

Modern geokémiai módszerek a paleoklíma kutatásban

SZAKDOLGOZAT

FÖLDTUDOMÁNYI ALAPSZAK

METEOROLÓGUS SZAKIRÁNY



Készítette:

Kőszegi Zsófia

Témavezető:

Dr. Kele Sándor

MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet

Belső konzulens:

Dr. Pieczka Ildikó

ELTE TTK, Meteorológiai Tanszék

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Földrajz- és Földtudományi Intézet
Meteorológiai Tanszék
Budapest, 2015

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. Leggyakrabban vizsgált anyagok	4
2.1 Jégmagok, és a legismertebb jégmagfúrások	4
2.2 Mélytengeri fúrások	8
2.3. Faévgűrűk, dendrokronológia	9
2.4. Barlangi képződmények, cseppkövek	10
2.5. Édesvízi mészkövek (travertínok és mésztufák)	10
3. Alkalmazott vizsgálati módszerek.....	12
3.1. Kormeghatározás	13
3.1.1. Uránsoros kormeghatározás	14
3.1.2. Radiokarbon kormeghatározás	15
3.1.3. Egyéb kormeghatározási módszerek	17
3.2. Stabilizotóp-geokémiai háttér	19
3.2.1. Stabilizotópok, frakcionáció.....	19
3.2.2. Stabilizotóp-geokémiai összefüggések.....	20
3.3. „Clumped” izotópok.....	29
3.4. Nyomelem vizsgálatok	35
3.5. Fluidzárványok.....	41
4. Összefoglalás.....	45
5. Köszönetnyilvánítás	46
6. Irodalomjegyzék.....	47

1. Bevezetés

Az elmúlt években a földtörténeti múltban bekövetkezett klímaváltozások okainak és nyomainak vizsgálata a kutatások élvonalába került. Ennek fő oka az egyre nyilvánvalóbbá váló globális felmelegedés és az erősödő időjárási szélsőségek, amelyek beláthatatlan következményekkel járhatnak az emberiség jövője szempontjából. Mindezek következtében szükséges a jelenkori időjárás változásának, a változás jellegének és sebességének minél pontosabb megértése, valamint a jövőben végbemenő változások modellezése, amihez a múltban lejátszódott folyamatok megismerése, vagyis a paleoklíma kutatás nyújthat segítséget.

A klímaváltozás nyomait számos képződmény megőrizheti, mint például jégmagok, tengeri üledékek, faévgyűrűk, barlangi képződmények (mésztufák, cseppkövek), valamint az édesvízi mészkövek. Ezeket az anyagokat különböző geokémiai módszerekkel vizsgálhatjuk és a vizsgálatok elsődleges célja a képződmények korának megállapítása és az adott régió lokális paleoklimájának nyomait őrző kémiai összetétel globális klímaeseményekkel történő korrelációja.

A korvizsgálatok többsége radioaktív izotópok bomlásán alapszik, amelyek segítségével a vizsgált képződmény radiometrikus kora határozható meg, így teljesebb képet adva a földtörténeti múltban lejátszódott légköri folyamatokról, akár több százezer évre visszamenőleg is. A legszélesebb körben alkalmazott radioaktív izotópok bomlásán alapuló kormeghatározási módszerek az U/Th, az U/Pb, a K/Ar, illetve a radiokarbon kormeghatározás, amely a szén 14-es radioaktív izotópjának bomlását használja ki. A geokémiai módszerek között a legelterjedtebbek a fő- és nyomelem geokémiai vizsgálatok, valamint a stabilizotópos elemzések, de az utóbbi években a „clumped isotope” geokémia is egyre inkább előtérbe kerül.

Szakedolgozatom elsődleges célja a legelterjedtebb és legújabb geokémiai módszerek alapjainak bemutatása a témakörben megjelent legfontosabb cikkek és esettanulmányok áttekintésével. Célom, hogy megmutassam ezen módszerek alkalmazási lehetőségeit, amelyek segítségével közelebb kerülünk a múlt klímájának megismeréséhez, és így közvetetten talán a modern folyamatok megértéséhez is.

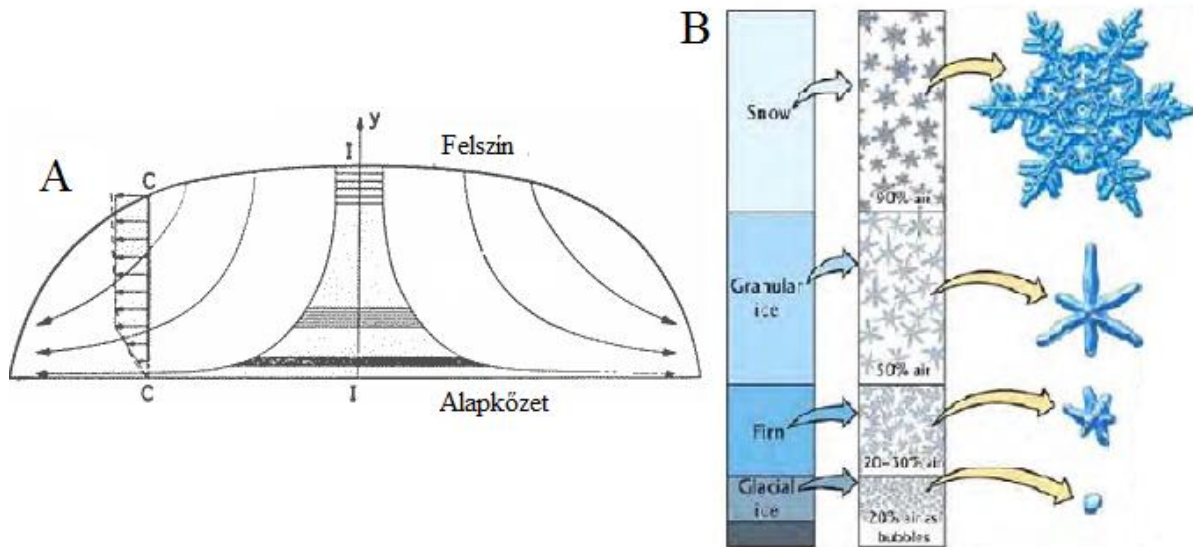
2. Leggyakrabban vizsgált anyagok

A paleoklíma kutatás tárgyát számos anyag típus képezheti. Ebben a fejezetben bemutatom a különböző modern geokémiai módszerekkel leggyakrabban vizsgált anyagokat. Ezek olyan a természetes úton létrejött képződmények (pl. kőzet, jég, stb.), amelyek kiterjedt földtörténeti időszakot fednek le, képződésük pedig ez idő alatt többék-kevésbé folyamatos volt.

2.1 Jégmagok, és a legismertebb jégmagfúrások

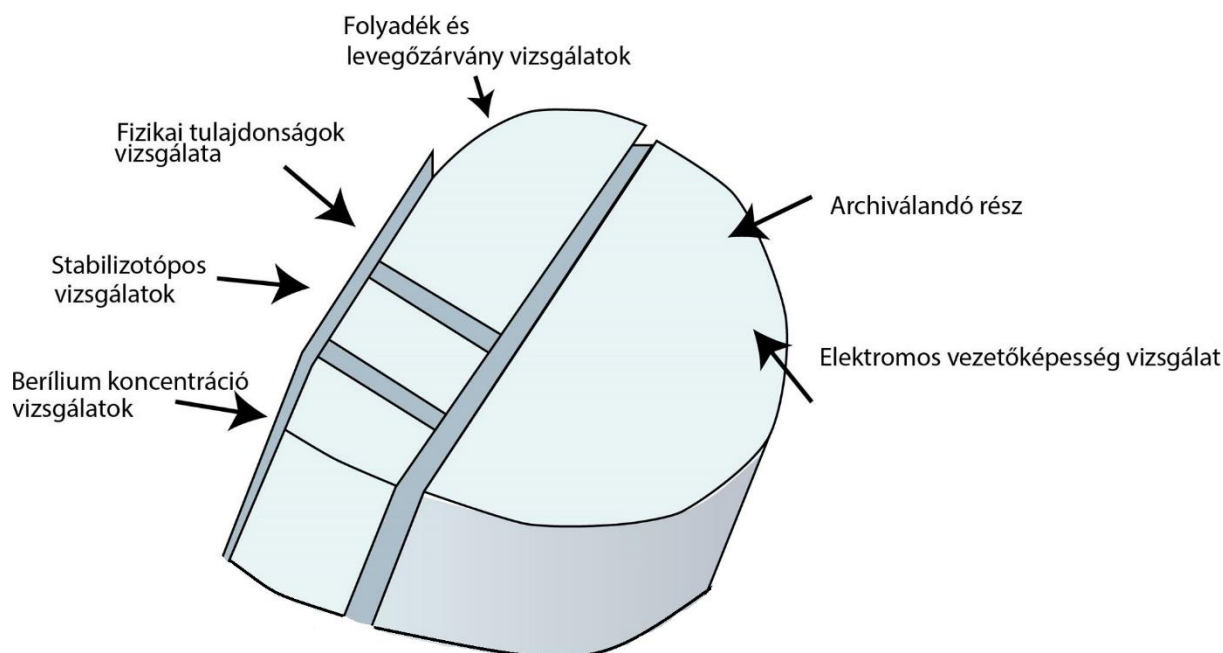
A paleoklíma változásának egyik legjobb felbontású őrzői a sarki jégsapkák. A klímaváltozás értelmezését legtöbb esetben különböző antarktisi (pl. EPICA) illetve grönlandi (pl. GRIP, GISP1, GISP2) jégmagok izotópos vizsgálatával végzik. A belőlük született tanulmányok (Dansgaard et al., 1993; Petit et al., 1999; Masson-Delmotte et al., 2006) az elmúlt két évtizedben nagymértékben hozzájárultak a múltban végbement klímaváltozások rekonstrukciójához és értelmezéséhez. A jégmagok különösen részletes és rétegtanilag folytonos minták, amelyek időben többszázezer évet fedhetnek le. A „European Project for Ice Coring in Antarctica” (EPICA) project keretein belül kifúrt jégmag - a maga 3190 méterével - több, mint 800 000 évre visszamenőleg szolgáltat információkat (Lambert et al., 2008). Ezek az igen változatos adatok közvetlenül (például csapdázódott légbuborékok) és közvetetten (O-H stabilizotópos vizsgálatok) nyújtanak információt az egykori klímáról és az atmoszféráról (Wolff, 2005). Közvetlen adatokat biztosítanak a különböző üvegházgázok (például széndioxid, metán, stb.) jelenlétéről, a légkör összetételéről, és mindezek geológia léptékben lassan, illetve gyorsan végbemenő változásairól is. A jégmagból vett különböző „szeletek” optimális esetben kellően magas felbontásban vizsgálhatóak és datálhatóak az elmúlt évszázadtól elkezdve egészen többszázezer évre visszamenőleg.

A hóból a tömörödés és a nyomás okozta olvadás során lesz jég. Miután a hó lehullik, arra folyamatosan újabb rétegek helyeződnek, és ahogy egy réteg egyre lejjebb kerül, egyre több hó rakódik rá, ami tömörödni kezd. Az 1. ábra azt a folyamatot mutatja, hogy hogyan lesz a lehullott hóból először szemcsés jég, majd firn, és legvégül összeállt glaciális jég. Az 1. ábra azt is mutatja, hogy a levegőbuborékok hogyan csapdázódnak a tömörödési folyamat során, illetve hány %-ban tartalmaznak levegőt az egyes rétegek.



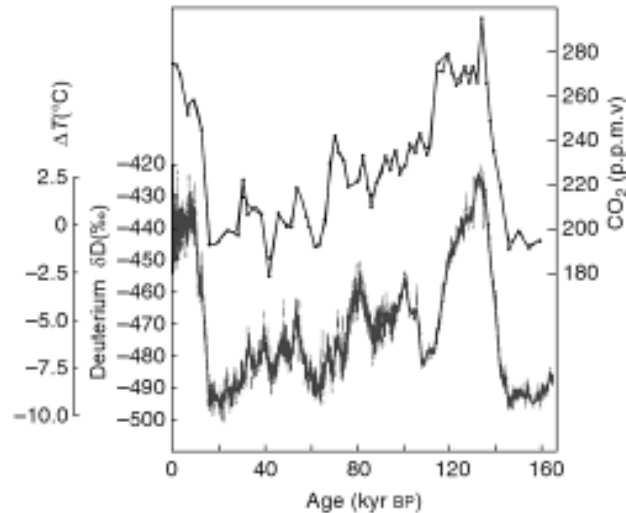
1. ábra: A csapadék formájában lehulló hó jéggé tömörödése
(<http://www.detectingdesign.com/ancientice.html>).

A jégmagok korolására főként három módszert szoktak használni: 1) éves rétegek, laminák számlálása; 2) korábban meghatározott korok alkalmazása viszonyítási pontként; 3) radioaktív datálás a gáznemű zárványokban. A rétegszámlálás módszere azon a tényen alapszik, hogy a jégmagban találhatóak olyan anyagok, amelyek mennyisége illetve egymáshoz viszonyított aránya évszakosan változik. Ennek oka lehet a hőmérséklettől való függés (például az $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arány esetében) vagy a besugárzástól való függés (kozmos sugárzás által létrejövő izotópok, például ^{10}Be vagy ^{16}Cl) (Brinkmann, 1995). A rétegszámlálás megbízható módszer a jég tömörödési idejének meghatározására, azonban hátránya, hogy rettentő időigényes. Ezzel szemben a korábban meghatározott korokhoz való viszonyítás sokkal gyorsabban elvégezhető. Jó viszonyítási alapot biztosíthatnak például a korábbi jégmagok, a mélytengeri fúrómagok (Brinkmann, 1995). A legfontosabb viszonyítási alapot azonban a nagy vulkánkitörések időpontjai adják. A kitörések után a vulkáni hamu a csapadék által kimosódik az atmoszférából, így a pólusokon beépül a jégtakaróba. A nagy vulkáni erupciókkal tehát kalibrálhatóak a jégmagok, és az egymáshoz való viszonyításukat és megkönnyíti (Brinkmann, 1995).



2. ábra: A jégmag felosztása a különböző vizsgálatokhoz.

Ahogy azt a 2. ábra mutatja, a jégmag feldolgozása a laboratóriumba történő szállítást követően a mag kisebb részekre bontásával kezdődik. A mag egyik felét laboratóriumi körülmények között tovább tárolják, a másik felét pedig további részekre osztják, és az egyes részekben különböző vizsgálatokat végeznek el. Vizsgálják többek között a buborékok formájában csapdázódott levegőt, amiből pontos információ nyerhető ki a légköri széndioxid mennyiségéről és annak változásáról a geológiai múltban. Mikor a hó lehullik, a levegő csapdázódik, majd a tömörödés során először a levegő izolálódik az atmoszférától, majd az újonnan kialakuló jégben, apró buborék formájában csapdázódik (Barnola et al., 1987). A buborékokat egy kis mennyiségű jégminta vákuum alatti összezúzásával nyerik ki (ügyelve az olvadás elkerülésére), a kinyert levegőt elkülönítik, majd azt gázkromatográfia segítségével elemzik (Barnola et al., 1987). A stabilizotópos vizsgálatok során az oxigén 16 és 18-as izotópjainak arányát ($\delta^{18}\text{O}$), illetve a hidrogén és a deutérium izotópok arányát (δD) vizsgálják, amelyekből következtetések vonhatóak le az egykori hőmérsékletre, illetve az óceán egykori vízszintjére vonatkozóan.



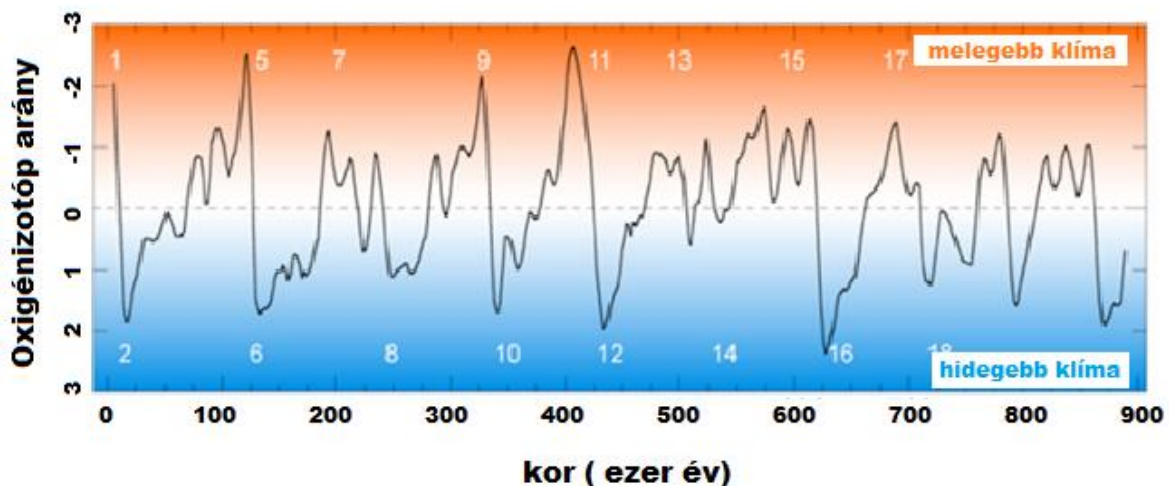
3. ábra: A két görbe a légköri széndioxid mennyiségét, illetve a δD érték változásait mutatja az elmúlt 160 ezer évben a Vosztok jégmag minta alapján (Barnola et al., 1987).

A 3. ábrán látható, hogy a hőmérséklet és a széndioxid mennyisége az atmoszférában szinte tökéletesen korrelálnak egymással. A légköri széndioxid változása jó jelzője a klíma megváltozásának, vagy okozója lehet a klíma megváltozásának. A légköri széndioxid eltérésének oka az óceáni áramlások megváltozása is lehet.

Ezekon felül vizsgálják még a jégminták berillium-7 (Be-7) és 10-es izotópjának (Be-10) szintjét. A ^{10}Be az atmoszférában keletkezik kozmikus sugárzás hatására, ahol egy-két évig van jelen, majd leülepszik, csapadék által „kimosódik” a Föld felszínére, így a jégsapkák területére is, ahol a hosszú évek során lerakódó hórétegekben halmozódik fel. Mennyisége a légkörben a Földre érkező kozmikus sugárzás intenzitásától függ, amit a Nap aktivitása és a Föld mágneses tere befolyásol. Azon kívül, hogy az előbb említett paramétereket rögzíti, arra használják még, hogy a különböző jégfuratokat összehasonlítsák a berillium tartalmuk alapján, amelyek segítenek a modellkorok kialakításában. Ez úgy lehetséges, hogy a különböző jégmag laminák vizsgálatakor egy adott év eleje berilliumban szegény, majd egyre gazdagodik, majd újra berilliumban szegény lesz.

