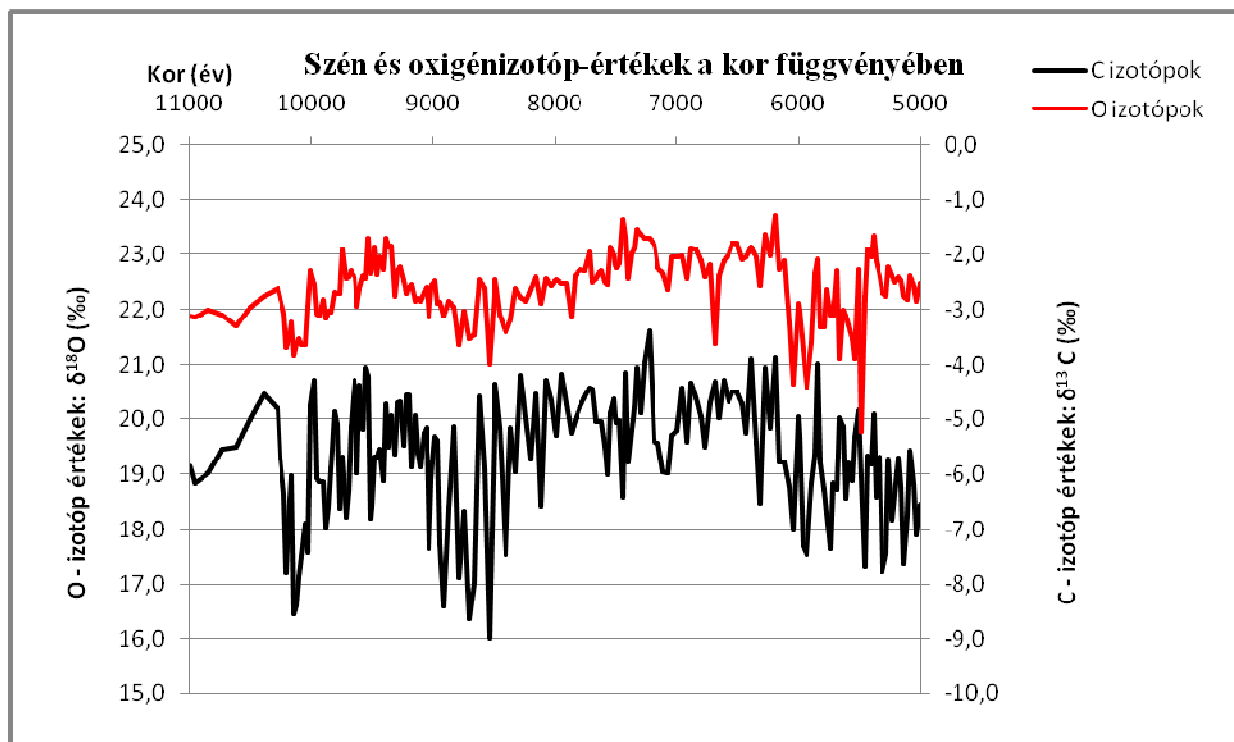
4.3 A stabilizotóp-vizsgálatok eredményei

Az eredményeket először a fúrási minta sorrendjében ábrázoltam (11. ábra). A minták fúrási sorrendjéből azonban nem tudunk a korok szerinti éghajlatváltozásokra következtetni, hiszen egy-egy felület nem lineárisan képződik. Ezért a már meghatározott korok alapján is egyeztetni kell az értékeket. (12. ábra)



11. ábra A meghatározott $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^{13}\text{C}$ értékek fúrási sorrendben. A piros az oxigén-izotópok, a fekete a szén-izotópok értékét mutatja.

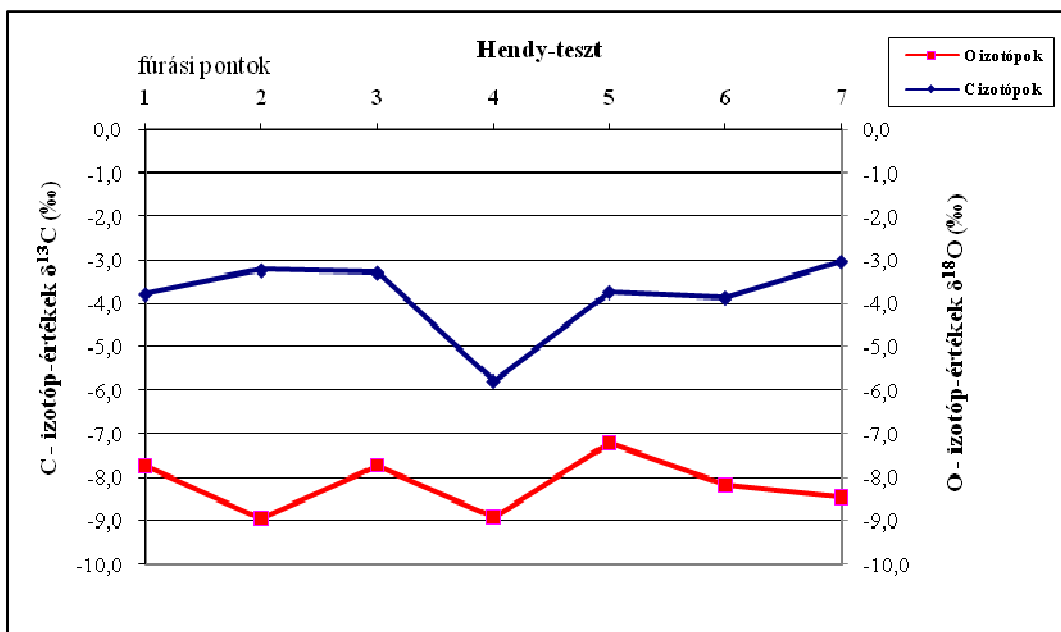
A vizsgálat során a 191. mintavételtől feltételezhetően egy sokkal fiatalabb, utólagos cseppkőnövekedési szakasz adatai látszanak, így ezeket az adatokat a továbbiakban nem vizsgáljuk.



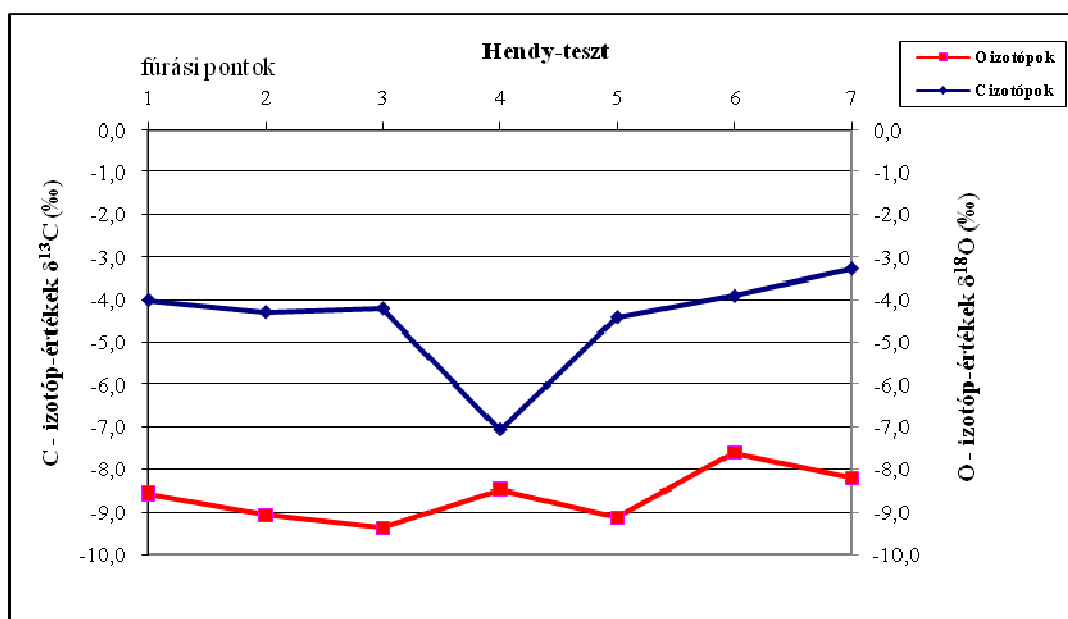
12. ábra: A meghatározott $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^{13}\text{C}$ értékek kor szerint

