

Tanulmány

LÉZERSPEKTROSKÓPIA: ÚJ TECHNIKA A HIDROLÓGIAI ÉS PALEOKLÍMA-KUTATÁS TERÜLETÉN

Demény Attila

az MTA levelező tagja

MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet
demeny.attila@csfk.mta.hu

Elméleti háttér

A jelen áttekintés a lézerspektroszkópia stabilizotóp-geokémiai alkalmazásának egyik területét mutatja be. Mint közismert, az „izotópok”, azaz egy adott elem azonos protonszámú, de különböző neutronszámú atomjainak vizsgálata a XX. század elejére vezethető vissza. A szó maga a görög *isos topos* (azonos hely) kifejezésből származik, hiszen a periódusos rendszer azonos helyén vannak az adott elem izotópjai. A terminus érdekessége, hogy az elnevezés egy skót írónőtól és orvostól, *Margaret Todd*tól származik, aki az e tudományterülettel foglalkozó, Nobel-díjas *Frederick Soddy*nak javasolta az elnevezést, jó példáját adva a klasszikus műveltség és az úttörő természettudomány egymásra találásának.

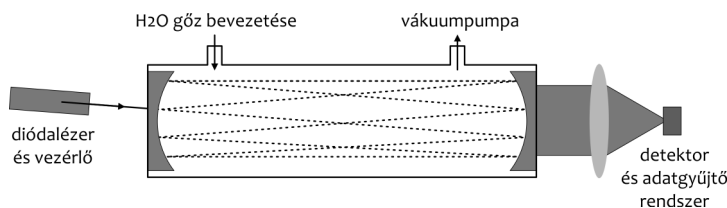
A *stabilizotóp-geokémia* hagyományosan öt elem, a hidrogén, szén, nitrogén, oxigén és kén stabilis izotópjainak a természetben megfigyelt eloszlását, annak törvényszerűségeit vizsgálja. Jóllehet a szakterület megneve-

zése (stabilizotóp-geokémia) elrettentő lehet többek számára, mindjárt közelebb kerül hozzánk, ha belegondolunk, hogy csaknem minden anyag, ami a környezetünkben van, a felépítő elemek stabilis izotópjából áll, és így ezek vizsgálata a speciális alkalmazásokon kívül számos mindennapi alkalmazást is jelent. Az egyik legfontosabb anyag, amely ezen tárgykörbe tartozik, a víz. A természetben előforduló vizek (pára, csapadék, folyóvizek és tavak, tengerek és óceánok, felszín alatti vizek) mennyiségének, mozgásának, változásának ismerete rendkívül fontos napjainkban, amikor az ivóvíz a tudományos világ és a közvélemény szerint is stratégiai jelentőséggel bír. A vízbázisok elemzésének egyik legfontosabb módszere pedig a stabilizotóp-geokémia, a hidrogén és az oxigén stabilis izotópjainak (^1H , azaz prócium, ^2H , azaz deutérium, ^{18}O és ^{16}O – a számok az atomtömeget jelzik) vizsgálata. Hagyományosan ezen izotópok mennyiségének (illetőleg arányának) meghatározása tömegspektrométerrel történik, de

az utóbbi évtizedben egy másik technika, a *lézerspektroszkópia* is látványosan fejlődött, ami szinte forradalmi változásokat hozott.

A lézerspektroszkópia azon a régóta ismert törvényszerűségeken alapul, hogy a gázmolekulák adott hullámhosszú fényel gerjeszthetők, és így a teljes fény spektrumban adott hullámhosszokon meghatározott elnyelési (abszorpciós) vonalakkal jellemezhetőek. A Beer-törvénynek megfelelően egy gázelegyben az abszorpciós intenzitások meghatározásával a gázkomponensek koncentrációja kiszámítható. Az infravörösben hangolható diódlézerek fejlesztésével ennél is tovább lépett a tudomány, mivel a nagy pontosságú gerjesztéssel már egy adott gáz különböző izotópokból álló *molekulái* is megkülönböztethetőek. A hidrológia szempontjából fontos H_2O például 1390 nm-es hullámhossz körül elkülönülő elnyelési sávokat mutat a $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, a $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ és a $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ esetében. Ezen molekulafajták koncentrációjának pontos meghatározása viszont megadja a $^2\text{H}/^1\text{H}$ és a $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arányokat. Itt jegyzem meg, hogy a stabilizótóp-geokémiában nem abszolút koncentrációkkal és arányokkal, hanem relatív arányokkal dolgozunk. Az izotópösszetételeket jól meghatározott összetételű sztenderdekhez viszonyítjuk (a víz esetében a *Standard Mean Ocean Water* – SMOW – sztenderdhez), az így kapott viszonyszámot δ értékben, ezrelék dimenzióval adjuk meg.