2.2 Mélytengeri fúrások

A jégmagokból kinyert adatokat és trendeket összehasonlíthatjuk különböző kontinentális illetve sekély- és mélytengeri képződményekkel, ugyanis a mélytengeri üledékek és belőlük kinyert fúrómagok geokémiai összetétele is őrzi az egykori klíma nyomait. A tengerben élő foraminiferák meszes vázukba építik az óceán oxigénizotópos összetételét, ami klímainformációt hordoz. A foraminiferák elpusztulása után az aljzatra lerakódó üledék ezt az információt őrzi tovább. Az egymásra rakódó üledékrétegek vizsgálatából következtetni lehet például az óceán hőmérsékletére a különböző korszakokban. A rétegek vizsgálata során kirajzolható egy mélytengeri klímagörbe is.

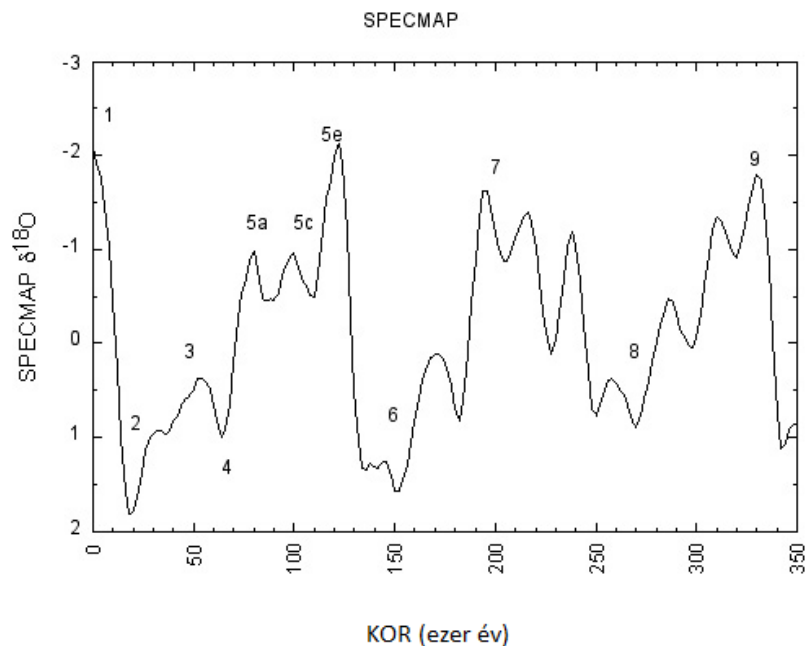


4. ábra: A mélytengeri fúrómagból kirajzolt klímagörbe (Bevis, 2013).

Az 4. ábra a mélytengeri fúrómagból kirajzolt klímagörbét mutatja, ami nem más, mint az oxigénizotópos összetétel változása a kor függvényében, feltüntetve a globális korreláció alapjául szolgáló mélytengeri oxigénizotóp szakaszokat (Marine Isotope Stages; Emiliani, 1955). A páros számok mutatják a hidegebb, pozitívabb oxigén izotóp aránnyal jellemezhető klímát, a páratlan számmal jelölt csúcsok pedig a melegebb, negatívabb $\delta^{18}\text{O}$ értékkel jellemezhető melegebb klímát mutatja.

A SPECMAP (SPECtral MAPing Project) projektet az 1980-as években indították az Egyesült Államokban azért, hogy létrehozzanak egy folyamatos idősort a glaciális illetve interglaciális időszakok váltakozásának ábrázolására, különböző mélytengeri fúrómagokból kinyert adatok felhasználásával (Bassinot, 2009). Ehhez a magas felbontású kronológia

megalkotásához több izotópos vizsgálati eredményt használtak fel, majd az összetett görbét finomították, és így megszületett egy egységes klímagörbe (5. ábra).



5. ábra: A SPECMAP projekt által felrajzolt görbe (Imbrie et al., 1984).

2.3. Faévgűrűk, dendrokronológia

Fontos megemlítenem az őskörnyezet kutatásának egy olyan ágát, amely a faévgűrűk fejlődésével foglalkozik. A dendrokronológia a fák törzsének és gyökereinek növekedési gyűrűivel, azok datálásával foglalkozó tudomány. A fák növekedése során végbemenő fiziológiai változások a gyűrűk vastagságának és formájának változásában nyilvánulnak meg. Az ilyen élettani változásokat a legtöbb esetben a klíma változása okozza, így a dendrokronológia fontos szerepet játszik a paleoklíma kutatásában is. Időben néhány száz éves rekordok nyerhetők ki belőlük, de a különböző fa évgűrű-minták, amelyek azonos helyről származnak, korban egymás elé-mögé helyezhetőek, így akár egy hosszabb, folytonosabb időtartamot is lefedhetnek, amely körülbelül 12 ezer év (Loader et al., 2003). A faévgűrűk vizsgálata előnyt jelent a többi vizsgálható képződményhez képest, mivel a gyűrűk kora évről pontosan megmondható. A faévgűrűkben az oxigén és hidrogén izotópok arányai jó korrelációt mutatnak a különböző klíma paraméterekkel a mérsékelt övben (McCarroll and Loader, 2003). Az oxigén, illetve a hidrogénizotópok, amelyek beépülnek az éves növekedés során a cellulózba, kizárólag a csapadékból származnak, így a fák megőrzik az egykori csapadék izotópos összetételét. Azonban fontos megjegyezni, hogy a törzs, gyökér éves

növekedése során, az izotóp-összetétel a cellulózba való beépülés során frakcionálódhat (Kern 2013), ám ezek a hatások is külső paraméterektől (például a relatív páratartalom) függenek (Waterhouse et al., 2002). Mindezek függvényében elmondható, hogy a faévyűrűk vizsgálatának segítségével komplexebb képet kaphatunk az egykor uralkodó éghajlati tényezőkről.

2.4. Barlangi képződmények, cseppkövek

A barlangi karbonátos képződmények, cseppkövek, amelyek a repedéseken keresztül leszivárgó csapadékból képződnek, jól használhatók a földtörténeti múltban végbement hőmérséklet és csapadékmennyiség megváltozásának megfigyelésére (Fairchild and Baker, 2012). A cseppkő lamináinak képződése különösen hosszú, többé-kevésbé folyamatos időtartamot fedhet le, és a laminák oxigén-, illetve szénizotópos összetétele, a bennük található fluidzárványok, nyomelemek, valamint a stabilizotóp összetételük változása visszatükrözheti a barlang egykori léghőmérsékletét, a levegő páratartalmának, vagy széndioxid tartalmának megváltozását, illetve a csepegővíz és ezáltal a leszivárgó csapadék, összetételének, forrásának a megváltozását. A barlangot befogadó kőzet hőmérséklete normál esetben az éves átlagos felszíni középhőmérsékletet tükrözi, így a belső hőmérséklet megváltozása megmutathatja a felszíni időjárási viszonyok megváltozását. A cseppkövek segítségével tehát rekonstruálható a lokális csapadék izotópos összetételének és a külső levegő éves hőmérsékletének változása, feltéve hogy a kiválás izotópos egyensúlyban történt a barlang vizével, és a barlang zárt, tehát nincs közvetlen kapcsolatban az atmoszférával (Ford and Williams, 1989). A cseppkövek vizsgálatának jelentőségéről, és arról, hogy milyen módon épül beléjük és őrződik meg bennük a klímára vonatkozó információk, a későbbi, „Stabilizotóp-geokémia” fejezetben fogok részletesebben beszélni.

2.5. Édesvízi mészkövek (travertínók és mésztufák)

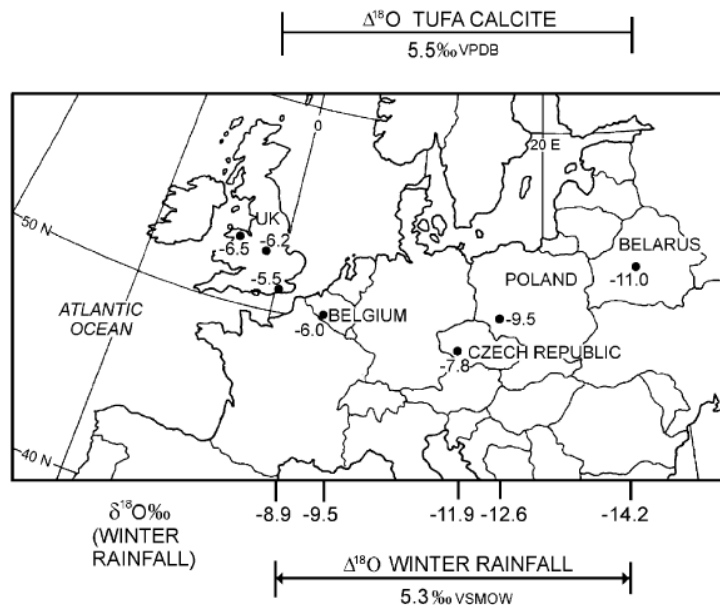
A travertínó illetve tufa üledékek olyan kalcium karbonát kiválások, amelyek organikus vagy inorganikus folyamatok során jönnek létre karsztos vagy meleg vizes forrásoknál, folyóvizeknél, vagy mocsaras ingoványos területeken (Pentecost, 2005). A tufák és a travertínók kémiai összetételükben megegyeznek és karakterisztikájuk is nagyon hasonló, ám

különböznek abban, hogy milyen módon és milyen környezetben alakulnak ki. A travertínók általában melegvizes rendszerek környezetében jönnek létre, pl. termálforrásoknál. Ezzel szemben a tufák, inkább hideg, friss vizes rendszerek, karsztforrások környezetében válnak ki, de létrejöhetnek fluviális vagy tavi környezetben is (Ford and Pedley, 1996).

Az édesvízi mészkövek karbonátra nézve telített vízből válnak ki, a következő folyamat során: a vízből a széndioxid a parciális nyomásának csökkenése miatt (az atmoszférában ez alacsonyabb, mint a víztározóban) kigázosodik, ami pH növekedést okoz a vízben. A pH növekedése következtében a karbonát oldhatósága csökken és így a CaCO_3 kiválik. A kicsapódást elősegítheti, ha valamilyen más okból (pl. morfológiai gátak, vízesések) csökken a széndioxid parciális nyomása (Andrews et al., 2000).

Az édesvízi mészkövek paleoklimatológiai jelentőségével több hazai és külföldi irodalom is foglalkozott. Az édesvízi mészkövek megjelenése vagy hiánya, már önmagában klímainformációt hordoz, hiszen következtethetünk az adott területen a klíma megváltozására, vízhozam csökkenésre vagy növekedésre, ebből kifolyólag a csapadék mennyiség megváltozására (Kele, 2009). Ennél fontosabbak azonban az édesvízi mészköveken végezhető geokémiai vizsgálatok. Az édesvízi mészkövek $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ értékei alkalmasak a múltbeli hőmérsékleti és csapadékviszonyok rekonstruálására (pl. Pazdur et al., 1988; Toker et al., 2015). A $\delta^{13}\text{C}$ érték megváltozása az édesvízi mészkövekben a talaj aktivitás illetve a növények produktivitásának megváltozását mutathatja (pl. Andrews et al., 1994). A $\delta^{18}\text{O}$ érték elsősorban a hőmérséklettel van összefüggésben, így annak megváltozása, a klíma megváltozásával van összefüggésben, még pedig úgy, hogy egy pozitívabb értékek melegebb, nedvesebb, a negatívabb pedig egy hűvösebb szárazabb klímára engednek következtetni (Ford and Pedley, 1996).

A jelenleg is képződő édesvízi mészkövek segíthetnek a paleohőmérséklet számításokhoz használt kalcit-víz oxigénizotóp-frakcionáción alapuló egyenletek kalibrációjában (Kele et al. 2008, 2011). Az édesvízi mészkövek kellően magas felbontásban elvégzett stabilizotópos mérések után, jól mutatják $\delta^{18}\text{O}$ értékeikben az évszaki hőmérséklet ingadozásokat. Andrews et al. (2006) vizsgált édesvízi mészkő mintákat szerte Európából és arra a következtetésre jutott, hogy a mésztufák stabil oxigénizotópos összetételéből kimutatható a kontinentális hatás, ami azt jelenti, hogy a többszöri kihullás és kondenzáció után a lehulló csapadék hogy válik izotóposan egyre nehezebbé a kontinens belseje felé haladva (6. ábra).



6. ábra: Kontinentális effektus kimutatása tufákból (Andrews et al., 2006).

Andrews et al. (2006) másik fontos eredménye, hogy az édesvízi mészkövekből kimutatta a 8200 évvel ezelőtti lehűlés minimumát a Holocénben és az alacsony hőmérséklet mellett a szén izotópos összetételéből egy különösen száraz, arid klímára következtetett Európa területén. Összességében elmondható tehát hogy az édesvízi mészkövek (travertínok és mésztufák) jó nyomjelzői az egykoron uralkodó klímának, és számos információ nyerhető ki belőlük az őskörnyezetre vonatkozóan is.

3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az 2. fejezetben ismertetett különböző természeti képződmények paleoklimatológiai vizsgálata során számos geokémiai módszer használható. Az alábbi fejezetben ismertetem a fontosabb geokémiai módszerek elméleti hátterét, illetve egy-két esettanulmány segítségével mutatom be alkalmazásuk lehetőségét és fontosságát a paleoklíma kutatásban. A 3.1.-es fejezetben ismertetem a legfontosabb kormeghatározási módszereket, majd a 3.2, 3.3, 3.4 és 3.5. fejezetben ismertetem a legfontosabb geokémiai módszereket és azok alkalmazhatóságát és jelentőségét a paleoklíma kutatásban.

3.1. Kormeghatározás

Ahhoz hogy a különböző mintákból kinyert mérési eredményekből pontos klímarekonstrukciót lehessen alkotni, fontos az adott mintát elhelyezni a geológiai időskálán. Ennek érdekében különböző abszolút vagy relatív kormeghatározási módszerek léteznek. A korvizsgálati módszerek általában bizonytalansággal bírnak, amely az egyes módszerek esetében eltérő lehet és függ a minta korától is. A legtöbbet és legszélesebb körben használt kormeghatározási módszerek a különböző radioaktív izotópok bomlásán alapulnak. Egyes elemek (pl. U, Th, K, Ar, C) instabil izotópjai spontán bomlást szenvednek el, amelynek legfontosabb tulajdonsága, hogy időben állandó, független a hőmérséklettől és a nyomástól, illetve független a befogadó vegyület kémiai állapotától is (Ferrera, 1984). Ez tehát azt jelenti, hogy különböző kémiai és fizikai folyamatok nem befolyásolják egy radioaktív izotóp bomlási sebességét. A leányelemek mennyisége arányos az anyaelemek mennyiségével, és az arányossági tényező az adott anyag bomlási sorára jellemző. Így a következőképpen írható fel a radioaktív bomlás egyenlete az idő függvényében (Ferrera, 1984):

$$t = \frac{1}{\lambda} * \ln\left(1 + \frac{F}{P}\right) \quad (1)$$

Az (1) egyenletben a „t” az eltelt időt jelenti, az „F” (leányelem) a bomlási terméket, a „P” (anyaelem) pedig a vizsgált bomló elem koncentrációját jelenti. A λ az anyagra jellemző bomlási konstans. A konstans helyett gyakran a felezési időt elnevezést használják, amely az az időtartam, ami alatt az adott anyag mennyisége a felére bomlik.

1. táblázat: kormeghatározásra használt radioaktív izotópok és bomlási tulajdonságaik.

instabil izotóp	stabil végtermék	a bomlást kísérő sugárzás	felezési idő [év]
$^{238}_{92}\text{U}$	$^{206}_{82}\text{Pb}$	$8\alpha + 6\beta$	4.5×10^9
$^{235}_{92}\text{U}$	$^{207}_{82}\text{Pb}$	$7\alpha + 4\beta$	7.1×10^9
$^{232}_{90}\text{Th}$	$^{208}_{82}\text{Pb}$	$6\alpha + 4\beta$	1.39×10^{10}
$^{87}_{37}\text{Rb}$	$^{87}_{38}\text{Sr}$	β	4.98×10^{10}
$^{40}_{19}\text{K}$	$^{40}_{18}\text{Ar}$	elektron befogás	1.18×10^{10}
$^{14}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	β	5730

A Földön rengeteg különféle radioaktív izotóp van jelen, de nem mindegyik alkalmas a pontos kormeghatározásra. A leggyakrabban használt radioaktív izotópokat az 1. táblázat mutatja. Fontos hogy: 1) a bomlási idő ne legyen túl hosszú vagy túl rövid a mérni kívánt korhoz képest; 2) a bomlás során létrejövő stabil izotópok jól megkülönböztethetők legyenek az anyagban már korábban jelen lévő stabilizotópoktól; 3) illetve hogy a geológiai múlt során ne történjen sem veszteség és ne legyen hozzájárulás, sem a vizsgált radioaktív izotópokhoz, sem a bomlási termékhez (Macera, 2014).

Ennek megfelelően a különböző korvizsgálati módszerekhez legtöbbet használt elemek a szén, az urán és a tórium. Az alábbiakban röviden áttekintem a karbonát minták kormeghatározására használt legfontosabb mérési módszereket.

3.1.1. Uránsoros kormeghatározás

Az uránnak három különböző radioaktív izotópja található meg a természetben: a ^{238}U , a ^{235}U és a ^{234}U . A tóriumnak ezzel szemben egyetlen természetes radioaktív izotópja van, a ^{232}Th . A kormeghatározás során az urán különböző izotópjainak arányát mérik és legtöbbször a ^{238}U illetve annak a bomlási sorában szereplő különböző izotópok, például az $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ arányát határozzák meg (Lauritzen et al., 2003). Ennek a kormeghatározási módszernek az elméleti alapját az adja, hogy az urán jól oldódik a vízben, uranil ion formájában (UO_2^{2-}), amely a különböző vízből keletkező képződmények esetén, például a cseppköveknél, édesvízi mészköveknél beépül a CaCO_3 szerkezetbe. Az édesvizekkel ellentétben, a tengervízben ez az uranil ion nagyon kis koncentrációban fordul elő, ezért a tengeri mészkövek kormeghatározására nem alkalmas a módszer. Ezzel szemben a korallak aragonitváza előszeretettel építi be a tengervíz urántartalmát, így a korallminták kora meghatározható az uránsoros módszer segítségével (Cheng et al., 2000). A tórium ezzel szemben szinte egyáltalán nem oldódik a vízben, tehát a képződményben sem jelenik meg. Miután az urán beépül egy kalcium karbonát szerkezetbe, az bomlásnak indul és ^{230}Th keletkezik. Az anya-, és a leányelemek arányából, a kalcitrács kiépülésének pontos kora adható meg.

