

**A MÚLTBELI BARLANGHŐMÉRSÉKLET MEGHATÁROZÁSA A
CSEPPKÖVEK VÍZZÁRVÁNYAIBAN OLDOTT NEMESGÁZOK
KONCENTRÁCIÓJA ALAPJÁN**

PALCSU LÁSZLÓ¹ - MAJOR ZOLTÁN² - WERNER AESCHBACH-
HERTIG¹

¹Institut für Umweltphysik, Ruprecht-Karls-Universität
Im Neuenheimer Feld 229, Heidelberg 69115, Deutschland
palcsu@iup.uni-heidelberg.de

²MTA Atommagkutató Intézete, Környezetanalitikai Laboratórium
4026 Debrecen, Bem tér 18/c

Abstract: This paper delineates the possibility of the palaeoclimatic reconstruction based on fluid inclusions in stalagmites. To study the past climate is a great challenge in the world. Climate models which describe the climate of our planet require precise knowledge on what happened in the past. Several methods are available for studying the climate change occurred hundreds and thousands of years ago. One of the most common methods is based on the noble gas content of water which depends on the temperature during the recharge. Infiltration temperatures can be determined by 1 °C error or less employing noble gases. However, the age determination of groundwater is limited, and the age resolution does not make it possible to examine abrupt and short climate change events. A new method based on noble gases dissolved in fluid inclusions of dripstones seems to be a more appropriate way to study the past climatic conditions.

Bevezetés

Ezen tanulmány a cseppkövek vízzárványaiban oldott nemesgázok koncentrációira alapuló klímakutatás elvi lehetőségeit tárja fel.

A múltbeli klíma, és ezen belül elsősorban a legutóbbi jégkorszak és a jelenkor között eltelt időszak klímájának kutatása napjaink egyik kedvelt és fontos területe. A közeljövő éghajlatában bekövetkező változásokat annál pontosabban lehet megjósolni, minél részletesebben ismerjük a múltban megtörtént változásokat és annak okait. Számos, különféle módszert alkalmaznak a múltbeli klimatikus viszonyok felderítésére, azonban mind valamiféle geológiai képződmény vizsgálatához kötődik.

A teljesség igénye nélkül megemlítenénk a legelterjedtebb módszereket. A grönlandi, illetve az antarktisi jégtakarókból vett jégminták elemzésével a jégzet alkotó vízmolekulák stabilizotópjainak vizsgálata során az utóbbi

300–400 ezer év hőmérsékleti viszonyaira lehetett következtetni, ugyanis a csapadékvizet alkotó hidrogén és oxigén izotópösszetétele függ a csapadékképződés helyén uralkodó hőmérséklettől. Minél hidegebb körülmények között képződött a csapadék, annál kisebb mennyiségben található meg a vízmolekulákban a hidrogén és az oxigén nehezebb izotópjai (^2H , ^{18}O). Az izotópelemzés és a jégrétegek kormeghatározásával a múltbeli hőmérséklet rekonstruálható. Sőt, a jégben található levegőbuborékok a múltbeli légkör lenyomatai, elemzésükkel a légkör összetételének változására lehet fényt deríteni. Szintén az izotópösszetétel segít a karbonátos, üledékes kőzetek, tengeri üledékek, korallok vizsgálatánál, ahol a karbonát szenében és oxigénjében jelenlévő nehezebb izotópok (^{13}C , ^{18}O) mennyisége hordoz klímainformációt. A talajrétegekben megőrzött biológiai leletek is tartalmazhatnak utalást a talajképződés idejére vonatkozó hőmérsékletre. A különféle talajrétegben lévő pollenösszetétel azt mutatja meg, hogy milyen növényi társulások éltek akkor, amikor az adott talajréteg kialakult (*MAGYARI et al.*, 2001). A különféle növényi társulásokhoz pedig különféle éghajlatot lehet kötni. Hasonló a helyzet a különféle éghajlatot kedvelő különböző mészhéjas puhatestűfajok maradványaival (*KROLOP-SÜMEGI*, 1995). Hasonlóan a Föld jégtakaróiban lévő vízhez, a felszín alatti vizek izotópösszetételéből is meg lehet határozni az adott beszivárgási terület múltbeli hőmérsékleti viszonyait.

A fentebb említett módszerek, és szinte az összes, itt nem említett módszer közös jellemzője, hogy a jelenkori kutatások során minden esetben feltárták az adott formáció (csapadékvíz, karbonát, pollen, csigaház, stb.) egy adott jellemzője (izotópösszetétel, élőlényszám, stb.) és a hőmérséklet közötti összefüggést, és később, a múltból származó minták vizsgálata során ezen összefüggéseket használják a múltbeli éghajlat tanulmányozásához. Tehát, a minták hordozta valamilyen tulajdonságból csak közvetett úton jutunk éghajlatinformációhoz. Az egyetlen módszer, ami tisztán fizikai törvényt használ, és közvetlen módon határozza meg a múltbeli hőmérsékletet, a felszín alatti vízben oldott nemesgázok koncentrációin alapul (*BENSON* 1973, *STUTESCHLOSSER* 1993). Amikor a felszínről leszivárgó csapadékvíz áthatol a telítetlen zónán, a talajgázok, amik a nemesgáz-összetétel alapján levegőnek tekinthetőek, az akkori talajhőmérsékletnek megfelelő mennyiségben beleoldódnak a vízbe. Mivel a nemesgázok természetes körülmények között nem vesznek részt biológiai és kémiai folyamatokban, ez a nemesgáztartalom lényegében évezredekig megmarad a vízben, együtt haladván a vízzel a víztartóban megtett

