

Stabilizotóp-geokémia

DEMÉNY ATTILA*

MTA FKK Geokémiai Kutatólaboratórium, Budaörsi út 45, 1112 Budapest

1. Bevezetés

A stabilizotóp-geokémia hagyományosan öt elem, a hidrogén, szén, nitrogén, oxigén és kén stabilis izotópjainak természetbeni eloszlásával és annak törvényszerűségeivel foglalkozik. Ezt az öt elemet több közös tulajdonság fűzi össze¹:

- Kicsi az atomtömegük, ezért az izotópjaik közötti relatív tömegkülönbség – és az ebből fakadó kémiai viselkedésbeli eltérés – nagy.

- Kovalens kötéseket képeznek. Az egyes izotópok között jelentkező kötéserősségbeli különbségek az erős kovalens kötések esetében felnagyítódnak (szemben például a gyengébb ionos kötéssel).

- A vegyületek széles skáláját hozzák létre.

- A ritka nehéz izotóp is elég gyakori előfordulású, ami megkönnyíti a pontos izotóparány-elemzést.

- Azonos mérés technika segítségével határozható meg az izotópok mennyisége.

A fenti öt elem esetében a következő izotóparányokat vizsgáljuk: D/H, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O, ³⁴S/³²S. Az izotóparányok meghatározása ezen elemek CO₂, H₂, N₂ és SO₂ gázaiban történik, izotóparánymérő tömegspektrométer segítségével (emellett ígéretes kísérletek folynak ionmikroszkop és diódalézeres spektrometria alkalmazására). Mérés technikai okokból kifolyólag a stabilizotóp-geokémiában nem abszolút izotóparányokkal dolgozunk, hanem nemzetközi sztenderdhez viszonyított eltéréssel, amit úgynevezett „δ” értékkel jelölünk. A δ érték jelentése ennek alapján (a szénizotópok példáján bemutatva):

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{minta}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{szten.erd}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

A képletben a minta a vizsgálandó anyagot, a sztenderd egy nemzetközi sztenderdet jelöl. A szén esetében ez a V-PDB (Pee Dee Belemnite), a hidrogén és oxigén esetében a V-SMOW (Standard Mean Ocean Water), a nitrogénre a gyors légköri keveredés miatt az antropogén szennyeződéstől mentes levegő (sztenderdjelölés „AIR”), a kén esetében a V-CDT (Canon Diablo Troilite). A „V” jelölés a bécsi („Vienna”) Atomenergia Ügynökség által kalibrált sztenderdekhez történő viszonyításra utal. Az 1000-rel való szorzás jelzésére a δ érték dimenziója ‰ (tehát ez nem koncentrációt jelent).

A hagyományos, Alfred Nier által az 1940-es években kifejlesztett tömegspektrométer² és az elemzett gázokat

létrehozó berendezések az utóbbi évtizedekben jelentős fejlődésen mentek keresztül. A 90-es évek közepéig a vákuumtechnika, a tömegspektrométeres elemzés és a feltáró berendezések automatizálása volt a fő fejlesztési szempont, az elemzés alapelvei viszont változatlanok maradtak. Az utóbbi évtizedben azonban új technika jelent meg, a vivőgáz tömegspektrometria. Ennek segítségével a korábban külön vákuumrendszerekben történő feltárások automatizálhatóvá váltak, az elemzett mintamennyiségek nagyságrendekkel csökkentek, a vizsgált minták száma többszörösére nőtt. A technikai fejlődés nem egyszerűen mennyiségi növekedést jelent, hiszen teljesen új kutatási irányok (pl. cseppkövek éves-évtizedes felbontású paleoklimatológiai vizsgálata) nyíltak meg. A stabilizotóp-elemzések a földtudományi kutatás csaknem teljes spektrumát felölelik, egyes területeken (pl. hidrogeológia) alkalmazásuk rutinszerűen szükségesnek mondható. A H, C, N, O, S elemek a földi szférák mindegyikében nagy mennyiségben és vegyületgazdagságban fordulnak elő, az alkalmazások óriási számát eredményezve.

A stabilizotóp-geokémia átfogó ismertetése a jelen publikáció kereteit meghaladja. Ezért a következőkben néhány kiemelt, az utóbbi évtizedben nagy érdeklődéssel kísért, illetve hazai szempontból fontos kutatási terület eredményeit fogom bemutatni a geoszféra szerinti elrendezésben (terjedelmi okokból az irodalmi hivatkozások számát minimálisra csökkentve). Az alkalmazások területei olyan szerteágazóak, hogy ezen összefoglaló természetesen szubjektív, a szerző és intézménye kutatási területeire fókuszáló válogatást jelent, akár csak a hazai kutatások teljeskörű bemutatásának igénye nélkül, hiszen csak egy részterület hazai eredményeinek részletes bemutatása is jóval nagyobb terjedelmet igényelne.

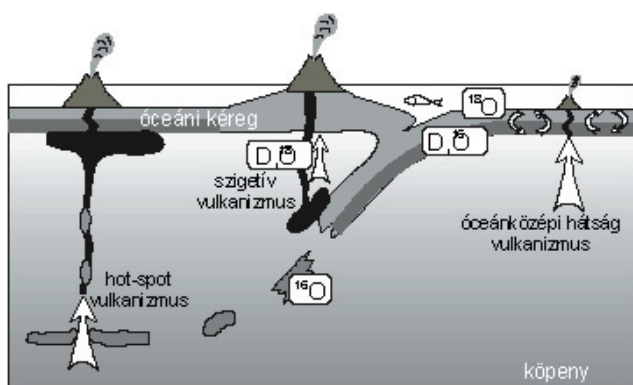
2. A Föld köpenyének és magmás tevékenységének vizsgálata

A Föld köpenyének vizsgálatával foglalkozó geokémiai tanulmányok első ránézésre csak a szűkebb szakterület specialistái számára jelentenek érdekes információt, azonban gyakran globális folyamatokat tükröznek és esetenként indirekt módon szolgáltatnak bizonyítékokat a globális modellekhez, amint arra a továbbiakban néhány példát mutatok be.