Amennyiben a vizsgált anyag valamilyen módon mégis szennyeződik tóriummal, például törmelékes szennyeződésként agyagásványok felületéhez tapadva beépülhet kristályba, akkor az a meghatározott kort hibássá teheti, időben eltolhatja az eredményt (Surányi, 2005).

Ha a vizsgált mintában nagyobb mennyiségű a tórium, mint amennyi alapvetően bomlástermékként jelen lenne, abból tévesen arra következtethetünk, hogy több urán bomlott már el, mint amennyi valójában, így az adott mintára idősebb korokat kaphatunk. A tórium szennyezés korigálására a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ arányát mérik, mivel a ^{232}Th izotóp nem szerepel a ^{238}U izotóp bomlási sorában. Ennek segítségével a szennyeződés mértéke kiszámítható, így a kormeghatározás javítható (Schwarcz, 1980; Zhao et al., 2008). Ennek a kormeghatározási módszernek a mérési határa körülbelül 500-600 ezer év, de az idősebb minták esetében a kapott adatok már kevésbé megbízhatóak.

3.1.2. Radiokarbon kormeghatározás

A szén 14-es izotópja (^{14}C) a felső légkörben alakul ki a Földet érő kozmikus sugárzás hatására. A kozmikus sugárzás nagyszámú neutron hoz létre, aminek hatására a 14-es tömegszámú nitrogén (^{14}N) ^{14}C -é alakul át magreakció során. Az így keletkezett ^{14}C instabil és β -bomlással ^{14}N -re bomlik. A mérés biztossága ± 150 év, illetve bizonytalanságot jelenthet a halott szén beépülés nem ismerete okozhat nagyobb bizonytalanságot.

Mivel a ^{14}C állandó koncentrációban van jelen a levegőben CO_2 formájában, ezért a légköri szén beépítő képződmények (pl. növények, karbonátos kőzetek) folyamatosan követik a szén fajlagos radioaktivitását. Ezt a típusú széntartalmat modernnek nevezzük (Molnár et al, 2004). Azonban ha a beépülési folyamat megszűnik (pl. a növény elpusztul, a kőzetréteg betemetődik), több ^{14}C felvételére nincs lehetőség, ezután az anyagban megindul a ^{14}C koncentrációjának exponenciális csökkenése a felezési időnek megfelelően a radioaktív bomlás miatt. A minta kora (t) az alábbi (2) egyenletből számítható:

$$^{14}\text{C} = ^{14}\text{C}_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2),$$

ahol ^{14}C a jelenlegi fajlagos aktivitás, ezt mérjük, $^{14}\text{C}_0$ a kezdetben beépülő szén fajlagos aktivitása, ez ismert, λ pedig a ^{14}C bomlási állandója, amely a felezési időből a következő (3) módon számítható:

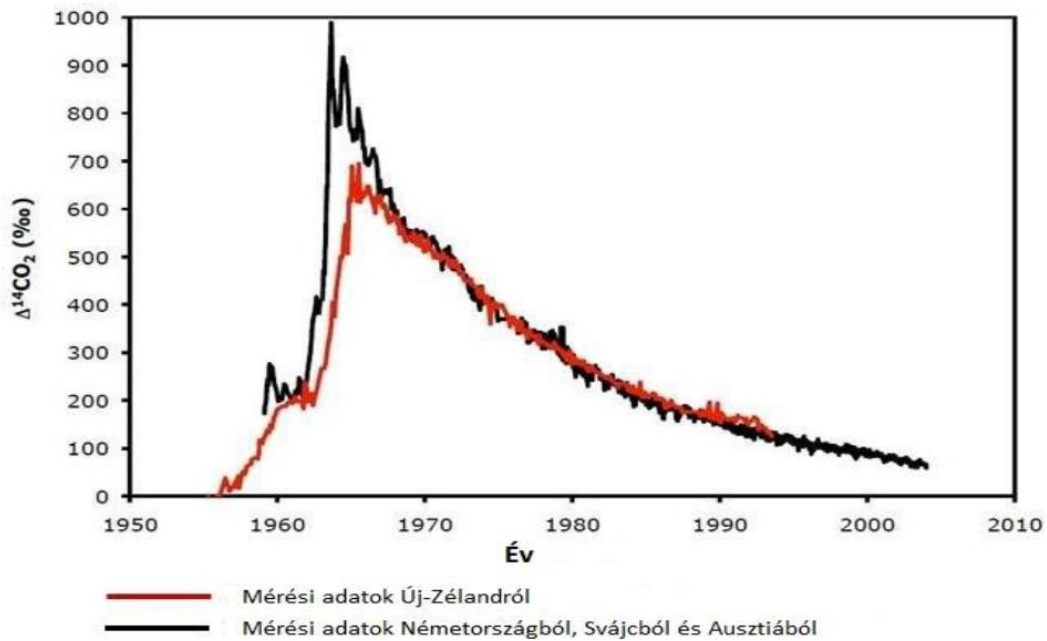
$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (3)$$

$T_{1/2}$ a felezési idő.

A ^{14}C felezési ideje 5730 év, ezért ezt a fajta kormeghatározást csak 40-50 000 évre visszamenőleg lehet alkalmazni, mivel a felezési idő 10-szeresénél régebbi mintában már mérhetetlenül kevés a ^{14}C a végbemenő radioaktív bomlás miatt (Molnár et al., 2004). A minták abszolút radiokarbon aktivitása kicsi, ezért nem abszolút, hanem egy standard értékhez viszonyítva szokás megadni az értékeket (Molnár et al., 2006).

Ha valamilyen karbonátos képződményt használunk paleoklíma rekonstrukcióra, aminek a korát radiokarbon kormeghatározással szeretnénk megállapítani, számolni kell az ún. inaktív szén (dead carbon) beépüléssel. Ez azt jelenti, hogy a víz, amiből adott esetben a cseppkő képződik, a karsztos kőzetekből magába oldhat szenet, ezzel együtt a szén 14-es izotópját is. Ebből kifolyólag a kormérés eredménye nem lesz pontos, és idősebb kort kaphatunk az adott mintára. (Genty et al., 1997, 2001).

Az inaktív szén-tartalom kimutatható radiokarbon mérési eredmények egyedüli vizsgálatával is, ha a minta ^{14}C tartalmában olyan számottevő változtatás mutatható ki, ami valamilyen ismert dátumú eseményhez köthető (7. ábra). Ilyen esemény az ún. "atombomba effektus", amelynek során az 1960-as évek elején a légköri atomfegyver kísérletek hatására gyors felfutással közel 100%-kal növekedett a légköri fajlagos ^{14}C aktivitás. Ha ez a növekedés a mintában kimutatható, akkor a maximum értékből az inaktív szén beépülés értéke már számítható, hiszen az ahhoz tartozó légköri CO_2 -ra vonatkozó érték ismert (Genty et al., 1999). A légköri atombomba csúcs eltűnése a ^{14}C erős csökkenését okozta az atomcsend egyezmények után és a ^{14}C nagy része az óceánokba kimosódott. Kezdetben exponenciálisan, majd a '90-es évektől közel lineárisan csökkenő tendenciát mutatnak az értékei (Molnár et al., 2006).



7. ábra: Az „atombomba” effektus a $\Delta^{14}\text{CO}_2$ értékekben (forrás: www.esrl.noaa.gov).

3.1.3. Egyéb kormeghatározási módszerek

Az U/Th és ^{14}C méréseken kívül más radioaktív izotóp bomlásának kihasználásával is végezhető pontos kormérés. Ilyen például a K/Ar vagy a Rb/Sr módszerek, amelyek bomlási típusát és felezési idejét az 1. táblázat mutatja. A különböző karbonátok datálása esetében létezik három másik megbízható kormeghatározási módszer is, az úgynevezett **ESR** (Electron Spin Resonance), a **TL** (Thermo Luminescence) illetve **OSL** (Optically Stimulated Luminescence) korolás. Ezen három módszer esetében a különböző karbonátok azt a „károsodást” mérik, amelyet valamilyen kozmikus, vagy helyi radioaktív sugárzás okozott. A módszerek azon a feltételezésen alapulnak, hogy amikor a kalcitkristály összeáll, nincs benne gerjesztett elektron, viszont ha valamilyen radioaktívan bomló anyag közelébe kerül, az elektronok gerjesztődhetnek, majd egy energiaszinten csapdázódhatnak, nem képesek visszajutni az alapállapotba. A kormeghatározás során az ilyen csapdázódott elektronok mennyiségét és elterjedését vizsgálják egy adott mintában (Grün et al., 1988; Grün, 2001). A **TL** és az **OSL** vizsgálatok során a vizsgált anyagot újra gerjesztik kis mértékben, amely ennek hatására fényt bocsájt ki (Novothny, 2000). Ezen mérések határa néhány 100 ezer év, bizonytalansága 3-8%.

Különböző negyedidőszaki képződmények esetében, ha radiometrikus kor meghatározására nem is, de a képződés időszakának meghatározására alkalmas lehet a **paleomágneses** módszer. Ennek lényege, hogy a minta megőrizheti a Föld belső eredetű mágneses terének irányát, ami a geológiai múltban ciklikusan változott, illetve változik (Lantos, 2003)

Különböző rétegzett minták esetében a laminaszámlálás is célravezető lehet, aminek segítségével a növekedési időtartam és a növekedési ráta állapítható meg. Cseppkövek, jégmagok, fűrőmagok esetén például az éves laminák is jól elkülöníthetőek. Amennyiben található a laminák között valamilyen korjelző, például vulkáni hamu, annak segítségével a rétegekhez kor rendelhető. A különböző laminákhoz kormérés álltak meghatározott abszolút korok rendelhetőek, ami lehetővé teszi kormodell kialakítását is.

3.2. Stabilizotóp-geokémiai háttér

3.2.1. Stabilizotópok, frakcionáció

Az izotóp egy görög eredetű szó, jelentése „azonos hely”, amely az izosz „egyenlő” és a toposz „hely” jelentésű szavakból áll össze. Felfedezésük a XIX. század végére tehető, és J.J. Thomson nevéhez fűződik. Az izotóp szó jelentése egy adott elem, azonos helyen lévő nuklidjai a periódusos rendszerben. Ezen nuklidok rendszáma ugyanaz, tömegszámuk viszont különbözik egymástól, mivel eltérő a bennük lévő neutronok száma. Azon elemeket, amelyeknek csak egyetlen stabil izotópjuk létezik, tiszta elemeknek nevezzük (Hoefs, 2009).

Két izotópfajtát különböztetünk meg, stabil és instabil, azaz radioaktív izotópokat. A stabilizotópok két csoportra oszthatók, az úgynevezett könnyű elemekre, mint például a hidrogén, oxigén, szén és a kén, illetve a nehéz elemekre, mint az ólom vagy a stroncium. Az instabil izotópok valamilyen radioaktív sugárzás kibocsátása során, egy idő elteltével stabillá alakulnak, nem bomlanak tovább (Hoefs, 2009).

Az izotópok kémiai tulajdonságaikban nem, de fizikai tulajdonságaikban (tömeg, térfogat, mágneses momentum) eltérnek egymástól. Ezt az eltérést nevezzük izotóphatásnak. Az izotóphatás mértéke nagyobb a kisebb rendszámú elemeknél [például a hidrogén két különböző tömegszámú izotópjánál (^1H , ^2H)], mint a nagyobbaknál. Ilyen nagyobb rendszámú elem például az oxigén (^{16}O , ^{18}O) (Üveges, 2008).

Kémiai izotóphatásról beszélünk, amikor azt figyelhetjük meg, hogy ugyanazon molekula erősebb kötést létesít az elem nagyobb tömegű izotópjával. Ebből a jelenségből kifolyólag a természetben a könnyebb és a nehezebb izotópok eloszlása nem állandó, így a tömegkülönbség miatt megoszlás alakul ki közöttük, amit frakcionálódásnak nevezünk. Ilyen megoszlás végbemehet egyensúlyi illetve kinetikus folyamatok során is. Az egyensúlyi frakcionáció során két fázis között izotópcseré játszódik le, amely a két fázis kémiai és fizikai tulajdonságaitól függ, illetve a hőmérséklettől, például ilyen a kondenzáció vagy a kristályosodás. A kinetikus, avagy nem-egyensúlyi frakcionáció egy egyirányú, vagy majdnem teljesen egyirányú folyamat. Ilyen például a párolgás, ahol a könnyebb molekulák gyorsabban távoznak a folyékony halmazállapotból, és egyéb egyirányú folyamatok, mint a diffúzió. Az alábbi 2. táblázat a hidrogén, az oxigén, és a szén különböző izotópjainak természetbeni eloszlását mutatja (Bowen, 1986; Harris, 2005).

2. táblázat: A szén, az oxigén és a hidrogén izotópjai, és azok gyakorisága a természetben.

Izotóp	Relatív atomtömeg	Gyakoriság (atom %)
¹ H	1,0078	99,9844
² H=D	2,0141	0,0156
¹² C	12,0000	98,89
¹³ C	13,0034	1,11
¹⁶ O	15,9949	99,762
¹⁷ O	16,9991	0,038
¹⁸ O	17,9992	0,2

3.2.2. Stabilizotóp-geokémiai összefüggések

Mire a csapadék elér egy adott területet, majd esetlegesen leszivárog, és létrehoz egy cseppkővet, számos folyamaton megy keresztül, így a víz oxigénizotópos összetétele is változik. A csepegővíz általában a barlang felett lehulló csapadékból származik, a csapadék nagy része pedig a tengerekből, illetve óceánokból jut el az adott területre a víz földi körforgása által. A csapadék izotópos összetételének vizsgálatakor a kiindulási pont az óceán víz, és vizek esetében ehhez viszonyítjuk a vízmintában mért izotóparányt. Ezekben az esetekben az ¹⁶O és ¹⁸O, illetve a hidrogén és a deutérium izotópok arányát vizsgáljuk és sztenderdekhez viszonyítjuk, amelynek segítségével meghatározható egy δ érték. Az oxigén esetén ez a következőképpen írható le:

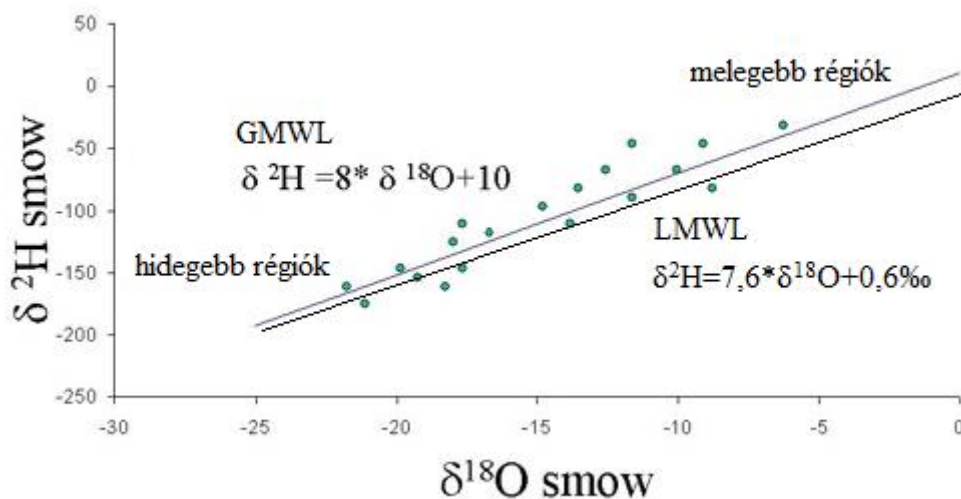
$$\delta^{18}O = \left(\frac{{}^{18}O/{}^{16}O_{minta} - {}^{18}O/{}^{16}O_{sztenderd}}{{}^{18}O/{}^{16}O_{sztenderd}} \right) \times 1000 \quad (4)$$

A képletben használt sztenderd egy nemzetközileg elfogadott viszonyítási alap, a minta pedig a vizsgálandó anyag (Craig, 1957). A szén stabilizotópos vizsgálata során a δ érték kiszámítása ugyanezzel az összefüggéssel végezhető el, ahol a nehezebb izotóp helyére ¹³C, a könnyebb helyére ¹²C kerül. A víz esetében, mind az oxigén, mind a hidrogén tanulmányozásakor, a sztenderd az óceánvíz: V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). A karbonátoknál általában a V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite) értékhez viszonyítunk a szénizotópok esetében,

míg az oxigénizotópos összetétel esetében a V-PDB és V-SMOW sztenderdek egyaránt használatosak (Demény, 2004). A két sztenderd átszámolható egymásba egy egyenlet segítségével történik (Coplen, 1984). A paleohőmérsékleti számítások során az oxigénizotópos értékeket minden esetben a V-SMOW-hez képest kell kifejezni. A V-SMOW és a V-PDB δ értéke így 0,00‰, és definíció szerint az izotóp arányt mindig ‰-ben adjuk meg (az ezerrel való szorzás jelzésére) (Demény, 2004). Minél nagyobb egy minta $\delta^{18}\text{O}$ értéke, annál „nehezebb” vagy más néven ^{18}O -ban dús. A víz $\delta^{18}\text{O}$ értéke a körforgása során folyton változik, ahogy a víz számos fázisátalakuláson megy keresztül. Azt a folyamatot, amely során a víz izotópos összetétele megváltozik a fázisátalakulás során, neveztük frakcionációnak. Mind az egyensúlyi, mind a kinetikus folyamat mértéke kifejezhető egy hőmérsékletfüggő egyenlettel (Lachniet, 2009).