útja során. Később, amikor ez a víz a felszínre kerül, mondjuk egy ivóvízkútból, vagy akármilyen más mintavevő helyről, a beszivárgáskori nemesgáztartalom található benne, ami lényegében attól függött, hogy milyen volt az akkori átlaghőmérséklet. Ha az olyan vízrendszerektől eltekintünk, amelyek felszín alatti gázmezőkkel vannak összeköttetésben, tehát csak a felső néhány százméteres rétegekben lévő víztartókkal foglalkozunk, akkor azt lehet állítani, hogy az oldott nemesgáztartalmat az sem befolyásolja, ha a víz hőmérséklete megváltozik, mivel a felszín alatt uralkodó hidrosztatikai nyomás oldott állapotban tartja a gázokat. Még abban az esetben sincs gázvesztés, ha a víz hőmérséklete a földalatti útja során jelentősen megemelkedik. A felszín alatt abban az esetben változhat meg a víz nemesgáz-összetétele, ha a vízben, a talaj- vagy kőzetszemcsék között valamilyen kémiai vagy biológiai folyamatok hatására olyan buborékok képződnek, amelyek eredetileg nem tartalmaznak nemesgázokat (pl. CO₂ vagy CH₄ buborékok), és a vízből a nemesgázok egy része kidiffundál ezekbe a buborékokba, így egy új oldódási egyensúly áll elő a vízben lévő nemesgázok és a buborékok által szolgáltatott gázfázis között. Ilyenkor azt tapasztaljuk, hogy a víz kevesebb nemesgázt tartalmaz, mint amikor a beszivárgás történt. Ilyen helyzet azonban csak nagyon ritkán adódik (*KLUMP et al.* 2006). A legtöbb, nem túl mélyen levő vízrendszerekben lévő nemesgázok koncentrációi híven tükrözik a beszivárgáskori körülményeket (*AESCHBACH-HERTIG et al.* 2000). Vannak olyan nemesgázizotópok, amelyek mennyisége növekedhet valamilyen radioaktív bomlás vagy egyéb kéregi vagy köpenyi eredet következtében, ilyenek a ³He, ⁴He, ⁴⁰Ar, ezt azonban figyelembe lehet venni. Ha megmérjük a vízben oldott nemesgázok koncentrációit, akkor a gázok oldódására vonatkozó fizikai törvény felhasználásával meg lehet határozni a víz beszivárgáskori hőmérsékletét. Ez az úgynevezett nemesgáz-hőmérséklet (NGT: noble gas temperature). Ezt megfelelő vízkor-meghatározási módszerrel kiegészítve a múltbeli klíma hőmérsékleti viszonyaira lehet következtetni. Leggyakrabban a radiokarbon kormeghatározást használjuk.

A felszín alatti vízminták tehát jó lenyomatai a múltbeli klímának, és a nemesgázok segítségével a múltbeli klímaváltozás milyenségét viszonylag jól ki lehet deríteni. Előnye, hogy tényleges hőmérsékleteket lehet számolni, akár 0,5 °C-os bizonytalansággal. Hátránya, hogy a felszín alatti víz kormeghatározása nem elég pontos, 1000–3000 év bizonytalanságra mindig lehet számítani. Másrészt, a hidrodinamikai diszperzió és a keveredés miatt a rövid ideig tartó hőmérsékletváltozásokat nem lehet észlelni, ezek elkenődnek, egy éles csúcs

például csak egy lapos domb marad a hőmérséklet – kor görbében, ami a mérések bizonytalansága miatt nem tekinthető tényleges, igazi változásnak.

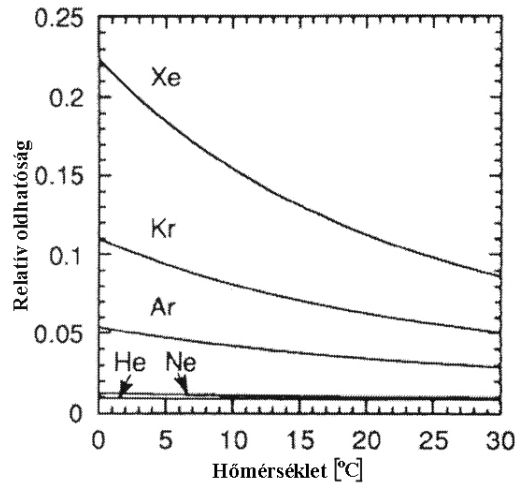
Ezért vetette fel, elsőik között, Augusto Mangini és Werner Aeschbach-Hertig, a Heidelbergi Egyetem Környezetfizikai Intézetének professzorai, azt az ötletet, hogy a cseppkövekben lévő vízzárványokban oldott nemesgázok segítségével hasonló dolgokat lehetne csinálni. Tehát, amikor a cseppkő képződik, a még nem lecseppent víz (függő cseppkőnél), illetve a már lecseppent víz (álló cseppkőnél) annyi nemesgázt fog tartalmazni, amennyi az adott barlanghőmérsékleten beoldódhat. Előnyei lennének, hogy a cseppköveket sokkal pontosabban lehet datálni ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ kormeghatározás), mint a felszín alatti vizeket, illetve jobb időfelbontást lehetne elérni, ezáltal a rövidebb ideig tartó lehülések, felmelegedések is vizsgálhatókká válnának. Mivel a vízzárványok csak körülbelül néhány tömegegreléknyi mennyiségben vannak a cseppkövekben, ezért hátrányként említhető, hogy csak ennyi vízből lehet kiindulni a nemesgázok koncentrációjának tömegspektrométeres mérésénél, ami különös figyelmet és nagyon pontos méréstechnikát igényel.

