

A cseppkövek kormeghatározása és azok paleoklimatológiai jelentősége

SIKLÓSY Zoltán^{1*}, DEMÉNY Attila¹, LEÉL-ŐSSY Szabolcs², SZENTHE István³, Stein-Erik LAURITZEN⁴, SHEN Chuan-Chou⁵

¹ MTA Geokémiai Kutatóintézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

² ELTE, FFI, Általános és Alkalmazott Földtani Tanszék, 1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/C

³ KBFI-Triász Kft. 1155 Budapest, Vág u. 31.

⁴ Department of Earth Science, University of Bergen, Allegaten 41, 5007 Bergen, Norvégia

⁵ Department of Geosciences, National Taiwan University, Taipei, Tajvan

*e-mail: siklosy@geochem.hu

The dating of stalagmites and their palaeoclimatological significance

Abstract

Speleothems are primarily studied in order to collect details about climatic and environmental changes during the Pleistocene and Holocene. In this paper geochemical results obtained from Hungarian stalagmite samples are presented, as well as their potential role and usage as a terrestrial alternative in palaeoclimate research.

Radiometric dating of the layers of stalagmites or their growth sections are needed to provide time constraints on the selection of optimal periods in deposition. In particular, these time ranges coincide with wet and warm climate periods based on the stable isotope data ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD).

The precise chronologies of speleothem samples from Hungary (ca. 180 U–Th data) have led to significant advances in identifying favoured growth periods with unevenly distributed age data. They are overlapped in time by known climate optima, whereas younger samples deposited during cold/dry periods are rare. Therefore, precise timing of the climate optima and the subsequent environmental changes can be studied by the complex geochemical study of stalagmites, with even decadal resolution.

Here the first U-series dated, high-resolution stable isotope records are presented for two stalagmites from Hungary; these records cover the Last Interglacial (MIS 5.5) and the last glacial – Holocene periods. The first selected stalagmite — from the Baradla Cave (NE Hungary) — grew from 127.5 to 110 ka. Accelerated growth rates have been detected by U/Th age data in the 127 to 126 ka and 119 to 117 ka parts. The extent of temperature and precipitation variations is also reflected by the stable isotope compositions. Oxygen isotope composition shows a continuous increase from 127.5 ka until about 118 ka (this is most probably related to temperature rise), whereas C isotope values are shifted in a negative direction, suggesting increasing humidity and vegetation activity in the soil zone. The presumably warmest period at ca. 118 ka is associated with a rather arid climate, as indicated by peak $\delta^{18}\text{O}$ values coinciding with the highest δD values of the fluid inclusion water. This is followed by a pronounced negative shift in both O and H isotope values, most probably related to cooling.

Warm spells (59.5–56.9 and 34.7–32.7 ka) during the warmer periods of the last glacial period (MIS 3.) and the Holocene growth section are distinguished and represented within another sample from the Baradla Cave (BAR VIII stalagmite). The measured stable isotope values obtained provided evidence for the different environmental conditions.

Keywords: stalagmite, cave, stable isotope, geochemistry, climate change

Összefoglalás

A cseppkövek vizsgálata a pleisztocén és holocén klíma és környezeti (növényzeti, talaj stb) viszonyok tanulmányozásának fontos alapját képezi. A közlemény beszámol a hazai cseppköveken a szerzők által elvégzett geokémiai kutatásokról, illetve a képződmények múltbéli klímakutatásban betöltött szerepéről.

A cseppkövek rétegeinek, növekedési szakaszainak kormeghatározásával a képződésükhöz legkedvezőbb időszakok kimutathatóak, amelyek a stabilizotóp-geokémiai ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ és δD) adatok alapján a klímátörténeti szempontból melegebb és csapadékosabb időszakokkal esnek egybe (pl. PENTECOST 2005 által GASCOYNE 1992a, b adataiból). A hazai cseppköveken elvégzett nagy számú (>180 db) uránsoros kormeghatározás adatai azt mutatják, hogy az elmúlt évszázadek során nem egyenletesen, illetve nem a fiatalodással, azaz a nagyobb esélyű megőrződéssel arányosan kapunk korokat, hanem azok a földtörténeti múlt melegebb időszakaival esnek egybe. Így a cseppkövek geokémiai vizsgálatával a hazai klímaoptimumok kialakulása, pontos kora és a környezeti viszonyok nyomon követése válik lehetségessé, akár évtizedes felbontással, illetve pontossággal.

A nagy pontosságú előzetes U–Th sorozatos kormeghatározások alapján kiválasztott két hazai cseppkő (Baradla-barlang, BAR II. és VIII.) nagy felbontású stabilizotóp-geokémiai vizsgálata az eemi klímaoptimum (MIS 5.5), és az utolsó jégkorszak – holocén időszakok klímarekonstrukcióját mutatja be. Az utolsó interglaciális idején képződött cseppkő (BAR II., 127 500 évtől 110 000 évig) vizsgálatával a klímaoptimum hossza és a bekövetkezett lehűlés, illetve az időszak hőmérséklet- és csapadékmennyiség-változásai mutathatók ki. A cseppkőképződést felgyorsult növekedési ütem jellemezte 127–126 000, illetve 119–117 000 évek között. Az oxigénizotóp-értékek pozitív irányú eltolódása 127 500–118 000 évek között a növekvő hőmérsékletet tükrözi, míg a szénizotóp értékekben tapasztalható csökkenés növekvő talajaktivitást és csapadékmennyiséget jelez. A legmelegebb időszak (kb. 118 000 évvel ezelőtt) feltételezhetően szárazabb is volt egyúttal, amint azt az oxigénizotóp és a víztartalmú zárványok hidrogénizotóp értékei jelzik. Ezt követően jelentős negatív irányú O és H izotóp érték eltolódás tapasztalható, lehűlést jelezve.

A legutolsó jégkorszak melegebb időszaka (MIS 3.) alatt bekövetkezett rövidebb felmelegedéseket (59 500–56 900 éve, ill. 34 700–32 700 éve), valamint a holocén időszakát a BAR VIII-as cseppkő három, jól elkülöníthető növekedési szakasza tükrözi. A hideg és száraz — a jégkorszak ideje alatt képződött cseppkőszakaszt — negatívabb oxigénizotóp és pozitívabb szénizotóp-összetétel jellemzi.

Tárgyszavak: cseppkő, barlang, stabilizotóp, geokémia, klímaváltozás

Bevezetés

A hazai karszterületeken folyó kutatások túlnyomó többsége a felszíni geomorfológiával (pl. BALÁZS 1990, VERESS et al. 2005, VERESS 2007), a barlangi járatrendszerek geometriájával és felmérésével (pl. KOVÁCS & MÜLLER 1980, KORDOS et al. 1984), vagy fejlődésével (JAKUCS 1971, LEÉL-ŐSSY 1997, BERÉNYI ÜVEGES et al. 2007, SÁSDI 2001, GYURICZA & SÁSDI 2009), a hidrológiai viszonyokkal és karsztforrásokkal (MAUCHA 1989, KRAUS 1993, LÉNÁRT & TAKÁCSNÉ BOLNER 2002), a barlangi ásványkifejlődésekkel (KRAUS 1990, TAKÁCSNÉ BOLNER 1993, LEÉL-ŐSSY 2000), illetve a csepegő vizek hidrogeokémiájával foglalkozik (DEÁK 1999, FÓRIZS & ZÁMBÓ 2003, MOLNÁR et al. 2007a, VIRÁG et al. 2009). A barlangok tipikus arculatához talán leginkább hozzájáruló autochton képződmények, a cseppkövek (speleotémák) geokémiai jellegű vizsgálata nemzetközi szinten is csak az elmúlt néhány évben, évtizedben került a kutatók látókörébe (pl. BAKER et al. 1993, LAURITZEN & LUNDBERG, 1999, VERHEYDEN et al. 2000, HUANG et al. 2001, MCDERMOTT et al. 2004, FAIRCHILD et al. 2006, LACHNIET 2009).

Az utóbbi négy évtizedben a legtöbb paleoklimatológiai tanulmány a tengeri üledékek, vagy a jégtakarók fűrészmagjának vizsgálatával foglalkozott. Az utóbbi évtizedben lendült fel igazán a klímakutatásba bevont kontinentális üledékek vizsgálata, ezen a csoporton belül is jelentős mértékben a barlangi képződményeké (pl.: GASCOYNE 1992a, b, LAURITZEN & LUNDBERG 1999, BAR-MATTHEWS et al. 2000), illetve az édesvízi mészköveké (pl. ANDREWS et al. 1994, FORD & PEDLEY 1996, KELE 2009). A cseppkövek a következő előnyöket hordozzák sok más képződménnyel szemben (pl. jégmagfűrészek, faévgyűrűk, tavi üledékek, travertínok, tőzeglápok):

- a barlangok, ezáltal a cseppkövek a Földön sokfelé megtalálhatóak;
- a felszínen érvényesülő gyors változásoktól, lepusztulástól mentes védett környezetben megőrződnek, és az egyszerűen kivált rétegek nem keverednek egymással;
- megközelítően állandó környezeti feltételek mellett időben folyamatos szelvényt eredményeznek;
- radiometrikus koruk „könnyen” meghatározható

(uránsorozatos kormeghatározás, ¹⁴C-módszer), max. 500–600 000 évig visszamenően;

— a fejlett technikai eszközökkel egy adott mintából számos paraméter meghatározható (stabilizotópok, nyomlemek, laminavastagság, szervesanyag-tartalom stb.), amelyek információt nyújtanak pl. a barlang (ezáltal a régió) hőmérséklet-, csapadék-, növényzet- és talajtakaró-változásairól.

A barlangi karbonátos üledékek korának ismerete közvetve lehetőséget nyújt a barlang fejlődésének, járatrendszerének kormeghatározására, így segítséget nyújt a paleontológusok és régészek leleteinek datálásában. A hazai barlangi üledékek és elsősorban a cseppkövek kormeghatározásának *jelentőségéről* elsőként KESSLER (1963) írt. Munkájában a karszthidrológiai előrejelzések kapcsán felveti, hogy a „cseppkövek gyűrüi...feltehetően több ezer év csapadék-, illetve beszívargási viszonyait tükrözik igen nagy részletességgel”. Megjegyzi, hogy az üledékeket azok hosszsmetszetében szükséges vizsgálni (amely még ma is a leginkább elfogadott megközelítés), továbbá, hogy a képződmények nyomelem-tartalma a talajtakaróban zajló folyamatokra utal, bár „az egyes rétegek kormeghatározása az egész kérdéskör leglényegesebb feladata”. A radioaktív bomláson alapuló kormeghatározásokról KORDOS (1976) írt, számot adva a különböző, nemzetközileg használt módszerekről. A szerző megjegyzi, hogy magyarországi barlangokból azidáig csak néhány (régészetiileg jelentős) lelőhelyről készült ¹⁴C vizsgálat, a tágabb időintervallumra alkalmazható U–Th sorozatos kormeghatározásról azonban kevés szó esik. FORD & TAKÁCSNÉ BOLNER (1991) a budai termálkarszt barlangjainak kalcitkiválásait vizsgálták, azok korát alfa-spektroszkópiás módszerrel kutatták. A kanadai McMaster Egyetemen végzett kormeghatározás során a mért minták közül mindössze egynek a kora adódott fiatalabbnak, mint a módszer elvi felső korlátja (350 000 év), az 300 000 ± 59 000 évet eredményezett. A módszer ismertetésén túl a szerzők a barlangfejlődéssel szorosan összefüggő hidrotermális fázisok korát, és a vízszintjelző kalcitok szerepét hangsúlyozzák. LAURITZEN & LEÉL-ŐSSY (1994) elsőként foglalkozott a hazai cseppkőminták korának meghatározásával. A Baradla-barlangból származó mintákat Norvégiában, a Bergeni Egyetemen vizsgálták, alfa-

spektroszkópiás technikával. LEÉL-ŐSSY (2000) vizsgálta továbbá a József-hegyi-barlang ásványkiválásainak korát a paleokarsztvízszint változások korának meghatározása érdekében. ZÁMBÓ et al. (2002) a Baradla-barlangból mintázott 16 cseppkővet, amelyek korát szintén a McMaster Egyetem laboratóriumában vizsgálták. A kormeghatározások adataiból szerkesztett eloszlás-gyakoriságot a késő-negyedidőszaki klímaingadozások tükrében vizsgálta. A mért adatokat és azok hibáját sajnos nem közölték, stabilizotópos mérések nem történtek, bár a szerzők leszögezték, hogy a vizsgálatokat és az alkalmazott módszerek körét szükséges kibővíteni. BOSÁK et al. (2004) szedimentológiai vizsgálataiban (Baradla-barlang, Münnich-átjáró) kitért egy eltemetett állócseppkő korának bemutatására, amely 114–115 000 évet eredményezett. A koradat az adott barlangi járat sziliciklasztos kitöltésének idejét mutatja, pontosabban azt megelőzi. Újabban SZANYI et al. (2009) a Rózsadomb környezetében található termálkarsztos barlangok lemezes kalcitkiválásait vizsgálta. A szerzők a karsztvízszinttel összefüggő kiválások korát mérték, közvetve az erózióbázis, azaz a barlang környezetének kiemelkedési sebességét becsülték.

