

## **Paleoklíma-változások értékelése víz stabilizotópok ( $^{18}\text{O}$ , $\text{D}$ ), nemesgáz-koncentráció, vízkor és kémiai összetétel alapján**

### **Bevezetés**

Munkánkkal a felszín alatti vizek beszivárgási idejének, valamint a beszivárgáskor uralkodó klímaviszonyoknak a megismeréséhez kívántunk hozzájárulni. Az Alföld különböző régióiból, különböző mélységekből (talajvíz, mélyebb felszín alatti víz, termálvíz) származó vízminták kémiai és izotópos összetételét, valamint az oldott nemesgázokat vizsgáltuk. A vizsgálandó kutakat a terület hidrogeológiai viszonyait figyelembe véve választottuk ki. Meghatároztuk a vizek eredetét és azokat a folyamatokat (keveredés, víz-kőzet kölcsönhatások), melyek az adott helyen kialakították a víz aktuális kémiai és izotópos összetételét, és ennek alapján víztesteket, vízfolyási rendszereket különítettünk el. Jelen munkánkban víztesten azt az összefüggő víztömeget értjük, melyen belül a fő, vízminőséget meghatározó kémiai folyamatok azonosnak tekinthetők. Az adatokat a víztesteken belül értelmeztük, és a kémiai modelleket is azokon belül alakítottuk ki. A kémiai modellt összevetve a hidrológiai viszonyokkal nem találtunk ellentmondást a kétféle megközelítés között, a kémiai és izotópos összetétel értelmezhető volt a hidrológiai modellek alapján.

Munkánkhoz összegyűjtöttük és értékeltük korábbi vízvizsgálatok eredményét, és ennek alapján kijelöltünk további 46 kutat, melyekből helyszíni és laboratóriumi méréseket végeztünk. A mintákból szervetlen alkotók, összes szerves szén, nyomelemek (beleértve az arzént),  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  és nemesgázok meghatározása történt.

Részletesen vizsgáltuk különböző víztartókban a kémiai összetétel és a felszín alatti vízrezsím közötti kapcsolatot; erre vonatkozó eredményeinket nemzetközi folyóiratban (Applied Geochemistry, 2006) tettük közzé. A témában nemzetközi együttműködés keretében (UNAM, Mexiko City) elért eredményeinket két nemzetközi konferencián (JPGU International Symposium, Tokyo, 2009, ill. WRI-13, Guanajuato, 2010) mutattuk be, és egy nemzetközi folyóiratban (Water Air Soil Pollution, 2007) publikáltuk. Paleokörnyezetre vonatkozó, további eredményeinket két Goldschmidt-konferencián (2006, 2009) és folyóiratokban (Chemical Geology, 2009, ill. Applied Geochemistry, 2011) foglaltuk össze.

## Víztestek elkülönítése

A víztesteket a  $\delta^2\text{H}$ -,  $\delta^{18}\text{O}$ -értékek, az oldottanyag-mennyiség, a kloridkoncentráció és az alkalinitás alapján határoltuk le. A következő, eltérő mélységű, elhelyezkedésű, eredetű és kémiai sajátosságú víztestek értékelését, és a kapcsolódó kémiai modellel kidolgozását végeztük el:

### Termálvizek

*Kiemelt helyzetű aljzat felett* elhelyezkedő alsó- és felső-pannon rétegek sok oldott anyagot tartalmazó, NaCl-os termálvize az Alföld É-i részén. Ezek meteorikus és nem-meteorikus eredetű vizek különböző arányú keverékei (az 1.a ábrán: Group 1).

*Mély részmedencékben* található,  $\text{NaHCO}_3$ -os termálvizek az Alföld D-i részén.

- Felső-pannon rétegek meteorikus eredetű vizei
- A felső- és alsó-pannon határáról és a felső-pannonból származó, nem meteorikus hozzájárulást is tartalmazó vizek (az 1.b ábrán: Group 2).