Ebben a felosztásban látszik, hogy mikor dúsult könnyebb vagy nehezebb izotópokban a cseppkő. Látszik, hogy nagyvonalakban mindkét izotó�érték együtt mozog, ami megnehezíti az értelmezést, mivel olyan hatás okozhatta, amely egyszerre befolyásolja a C és O izotópok arányait.

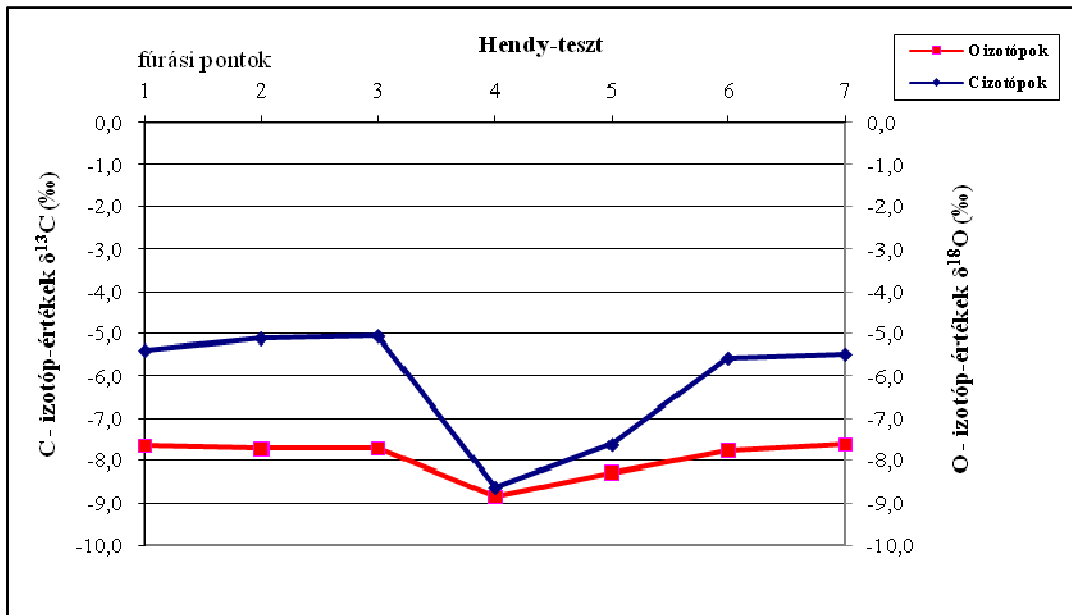
Meg kellett vizsgálnunk tehát, hogy milyen körülmények között képződött a minta, volt-e olyan befolyásoló tényező, ami az adatok eltolódását okozhatta. Erre amár bemutatott Hendy-tesztet alkalmaztuk. Hat kiragadott felületet vizsgáltunk meg, ezek közül három rétegen mért izotóp-összetétel eredményeit a 13. 14. és 15. ábra mutatja.



13. ábra a 42. fúrési ponton átmenő növekedési rétegen végzett Hendy-teszt eredménye



14. ábra a 69. fúrési ponton átmenő növekedési rétegen végzett Hendy-teszt eredménye



15. ábra a 170. fúrési ponton átmenő növekedési rétegen végzett Hendy-teszt eredménye

5. Az eredmények értelmezése

5.1 A szöveti vizsgálatok értelmezése

Megvizsgáltuk, hogy az egyes jellegzetes sávoknál tapasztalható-e izotóp-összetételbeli eltérés. Ehhez az 1.mellékletben található ábrát használtuk. Az eredmények szerint nincs bizonyítható összefüggés az egyes sötétebb sávok és a stabilizotóp-arányok eltolódása között, vagyis nem mondhatjuk ki, hogy az egy-egy felületen látható kristályos szerkezet „negatívabb” vagy „pozitívabb” lenne izotóparányaiban. A megfigyelhető rétegek felbontása ugyanakkor jóval nagyobb, mint amit a jelenlegi (alkalmazott) technikával el tudunk érni.

Az eredmények azt is mutatják, hogy a kiragadott felületeken vett Hendy-tesztek szerint a szöveti jellegzetességek és a barlang átszellőzöttsége, ill. a barlangon belüli párolgás között lehet kapcsolat. Erre a 42. pontban (13. ábra) a 69. pontban (14. ábra) és a 170. pontban (15. ábra) felvett tesztek alapján következtethetünk.

A 42. ponton felvett Hendy-teszt alapján kicsi huzatosság tapasztalható, amint azt a szénizotóp-értékek eltolódása mutatja. Ez azonban nem jelentős, illetve az oxigénizotóp-értékek esetében gyakorlatilag nincs felismerhető trend, tehát párolgás nem befolyásolta az eredményeket, a réteg szövete pedig kristályos. A 69. ponban szintén egy vékony kristályos sáv található, itt is a szénizotóp-értékek eltolódása mutatkozik meg, és ennek alapján kis huzatosságra következtethetünk, de az oxigénizotópok menetében szintén nem ismerhető fel jellegzetes trend, tehát párolgás nem volt. A 170. ponton egy erős sötét szöveten mértem a Hendy-teszthez, ezek alapján pedig párolgás látszik, és a perem felé eltolódnak az értékek.