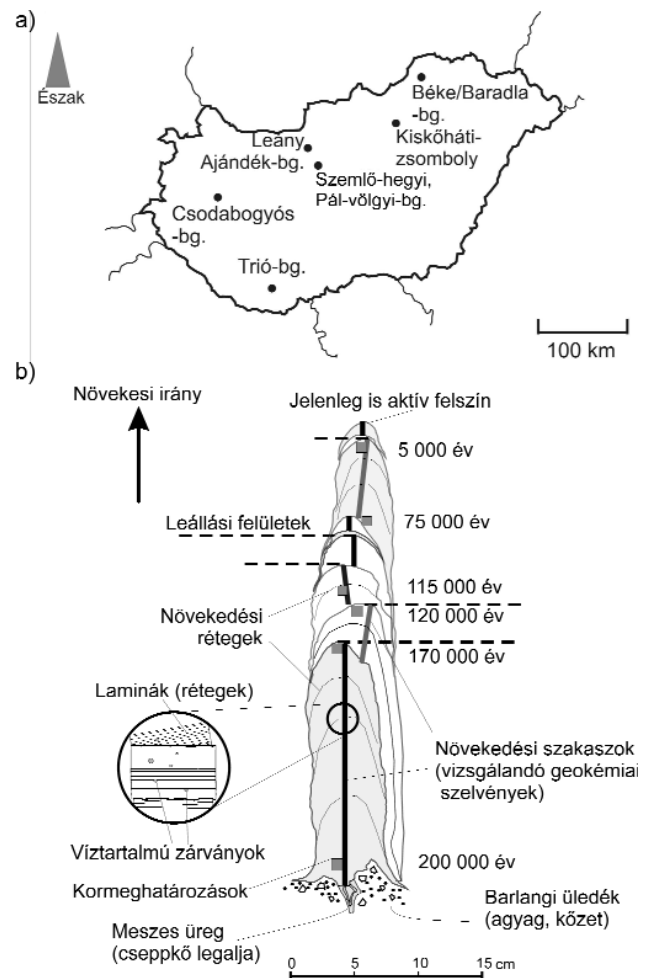
A hazai cseppkővek paleoklimatológiai célú vizsgálata a stabilizotóp- és nyomelem-geokémiai kutatásokkal váltak nemzetközileg is összehasonlítható, más képződményekkel és rekonstrukciókkal párhuzamosítható eszközzé (SIKLÓSY et al. 2007, 2008, 2009a, b). A geokémiai adatsorok — a lokális hatások és az eltérő korfelbontású vizsgálatok miatt — azonban nem párhuzamosíthatóak közvetlenül, így a változások időbelisége kulcskérdés. A pontos radiometrikus kormeghatározásokra tehát a klímakutatásokhoz nagy szükség van.

Ezen publikáció célja a vizsgált hazai cseppkőveken elvégzett U–Th sorozatos kormeghatározások elméleti és gyakorlati hátterének és eredményeinek bemutatása, a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézetében megkezdett kutatások ismertetése.

Elméleti háttér

Cseppkővek képződnek a barlangi légtérbe belépő, csepegő víz mésztartalmának kiválása során, amelyek közül a leggyakoribb ásványfázis a kalcit (CaCO_3). A felszín felől a mélybe szivárgó — kissé savas — víz a talajtakaróban élő (zömében mikroszkopikus méretű) szervezetek által kibocsátott szén-dioxid gázt magába oldja, amely ezáltal savassá válik (oldott CO_2 -tartalma megnő, annak parciális nyomása 0,1–3,5%). A repedések mentén leszivárgó víz jelentős mennyiségű karbonátot old ki a kőzetből. Amikor a lefelé szivárgó, szén-dioxidban és oldott karbonátban telített karsztvíz belép a barlangi légtérbe (ahol a CO_2 parciális nyomása 0,06–0,6%), a nyomásváltozás hatására a szén-dioxid gáz távozik a vízből, ezáltal az oldott karbonát-tartalom, mint kristályos, szilárd fázis, kiválik. A csepegés üteme azonban nem egyenletes, annak csökkenését, illetve megszűnését az esetleges cseppkő-növekedési szünetek,

leállási felületek (hiátusok), ill. az eltérő kőzettani tulajdonságokkal rendelkező cseppkőszakaszok pontos kora mutatja meg (1. ábra, a). Az esetenként megfigyelhető — növekedési tengelyre merőleges — sávozottság (lamináltság) sem köthető szigorúan (pl. éves) periódusokhoz, hacsak nem ezt a független, kémiai vizsgálatok által nyújtott kormeghatározások is alátámasztják. A meleg, csapadékos klíma alapvetően kedvez a cseppkő növekedésének (pl. FAIRCHILD et al. 2006, LACHNIET 2009), mivel elegendő beszivárgó vizet és a talajtakaróban bőséges CO_2 -képződést biztosít a karsztos folyamatok elősegítéséhez. Ennek ellenére a növekedés gyakran megszakadhat, ekkor ún. növekedési hiátusok alakulnak ki. Ezeket vékony agyagfilmek, barlangi légtérből kiüledett porrétegek jelezhetik, esetenként visszaoldódás is megfigyelhető. A leállásoknak többnyire a hidrológiai rendszerben bekövetkezett változás az oka, ami közvetve a klímaváltozásnak alárendelt. Ez elsősorban hosszabb-rövidebb ideig tartó „szárazodást” jelent, de a felszín eljegesedése, illetve a barlangi (jelentősebb) árvíz is szünetet, vagy teljes leállást okoz a képződésben (pl. üledékes betemetődés, vízzel borítottág). A hiátus idő-



1. ábra. a) A klimatológiai, illetve geokémiai célú vizsgálatok körébe bevont hazai állócseppkővek származási helye. b) Egy elvi állócseppkő (sztalagmit) belső szerkezete

Figure 1. a) The location of the Hungarian stalagmites collected for geochemical and climatological studies. b) The internal structure of an ideal stalagmite

tartamának hossza meghatározható a közvetlenül alatta és felette mintázott cseppkődarab korának ismeretében. Így a szakirodalom által egyetlen elfogadott eszköz az adott cseppkő, vagy cseppkőszakasz korának meghatározására a radiometrikus datálás.

Ha a vízben oldott CO₂ eltávoztása kellően lassan zajlik egy kiegyenlített viszonyokkal, elsősorban hőmérséklettel és magas páratartalommal jellemzett környezetben, a képződő kalcit izotópos egyensúlyban válik ki az oldott karbonátot hordozó, barlangba belépő vízzel (HENDY 1971). Ebben az esetben lehetővé válik a képződési körülmények rekonstruálása, mivel a karbonát mért δ¹⁸O-értéke tükrözi egyrészt a beszivárgó csapadékvíz összetételét, másrészt a kicsapódás hőmérsékletét. A barlangba beszivárgó víz δ¹⁸O értékét elsősorban a csapadékot hordozó légtömegek összetétele (és így az Atlanti-óceántól való távolság, a tengerszint feletti magasság), illetve a felszíni hőmérséklet szabja meg (pl. LACHNIET 2009 és hivatkozásai). Ezek a légköri folyamatok és izotóp-geokémiai törvényszerűségek alkotják a múltbéli klíma- és környezetváltozásokkal foglalkozó tanulmányok alapjait. A cseppkövek növekedési tengelye mentén mért δ¹³C értéke ugyancsak alkalmas a múltbéli környezeti viszonyok jellemzésére (BAKER et al. 1997). A szénizotóp értékek tükrözik a felszín felől beszivárgó víz összetételét, melyben a talaj CO₂ tartalma oldódott, így egyúttal következtethetünk a felszín egykor borító növényzetre, annak biológiai aktivitására.

Vizsgálati módszerek

Mintaelőkészítés

1961 óta minden magyarországi barlang védett, amelyet a természet védelméről szóló 1996. évi LIII. törvény kiterjesztett a barlangok bejáratára, teljes járatrendszerére, a befoglaló kőzetére, képződményeire, formakincsére, bármilyen halmazállapotú (szilárd, mint pl. üledékrétegek, cseppkőképződmény, gyanó stb.; légnemű, folyékony) kitöltésére, természetes élővilágára, továbbá a mestersegesen létrehozott, bejáratú vagy barlangrészeket összekötő (pl. táró) szakaszára. Természetes, hogy ebben a jogszabályi környezetben a vizsgálat tárgya, a pótolhatatlan geológiai minta kezelése (azaz a cseppkő) különleges figyelmet követel. Az engedéllyel fűrt cseppkőmagminta, vagy begyűjtött állócseppkövek (*l. ábra, b*) mintázása a Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézetében, illetve az ELTE Általános és Alkalmazott Földtani Tanszékén az alábbiak szerint történik.

Mindenek előtt a klimatológiai célú vizsgálatokat a részletes terepi munka, lehetőség szerint a barlangi folyamatok előzetes megfigyelése kell, hogy megelőzze („monitoring”). Ennek a témakörnek a kifejtése (terjedelmi okokból) nem ezen tanulmány célja, így most csak az adott cseppkőminta (laborbéli) előkészítési protokollját közöljük:

1. a növekedési irányban kettévágott cseppkő felét megőrizzük,

2. a vizsgálandó másik fél felszínét polírozzuk a kőzet-tani sajátosságok jobb megfigyelése érdekében,

3. az így létrehozott felszínt kis és nagy felbontással (>600 dpi) szkenneljük,

4a. vágunk egy kb. 5 mm vastag szeletet a fél-cseppkőből, ha a mérete engedi, majd azt kettévágjuk a növekedési tengelyben,

4b. alternatívaként félbevágjuk a növekedési tengely mentén a mintát,

5. az így kapott darabokból vékony (<5 mm) ceruzaszzerű szeletet, vagy hasábot vágunk a nyomelemgeokémiai vizsgálatokhoz (lézerablációs ICP-MS elemzések),

6. kézi gyémánttárcsás (Ø20 mm) vágógéppel lemezeket, darabokat mintázunk a cseppkőből az U–Th, illetve a fluidzárvány vizsgálatokhoz (kb. 100 mg – 100 mg/minta-vételi pont). A kormeghatározásokhoz a cseppkő alján (legidősebb szakasz) és tetején (legfiatalabb szakasz), illetve a felismerhető leállási felületek alatt és felett mintázunk,

7. mikrofűrő (átmérő: 0,4–1 mm) segítségével por-mintákat veszünk a stabilizotóp (C és O) vizsgálatokhoz, a cseppkő növekedési iránya mentén, a kívánt felbontásnak megfelelően, 0,4–10 mm lépésközzel,

8. a mintázott darabot (4b. esetén darabokat) újra fotózzuk a mintavételi pontok és zónák dokumentálása érdekében,

9. a kőzettani vizsgálatokhoz vékonycsiszolat készül.

Mivel a cseppkövek teljes mértékben egyedi, nem megújuló képződmények, egy-egy adott időszak adott klimatikus, hidrológiai stb. viszonyait tükrözi, a mintaelőkészítések közben történő anyagvesztéséget minden esetben minimalizálni kell.

A stabilizotóp-aránymérése

Karbonátok esetén a mintánként 0,05–0,2 mg púder finomságú karbonátport mérünk 10 ml-es, menetes nyakú, szeptummal lezárt boroszilikát edényekbe. Cseppkövek esetén a fentebb említett módon a félbevágott és polírozott felszínről, a növekedési irány mentén felvett szelvény mentén fűrjük (a felbontástól függően 0,4–1 mm-es fűrőhegygel, 0,5–10 mm-es felbontással). Az edényekben a karbonát feletti térfogatot héliumgázzal öblítjük 6 percen keresztül, majd állandó 72 ± 0,1 °C -on tartva az edényeket, a karbonátminták feltárása automatán adagolt vízmentes H₃PO₄-ban történik (SPÖTL & VENNEMANN 2003)

Az izotópos egyensúly elérése (2 óra) után egy *Finnigan delta plus XP* típusú vivőgázás tömegspektrométerrel meghatározzuk a karbonátból képződött szén-dioxid δ¹⁸O és δ¹³C értékét. A mérésekhez az NBS18, NBS19 nemzetközi és Carrara laborszterderdet használjuk.