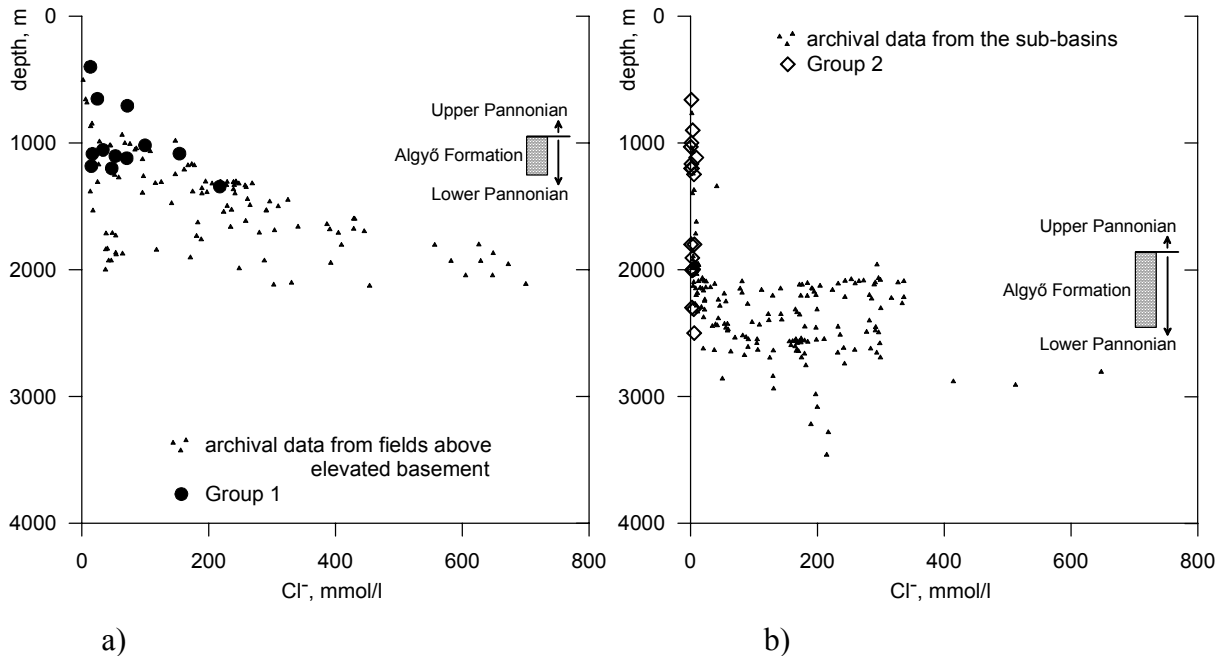
### Sekély és mély rétegvizek

A Duna-Tisza köze és Dél-Tiszántúl holocén és pleisztocén rétegeinek kevés oldott anyagot tartalmazó, Ca-Mg-hidrokarbonát- és  $\text{NaHCO}_3$ -tartalmú vízfolyási rendszere. Ezek a vizek meteorikus eredetűek.

### Termálvizek

A három vizsgált termálvízcsoporthoz közül egyben a  $\delta^2\text{H}$ - és  $\delta^{18}\text{O}$ -értékek, meteorikus eredetre utalva, a helyi vízvonalon helyezkednek el, míg a másik két csoportban a vízvonaltól jobbra található. Ilyen típusú eltérést a vízvonaltól evaporáció, izotópcseré vagy keveredés eredményezhet. A vizsgált vizeknél mind az evaporáció, mind az izotópcseré kizárható, tehát az izotópos összetételt eltérő izotópprofilú vizek keveredése határozza meg. Az egyik szélső tag mindkét csoportban meteorikus eredetű víz. Az izotópprofil különbözősége azonban a beszivárgás idejére eltérő paleohőmérsékleteket valószínűsít a két csoportnál. A nem meteorikus szélső tagok izotópos összetétele szintén eltér egymástól. Fontos kérdés ezek eredete, valamint azok a folyamatok, melyek meghatározzák kémiai és izotópos összetételüket. A  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  hányados a NaCl-os vizeknél megegyezik a jelenlegi tengervízben