A Föld szilikátos öveinek egyik legfontosabb eleme az oxigén, így az ismertetést az oxigénizotóp-összetételekkel kezdem. A Föld köpenyének felső része csaknem teljesen homogénnek tekinthető, amit a középóceáni hátságokon képződő bazaltok és a köpenyből a vulkáni működéssel felszínre hozott xenolitok (idegen kőzetdarabok) δ¹⁸O értékei

*Tel.: 1-309-2600/1223; fax: 1-319-3137; e-mail: demeny@geochem.hu.

is jeleznek ($\delta^{18}\text{O}=5,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$)³. Ez az átlagos összetétel gyakorlatilag megegyezik a Holdról származó kőzetek $\delta^{18}\text{O}$ értékeivel ($5,5 \text{ ‰}$)⁴, ami a Föld és a Hold anyagának közös eredetét támasztja alá. A középső-óceáni hátságokon a köpenyből feláramló bazalt összetételével szemben az idős óceáni kéreg egésze jelentős inhomogenitást mutat. A tengerfenéken megszilárdult lávakőzetek a fenti értékekhez képest jelentős ^{18}O -t, míg a több kilométeres mélységben levő kőzetek kismértékű ^{16}O -dúsulást mutatnak.⁵ Ennek oka a tengervízzel kis hőmérsékleten lejátszódó felszíni, illetve a leszivárgó tengervízzel több száz °C-on a mélyben történő kőzet-víz izotópcseré. A magmás eredetű kőzetekre – a kis hőmérsékletű kiválás miatt szintén ^{18}O -dús – üledékes kőzetek rakódnak. Az óceáni kéreg a hátságon történő képződést követően lassan halad a szubdukciós zónák felé, majd ezen zónákban nagy része szubdukálódik (lásd 1. ábra).



1. Ábra. Nagytekonikai és magmaképződési folyamatok és a hozzájuk kapcsolódó főbb hidrogén- és oxigénizotóp-összetételei eloszlások.

A kéreg felső, víztartalmú ásványokban dús része 100 km körüli mélységben megolvad és a keletkező magma a felszínre tör, szigetív vulkanizmust hozva létre. Ezen vulkanitok oxigénizotóp-összetétele tükrözi a szubdukált kőzetek összetételét, a köpenyátlagnál jelentősen pozitívabb $\delta^{18}\text{O}$ értékeket mutatva. Erre mutatnak jó példát a hazai, szubdukciós folyamatokhoz kötődő vulkáni összletek ($\delta^{18}\text{O}=5,6\text{--}10,5 \text{ ‰}$)^{6,7}. Az óceáni kéreg alsó része azonban jóval nagyobb hőmérsékleten olvad meg, mint a vízdús felső rész, ezért több száz km mélységbe szubdukálódhat. Az utóbbi évtized egyik legnagyobb vitáját az óceáni szigetek bazalt összeleiben megfigyelt kismértékű $\delta^{18}\text{O}$ -csökkenés okozta.^{8,9} Ennek oka lehetne a bazalt magma és az óceáni kéreg kölcsönhatása, amelynek során a bazalt az átalakult óceáni kérget olvasztaná be. Egy másik magyarázat szerint a köpenyátlagnál kisebb $\delta^{18}\text{O}$ értékek a szubdukált óceáni kérget jelzik, amelyet a Föld köpenyének mélyebb régióiból (alsó köpeny, esetleg a köpeny-mag határ) feláramló bazalt magma több száz km mélységben olvasztott be és hozott a felszínre. A Kanári-szigetek óceáni bazalt vulkanitjainak vizsgálati eredményei ez utóbbi folyamatot támasztják alá.¹⁰

A Földköpeny primér, tehát utólagos és felszíni folyamatok által nem befolyásolt hidrogénizotóp-összetétele kb. $-70 \pm 10 \text{ ‰}$ ^{11,12}, szemben a tengervíz jelentős deutériumdúsulást mutató kb. 0 ‰ -es összetételével.⁴ Ennek hatására a már említett szigetív vulkanitok jóval több deutériumot

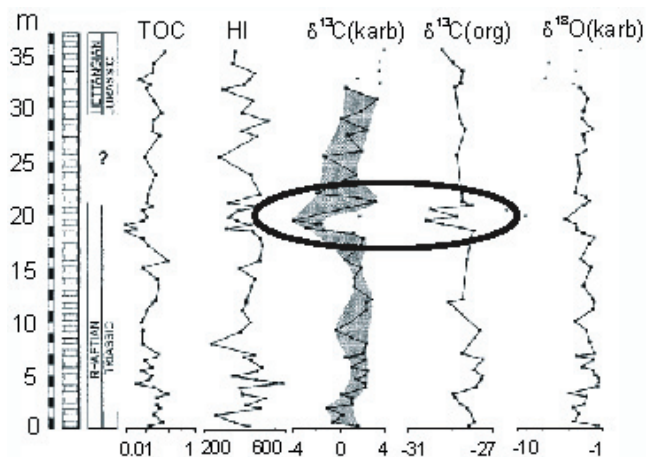
tartalmaznak, mint az óceánközépi hátságbazaltok (lásd 1. ábra). A magmás kőzetek hidrogénizotóp-összetételei elemzésének napjaink egyik legjelentősebb felhasználása a marsi meteoritok vizsgálatában történik. A geokémiai adatok alapján a Marsról becsapódás általi kiszórásból származó ún. SNC meteoritokban H-tartalmú ásványfázisok jelennek meg. Az ásványok hidrogénizotópos elemzése kimutatta, hogy a meteoritokra igen nagyfokú deutériumdúsulás jellemző ($+4000 \text{ ‰}$ -ig!)¹³. Ugyan a kiszóródás és a földi becsapódás során részleges hidrogéneltávozás – és így az eredeti összetétel frakcionálódása – következhet be, a nagyon pozitív δD értékek arra utalnak, hogy a Marsról a hidrogén nagyrészt eltávozott, a kinetikus frakcionáció következtében elsősorban a deutériumot dúsítva a maradé anyagban.