Az oxigén és a hidrogén ugyanazon folyamaton megy keresztül a vízkörforgás során, így jól korrelálnak egymással. A $\delta^{18}\text{O}$ és a δD közötti lineáris korrelációt egy egyenes mutatja meg, az ún. „Global Meteoric Water Line” azaz Globális Csapadékvíz-vonal (Dansgaard, 1964). Ennek egyenlete a következő:

$$\delta^2\text{H} = (8.2 \pm 0.7) \times \delta^{18}\text{O} + (11.27 \pm 0.65) \quad (5)$$

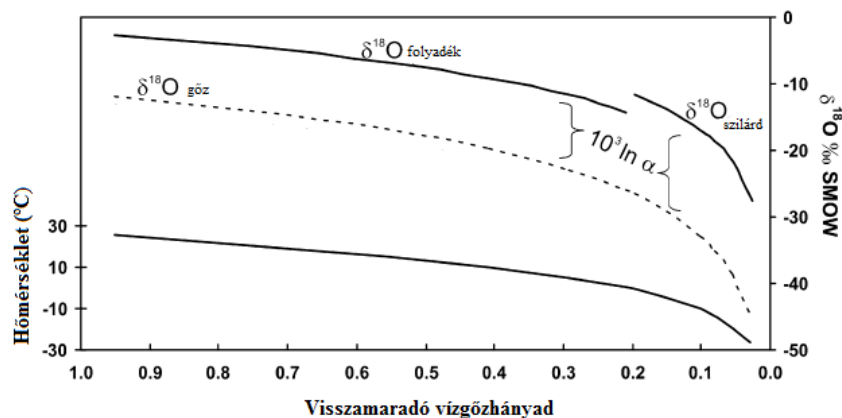


8. ábra: Globális Csapadékvíz-vonal és a Lokális Csapadékvíz-vonal a Kárpát-medencében (Deák 1996).

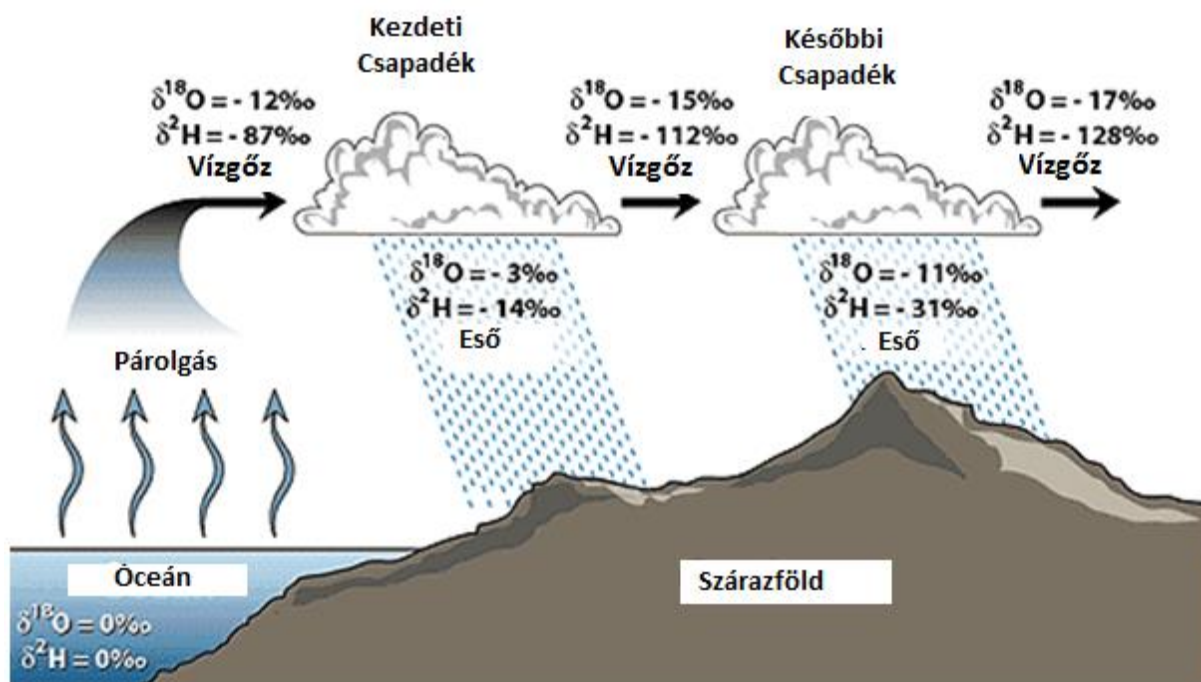
A csapadékvíz-vonal egy adott területre jellemzően is megállapítható és ilyen esetben lokális csapadékvíz-vonalnak (LMWL: Local Meteoric Water Line) nevezzük. Ilyen terület lehet a kisebb víztározók (tavak, folyók) környezete. A Kárpát-medencére Deák (1996) határozott meg

egy lokális csapadékvíz-vonalat, amelynek egyenlete és elhelyezkedése a globális csapadékvíz-vonalhoz képest az 8. ábrán látható. A globális csapadékvíz-vonal a helyi vízvonalak átlagából adódik. Az ettől való eltérésnek több oka is lehet, például az átlagosnál intenzívebb párolgás, vagy magas tengerszint feletti magasság az adott területen (Lachinet, 2008).

Az óceán, mint óriási víztározó alapvetően meghatározza a ^{18}O és ^2H „gazdagságot”. A párolgás során kinetikus (vagy nem-egyensúlyi) frakcionáció megy végbe, a könnyebb izotópot tartalmazó molekulák távoznak korábban, így a vízgőz ^{18}O tartalma alacsonyabb lesz, mint az óceánnak. A párolgást követően a nedvesség az atmoszférában szállítódik, ahol felhő, majd csapadék képződhet belőle. A kondenzáció egy egyensúlyi folyamat, ahol a ^{18}O a kondenzált fázis része lesz, így az eső $\delta^{18}\text{O}$ értéke magasabb lesz a visszamaradó vízgőznél, és a visszamaradó vízgőz enyhén negatívabb lesz. Ahhoz, hogy több nedvesség tudjon kondenzálódni, a légréteg hőmérsékletének is csökkennie kell. Ennek oka lehet valamilyen orografikus akadály, hideg advekció, konvergencia, vagy egy hidegfront. A hőmérséklet csökkenésével a nedves légréteg $\delta^{18}\text{O}$ értéke és a visszamaradó vízgőz mennyisége is párhuzamosan csökkennek. Ahogy a légréteg halad, úgy válik izotóposan egyre könnyebbé (9. ábra). Ezt a folyamatot, amely során a kondenzáció fokozatosan halad előre és ezzel párhuzamosan a visszamaradó csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értéke egyre csökken (9. ábra), nevezzük Rayleigh-frakcionációnak vagy desztillációnak.



9. ábra: A csapadék Rayleigh-desztillációja és a vízgőz, az eső és a hó $\delta^{18}\text{O}$ értékének változása a csökkenő hőmérséklettel (Lachinet, 2008).



10. ábra: a csapadék izotópos összetételének változása a kontinens belseje felé haladva (Zanchetta, 2014).

Az 10. ábra azt mutatja, hogyan változik a csapadék illetve a visszamaradó nedves légréteg izotópos összetétele a kontinens belseje felé haladva. A víz nehéz oxigén és deutérium összetételén megfigyelhető, hogy a változás szorosan összefügg a párolgás és a kondenzáció során végbemenő izotóp-frakcionációval. Ilyenkor a nehezebb víz molekulák ($^2\text{H}^{18}\text{O}$ vagy $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$) elsősorban a szilárd illetve folyékony halmazállapotban maradnak, illetve lépnek át abba (Lachniet, 2008).

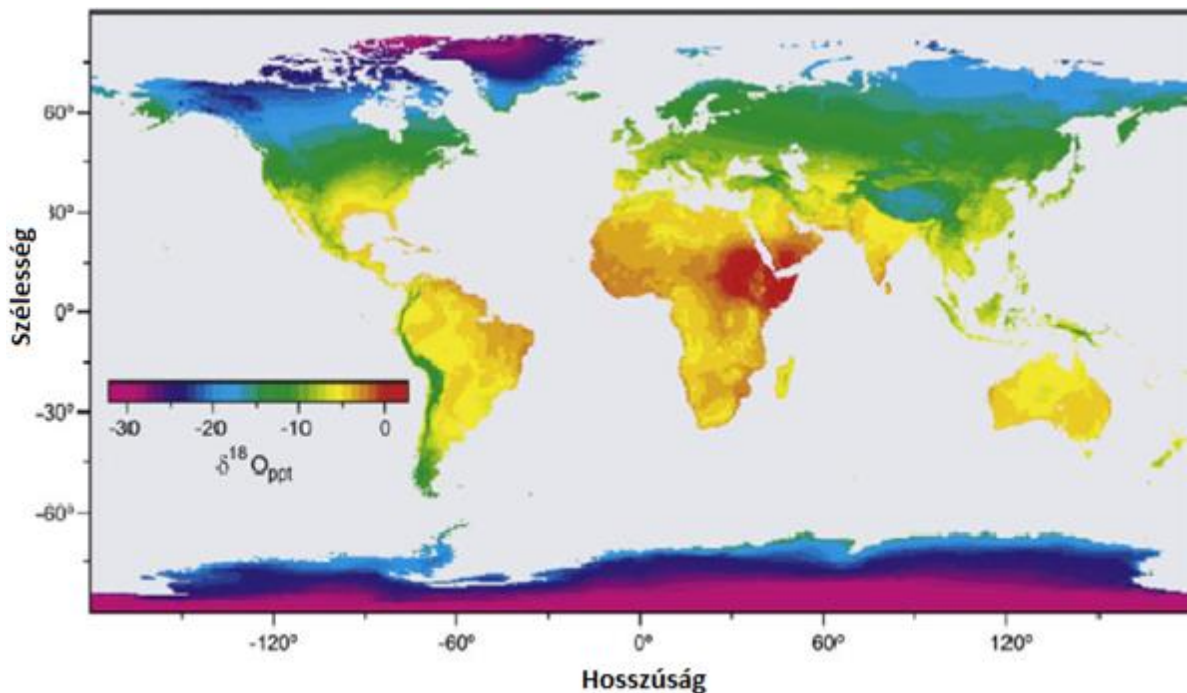
A csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értékét különböző tényezők befolyásolják, úgymint a tengerszint feletti magasság, az egyenlítőtől való távolság vagy a nedvesség forrása. Például a legmagasabb $\delta^{18}\text{O}$ érték a trópusokon mérhető, a legalacsonyabb pedig a magas szélességi körökön, - mint az Antarktisz - vagy magas tengerszint feletti magasságon (Bowen and Willkinson, 2002). Azokat a hatásokat, amelyek a csapadék izotópos összetételét befolyásolják, izotópeffektusoknak nevezzük. Ezek különböző kombinációinak eredménye a csapadék egy adott területre jellemző $\delta^{18}\text{O}$ értéke. Ilyen hatások a hőmérsékleti hatás, magassági hatás, kontinentális hatás, szélességi hatás (Lachniet, 2008).

A hőmérsékleti hatás azt mutatja meg, hogy a csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értéke és az adott területen mérhető hőmérséklet között lineáris összefüggés van (Dansgard, 1964). Ebből adódik, hogy a csapadék izotópos összetétele évszakonként változik, télen alacsonyabb, nyáron magasabb érték mérhető. Ennél jóval nagyobb léptékben, ugyan ez elmondható a glaciálisokra, amikor alacsonyabb, és az interglaciálisokra, amikor magasabb delta érték figyelhető meg.

A magassági hatás a $\delta^{18}\text{O}$ érték csökkenését jelenti a tengerszint feletti magasság növekedésével. Ez a változás általában $(-2)\text{‰} - (-3)\text{‰} / \text{km}$. Tehát ahogy egy hegységben felfelé haladunk izotóposan egyre könnyebbé válik a csapadék.

A kontinentális hatás azt jelenti, hogy a tengerektől, óceánoktól távolodva a csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értéke egyre csökken. A csökkenés mértéke $2,4\text{‰}/\text{km}$ (Bowen, 1986). Ennek a jelenségnek az oka az, hogy az óceánból kiinduló nedves légtömeg minden kondenzáció és csapadék képződés során izotóposan enyhén negatívabbá válik. Ezen effektus érdekessége, hogy kimutatták édesvízi mészkövekből is Európa területén (Andrews, 2006).

A szélességi hatás azt jelenti, hogy a csapadék izotópos összetétele függ az egyenlítőtől vett távolságtól. A 11. ábra azt mutatja, hogyan változik a csapadék izotópos összetétele a kontinenseken, a földrajzi szélesség függvényében. A $\delta^{18}\text{O}$ érték csökken az alacsony földrajzi szélességtől a magasabb irányába (Clark and Fritz, 1997).



11. ábra: A csapadék izotópos összetételének változása, a földrajzi szélesség illetve tengerszint feletti magasság szerint (Bowen and Willkinson, 2002).

A barlangi karbonátok (cseppkövek, mésztufa gátak) jelentős klimatológiai célú kutatási lehetőséget hordoznak magukban, aminek felismerése révén az utóbbi néhány évtizedben a klímakutatások középpontjába kerültek (Hendy, 1971; Bar-Matthews et al., 2000; Fairchild et al., 2006). A barlangi csepegővízből kiváló karbonátos képződmények ugyanis őrzik az évek során a víz által hordozott információkat. Ez úgy lehetséges, hogy a barlang egy állandó klímájú környezet, a páratartalom állandóan 90-95%-os, így a víz a barlangban nem, vagy csak elhanyagolható mértékben frakcionálódik. Ebből a csepegővízből különböző képződmények, sztalagmitok (12. ábra), sztalaktitok képződnek a barlangban. Fontos tehát tudnunk, hogy mindezen információk, amelyek a klímáról tanúskodnak, hogyan ültetődnek át egy barlangi képződménybe.



12. ábra: Egy kisméretű cseppkő csiszolt, felpolírozott metszete.

A barlangi képződmények előnyei a klímakutatásban:

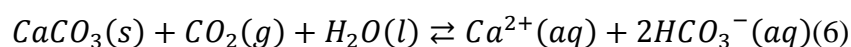
- a barlangok a Földön sok felé megtalálhatóak, így a bennük képződött cseppkövek könnyedén összehasonlíthatók
- a környezet, amelyben képződnek lepusztulástól mentes, a már kivált rétegek nem keverednek egymással
- időben többnyire folyamatosan, egy állandó környezetben képződnek
- abszolút koruk meghatározható, U/Th, U/Pb illetve ^{14}C vizsgálattal, laminaszámlálással illetve egyéb kormeghatározási módszerekkel
- az adott mintán számos dolgot tudunk vizsgálni, többek között stabil illetve instabil izotópokat, nyomelemeket, fluidzárványokat, laminavastagságot, amelyek információt nyújthatnak a felszíni környezet változásáról (hőmérséklet, csapadék, növényzet, stb.).

A cseppkövek kiválása végeredményben az adott területen lehulló csapadék, illetve a talaj CO₂ tartalmának találkozása által jön létre. A felszínre hulló csapadék lényegében az óceánból származik, ami azt jelenti, hogy a légköri transzportfolyamatok során jut el a barlangi környezetbe (Fairchild et al. 2005). Amikor egy adott izotóp-összetételű csapadék lehull a talajra, a víz egy része elpárologhat vagy elfolyhat a felszínen, egy része pedig a pórusokon keresztül beszivároghat, majd a növények által felhasználásra kerülhet (transpiráció), egy része pedig, tovább szivároghat. Ezen folyamatok közül a párolgás (a növényi transpiráció nem okoz frakcionációt az oxigén izotópoknál) az, amely változtathatja a csapadék izotópos összetételén, mert a párolgás következtében, a talajvíz $\delta^{18}\text{O}$ értéke növekedhet. Ezt ellensúlyozza a tény, hogy a heves viharok során hulló csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értéke alacsonyabb, és ezen csapadékok dominánsak a visszatöltődésben (Dansgaard, 1964). A beszivárgás során a víz $\delta^{18}\text{O}$ értékének változása a párolgás hiánya miatt minimalizálódik.

A szénizotópok esetében frakcionációt a növények okoznak. A növények ugyanis szeretnek minél kisebb energia befektetésével tápanyaghoz jutni, ami azt okozza, hogy nagyobb arányban építik be a kisebb kötési energiával rendelkező ¹²C izotópokat a szervezetükbe, ezzel negatív irányba tolva a talajvíz $\delta^{13}\text{C}$ értékét. Két nagy csoportjukat különböztetjük meg, az alapján milyen ciklus során kötik meg a széndioxidot. Vannak a C₃ és a C₄ típusú növények, amelyek eloszlása a múltban kizárólag klímfüggő volt. Tehát az epikarsztba tovább szivárgó víz $\delta^{13}\text{C}$ értéke, ami később tovább őrződik a cseppkőben, információt ad a múltbéli környezet körülményeiről, növényzetéről, és annak biológiai aktivitásáról. A növekvő biogén hatás negatív irányba tolja el a cseppkő $\delta^{13}\text{C}$ értékét (Deines et al., 1974). Ugyan ezt a folyamatot erősíti az is, hogy ha a klíma csapadékosabbá válik egy adott területen, a növényzet és a talajban élő szervezetek aktivitása is megnő (McDermott, 2004).