Minden mérést kétszer végzünk el, a két mérés átlagát adjuk meg a nemzetközi etalonhoz (szterderdhez) viszonyítva ezrelékben a szokásos δ jelöléssel. Ez a szterderdzálás eljárása, amikor a mintán elvégzett műveletet egy jól meghatározott összetételű szterderden is elvégezzük, majd az ismeretlen minta elemzéséből kapott adatokat a szterderd minta elemzési adataihoz viszonyítjuk. Ezt fejezi ki a stabilizotóp-geokémiában használt δ érték:

$$\delta = \frac{R_{\text{minta}} - R_{\text{sztxenderd}}}{R_{\text{sztxenderd}}} \cdot 1000 \text{ [‰]},$$

ahol R a vizsgált ^{13}C és ^{12}C , illetve ^{18}O és ^{16}O aránya, ‰ értékben kifejezve. A kismértékű eltérések miatt a δ viszonyszám igen kicsi lenne, ezért a könnyebb kezelhetőség érdekében történik az 1000-rel való szorzás. Ennek jelölésére szolgál az adatok ezrelékként (‰) történő megadása, amely így nem koncentrációértéket jelent. A sztxenderd nemzetközileg meghatározott anyag, a szén esetében a Pee Dee Belemnite (V-PDB, egy valaha tengerben élt ősmaradvány anyaga), az oxigén esetében a V-PDB és a V-SMOW (Standard Mean Ocean Water). A képletből következően minél több a vizsgált anyagban a nehéz izotóp (^{13}C és ^{18}O), a δ -érték annál pozitívabb értéket mutat, míg a könnyű izotópban történő dúsulás egyre negatívabb értékeket eredményez.

A mérések bizonytalansága (mintaelőkészítés+mérés) $\pm 0,2$ [‰].

A cseppkövek növekedése közben bezáródott *vízszárványok* esetében a vizek hidrogénizotóp-aránya már 0,1–0,2 g kalcitból mérhető. Ehhez a víz töréses vagy melegítéses feltárása szükséges egy kis térfogatú vákuumrendszerben (HARMON et al. 1979, DENNIS et al. 2001), majd az így kinyert és folyékony nitrogén (-197 °C), ill. olvadó alkohol (-80 °C) csapdán tisztított kb. 0,1–0,3 mL H_2O redukciója 480 °C -on hidrogéngázzá, zinkkel reagáltatva (DEMÉNY & SIKLÓSY 2008). Az így képződött H_2 -gáz a cseppkő képződésekor barlangba szivárgó víz δD értékét mutatja, a fentiekben leírt sztxenderdizálás után.

Az uránsorozatos kormeghatározás elmélete

A cseppkövek kormeghatározásához (a legelfogadottabb módon) a radiogén izotópok felezési idején alapuló mérési technikákat használják. Leggyakrabban az urán 238-as tömegszámú izotópjának bomlási sorát, pontosabban a bomlási sor tagjainak izotóparányait mérik. A módszer nevezik ^{230}Th – ^{234}U – ^{238}U nem egyensúlyi kormeghatározásnak is, vagy egyszerűsítve „ $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ datálásnak”. A módszer alapjait IVANOVICH & HARMON (1982) tárgyalja részletesen, az újabb technikákról EDWARDS et al. (1987) számol be, míg RICHARD & DORALE (2003) kifejezetten a cseppkövek uránsorozatos kormeghatározását taglalja. SURÁNYI (2005) PhD dolgozatában a módszert hazai képződményeken is alkalmazza, illetve fejleszti tovább.

A felezési idő alatt azt az időtartamot értjük, amely alatt az adott radiogén atommagok fele elbomlik. Ez a feleződés mindig ugyanannyi idő alatt következik be, amely csak az adott izotópra jellemző. Az ^{238}U radioaktív bomlási sora 14 tagból áll, ezek meghatározott sorrendben és felezési idővel egymásba bomlanak (α -, β -bomlással). Ebben a többtagú bomlási sorban — bizonyos idő után — beáll a bomlási vagy szekuláris egyensúly, azaz a lányelemek mennyisége időben állandó, az anyaelem mennyisége csökken, a stabil végelem mennyisége pedig növekszik. Ez az egyensúly csak ideálisan

tömör kőzet belsejében állhat fenn. Laza, a környezettel anyagcserét folytató közegekben (talaj, vizek, levegő, élő szövetek) a sorok egyes tagjai távoznak keletkezési helyükről, így a szekuláris egyensúly sérülhet.

Az ^{238}U bomlási sorának első két tagját (^{234}Th , ^{234}Pa) azok rövid felezési ideje miatt a geológiai folyamatok időtartamának mérésénél nem vizsgáljuk. Az ^{234}U felezési ideje már megfelelően hosszú (248 000 év), belőle a ^{230}Th képződik. A kormeghatározás alapját az U és a Th jelentősen eltérő oldhatósága jelenti. A karsztos, oxidatív környezetben jelenlévő urán a beszivárgó vízben jól oldódik (U^{6+}), karbonátos komplex formájában ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). A talajtakaróból származó huminsavak az U oldhatóságát és mobilitását tovább növelik (SACHS et al. 2005). A barlangi karbonát kiválásával egy időben az urán uranilion formájában (UO_2^{2+}) beépül a CaCO_3 szerkezetébe. Ezzel szemben a Th vízben gyakorlatilag oldhatatlan, emiatt a cseppkövekbe csak a törmelékes ásványzemplések (leginkább agyag) felületén megkötődve tud beépülni. Azaz a tiszta, gyakorlatilag Th-mentes vízből kiváló ásványfázis csak uránt tartalmaz, így — a korábbi bomlástermékektől mentes — radioaktív óra újra elindul. Az újonnan képződő lányelemek aránya és mennyisége pedig a kalcitrács kiépülésének idejét, azaz a kőzet (cseppkő) keletkezési korát adja meg. A törmelékes eredetű tóriumszennyeződés (agyagbemosódás) ugyanakkor megnöveli a bomlásból és a nem bomlásból származó tórium izotópok koncentrációját is. A szennyeződés kimutatható a ^{232}Th mérésével, mivel ez az izotóp nem szerepel a fent említett bomlási sorban, azaz a $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ arány mérésével a szennyezés mértéke számítható, a meghatározott kor korrigálható (SCHWARTZ 1980, ZHAO et al. 2009).

Az alfa-spektrometriás mérés

A módszer alapvetően a bomlási sor tagjainak aktivitását mutatja az alfa sugárzó radionuklidok által kibocsátott nagy energiájú sugárzás detektálásával (pl. szcintillációs és félvezető detektorokkal). Az alfa-spektrometriás mérések-nél a mérendő elemeket kémiai el kell választani egymástól, az U- és a Th-frakciókat külön mérjük. A kémiai szétválasztás részletes (máshét-két napig tartó) menetének leírása nem célja a cikknek, így csak a főbb lépéseket ismertetjük.

A mintaelőkészítés során a vizsgálandó karbonátból 5–20 gramm anyagot nyerünk, majd azt feltárjuk, oldatba vesszük. Egyidejűleg a nyomjelző anyagot ($^{228}\text{Th}/^{232}\text{U}$; laborfüggő) hozzáadjuk. Az oldatot szűrjük és a benne lévő szerves anyagot oxidáljuk. Ezt követően az U- és Th-frakciókat vas-hidroxidos leválasztással koncentrálnak. A szűrőn leválasztott csapadékból az U és Th szétválasztása a cél. Az uránizotópok szelektív elválasztása azon alapszik, hogy az U az anioncserélő gyantákon (pl. Dowex gyantán) a gyantára felvitt oldat savkoncentrációjától függően eltérő szorpció tulajdonságokat mutat. A mérendő elemeket végül annak oldatából polírozott rozsdamentes acélkorongra elektrolyzáljuk. Ezeket a korongokat (U- és Th-frakciót) helyezzük a spektrométer vákuumkamrájába, a

detektor alá. A mért alfa-spektrum a detektált alfa-részecskék mennyiségének energia szerinti eloszlása. Ezt a beütésszámot a nyomjelző anyag és különböző szten-dizálás után lehetséges feldolgozni és kiértékelni (LAURITZEN 1993).

Az irodalomban a módszer általánosan említett felső korhatára 350 000 év, a feldolgozható legkisebb mintatömeg néhány gramm, jelentősebb U-koncentráció esetén (kb. 0,5–1 ppm, vagy nagyobb értékeknél).

A minta feltárása során az eltérő laboratóriumok kissé különböző lépéseket, feltárási és ionelválasztási módszereket alkalmaznak. A Bergeni Egyetemen SIKLÓSY Zoltán által alkalmazott módszer (Norvégia, 2005) prof. Stein-Erik LAURITZEN által kidolgozott lépéseket követte. SURÁNYI (2005) doktori dolgozatában publikált protokollja számos, lényeges lépésben különböző változtatást és egyszerűsítést eszközölt.

Tömegspektrometriás mérés

Az elmúlt évtizedekben végbement technikai fejlesztések jelentős mértékben javították a kormeghatározások pontosságát, és a kívánt anyagmennyiség csökkentésével (10–500 mg) az elérhető felbontást (SHEN et al. 2002, 2003). A tömegspektrometriás mérések két nagy csoportja használatos, a termál-ionizációs tömegspektrometria (TIMS) és az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (MC-ICP-MS). Ez utóbbi technika alkalmazása segítette a hazai cseppköveken elvégzett nagy számú kormeghatározás véghezvitelét. A mérések kisebb hányada a Berni Egyetemen (Svájc, prof. Jan KRAMERS 2004), illetve túlnyomó többségét a Taipei Egyetemen (Tajvan, prof. Chuan-Chou SHEN 2007–2009) készült.

A mérés előtt a radiogén izotópok szétválasztása (U- és Th-frakció) szintén feladat, erre analitikai tisztaságú előkészítő helyiségek állnak a rendelkezésre. A szétválasztási folyamat lényegében megegyezik a fentebb ismertetett módszerrel. Az izotóparány-mérések végül a kémiai feltárás során kettéválasztott frakciókból (U és Th), külön-külön történik.

Az induktív csatolású plazma (ICP) ionforrással működő tömegspektrometriás (MS) analízis során a vizsgálandó mintából töltéssel rendelkező részecskék képződnek a plazmában, majd ezeket szétválasztjuk a tömeg/töltés (m/z) hányadosaiknak megfelelően. Az ionnyalábokat több, egymással párhuzamosan működő detektor (multikollektor, MC) méri. Az ICP-MS készülékek kitűnő érzékenységek és kimutatási határuk (uránra például ppt tartomány), megfelelő pontosságuk és precizitásuk, illetve a viszonylag egyszerű mintabejuttatás révén (oldatból) széles körben elterjedtek a hosszú felezési idejű nuklidok mérésének területén. A multikollektorok tehát lényegében egyidejűleg az urán- és a tóriumizotópok koncentrációját mérik. A mérést követően az izotóparányok és koncentrációk alapján — általában laborspecifikus — kiértékelő szoftverek segítségével kapunk koradatokat. A kormeghatározás felső határa kb. 5–600 000 év, ami leginkább az U koncentrációjától és az $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -aránytól, valamint a fentebb

említett $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -aránytól, azaz a detritális szennyezés mértékétől függ.

A radiokarbon-módszer

A radiokarbon kormeghatározás esetében a módszer időbeli alkalmazhatósági határa a ^{14}C felezési idejének (5730 év) körülbelül tízszerese, azaz maximum ~60 000 év. A módszert a legutóbbi időig a hazai cseppkövek kormeghatározására nem alkalmazták, ennek oka részben a minta-előkészítésben keresendő, mivel a tipikus anyagszükséglet a hazai aktivitásmérésen alapuló ^{14}C mérési technika (MTA Atomki) mellett eddig kb. 10–30 g volt, ami kb. 4–11 cm³ képződmény feloldását jelentené. A 2005-ben megindult alkalmazott hazai barlangi radiokarbon kutatások a karbonátok ^{14}C tartalmának meghatározását tűzték ki célul (MOLNÁR et al. 2006, 2007b). A fenti jelentős anyagmennyiség-igény a modernebb AMS (gyorsító tömegspektrométer) alapú ^{14}C mérések esetén mintegy ezredrészeére csökkenthető, de a módszer viszonylag drága és nehezen hozzáférhető. Az első hazai radiokarbon AMS rendszer indítása 2011-ben várható az MTA Atomki-ban.

Izotóp-geokémiai háttér

A paleoklimatológiai alkalmazások alapját a vizsgálatok zömét jelentő stabilizotóp-geokémiai alapok bemutatásával szükséges kezdeni.