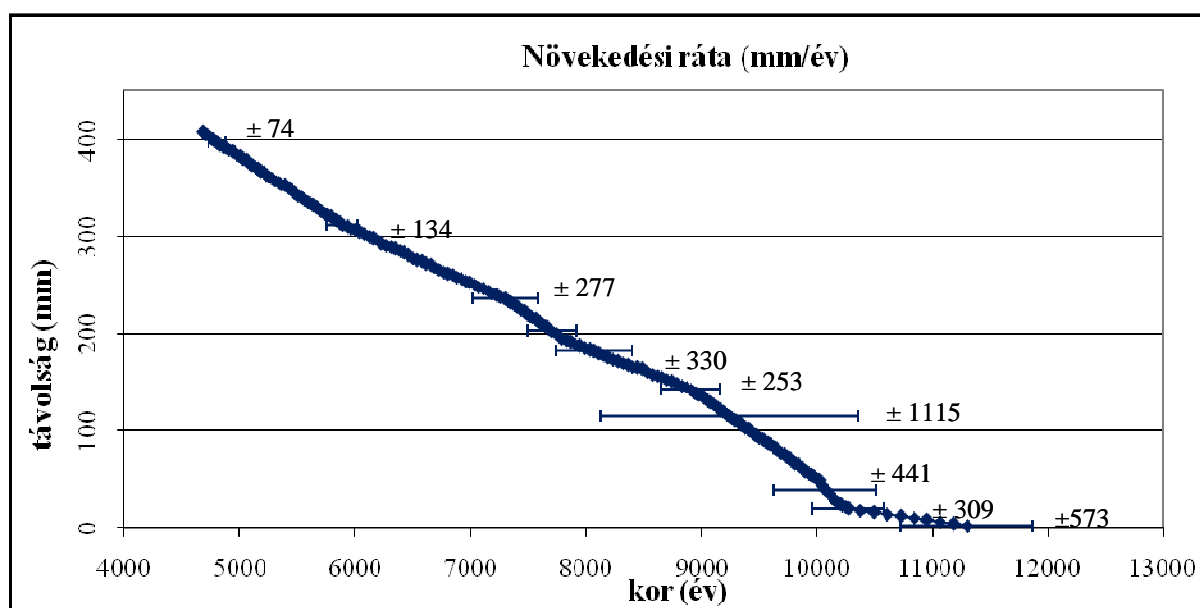
A 84. és a 140. ponton (2. melléklet) sem párolgásra, sem huzatosságra utaló izotóparány-eltolódás nincsen, ezek szövete pedig világos, porózus anyagú.

Ezek szerint akkor történhetett a barlang részleges kinyílása okozta megnövekedett ventilláció, ill. barlangon belüli párolgás, amikor a sötétebb sávok képződtek.

5.2 A kormeghatározás eredményeinek értelmezése

A pontos kormeghatározás lehetővé teszi az adott időszakon belüli növekedés gyorsaságának értelmezését. A cseppkövek növekedése egyáltalán nem egyenletes. Mivel a növekedés ütemét nagymértékben a beszivárgó víz mennyisége határozza meg, a csapadékosabb időszak általában gyorsabb növekedést is eredményez. A beszivárgó víz mennyiségének ugrásszerű növekedése vagy tartósan árvizes időszakok ugyanakkor visszaoldódást vagy pusztulást is okozhatnak, melyek nyomát nem fedeztük fel. Száraz, csapadékmentes időszakban lassabb ütemű a növekedés, esetenként akár leállási felületek is létrejöhetnek. Leállás estén vékony agyagréteg ülepedik le a kőzetre, amelyet akár szabad szemmel is jól láthatunk (Lauritzen, 2003).

A vizsgált minta esetében a növekedés szinte folyamatosnak vehető, ami arra utal, hogy a képződés időszakában nem volt jelentős lehülés vagy olyan mértékű szárazság, ami a növekedésre hatással lett volna. A képződés ütemét a 16. ábrán láthatjuk, a korok meghatározásából származó hibák feltüntetésével.



16. ábra Növekedési ráta

Amint az látható, a növekedési görbét két különböző szakaszra oszthatjuk, melyeket a növekedés sebessége alapján különböztethetünk meg.

Az első szakasz lassú növekedés jellemzi, ami feltételezhetően a kevés csapadék, azaz a szárazabb klíma eredménye lehetett. Ez kb. 10100 éve fejeződött be, vagyis kb. 1200 évig tarthatott. A következő szakaszban hirtelen ugrás jelentkezik. Gyors növekedés jellemző rá, ami

utal a csapadék növekedésére, melegebb éghajlatra, a talajzóna megnövekedett biogén aktivitására. A növekedés szinte folytonosnak tekinthető, de vannak kisebb ingadozások. Általában elmondhatjuk, hogy egy kiegyensúlyozott, csapadékos időszakban képződött a vizsgált minta.

5.3 A stabilizotóp-vizsgálatok eredményeinek értelmezése

Az eredményekből levont következtetéseinket két részre oszthatjuk: a korok alapján vizsgált stabilizotóp-arányok eredményeinek értelmezésére és a Hendy-teszt alapján kapott eredmények értelmezésére.

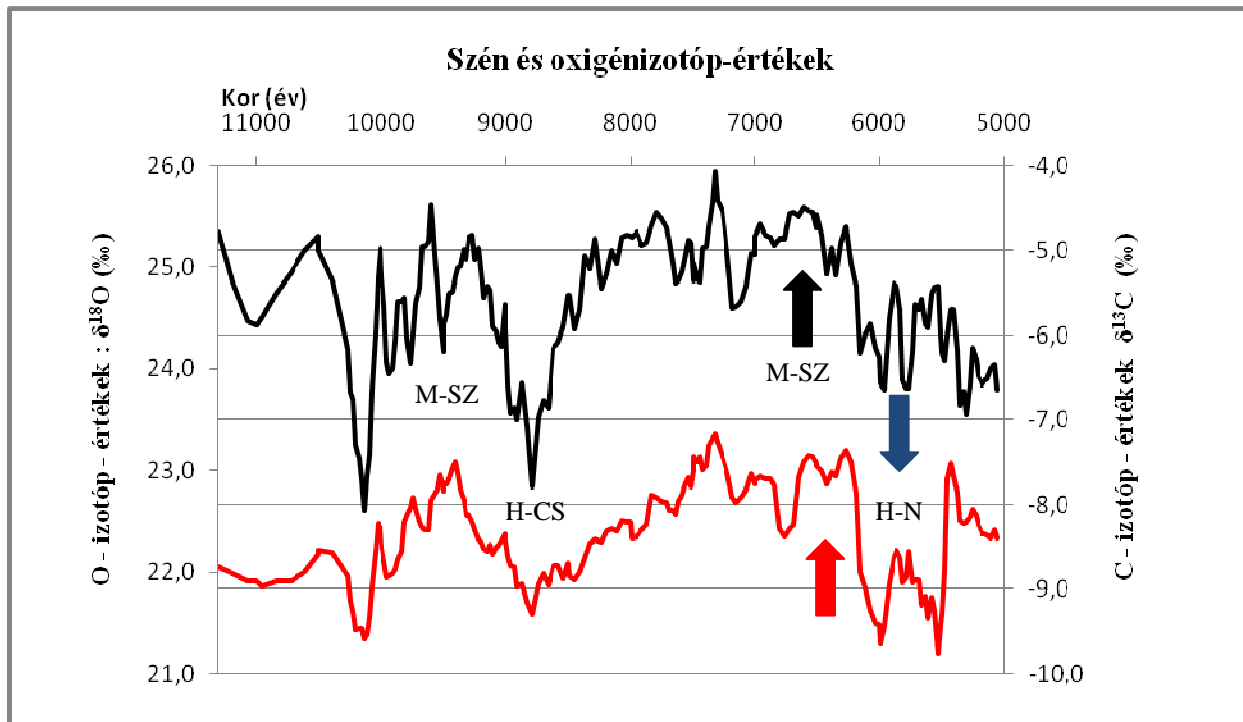
5.3.1 A korok alapján vizsgált izotóp-összetétel vizsgálatok értelmezése

A 12. ábrán látható hogy a $\delta^{13}\text{C}$ -9 és -4 ‰ közötti értékeket vesz fel. Minél könnyebb izotópok dúsulnak fel, annál nagyobb negatív értékeket kapunk. A negatív irányú eltolódások utalnak a talajban lévő szervezetek aktivitására, hiszen ezek az élőlények a könnyebb izotópokat fogyasztják szívesen, és ezt is dúsítják fel. A nagyobb talajaktivitás jelzi a csapadékosabb klímát, míg a szénizotóp-értékek pozitív irányú eltérése általában szárazabb éghajlatra utal, a csapadék mennyiségének csökkenését mutatva.