mért átlagértékkel, a kisebb koncentrációk azonban hígításra utalnak. Ugyanakkor, bár a nagy oldott anyag tartalmú szélső tag  $\text{Br}^-$  és  $\text{Cl}^-$ -koncentrációja előállhat tengervíz és meteorikus víz keverésével, izotóp összetétele nem. A folyamatok tehát bonyolultabbak, mint egyszerű vízkeveredés. A  $\text{NaHCO}_3$  típusú vizekben, így a nem meteorikus szélső tagban is, a  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  hányados nagyobb, mint a tengervízben. A kémiai különbségen túl a két mintaterületen eltérő nyomás-mélység profilt határoztunk meg. Mindkét mintaterületen a hidrosztatikust meghaladó nyomásgradiens alulról felfelé irányuló vízáramlást jelez, de a mély részmedencékben az Algyői Formáció a nyomásgradiens növekedését, azaz túlnyomást eredményez az alsó-pannonban. A kiemelt aljzat felett ez a hatás nem észlelhető. A  $\text{Cl}^-$ -mélység profilok ezzel összhangban vannak. A mély részmedencében a  $\text{Cl}^-$ -koncentráció hirtelen megnő az alsó-pannonban (a felső- és alsó-pannon határtól kezdődően), ezzel szemben a kiemelt aljzat felett a  $\text{Cl}^-$  folyamatosan növekszik a mélységgel. Mindez az Algyői Formáció vízzáró sajátosságának különbözőségéből adódik: a kiemelt aljzat felett a felső- és alsó-pannon között hidraulikus kapcsolatot biztosít, a mély részmedencékben vízzáró jellege érvényesül.



1. ábra: Klorid koncentráció változása a mélységgel  
a) Kiemelt aljzat felett    b) Mély részmedencékben

Geokémiai modellszámítások azt mutatják, hogy a nem meteorikus szélső tag légköri környezetben bepárlódott, édesvízzel hígított tengervíz (brakkvíz). Betemetődés után a kiemelt aljzat felett, ahol az Algyői Formációban diszkontinuitások, törések biztosították a hidraulikai konduktivitást, a mélységi víz felfelé szivárgott, és meteorikus eredetű vízzel keveredett. Ezzel szemben a részmedencékben a jelentős túlnyomás préselte át a felfelé mozgó vizet a féligáteresztő agyag-membránon (vízzáró Algyői Formáció). A mikrofiltráció következtében a mélyebb rétegekben dúsult az oldott klorid, a  $^{18}\text{O}$  és a  $^2\text{H}$ . Ez a modell összhangban van a Pannon-medence fejlődéstörténetével: a középső-miocén kezdetétől tengeri ülepedés kezdődött, mely kiédesedő vízben folytatódott a középső-miocén második felében. Tektonikai mozgások több helyen lagúnák képződését eredményezték, ami az evaporáció számára ideális környezetet jelentett. A nem meteorikus, nagy  $\text{Cl}^-$ -tartalmú szélső tag képződéséhez tehát biztosítottak voltak a feltételek, a modellszámítások erre az időszakra 20% humiditást és igen magas, mintegy  $30^\circ\text{C}$  hőmérsékletet mutattak. A középső-miocénben szárazföldi, partközeli és hemipelágikus faciesek is váltakoztak a területen. A vízből kiemelkedő száraz területeken beszivárgott a csapadék, és keveredett az üledékekben csapdázódott, nagy sótartalmú, bepárlódott vízzel. A késő-miocén elején a tengeri összeköttetés záródott, folytatódott a Pannon-tó kiédesedése. A mélyből felfelé mozgó, nagy sótartalmú víz keveredett a helyben levő, felfelé egyre kevesebb oldott anyagot tartalmazó vízzel. A felvázolt modell — figyelembe véve az Algyői Formáció eltérő vízzáró sajátosságát — mindkét mintaterület vizeinek kémiai és izotópos összetételére magyarázatot ad.

### **Sekély és mély rétegvizek**

Az utolsó jégkorszaki maximum (LGM) és a holocén közötti hőmérsékletváltozásnak és a felmelegedés időtartamának tanulmányozásához olyan felszín alatti vízfolyási rendszert kerestünk, ahol a beszivárgás az utolsó jégkorszak óta eltelt időben folyamatos volt, és a rendszerben a transzportfolyamat során nem kellett karbonátoldódással és/vagy -kiválással számolni, ami a radiokarbon kormeghatározás megbízhatóságát nagymértékben növelte. Mintaterületnek a Duna-Tisza köze és a Tiszántúl déli részét választottuk ki. A nemesgáz-mérések azt mutatták, hogy a beszivárgó víz átlagos hőmérséklete a jégkorszaki  $3,3^\circ\text{C}$ -ról a holocénben  $12,9^\circ\text{C}$ -ra növekedett. Ez a  $9,1^\circ\text{C}$  növekedés, összehasonlítva az irodalomban közölt értékekkel, igen nagymértékű; ilyen mértékű felmelegedést Európában egyetlen helyen, Belgiumban mutattak ki. Ez a nagy hőmérsékletkülönbség önmagában is elegendő ahhoz, hogy a beszivárgó vizek kémiai és izotópos összetétele jelentős mértékben