Azokat az atomokat, amelyek atommagja azonos számú protonból, de eltérő számú neutronból épül fel izotópoknak nevezzük. Ebből következik, hogy egy adott elem izotópjai ugyanazon helyet foglalják el a periódusos rendszerben (innen az elnevezés is: izotóp = azonos hely), ugyanakkor a tömegszámuk eltérő. Egy elem izotópjainak kémiai tulajdonságai gyakorlatilag azonosak, radioaktív tulajdonságai viszont roppant különbözőek lehetnek. Azokat, amelyeknél nem figyeltek meg radioaktív bomlást, *stabilis izotópoknak* nevezik. A stabilizotóp-geokémia leginkább öt elem, a hidrogén, szén, nitrogén, oxigén és kén stabilis izotópjainak természetbeni eloszlásával és annak törvényszerűségeivel foglalkozik. A paleoklimatológia a fenti öt elem közül a következő izotóparányokat vizsgálja leggyakrabban: D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, és $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Az izotóparányok meghatározása ezen elemek H₂, ill. CO₂ gázaiban történik, izotóparánymérő tömegspektrométer segítségével (DEMÉNY 2003).

Mivel a képződmények vizsgálatánál leginkább a vízzel (H₂O) és a barlangba szivárgó vízből kiváló karbonáttal, pontosabban kalcittal (CaCO₃) foglalkozunk, azaz a bennük előforduló közös elem az oxigén, ezért célszerű, hogy a cseppkövek *oxigénizotóp-értékét befolyásoló tényezők* részletesebb bemutatásával folytassuk az ismertetést.

Az oxigén nehezebb (18-as tömegszámú), ill. könnyebb (16-os tömegszámú) izotópjai más és más arányokban fordulnak elő a karbonátokban, például a már említett kalcitban (CaCO₃), illetve a barlangba becsepegő vizekben is (H₂O). Ezek egymás között történő megoszlása ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) erősen hőmérsékletfüggő, amint azt UREY et al. (1948) paleo-

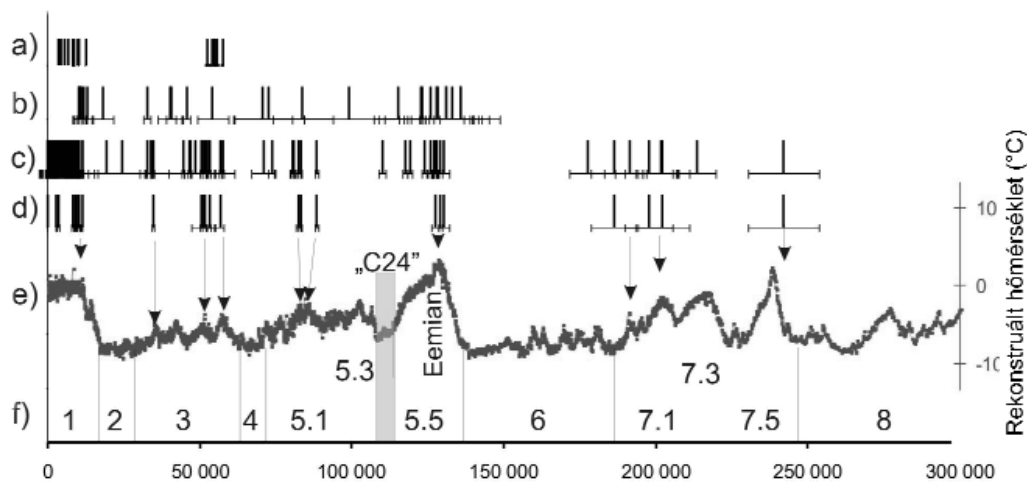
hőmérséklet-számításokat tartalmazó cikkében bemutatta. Eredményei bizonyították, hogy az állandó oxigénizotóp-összetételű vízből képződő karbonátok (mért) izotóppszerszételének ismeretében a képződés hőmérséklete számítható, azaz két ismert paraméter segítségével a harmadik meghatározható.

A szárazföldre hulló csapadék (hidrogén- és oxigénizotóp-összetétele függ a tengertől való távolságtól, a tengerszint feletti magasságtól és a hőmérséklettől, így az aktuális klímaviszonyoktól. A csapadékok oxigén- ($\delta^{18}\text{O}$) és hidrogénizotópos (δD) összetételei közti kapcsolatot vizsgálva megállapítható, hogy a korreláció lineáris, a kapott összefüggést „globális csapadékvízvonal”-nak (GMWL, Global Meteoric Water Line) nevezzük (CRAIG 1961), amelynek egyenlete $\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ (globális átlag). Ehhez képest a lokális csapadékvízvonalak általában némi eltérést mutatnak. Magyarországon az Alföldön található Abádszalók helysége vonatkozóan DEÁK (1995) közölt lokális csapadékvízvonalat, melynek egyenlete ($\delta\text{D} = 7,2 \cdot \delta^{18}\text{O} + 0,1$) ugyan eltér a globális csapadékvízvonalától, de az oxigénizotóp (és ezáltal a hidrogénizotóp) értékeinek mért hőmérsékletfüggése ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{csapadék}}/\Delta T$) alapján Magyarország területére is igaz, hogy azok között pozitív korreláció van (amelynek egyenlete: $\delta^{18}\text{O} = 0,37 \cdot T - 12,8$; DEÁK 1995). Azaz 1 °C hőmérsékletemelkedés kb. $0,37\text{‰}$ növekedést okoz a hulló csapadék oxigénizotópos összetételében.

Míg egy-egy régió esetén a tengertől való távolság, a tengerszint feletti magasság (geológiai értelemben rövid idő

alatt; 10 000–100 000 év) jelentősen nem változik, addig a klimatikus viszonyokban jelentős változás áll(hat) fenn.

A klímaváltozásokat kiválóan mutatják az antarktiszra hullott hóból kialakult jéggrétegek, pontosabban a jégfúrások izotópadatai (2. ábra). Ezzel párhuzamosítható a tengeri plankton és bentosz foraminiferák oxigénizotópos értékei alapján készített adatsor (Marine Isotope Stages, MIS; EMILIANI 1955, MARTINSON et al. 1987), amely a változások időbeliségét segít meghatározni. Időben tehát, a klímának megfelelően, egy adott területen változik a csapadék összetétele. Ennek a hatásnak tulajdonítható az a megfigyelés, hogy a Kárpát-medence területén a jégkorszak során hullott csapadék ^{18}O és ^{16}O izotóparánya különbözik a modern csapadékétól: előbbi $\delta^{18}\text{O}$ -értéke -11‰ és -14‰ körül van, utóbbi oxigénizotóp-értéke jóval kevésbé negatív: -9‰ és $-9,8\text{‰}$ tartományba esik, amint azt a felszín alatti, idős beszivárgású vizek stabilizotóp-geokémiai vizsgálata megmutatta (BERECZ et al. 2001). Ebből az állításból már következik, hogy a beszivárgó csapadékvízből képződő kőzetek (pl. barlangi környezetbe beszivárgó vízből kiváló cseppkövek) ezt az izotóppszerszételt tükrözik, ezáltal az ilyen képződmények vizsgálatával a múltban uralkodó klímáról kapunk információt. Bár a csapadékvizek összetételének klímafüggése egyértelmű, a karsztrendszeren történő beszivárgás során (tartózkodási idő, esetleges párolgás, keveredés stb), illetve a barlangon belüli folyamatok miatt az elsődleges klímajel torzulhat a cseppkő kiválásáig. Emiatt egyrészt nem az egy-egy ponton mért oxigénizotóp-érték az, amely a klímaváltozás mértékét mutatja, hanem az



2. ábra. A hazai cseppköveken végzett U–Th sorozatos kormeghatározások eredményei, illetve a mérések hibái. a) A Berni Egyetemen (Svájc, prof. Jan KRAMERS vezetésével, 2004) végzett tömegspektrometriás mérések (20 db). b) A Bergeni Egyetemen (Norvégia, prof. Stein-Erik LAURITZEN vezetésével, 2005) végzett alfa-spektroszkópiás mérések (27 db). c) A Taipei Egyetemen (Tajvan, prof. Chuan-Chou SHEN vezetésével, 2007–2009) végzett tömegspektrometriás mérések (134 db). d) A cseppkövek talpán, illetve a növekedési szakaszok alján (hiátusok felett) végzett kormeghatározások adatai (25 db). e) A Vostok jégmagfúrás izotópadatai alapján rekonstruált paleohőmérséklet-adatok (PETTIT et al. 1999), valamint a „C24”-es esemény (DRYSDALE et al. 2007) időtartama, szürke függőleges sávval jelölve. f) A tengeri oxigénizotópos adatsor alapján elkülönített, eltérő klímával jellemezhető időszakok határai (MARTINSON et al. 1987)

Figure 2. Determined U–Th ages of Hungarian stalagmites; error bars are also indicated. a) Mass-spectrometric data (sample No: 20), carried out at the University of Bern (Switzerland, with prof. Jan KRAMERS 2004). b) Alpha-spectrometric data (sample No: 27), carried out at the University of Bergen (Norway, with prof. Stein-Erik LAURITZEN 2005). c) Mass-spectrometric data (sample No: 134), carried out at the University of Taipei (Taiwan, with prof. Chuan-Chou SHEN 2007–2009). d) Age data measured at the bottom of different stalagmites or growth section (above internal hiata, sample No: 25). e) Reconstructed palaeotemperature data based on the study of Vostok ice core isotope data (PETTIT et al. 1999). f) Different climate periods based on the Marine Isotope Stages (MARTINSON et al. 1987)

adott mintán (mintákon) belüli, a növekedési irányt követő szelvénymenti adatsor, másrészt az oxigénizotóp-értékeket mindig komplexen, az összes geokémiai paraméter ismeretében szabad értékelni.

A karbonát (cseppkő) oxigénizotóp-értékének vizsgálata az oldott karbonátot hordozó víz eredetére, összetételére és a képződési hőmérsékletre nyújt információt. A fluidumot, amelyből a karbonát kicsapódik, főként víz alkotja, azaz a fluidum-rezervoár részaránya igen nagy az oxigénre nézve. Így a barlangba beszivárgó vizek oxigénizotóp-összetételének megváltozását okozó másodlagos folyamatok (pl. a környező üledékes karbonát beoldása) ezen a hőmérsékleten nem tudnak számottevő $\delta^{18}\text{O}$ érték eltolódást okozni a kiindulási értékekhez képest. Az adott összetételű beszivárgó vízből kiváló kalcit oxigénizotóp-összetételét befolyásolja a kiválási hőmérsékleten bekövetkező kalcit-víz frakcionáció is (FRIEDMAN & O'NEIL 1977), amely érték ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{kalcit}}/\Delta T$) kb. $-0,24\text{‰}/^\circ\text{C}$. Azaz 1°C hőmérséklet emelkedésével az azonos $\delta^{18}\text{O}$ értékű vízből kiváló kalcit oxigénizotóp-értéke $0,24\text{‰}$ -el csökkenne. De mivel a csapadékvíz oxigénizotóp-értéke a hőmérséklet növekedésével nagyobb mértékben nő (kb. $0,37\text{‰}/^\circ\text{C}$, lásd fentebb), így összességében a kiváló karbonát oxigénizotóp-értéke pozitív korrelációt mutat a hőmérsékletváltozással.

A cseppkövek stabil *szénizotópterékét* a légköri CO_2 , a talajtakaróban előforduló szervezetek által kibocsájtott CO_2 és a környező karbonátos kőzetrétegek összetétele, illetve beoldódása befolyásolja. Az oxigénizotóp-összetétellel szemben (amelyet tehát a beszivárgó víz összetétele és az adott kiválási hőmérsékleten történő izotópfractionáció határoz meg) a cseppkő karbonátjában levő $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -arányt a fent említett három forrás és azok aránya határozza meg. A beszivárgó víz oldott széntartalmának (vizes rendszerben elsősorban CO_2 , illetve HCO_3^-) megváltozásával a kicsapódó karbonát $\delta^{13}\text{C}$ értékében jelentős változás mutatkozik, mivel az oldott, széntartalmú fázis az egyetlen forrása a cseppkő karbonátjában (CaCO_3) lévő szénnek.