A cseppkővön mért szénizotóp-arányok alapján 10000 éve történt az első pozitív irányú eltolódás, amely 9500 évnél éri el az első maximumot, a nagy értékek a csapadékmennyiség csökkenését jelezhetik. Majd egy csökkenés figyelhető meg, erős minimummal kb. 8800 évvel ezelőtt. Utána újabb növekedés következik, melynek második maximuma kb. 7200 éve lehetett. Ez alapján nagy szárazságra következtetünk. A csökkenés ezután szinte folyamatos, ez utal a csapadék növekedésére.

A $\delta^{18}\text{O}$ 19-24 ‰ közötti értékeket vesz fel, az első maximum kb. 9500 évvel ezelőtt volt, tehát hőmérsékletnövekedés indult meg kb. 10100-10200 éve, majd csökkenés tapasztalható, amit kisebb ingadozásokkal egy hosszú növekedés követ. Ennek a növekedési szakasznak egy plató jellegű kettős maximuma van, kb. 7200 és 6100 éve. Ezt követően hirtelen csökkenés mutatkozik.

Az értelmezéshez a 17. ábrán feltüntetjük az egyes korokhoz tartozó modellezett klimatikus viszonyokat.



17. ábra: Korok klimatikus viszonyai az izotópjértékeknek megfelelően. A fekete szín a szén -, a piros az oxigénizotóp-arányokat jelöli.

Az ábrán feltüntetett nyilak a kétféle izotópjérték eltolódásának irányát mutatják, az alábbi jelölések pedig a következőket jelentik:

1. H-CS: hideg-csapadékos
2. M-SZ: meleg-száraz
3. H-N: hideg-nedves (kevésbé száraz)

Látható, hogy az adott időszakban mikor voltak melegebb vagy hűvösebb, ill. csapadékosabb vagy szárazabb időszakok.

Ezek alapján az első olyan időszak, amikor melegedésre következtethetünk, kb. 10000 évvel ezelőtt kezdődött. Ekkor az oxigénizotópok-értékek növekedése tapasztalható, egyre „pozitívabbak”. A szénizotópok esetében nagyobb az ingadozás, de alapvetően növekednek itt is az értékek. Tehát egy melegebb és szárazabb időszakról beszélhetünk. Utána csökkenés következik be, mind a C, mind az O-izotópok esetében. A csökkenő $\delta^{13}\text{C}$ utal a könnyű izotópokban való dúsulásra, vagyis megnövekedett biológiai aktivitásra. Mindez hűvösebb és csapadékosabb időszakra utal.

Kb. 8800 évvel ezelőtt ismét nőni kezd az oxigén és szén nehézizotóp-aránya, ami melegszáraz klímára utal. Ez az időszak kb. 3000 évig tart, és szinte folyamatos hőmérsékletemelkedés jellemző rá. Ez a Holocén Klíma Optimum. Ezt az időszakot szeretném megvizsgálni más adatsorokkal is, hogy megtudjuk, az ilyen nagymértékű változások mennyire láthatók az általam vizsgált mintában. Végül ezt egy kevésbé száraz időszak követi, mely az O-izotópok alapján hűvösebb is.

5.3.2 A Hendy-teszt eredményeinek értelmezése

Először is meg kell magyaráznom, hogy miért ezeket a rétegeket vizsgáltuk meg. Azért választottuk ezeket a felületeket, mert ott volt sokkal „pozitívabb”, vagy épp „negatívabb” az izotóp-arány, és arra voltunk kíváncsiak, hogy azokban a századokban-évezredekben klimatikus okok miatt tolódott-e el, vagy pl. jelentősebb szellőzöttség-párolgás játszott-e közre.

A Hendy-teszt eredményei szerint a hat kiragadott felület közül az első növekedési réteg (2. melléklet, a 30. ponton) kb. 9800 éve képződött, itt azonban a nem megfelelő fúróhegyátmérő miatt hibás eredményeket kaptam.

A 13. ábrán jól látszik, hogy a réteg tetején, a 4. fúrásnál található a legnegatívabb érték, majd a szélek felé haladva növekedik, jellegzetes „V” alakban, ez huzatosságra utal. A bal szélén (1. és 2. pont) kisebb visszaesés is megfigyelhető. Az oxigénizotópok esetében ingadozás figyelhető meg, ami azonban nem jelentős és nincs felismerhető trend sem, tehát párolgás nem történt. Ez a felület kb. 9500 éve képződött.

A 14. ábrán a 8914 éve képződött (± 253 év) mintán szintén megfigyelhető a C-izotópoknál a középponttól (4. pont) a szélek felé haladó egyre nehezebb izotópok dúsulása, vagyis huzatosság befolyásolhatta az eredményeket. Az O-izotópok esetében szintén ingadozás tapasztalható, de nem ismerhető fel jellegzetes trend, tehát párolgás nem történt.

A 84. és a 140. ponton (2. melléklet) ahogy már említettem sem párolgásra, sem huzatosságra utaló eltolódás nincsen. Ennek oka, hogy a középponttól kifelé, ill. lefelé haladva a $\delta^{13}\text{C}$ és a $\delta^{18}\text{O}$ értékek alapvetően nem változnak, csak minimálisan ingadozást mutatnak. Tehát egyensúlyi kiválás során képződtek (a 84. fúrási ponton átmenő réteg 8240 éve, a 140. ponton 6200 éve).

Végül az utolsó felületen (15. ábra) a középponton erősen negatív az érték, majd a szélek felé haladva fokozatosan növekszik (ez szintén huzatosságra utal), de kis visszaesés figyelhető meg az 1. és 2. ponton. Az oxigénizotóp-arányokban megfigyelhető, hogy követi a szénizotópok-

arányai, vagyis felismerhető egy jellegzetes trend, ez kis párolgásra utal. Ez a réteg kb. 5400 éve képződött.

Összefoglalva tehát, az eddigi eredményeket kis mértékben befolyásolhatta külső, másodlagos folyamat, ez azonban nem jelentős. Összességében az elsődleges környezeti körülményeket tudtuk megvizsgálni.

A további tesztek eredményei a 2. mellékletben találhatóak.