Gázok oldódása vízben

Az elméleti bevezető után nézzük meg, hogyan lehetne ezt a cseppkövekre alapuló új módszert kidolgozni, és bevezetni. Egy folyadékban, jelen esetben a vízben annyi gáz oldódik, hogy a folyadékkal érintkező gázok, és a folyadékban oldott gázok között létrejöjjön az oldódási egyensúly. A folyadékban oldott különféle gázok mennyisége (C_i^*) attól függ, hogy mennyi az adott gáz (i) folyadékkal érintkező parciális nyomása (p_i), függ az adott gáz Henry-féle oldódási tényezőjétől ($K_{H,i}$), illetve a folyadék hőmérsékletétől (T). Ezen fizikai mennyiségek között az összefüggést a Henry-féle oldódási törvény adja meg (R : univerzális gázállandó: $8300 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$):

$$C_i^* = \frac{p_i}{R \cdot T \cdot K_{H,i}}$$

A Henry-féle oldódási $K_{H,i}$ tényező hőmérsékletfüggő, azaz minél hidegebb a folyadék, annál több gáz oldódhat bele. Ezen kívül a $K_{H,i}$ tényező függ még a folyadék sótartalmától is. Nagyobb sótartalom hatására kevesebb gáz oldódhat. A különféle gázok oldódásának hőmérsékletfüggése más és más. Általánosságban el lehet mondani, hogy a növekvő tömegszámmal nő egyrészt az oldódási hajlandóság, másrészt a hőmérséklettől való függés is.



I. ábra: A nemesgázok vízben való relatív oldhatósága a hőmérséklet függvényében (Stute and Schlosser 1993).
 Fig. 1: Relative solubility of noble gases in water in function of temperature (Stute and Schlosser 1993).

Jelen tanulmányunkban a vízzel és a nemesgázokkal foglalkozunk, ezért érdemes külön megvizsgálni a nemesgázok oldhatóságát. Amint azt már a bevezetőben is említettük, azért szorítkozunk csak a nemesgázokra, és nem foglalkozunk a kémiaailag aktív gázokkal, mert ez utóbbiaknak a koncentrációja a beoldódásuk után kémiai és biológiai folyamatok hatására megváltozhat. Az I. ábra szemlélteti a nemesgázok vízben való oldhatóságát.

I. táblázat
 Table I.

A levegővel oldódási egyensúlyban lévő vízben oldott nemesgázok koncentrációi az oldódási hőmérséklet függvényében
 ($P = 1 \text{ atm}$)

Noble gas concentrations in water in solubility equilibrium with air in function of temperature ($P = 1 \text{ atm}$)

Hőmérséklet [°C]	Hélium	Neon	Argon	Kripton	Xenon
	[ccSTP/g]				
0	$5,00 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
5	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$
10	$4,75 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
15	$4,68 \cdot 10^{-8}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
20	$4,62 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$7,16 \cdot 10^{-8}$	$9,79 \cdot 10^{-9}$
25	$4,59 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$6,41 \cdot 10^{-8}$	$8,54 \cdot 10^{-9}$
30	$4,58 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-8}$	$7,55 \cdot 10^{-9}$

Látható, hogy a nehezebb gázok jobban oldódnak a vízben, illetve míg a könnyű hélium és neon oldhatósága majdhogynem független a hőmérséklettől,

addig az egyre nehezebb gázok, főleg a xenon, oldhatósága a hőmérséklet csökkenésével egyre nő. Ez azt jelenti, hogy a különböző hőmérsékletű vizekben a nehezebb nemesgázok koncentrációja jobban eltér, mint a könnyebb nemesgázoké. Az 1. táblázat mutatja, hogy a levegővel oldódási egyensúlyban lévő vízben mennyi az egyes nemesgázok koncentrációja (ccSTP=normálköbcentiméter: cubic centimeter at standard temperature [0 °C] and pressure [1 atm]). Látható, hogy ezek nagyon kis mennyiségek, és ahhoz, hogy a beoldódáskori hőmérsékletet 1 °C-os pontossággal meg lehessen határozni, a vízben oldott nemesgázok koncentrációit legalább 2 %-os pontossággal kell tudni megmérni.

Vízben oldott nemesgázok mérése

A vízben oldott nemesgázok mennyiségét kielégítő pontossággal csak gondos mintaelőkészítést követően speciális nemesgáz-tömegspektrométerrel lehet meghatározni (BENSON 1973), vagy kvadрупól tömegspektrométerrel izotóphígításos eljárással (KULONGOSKI-HILTON 2002).