A fenti három paraméter közül a talajtakaróból származó (beoldott) CO_2 szerepe a legjelentősebb. Az élő szervezetek szeretnek minél kisebb energiabefektetéssel tápanyaghoz jutni, ezért a környezetükből a kisebb kémiai kötésienergiával bíró könnyű izotópot, jelen esetben a ^{12}C -t nagyobb arányban építik be szervezetükbe. Így a növekvő biogén hatás negatív irányba tolja a cseppkő karbonátjából mért $\delta^{13}\text{C}$ értéket (DEINES et al. 1974). Ezt a hatást erősítheti a csapadék mennyiségében beálló változás, mivel a nedvesebb talajtakaróban megnő a biogén szervezetek aktivitása is (MCDERMOTT 2004). A talajgázban lévő szén-dioxid $\delta^{13}\text{C}$ értékét az adott területen uralkodó növényzet típusa határozza meg, amelyeket a fotoszintézisük biokémiai rendszere alapján Calvin–Benson („ C_3 ”), illetve Hatch–Slack („ C_4 ”) csoportba sorolhatunk. Az előbbieket által kibocsájtott szén-dioxid $\delta^{13}\text{C}$ értéke 26‰ és -20‰ , míg utóbbiaké -16‰ és -6‰ között változik. A felszínre hulló csapadék a beszivárgási útvonal (talajtakaró, kőzetrétegek, barlang) során eltávolodik a talajtakarótól, azaz a további CO_2 utánpótlástól, így a karbonátos kőzetek oldódni kezdenek, amely

folyamat az oldott CO_2 parciális nyomását fokozatosan csökkenti. A befogadó kőzet ezáltal fokozatosan módosítja a talajra jellemző $\delta^{13}\text{C}$ értéket. A karsztos, barlangokat befogadó kőzetek általában tengeri mészkövek, azok $\delta^{13}\text{C}$ értéke 0‰ körül szór. Akárcsak az oxigénizotóp-értékek esetén, jellemzően nem a karbonát egy-egy pontban mért $\delta^{13}\text{C}$ értéke alkalmas paleoklimatológiai–paleoökológiai következtetések levonására, hanem a változások nyomon követése, az értékek időbeni változása informatív.

Az MTA Geokémiai Kutatóintézetében egy pályázat (GVOP-3.2.1-2004-04-0235/3.0) révén beszerzett tömegspektrométer, ill. egy újonnan kidolgozott módszer (DEMÉNY & SIKLÓSY 2008) lehetővé tette, hogy a korábbi módszerek-nél egy nagyságrenddel kisebb anyagmennyiségből ($0,1\text{ g}$ cseppkő) feltárható zárványok víztartalma is elemezhető legyen. Az így kidolgozott technika alkalmazható a cseppkövek szerkezetébe záródott beszivárgó vizek vizsgálatára.

A jégsapkák kialakulásának és oladásának következtében, valamint az adott régió klimatikus viszonyaitól függően a tengervíz, illetve az adott régióban hulló csapadék D/H izotóparánya is változik, akárcsak a már említett stabil oxigénizotóp-értékekre ható tényezők leírásánál említettük. A barlangba beszivárgó víz összetétele megközelítően az adott régióban hulló csapadékvíz stabilizotópos összetételének éves átlagát tükrözi, így a cseppkő képződésekor kialakuló parányi üregekbe ($0,1\text{--}20\text{ mm}$) záródó vizek („zárványok”) stabilizotóp-geokémiai vizsgálata közvetlenül a múltbéli beszivárgó víz összetételét mutatják. A cseppkő képződése óta eltelt évek, évezredek alatt esetlegesen bekövetkező folyamatok (pl. diffúzió, ill. oldódás-kicsapódás a víz és a kalcit között) miatt a vízzárványból kinyert víz $\delta^{18}\text{O}$ értékének megbízhatósága kérdéses, mivel a $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{CaCO}_3$ között utólagos oxigénizotóp-csere lehetséges, de a hidrogénizotóp értékét a fenti folyamatok nem befolyásolják, azaz rekonstruálható a paleo-csapadékvíz D/H izotóparányának változása, ezáltal a klímaváltozások nyomai. Újabban a víztartalmú zárványokban oldott nemesgázok koncentrációja is biztató adatokat nyújt a múltbéli — beszivárgási — hőmérsékletek becslésében (PALCSU et al. 2006, KLUGE et al. 2008)

Az elvégzett U-sorozat kormeghatározások eredményei

A hazai vizsgált cseppkövek, illetve cseppkőszakaszok mért korát és azok hibáját a 2. ábra mutatja. Az előzetes, kis számú (20 db) *tömegspektrometriás* koradatot (2. ábra, a) a későbbiekben alkalmazott *alfa-spektrometriás mérés* technika egészítette ki (27 db; 2. ábra, b). Ez kissé nagyobb mintamennyiség ellenére jelentősebb hibával terhelt korokat eredményezett, így a vizsgált cseppkövek zömén *újabb*, nagy pontosságú *tömegspektrometriás mérések* készültek (2007–2008, 134 db mérés; 2. ábra, c). Néhány adatpontot leszámítva az U–Th-sorozat mérések 300 000 évnél fiatalabb kort eredményeztek, így az adatok bemutatása erre az időszakra korlátozódik. A 181 db — különböző tech-

nikákkal mért — adat közül számos ugyanazon cseppkőből és/vagy ugyanazon megmintázott mintadarabból származik, hiszen cél volt a későbbi kutatások számára a megfelelő, pontos korral jellemezhető képződmények és időszakok kiválasztása. Ennek következtében számos esetben sikerült nagy mértékben csökkenteni az adott kor hibáját, illetve növelni a mintán elvégzett kormeghatározások számát. A klimatológiai kutatások központjába került minták ugyanakkor megnövelték az U–Th-korok adatsűrűségét egy-egy adott cseppkő növekedési időszakára vonatkoztatva. Végül kiválasztottuk azokat a koradatokat, amelyeket a cseppkövek talpán, a növekedési periódus kezdeti szakaszát képviselve mértünk, illetve azokat, amelyek jelentős hiátus után újraindult növekedést jeleztek. Ennek alapján 25 db koradatot kaptunk (2. ábra, d).

A cseppkövek képződése korántsem egyenletesen történik, amint azt a szerkezetben felismerhető szöveti bélyegek is mutatták. A kormeghatározások révén látható, hogy az elmúlt 300 000 év során nem egyenletesen, illetve nem a fiatalodással, azaz a nagyobb esélyű megőrződéssel arányosan kapunk korokat, hanem azok a földtörténeti múlt jellegzetes, felmelegedési időszakaival fednek át (2. ábra, d és e). A mért koradatok egyike sem esik a vostoki jégmagfúrás (2. ábra, e), illetve a tengeri oxigénizotópos adatsor (2. ábra, f; MARTINSON et al. 1987) alapján hidegnek meghatározott időszakra (MIS 2, 4, 6, 8).

Terjedelmi okok miatt jelen munkában kiválasztottunk 2 hazai cseppkövet, amelyek jelentős, ismert globális klímaváltozási időszak alatt képződtek, hogy a bekövetkezett környezeti események esetleges geokémiai nyomát kimutassuk. Az adatokat száz évre kerekítve közöljük.

Alkalmazott U–Th-soros kormeghatározási adatok

Az eemi klímaoptimum és az átmenet a legutolsó jégkorszakba

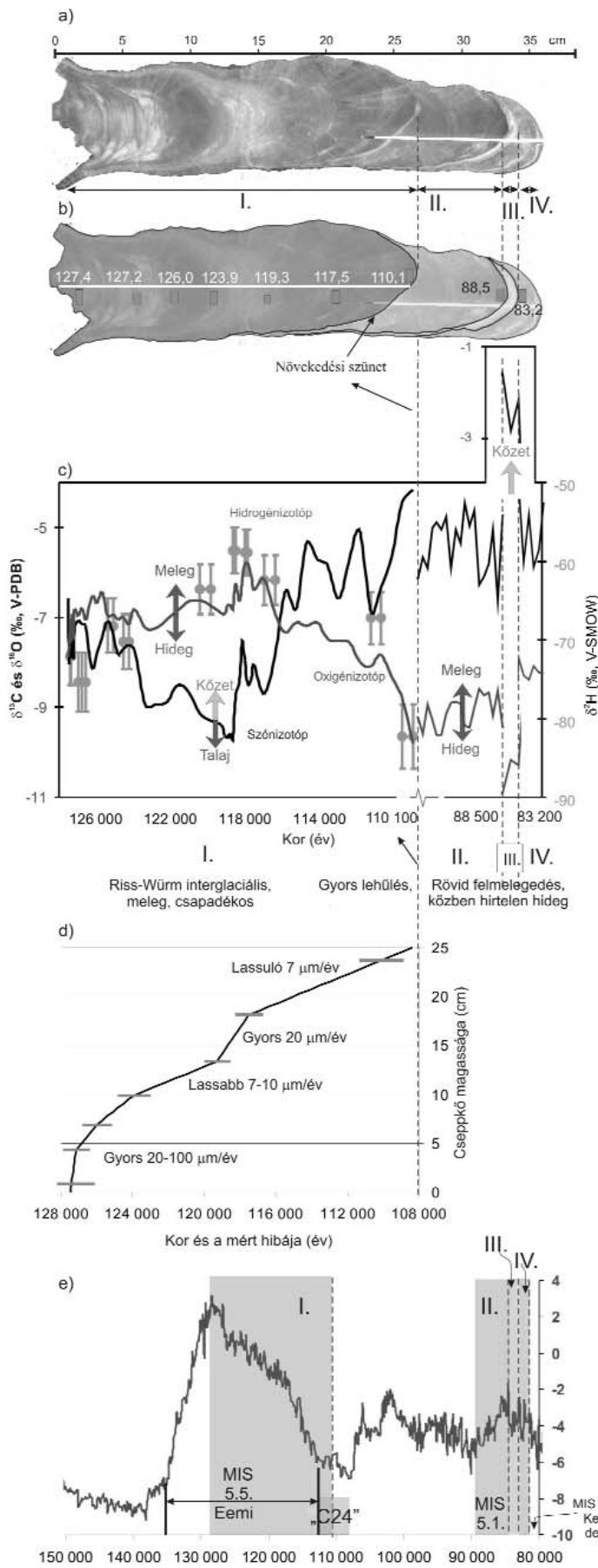
A hazai cseppkövek geokémiai jellegű vizsgálatainak sorában kiemelt szerepet kapott a Baradla-barlangból származó (BAR II.; 3. ábra, a; Olimposz-terem, aggteleki szakasz) minta, mivel a korvizsgálatok alapján megállapítható, hogy a képződési idő a földtörténet legutóbbi interglaciálisára esett. Ezáltal egyrészt lehetőség nyílt az adott időszakra jellemző, globálisan kimutatott klímaváltozás bizonyítékainak keresésére az adott mintában, mintegy tesztelve a hazai cseppkövek megbízhatóságát, másrészt a pontos kormeghatározásokkal és a nagy felbontású geokémiai vizsgálatokkal az adott időszak regionális klíma- és környezetváltozás-vizsgálatához járulhatunk hozzá.

A vizsgált minta kőzettani vizsgálata alapján több leállási felület mutatható ki 27, 33 és 34 cm magasságban a cseppkő talpától számítva (3. ábra, b), az eltérő növekedési időszakokat I–IV. közötti számok jelzik. A 0–27 cm közötti I. szakasz az U–Th-sorozatos kormeghatározások alapján 127 400 évvel ezelőtt kezdett növekedni és 110 100 évvel

ezelőtt állt le, amely kor a „tengeri izotóp stádiumok” (MIS) alapján az 5.5 és 5.3 szakaszba esik (2. ábra, f). A II., előzőnél homogénebb szövetű szakaszon (27–33 cm között) elvégzett kormeghatározás 88 500 évet eredményezett. A III., tejfehér színű szakaszt, annak vékony volta és a határain található agyagfilm esetleges szennyező hatása miatt külön nem mintáztam. A IV. szakasz kora 83 200 év. A mért korok (9 db) jellemző hibája ± 500 és ± 1300 év között van, a hibák átlaga 850 év. Az adott időszakban képződött cseppkőszakaszt a növekedési irány mentén mikrofúróval, illetve vágóval mintáztam, a stabszén- és oxigénizotóp-, ill. hidrogénizotóp-értékek meghatározása érdekében. A mért értékeket a 3. ábra c része mutatja. A leállási felületek egyben jellegzetes határai az izotópos görbékben megfigyelhető törési pontoknak is.