Az talajba beszivárgó csapadék az „útvonala” során, egy idő után eltávolodik a talajrétegtől, nem old magába több széndioxidot. A víz eleve kissé savas, a légkör széndioxid tartalmának köszönhetően, de később a talajban még savasabbá válik (CO₂ parciális nyomása 0,1-3,5%). Miután végighaladt majd elhagyta a víz a talajt, eléri az epikarsztot, ahol elkezdődik a karsztot, ahol repedéseket, üregeket illetve járatokat is létrehozva halad tovább. Alapvetően a litoklázisokon, hasadékokon, repedéseken keresztül folyva éri el a már meglévő barlangot, miután kellő mennyiségű karbonátot magába oldott. Mivel a beoldott CaCO₃ tengeri üledékből képződött, a beoldott kalcit $\delta^{13}\text{C}$ értékei 0 ‰ körül szóródnak. A víz az epikarsztban töltött ideje alatt változásokon mehet keresztül, keveredhet, esetlegesen párologhat és ezek a hatások befolyással lehetnek a $\delta^{18}\text{O}$ értékére. Emiatt fontos, hogy amikor egy cseppkövet vizsgálunk, nem egy-egy ponton mért izotópos összetétellel számolunk, és vonunk le belőle

következtetéseket, hanem egy teljes adatsort kell vizsgálnunk. Tehát az oxigénizotóp értékeket mindig komplexen, az összes geokémiai paraméter ismeretében szabad értékelni (Siklósy et al., 2009). Például a beszivárgási idő fontos paraméter, illetve meghatározója az epikarsztból kilépő víz oxigénizotópos összetételének. Megértése fontos ahhoz, hogy értelmezni tudjuk egy adott cseppkő idősorát. Egy rendszer rövidebb tartózkodási idővel jobban alkalmazható a gyorsan végbemenő, magas „frekvenciájú” klíma események rekonstrukciójára (McDonald et al., 2007), míg a lassú lefolyású rendszerek, ahol az átkeveredés is jelentős, alkalmasabbak a hosszú távú klímaváltozás rekonstruálására (Lachniet et al., 2009). A lefolyási időt sok minden befolyásolja, ilyen például a mészkő réteg vastagsága az adott barlang felett, valamint, hogy repedéseken keresztül folyik-e lefelé a víz, vagy diffúz szivárgás történik. Miután a víz átszivárgott a barlang feletti kőzetrétegen, eléri a barlangot és inentől csepegő víznek nevezhetjük. Amikor eléri a csepegő víz a barlanglégterét, a benne oldott széndioxid parciális nyomása jelentősen lecsökken (0,06-06%), és ekkor a CO₂ gáz elillan a vízből, mindaddig, amíg egyensúlyba nem kerül a barlangi levegővel. A csepegő víz δ¹⁸O értéke is változhat a barlangon belül, és növekedhet a párolgás által. Ez általában azokban a barlangokban jellemző ahol közvetlen kapcsolat áll fent a felszínnel, vagy erős a ventiláció. A legtöbb barlangban, amely nem közvetlenül nyitott a felszín felé, a levegő relatív páratartalma közel 100% (Poulson and White, 1969.) Ha nincs párolgás, a δ¹⁸O értéke nem változik, nem teszi tévessé az később mért eredményeket. Miután a vízből a széndioxid gáz távozott, a víz túltelítetté válik a bikarbonátra nézve, és kalcium karbonát csapódik ki, különböző barlangi formákat, cseppköveket hozva létre. A szilárd fázissá alakulás egy pH függő, visszafordítható kémiai reakció, amelynek lényege, hogy a széndioxid elillanásával, kalciumból és hidrogén karbonátból kicsapódik a mészkő. A kémiai reakciót az alábbi egyenlet írja le:



Ha a széndioxid gáz távozása kellően lassan zajlik, egy állandó hőmérséklettel és magas páratartalommal rendelkező környezetben, a képződő kalcit egyensúlyban válik ki a barlangba belépő vízzel, és ez a folyamat függ a barlangi hőmérséklettől (Hendy, 1971). A hőmérsékletfüggő, a víz és a kicsapódó karbonát között végbemenő, egyensúlyi kalcit-víz oxigénizotóp frakcionáció során az erősebb kémiai kötésre képes ¹⁸O izotópok a CaCO₃ –ba kötődnek meg. Ezt az izotópcserét a következő egyenlet írja le:

$$1000 \ln \alpha_{(kalcit-víz)} = 18,03(10^3 T^{-1}) - 32,42 \quad (7)$$

Az $1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})}$ a végbemenő oxigénizotóp-frakcionáció a kalcit és a víz között, és T a karbonát kiválási hőmérséklete Kelvinben megadva (Kim and O’Neil, 1997). Ez az összefüggés nagyon fontos, mivel segítségével információt kapunk a cseppkő képződésekor uralkodó vízhőmérsékletre. Ez az úgynevezett paleotermometria, amely segítségével „ősi” hőmérsékletet lehet meghatározni. Szenved viszont egy elég jelentős gyengeségtől ez az elmélet.

3. táblázat: Kalibrációs egyenletek a kiválási hőmérséklet meghatározáshoz.

	Egyenletek	Sztenderdek	
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{kalcit}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{víz}}$
Kim and O’Neil (1997)	$1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})}=18.03*(10^3\text{T}^{-1})-32,42$	PDB	SMOW
Coplen (2007)	$1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})}=17,4*(10^3\text{T}^{-1})-28,6$	PDB	SMOW
Tremaine et al. (2011)	$1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})}=16,1*(10^3\text{T}^{-1})-24,6$	PDB	SMOW
Demény et al. (2010)	$1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})} = 17599/\text{T} - 29.64$ $1000\ln\alpha_{(\text{kalcit-víz})} = 17500/\text{T} - 29.89$	PDB	SMOW

Ahhoz, hogy hőmérsékletet tudjunk meghatározni a 3. táblázatban feltüntetett egyenletek segítségével, ismernünk kell két paramétert. Az egyik a kivált karbonát oxigénizotópos összetétele, amely mérhető tömegspektrométerek segítségével. Viszont ismernünk kell még a csepegő víz stabil oxigénizotópos összetételét is, amelyből a képződmény létrejött. Ezen „ősi” víz stabilizotópos összetételének meghatározására azonban sajnos csak ritkán van lehetőség. Számos megközelítés született már a fenti probléma megoldására. Az egyik ilyen a folyadékzárványok vizsgálata, amiről egy későbbi fejezetben ejtek szót. A másik fő probléma a fenti egyenletek használatával, hogy feltételezik azt, hogy a kiválás stabilizotópos egyensúlyban történt, ami az esetek többségében nem igaz.

A stabilizotóp-geokémiai mérések során rendszerint a különböző képződmények oxigén-, illetve szénizotóp-arányait vizsgáljuk és mérjük, és ezt az arányt egy delta érték

segítségével adjuk meg. Van azonban egy módszer, amely nem csak a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ illetve $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotóp arányokat vizsgálja, hanem azt is, hogy ezek egy kalcitrácsban milyen eloszlással helyezkednek el. Ezek az úgynevezett „clumped” (csatolt) izotópok, azaz a ritka szén és oxigén izotópok összekapcsolódott változatai a karbonát ásványokban. A következő fejezetben bemutatom a módszer elméletét és felhasználási lehetőségeit a paleohőmérséklet meghatározásban.

3.3. „Clumped” izotópok

A „clumped isotope”-ok, azaz a „csatolt izotópok” segítségével történő paleohőmérséklet meghatározásról egyáltalán nem található magyar nyelvű irodalom, így a dolgozatom során „clumped isotope”-okként említem őket. A karbonát „clumped isotope” termometria egy olyan, viszonylag új, múltbeli hőmérséklet meghatározására alkalmas módszer, amelynek alapjául az szolgál, hogy egy karbonátos minta kristályrácsában a nehéz oxigén illetve a nehezebb szén által létrehozott kötések többlete ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$) mérhető egy elméleti random eloszláshoz képest (Ghosh et al., 2006; Eiler, 2007), és a többlet mértéke a hőmérséklettől függ. A hőmérséklet csökkenése elősegíti, hogy a nehezebb izotópok kötésbe lépjenek egymással. A hagyományos kalcit-víz oxigénizotóp-frakcionáción alapuló termometriával (pl. Kim and O’Neil, 1997) szemben, a „clumped isotope” módszer segítségével meghatározható a hőmérséklet, amely során a karbonát létrejött, és ehhez nincs szükség a folyadék oxigénizotópos összetételére. Ez egy óriási lehetőség a paleoklíma-kutatás számára, mivel elegendő a karbonát, azaz egyetlen homogén fázis izotópos összetételét vizsgálnunk, amelyből meghatározható a kiválási hőmérséklet és további halmazállapotok vizsgálatára (folyadék, gáz) továbbá nincsen szükség. A „clumped isotope” módszer (Ghosh et al., 2006) és a kalcit-víz oxigénizotóp-frakcionáció hőmérsékletfüggésének (pl. Kim and O’Neil, 1997) együttes használatával rekonstruálhatóvá válik az „ősi víz” stabil oxigénizotópos összetétele is, amely szintén számunkra fontos klímainformációkat hordozhat.

A nehéz szén és oxigén összezatolódása ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ ioncsoport) egy kristályban, nagyon nehezen mérhető. A természetben a nehéz izotópokat tartalmazó széndioxid mennyisége megfelelő precizitással mérhető (Eiler and Schauble, 2004; Affek and Schauble, 2005). Ez a tény biztosította a mérési precizitás probléma megoldását, és rávilágított, hogy elegendő mérni a széndioxidot, amely egy savas feltárás során felszabadul. Ez úgy történik, hogy egy kisebb mennyiségű karbonátos mintára (5-10 mg, de módszertől függ) foszforsavat öntenek, így széndioxid szabadul fel, majd ennek mérése már lehetséges egy megfelelő

érzékeny és stabil tömegspektrométer segítségével. A módszer gyakorlati alapja, hogy a savas feltárás során keletkezett széndioxid megőrzi azt az információt, ami eredetileg a karbonátban volt. A nehéz izotópokat tartalmazó általunk keresett ionsoport feldúsulását, ami a 47-es tömegszámú (13-as szén plusz a 18-as oxigén és a 16-os oxigén) CO₂ mennyiségének eltérését jelenti, egy elméleti random eloszláshoz képest, a Δ_{47} értékkel szokás megadni, definíció szerint ezrelékben. A Δ_{47} érték az alábbi képlettel (8) határozható meg:

$$\Delta_{47} = \left[\frac{R^{47}}{2R^{13} \cdot R^{18} + 2R^{17} \cdot R^{18} + (R^{17})^2} - \frac{R^{46}}{2R^{18} + 2R^{13} \cdot R^{17} + (R^{17})^2} - \frac{R^{45}}{R^{13} + 2R^{17}} + 1 \right] \times 1000 \quad (8)$$

ahol az $R^{(i)}$ a különböző mért izotóparányokat jelenti a 45, 46, 47-es tömegszámú CO₂-hoz és a 44-es tömegszámú CO₂-hoz képest (Eiler and Schauble, 2004). Röviden tehát ez a Δ_{47} érték a mért 47/44 és egy random sztochasztikus eloszlás 47/44 arányának a különbsége. Ezen analógia segítségével (Δ_{47} a széndioxid esetében) definiálható az a delta érték, $\Delta^{13}C^{18}O^{16}O_2$, amely a karbonát ion feldúsulását, eltérését jelenti egy random sztochasztikus eloszlástól. Ezt az értéket szintén ezrelékben szokás megadni (Ghosh et al., 2006).

A karbonátok savas feltárása során felszabaduló széndioxidban a $^{13}C^{18}O^{16}O$ izotópváltozat gyakorisága arányos a $^{13}C^{18}O^{16}O_2^{2-}$ ionsoport karbonát ásványban levő gyakoriságával (Ghosh et al., 2006). Tehát egy tömegspektrométer és a foszforsavas feltárás módszerének segítségével olyan mérések végezhetőek el a karbonátokon, amelyből megállapítható a képződési hőmérsékletük. Laboratóriumi körülmények között ellenőrizték, hogy okozhat-e dúsulást a kapott széndioxidban a savas feltárás, illetve hogy mennyire függ ez a dúsulás a hőmérséklettől (Ghosh et al., 2006). Ennek kiderítése érdekében a savas feltárást különböző hőmérsékleten végezték el. Az eredmények a következőket mutatták:

- a keletkező széndioxid $\delta^{18}O$ értéke csökken, a reakció hőmérsékletének növekedésével, átlagosan $-0,028\text{‰}/^{\circ}C$ mértékben (Swart et al., 1991)
- az előállított széndioxid $\delta^{13}C$ értéke megegyezett, minden hőmérsékleten, amelyen a kísérletet elvégezték
- a felszabaduló széndioxid Δ_{47} értéke a növekedő reakciós hőmérséklettel csökken, a csökkenés mértéke $-0,0016\text{‰}/^{\circ}C$ (Ghosh et al., 2006).

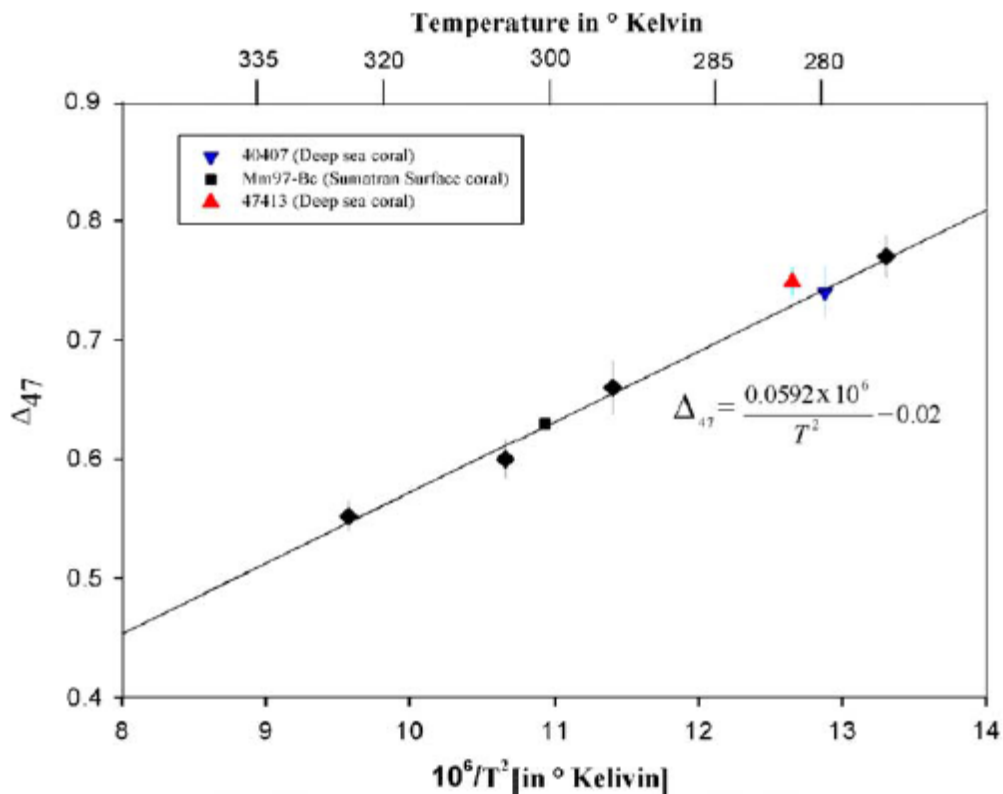
Végül arra a következtetésre jutottak a kísérleti eredményekből, hogy a karbonát minta savas feltárása során keletkező széndioxid Δ_{47} értéke és a karbonát ásvány $\Delta^{13}C^{18}O^{16}O_2$ értéke között

egyszerű arányosság áll fent (Gosh et al., 2006). Ez az arányosság függ a nehéz ion koncentrációtól, illetve csak nagyon kis mértékben függ a hőmérséklettől (-0,001,6‰/°C). Annak érdekében, hogy kiderüljön, végbemegy-e valamilyen frakcionáció a széndioxid felszabadulása során, egy túlhevítéses módszert alkalmaztak. Ennek lényege, hogy az adott mintából úgy érhető el egy random sztochasztikus eloszlás, ha a karbonát ásványt 1000 °C-ra hevítik, majd a minta újrakristályosodik. Ezután a mintát foszforsavas feltárásnak vetik alá. A vizsgálat célja, hogy a $\Delta^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$ és a Δ_{47} érték között ne legyen különbség, tehát ugyanannyi legyen a „clumped isotope”-ok aránya a kalcitrácsban, mint a keletkező széndioxidban. Elvart eredmény lenne többek között az is, hogy a Δ_{47} érték 0‰ legyen, hiszen a hevítés során kapott random eloszlást egy elméleti random eloszláshoz viszonyítjuk definíció szerint. Amennyiben más eredmény születik, az azt jelzi, hogy végbemegy valamilyen frakcionáció a savas feltárás során. Miután 25°C-on elvégezték a túlhevített majd lehűlő karbonát mintán a megfelelő folyamatot, megállapították, hogy szinte minden minta esetében volt némi eltérés, amelynek mértéke még a legkedvezőbb esetben is 0,14‰ volt (Ghosh et al., 2006). Ez az eltérés nem nagy, így relatíve könnyen kontrollálható. Összességében elmondható, hogy a savas feltárás dúsulást okoz a keletkező széndioxidban, de egyszerűen kontrollálható, így a széndioxid Δ_{47} értékével történő számolás és az annak segítségével történő növekedési hőmérséklet meghatározása helytálló (Ghosh et al., 2006).

Ghosh et al. (2006) vizsgálta a karbonát növekedési hőmérsékletének és a mintából kinyert széndioxid Δ_{47} értéke közötti összefüggést. Amennyiben ez az összefüggés egy egyenlet formájában leírható, meghatározható a minta növekedési hőmérséklete. Laboratóriumi körülmények között vizes oldatból szintetikus kalcitot növesztettek több különböző hőmérsékleten 1°C és 50°C között, majd megmérték a kalcitmintákból savas feltárás után felszabaduló széndioxid Δ_{47} értékét. Az eredmények azt mutatták, hogy a növekedési hőmérséklet és a Δ_{47} értékek erősen korrelálnak egymással (13. ábra), és a két érték közötti összefüggés a következő (9) egyenlettel írható le:

$$\Delta_{47} = 0,00592 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 0,02 \quad (9)$$

ahol a T a karbonát növekedési hőmérsékletét jelöli (Kelvinben), a Δ_{47} pedig az adott mintából kinyert széndioxidban a nehéz izotópok között létrejött kötések dúsulását egy elméleti random eloszláshoz képest (Ghosh et al., 2006).



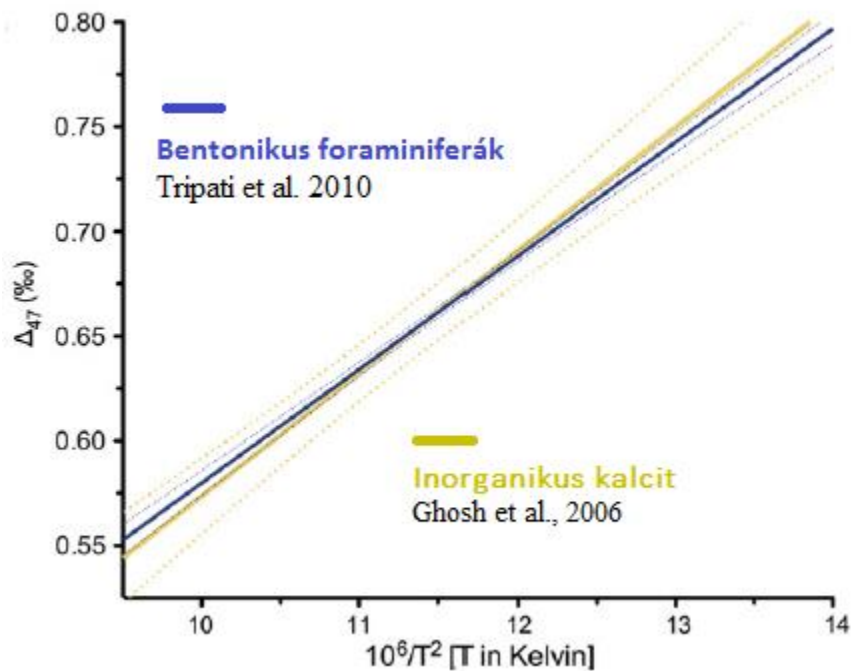
13. ábra: Ghosh et al. (2006) empirikus kalibrációja a 275-335 K hőmérsékleti tartományban.