A globális szénháztartás alakulása, a légköri széndioxid-koncentráció növekedése és annak eredete egyre nagyobb jelentőséget nyer napjainkban. Az egyik legnagyobb széndioxid kibocsátó forrás a földköpeny, így a magmás tevékenységgel az óceán-atmoszféra rendszerbe jutó C mennyisége és annak izotóppozsztétele fontos adata a szén ciklus leíró modelleknek. A köpeny C-tartalmának (kb. $-6 \pm 2 \text{ ‰}$)¹² izotóppozsztétele a vulkanitok, valamint az általuk felszínre hozott köpenyxenolitok fluidumzárványaiába zárt CO_2 , valamint a köpenyben képződő karbonát olvadékok és gyémántok elemzésével határozták meg a 70-es és 80-as években. Az adatok mennyiségének növekedésével egyre több, az átlagtól jelentősen eltérő összetétel jelenik meg. A pozitív irányú eltolódást mutató $\delta^{13}\text{C}$ értékeket szubdukált, ^{13}C -dús üledékes karbonátkőzetek hatásának tulajdoníthatjuk. Ugyanakkor főként gyémántok esetében igen erős ^{12}C -dúsulás is megjelenik, amit egyes kutatók szubdukált ^{12}C -dús szerves anyagnak tulajdonítottak¹⁴, mások viszont a gyémánt képződése során fellépő kinetikus frakcionálódási folyamattal magyarázták.¹⁵ Ritkaságként a köpenyből feláramló magma gyémántból és szilícium-karbidból (moissanit ásvány) álló, igen negatív $\delta^{13}\text{C}$ értékekkel (-28 ‰) jellemzett közettörmeléket is a felszínre hoz.^{16,17} Ez alapján a köpenyben az igen nagy hőmérséklet esetében várt kismértékű izotópmegoszlás ellenére jelentős változékonyság jöhet létre. A kőzetalkotó mennyiségben képződő gyémánt vagy SiC fázis elvonja a környezetből a ^{12}C -t, ami a maradék magmában ^{13}C -dúsulást okoz, és így a szubdukált üledék hatását kelti. Az igen nagy volumenű, primér köpenyeredetű karbonát olvadékból képződő karbonátösszleteket tartalmazó Kola-félsziget karbonátitjai ilyen eltolódási hatást mutatnak, amit üledékszubdukcióval a geológiai felépítés ismeretében nehéz magyarázni.¹⁸ Az eredmények a földköpenyben korábban nem ismert nagy mennyiségű ^{12}C -dús fázis (gyémánt, szerves anyag vagy SiC) jelenlétére utalnak.¹⁸

3. Kihalási események és a globális szén ciklus

A földtörténet során 5 nagy kihalási esemény zajlott le, amelyek során az akkor élt élővilág jelentős része kipusztult.¹⁹ Ezek közül talán a legismertebb a kréta időszak végén történt esemény, ami véget vetett a dinoszauruszok szárazföldi uralmának. Emellett azonban sokkal nagyobb kihalási események is történtek, mint például a perm végi esemény, amelynek során feltételezhetően a fajok 95%-a kihalt. A kihalásokat kiváltó okokról még mindig folyik

a tudományos vita, azonban az tényként kezelhető, hogy ezen eseményekhez éles stabilizotóp-geokémiai változás is kapcsolódik. A határeseményeket rögzítő üledékes szelvényekben a kihalással csaknem egyidőben az üledék karbonátjában és szerves anyagában erőteljes (kb. 5-6 %-es) negatív $\delta^{13}\text{C}$ eltolódás, majd az eredeti értékre történő visszaállítás jelenik meg. Magyarországon több, értékes információt hordozó perm-triász és triász-júra határszelvény van, amelynek vizsgálata nemzetközi érdeklődést keltett. A csövári sorozatot a világ triász-júra szelvényei között az elsők között dolgoztuk fel és mutattuk ki, hogy a nagyobb kihalási eseményekhez hasonlóan itt is a globális szén ciklus változásával kell számolni.²⁰



2. Ábra. A csövári triász-júra határszelvény kőzeteinek teljes szervesanyag-tartalma (TOC), annak hidrogén indexe (HI), valamint a karbonát (karb) és a szerves anyag (org) szén- és oxigénizotóp-összetétele.²⁰

Miután az üledékes kőzetek karbonát- és szervesanyag-tartalma az oldott szerves szén, illetve biomassza összetételét tükrözi, a szelvényben kimutatott szénizotóp-csúcsot (2. ábra) ezen komponensek értékelésével kell értelmezni. A megnövekedett bioproduktivitás és a szerves anyag betemetődésének és üledékben való megőrződésének felerősödése elvonja az óceáni rendszerből a ^{12}C -t. A folyamat a kiülepedő karbonátban jelentkező pozitív $\delta^{13}\text{C}$ -eltolódással követhető nyomon. Ugyanígy a produktivitás csökkenése (tehát a kihalási esemény) a tengeri és szárazföldi biomasszában kötött ^{12}C -t felszabadítja, ami a leülepedő üledékekben negatív $\delta^{13}\text{C}$ csúccsal jelentkezik. Az óceáni vízáramlási rendszerek megváltozása (pl. klímaváltozás hatására) a mélytengeri, a szerves anyag tengerfenéken történő bomlásából származó oldott szén tartalmazó víz feláramlását és így a felszínközeli víztömeg izotópösszetételének eltolódását okozhatja. A vulkáni működés felerősödése nagy mennyiségű, a tengervízben oldott szerves szénhez (kb. 0 %) képest negatív (kb. -5 %) szénizotópösszetételű CO_2 -t ad a rendszerhez. Mindazonáltal a jelenlegi ismeretek szerint ezen tárolókban tárolt szén mennyisége és/vagy izotópösszetétele nem magyarázza meg a kihalási eseményekhez kapcsolódóan megfigyelt $\delta^{13}\text{C}$ eltolódást. További, ^{12}C -dús komponensre van tehát szükség. A kréta végi esemény alapján feltételezhető lenne ^{12}C -ben dús égitestek (pl. üstökösök) becsapódása. A probléma ezzel az elmélettel az, hogy több kihalási eseményhez kapcsolódóan is kérdéses a becsapódás, másrészt ahol feltételezik, ott is megkérdőjelezhető az egyidejűség. A jelenleg