A pontos és nagy számú kormeghatározások lehetővé tették az I. időszakon belüli növekedési ütemek meghatározását is, amelyek alapján kijelölhető két, gyorsabb képződéssel jellemezhető időszak az interglaciálison belül (kb. 127 000–126 000 és 119 000–117 000; 3. ábra, d). A maximális $\delta^{18}\text{O}$ és δD értékek egybeesnek (118 000 évnél), mutatván a beszivárgó víz, illetve a területre hulló csapadékvíz összetételének klímfüggését (felmelegedés). Ezt követően jelentős, negatív irányú eltolódás mutatható ki mind az O- mind a H-izotópok tekintetében, hasonlóan az Alpokban kimutatott változások idejével (MEYER et al. 2008), jelezve a gyors lehülést. A szénizotóp-értékek a növekedés megindulását követően negatív irányba toldták el (3. ábra, c), ami fokozódó talajaktivitást jelöl (meleg és csapadékos klíma). Ennek maximuma (azaz a $\delta^{13}\text{C}$ értékek minimuma) 119 000 évnél van, ami a hőmérséklet és (feltételezhetően) csapadékváltozások eltérő időpontját jelzi. Ezt követően a leállási felületig (110 100 év) jelentős pozitív irányú eltolódás figyelhető meg a szénizotóp értékekben, csökkenő talajaktivitást jelezve a lehüléssel párhuzamosan. Ennek alapján egy lehűlő és szárazabbá váló klíma rekonstruálható, amit megerősít a bekövetkező növekedési ütemcsökkenés majd szünet is (3. ábra, b és d). A cseppkőszakasz növekedésének leállását, annak meghatározott korát (110 100 éve) egybevetettük a hasonló felbontást nyújtó képződmények adataival. A grönlandi jégmagok és a planktonikus foraminiferák héjának stabilizotóp-geokémiai vizsgálata számos, rövid ciklusidejű (<1–2000 év) hideg eseményt mutatott ki, amelyek közül a „C24”-es eseményt DRYSDALE et al. (2007) olasz cseppkövek oxigénizotópos adatsorával párhuzamosította. Ennek alapján az északatlantikumban kimutatott hideg esemény 112 000–108 800 évvel ezelőtt következett be (2. ábra, e). Ez a kor egybeesik a Baradla-barlang cseppkőmintájában megfigyelhető leállási felülettel (I–II. növekedési szakaszok határa). Így feltételezhető, hogy a (cseppkőnövekedés szempontjából korlátozó jellegű) lehűlő-szárazodó klíma idején bekövetkező, a trendre ráülő és azt így fokozó hideg esemény („C24”) szakította meg végül a cseppkőképződést, azaz a klímaesemény a Kárpát-medencében is kimutatható.

Az eltérő korú cseppkőszakaszok eltérő oxigénizotópos összetétellel jellemezhetőek. Az I. növekedési szakasz $\delta^{18}\text{O}$



értékének átlaga $-7,1\text{‰}$, a II. szakaszé $-8,7\text{‰}$, a III. szakaszé: $-10,0\text{‰}$, illetve a IV. szakaszé: $-8,4\text{‰}$. Az I. szakaszon tapasztalt jelentős oxigénizotóp érték eltolódás ($-5,78\text{‰}$ -tól $-9,82\text{‰}$ -ig) önmagában nem magyarázható a csapadék $\delta^{18}\text{O}$ értékének feltételezhető eltolódásával. A beszivárgó vízből kiváló kalcit $\delta^{18}\text{O}$ értékét a víz összetétele és az adott (barlangi) kiválási hőmérsékleten történő izotópfractionáció határozza meg, amint azt fentebb említettük. Előbbi hőmérsékletfüggése ($\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{csapadék}}/\Delta T$) $+0,17$ – $0,9\text{‰}/\text{°C}$ között változik (ROZANSKI et al. 1993, LACHINET 2009), míg utóbbi (fractionáció) értéke, ezzel ellentétes előjelű: $-0,24\text{‰}/\text{°C}$. A kevés, hazai csapadékon mért $\delta^{18}\text{O}$ értékek hőmérsékletfüggése kb. $+0,4\text{‰}/\text{°C}$, a bécsi, zágrábi csapadékoké $+0,38$ és $+0,3\text{‰}/\text{°C}$. Azaz a két ellenes faktor eredője a régióban pozitív, kb. $+0,16\text{‰}/\text{°C}$. A BAR II-es cseppkő esetén tapasztalt maximális, 4‰ -es, negatív irányú eltolódás (3. ábra, c) ezek alapján mintegy 25°C hőmérsékletváltozást (hűlés) jelezhet meg. Ez a lehűlés (jóval fagyponnalatti éves átlagos közép-hőmérsékletet eredményezve) több okból is kizárható. A vázolt modell egyrészt nem számol a csapadék éves eloszlásának megváltozásával, másrészt a beszivárgó víz bejárásával sem. A lehűlés folyamata a bekövetkezett téli/nyári csapadékmennyiség arányának megváltozásával modellezhető pontosabban. Ennek alapján a klímaoptimum idején a beszivárgó csapadékvíz inkább a nyári csapadékot reprezentálja, amely ráadásul enyhe bejáródást is szenvedhetett (azaz a beszivárgó víz $\delta^{18}\text{O}$ értéke pozitív irányba tolódhatott, száraz klíma), míg a lehűléssel a nyári csapadék mennyisége csökkenhetett, ezért a téli csapadék szerepe megnövekedhetett. Önmagában a hőmérséklet csökkenése fokozhatná mind a biológiai aktivitást (és CO_2 képződést), mind a beszivárgó víz mennyiségét a csökkenő felszínközeli párolgás révén, azaz növelhetné a cseppkőképződés valószínűségét és intenzitását. Ehelyett, a koradatok alapján, lassuló cseppkőnövekedés tapasztalható. Ennek oka feltételezhetően a

3. ábra. a) A BAR II-es állócseppkőminta képe (Baradla-barlang). b) A megfigyelhető növekedési szakaszok (I-IV), a mért (U-Th sorozatos) korokkal, és a leállási felületekkel (fekete vonalak). c) A $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ és δD értékek a cseppkő növekedési szakaszai mentén felvett szelvény vonalában, a kor függvényében. d) A kormeghatározások alapján számított növekedési ráták változása a cseppkő növekedési irányában. e) A Vostok jégmagfúrás izotópadatai alapján rekonstruált paleohőmérséklet-adatok (PETIT et al. 1999), illetve a cseppkő különböző növekedési szakaszai által lefedett időszakok (szürke sávok)

Figure 3. a) Image of the studied BAR II stalagmite (Baradla Cave, Hungary). b) Distinguished growth periods (I-IV) and the measured ages (U-Th series dating). Observed hiatuses are also indicated. c) The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD values along the growth direction of the stalagmite plotted against the determined ages. d) Calculated growth rate changes according to the determined ages. e) Reconstructed paleotemperature data based on the Vostok ice core (PETIT et al. 1999) and the growth periods of the studied stalagmite (I-IV, indicated by grey regions)

lehűléssel párhuzamosan bekövetkező fokozatos szárazabbá válás. A $\delta^{13}\text{C}$ értékek pozitív irányú eltolódása (azaz a biogén folyamatok helyett a kőzetből származó szénforrás) megerősíti ezt a feltételezést.

Az I. szakasz végét jelző leállási felület mintegy 20 000 éves növekedési szünetet képvisel. A kimutatott növekedési szünet ideje alatt (110 100–88 500 év) az egyéb hazai mintákon mért U–Th-sorozatos koradatok is teljes mértékben hiányoznak, leszámítva egy, jelentős hibával terhelt alfa-spektrometriás adatot (2. ábra, b).

A II. szakasz képződése kb. 88 500 évvel ezelőtt történt, bár az adott időszak hossza a hiátust követő U–Th kormeghatározás hiányában (technikai okok miatt nem sikerült) pontosan nem meghatározott. A szöveti homogenitás miatt ugyanakkor nem feltételezhető hosszú képződési kor, különösen, hogy ez az időszak egybeesik a MIS 5.1. időszakkal, amely az eemi interglaciális (I. képződési szakasz által lefedett) és a holocén klímaoptimum közötti legmelegebb (interstadiális) időszaknak felel meg (2. ábra, e). Az időszakon belül kimutatható egy extrém negatív irányú $\delta^{18}\text{O}$ és pozitív irányú $\delta^{13}\text{C}$ érték eltolódással jellemezhető, rövid ideig tartó képződési szakasz (III.), amely erőteljes lehűlést és szárazodást mutat (3. ábra, c). Ez a rövid lehűlés is párhuzamosítható a vostoki jégmagfúrás stabilizotópos adataiból rekonstruált hőmérsékleti görbén megfigyelhető kb. 1500 évig tartó klímaromlással (3. ábra, e; III. képződési időszak). A rövid képződési időt felölelő IV. szakasz (83 200 éve; 34–36 cm között; 3. ábra, b és c) végét újabb növekedési szünet jelzi, amely a MIS 4. időszak kialakulását mutatja. Ez a felület egyben a jégkorszak hidegebb időszakát és a cseppkő további növekedésének megszűnését jelzi.

Összefoglalva megállapítható, hogy az eemi klímaoptimumot, illetve az azt követő lehűlést a vizsgált cseppkő pontosan datált növekedése (127 400 évtől), a növekedési ráták és a stabilizotópos összetétele is jól jelzi. Egyéb, szintén a Baradla-barlangból származó cseppkő talpán mért koradat némileg korábbra teszi a klímaoptimum kialakulását (130 300 év; 2. ábra, d), de az ennél valamivel idősebb korokat adó mérések hiánya szembetűnően jelzi a megelőző hideg és száraz éghajlatot. A növekedésben bekövetkezett leállási felületek a lehűlésen kívül erőteljes szárazodást jeleznek.

A legutolsó jégkorszak és a holocén megjelenése

Amint bemutattuk (2. ábra, c és d), statisztikailag kevesebb koradat (cseppkőszakasz) esik a legutolsó eljegesedés idejére, mint pl. a legutóbbi interglaciálisra. Így a BAR VIII-as, szintén a Baradla-barlangból származó cseppkő (4. ábra a; Csillagvizsgáló közelében, jósvafői szakasz) különösen értékes, hiszen a három, különböző korú képződési szakasz közül kettő a legutolsó jégkorszak (igaz, annak nem a leghidegebb, hanem egy-egy rövidebb ideig tartó melegebb) időszakára esik, míg a harmadik a holocénre (I., II. és III. szakaszok; 4. ábra, b). A cseppkő növekedési szakaszainak korát elsőként LAURITZEN & LEÉL-ŐSSY (1994) határozta

meg, később ezeket pontosítottuk a kisebb anyagigényű tömegspektrometriás mérésekkel. Az eltérő korú szakaszokat jellegzetes felületek jelölik ki: a képződési szünetekben a csepegő víz helyett vékony agyagfilm ülepedik ki a cseppkőre, amely szabad szemmel is jól látható (kb. 18 és 37 cm-nél; 4. ábra, a és b). A növekedési ütemek értékét, illetve azok változékonyságát az egy-egy cseppkő-növekedési szakaszra eső kevés számú kormeghatározás miatt nem számítottuk.