A vízmintából először teljesen ki kell vonni a gázokat, aztán a nemesgázokat el kell választani az egyéb gázoktól, majd az egyes nemesgázokat is szeparálni kell egymástól. Ezt különleges kriotechnikai módszerekkel lehet elérni. Az egyik gyakran használt módszer szerint (BEYERLE *et al.* 2000) a vízből felszabaduló gázokat zárt vákuumrendszeren belül 25 Kelvin hőmérsékletű csapdán kell átteresztetni, ahol a héliumon és a neonon kívül az összes gáz abszorbálódik, beleértve az argont, a kriptonot és a xenont is. A héliumot és a neont 10 Kelvines aktívzénscapdával kell ezután megkötni. Ha az aktívzénst 42 Kelvinre felmelegítjük, akkor a hélium deszorbálódik, és a tiszta héliumot a tömegspektrométerbe lehet engedni. A hélium mérése után a neont a 90 Kelvines aktívzénrről leválasztva a tömegspektrométerbe lehet juttatni. Ezek után a 25 Kelvines csapdából 130 Kelvinen felszabadítjuk a megkötött gázokat. Ezen gázok nagyjából egy ezred részét getteranyag segítségével megtisztítjuk a nemesgázoktól, majd a tiszta argon-kripton-xenon elegy mennyiségét egyszerre mérjük meg a tömegspektrométerrel. A mérési módszert a vízmintával azonos módon előkészített ismert térfogatú levegőmintákkal kalibráljuk.

Az elérhető relatív pontosság a következő: 0,3–1,0 % héliumra, 0,4–0,9 % neonra, 0,1–0,3 % argonra, 0,8–1,4 % kriptonra és 0,9–1,8 % xenonra. Ilyen

pontosság esetén az oldódás során uralkodó hőmérsékletet akár 0,5 °C-on belül meg lehet határozni.

Klímarekonstrukció felszín alatti vízben oldott nemesgázok alapján

Ahogy azt már a bevezetőben említettük, a felszín alá beszivárgó csapadék a talajszemcsék között haladva a talajgázból annyi gázt old magába, amennyit az adott nyomáson és az adott talajhőmérsékleten magába oldhat. Miután a víz elérte a telített zónát és folytatja útját a megfelelő áramlási vonal mentén, a benne lévő nemesgázok mennyisége, a héliumtól és egyéb speciális esetektől eltekintve, lényegében nem változik. A felszín alatti vízben lévő hélium mennyisége általában nő, ahogy a víz áramlik a víztartó képződményekben. A ^3He mennyiségének növekedéséért elsősorban a fiatal vízben található trícium bomlása okolható, erre alapul a nem túl idős (0–50 év) vizek T- ^3He kormeghatározása (SCHLOSSER *et al.* 1988).

A kéreg közeteiben található alfabomló izotópok, amelyek az urán és a tórium bomlási soraiba tartoznak, ^4He -et termelnek, ami a vízbe jutva növeli a héliumkoncentrációt. Ezen felül a földköpeny felől primordiális, köpenyi hélium is diffundálhat, ami szintén megváltoztathatja a víz héliumtartalmát. Ezen okok miatt a héliumot nem lehet használni a felszín alatti vizek NGT-jének a meghatározásához. A ^{40}K bomlásából ^{40}Ar is keletkezik, ami növelheti a vízben oldott argonmennyiséget, ezt azonban a $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ izotóparány mérésével figyelembe lehet venni. Általában mind a négy nemesgázt (Ne, Ar, Kr, Xe) felhasználják az NGT meghatározásához. Elvileg elég lenne csak egy is, azonban a felszín alatti víz legtöbb esetben tartalmaz még többletlevegőt (többször talajgázt), ami az egyensúlyi oldódáson túl egy hőmérséklettől független, levegőeredetű többlet nemesgáztartalmat ad a víznek. A többletlevegő valószínűleg úgy alakul ki, hogy a beszivárgó víz a talajszemcsék között buborékokat zár magába, aztán ezek a megnövekedő hidrosztatikai nyomás hatására beoldódnak a vízbe. A vízben oldott gázok koncentrációit ebben az esetben az alábbi képlettel lehet megadni:

$$C_i(T,S,P,A) = C_i^*(T,S,P) + A \cdot z_i$$

A C_i a vízben oldott gáz (i) koncentrációja, ami függvénye a hőmérsékletnek (T), a légnyomásnak (P), a víz sótartalmának (S), és a többletlevegő mennyiségének (A). A C_i^* az oldódási egyensúlyi koncentráció, a z_i pedig az