A világpiacon jelenleg két gyártó van, amely a fenti elemzésekre alkalmas lézerspektrométert forgalmaz, ennek megfelelően két fő elemzési módszer létezik. A technika alapvetően mindkét esetben azon alapul, hogy a vízgőzt egy kamrába vezetjük, amelybe hangolható diódlézer világít be. A fény nagy (>99,99%) visszaverőképességű tükrök között verődik vissza olyan sokszor, hogy a néhány tíz centiméteres hosszúságú kamrában több kilométer utat tesz meg (*i. ábra*). A fényt lekapcsolva a lézersugár a nem tökéletes visszaverődés, valamint a gázban történő elnyelődés miatt néhány milliszekundum alatt lecseng. A lecsengés idejének meghatározása megadja az effektív útvonal hosszát és az adott hullámhosszon mérve a gázkomponens koncentrációját. Az eljárás neve *üreglecsengéses spektroszkópia* (Cavity Ring Down Spectroscopy – CRDS). Az egyik gyártó, a Picarro Inc., a hullámhossz pontos változtatásával (*wavelength scanned* – WS-CRDS) és a kamrában három tükrök elhelyezésével méri a komponensek koncentrációját. A másik gyártó, a Los Gatos Research Inc., a gerjesztési kamrába a kamra tengelyétől eltérő szögben, *két tükrök közé belőtt lézernyalábbal, valamint az abszorpciós intenzitás mérésével* (*Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy* – OA-ICOS) és a CRDS-technika kombinálásával éri el ugyanazt a pontosságot az izotóparányok meghatározásában.



i. ábra • A lézerspektrométer felépítésének vázlata (Baer et al., 2002 után egyszerűsítve)

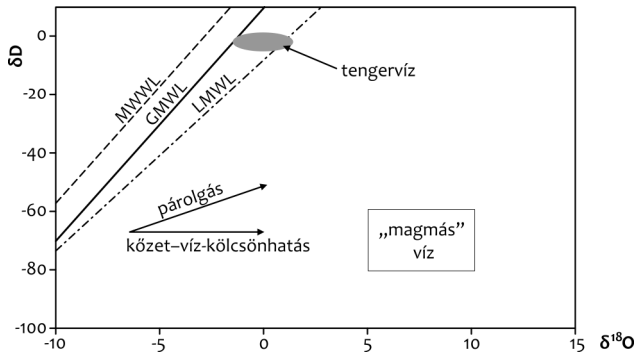


2. ábra • Az MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézetében működő lézerspektrométer és a hozzá csatolt vákuumrendszer

Az izotóphidrológia alapjai

Az MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont Földtani és Geokémiai Intézetében (MTA CSFK FGI) két Los Gatos berendezés működik. Az első berendezést a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség finanszírozta a Duna vízének elemzésére, a másodikat egy OTKA-NKTH közös finanszírozású projekt (CK 80661) keretében szereztük be. A vízminták elemzése rutinszerű feladat, az automatikus mintaadagolóval felszerelt berendezés nagy mintaszámmal szolgáltatja az adatokat. Az OTKA-projekt keretében a vízminták rutinszerű hidrogén- és oxigénizotópos elemzésének továbbfejlesztését tűztük ki célul (2. ábra). Az utóbbi évek egyik legígéretesebb alkalmazási területe az ásványokba zárt *fluidumzárványok* víztartalmának elemzése, a víz eredetének meghatározása. Az alkalmazási terület alapja az az évtizedek óta ismert tény, hogy a különböző eredetű vizek (tengervíz, csapadékvíz, mélységi magmás