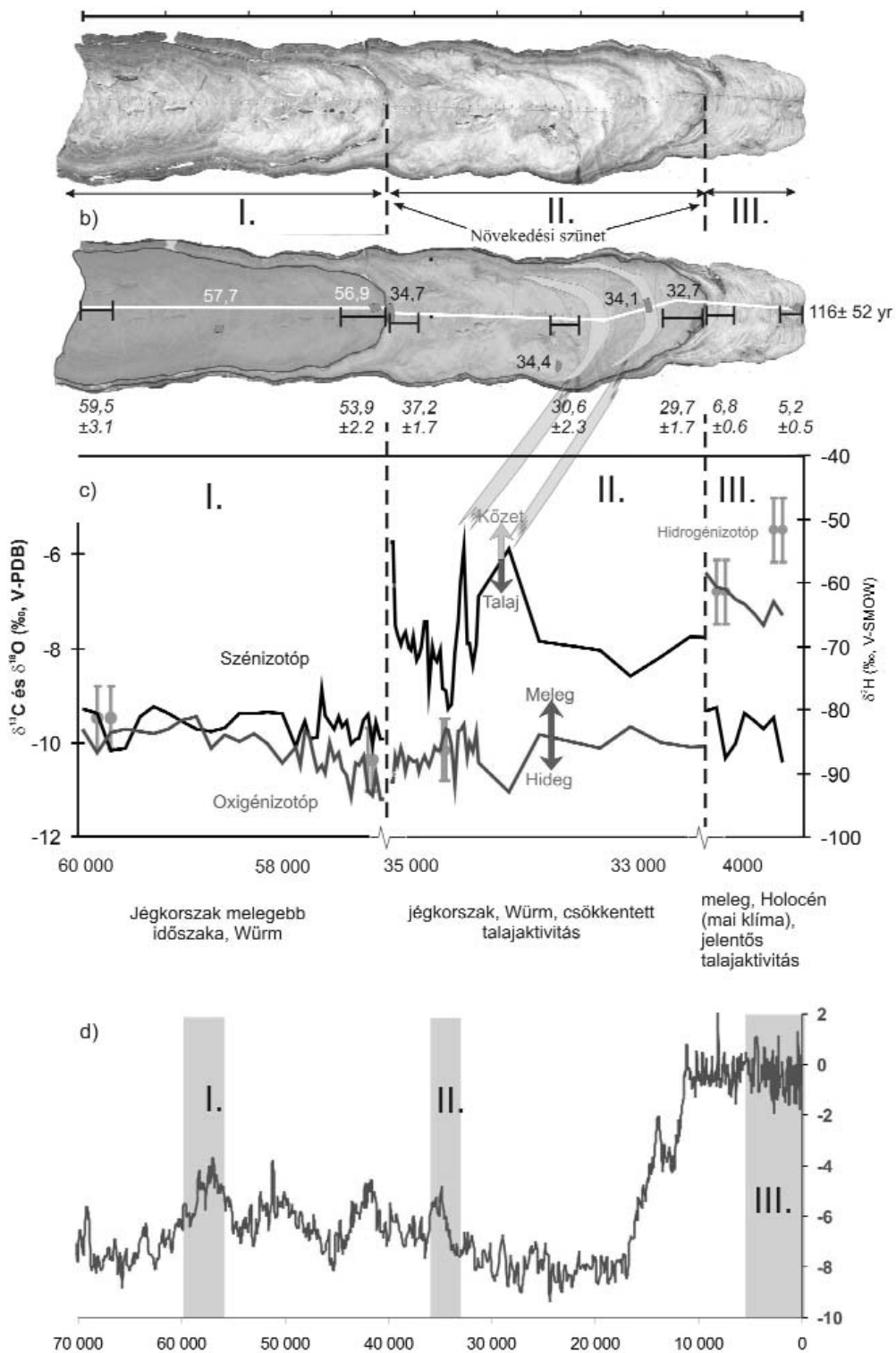
Összevetve a jégkorszak idején képződött cseppkőszakaszok (I., ill. II. szakasz: azaz 59 500–56 900, illetve 34 700–32 700 év; 4. ábra, b) és a jelen klímához hasonló körülmények alatt képződött holocén korú III. szakasz (kb. utolsó 6000 év) oxigén- és hidrogénizotóp-értékeit, szembetűnő a fiatalabb korokra jellemző jelentős, pozitív irányú ugrás (4. ábra, c). A szénizotóp, mint a csapadék-mennyiség, és talajaktivitás jelzője egyrészt elkülöníthetővé teszi a két, jégkorszak alatt képződött cseppkőszakaszt, másrészt kirajolja a holocén határát is.

A három növekedési szakasz átlagos $\delta^{18}\text{O}$ értékét összehasonlítva (I.: $-10,2\text{‰}$; II.: $-10,2\text{‰}$; III.: $-7,1\text{‰}$) látható, hogy az I. és II. szakaszok közt (mérés hiánján belül) nincs különbség, míg a holocén idején képződött (III.) cseppkőszakasz 3‰ -es pozitív irányú eltolódást mutat. Ez a különbség, illetve maga a mért érték is jó egyezést mutat az előző fejezetben bemutatott BAR II-es cseppkő I. és III. szakaszának átlagos $\delta^{18}\text{O}$ értékeivel (3. ábra, c). Azok szintén egy melegebb (I-es: $7,1\text{‰}$), illetve hidegebb időszak (III-as szakasz: $-10,0\text{‰}$) idején képződtek. Az időszakok rekonstruált paleohőmérsékletei között fennállt különbség megközelítően ugyanaz, $4\text{--}5\text{ °C}$ volt (3. ábra, e és 4. ábra, d), azaz a hőmérséklet-változásokat egy barlangrendszeren belül a cseppkövek ugyanolyan módon tükrözik. Így a meghatározott korú cseppkőszakaszok oxigénizotópos vizsgálatával a múltbéli jelentősebb (globálisan felismert) hőmérsékletváltozások kalibrációja is megtörtént.

A jelenlegi adatok alapján megállapítható, hogy a I. számmal jelölt növekedési szakasz idején a maihoz képest hidegebb és valamivel szárazabb klíma, míg a II-es szakasz alatt jelentősen szárazabb, csökkentett talajaktivitással jellemezhető hideg klíma uralkodott. A II-es, amúgyis hideg időszakban megfigyelhető továbbá két, rövid ideig tartó még hidegebb időszak is (4. ábra, c), amely negatív irányú $\delta^{18}\text{O}$ és pozitív irányú $\delta^{13}\text{C}$ érték eltolódást okozott. A cseppkő szövetében fehér kristályos zóna jelzi a két időszakot (4. ábra, b).

Következtetések

A cseppkövek nagy felbontású komplex geokémiai vizsgálata egyedülálló forrását nyújtja a hazai paleoklimatológiai kutatásoknak. Az eddigi eredmények megmutatják, hogy a földtörténeti múlt jelentős változásait tükrözik a cseppkövek, de ezen felül a rövidebb ciklusidejű klíma és környezetváltozások is kimutathatóak. A bemutatott BAR



4. ábra. a) A BAR. VIII-as cseppkőminta képe (Baradla-barlang). b) A megfigyelhető növekedési szakaszok (I-III.) a mért tömegspektrometriás mérések koradataival (mintán), illetve az alfa-spektroszkópiás adatok (minta alatt feltüntetve). A leállási felületeket fekete vonal jelöli. c) A $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ és δD értékek a cseppkő növekedési szakaszai mentén felvett szelvény vonalában, a kor függvényében. d) A Vostok jégmagfúrás izotópadatai alapján rekonstruált paleohőmérséklet-adatok (PETT et al. 1999), illetve a cseppkő különböző növekedési szakaszai által lefedett időszakok (I-III.)

Figure 4. a) Image of the studied BAR VIII stalagmite (Baradla Cave, Hungary). b) Distinguished growth periods (I-III) with the measured mass-spectrometric (on the sample) and alpha-spectrometric (below the sample) age data. Observed hiatus are also indicated. c) The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ and δD values along the growth direction of the stalagmite plotted against the determined ages. d) Reconstructed palaeotemperature data based on the Vostok ice core (PETT et al. 1999) and the growth periods of the studied stalagmite (I-III, indicated by grey regions)

II. (Baradla-barlang) cseppkőminta szén- és oxigénizotóp-összetétele információt nyújt az utolsó interglaciális-glaciális átmenete idején bekövetkezett hőmérséklet- és csapadékmennyiség-változások pontos időzítéséhez. Megállapítható, hogy a cseppkő növekedése egybeesik a klíma-optimumok kialakulásának időpontjával, jelezve a térség legmelegebb időszakát (kb. 118 000 éve). A környezet-, és elsősorban a csapadékváltozásokat tükröző biológiai (növényzet, talajtakaróban élő szervezetek) aktivitás, CO₂ produkció a cseppkő szénizotóptértékét befolyásolja. Ezek alapján a legcsapadékosabb időszak időben megelőzi a legmelegebb időszak kialakulását. Kb. 117 000 évvel ezelőtt jelentős lehűlés kezdődött, amelyre a cseppkő vízzárványából mért δD és a karbonát oxigénizotóp-érték változásai egyaránt utalnak. A csökkenő csapadékmennyiség a lehűlő klíma mellett lassuló cseppkőnövekedési rátát eredményezett, valamint kb. 110 000 éve megszüntette a további cseppkőképződést is. Ez a leállás egybeesik az adott időszak leghidegebb időszakával. A későbbi, növekedés szempontjából kedvező időszakokat ugyancsak jelzi a minta.

A BAR VIII. (Baradla-barlang) cseppkőminta bemutatott példáján a jégkorszak, pontosabban annak melegebb időszaka és holocén stabilizotóp-geokémiai eszközökkel alapvetően elkülöníthető. A pontosan meghatározott korú

cseppkőszakaszok vizsgálatával becsülhetőek az adott időszakok között fennálló klimatikus különbségek. A MIS 3. időszak két melegebb szakasza is eltérő csapadékviszonyt mutat. Az 59 500–56 900 évvel ezelőtt képződött szakasz csapadékosabb klímával jellemezhető, mint a 34 700–32 700 éves cseppkőszakasz. A két időszak között képződési szünet alakult ki, illetve mindkét időszak hidegebb volt, mint a holocén ideje alatt képződött szakasz.

A mérhető geokémiai különbségek a felmelegedési időszakok pontosabb ismeretéhez, számszerűsítéséhez járulnak hozzá. Ezen számítások a Kárpát-medencét napjainkban is érintő klíma- és csapadékmennyiség változások pontosabb modellezéséhez szolgáltathatnak adatokat.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást támogatta az OKTA T 049713 pályázata, a Magyar Ösztöndíjbizottság, az MTA kormányközi együttműködése Tajvannal, valamint a Magyar Meteorológiai Társaság. Köszönjük az Aggteleki Nemzeti Park munkatársainak a mintagyűjtés engedélyezését.

Irodalom — References

- ANDREWS, J. E., PEDLEY, M. & DENNIS, P. F. 1994: Stable isotope records of paleoclimatic change in a British Holocene tufa. — *The Holocene* **4/4**, 349–355.
- BAKER, A., SMART, P. L., EDWARDS, R. L. & RICHARDS, A., 1993. Annual growth bandings in a cave stalagmite. — *Nature* **364**, 518–520.
- BAKER, A., ITO, E., SMART, P. L. & MCEWAN, R. F. 1997: Elevated and variable values of ¹³C in speleothems in a British cave system. — *Chemical Geology* **136**, 263–270.
- BALÁZS D. 1990: Karrformák – karregyüttesek. — *Karszt és Barlang* **1990/II**, 117–122.
- BAR-MATTHEWS, M., AYALON, A., & KAUFMAN, A. 2000: Timing and hydrological conditions of sapropel events in the Eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq Cave, Israel. — *Chemical Geology* **169**, 145–156.
- BERECZ T., FÓRIZS I. & DEÁK J. 2001: Felszín alatti vizek környezeti izotópos és kémiai vizsgálata a Duna–Tisza köze déli részén. — *Hidrológiai Közlemény* **81**, 118–124.
- BERÉNYI ÜVEGES I., BERÉNYI ÜVEGES J. & VID G. 2007: Adalékok a Baradla-barlang fejlődésének elméletéhez üledék vizsgálatok alapján. — *Karszt és Barlang* **2006/I–II**, 33–40.
- BOSÁK, P., HERCMAN, H., KADLEC, J., MÓGA J. & PRUNER, P. 2004: Paleomagnetic and U-series dating of sediments in Baradla cave, Hungary. — *Acta Carsologica* **33/2**, 219–238.
- CRAIG, H. 1961: Isotopic variation in meteoric waters. — *Science* **133**, 1702–1703.
- DEÁK J. 1995: A felszín alatti vizek utánpótlódásának meghatározása izotópos módszerekkel az Alföldön. — *VITUKI Zárójelentés*, Budapest.
- DEÁK J. 1999: Trícium vizsgálatok karszt területeken. — *Karszt és Barlang* **1998/I–II**, 39–42.
- 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. 2003: Stabilizotóp-geokémia és termometria: hogyan és mire?. — *Földtani Közlemény* **133**, 263–270.
- DEMÉNY, A. & SIKLÓSY, Z. 2008: Combination of off-line preparation and continuous flow mass spectrometry: D/H analyses of inclusion waters. — *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **22**, 1329–1334.
- DENNIS, P. F., ROWE, P. J. & ATKINSON, T. C. 2001: The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. — *Geochimica and Cosmochimica Acta* **65**, 871–884.
- DRYSDALE, R. N., ZANCHETTA, G., HELLSTROM, J. C., FALLICK, A. E., McDONALD, J. & CARTWRIGHT, I. 2007: Stalagmite evidence for the precise timing of North Atlantic cold events during the early Last Glacial. — *Geology* **35/1**, 77–80.
- EDWARDS, L. R., CHEN, J. H., KU, T. L. & WASSERBURG, G. J. 1987: Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals. — *Science* **236**, 1547–1553.