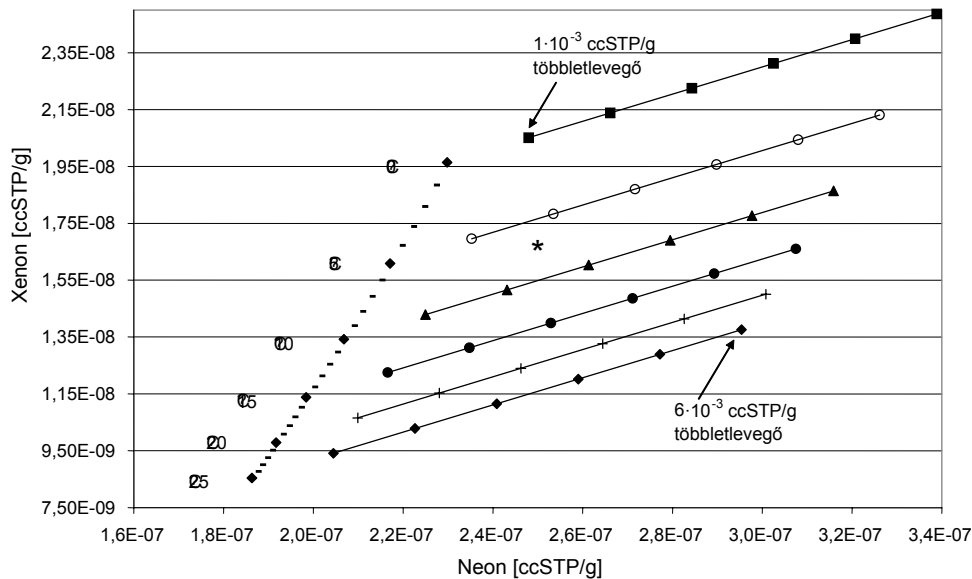
adott gáz levegőbeli térfogataránya. Amikor a többletlevegő a bezárt buborékok teljes beoldódásával jön létre, akkor elvileg elég két nemesgáz-koncentrációt felhasználni a beszivárgási hőmérséklet és a többletlevegő kiszámításához. Ilyenkor legtöbbször a neonmennyiség függvényében ábrázolják a xenon mennyiségét egy a 2. ábrához hasonló ábrán, és a kapott adatpont alapján leolvassák a hőmérsékletet és a többletlevegő mennyiségét. A neon, mivel az ő oldódása kevésbé érzékeny a hőmérsékletre – ráadásul kevésbé oldékony, mint a xenon –, inkább a többletlevegőre ad információt, míg a xenon a hőmérsékletre. Azonban gyakran előfordul, hogy a buborékok nem teljesen, hanem csak részlegesen oldódnak be, s ilyenkor az egyes nemesgázok koncentrációja között frakcionáció lép fel. Ez azt jelenti, hogy a bezárt buborékokból a nemesgázok nem a levegőösszetétel szerint oldódnak be a vízbe, hanem a nehezebbek nagyobb mennyiségben. Ebben az esetben a vízben oldott egyes gázok koncentrációjára a következő összefüggést lehet felírni (AESCHBACH-HERTIG *et al.* 2000):

$$C_i(T,S,P,A,F) = C_i^*(T,S,P) + \frac{(1-F) \cdot A \cdot z_i}{1 + F \cdot A \cdot z_i / C_i^*(T,S,P)}$$

Az A itt nem a vízben oldott többletlevegő mennyiségét, hanem a becsapdázott buborékok koncentrációját jelenti, míg az F a frakcionálódásra jellemző faktor. Ilyenkor a hőmérséklet mellett a becsapdázott buborékok koncentrációját és a frakcionációs faktort is ki kell számolni. A négy nemesgáz koncentrációjának felhasználásával ($C_{Ne}, C_{Ar}, C_{Kr}, C_{Xe}$) négy egyenletet lehet felállítani, miközben három ismeretlent keresünk (T, A, F). Ezek az ismeretlenek az inverz modellezés technikáját felhasználva meghatározhatók. Ilyenkor addig variálják a ismeretleneket, amíg a belőlük képzett, modellezett koncentrációértékek és a ténylegesen mért értékek közötti különbség eléri a minimumát. Az ismeretlenek ezekhez tartozó értékei lesznek ezután a végleges értékek.

Az előző bekezdésben megmutattuk, hogy hogyan lehet megbízható beszivárgáskori hőmérsékleteket meghatározni a felszín alatti vízben oldott nemesgázokból. Ezt a víz kormeghatározásával kiegészítve a múltbeli klíma hőmérsékleti viszonyaira lehet következtetni. A felszín alatti víznek a korát leggyakrabban a radiokarbon módszerrel szokták meghatározni. Ez azon alapul, hogy a vízben lévő oldott szervesetlen szén (oldott szén-dioxid, hidrogén-karbonát és bikarbonát) a beoldódás során első közelítésben annyi radioaktív

szenet (^{14}C) tartalmaz, amennyi megfelel a légkör radiokarbon-aktivitáskonzentrációjának.

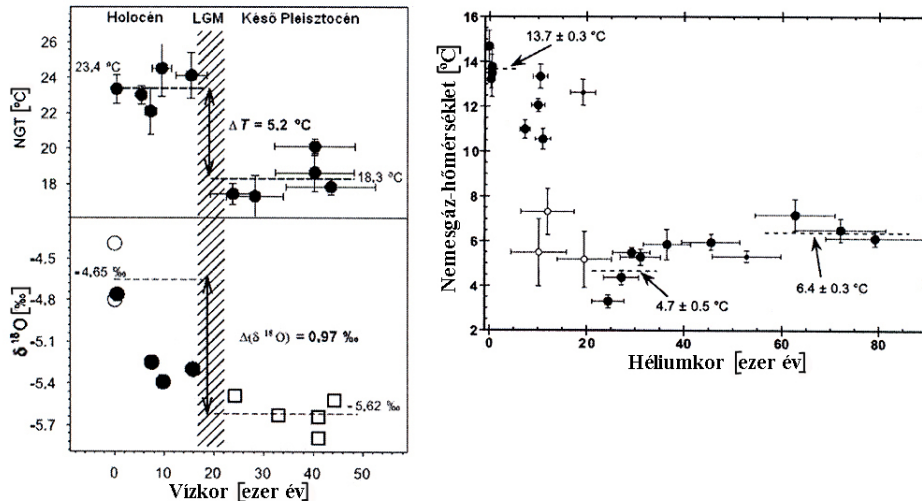


2. ábra: A vízben oldott xenon mennyisége a neon függvényében. A csillag egy olyan vizet jelöl, aminek a hőmérséklete $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, miközben a víz $2 \cdot 10^{-3}\text{ ccSTP/g}$ többletlevegőt tartalmaz.