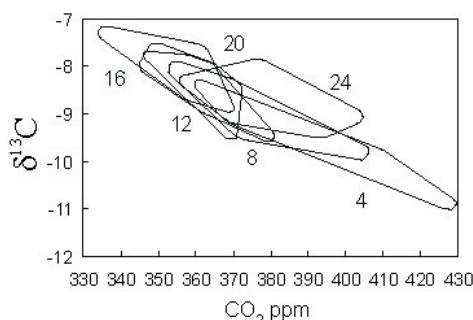
legelfogadottabb elmélet szerint a negatív $\delta^{13}\text{C}$ csúcsért egy további, igen fontos komponens, a mélytengeri üledékek pórusaiban felhalmozódó metán a felelős. Kb. 1000-1500 m vízmélységben, 5 °C körüli hőmérsékleten a metán hidrát formájában kötődik meg. A metán a leülepedett szerves anyag bakteriális degradációjával jön létre. A metanogén baktériumok a gyengébb kötéseket létesítő könnyű izotópokat részesítik előnyben, ezért a keletkező metán extrém módon dúsul ^{12}C -ben ($\delta^{13}\text{C} < -60$ ‰). Globális felmelegedés és a kontinentális lejtők üledékeinek instabilitása esetén a metán felszabul és az óceán-atmoszféra rendszerben széndioxidá oxidálódik. Mennyisége kb. 10000 Gt-ra becsülhető, ezért a globális szénháztartási folyamatokban fontos tényező.²¹ A metán-hidrát felszabadulásának mechanizmusa még nem teljesen tisztázott, de az elképzelések szerint néhány °C-os globális hőmérsékletemelkedés igen nagy mennyiségű metánt szabadíthat fel, ami a légköri CO_2 koncentrációjának hirtelen növekedéséhez vezet.

A globális szén ciklus napjainkban talán legnagyobb érdeklődésre számot tartó aspektusa a levegő széndioxid-tartalmának növekedése és annak okai. Az ipari forradalom előtt a széndioxid-tartalom kb. 280 ppmv volt, jelenleg a globális háttér meghaladja a 380 ppmv-t. A levegő széndioxid-tartalmának változásával számos intézmény foglalkozik, közöttük az egyik legjelentősebb a National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Ezen intézményen belül a Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) a „Carbon Cycle Greenhouse Gases” projekt keretében globális hálózatot üzemeltet a levegő széndioxid-tartalmának elemzésére. A hálózat egyik állomása Hegyhátsálon van az Országos Meteorológiai Szolgálat üzemeltetésében.²² Az ipari forradalom óta bekövetkezett koncentráció-növekedés és a $\delta^{13}\text{C}$ érték változása ^{12}C -dús CO_2 hozzáadását jelzi. Az antropogén tevékenység által felhasznált fosszilis tüzelőanyag és az erdőégetések kb. -30 – -25 ‰ összetételű CO_2 kibocsátását jelentik. Ezzel a tartománnyal számolva néhány % antropogén eredetű széndioxid jelenlétét feltételezhetjük. Ugyanakkor a koncentráció-növekedés mértéke ennek többszöröse. A megoldást az jelentheti, hogy a CO_2 folyamatos kölcsönhatásban van az óceánnal és a szárazföldi biomassza tömegével, ami a $\delta^{13}\text{C}$ -változást csökkenti. Ha a teljes koncentráció-növekedést az antropogén tevékenység számlájára írjuk, akkor annak mértéke az ipari forradalom előtti 280 ppmv értékhez képest eléri a 35%-ot. Ugyan a fenti kölcsönhatások az izotópösszetételek pontos modellfelhasználását gátolják, a negatív $\delta^{13}\text{C}$ eltolódás kimutatása által nyilvánvalóvá vált, hogy csak a szerves anyag oxidációjából származhat a CO_2 -szint növekedése.

A széndioxid megkötődésének és kibocsátásának folyamatát nem csak az óceáni rendszerben, hanem a szárazföldi bioszféra esetében is vizsgálni kell. A jelenlegi, stabilizotóp-geokémiai eredményekre támaszkodó elmélet szerint a mérsékelt öv szárazföldi növényzete nettó CO_2 -nyelő.²³ A hazai növényzet lokális hatásának elemzésére egy Akadémiai Kutatási Projekt keretében egy éves mintavételezés és elemzés történt 1999-2000 során.²⁴

A munka során kimutattuk, hogy a lokális növényzet fotoszintetikus és respirációs hatása jelentős napszakos változásokat okoz mind a CO_2 koncentrációjában,

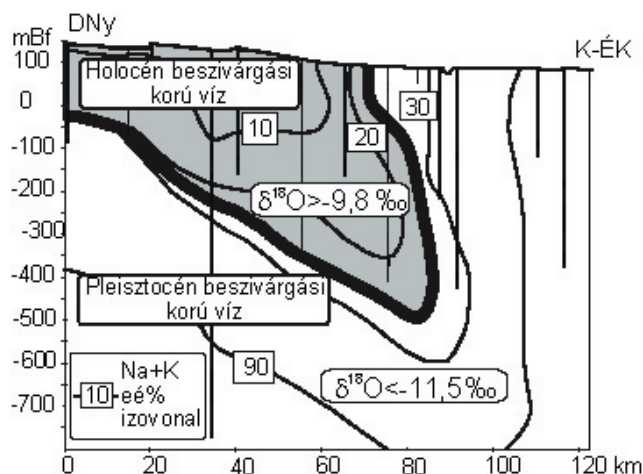
mind izotópösszetételében (3. ábra). A növényzet a kilégzési stádiumban ^{12}C -dús CO_2 -t juttat a levegőbe, míg a fotoszintetikus stádiumban a ^{12}C -t elvonja a környezetből, amit a $\delta^{13}\text{C}$ változása híven tükröz. A ^{12}C -elvonás és -kibocsátás mértékét a fotoszintézis típusa is befolyásolja, hiszen az ún. C3 növények több ^{12}C -t vonnak el a környezetükből, mint a C4 növények. Ez a folyamat még pontosabban nyomon követhető, ha kombinált $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ elemzéseket végzünk (ehhez azonban speciális mintavételezésre van szükség).²⁴



3. Ábra. A levegő széndioxid-tartalmában és annak szénizotópösszetételében megfigyelt napszakos (a számok mintavételi időpontok) változás.