eredetű víz stb.) hidrogén- és oxigénizotópos összetétele nagyon eltérő, így a kérdéses ásványból szeparált víz stabilizotóp-elemzésével megállapítható az ásványkiválást létrehozó fluidum eredete. A δD és $\delta^{18}O$ értékeket ábrázolva az egyes víztípusok elkülönülnek (3. ábra), illetve a megjelenő esetleges trendek fluidumfejlődési és -keveredési folyamatokat tükrözhetnek. A víztípusokon belül a csapadékvizek kitüntetett jelentőséggel bírnak a múltban fennállt éghajlat körülményeinek meghatározásában. Az ábrán jelölt „globális csapadékvízvonal” (*Global Meteoric Water Line* – GMWL [Craig, 1961]) a trópusoktól a sarkok felé haladva egyre nagyobb mértékű negatív eltolódást mutat a δD és $\delta^{18}O$ értékekben. Általánosságban ugyanez mondható el a szárazföldek belseje és a hegységek magasabb régiói felé haladva. Másodlagos folyamatok azonban árnyalhatják ezt a képet. A szálított pára forrásrégiójában lejátszódó erőteljes párolgás, a pára képződésének és a csapadék kihullásának hőmérsékletében fennálló



3. ábra • Különböző víztípusok stabilhidrogén- és oxigénizotóp-összetétele (ezrelékben megadva). A csapadékvizek összetételének eloszlására a globális (GMWL), a mediterrán (MMWL) és a lokális alföldi (LMWL) csapadékvíz vonalak mutatnak példákat (Sheppard, 1986 után).

különbség, a párából kihulló csapadék mennyisége, valamint a lehulló csapadék párolgása meghatározza az adott időpillanatban hulló csapadék izotóp-összetételét, ami e folyamatok hatására eltolódhat a GMWL-től. A forrásrégióban fennálló különbséget jól reprezentálja az Atlanti-óceán és a Földközi-tenger területéről érkező csapadék izotópszétételének eltérése. Az Észak-Atlantikumból származó csapadék jól követi a globális csapadékvízvonalat, míg a Földközi-tenger vidékén (elsősorban a keleti területeken) ettől jelentősen eltérnek a δD és $\delta^{18}O$ értékek, saját „mediterrán csapadékvízvonalat” (MMWL [Gat, 1980]) hozva létre (lásd 3. ábra). A lehulló csapadék másodlagos párolgása a GMWL-től másik irányban eltérő összetételeket okoz, aminek jellemző példája az Alföldön hulló csapadék összetétele (például Vodila et al., 2011). A csapadék képződésének a forrásrégióhoz viszonyított hőmérséklet-változása a csapadékvízvonal mentén történő eltolódást eredményez. Hidegebb klímaviszonyok között a lehulló csapadék dúsabb könnyebb izotópban (és így negatívabb δD és $\delta^{18}O$ értékek jellemzik), mint a melegebb időszakok

csapadéka. A kihullás mértéke elsősorban a trópusi területek csapadékának stabilizotóp-összetételét határozza meg.

Paleohidrológiai és klimatológiai alkalmazások

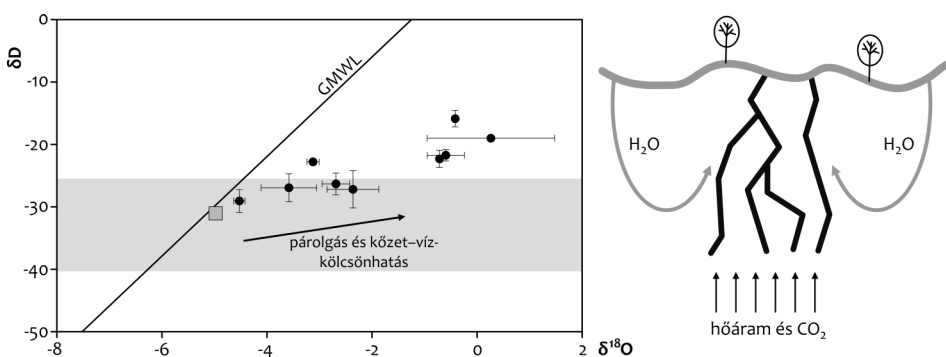
Mindezek alapján belátható, hogy ha a múltban lehullott csapadék összetételét valahogyan meg tudjuk határozni, akkor értékes adatokat kaphatunk a fent felsorolt folyamatokra. A csapadékvíz megőrződésének kézenfekvő formája az ásványokban, kis üregekben – fluidumzárványokban – bezáródott oldat. A vizes közegben képződő ásvány felszíne nem egyenletes, eltérő növekedési ütemű domének alkotják, amelyek összeérésével az oldat kis cseppecskéi néhány mikronostól a milliméteres méretig terjedő fluidumzárványokba záródhatnak be. Ez többféle képződési környezetben is lejátszódhat, kezdve a repedésben áramló, nagy hőmérsékletű fluidumtól és a belőle kiváló ásványtól a barlangban csepegő vízből lassan kiváló cseppköig.