- EMILIANI, C. 1955: Pleistocene temperatures. — *Journal of Geology* **63**, 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 Review* **75**, 105–153.
- FORD, D. C. & TAKÁCSNÉ BOLNER K. 1991: Abszolút kormeghatározás és stabilizotóp vizsgálatok budai barlangi kalcitmintákon. — *Karszt és Barlang I–II*, 11–18.
- FORD, T. H. & PEDLEY, H. M. 1996: A review of tufa and travertine deposits of the world. — *Earth-Science Reviews* **41**, 117–175.
- FÓRIZS, I. & ZÁMBÓ, L. 2003: Stable isotope study on karst water in the Béke Doline, Aggtelek Karst, Hungary. — In: HORVÁTH, G. (szerk.): Soil effect on karst processes, *Department of Physical Geography and Department of Geography, Teacher Education, Faculty of Science, Eötvös Loránd University, Budapest*, 73–80.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J. R. 1977: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. — In: FLEISCHER, M. (szerk.): Data of Geochemistry, *U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK, 6th Ed., Reston, VA*.
- GASCOYNE, M. 1992a: Palaeoclimate determination from cave calcite deposits. — *Quaternary Science Reviews* **11**, 609–632.
- GASCOYNE, M. 1992b: Geochemistry of the actinides and their daughters. — In: IVANOVICH, M. & HARMON, R. S. (eds): Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, 2nd ed. *Clarendon Press, Oxford*, 34–61.
- GYURICZA, Gy. & SÁSDI, L. 2009: A Baradla-barlangrendszer kialakulásának kérdései a tágabb környezet földtani kifejlődésének tükrében. — *Földtani Közlemény* **139/1**, 83–92.
- HARMON, R. S., SCHWARZ, H. P. & O'NEIL, J. R. 1979: D/H ratios in speleothem fluid inclusions: a guide to variations in the isotopic composition of meteoric precipitation. — *Earth and Planetary Science Letters* **42**, 254–266.
- HENDY, C. H. 1971: The isotopic geochemistry of speleothems: I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **35**, 801–824.
- HUANG, Y., FAIRCHILD, I. J., BORSATO, A., FRISIA, S., CASSIDY, N. J., McDERMOTT, F. & HAWKESWORTH, C. J. 2001: Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). — *Chemical Geology* **175**, 429–448.
- IVANOVICH, M. & HARMON, R. 1982: *Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems*. — Clarendon Press, Oxford, 571 p.
- JAKUCS L. 1971: *A karsztok morfológiájának vizsgálata a Kárpát-medencéből: paleoklimatológiai és szedimentológiai elemzések*. — Doktori dolgozat Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, Földtudományi Doktori Iskola.
- KESSLER H. 1963: A sztalagmitgyűrűk értelmezése a perióduskutatás szolgálatában. — *Karszt és Barlangkutató Tájékoztató* **4–5**, 63–66.
- KLUGE, T., MARX, T., SCHOLZ, D., NIGGEMANN, S., MANGINI, A. & AESCHBACH-HERTIG, W. 2008: A new tool for palaeoclimate reconstruction: Noble gas temperatures from fluid inclusions in speleothems. — *Earth and Planetary Science Letters* **269**, 407–414.
- KORDOS L. 1976: A speleokronológia elméleti és gyakorlati kérdései. — *Karszt és Barlang I*, 15–20.
- KORDOS L., JAKUCS L., TARDY J. & GÁDOROS M. 1984: *Magyarország barlangjai*. — Gondolat Könyvkiadó, Budapest, 326 p.
- KOVÁCS J. & MÜLLER P. 1980: A Budai-hegyek hévizes tevékenységének kialakulása és nyomai. — *Karszt és Barlang II*, 93–98.
- KRAUS S. 1990: A budai barlangok hévizes karbonátkiválásai. — *Karszt és Barlang II*, 91–96.
- KRAUS S. 1993: A Szemlő-hegyi-barlang vízszintváltozásai. — *Karszt és Barlang I–II*, 47–54.
- LACHNIET, M. S. 2009: Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. — *Quaternary Science Reviews* **28**, 412–432.
- LAURITZEN, S-E. 1993: “Age $^{4}\text{U}^{2}\text{U}$ ”. Program for reading ADCAM energy spectra, integration peak correction and calculation of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages. — Computer Program Turbo Pascal code, 5000 lines. Dept. of Geology, Bergen University.
- LAURITZEN, S-E. & LEÉL-ŐSSY Sz. 1994: Előzetes koradatok egyes baradlai cseppkövekről. — *Karszt és Barlang I–II*, 3–8.
- LAURITZEN, S-E. & LUNDBERG, J. 1999: Calibration of the speleothem delta function: an absolute temperature record for the Holocene in northern Norway. — *Holocene* **9**, 659–669.
- LEÉL-ŐSSY Sz. 1997: A budai Rózsadomb különleges barlangjai. — *Földtani Közlemény* **125/3–4**, 363–432.
- LEÉL-ŐSSY Sz. 2000: A József-hegyi-barlang ásványképződésményei. — *Karszt és Barlang I*, 47–55.
- LÉNÁRT L. & TAKÁCSNÉ BOLNER K. 2002: A Bükk barlangjainak a vízminőség veszélyeztetés szerinti csoportosítása. — In: *Karsztvíz-kutatás Magyarországon*. Miskolci Egyetem, Miskolc, 87–101.
- MARTINSON, D. G., PISIAS, N. G., HAYS, J. D., IMBRIE, J., MOORE, T. C. & SHACKLETON, N. J. 1987: Age dating and the orbital theory of the ice age: Development of a high-resolution 0 to 300,000-years chronostratigraphy. — *Quaternary Research* **27**, 1–29.
- MAUCHA L. 1989: A karsztvizek jelentősége és kutatása hazánkban. — *Karszt és Barlang I–II*, 61–66.
- McDERMOTT, F. 2004: Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. — *Quaternary Science Reviews* **23**, 901–918.
- MEYER, C. M., SPÖTL, C. & MANGINI, A. 2008: The demise of the Last Interglacial recorded in isotopically dated speleothems from the Alps. — *Quaternary Science Reviews* **27/5–6**, 476–496.
- MOLNÁR M., DEZSŐ Z., FUTÓ I., RINYU L. & SVINGOR É. 2006: Fialat karsztos kőzetek ^{14}C korának mérése és értelmezése. — In: VERES M. (szerk.): *11. Karsztfejlődés Konferencia kiadvány*, BDF Természetföldrajzi Tanszék, Szombathely, 37–47.
- MOLNÁR M., DEZSŐ Z., FUTÓ I., RINYU L. & SVINGOR É. 2007a: Izotópanalitikai vizsgálatok a Baradla-barlang cseppköveiről csepegő vizeken. — In: VERES M. (szerk.): *12. Karsztfejlődés Konferencia kiadvány*, BDF Természetföldrajzi Tanszék, Szombathely, 267–278.
- MOLNÁR, M., FUTÓ, I., RINYU, L., SVINGOR É. & DEZSŐ, Z. 2007b: Determination of radiocarbon content in young stalagmites of Baradla cave and its interpretation. — *Atomki Annual Report* **2006**, 53.
- PALCSU L., MAJOR Z. & AESCHBACH-HERTIG, W. 2006: A múltbeli barlanghőmérséklet meghatározása a cseppkövek vízzárványaiában oldott nemesgázok koncentrációja alapján. — In: VERES M. (szerk.): *11. Karsztfejlődés Konferencia kiadvány*, BDF Természetföldrajzi Tanszék, Szombathely, 47–61.

- PENTECOST, A. 2005: *Travertine*. — Springer-Verlag, 445 p.
- PETIT, J. R., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., BARKOV, N. I., BARNOLA, J. M., BASILE, I., BENDER, M., CHAPPELLAZ, J., DAVIS, J., DELAYGUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V. M., LEGRAND, M., LIPENKOV, V., 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.
- RICHARD, D. A. & DORALE, J. A. 2003: Uranium-series chronology and environmental applications of speleothem. — In: BOURDON, B., HENDERSON, G. M., LUNDSTROM, C. C. & TURNER, S. P. (szerk.): *Uranium-series Geochemistry*. — *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 407–460.
- ROZANSKI, K., ARAGUAS-ARAGUAS, L. & GONFIANTINI, R. 1993: Isotopic patterns in modern precipitation. — In: SWART, P. K., LOHMANN, K. C., MCKENZIE, J. & SAVIN, S. (szerk.): *Climate Change in Continental Isotopic Records*, *Geophysical Monograph, American Geophysical Union, Washington, DC* **78**, 1–36.
- SACHS, S., GEIPE, G., MIBUS, J. & BERNHARD, G. 2005: Impact of humic acid on the uranium migration in the environment. — In: MERKEL, B. J. & HASCHE-BERGER, A. (szerk.): *Uranium Mining and Hydrogeology* **IV**, 107–116.
- SÁSDI L. 2001: A Budai-hegység paleokarsztjai és fejlődéstörténetük. I. Termális paleokarsztok. — *Karszt és Barlang* **1993/I–II**, 3–10.
- SCHWARZ, H. P. 1980: Absolute age determinations of archaeological sites by uranium dating of travertines. — *Archaeometry* **22**, 3–24.
- SHEN, C.-C., EDWARDS, R. L., CHENG, H., DORALE, J. A., THOMAS, R. B., MORAN, S. B., WEINSTEIN, S. E. & EDMONDS, H. N. 2002: Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. — *Chemical Geology* **185**, 165–178.
- SHEN, C.-C., CHENG, H., EDWARDS, R. L., MORAN, S. B., EDMONDS, H. N., HOFF, J. A. & THOMAS, R. B. 2003: Measurement of attogram quantities of ^{231}Pa in dissolved and particulate fractions of seawater by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. — *Analytical Chemistry* **75**, 1075–1079.
- SIKLÓSY, Z., DEMÉNY, A., VENNEMANN, T. W., KRAMERS, J., LAURITZEN, S. E. & LEÉL-ŐSSY, SZ. 2007: Middle bronze age climate change recorded in a Hungarian stalagmite: triggering by volcanic activity? — *Geophysical Research Abstracts* **9**, 00777.
- SIKLÓSY, Z., DEMÉNY, A., PILET, S., LEÉL-ŐSSY, SZ., LIN, K. & SHEN, C.-C. 2008: Monitoring environmental pollution using a stalagmite from Hungary. — *PAGES News* **16/3**, 27–28.
- SIKLÓSY, Z., DEMÉNY, A., VENNEMANN, T. W., PILET, S., KRAMERS, J., LEÉL-ŐSSY, SZ., BONDÁR, M., SHEN, C.-C. & HEGNER, E. 2009a: Bronze Age volcanic event recorded in stalagmites by combined isotope and trace element studies. — *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **23**, 801–808.
- SIKLÓSY, Z., DEMÉNY, A., SZENTHE, I., LEÉL-ŐSSY, SZ., PILET, S., LIN, Y. & SHEN, C.-C. 2009b: Reconstruction of climate variation for the last millennium in the Bükk Mts. (NE Hungary) from a stalagmite record. — *Időjárás* **113/4**, 245–263.
- SPÖTL, C. & VENNEMANN, T. 2003: Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. — *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **17**, 1004–1006.
- SURÁNYI, G. 2005: Módszerfejlesztés az $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ izotóparány mérésén alapuló uránsoros kormeghatározás terén. — *ELTE TTK, Doktori dolgozat* 91 p.
- SZANYI Gy., BADA G., SURÁNYI G., LEÉL-ŐSSY SZ. & VARGA Zs. 2009: A Budai-hegység pleisztocén kiemelkedéstörténete barlangi lemezes kalcitkiválások uránsoros kormeghatározása alapján. — *Földtani Közlöny* **139/4**, 445–468.
- TAKÁCSNÉ BOLNER K. 1993: Ritka karbonátkiválás-típusok. — *Karszt és Barlang* **I–II**, 29–38.
- UREY, H. C., EPSTEIN, S., MCKINNEY, C. & MCCREA, J. 1948: Method for measurement of paleotemperatures. — *Geological Society Of America Bulletin* **59/12**, 1359–1360.
- VERESS M. 2007: A karrformák II. — *Karszt és Barlang* **2006/I–II**, 3–17.
- VERESS M., ZENTAI Z. & BAUER N. 2005: Paleokarrok a Dorogi Strázsa-hegyen. — *Karszt és Barlang* **2000–2001**, 51–62.
- VERHEYDEN, S., KEPPENS, E., FAIRCHILD, I. J., MCDERMOTT, F. & WEIS, D. 2000: Mg, Sr and Ba isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. — *Chemical Geology* **169**, 131–144.
- VIRÁG, M., MÁDL-SZÓNYI, J. & MINDSZENTY, A. 2009: The effects of urbanization on the underlying thermal karst as reflected by dripwaters in a cave (Buda Hills, Hungary). — In: *Proceedings of the 13th Congress RCMNS, Acta Naturalia de L'Ateneo Parmense, Naples, Italy*, **45/1–4**, 255–256.
- ZÁMBÓ L., FORD, D. & TELBISZ T. 2002: Baradla-barlangi cseppkőkoradatok a késő-negyedidőszaki klímaingadozások tükrében. — *Földtani Közlöny* **132/különszám**, 231–238.
- ZHAO, J., YU, K. & FENG, Y. 2009: High-precision ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th disequilibrium dating of the recent past: a review. — *Quaternary Geochronology* **4**, 423–433.

Kézirat beérkezett: 2009. 12. 09.