4. Vizek stabilizotóp-geokémiája

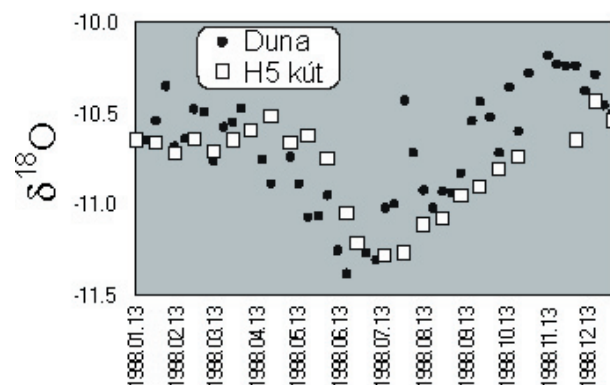
A XXI. század egyik legégetőbb problémája a megfelelő minőségű és mennyiségű ivóvíz biztosítása. Magyarország folyóvizeinek döntő része a határainkon kívülről származik, ezért az antropogén hatások nehezebben követhetőek és kerülhetőek el. Ugyanakkor a felszín alatti vízáramlási rendszerek jelentős része néhány 10000 évvel ezelőtt beszivárgott – és így az antropogén szennyeződéstől mentes – vizet hoznak felszínre a feláramlási zónákban. A szárazföldre hulló csapadék hidrogén- és oxigénizotópösszetétele függ a tengertől való távolságtól, a tengerszint feletti magasságtól és a hőmérséklettől, így az aktuális klímaviszonyoktól.²⁵ A lehulló csapadék beszivárogva megőrizheti az eredeti izotópösszetételhez közeli értékeket (feltéve, hogy jelentős, emelt hőmérsékleten lezajló kőzet-víz kölcsönhatás nem befolyásolta), ezért a feláramló víz a beszivárgáskori klímára jellemző izotópösszetételt mutatja. Berecz T és munkatársai²⁶ a Duna-Tisza közén felvett szelvényben kiválóan demonstrálták a holocén és pleisztocén beszivárgási korú vizek áramlását (4. ábra).



4. Ábra. Hódmezővásárhely térségében felvett vízáramlási szelvény.²⁶

Ezen vizsgálatoknak elsősorban az ivóvíztermelő kutak védelmében és a vízminőség biztosításában van szerepük. A regionális és lokális áramlási rendszerek ismeretében meghatározható a modern felszíni víz beszivárgásának üteme és a felszín felől terjedő szennyeződés megérkezése előtt lezárható a veszélyeztetett mélységből termelő kútszakasz, amint azt egy Békés megyei ivóvízbázis példája mutatja.²⁷

Budapest ivóvízbázisának egy részét a Csepel-sziget parti szűrőmű kútjai adják. Tekintettel a Duna vízének jelentős mértékű szennyezettségére, a beszivárgási sebesség és az áramlás irányának ismerete alapvető a vízbázis biztonságának fenntartásához. A Duna és a csepel-szigeti termelő kutak vízének 1-2 hetenként történő mintavételezésével és idősoros $\delta^{18}\text{O}$ elemzésével a Duna vízében ciklicitás jelent meg (5. ábra), ami az Alpokban hullott D- és ^{18}O -szegény hó olvadása és a tavaszi-nyári hónapokban történő megérkezése következtében jön létre.²⁸



5. Ábra. A Duna és a csepel-szigeti H5 sz. kút vízének oxigénizotópösszetételében jelentkező időbeli változás.²⁸

A szezonális változás követhető a termelő kutakban is, de időben eltolódva, aminek mértékéből kiszámítható a szivárgási sebesség vagy elérési idő. A $\delta^{18}\text{O}$ értékek területi eloszlása a teljes szigetet és környezetét felölelő aszimmetrikus, KÉK-NyDNy irányú áramlási képet tükröz.²⁸

A jelenlegi vízáramlási folyamatok vizsgálata mellett a stabilizotóp-geokémia módszerei kiválóan hasznosíthatóak a földtörténeti múltban lejátszódott fluidumáramlási jelenségek tanulmányozásában. Amellett, hogy alapvető szempontból a megszerzett ismeretek természetes környezetünk teljesebb megismeréséhez járulnak hozzá, a paleohidrologiai vizsgálatok hatékonyan hasznosíthatóak az alkalmazott kutatás területén is. Erre szolgáltató példát a radioaktív hulladéktárolók elővizsgálata, amelyeket a nemzetközi gyakorlat szerint geológiai tárolóközegben kell elhelyezni. A tervezett hulladéktárolók közül a nagyaktivitású hulladék tárolójának biztonsági elemzését több tízezer éves időtartamra kell elvégezni. Ilyen távlatokban a geológiai közeg hidrologiai jellemzői jelentősen megváltozhatnak. Egy jelenleg száraznak és így a felszíni fluidumokkal szemben zártnak tekinthető rendszer klímaváltozás és erőteljes csapadékmennyiségi növekedés esetén kapcsolatba kerülhet a környezetével,

ami a szennyeződések terjedésének felszíni elérési idejét csökkentheti. Ezért alapvető fontosságú a tárolóközetek paleohidrologiai vizsgálata, azaz annak meghatározása, hogy a földtörténeti múltban a mélyben levő kőzetek kapcsolatban voltak-e a felszíni eredetű fluidumokkal. A mecseki Bodai Aleurolit elővizsgálatokra kiválasztott kőzetösszetételben repedésekben szivárgó vizek, a repedéseket gyakran kitöltő és korábbi oldatokból kivált karbonátok, a bennük zárvány formájában bezárt fluidumok és a felszíni vizek komplex stabilizotóp-geokémiai vizsgálatával kimutattuk²⁹, hogy a repedések kitöltő anyaga feltehetően 10 millió évesnél idősebb fluidumáramlás során vált ki és a repedések modern csapadékvízzel nem voltak kapcsolatban. Így a kőzetösszetétel nem csak a jelenben, de a kérdéses biztonsági időtartamot meghaladó távlatú földtörténeti múltban sem volt kapcsolatban a felszíni csapadékvizekkel.