Az oldat bezáródását követően a következő kérdés a zárvány és a benne levő oldat, valamint az eredeti összetételek megőrződése.

A nagy mélységben, emelt hőmérsékleten és nyomáson képződő ásványba zárt oldat a felszíni körülmények között a külső nyomás csökkenése miatt részben kiszivároghat, sőt a zárvány felrobbanásával teljes mértékben eltávozhat az ásványból. Ezt a folyamatot mikroszkópban tetten érhetjük, a szépen megőrződött, az ásvány kristályalakját mutató zárványok jelenléte a megőrződést jelzi. Az oldat megőrződése azonban még nem jelenti feltétlenül azt, hogy az eredeti összetétel is megmaradt. Ha a bezárt ásvány hidrogént vagy oxigént tartalmaz, akkor az ásvány és a bezárt H_2O között a megváltozott hőmérsékleti viszonyoknak megfelelő termodinamikai egyensúly áll be, ami az oldat stabilizotóppozícióját megváltoztatja. A hidrogén esetében ez nem túl gyakori, az oldatzárványokat tartalmazó ásványok legtöbbször szerkezeti hidrogént nem tartalmaz. Ilyen, gyakran vizsgált ásvány a kvarc (SiO_2) és a kalcit ($CaCO_3$). Ezekben az ásványokban tehát – ha fizikai károsodást nem szenvedett a zárvány – az eredeti hidrogénizotóp-összetételt láthatjuk a bezárt vízben. Ha az eredeti oldat oxigén-

izotóp-összetételére is kíváncsiak vagyunk, akkor olyan ásványt kell keresnünk, amelynek szerkezetében nincs oxigén, vagy biztosítanunk kell, hogy a bezárt víz és a bezárt ásvány között későbbi, a megváltozott hőmérsékletnek megfelelő egyensúly felé mutató izotópcseré nem következett be. Előbbire szolgált példát a fluorit (CaF_2), az utóbbira pedig az alacsony ($5-25\text{ }^\circ C$) hőmérsékleten képződő, kalcit anyagú cseppkő. Alacsony hőmérsékleten ($<100\text{ }^\circ C$) ugyanis olyan kicsi a szilárd fázisú diffúzió sebessége, hogy a bezárt víz nem tud kölcsönhatásba lépni a kalcit oxigéntartalmával, így a bezárt oldat eredeti oxigénizotóp-összetétele megőrződhet.

A fluoritok elemzésének jó példáját nyújtja a nyugat-ausztráliai Kimberley mellett található fluoritleőhely. Ausztrál egyetemi és múzeumi intézményekkel, valamint bányavállalatokkal folytatott együttműködés keretében vizsgáltuk a Speewah-komplexum kalcit- és fluoritteleireinek genetikáját (Czuppon et al., 2014) (4. ábra). A korábbi tanulmányaink alapján a kalcit eredete a Föld köpenyéből feláramló, szén-dioxid-dús fluidumokhoz



4. ábra • A Speewah-komplexum fluoritjaiban mért H- és O-izotóp-összetételek (Czuppon et al., 2014). Négyzet: a helyi csapadékvíz összetétele. Szürke sáv: a kalcitteleirekbe zárt víz kiindulási (utólagos átalakulástól mentes) hidrogénizotóp-összetétele. A jobb oldali ábra a teleerek kialakulását mutatja a mélyből feláramló CO_2 és a vízáramlást beindító hőáram hatásával.

köthető. A kalcittelérek két területen, törésekhez kapcsolódó, hidrotermálisan átalakult zónákban jöttek létre. Annak eldöntése, hogy az ugyanott előforduló fluorittelérek képződése a kalcittelérekhez köthető-e, nyersanyagkutatói jelentőséggel bír. Az itt előforduló fluorit ismert készlete csaknem hétmillió tonna, ami jelentős nyersanyagkincs. A további lelőhelykutatáshoz hasznos információt nyújthat, ha a képződés a kalcittelérekhez köthető, tehát ezt az együttest kell keresni.