Fig. 2: Xenon in function of neon. The star represents a water of $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ including $2 \cdot 10^{-3}\text{ ccSTP/g}$ of excess air.

Miután a víz beszivárgott a felszín alá a ^{14}C utánpótlás megszűnik, és a radiokarbon koncentrációja a radioaktív bomlásnak megfelelően 5730 év felezési idővel exponenciálisan csökken. Megmérvén a vízben lévő ^{14}C aktivitáskonzentrációját, ismerve a kezdeti koncentrációt, a kor kiszámítható. A valóságban azonban nem ilyen egyszerű a helyzet, ugyanis a beszivárgás során, amikor a víz kora nullának vehető, a vízben oldott szén aktivitáskonzentrációja legtöbbször nem egyezik meg a légkörivel, mivel a víz a talajból, illetve a karbonátos kőzetekből mindig magába old még több-kevesebb olyan szenet, amiben nincs ^{14}C . A legnagyobb gond tehát a víz radiokarbon kormeghatározásával kapcsolatban a kezdeti aktivitáskonzentráció becslése. Erre különféle modelleket lehet kidolgozni, azonban a végső kort még így is 2000–3000 év bizonytalansággal lehet csak figyelembe venni. Mivel a radiokarbon kormeghatározással legfeljebb csak 35–40 ezer évig lehet visszamenni az időben, ez a bizonytalanság jelentősnek tekinthető. Néhány esetben a víz korát az alfabomló izotópok

termelte ^4He vízben való akkumulálódásának nagyságából is meg lehet határozni, ehhez azonban speciális geológia környezet szükséges, ami megakadályozza a mélyebbről jövő egyéb héliumdiffúziót.



3. ábra: Paleoklíma rekonstrukció a Kalahári-sivatagból (KULONGOSKI et al. 2004) és Marylandből származó vízmintákon (AESCHBACH-HERTIG et al. 2002).
 Fig. 3: Palaeoclimatic reconstruction on groundwater samples from Kalahari desert (KULONGOSKI et al. 2004) and Maryland, USA (AESCHBACH-HERTIG et al. 2002).

A 3. ábrán két példa látható, ahol a nemesgáz-hőmérsékletek és a vízkor viszonyát ábrázolták. Az első ábrán a Kalahári-sivatagból származó minták vízkorai radiokarbon módszerrel lettek meghatározva, míg a másodikon marylandi vízminták szerepelnek, ahol a vízkorokat a hélium alapján számolták. Az első ábráról leolvasható, hogy a Kalahári-sivatagban a késő-pleisztocén idején, azaz 50 ezer évvel ezelőtti időktől egészen a legutóbbi jégkorszak végéig a vizek átlagos beszivárgáskori hőmérséklete 18,3 °C volt (felső grafikon). A klímaváltozás hatására ez az átlaghőmérséklet 5,2 °C-kal 23,4 °C-ra emelkedett. Ezzel párhuzamosan vizek stabilizotóp-összetétele is megváltozott. Ez látszik az alsó grafikonról, miszerint a vizek $\delta^{18}\text{O}$ értékei 1 ezrelékkal pozitívabbak lettek, ami szintén azt mutatja, hogy nőtt az adott területre vonatkozó átlaghőmérséklet. Hasonló következtetést lehet levonni a második ábra tanulmányozásával. Marylandban a holocén elején történt klímaváltozás során 9 °C-kal nőtt az átlaghőmérséklet. Ezidáig ez a legnagyobb olyan holocén eleji hőmérsékletváltozás, amit a vízben oldott nemesgázokkal mutattak ki.

Mindenesetre, még ha nagyon pontosan lehetne a vízkorokat meghatározni, az áramlási vonalak mentén fellépő hidrodinamikai diszperzió és a keveredés hatására a beszivárgás folyamán történő rövid ideig tartó változások a vízben néhány száz vagy néhány ezer év múlva már nem látszanak. Sőt, a felszín alatti vízre alapuló éghajlat-rekonstrukció a leggyakrabban alkalmazott radio-karbon kormeghatározási módszer korlátai miatt csak a holocén és a legutóbbi jégkorszakot átölelő korszakot tudja vizsgálni. Alkalmasabb vízmintát kell tehát keresni, amelynek a korát sokkal pontosabban meg lehet határozni, és az időfelbontása is jobb, mint a felszín alatti vizek esetén. Ilyennek ígérkeznek a cseppkövek.