5. Paleoklimatológiai alkalmazások

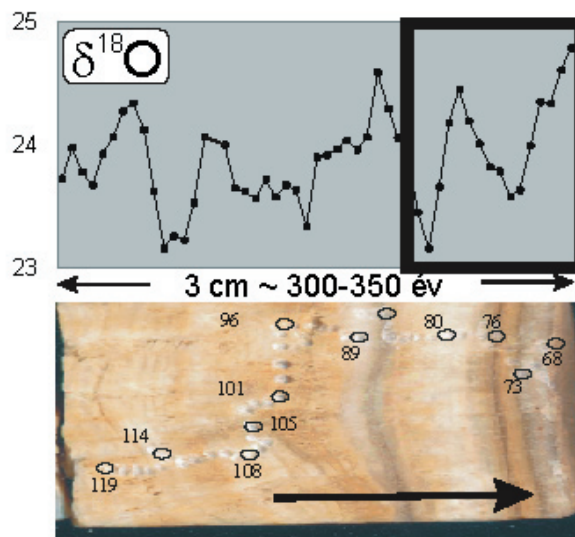
Harold Urey – aki a „nehéz hidrogén” felfedezéséért kapott Nobel Díjat 1934-ben – alapozta meg a stabilizotóp-összetételeken alapuló paleohőmérséklet-számítást 1947-ben publikált cikkével³⁰. Termodinamikai számítások alapján mutatta ki, hogy az ¹⁸O és ¹⁶O izotópok karbonátokban és vízben történő megoszlása hőmérsékletfüggő. Ha a tengervíz oxigénizotóp-összetételét a földtörténet során állandónak tekintjük, a megoszlás hőmérsékletfüggésének és a karbonát izotópösszetételének ismeretében annak képződési hőmérséklete egyszerűen számolható. Az úttörő jellegű munkát követően számos paleohőmérséklet-számítási képlet jelent meg, ami adott vízösszetételre vonatkozott.³¹⁻³³ Igen komoly probléma rejlik azonban a tengervíz izotópösszetételének meghatározásában. Számos szerző szerint a tengervíz oxigénizotóp-összetétele nem változik jelentősen a földtörténet során, aminek oka az óceáni bazaltokkal történő kölcsönhatás puffér hatása.⁵ Ugyanakkor a negyedidőszak során bizonyított a jégsapkák kialakulásának a tengervíz ¹⁸O értékét módosító hatása. A glaciális időszakokban a jégsapkák növekedése elvonja a könnyű izotópokat, ezáltal a tengervíz és a belőle kivált karbonát ¹⁸O értéke pozitív irányú eltolódást szenved.³⁴ A vízösszetétel meghatározásának bizonytalansága mellett a paleohőmérsékleti számítások esetén bizonyítani kell, hogy a vizsgált kőzet az eredeti képződési feltételeknek megfelelő izotópösszetételeket teljes mértékben megőrizte. Az utólagos átalakulás (pl. hidrotermás oldatok vagy felszíni mállás hatására) az izotópösszetételeket megváltoztathatja és ezáltal a számított hőmérsékletadatok értelmetlenné válnak. Az utólagos hatásokat részletes kőzettani vizsgálatok segítségével kimutathatjuk, és így mindezen tényezők figyelembe vételével hasznos adatokat kapunk a vizsgált kőzet képződési hőmérsékletére.³⁵

A paleoklimatológiai alkalmazások másik – és a hőmérsékletszámítások korlátait felismerve egyre nagyobb jelentőségre szert tevő – szempontja a vizek izotópösszetételének változása. A jégsapkák kialakulásának és olvadásának következtében a tengervíz ¹⁸O- és D-tartalma változik, ami tükröződik a kontinentális területeken hullott csapadékban. A klímaváltozásokat kiválóan mutatják az antarktisi jégfúrások izotópadatai.³⁶ A szárazföldeken uralkodó klíma az óceán felől érkező csapadék kihullásának mértékét és az ezzel járó izotópfractionációt befolyásolja,

ezáltal az adott területen megváltozik a csapadék összetétele. Ennek a hatásnak tulajdonítható az a megfigyelés, hogy a Kárpát-medence területén a pleisztocén jégkorszak során hullott csapadék ¹⁸O értéke jóval negatívabb, mint a modern csapadékvízé (lásd a 4. ábrát). A csapadékvízzel kölcsönhatásba került kőzetek (pl. tavi és barlangi környezetben képződő karbonátok) ezt az izotópösszetételt tükrözik, ezáltal az ilyen képződmények vizsgálatával a múltban uralkodó klímára kapunk információt.

A vivőgáz tömegspektrometria és a mikromintavételezés kombinálásával a kőzetanyag nagy térbeli felbontású elemzése vált lehetővé.³⁷ A Geokémiai Kutatólaboratóriumban egyik projekt keretében cseppkövek nagy felbontású stabilizotópos vizsgálatát végezzük. Illusztrációként egy mecseki barlang cseppkőképződményének legfiatalabb (az utolsó kb. 300-350 évben képződött) darabjáról készült, <1 mm térbeli felbontású oxigénizotópos adatsort mutatom be (6. ábra; Siklósy et al., nem publikált adatsor). Az utolsó kb. 100 évet reprezentáló részt külön kiemeltem. Az adatok kiváló egyezést mutatnak a hazai nyári középhőmérsékleti adatokkal: a 20. század elején lehülés volt, az 50-es években felmelegedés, a 70-es években újabb lehülés volt, majd jelenleg újra felmelegedési időszak tapasztalható.

A cseppkövek növekedési üteme igen erősen ingadozik, amit csak aprólékos petrográfiai és korvizsgálattal lehet tanulmányozni. A bemutatott mecseki cseppkő azon szerencsés leletek egyike, amelynek képződése az eltelt kb. 5000 évben folyamatos volt és 5-10 éves felbontású klímaváltozási vizsgálatokat tesz lehetővé.