6. Az eredmények összehasonlítása más adatsorral

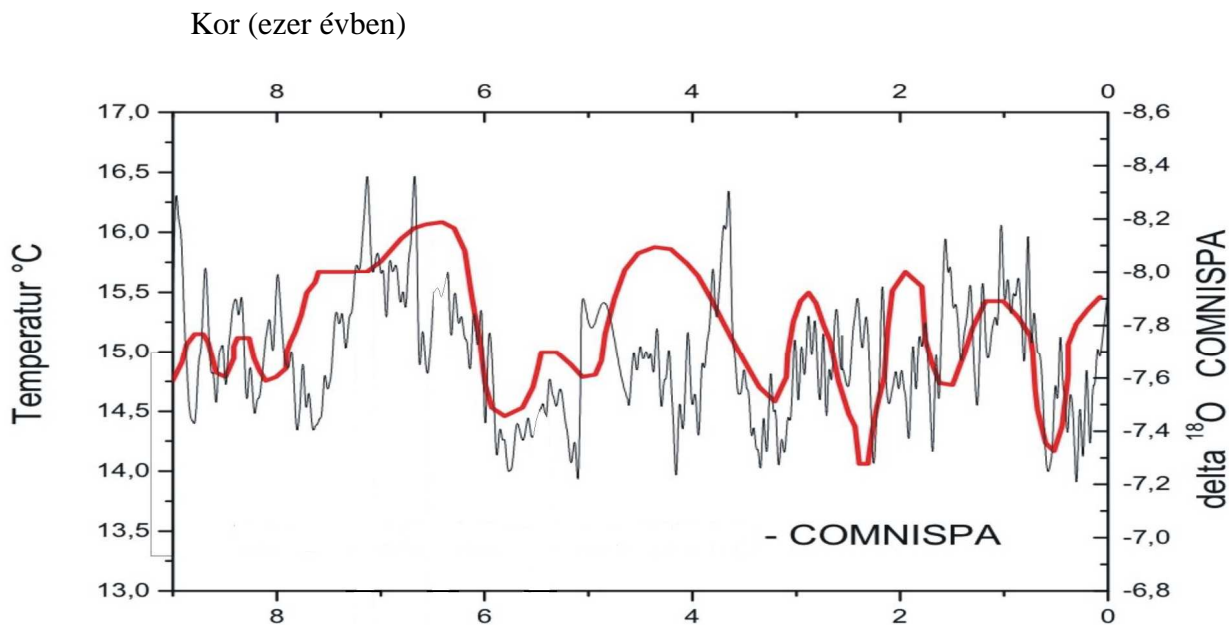
Ebben a részben tanulmányozom, hogy a kapott eredmények valóban helyesek-e, vagyis mutatnak-e hasonlóságot más adatsorokkal. A legfontosabb kérdés az, hogy vajon a nagyskálájú változások tükröződnek-e az általam vizsgált mintán, és mennyire hasonlítanak ezek az eredmények más, ez esetben külföldi adatokhoz.

Ehhez egy Ausztriából származó cseppkőminta, pontosabban minták adatait használtam fel. Azért választottuk, mert korábban már sikeresen összehasonlítottuk egy fiatalabb képződménnyel, a bükki Kiskőhát-Zsomlyóból származó mintával (Siklósy et al., 2009, Leél-Őssy és Siklósy et al., 2010). Ha a fiatalabb (2500 éves) mintával nagy vonalakban egyezik, azaz a hosszantartó változások megmutatkoznak bennük, akkor felmerül a kérdés, hogy esetleg egy idősebb mintával milyen hasonlóságot mutathat.

A Spannagel-barlangból (Ausztria) három, egymástól kis távolságra lévő sztalagmitot vizsgáltak. A minták korát az U/Th sorozatos vizsgálattal határozták meg, mely alapján a három minta (átfedési időszakokkal együtt) közel 9000 évet őrzött meg. Mivel egymáshoz közeli mintákról van szó, ezért feltételezhetjük, hogy ugyanazok a folyamatok hatottak rájuk, így az oxigénizotóp-arányaikból számított paleohőmérsékleti adataik közel megegyeznek. A három minta hasonló korát kihasználva, a kutatók egy kombinált paleoklimatológiai adatsort készítettek, melyet így együttesen COMNISPA-nak nevezünk. A minta jellemzi a rövid távú, időszakos eseményeket és a hosszú távú tendenciákat is (Vollweiler et al., 2006).

A COMNISPA adatai a 18. ábrán láthatók, összevetve az antarktisi jégfuratból származó paleoklimatológiai rekonstrukció adatsorával (Vollweiler et al., 2006, Dansgaard et al., 1982).

Mivel ez a két, különböző helyről származó eltérő rekord nagy vonalakban hasonlóságot mutat, ezért vehetjük a saját mintánkhoz összehasonlítási alapnak. E célból a kb. 8 - 6 ezer éves tartományt fogjuk megvizsgálni, melyen jól látszódik a Holocén Hőmérsékleti Maximum. Az antarktisi jégfurat teljes adatsorából származó eredmény a 3. mellékletben található.