Fontos megjegyezni, hogy a fenti laboratóriumi kísérletek során, a méréseket 1°C és 50°C között kicsapódó karbonát mintákon végezték, így az egyenlet csak ezen intervallumon belül alkalmazható. Későbbi kalibrációk (pl. Guo et al., 2009; Dennis & Schrag, 2010; Kluge et al. 2015; Kele et al., 2015) során azonban bebizonyosodott, hogy az egyenlet ennél nagyobb hőmérsékleten kiváló karbonátok esetében is alkalmazható, bár az egyes kalibrációk közti különbségek eredményezhetnek kisebb eltéréseket a számolt hőmérsékletekben.

Az egyenlet helytállóságát úgy bizonyították, hogy nem csak laboratóriumi körülmények között előállított szintetikus karbonátokat vetettek alá a méréseknek, hanem a természetben létrejött, nagyjából ismert képződési hőmérséklettel rendelkező biogén karbonátokat is. Az 13. ábrán látható fekete négyzet és piros illetve kék háromszögek három, a természetben előforduló ismert képződési hőmérséklettel rendelkező karbonátot ábrázolnak. A kék illetve a piros háromszög egy mélytengeri illetve sekélytengeri korall minták, a fekete

négyszög pedig egy szumátrai felszíni korallzátonyból vett minta. Az 13. ábráról leolvasható és megállapítható, hogy a természetes karbonátok illeszkednek a laboratóriumi eredményekből kirajzolt görbéhez (Ghosh et al., 2006).

Nem szabad megfeledkezni azonban a mélytengeri és egyéb üledékes kőzetek esetében az úgynevezett vitalis effektusokról sem. Ez azt jelenti, hogy a különböző karbonátok $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^{13}\text{C}$ értékeit nagyban befolyásolja a biogén aktivitás. A „clumped isotope”-ok esetében elmondható, hogy a biogén aktivitás nem befolyásolja nagymértékben a karbonátból kinyert széndioxid Δ_{47} értékét (Ghosh et al., 2006; Thiagarajan et al., 2001). Ez a megállapítás konzisztens azzal a modellel, hogy a karbonát ülepedése izotópos egyensúlyban következik be (Böhm et al., 2000; Adkins et al., 2003). Fontos megjegyezni, hogy bár a biogén aktivitás kevésbé befolyásolja a „clumped isotope”-ok dúsulását, ám még is a legerősebb biogén aktivitást, amelyre az adott minta δ értékeiből következtethetünk, annál a mélytengeri fúrásból származó mintánál állapították meg, amely a legmesszebb esik a szintetikus kalcit kalibrációs görbétől. Így elképzelhető, hogy a biogén aktivitás kis mértékben képes a minta Δ_{47} értékét enyhén pozitív irányba tolni (Ghosh et al., 2006). Ghosh et al., (2006) által meghatározott egyenlet óta azonban születtek egyéb hasonló egyenletek is, más más karbonát- és fosszília típusok felhasználásával (Tripathi et al. 2010; Fernandez et al. 2014). Kele et al. (2015) édesvízi mészkövek felhasználásával készített kalibrációt a 6-95 °C hőmérsékleti tartományban. A 14. ábra különböző kalibrációs görbéket ábrázol.



14. ábra: Két különböző kalibráció organikus és inorganikus kalcitokra (Triparti et al., 2010).

Affek et al. (2008) az izraeli Soreq-barlangból gyűjtött mintákat és végzett méréseket a „clumped-isotope” termometria barlangi képződményeken való alkalmazhatóságának vizsgálata céljából. A tanulmány a Δ_{47} értékek glaciális és interglaciális időszakok közötti változását vizsgálta barlangi karbonátos kiválások segítségével. Az eredmények azt mutatták, hogy az utolsó glaciális maximum időszakában (körülbelül 18 ezer évvel ezelőtt) a maximum hőmérséklet a barlangon belül 6-7 °C-kal alacsonyabb volt, mint a jelenkori. Egy kicsivel korábbi mintán, kb. 56 ezer évvel ezelőtt a hőmérséklet maximális értéke csupán 3 °C volt alacsonyabb. A korai holocénből származó minták képződési hőmérséklete, a mai hőmérsékletnél enyhén alacsonyabbnak, a késő holocénből származóké pedig enyhén magasabbnak mutatkoztak. A barlangi hőmérséklet eredmények, közel esnek a Kelet-mediterrán tengerfelszíni hőmérséklet számítások eredményeihez (Emeis et al., 2003), amiből arra következtethetünk, hogy a területen a kontinentális változások hasonlóak a tenger közeli körülményekhez és azok változásaihoz.

A tanulmány során a barlangi csepegővíz izotópos összetételét is rekonstruálták. Megállapították, hogy a csepegővíz mai izotópos összetételéhez képest a holocénben csepegett víz ^{18}O -ban szegényebb volt. A $\delta^{18}\text{O}$ értéke 0,6-1‰-kel volt negatívabb. Ezzel szemben az utolsó glaciális maximum idején, a $\delta^{18}\text{O}$ érték körülbelül 1,1‰ volt pozitívabb a mai értékeknél.

Az egykori vízre vonatkozó oxigénizotópos vizsgálatok eredményeit összevetették a korábban vizsgált fluidzárványok δD értékeivel (McGarry et al., 2004) és a lokális csapadékvíz-vonal segítségével a felszíni páratartalmat határozták meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a késő holocénben a páratartalom nagyjából megegyezett a maival, míg a korai holocén illetve a glaciális maximum idején szignifikánsan magasabb volt a felszíni levegő páratartalma.

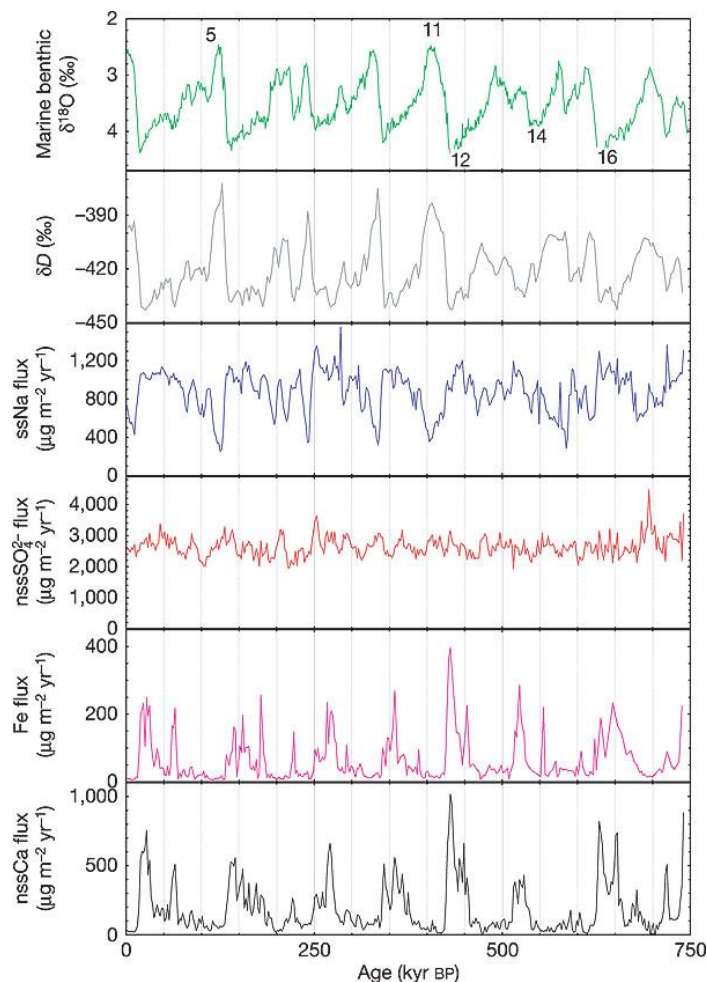
A tanulmány vizsálatai során azt tapasztalták, hogy a „clumped isotope”-ok segítségével számolt hőmérsékletek 8 °C-os eltérést mutatnak. Erre úgy jöttek rá, hogy párhuzamosan mérték a barlang hőmérsékletét, és határoztak meg képződési hőmérsékletet recens kiválásból. Mindebből arra következtettek, hogy a barlangon belül „clumped isotope”-okkal számolt hőmérsékleteket 8 °C-kal korrigálni kell. Az így korrigált értékek megegyeztek a korábban ugyan ebben a barlangban végzett fluidzárványos vizsgálatok eredményeivel. Ez az esettanulmány bemutatta, hogy a „clumped isotope” termometria barlangi karbonátos képződményeken is sikerrel alkalmazható. A jövőben tervezem ezen módszer alkalmazásával saját kutatást is végezni.

3.4. Nyomelem vizsgálatok

A különböző képződmények (cseppkövek, jégmagok, mélytengeri üledékek, stb.) esetében a stabilizotópos vizsgálatok tartoznak a legáltalánosabban használt geokémiai módszerek közé, azonban a nyomelemek koncentrációja, illetve egymáshoz viszonyított aránya szintén változhat valamilyen klíma paraméterrel összefüggésben (Fairchild and Treble, 2009). A nyomelemek beépülése a különböző mintákba tehát megfelelő eszköz lehet a múltbeli csapadékvizonyok széleskörű történetének rekonstruálásra vagy akár a talaj állapotának (például biogén aktivitás) vizsgálatára is (Fairchild and Treble, 2009).

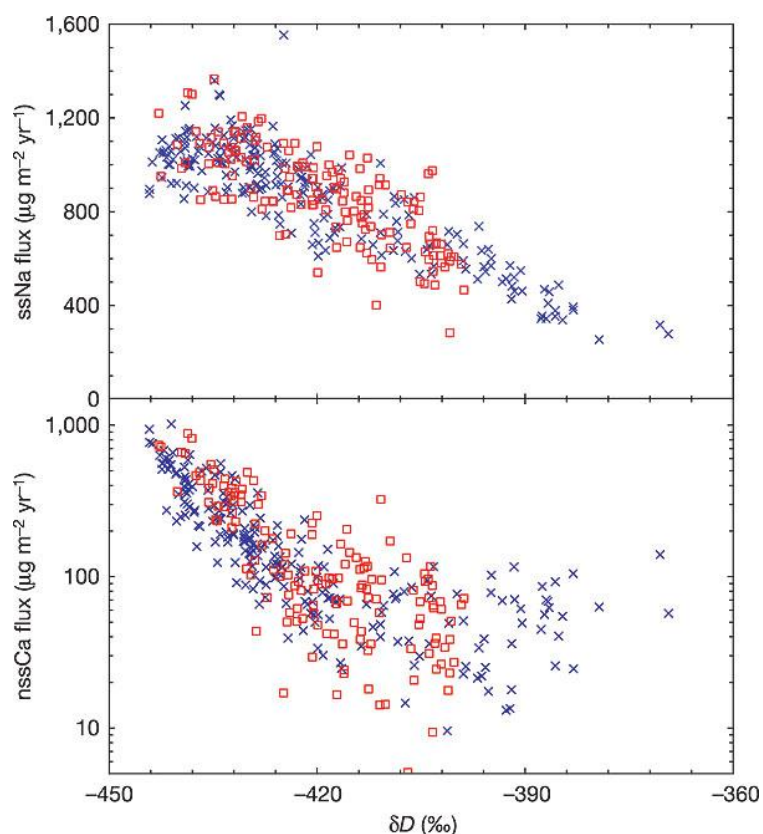
Nyomelem vizsgálatok végezhetőek számos negyedidőszaki vagy akár korábbi földtörténeti korból származó minta esetén is. A jégmagok nyomelem vizsgálata például a csapadék mennyiségi változásának direkt mérésére alkalmas eszköz és széles körben elterjedt a csapadékok forrásrégiójának, a csapadékot hordozó légtömegek eredetének és összetételének meghatározására (Wolff et al., 2005). A nyomelemek (mint minden egyéb kémiai anyag) koncentrációja nagyobb a glaciális időszakok idején, mint az interglaciálisokban, és mindez a jégmag akkumulációs rátájával van összefüggésben (Wolff et al., 2005). Az EPICA jégmag fúrásban a különböző nyomelemek mennyiségi ingadozását Wolff et al. (2005) vizsgálta, hogy összefüggést keressen a glaciális/interglaciális időszakok váltakozása és a nyomelemek

mennyiségének ingadozása között. Ennek oka, hogy a jégmagban nem egy adott anyag mennyiségét, hanem annak fluxusát (változékonyságát) mérik az, hogy az aeroszol, így az adott nyomelemek, száraz ülepedéssel kerülnek a jégapkákra. Ennek következtében a jégmag vizsgálatával megfigyelhető az adott aeroszol atmoszférikus mennyiségének változása, fluktuációja a földtörténet során (Wolff et al., 2005). A 15. ábra az EPICA jégmag fúrás nyomelem és stabilizotópos vizsgálati eredményeit mutatja az idő függvényében. A különböző nyomelemek koncentrációjának eredményei összehasonlíthatóak a stabilizotópos vizsgálatok mérési eredményeivel is. Az 15. ábra a deutérium értékek fluktuációját mutatja a nyomelemekkel együtt. Az ábrán összehasonlítási alapként feltüntettek egy mélytengeri fúrómag oxigénizotópos értékeiből kirajzolt mélytengeri klímagörbét is. A négy alsó görbe négy különböző vizsgált nyomelem ülepedési mértékét mutatja, amelyek sorban a tengeri eredetű nátrium, a nem tengeri eredetű szulfát, a vas, amely kizárólag teresztriális forrásból származhat, és a nem tengeri eredetű kalcium.



15. ábra: Nyomelem mérési eredmények görbéi az EPICA Dome C jégmagból (Wolff et al., 2005).

A különböző nyomelemek különböző klímáparaméterre engednek következtetni. A nem tengeri eredetű szulfátok a tenger biogén aktivitására reflektálhatnak, így ha annak mennyisége megnövekszik, az a klíma melegebb mivoltára utalhat (Wolff et al., 2005). A kalcium és a vas esetében, a 750 ezer éves földtörténeti időszak során, a két elem megjelenése és az ülepedésük mértékének ingadozása extrém nagy változásokat mutatott, ugyanis a glaciálisok során felvett maximumaik értéke közel tízszer akkora, mint az interglaciális időszakokban (Wolff et al., 2005). Mind a kalcium, mind a vas szinte csak kontinentális forrásból származhatnak, és por formájában juthattak el a déli pólusra ahol száraz ülepedés során szép lassan a hóval majd jéggel párhuzamosan tömörödnek. Ez azt jelenti, hogy mivel a port a légköri cirkuláció szállítja, a vas és a kalcium fluxusának megváltozása egyet jelent az atmoszféra folyamatainak megváltozásával, vagy esetlegesen a por forrásrégiójának megváltozásával (Wolff et al., 2005). Az 15. ábrán látható negyedik görbe a tengeri eredetű nátrium mennyiségének ingadozását mutatja a fűrőmagban, ami tulajdonképpen a tengerek, óceánok sótartalmát reprezentálja. Ülepedési mértékének minimuma az interglaciálisokban figyelhető meg, azon belül is a legalacsonyabb körülbelül 200 000 évvel ezelőtt, amikor is a mai tengeri sótartalomnak csupán a fele lehetett az oldott nátrium-klorid, míg maximuma a glaciális időszakokban figyelhető meg, ahol akár a mai átlagos tengeri sótartalom értékek kétszerese is lehetett a tenger sóssága.



16. ábra: A kémia és a klíma kapcsolata: a nátrium és a kalcium mennyisége a δ deutérium érték függvényében. A piros négyzetek a 440-740 ezer évvel ezelőtti időszakból, a kék kereszték pedig a 0-440 évvel ezelőtti időszakból származnak (Wolff et al., 2005).

A nátrium ülepedésének mértéke (így az adott időszakban a tengervíz sótartalma) erősen függ a hőmérséklettől, ami abból is látható, hogy jól korrelálnak egymással a vizsgált 740 000 éves időszakon keresztül (Wolff et al., 2005). Az 16. ábráról leolvasható, hogy az alacsonyabb hőmérséklet vezet a magasabb nátrium tartalomhoz és fordítva. Jól látszik, hogy a negatívabb δD értékekhez, amelyek a hidegebb időszakokat jelentik, nagyobb mértékű nátrium illetve kalcium ülepedés társul, a melegebb időkben pedig fordítva.

Összességében elmondható tehát, hogy a nyomelemek vizsgálata a jégmag mintákon csaknem elengedhetetlen a paleoklíma kutatás során. Ezzel szemben a dendrokronológiában a különböző nyomelemek vizsgálata már jóval problematikusabb. A fák esetében ugyanis a különböző nyomelemek, aeroszol részecskék és azok koncentrációja, a légköri szennyező anyagok eléri a fát, és beépülhetnek az évgűrűkbe. A problémát az okozza, hogy a fán belül, a különböző nyomelemeket a fanedv szállítja, így azok jelentősége nehezebben értelmezhető (Pearson et al., 2005).