A cseppkövekben lévő nemesgázok, mint paleoklíma-indikátorok

A jégbarlangoktól és a termikus hatásnak kitett barlangoktól eltekintve a barlanghőmérséklet – a bejáratától távolabb – az adott külső környezet átlaghőmérsékletével egyezik meg (*SPÖTL et al.* 2005). A cseppkő képződése során a barlang feletti karbonátos kőzeten átszivárgó, oldott karbonátban gazdag víz eléri a barlangot, a vízben túlsúlyban lévő szén-dioxid kioldódik a vízből, a víz karbonátban túltelített lesz, és a karbonát kicsapódik. Ez egy lassú folyamat, ahol a még nem lecseppent, illetve álló cseppkő esetén a már lecseppent víznek elég ideje van arra, hogy az akkori barlanghőmérsékletnek megfelelő mennyiségben oldja magába a barlang levegő gázait. Amikor a karbonát kicsapódik, és újabb karbonátrétegek borítják be a korábbi rétegeket, akkor vízzárványok képződhetnek a karbonáton belül. A 4. ábrán egy állócseppkőmetszet, a belőle vett minták helyeinek sematikus rajza, és a vízzárványokról készített mikroszkópfelvétel látható. A cseppkövek tömegének csak nagyjából néhány ezrelékét tesz ki a vízzárványok. Dennis és munkatársai kimutatták, hogy ezekből a vízzárványokból a vizet kvantitatíve ki lehet szabadítani (*DENNIS et al.* 2001). Ők a zárványokban lévő víz stabilizotópjainak vizsgálatával következtetnek a múltbeli éghajlati viszonyokra. Viszont ha ez a víz kinyerhető a zárványokból, akkor felvetődik annak a lehetősége, hogy a vízben oldott nemesgázokat is meg lehet mérni, amiből szintén hőmérsékleti információ kapható. A nemesgáz-analitikában használatos tömegspektrométerek érzékenysége lehetővé teszi, hogy az 1 gram cseppkőben lévő 1 mg víz nemesgáztartalmát is elegendő pontossággal meg lehessen mérni (*RICE* 2004, *TRÄUMNER* 2005). Egy lehetséges mintafeltárás során a cseppkövet egy vákuumkamrába tesszük, és elszívjuk a

felesleges gázokat. Ezután a cseppkővet a vákuumrendszeren belül összetörjük, ezáltal a vízzárványok nagy része felszabadul. A vizet csapdázzuk, a nemesgázokat pedig – hasonlóan a felszín alatti vizek mérésénél – tisztítjuk és elválasztjuk egymástól, mielőtt a tömegspektrométerrel meghatározzuk a mennyiségüket. Koncentrációt úgy kapunk, ha a feltárt víz tömegét is megmérjük egy 0,005 mg érzékenységű mérleggel. Valószínű, hogy a cseppkővek a vízzárványok mellett levegőzárványokat is tartalmaznak, ám ez ugyanúgy figyelembe vehető, mint a többletlevegő a felszín alatti vizeknél.



4. ábra: Állócseppkő metszete, a belőle vett minták helyei, illetve a vízzárványokról mikroszkóppal készített felvétel (DENNIS et al. 2001).

Fig. 4: Photo of cut slab from stalagmite, drawn outline of slab, photomicrograph showing thorn shaped fluid inclusions within stalagmite (DENNIS et al. 2001).

A felszín alatti vizekre alapuló klímarekonstrukcióval szemben a cseppkőeknek az lenne az óriási előnye, hogy sokkal pontosabban lehet őket korolni, illetve az időfelbontás is nagyságrendekkel jobb lenne, ráadásul nem csak 30–40 ezer évig lehetne visszamenni az időben, hanem akár több százezer évet is. A legelterjedtebb kormeghatározási mód, amit leginkább állócseppkőveknél alkalmaznak, a Th/U módszer, ahol a cseppkő anyagában nézik a ^{230}Th és a ^{234}U mennyiségét. A lecseppenő vízben gyakorlatilag nincs tórium, mivel ő azon a pH-n rosszul oldódik a vízben, csak urán, ezért a cseppkő anyagában lévő ^{230}Th csak az ^{234}U bomlásából származhat. Ezzel a módszerrel a cseppkőrétegek korai akár néhány százéves pontossággal megadhatók. A rétegvastagságtól függően pedig egy állócseppkőminta olyan apróbb részekre da-

rabolható, hogy egy-egy mintadarab csak egy szintén néhány százéves, vagy akár néhányévtizedes periódust foglal magába. A kormeghatározás bizonytalansága függ a cseppkőminta szerkezeti tulajdonságaitól, korától, növekedési sebességétől, a szennyezőanyagok (pl. agyagásványok) mennyiségétől, és természetesen a mérési eljárástól. Néhány tízezer éves, tehát a legutóbbi nagy klímaváltozást is magába foglaló cseppkőminták kormeghatározásakor fellépő bizonytalanság tipikusan néhány száz év (*SPÖTL and MANGINI 2002*). Idősebb minták esetén az abszolút bizonytalanság nő, míg a relatív bizonytalanság megmarad 1–3 % között (*MEILIANG et al. 2006*). Vannak olyan körülmények, hogy fiatal, legfeljebb néhány ezer éves minták esetén a kormeghatározás bizonytalansága nem haladja meg a száz évet (*MANGINI et al. 2005*). Mindenesetre a cseppköveket sokkal pontosabban lehet datálni, mint a felszín alatti vizeket, ami szintén nagy előny a cseppkövekre alapozott klímakutatásban.