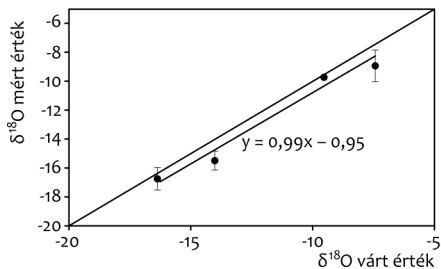
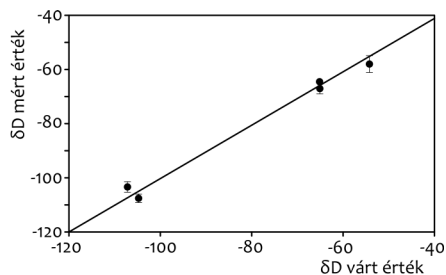
A CaF_2 és a CaCO_3 között nem találunk sok geokémiai kapcsolatot, viszont a két ásványba bezárt fluidum mindkét esetben elsősorban H_2O -ból állt. A fluidumzárványokba zárt víz stabilizotóp-elemzése választ adhat a képződéskor áramló fluidumok hasonlóságára vagy különbözőségére. A karbonátban levő zárványokat hagyományos tömegspektrométeres elemzéssel vizsgáltuk, a vákuumban történő törést követően a felszabadított vízből fémcinkkel 480°C -on hidrogént készítettünk, majd a hidrogéngázban tömegspektrométerrel határoztuk meg a deutérium/hidrogén arányt (D/H). Ezzel szemben a fluoritokból kinyert vizet a már ismertetett lézerspektrométerbe vezettük, és így a δD -értékek mellett a $\delta^{18}\text{O}$ -értékeket is meg tudtuk határozni. A δD értékek jelzik, hogy a kalcit és a fluorit azonos eredetű fluidumból képződött. Ehhez azonban a fluoritból kinyert adatok annyit tettek hozzá, hogy a fluidum víztartalma nagyrészt a földkéregben áramló, beszivárgott csapadékvízből származott, amihez köpenyeredetű szén-dioxid keveredett. Több más geokémiai adat (például a szintén fluidumzárványokba zárt hélium mennyisége és izotópösszetétele, amit az MTA ATOMKI laboratóriumában határoztunk meg) mellett mindez eldöntötte a fluorit- és kalcittelérek genetikájának kérdését.

Szintén a beszivárgott csapadékvíz őrzői a barlangi cseppkövek, jóllehet a beszivárgás mélysége és a képződés hőmérséklete nem hasonlítható a fentebb leírt fluorit-kalcit együtteséhez. A cseppkövek kutatása elsősorban klimatológiai célú, azt kívánjuk meghatározni, hogy az adott területen milyenek voltak a hőmérséklet- és csapadékviszonyok a cseppkőképződés során. A cseppkövek mint klímajelző képződmények számos hasznos tulajdonsággal bírnak. A lehullott és barlangba beszivárgott csapadékvízzel voltak közvetlen kölcsönhatásban, utólagos átalakulási folyamatok nem jellemzőek az esetükben, a képződési koruk gyakran jól meghatározható U/Th-sorozatos és/vagy radiokarbon korvizsgálattal, a képződésük éves vagy annál is jobb felbontású szöveti elemeket, rétegecskéket (*laminákat*) hoz létre, valamint számos klímajelző geokémiai adatot rejtenek, mint például a stabil szén- és oxigénizotóp-összetételek és nyomelemtartalom. A világon csak néhány helyen foglalkoznak a cseppkövekbe zárt fluidumzárványok stabilizotópos elemzésével. Az MTA CSFK FGI-ben a korábbi években tömegspektrométeres elemzésekkel határoztuk meg a D/H-arányt az oldatzárványok víztartalmában. A Leány-barlang egyik cseppkőéből nyert adatok például arra utaltak, hogy az utóbbi tízezer éven (az ún. *holocénen*) belül az Észak-Atlantikum szélrendszerei többször is változáson mentek keresztül, és a Kárpát-medencébe hol az Atlanti-óceán felől, hol pedig a Földközi-tenger felől érkezett a csapadék – mint korábban láttuk, eltérő stabilizotóp-összetétellel (Demény et al., 2013). A számítások az oldatzárványok mért δD -értékein, valamint a bezárt kalcit $\delta^{18}\text{O}$ -adataiból és a becsült képződési hőmérsékletből számolt értékeken alapultak, ami a hőmérsékletbecslés miatt bizonytalanságot tartalmaz.