A fanedvekkel szemben, a nagy tömegű és kiterjedésű vizek, a tengerek és az óceánok a fákhöz képest relatíve állandó nyomelem-koncentrációval rendelkeznek, illetve azok

változásai tükrözhetnek különböző klíma folyamatokat. Ez megengedi számos fontos nyomelem vizsgálatát a különböző meszes tengeri élőlényekben. Különösen fontos a nyomelemek vizsgálata a tengervíz hőmérsékletének meghatározásához a földtörténeti múlt során. Ezekhez a vizsgálatokhoz leggyakrabban korallokat és foraminiferákat alkalmaznak (Handerson, 2000). A nyomelemek koncentrációja azonban a tengervízben térben és időben is változik, amit a meszes élőlények rögzíthetnek, így segítségével közvetetten információt kaphatunk a különböző víztömegek mozgásáról, áramlásáról. Meg kell jegyezni, hogy ezen élőlények nyomelem összetételében a biogén aktivitás nem elhanyagolható, ám igazán nagy jelentősége az adott területre jellemző csapadéknak illetve az uralkodó áramlatoknak van. A kadmium például a plankton foraminiferákban gyakran vizsgált nyomelem. A plankton foraminiferák olyan kis, meszes vázzal rendelkező élőlények, amelyek kizárólag a nyílt óceánban élnek, annak is a felsőbb zónájában, és elpusztulásuk után meszes vázuk az óceánfenékre süllyedve felhalmozódik. Ezek az élőlények kiváló nyomjelzői az óceáni áramlásoknak és a bennük található kadmium vizsgálatok az óceán hőmérsékletére is következtethetünk (Rickaby and Elderfield, 1999). Ugyancsak a kadmium beépülése vizsgálható a bentonikus foraminiferák esetében, amelyek hasonló egysejtű élőlények, csak az óceánaljzaton élnek. Általuk információt kaphatunk az „ősi” óceánvíz nyomásáról, vagy a karbonát ion telítettségéről (Marchito et al., 2005). A korallok esetében vizsgálandó nyomelemként felhasználható a foszfor, amely a tengervíz foszfortartalmára utal, amelyben a korall kifejlődött (Montagna et al., 2006).

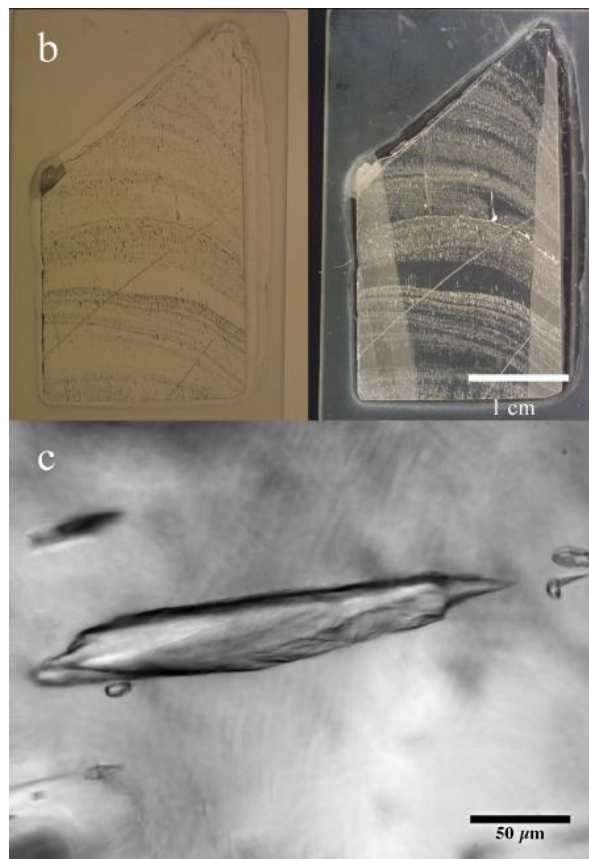
Amíg az említett mélytengeri üledékek (foraminiferák meszes vázából keletkeznek) regionálisan összefüggőek, ugyanez nem mondható el a különböző barlangokról, amelyekben a jó vizsgálati alapot nyújtó cseppkövek növekednek. Az egyes barlangok egyenként, különböző, komplex rendszereknek tekinthetőek, amelyek különböznek mikroklímájukban, illetve geológiai és geomorfológiai tulajdonságaikban is. A cseppkövek nyomelem-összetétele barlangon belül is, teremről-teremre is jelentősen változhat, mindezt akár egy éven belül is. Ahhoz, hogy ezen körülmények okozta bizonytalanságokat minimalizálni lehessen, fontos megismerni a nyomelem vizsgálatok előtt azokat a kulcstényezőket, amelyek a cseppkő nyomelem-tartalmát egy adott helyen meghatározhatják. Előnyük a mélytengeri üledékekkel és a faévgyűrűkkel szemben, hogy nincs biogén hatás, illetve nem okoz problémát az elemek mobilitása sem, ahogy az a famintáknál volt. Hátrányuk viszont hogy a növekedési rátájuk közel sem egyenletes, μm -tól mm-es nagyságrendig változhat egy év során, amely nyilvánvalóan a nyomelem összetételt és az adatok értelmezését is befolyásolhatja (Morse and Bender, 1990).

A cseppkövek nyomelem-tartalmának vizsgálatával információt kaphatunk a felszínen hulló majd leszivárgott csapadékról, talajkondíciókról, egyéb környezeti tényezőkről (Fairchild and Treble, 2009). A nyomelemek geokémiáját a cseppkőben leggyakrabban öt tényező határozza meg: az elsődleges meghatározó tényezők az atmoszférikus folyamatok, majd a talajkondíciók és a vegetáció, a különböző karsztos víztározók, a cseppkő elsődleges növekedése illetve a másodlagos módosulás. A cseppkövön vizsgált különböző nyomelemek lehetnek például a Sr, Mg, F, P, Na, Fe vagy akár a Zn. Ezek közül például a magnézium vizsgálata a barlang hőmérsékletéről szolgáltat információkat. A Mg hozzájárulás a cseppkőben hőmérséklet függő (Gascoyan, 1992), így a cseppkő Mg tartalmából következtethetünk a kiválási hőmérsékletre, abból pedig a felszíni hőmérsékletre is (Fohlmeister, 2011). A foszfor segítségével a vegetációról kaphatunk direkt információkat.

Összességében elmondható, hogy a nyomelemek, amelyek megőrződnek a különböző rétegtani képződményekben a földtörténeti múltból, majd a különböző analitikai módszerek segítségével általunk jól elemezhetővé válnak, fontos információt szolgáltathatnak a földtörténet során végbement környezeti és klímaváltozásokról.

3.5. Fluidzárványok

A fluidzárványok vizsgálatát többféle képződmény (pl. cseppkő, jégmag) esetében is el szokták végezni, mert így értékes információkhoz lehet jutni az adott képződmény keletkezésekor jelenlévő fluidumról, legyen az akár gáz, akár folyékony halmazállapotú (egyfázisú), vagy akár kétfázisú (Shepherd et al., 1985). Ez úgy lehetséges, hogy a fluidzárvány nem más, mint egy adott ásvány keletkezésekor (elsődleges fluidzárvány), vagy közvetlen a képződése után repedések-hasadások mentén csapdázódott (másodlagos fluidzárvány) fluidum. Nagyságrendje körülbelül néhány mikrométer.



17. ábra. Egy kisméretű cseppkő csiszolati képe és egy benne található fluidzárvány (Affolter et al., 2014).

A fluidzárványokat mind a magmás, a metamorf, illetve az üledékes kőzetek estén is vizsgálni lehet, és nem csak izotópos összetételük mérhető. Például a mikrotremometriai vizsgálatok során, az adott fluidzárványt egymás után hűtik, illetve hevítik, és közben megfigyelik, hogy a hőmérsékletváltoztatásra hogyan megy végbe a fázisátalakulás a zárványon belül (Krüger et al., 2011).

A dolgozatomban főként a különböző rétegtani minták, azon belül is főként a cseppkövek fluidzárványaira vonatkozó irodalmakkal foglalkoztam. A fluidzárványok legnagyobb jelentősége az, hogy egyszerre biztosíthatnak jó alapot mind a paleohőmérséklet, mind pedig az ősi víz izotópos összetételének vizsgálatára. A cseppköveknél, ha ismert a képződéskor jelen lévő víz stabilizotópos összetétele, a már a korábbi fejezetekben említett egyenletek (3.2.2-es fejezet, Kim and O'Neil, 1997; Coplen., 2007; Tremaine, 2011) segítségével kiszámítható az adott cseppkő képződési hőmérséklete. A barlangi képződmények több mint 0,1 tömeg%-ban tartalmazhatnak hátramaradt csepegővizet fluidzárvány formájában. Ezen zárványok hidrogén-, illetve oxigénizotópos összetétele direkt információt nyújthat az ősi csapadékról (Dennis, 1997) és ha a belőle kinyert eredményeket kombináljuk a cseppkő kalcitjának stabilizotópos méréseivel, kiszámítható belőlük a képződési hőmérséklet (McGarry et al., 2004; Tremaine et al., 2011; Fleitmann et al., 2003). A különböző stabilizotópos mérésekből kapott eredmények értelmezése után, kimutatható a csapadék forrásrégiójának megváltozása is.

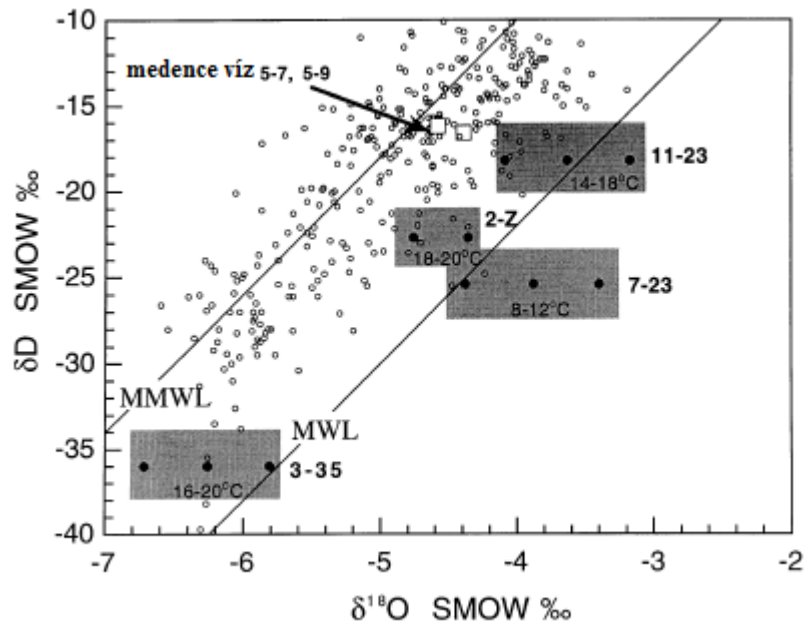
A fluidzárványok és a felszíni csapadék közötti kapcsolatot először Harmon et al. (1978) írta le, megállapítva, hogy a mai barlangba beszivárgó víz izotópos összetétele szorosan összefügg az éves átlagos felszíni csapadék izotópos összetételével. Ez a kutatás úttörő eredménynek számított, hiszen Harmon et al. (1978) illetve Schwarcz et al. (1979) először detektáltak fluid zárványokon végzett mérések során szignifikáns eltérést a glaciális és interglaciális időszakokban csapdázódott zárványok esetében. Későbbi mérések azt is igazolták, hogy a barlang hőmérséklete általában a felszíni éves átlag hőmérséklettel egyezik meg (Fairchild et al., 2006). Mindezen tények ismeretében elmondható, hogy a fluidzárványok kulcsparaméterei lehetnek a felszíni kontinentális hőmérséklet rekonstruálásának.

A cseppkövekből kinyerhető fluidzárványok stabilizotópos összetételének mérésére lézerabszorpciós spektroszkópiát használnak (WS-CRDS). Ennek a műszernek az előnye a hagyományos tömegspektrometriával szemben, hogy szimultán képes mérni a hidrogén és az oxigén izotóp összetételt (Affolter, 2014).

Egy fluidzárvány oxigénizotópos összetétele nem minden esetben megbízható nyomjelzője az eredeti víz stabilizotópos összetételének, mivel a zárvány vize a

karbonátkiválást követően oxigénizotópot cserélhet a karbonátos ásvánnyal (Schwarcz et al., 1976; Matthews et al., 2000). Ezzel szemben a csapdázódott víz nem mehet keresztül ülepedés utáni hidrogénizotóp cserén, hiszen a fluid zárvány közvetlen környezetében nincsen olyan hidrogén rezervoár, amely ezt a cserét lehetővé tenné. Így tehát, mint az oxigén izotópos vizsgálatot helyettesíteni kívánó alternatíva, a hidrogén és a deutérium izotópok aránya a fluid zárványokban, már számos tanulmány témáját biztosította (Dennis et al., 1997; Fairchild, 2009; Dennis et al., 2000; Matthews et al., 1999; Affolter et al., 2014, Demény et al., 2013). A D/H arány vizsgálata, mint a $\delta^{18}\text{O}$ érték nyomjelzője, azon az egyszerű (a dolgozatomban már korábban említett) tényen alapul, hogy a felszíni csapadék hidrogén és oxigén izotópos összetételei erősen korrelálnak egymással, ami egy lineáris összefüggéssel írható le (Global Meteoric Water Line, lásd. 2.2. Fejezet).

Matthews et al. (2000) fluidzárványokat vizsgált az izraeli Soreq-barlangból gyűjtött 4 darab különböző karbonátos mintán, amelyek közül kettő glaciális és kettő interglaciális időszakból származott. A mintákból származó fluidumok D/H arányát a globális, illetve a kelet-mediterrán csapadékvízvonalhoz viszonyítva arra a következtetésre jutottak, hogy a galciális alatt képződött karbonátos minta fluidzárványainak izotópos összetétele a globális csapadék vízvonalat követi (Matthews et al., 2000). Ez ellentmond annak a ténynek, hogy a jelenkori felszínen hulló csapadék a kelet-mediterrán csapadék vízvonalat követi. Az interglaciálisból származó minták valahol a két trendvonal között helyezkednek el (18. ábra).



18. ábra: A zárványokból mért δD értékek, és az ebből kalkulált $\delta^{18}O$ értékek, a jelenkori barlangi víz (fehér körök) és a fluidzárványok (fekete pontok) vizsgálata során. Az MMWL a mediterrán csapadékvíz-vonalat az MWL pedig a globális csapadékvíz-vonalat jelöli.

A tanulmány konklúziójaként elmondható, hogy a glaciális időszakból származó minta bizonyította, hogy ebben az időszakban, a Kelet-mediterrán régióban egy sokkal hűvösebb, kevésbé evaporatív klíma uralkodott. Ez a kutatás tehát jól mutatja a fluid zárványok vizsgálatának alkalmasságát a paleoklíma kutatásban.

4. Összefoglalás

A múltbeli klímaváltozások ismerete fontos adatokkal szolgál a klíma jelenleg is zajló változásainak megismeréséhez, valamint a jövőbeni változások modellezéséhez. A különböző geokémiai módszerek segítségével, információt nyerhetünk ki a különböző természeti képződményekből a képződési környezetükre és a képződésük során fennálló klimatikus viszonyokra és éghajlati tényezőkre (csapadék mennyiség, nap besugárzás mértéke, hőmérséklet, stb.) vonatkozóan, több tíz vagy akár százezer éves távlatokban is.

A paleoklíma kutatásban a legszélesebb körben vizsgált természeti képződmények, a különböző jégmagok, mélytengeri fúrómagok, cseppkövek, édesvízi mészkövek, faévgyűrűk, korallak. Ahhoz, hogy ezeket a különböző mintákat el tudjuk helyezni időben, kormeghatározási módszerekre van szükség. A klímakutatásban legtöbbször a radioaktív izotópok bomlásán alapuló kormeghatározási módszert alkalmazzák, úgymint az uránsoros datálást, vagy a radiokarbon kormeghatározást. Az általam áttekintett legfontosabb geokémiai vizsgálati módszerek a stabilizotóp-geokémia, a „clumped isotope” termometria, illetve a fluidzárvány-, és a nyomelemvizsgálatok voltak.

Szakedolgozatom megírásának célja az volt, hogy megismerjem ezeket a legfontosabb geokémiai módszereket és azok alkalmazhatóságát és jelentőségét a paleoklíma kutatásban. Kutatómunkám során feldolgoztam a témakörben megjelent legfontosabb külföldi, illetve magyar nyelvű irodalmakat, és törekedtem az olvasottak alapján a módszerek minél pontosabb leírására és esettanulmányokkal való szemléltetésére. Az említett módszerek (a „clumped isotope” vizsgálatok kivételével) hazai szinten is elérhetőek, így az irodalmi áttekintéssel megszerzett ismereteket későbbi kutatómunkám során is alkalmazni tudom.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a rengeteg segítségért és kitartásért témavezetőmnek, Kele Sándornak, aki folyamatosan felügyelte munkámat. Hálával tartozom, hogy időt és energiát nem sajnálva foglalkozott azzal, hogy szakdolgozatom elkészüljön.

Szeretném megköszönni a segítséget konzulensemnek is, Pieczka Ildikónak, aki hasznos tanácsaival és meglátásaival segítette munkámat.

Végezetül szeretném megköszönni a rengeteg biztatást és támogatást a családomnak, barátaimnak, illetve csoporttársaimnak is.

6. Irodalomjegyzék

ADKINS, J.F., BOYLE, E.A., CURRY, W. B., LUTRINGEN, A., 2003. Stable isotopes in deep sea corals and a new mechanism for „vital effect”. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1129-1143.

AFFEK, H.G. AND EILER, J.M., 2006. Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1–12.

AFFEK, H.G., BAR-MATTHEWS, M., AYALON, A. MATTHEWS, A., EILER, J.M., 2008. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by ‘clumped isotope’ thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5351–5360.

AFFOLTER, S., FLEITMANN, D., LEUENBERGER, M., 2014. New online method for water isotope analysis of speleothem fluid inclusions using laser absorption spectroscopy (WS-CRDS). *Clim. Past*, **10**, 1291–1304.

ANDREWS, J. E., PEDLEY, M., DENNIS, P.F., 2000. Palaeoenvironmental records in Holocene Spanish tufas: a stable isotope approach in search of reliable climatic archives. *Sedimentology* **47**, 961-978.

ANDREWS, J.E., 2006. Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews* **75**, 85– 104.

ANDREWS, J.E., PEDLEY, H.M., DENNIS, P.F., 1994. Stable isotope record of paleoclimatic change in British Holocene Tufa. *The Holocene* pp. 349-355.

BAR-MATTHEWS M., AYALON A., KAUFMAN A. AND WASSERBURG G. J., 1999. The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel. *Earth Planet. Sci. Lett.* **166**(1-2), 85–95.

BARNOLA, J.M., RAYNAUD, D., KOROTKEVICH, Y.S., LORIUS, C., 1987. Vostok Ice Core provides 160 000-year record of atmospheric CO₂. *Nature* **329**, 400-414.

Barroni 2014 sajtó jegyzet

BASSINOT, F. C., 2009. SPECMAP – major goals and achievements. *Encyclopedia of Earth Sciences* Series 2009, pp 911-916.