6. Ábra. Egy mecseki cseppkőképződmény legfiatalabb részének oxigénizotóp-elemzési eredményei (V-SMOW-hoz viszonyítva, ‰-ben). A vastag keret az utolsó kb. 100 évet reprezentáló részt mutatja. A nyíl a növekedési irányt jelzi.

6. Szélesebbkörű alkalmazások

Tekintettel arra, hogy a környezetünkben található legtöbb anyag tartalmazza a stabilizotóp-geokémia által vizsgált öt elemet, a módszerek alkalmazása messze túlhaladja a geokémia kereteit. A jelen összefoglaló terjedelmi korlátait figyelembe véve csak egy olyan, társadalmi szempontból

jelentős terület eredményeit és alkalmazási lehetőségeit mutatom be, amelyben a Geokémiai Kutatólaboratórium stabilizotópos laboratóriuma tevékenyen vett részt.

Mint láttuk, az üledékes karbonátközetek stabilizotóp-összetételei a leülepedéskor, majd az átkristályosodáskor fennálló körülményeket tükrözik. Ezt használhatjuk ki, amikor egyéb módszerekkel nehezen osztályozható, egységes megjelenésű kőzeteket vizsgálunk. Ilyen kőzetek az építészetben és szobrászatban általánosan használt márványok. A lelőhelytől függően a márványok jelentős szén- és oxigénizotóp-aránybeli különbségeket mutatnak. A természetes változékonyság, az összetételek átfedése ugyan nem tesz lehetővé egyértelmű, ujjlenyomat-szerű lelőhelyazonosítást, azonban az elemzések mégis sikeresen alkalmazhatóak a műtárgyvizsgálatokban. Dr. Nagy Árpád Miklóssal, a Szépművészeti Múzeum kutatójával történő együttműködés keretében elemeztük az Antik Gyűjtemény néhány darabját.³⁸ A kutatómunka célja annak meghatározása volt, hogy a több darabból összeillesztett műtárgyak egyes darabjai valóban összetartoztak-e, valamint hogy a szobrok kőzetanyaga milyen lelőhelyekről származtak. A tanulmányból talán az egyik legérdekesebb kérdés a Budapesti Táncosnő elemzése volt. A szén- és oxigénizotóp-összetételek alapján a fej és a test eredetileg nem tartozott össze, a test feltehetően görög, a fej pedig carrarai márványból készült. Remélem, hogy a kedves olvasó a Szépművészeti Múzeum Antik Gyűjteményében sétálva és a szobrokat csodálva az izotópelemzések ismeretében úgy is tekint a kiállított Táncosnőre, mint a természettudomány és a régészet-múzeológia sikeres egymásra találásának tárgyára.

7. Összefoglalás

Környezetünk múltbeli és jövőbeli változásait vizsgálva a Föld egészét kell tekintenünk. Mint láttuk, a napjainkban oly nagy jelentőséget nyerő klímaváltozások és kihalási események okai a földköpenytől az atmoszféráig terjedő anyagáramlási ciklusokra vezethetőek vissza. Hazánk értékes ivóvízkincsének nagy része a mélyből származik, eredetének és változásának elemzése komplex – a kőzet-víz kölcsönhatásokat is magába foglaló – hidrogeológiai vizsgálatokat igényel. A stabilizotópos elemzések műtárgyak vizsgálataiban történő sikeres alkalmazását meg kellett előznie a lelőhelyek geológiai-geokémiai felmérése, amit a hasonló eredetvizsgálatok esetében szintén el kell végezni. A fenti alkalmazási területek áttekintése után kimondhatjuk, hogy ugyan a geokémia területén kémiai vizsgálati módszereket alkalmazunk, az eredmények nem választhatóak el a geológia anyagismeretétől és szemléletétől. Különösen igaz ez a stabilizotóp-geokémiára, ami igen gyakran nem „fekete-fehér” jellegű eldöntendő kérdések megválaszolását tűzi ki célul – habár a jelen ismertetésben igyekeztem ilyen, jól követhető tanulmányokat bemutatni –, hanem a képződési folyamatokra helyezi a fő hangsúlyt.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetét fejezi ki dr. Szántó Zsuzsanna és dr. Főrizs István lektoroknak a kézirat színvonalát javító kritikái észrevételeikért.