Összegzés

Összefoglaltuk, hogy a nemesgázok hogyan oldódnak a felszín alatti vízben. Bemutattuk, hogy a vízben oldott nemesgázok mérésével és megfelelő vízkormeghatározással meg lehet ismerni az adott beszivárgási terület múltbeli hőmérsékleti viszonyait. Azonban a felszín alatti víz kormeghatározásában mindig vannak bizonytalan tényezők, amik nem teszik lehetővé a kellően pontos kormeghatározást, másrészt az áramlás során fellépő diszperzió és keveredés miatt nem érhető el finomabb időfelbontás. Éppen ezért ígéretes jövő elé néz a cseppkövek zárványaiban lévő víz nemesgáztartalmára alapuló barlanghőmérsékletet meghatározó módszer és az arra alapuló paleoklíma-kutatás.

IRODALOM

- AESCHBACH-HERTIG, W.-PEETERS, F.-BEYERLE, U.-KIPFER R.* (2000): Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. - *Nature* 405 p. 1040–1044.
- AESCHBACH-HERTIG, W.-STUTE, M.-CLARK, J.- REUTER, R.-SCHLOSSER, P.* (2002): A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). - *Geochim. Cosmochim. Acta* 66(5) p. 797–817.

- BENSON, B.* (1973): Noble gas concentration ratios as paleotemperature indicators. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 p. 1391–1395.
- BEYERLE, U.-AESCHBACH-HERTIG, W.-IMBODEN, D. M.-BAUR, H.-GRAF, T.-KIPFER, R. A.* (2000): A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. - *Env. Sci. Technol.* 34(10) p. 2042–2050.
- DENNIS, P. F.-ROWE, P. J.-ATKINSON, T. C.* (2001): The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(6) p. 871–884.
- KLUMP, S.-KIPFER, R.-CIRPKA, O. A.-HARVEY, C. F.-BRENNWALD, M. S.-ASHFAQUE, K. N.-BADRUZZAMAN, A. B. M.-HUG, S. J.-IMBODEN, D. M.* (2006): Groundwater Dynamics and Arsenic Mobilization in Bangladesh Assessed Using Noble Gases and Tritium. - *Env. Sci. Technol.* 40 p. 243–250.
- KROLOPP, E.-SÜMEGI, P.* (1995): Palaeoecological reconstruction of the late pleistocene, based on loess malacofauna in Hungary. - *GeoJournal* 36(2-3) p. 213–222.
- KULONGOSKI, J. T.-HILTON, D. R.* (2002): A quadrupole-based mass spectrometric system for the determination of noble gas abundances in fluids. - *Geochem. Geophys. Geosyst.* 3(6): 10.1029/2001GC000267.
- KULONGOSKI, J. T.-HILTON, D. R.-SELAOLO, E. T.* (2004): Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day. - *Geophys. Res. Lett.* 31(L10204): doi:10.1029/2003GL019238.
- MAGYARI, E.-SÜMEGI, P.-BRAUN, M.-JAKAB, G.-MOLNÁR, M.* (2001): Retarded wetland succession: anthropogenic and climatic signals in a Holocene peat bog profile from north-east Hungary. - *Journal of Ecology.* p. 1019–1032.
- MANGINI, A.-SPÖTL, C.-VERDES, P.* (2005): Reconstruction of temperature in the Central Alps during the past 2000 yr from a $\delta^{18}\text{O}$ stalagmite record. - *Earth and Planetary Science Letters* 235, p. 741–751.
- MEILIANG, Z.-HAI, C.-DAOXIAN, Y.-XIAOYAN, Z.-YUSHI, L.-JIAMING, Q.-EDWARDS, R. L.* (2006): Carbon and oxygen isotope records and paleoclimate reconstruction (140–250 ka B.P.) from a stalagmite of Shuinan Cave, Guilin, China. - *Environ. Geol.* 49 p. 752–764.
- RICE, S.* (2004): The development of a method for the extraction and measurement of noble gases from fluid inclusions in samples of calcium carbonate. - Master thesis, University of Heidelberg.

SCHLOSSER, P.-STUTE, M.-DÖRR, C.-SONNTAG, C.-MÜNNICH, K.O. (1988): Tritium/³He-dating of shallow groundwater. - *Earth Planet. Sci. Lett.* 89 p. 353–362.

SPÖTL, C.-MANGINI, A. (2002): Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. - *Earth Planet. Sci. Lett.* 203(1) p. 507–518.

SPÖTL, C.-FAIRCHILD, I. J.-TOOTH, A. F. (2005): Cave air control on drip-water geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 69(10) p. 2451–2468.

STUTE, M.-SCHLOSSER, P. (1993): Principles and applications of the noble gas paleothermometer. - *Climate Change in Continental Isotopic Records*. P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie and S. Savin. Washington, DC, American Geophysical Union. 78 p. 89–100.

TRÄUMNER, K. (2005): Inbetriebnahme, Tests und erste Anwendung einer neuen Anlage zur massenspektrometrischen Messung von Edelgasen aus Grundwasser- und Stalagmitproben. - Diplomarbeit, Universität Heidelberg.