Az OTKA CK 80664 projekt keretében kialakított lézerspektrometriai laboratórium lehetőséget nyújt az oldatzárványok víztartalmában az oxigénizotóp-összetételek közvetlen meghatározására. Mint a korábban bemutatott folyamatokból és bizonytalanságokból is látható, nagyon alaposan kell megvizsgálni az eredeti összetétel megőrződésének kérdését és az elemzések pontosságát. Erre két megoldás lehetséges: független laboratóriumokkal történő összehasonlítás, és olyan cseppkövek elemzése, amelyek az utóbbi néhány évben képződtek, és ismert a csepegővíz összetétele. Az 5. ábra mutatja az összemérésből és a most keletkező cseppkövek elemzéséből kapott eredményeket. A jó egyezés alapot ad a további alkalmazásra. A közeljövőben a módszer elterjedése várható, ezért fontos, hogy az intézet az elsők között jelent meg a nemzetközi porondon.

Összefoglalás

Az utóbbi évtizedben a lézerspektroszkópia fejlődése forradalmi változást hozott a stabilizotóp-geokémia világában. Kisebbszerzési és üzemeltetési költség mellett nagy mintaszámmal történő rutinelemzéseket tesz lehetővé a vízkutató, hidrológiai vizsgálatok területén. Ebből a rutinszerű alkalmazásból továbblépve fejlesztettünk ki új módszert az ásványokba zárt víz elemzésére. A bemutatott alkalmazások az elsők között jelentek meg a szakirodalomban. A további paleohidrológiai és klimatológiai alkalmazások várhatóan új-



5. ábra • A várt és a mért értékek alakulása a cseppkövek hidrogén- és oxigénizotóp-összetételének mérésekor

szzerű eredményeket hoznak, így módon a világban üzemelő néhány laboratórium mellett az MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézete is az élvonalban marad.

A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alap és a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal által finanszírozott OTKA CK 80661 projekt keretében történt.

Kulcsszavak: *stabilizotóp-geokémia, lézerspektroszkópia, paleohidrológia, izotóphidrológia, paleoklimatológia*

IRODALOM

Baer, D. S. – Paul, J. B. – Gupta, M. – O’Keefe, A. (2002): Sensitive Absorption Measurements in the Near-infrared Region Using Off-axis Integrated-cavity-output Spectroscopy. *Applied Physics B*. 75, 261–265. DOI: 10.1007/s00340-002-0971-z
 Craig, Harmon (1961): Isotopic Variations in Meteoric

Waters. *Science*. 133, 1702–1703. DOI: 10.2307/1708089
 Czuppon Gy. – Ramsay, R. R. – Özgenc, I. – Demény A. – Gwalani, L. G. – Rogers, K. – Eves, A. – Papp L. – Palcsu L. – Berkesi, M. – Downes, P. J. (2014): Stable (H, O, C) and Noble-gas (He and Ar) Isotopic Compositions from Calcite and Fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region, Western

- Australia: Implications for the Conditions of Crystallization and Evidence for the Influence of Crustal-mantle Fluid Mixing. *Mineralogy and Petrology*. DOI: 10.1007/s00710-014-0333-7
- Demény Attila – Czuppon Gy. – Siklós Z. – Leél-Őssy Sz. – Lin, K. – Shen, C-C. – Gulyás K. (2013): Mid-Holocene Climate Conditions and Moisture Source Variations Based on Stable H, C and O Isotope Compositions of Speleothems in Hungary. *Quaternary International*. 293, 150–156. doi:10.1016/j.quaint.2012.05.035
- Gat, Joel R. (1980): The Isotopes of Hydrogen and Oxygen in Precipitation. In: Fritz, Peter – Fontes, Jean-Charles (eds.): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. 1, 22–48.
- Sheppard, Simon M. F. (1986): Characterization and Isotopic Variations in Natural Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 6, 165–183.
- Vodila Gergely – Palcsu L. – Futó I. – Szántó Zs. (2011): A 9-year record of stable isotope ratios of precipitation in Eastern Hungary: Implications on isotope hydrology and regional palaeoclimatology. *Journal of Hydrology*, 400, 144–153. DOI:10.1016/j.jhydrol.2011.01.030