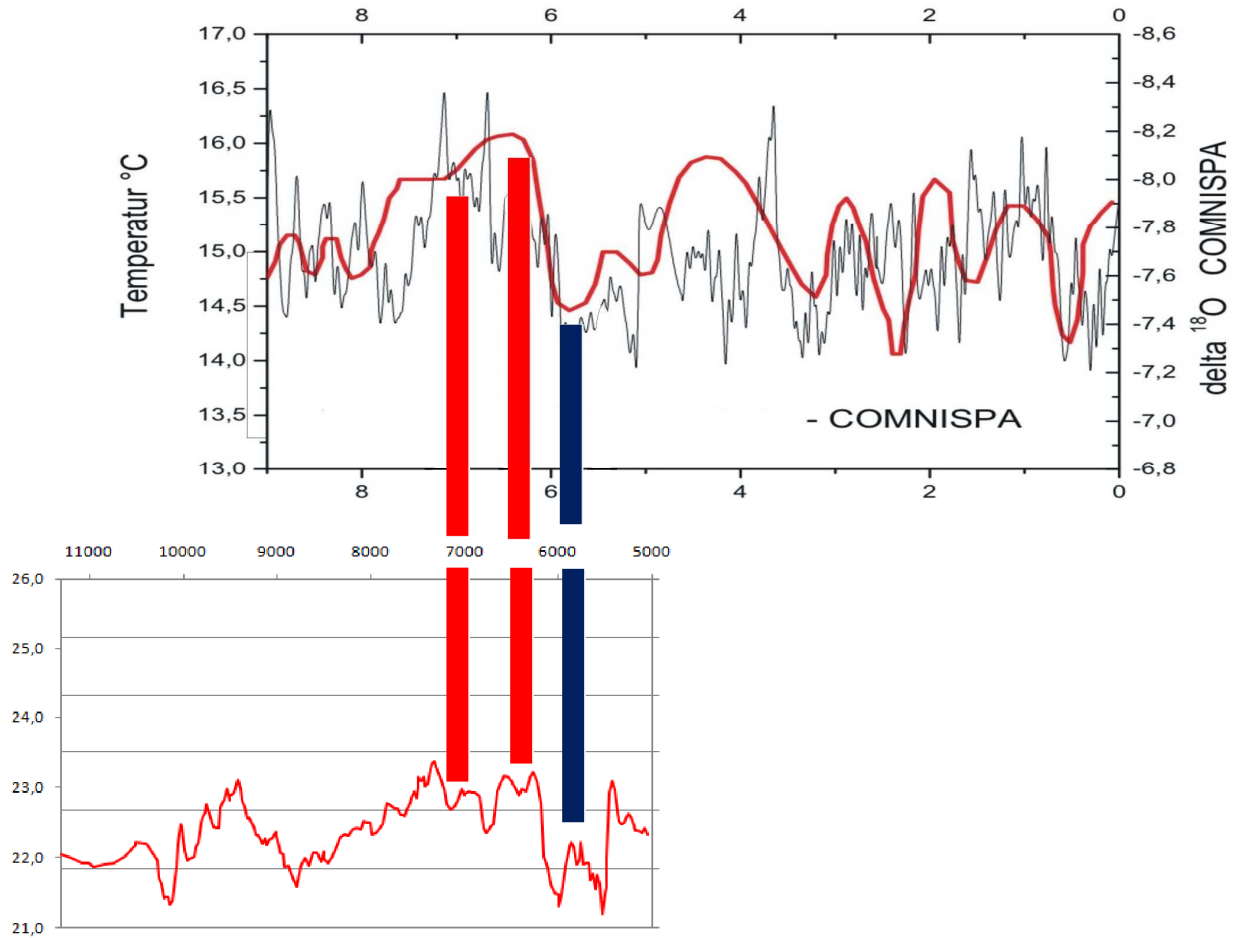


18.ábra: COMNISPA $\delta^{18}\text{O}$ adatai, az antarktisi jégfuratmintával együtt. A kiemelt piros görbe az antarktisi jégfuratmintából származó adatokat mutatja, alatta feketével a COMNISPA oxigénizotóp rekord.

Látszik, hogy a vizsgált időszakban (kb. 8000 éve) elkezdődött egy folyamatos melegedési szakasz. Az átlagos hőmérséklet a felszínen mintegy $+2^{\circ}\text{C}$ -ot növekedett. A későbbi években sem volt tapasztalható ekkora mértékű hőmérsékletemelkedés. Az izotópos növekedés a saját mintában is látható, igaz, nem ismerjük a hozzá tartozó hőmérsékleti eredményeket.

Kb. 6000 évvel ezelőtt egy hirtelen hőmérsékletcsökkenést tapasztalható, mely a hazai mintában is fellelhető.

A Leány-barlangból hozott minta oxigénizotópos összehasonlításához a 13. ábrából már ismert eredményeket használtuk. A 19. ábra a saját minta és az összevetés eredményét mutatja be.



19. ábra: A COMNISPA, az antarktiszi jégfuratminta és a leány-barlangi $\delta^{18}\text{O}$ értékek összevetése. A piros kiemelések a melegedési időszak két fő szakaszát, a kék jelzés a hőmérséklet csökkenését mutatják.

Ezek alapján jó közelítéssel mondhatjuk, hogy meglátszik a hazai mintában ez a kiemelkedő időszak. Vagyis a nagyskálájú folyamatok biztosan megőrződnek a cseppkövekben, és ezeket meg is tudjuk figyelni.

Elmondhatjuk, hogy az eredményeink helyesnek bizonyultak, hasonlóságot mutatnak más adatsorokkal, és ezek alapján a cseppkövek megfelelő klíma adatforrásnak tekinthetőek. Az alkalmazott módszer, vagyis a stabilizotóp-geokémia pedig - az értelmezési nehézségei ellenére is - hatalmas segítséget nyújt a paleoklimatológiai kutatásokban.

7. Összegzés

Szakedolgozatomban bemutattam a stabilizotóp-geokémia szerepét a paleoklimatológiában, különös tekintettel a cseppkövek vizsgálatára. Ehhez egy hazai cseppkőmintát vizsgáltam meg, melyen e módszert alkalmaztam, és a kapott adatokat nemzetközi mintákhoz hasonlítottam, hogy bizonyítsam az eredmények megbízhatóságát, párhuzamosíthatóságát.

Az MTA GKKI laborjával együttműködve vizsgáltuk a minta szövetét és izotóp-összetételét. A petrográfiai eredmények szerint a Leány-barlangi cseppkő szöve mm alatti rétegzettséget mutat, és nem található összefüggés a rétegek színe, szöve és a stabilizotóp-arányok eltolódása között.

A kormeghatározás azt mutatja, hogy a kora-holocén időszakában képződött mintáról van szó, mely hosszú növekedési ideje alatt (6500 év) fontos információkat őrzött meg az aktuális klimatikus viszonyokról. Ezt az időszakot gyors felmelegedés jellemezte, amit az izotópos vizsgálatok is megerősítettek. Továbbá megtudtuk, hogy ezen időszakon belül mikor volt csapadékosabb ill. szárazabb a klíma, és hogy a növekedési ráta alapján szinte folyamatosnak vehető a cseppkő gyarapodása. Ezek alapján tehát nem következett be olyan tartós környezeti állapot (pl. szárazság), mely a növekedést gátolta volna. Az izotóparányok vizsgálatából további (nem klimatikus) hatásokat is megvizsgáltunk. Erre a Hendy-tesztet alkalmaztuk, egy-egy kitüntetett felületet tanulmányozva. Az eredmények alapján érinthette a barlangot átszellőzés és párolgás, ami kapcsolatban lehet a szöveti jellegzetességekkel. Vagyis feltételezhetjük, hogy a sötétebb, kristályosabb szövetű rétegeken párolgás történt.

Végül kiemelten foglalkoztunk az ún. Holocén Klíma Optimummal, és összevetettük az adatokat más rekonstrukciókkal. Az összehasonlítást egy Ausztriából származó adatsorral végeztük el. A COMNISPA nevezetű paleoklimatológiai rekonstrukciót, amely három cseppkő kombinált eredménye, már sikeresen párhuzamosítottuk egy fiatalabb, hazai képződménnyel. Vizsgálataink során kiderült, hogy ezzel a Leány-barlangból származó, idősebb mintával is össze tudjuk vetni az adatsorokat, és jó közelítéssel mutatnak egymással izotópos, ezáltal klimatológiai hasonlóságot.

Összességében elmondhatjuk, hogy a vizsgálatok sikeresek voltak, az alkalmazott módszer használatával pedig újabb ismeretekhez jutottunk a múltbeli klíma változásairól.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Harangi Szabolcsnak, hogy segített a témám megválasztásában, ill. hogy általa sikerült bekerülnöm a Paleoklíma Kutatócsoport munkájába.