BODNAR, R.J .AND VITYK, M.O., 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals, Methods and Applications, pub. by Virginia Tech., Blacksburg, VA*, p. 117-130.

BOHM, F., JOACHIMSKI, M.M., DULLO, W.C., EISENHAUER, A., LEHNERT, H., REITNER, J., WORHEIDE, G., 2000. Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1695–1703.

BOWEN, G.J., WILKINSON, B., 2002. Spatial distribution of δ¹⁸O in meteoric precipitation, *Geology* **30**, 315-318.

BOWEN, R., 1986. Ground water. *Elsevier Applied Science Publishers, England*, p 427.

BRIKMANN, M., 1995. Dating methods on icecores
<http://www.talkorigins.org/faqs/icecores.html>

CLARK, I., FRITZ, P., 1997. Environmental isotopes in Hydrology, *Lewis Publishers, New York*, p. 328.

COPLEN, T. B., C. KENDALL, J. HOPPLE, 1983. Comparison of stable isotope reference samples, *Nature*, **302**, 236-238,

COPLEN, T.B., 2007. Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta*; **71**, 3948.

CRAIG, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen, and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbone dioxide. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **12**, 133-149.

DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 438-468.

DANSGAARD, W., JOHNSEN, S. J., CLAUSEN, H. B., DAHL-JENSEN, D., GUNDESTRUP, N.S., HAMMER, C. U., HVIDBERG, C. S., STEFFENSEN, J. P., SVEINBJÖRNSDOTTIR, A. E., JOUZEL, J., BOND, G. 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, **364**, 218 – 220.

DEAK J., DESEO E., BOHLKE J.K. AND REVESZ K. 1996. Isotope hydrology studies in the Szigetkozregion, northwest Hungary. In: *Isotopes in Water Resources Management, Vol I.* IAEA, Vienna,

DEINES, P., LANGMUIR, D., & HARMON, R. S., 1974. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **38**, 1147-1164.

DEMÉNY, A., 2004. Stabilizotóp-geokémia. *Magyar Kémiai Folyóirat - Összefoglaló közlemények*, **4**, 109-110.

DEMÉNY, A., CZUPPON, GY., SIKLÓSY, Z., LEÉL-ÖSSY, SZ., LIN, K., SHEN, C. C., GULYÁS, K., 2013. Mid-Holocene Climate Conditions and Moisture Source Variations Based on Stable H, C and O Isotope Compositions of Speleothems in Hungary. *Quaternary International*, **293**, 150–156.

DEMÉNY, A., KELE, S., SIKLÓSY, Z., 2010. Empirical equations for the temperature dependence of calcite-water oxygen isotope fractionation from 10 to 70°C. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **24, 24**, 3521–3526.

DENNIS, K.J., AND SCHRAG, D.P., 2010. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, no. **14**, 4110–4122.

DENNIS, K.J., ANDREWS, J.N., PARKER, A., POOLE, J., WOLFF, M., 1997. Isotopic and Noble Gas Study of Chalk groundwater in the London Basin, England. *Applied Geochemistry*, **12**, 763-773.

DENNIS, P. F., ROWE, P. J., ATKINSON, T. C., 2000. The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 871–884

- EILER, J.M.**, 2007. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, v. **262**, no. 3-4, 309–327.
- EILER, J.M., SCHAUBLE, E.**, 2004. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in earth’s atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4767–4777.
- EMEIS, K. C., STRUCK, U., BLANZ, T., KOHLY, A., VOß, M.**, 2003. Salinity changes in the central Baltic Sea (NW Europe) over the last 10000 years. *The Holocene*, **13(3)**, 411-421.
- EMILIANI, C.**, 1955. Pleistocene temperatures. *The Journal of Geology*, Vol. **63**, No. 6, 538-578.
- FAIRCHILD, I.J., SMITH, C.L., BAKER, A., FULLER, L., SPÖTL, C., MATTEY, D., MCDERMOTT, F.**, E.I.M.F. 2006: Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews* **75**, pp. 105-153.
- FAIRCHILD, I., AND TREBLE, P.C.**, 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews* **28**, 449–468.
- FERNANDEZ, A., TANG, J., ROSENHEIM, B. E.**, 2014. Siderite ‘clumped’ isotope thermometry: A new paleoclimate proxy for humid continental environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **126**, 411–421.
- FERRERA, G.**, 1984. Geocronologia radiometrica. *Patrón Editore*, 10-50.
- FLEITMANN, D., BURNS, S. J., MUDELSEE, M., NEFF, U., KRAMERS, J., MANGINI, A., MATTER, A.**, 2003. Holocene Forcing of the Indian Monsoon Recorded in a Stalagmite from Southern Oman. *Science*, Vol. **300**, no. 5626, 1737-1739
- FORD, D.C. & WILLIAMS, P.W.** (1989): Karst geomorphology and hydrology, Unwin Hyman.
- FORD, T.D., PEDLEY, H.M.**, 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews*, Vol. 41, Iss. 3-4, 117-175.
- GASCOYNE, M.**, 1992. Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. *Quaternary Science Reviews* **11**, 609–32.
- GENTY, D., MASSAULT, M.** (1997): Bomb ^{14}C recorded in laminated speleothems: calculation of dead carbon proportion. *Radiocarbon*, Vol. 39 (1), 33-48.
- GENTY, D., MASSAULT, M.** (1999): Carbon transfer dynamics from bomb - ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France - Modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. 63 (10), 1537-1548.
- GHOSH, P., ADKINS, J., AFFEK, H., BALTA, B., GUO, W., SCHAUBLE, E., SCHRAG, D., AND EILER, J.**, 2006. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. **70**, no. 6, 1439–1456.
- GOLDSTEIN, R.H. & REYNOLDS, T.J.** 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *Society for Sedimentary Geology Short Course* **31**, 199.

- GRÜN, R.** 2001. *Trapped Charge Dating (ESR, TL, OSL)*. pp.47–62 in: D.R. Brothwell, A.M. Pollard (eds), *Handbook of Archaeological Sciences*, Chichester (J. Wiley & Sons)
- GRÜN, R., SCHWARCZ, H.P., FORD, D.C. AND HENTZSCH, B.** 1988: ‘ESR dating of spring deposited travertine’, *Quat.Sci. Rev.*, **7**, 429–432.
- GUO Z.T., BERGER A., YIN Q.Z. AND QIN L.,** 2009. Strong asymmetry of hemispheric climates during MIS-13 inferred from correlating China loess and Antarctica ice records. *Clim. Past.* **5**, 21-31.
- HARMON, R.S., THOMPSON, P., SCHWARCZ, H.P. AND FORD, D.C.,** 1975. ‘Uranium-series dating of speleothems’, *Bull. Nat. Speleol. Soc.*, **37**, 21–33.
- HARRIS, D. C.,** 2005. Exploring chemical analysis- *Journal of Chemical Education*, New York, p 610.
- HENDY, C.H.,** 1971. The isotopic geochemistry of speleothems-I: The calculations of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimate indicators. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. **35**, 801-824.
- HOEFS, J.** 2009. Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 293 p.
- IMBRIE, J., HAYS, J.D., MARTINSON, D.G., MCINTYRE, A., MIX, A.C., MORLEY, J.J., PISIAS, N.G., PRELL, W.L., AND SHACKLETON, N.J.,** 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. In Berger, A., Imbrie, J., Hays, J., Kukla, G., and Saltzman, B. (Eds.), *Milankovitch and Climate (Pt. 1)*, NATO ASI Ser. C, *Math Phys. Sci.*, **126**: Dordrecht (D. Reidel), 269–305.
- KELE, S.** 2009. Édesvízi mészkövek vizsgálata a kárpát-medencéből: paleoklimatológiai és szedimentológiai elemzések. PhD dolgozat, 262 p.
- KELE, S., BERNASCONI, S.M., KLUGE, T., JOHN, M.C., CAPEZZUOLI, E., MILLAN, I.M., MECKLER, N.M., ZIEGLER, M., BREITENBACH, S.F.M., DEÁK, J., HANSELMANN, K., YAN, H., LIU, Z.,** 2014. Calibration of the conventional carbonate-water and the ‘clumped isotope’ thermometer on travertines and tufas in the 5-95 °C temperature range. (*Geochimica et Cosmochimica Acta*, submitted)
- KELE, S., DEMÉNY, A., SIKLÓSY, Z., NÉMETH, T., TÓTH, M., B. KOVÁCS, M.** 2008. Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. – *Sedimentary Geology*, **211**, 53-72.,
- KELE, S., ÖZKUL, M., GÖKGÖZ, A., FÓRIZS, I., BAYKARA, M.O., ALÇIÇEK, M.C., NÉMETH, T.,** 2011. Stable isotope geochemical and facies study of Pamukkale travertines: New evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. – *Sedimentary Geology*, **238**, 191-212., 2011
- KERN, Z., PATKÓ, M., KÁZMÉR, M., FEKETE, J., KELE, S., PÁLYI, Z.,** 2013. Multiple tree-ring proxies (earlywood width, latewood width and $\delta^{13}\text{C}$) from pedunculate oak (*Quercus robur* L.), Nyírség, NE Hungary. – *Quaternary International*, **293**, 257-267.
- KIM, S-T., O’NEIL, J.R.,** (1997): Equilibrium and non equilibrium oxygen isotope effect in synthetic carbonates. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **61**, 3461-3475.

- KLUGE, T., JOHN, C. M., JOURDAN, A-L., DAVIS, S., CRAWSHAW, J.,** 2015. Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250 °C temperature range. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 157, 213–227.
- KRÜGER, Y., MARTI, D., STAUB, R.H., FLEITMANN, D., FRENZ, M.,** 2011. Liquid–vapour homogenisation of fluid inclusions in stalagmites: Evaluation of a new thermometer for palaeoclimate research. *Chemical Geology*, **289**, 39–47.
- LACHINET, M.** (2009): Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, 28, 412–432.
- LAMBERT, F., DELMONTE, B., PETIT, J. R., BIGLER, M., KAUFMANN, P. R., HUTTERLI, M. A., STOCKER, T. F., RUTH, U., STEFFENSEN, J. P., MAGGI, V.,** 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, **452**, 616–619.
- LANTOS Z., VETŐ I., FÖLDVÁRI, M. & KOVÁCS-PÁLFFY P.,** 2003. On the role of remote magmatic source and intrabasinal redeposition in the genesis of the Toarcian Úrkút Manganese ore, Hungary. – *Acta Geologica Hungarica*. **46/4**, 321–340.
- LAURITZEN, S. E.** (2003): Reconstructing Holocene Climate records from speleothems.
- LOADER, N. J., ROBERTSON, I., MCCARROLL, D.,** 2003. Comparison of stable carbon isotope ratios in the whole wood, cellulose and lignin of oak tree-rings. *Palaeogeogr. Palaeocl.* **196**: 395–407.
- MACERA, P.** 2014. Dispense di Geochimica, tratte da: Albarède (2001): „Le Geochimiche”; Faure, G. (1986): ”Principles of Isotope Geology”; Ferrara, G. (1987):”Geocronologia Radiometrica”; Wilson, M. (1989): „Igneous Petrogenesis”.
- MARCHITTOA, T.M., T, LYNCH-STIEGLITZB, J., HEMMING, R.S.,** 2005. Deep Pacific CaCO₃ compensation and glacial–interglacial atmospheric CO₂. *Earth and Planetary Science Letters* **231**, 317 – 336.
- MASSON-DELMOTTE V., KAGEYAMA M., BRACONNOT P., CHARBIT, G. KRINNER, C. RITZ, E. GUILYARDI, J. JOUZELABE-OUCHI, A., CRUCIFIX, M.,** 2006. Past and future polar amplification of climate change: climate model intercomparisons and ice-core constraints. *Climate Dynamics*, **26**, 5, 513–529.
- MATTHEWS, A., AYALON, A., BAR-MATTHEWS, M.,** 1999. $\delta^{18}O$ ratios of fluid inclusions of Soreq cave _Israel/ speleothems as a guide to the Eastern Mediterranean Meteoric Line relationships in the last 120 ky. *Chemical Geology* **166** 183–191.
- MCCARROLL, D., LOADER, N.J.,** 2003. Stable isotopes in tree rings. *Quaternary Science Reviews* **23**, 771–801.
- McDERMOTT, F.,** 2004. Paeloclimate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review.- *Quaternary Science Reviews* 23, 901–918.
- McDONALD, J., DRYSDAL, R., HILL, D., CHISARI, R., WONG, H.,** (2007): The hydrological response of cave drip waters to sub annual and inter annual climate variability, Wamleyon Caves, SE Australia. *Chimical Geology* 244, 605–623.

- MCGARRY, A. S., BAR-MATTHEWS, M., MATTHEWS, A., VAKSA, A., SCHILMAN, B., AYALON, A.,**2004. Constraints on hydrological and paleotemperature variations in the Eastern Mediterranean region in the last 140 ka given by the δD values of speleothem fluid inclusions. *Quaternary Science Reviews* **23**, 919–934.
- MOLNÁR, M., DEZSŐ, Z., FUTÓ, I., RINYU, L., & SVINGOR, É.** 2006. Fiala karsztos kőzetek ^{14}C tartalmának mérése és értelmezése. *Karsztfelődés XI.*, Szombathely, 37-46.
- MOLNÁR, M., DEZSŐ, Z., PALCSU, L., SZÁNTÓ, ZS., FUTÓ, I., SVINGOR, É., & RINYU, L.** 2004. ^{14}C mérés alkalmazása a karsztkutatásban. *Karsztfelődés IX.*, BDF Természetföldrajzi Tanszék, Szombathely, 9-20.
- MONTAGNA, P., MCCULLOCH, M., TAVIANI, M., MAZZOLI, C., VENDRELL, B.,** 2006. Phosphorus in cold-water corals as a proxy for seawater nutrient chemistry. *Science* **312**, 1788–1791.
- MORSE, J.W., BENDER, M.L.,** 1990. Partition coefficients in calcite: examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology* **82**, 265–277.
- NOVOTHNY, Á., ÚJHÁZY, K.** 2000. A termo- és optikai lumineszcens kormeghatározás elméleti alapjai és gyakorlati kérdései a negyedidőszaki kutatásokban. *Földrajzi Értesítő* 49/3-4, 165-187.
- PAZDUR, A., PAZDUR, M.F., SZULC, J.** 1988: Radiocarbon dating of Holocene calcareous tufa in southern Poland. – *Radiocarbon*, **30**, pp. 133–152.
- PEARSON, C., MANNING, S.W., COLEMAN, M., JARVIS, K.,** 2005. Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions? *Journal of Archaeological Science* **32**, 1265–1274.
- PENTACOST, A.** 2005. Travertine. - *Springer-Verlag*. 448 p.
- PETIT, J. R. JOUZEL, J., RAYNAUD¹ D., BARKOV³ N. I., BARNOLA, J.-M., BASILE, I., BENDER, M., CHAPPELLAZ, J., DAVIS, M., DELAYGUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V. M., LEGRAND, M., LIPENKOV, V. Y., LORIUS, C., PÉPIN, L., RITZ, C., SALTZMAN, E., STIEVENARD, M.,** 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429-436.
- PITMAN M.D., A.D.,** 2006. <http://www.detectingdesign.com/ancientice.html>
- POULSON, T.L., & WHITE, W.B.,** 1969. The cave environment. *Science* **165**, 971-981.
- RICKABY, R.E.M., ELDERFIELD, H.,** 1999. Planktonic foraminiferal Cd/Ca: paleonutrients or paleotemperature? *Paleoceanography* **14**, 293–303.
- SCHWARCZ, H.P., HARMON, R.S., THOMPSON, P., FORD, D.C.,** 1976. Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 657–665.
- SCHWARCZ, H.P.,** 1989. Uranium Series dating on Quaternary deposits. *Quaternary International*, **1**, 7-17.

SHEN, C.-C., LI, K.-S., SIEH, K., NATAWIDJAJA, D., CHENG, H., WANG, X., EDWARDS, R.L., LAM, D.D., HSIEH, Y.-T., FAN, T.-Y., MELTZNER, A.J., TAYLOR, F.W., QUINN, T.M., CHIANG, H.- W., KILBOURNE, K.H., 2008. Variation of initial $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and limits of high precision U–Th dating of shallow-water corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 4201–4223.

SHEPHERD, T., RANKIN, A. H., ALDERTON, D. H. M. 1985. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies Blackie, Glasgow, 239.

SIKLÓSY, Z., DEMÉNY, A., LEÉL-ŐSSY, SZ., SZENTE, I., LAURITZEN, S.E. & SHEN., C.C., 2011. A cseppkövek kormeghatározása és azok klimatológiai jelentősége. *Földtani Közlöny*, 141, 445-468.

SURÁNYI, G., 2005. Módszerfejlesztés az $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ izotóparány mérésén alapuló uránsoros kormeghatározás terén. PhD doktori értekezés, ELTE, 84 p.

THIAGARAJAN, N., ADKINS, J., EILER, J., 2011. Carbonate clumped isotope thermometry of deep-sea corals and implications for vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 16, 4416-4425.

TREMAINE, D.M., FROELICH, P.N., WANG, Y., 2011. Speleothem calcite farmed *in situ*: Modern calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 17, 4929-4950.

TRIPATI, A.K., EAGLE, R.A., THIAGARAJAN, N., GAGNON, A.C., BAUCH, H., HALLORAN, P.R., EILER, J.M. 2010. $^{13}\text{C}/^{18}\text{O}$ isotope signatures and ‘clumped isotope’ thermometry in foraminifera and coccoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 5697–5717.

ÜVEGES, M, 2008. Az izotóparány mérés alkalmazásának lehetőségei. Doktori disszertáció, Corvinus egyetem

WATERHOUSE, J.S., V.R. SWITSUR, A.C. BARKER, A.H.C. CARTER & I. ROBERTSON. 2002. Oxygen and hydrogen isotope ratios in tree rings: how well do models predict observed values? *Earth Planet. Sc. Lett.* **201**, 421–430.

WOLFF, E.W., FISCHER, H., FUNDEL, F., ET AL., 2007. Southern ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature* **449**, 491–496.

ZHAO, G.C., WILDE, S.A., SUN, M., GUO, J.H., KRÖNER, A., LI, S.Z., LI, X.P., WU, C.M., 2008. SHRIMP U–Pb zircon geochronology of the Huaian Complex: constraints on Late Archean to Paleoproterozoic crustal accretion and collision of the Trans-North China Orogen. *Am. J. Sci.* **308**, 270–303.