Hivatkozások

- O'Neil, J.R. (1986): Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: Valley, J.W.–Taylor, H.P. Jr.–O'Neil, J.R. (Szerk.), Stable isotopes in high temperature geological processes. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 16, 1-40. p.
- Nier, A.O.; Ney, E.P.; Inghram, M.G. *Rev. Sci. Instrum.* **1947**, *18*, 294.
- Mattey, D.; Lowry, D.; Macpherson, C. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1994**, *128*, 231-241.
- Hoefs, J. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York **1987**.
- Muehlenbachs, K. *Reviews in Mineralogy* **1986**, *16*, 425-444.
- Downes, H.; Pantó, Gy.; Póka, T.; Mattey, D.P.; Greenwood, B. *Acta Vulcanologica* **1995**, *7*, 29-41.
- Harangi, Sz.; Downes, H.; Kósa, L.; Szabó, Cs.; Thirlwall, M.F.; Mason, P.R.D.; Mattey, D. *J. Petrol.* **2001**, *42*, 1813-1843.
- Harmon, R.S.; Hoefs, J. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1995**, *120*, 95-114.
- Eiler, J.M.; Farley, K.A.; Valley, J.W.; Hauri, E.H.; Craig, S.R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*, 2281-2293.
- Demény, A.; Vennemann, T.W.; Hegner, E.; Ahijado, A.; Casillas, R.; Nagy, G.; Homonnay, Z.; Gutierrez, M.; Szabó, Cs. *Chem. Geol.* **2004**, *205*, 37-54.
- Kyser, T.K.; O'Neil, J.R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 2123-2133.
- Kyser, T.K. *Reviews in Mineralogy* **1986**, *16*, 141-164.
- Watson, L.L.; Hutcheon, I.D.; Epstein, S.; Stolper, E.M. *Science* **1994**, *265*, 86-90.
- Nisbet, E.G.; Mattey, D.P.; Lowry, D. *Nature* **1994**, *367*, 694.
- Galimov, E.M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 1697-1708
- Di Pierro, S.; Gnos, E.; Grobóty, B. H.; Armbruster, T.; Bernasconi, S. M.; Ulmer, P. *American Mineralogist* **2003**, *88*, 1817-1821.
- Maruoka, T.; Kurat, G.; Dobosi, G.; Koeberl, C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 1635-1644.
- Demény, A.; Sitnikova, M.A.; Karchevsky, P.I. *Mineralogical Society Book Series*, London **2004** (in press)
- Pálfy, J. *Kihaltak és Túlélők*. Vince Kiadó, Budapest **2000**.
- Pálfy, J.; Demény, A.; Haas, J.; Hetényi, M.; Orchard, M.; Vető, I. *Geology* **2001**, *29*, 1047-1050.
- Dickens, G.R. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2003**, *213*, 169-183.
- Haszpra, L. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104D*, 26953-26960.
- Tans, P.P.; Fung, I.Y.; Takahashi, T. *Science* **1990**, *247*, 1431-1438.
- Demény, A.; Haszpra, L. *Rapid Comm. Mass Spectrometry* **2002**, *16*, 797-804.
- Alley, R.B.; Cuffey, K.M. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2001**, *43*, 527-553.
- Berecz, T.; Főrizs, I.; Deák, J. *Hidrologiai Közlemény* **2001**, *81*, 118-124.
- Deák, J.; Főrizs, I.; Deseő, É.; Hertelendi, E. *Tracers in Hydrology IAHS Papers No. 215* **1993**, 117-124.
- Főrizs I.; Berecz, T.; Deák, J. *International Atomic Energy Agency C&S Papers Series* **1999** 2/C, Session 2, 27-34.
- Árkai, P.; Demény, A.; Főrizs, I.; Nagy, G.; Balogh, K.; Máthé, Z. *Acta Geologica Hungarica* **2000**, *43*, 351-378.
- Urey, H.C. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562-581.
- McCrea, J.M. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 849-857.
- Epstein, S.; Buchsbaum, H.A.; Lowenstam, H.A.; Urey, H.C. *Bull. Geol. Soc. Am.* **1953**, *64*, 1315-1326.
- Shackleton, N.J.; Kenneth, J.P. *Initial reports of the Deep-Sea Drilling Project*, **1975**, *24*, 743-755.
- Emiliani, C. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1978**, *37*, 349-354.
- Demény, A.; Vennemann, T.W.; Ahijado, A.; Casillas, R. *Mineralogy and Petrology* **2003**, *80*, 155-172.
- EPICA community members *Nature* **2004**, *429*, 623-628.

37. McDermott, F.; Matthey, D.P.; Hawkesworth, C.J. *Science* **2001**, *294*, 1328-1331.

38. Demény, A.; Fórizs, I.; Tóth, M. *A Szépművészeti Múzeum Közleményei* **1997**, *86*, 122-128.

Stable isotope geochemistry

This paper reviews recent achievements in stable isotope geochemistry with special attention to the fields in which the author and his institute are engaged. First, the basic principles of stable isotope geochemistry and technical developments are described briefly, then the major distributions of stable isotopes in different geospheres are discussed. The Earth's mantle sampled at mid-ocean ridges seems to be rather homogeneous with respect to oxygen isotopes. However, water-rock interactions in the oceanic crust and its subduction to the mantle causes inhomogeneities. Subduction-related island-arc volcanism reflects the melting of ^{18}O -enriched upper crust, whereas the lower part of the oceanic crust is relatively enriched in ^{16}O . This material can be deeply subducted and re-mobilized by mantle plumes generating ocean island basalts. These processes and the associated isotope distributions are shown in Fig. 1.

Analyses of carbon isotopes have gained importance in studies on the global carbon cycle. One of the key questions of reservoir compositions used in carbon cycle models is the bulk isotopic composition of Earth. The majority of mantle materials have restricted carbon isotope compositions, however, unexpectedly large fractionations appear in the case of some diamonds and SiC minerals, generating mantle inhomogeneity.

One of the most spectacular aspects of the investigations of global carbon cycle is the analyses of major extinction events. These events are usually associated with strong ^{12}C -enrichment in the co-eval sediments (Fig. 2). The most likely cause of the ^{12}C -enrichment is massive release of methane-hydrate bound in deep-sea sediments, CO_2 increase and global warming. This leads us to the question of CO_2 level in the atmosphere. Based on CO_2 transfer models and $\delta^{13}\text{C}$ analyses, current models assume that mid-latitude land biomass serves a net sink for carbon. The atmospheric CO_2 level in the area of Hungary is strongly influenced by the diurnal photosynthetic-respiratory plant cycle as shown in Fig. 3.

One of the societally most important research field is the quality and amount of drinking water. Stable isotope analyses are widely used for modelling sub-surface water flow and for determining water origin. In this paper I show some peculiar examples of the use of stable isotope analyses (Figs. 4 and 5).

Stable isotope geochemistry has a basic role in paleoclimatological studies. Determinations of paleotemperatures are used to be a popular theme, however, the realization of the requirements of reliable temperature calculations (knowledge of water composition, demonstration of absence of alteration and original equilibrium) has decreased the interest in these investigations. On the other hand, the same approach is used to determine the oxygen isotope compositions of waters that were in contact with the studied rocks. Meteoric water composition depends on climate, thus, the stable isotope compositions of geological material formed in equilibrium with water may reflect climatic conditions. Recent developments in analytical techniques allow us to study sub-decadal climate variations back to several hundred or even thousand years (Fig. 6).

Stable isotope geochemistry has several off-springs in applied research. As an example, results of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ measurements on marble statues are summarized in this paper. One of the major achievements was the determination of the origin of marble pieces sampled at different parts of the famous Budapest Dancer of the Museum of Fine Arts, Budapest. This study showed that the head and the body derived from different statues.

In conclusion, stable isotope geochemistry has been an important tool of many disciplines. Although it applies chemical methods, the knowledge of study material retains its strong relation to geology. The complex nature of processes affecting the study materials requires combined use of several methods for correct interpretation, however, the results can be effectively used to determine formation conditions.