különbözzön egymástól. Feltételezésünk igazolására batch és transzport modellezést végeztünk (PHREEQM). Batch modellezéssel először kiszámoltuk a 3,3 és 12,9°C esetében beszivárgó víz kémiai összetételét azzal a feltételezéssel, hogy először nyitott rendszerben kalcit oldódik, majd a zárttá váló rendszerben dolomit-oldódás következik be, ami kalcit-túltelítettséghez és -kiváláshoz vezet. A modellszámítás eredményét összevetve a mért kémiai paraméterekkel igen jó egyezést találtunk a holocénben beszivárgott vizekben mért értékekkel. Ugyanezekkel a feltételekkel számoltuk ki a  $\delta^{13}\text{C}$ - és  $^{14}\text{C}_0$ -értékeket. Nyitott rendszerű kalcit-oldódást tételezve fel meghatároztuk a különböző C-formák mennyiségét, és az izotópfractionálódási faktort ezen C-formák és a talaj-CO<sub>2</sub> között mindkét hőmérsékleten. Ezek segítségével számoltuk az összes szervesen C  $\delta^{13}\text{C}$ - és  $^{14}\text{C}_0$ -értékét. A 12,9°C-ra számított  $\delta^{13}\text{C}$ -ra a mérténél negatívabb érték adódott, amiből arra következtettünk, hogy a C<sub>4</sub> növények relatív mennyisége növekedett a vizsgált időszakban. Az egyensúlyi állandók és a fractionálódási faktorok hőmérsékletfüggése jelentősen különböző C<sub>0</sub>-értékeket eredményezett a jégkorszaki és holocén beszivárgásra, ami a radiokarbon kor számolásánál felveti a hőmérséklet figyelembevételének szükségességét.

A vízfolyási út mentén a fő ionok (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) koncentrációját meghatározó egyetlen kémiai reakció az ioncsere volt, karbonreakciók nem játszódtak le. A diszperziót is figyelembe véve reaktív transzport szimulációval meghatároztuk az egy és két vegyértékű kationok koncentrációját, és a  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}_0$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  és  $\delta^2\text{D}$  eloszlását a vízfolyási út mentén. A diszperziót is figyelembe véve 3 különböző minőségű víz, a pórusokat eredetileg kitöltő, idős formációs víz, a jégkorszakban, ill. a holocénben beszivárgott, meteorikus eredetű víz keveredésével számoltunk. A keveredés aránya a vízfolyási út mentén változik. A beszivárgási területen tisztán holocén beszivárgású víz található, míg a folyásirány mentén a holocén beszivárgású vízhez egyre nagyobb arányban keveredik a jégkorszaki beszivárgású, míg az út végén az eredeti, igen idős vizek hozzájárulása is egyre nagyobb. Ez a vízkeveredés természetesen nagymértékben befolyásolja a radiokarbon kor jelentését. Ahol egyetlen, a holocénben beszivárgott összetevője van a pórusvíznek, ott a radiokarbon módszerrel valódi kort határozunk meg. Ahol jégkorszaki és holocén beszivárgású vizek keverednek, ott átlagos tartózkodási időt tudunk megadni, míg azoknál a mintáknál, ahol jelen van az igen idős, eredeti pórusvíz is, a radiokarbon módszerrel kapott értéknek nincs fizikai jelentése, hiszen ennek a víznek a  $^{14}\text{C}$ -aktivitása 0, így korára vonatkozóan csak annyit tudunk mondani, hogy kívül esik a radiokarbon módszer időskáláján. Ennek az idős formációs víznek a jelenlétét

alátámasztja a kéreg-eredetű He a megcsapolási területről származó vízmintákban. Azokban a mintákban, amelyek nem tartalmaznak idős vizet, a korrigált radiokarbon kor 5200 és 23700 év között változik. A vízfolyási út végén az 1,1-13,5% között jelen levő idős víz miatt a radiokarbon kor bizonytalan, a felmelegedés kezdete nem határozható meg, de a folyamat a vizek radiokarbon korának alapján 12500 évvel ezelőtt fejeződött be.