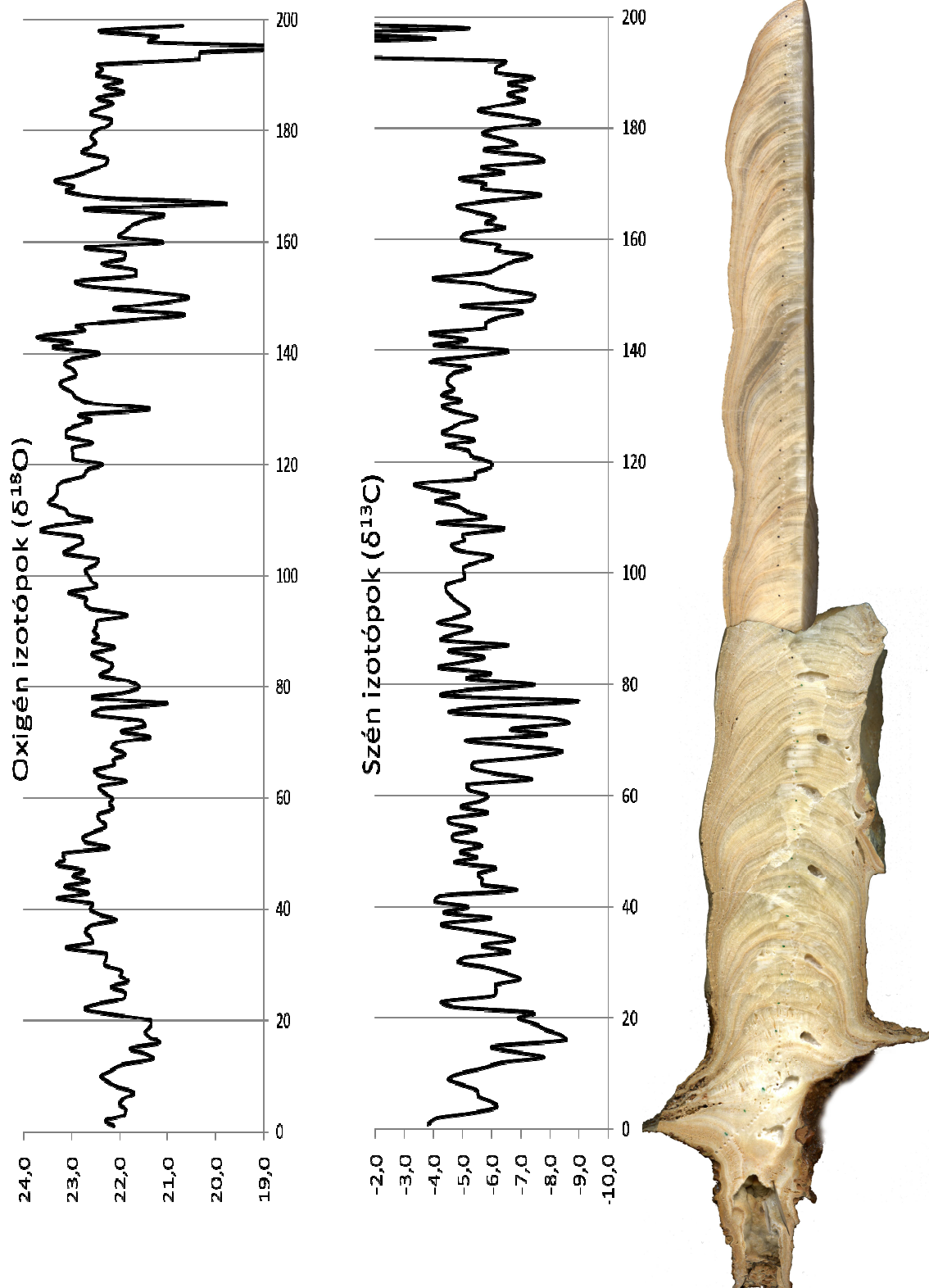
Köszönöm Demény Attilának, az Intézet vezetőjének, hogy megadta nekem ezt a lehetőséget, és hálás vagyok a belém fektetett bizalmáért.

Köszönöm témavezetőmnek, Siklósy Zoltánnak, aki nélkül ez a diplomamunka nem jöhetett volna létre. Köszönöm a türelmét, a kitartását, a rengeteg segítséget, és a kitartó javításokat.

Köszönöm belső konzulenseimnek: Dr. Horváth Ákosnak, aki el tudott vállalni zsúfolt időrendje mellett is, és Dr. Havasi Ágnesnek a gyors, hatékony munkáját ill. segítőkészségét.

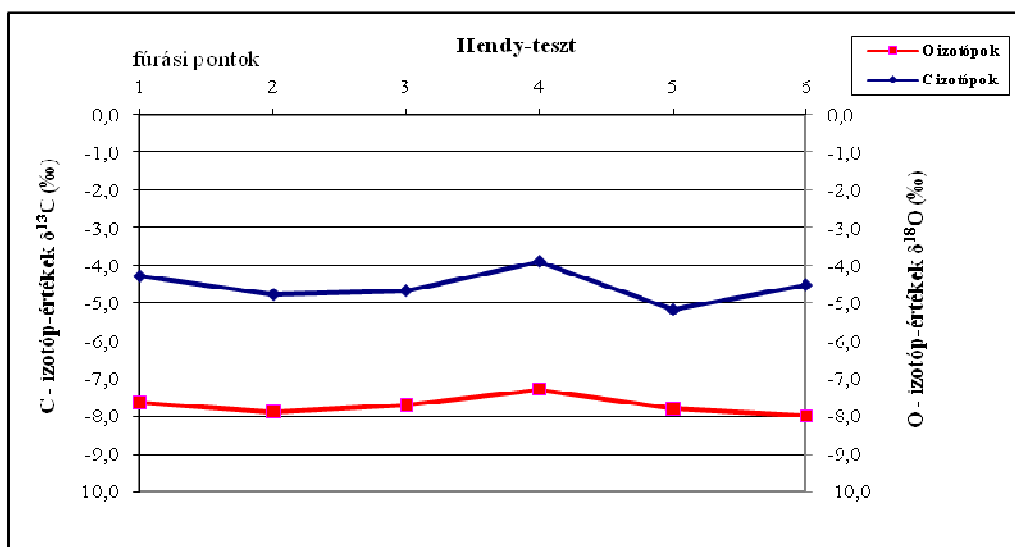
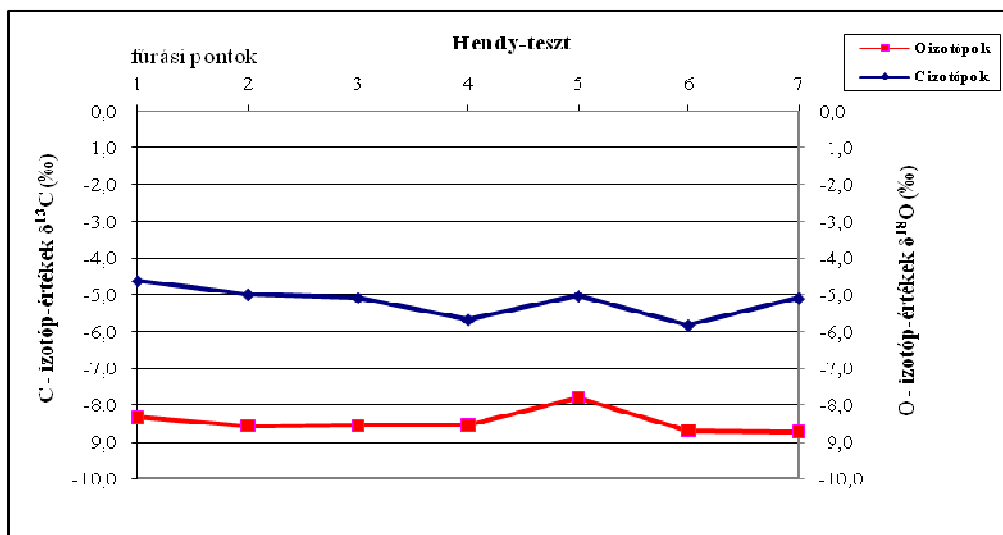
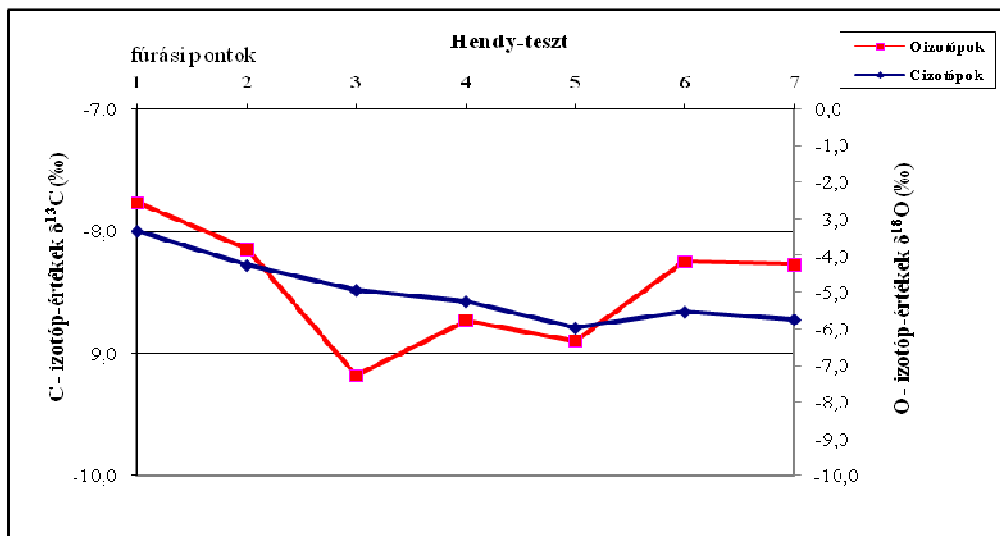
Mellékletek

1. melléklet



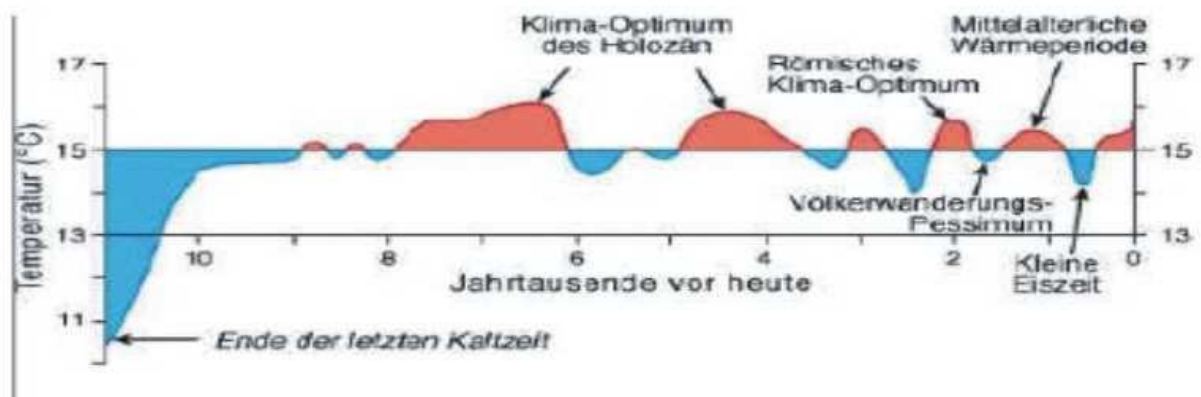
Szöveti vizsgálathoz készített szén-és oxigénizotóp-arányok összehasonlítása a cseppkőmintával

2. melléklet



A 30. a 86. és a 140. fúrási ponton átmenő növekedési rétegeken végzett Hendy-tesztek

3. melléklet



Az antarktisi jégfurat adatai (Dansgaard et al., 1982)

Irodalomjegyzék

- C.D. Ford, K. Takácsné Bolner: Karszt és barlang (1991. évf. I-II. Füzet, p.11-18., Budapest)
- C. Spötl and T. Vennemann: Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals (Rapid Communications in Mass Spectrometry 2003. p. 1004-1006)
- F. McDermott: Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems (2003.)
- <http://www.geochem.hu/index.html>
- <http://nimbus.elte.hu/staff/bartholy/1/Alk-Klimat/>
- <http://www.geochem.hu/people/forizs/eloadasok0809B.html>
- I. J. Fairchild, L. C. Smith, A. Baker, L. Fuller, C. Spötl, D. Matthey, F. McDermott: Modification and preservation of environmental signals in speleothems (2005.)
- J. A. Dorale and Z. Liu: Limitation of HENDY test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication (Journal of Cave and Karst Studies, v. 71, no. 1, 2009. p. 73–80.)
- J. A. Dorale, R. L. Edwards, and B. P. Onac: Stable Isotopes as Environmental Indicators in Speleothems (2006.)
- L. Kordos: Karszt és barlang (1976. évf. I-II. Füzet, p. 15-20., Budapest)
- N. Vollweiler, D. Scholz, C. Mühlinghaus, A. Mangini, and C. Spötl: A precisely dated climate record for the last 9 kyr from three high alpine stalagmites, Spannagel Cave, Austria (2006.)
- P. A. Mayewski, E. E. Rohling, J. C. Stager, W. Karlén, K. A. Maasch, L. D. Meeker, E. A. Meyerson, F. Gasse, S. Kreveld, K. Holmgren, J. Lee-Thorp, G. Rosqvist, F. Rack, M. Staubwasser, R. R. Schneider, E. J. Steig: Holocen climate variability (2002.)
- P. D. Jones and M.E. Mann: Climate over past millennia (2004.)
- S. E. Lauritzen,: Reconstructing Holocene Climate records from Speleothems. (2003.)
- S. E. Lauritzen, Sz. Leél-Össy: Karszt és barlang (1994. évf. I-II. Füzet, p 3-8., Budapest)

- W. Dansgaard, H. B. Clausen, N. Gundestrup, C. U. Hammer, S. F. Johnsen, P. M. Kristinsdottir, and N. Reeh: A New Greenland Deep Ice Core (Science 1982. Vol. 218, No. 4579, p. 1273-1277)
- Z. Siklósy: A cseppkövek: a múltbéli klímakutatás eszközei (Természet Világa 2009. augusztus 140. évf. 8. sz.)
- Z. Siklósy, A. Demény, I. Szenthe, Sz. Leél-Óssy, S. Pilet, Y. Lin, and C. C. Shen: Reconstruction of climate variation for the last millennium in the Bükk Mountains, northeast Hungary, from a stalagmite record (IDŐJÁRÁS 2009. Vol. 113, No. 4, p. 245–263)
- Z. Siklósy, A. Demény, Sz. Leél-Óssy, I. Szenthe, S.E. Lauritzen, C. C. Shen: A cseppkövek kormeghatározása és azok klimatológiai jelentősége (Földtani Közlöny, közlésre elfogadva 2010.)
- Z. Siklósy, A. Demény, Sz. Leél-Óssy, I. Szenthe, S. E. Lauritzen, C. C. Shen: Klíma optimumok bizonyítékai a hazai cseppkövek nagy felbontású kor és stabilizotóp-geokémiai vizsgálatával (Hungeo 2008. abstract book, 40-41.)

NYILATKOZAT

Név: Gulyás Krisztina

ELTE Természettudományi Kar, szak: Földtudomány BSc, meteorológia szakirány

ETR azonosító: GUKPAAT.ELTE

Szakedolgozat címe:

A stabilizotóp-geokémia klímarekonstrukciós alkalmazása a Leány-barlang cseppkőüledékének vizsgálata alapján

A **szakedolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2010. 05. 14.

a hallgató aláírása