

¹⁴C MÉRÉS ALKALMAZÁSA A KARSZTKUTATÁSBAN

MOLNÁR MIHÁLY¹-DEZSŐ ZOLTÁN²-PALCSU LÁSZLÓ¹-SZÁNTÓ
ZSUZSANNA¹-FUTÓ ISTVÁN¹- SVINGOR ÉVA¹- RINYU LÁSZLÓ¹

¹MTA Atommagkutató Intézete, Környezetanalitikai Laboratórium
4026 Debrecen, Bem tér 18/c, mmol@atomki.hu

²Debreceni Egyetem - ATOMKI Közös Környezetfizikai Tanszék
4026 Debrecen, Bem tér 18/c

Abstract: Excellent radiocarbon records in karstic system studies were presented in international references. It was demonstrated that ¹⁴C dating with dead carbon corrections (dcp) of stalagmites could be used as a substantive, inexpensive and efficient absolute dating method. Detecting of varying of specific dcp for different regions or different time periods could provide substantial information about the regional climatic changes or about the variations of carbon-dynamic conditions in the karstic systems. Up to the present ¹⁴C dating was not applied sufficiently in the study of stalagmites in Hungary. Beyond reporting international results this paper would like to point out the advantages and inland possibilities of this method in karstic system studies. We also presented a low-level ¹⁴C measurement facility in Hungary with the possibility for further cooperation in karstic system or stalagmite studies.

Bevezetés

A kozmogén eredetű ¹⁴C oxidált ¹⁴CO₂ formában hozzákeveredik a Földi szén-ciklushoz, beépülve minden olyan formációba, mely részben vagy egészen légköri széndioxid felhasználásával formálódik. A karsztos közegek légköri eredetű karbonáttartalma lehetőséget biztosít a fejlődési folyamatok radiokarbonos kormeghatározással történő felderítésére. A cseppkövek természetes időfüggő mikroszerkezetét a ¹⁴C-es kormeghatározási módszer igen jól felderítheti és elhelyezheti a naptári időskálán. A radiokarbon 5730 éves felezési ideje ideális lehetőséget biztosít akár több tízezer éves léptékű vizsgálatokra is.

A nemzetközi szakirodalom számos eredményt szolgáltatott már a karsztrendszer, illetve cseppkövek radiokarbonos vizsgálatával kapcsolatban, rámutatva a módszer használhatóságára, hasznosságára és számos kitűnő előnyére. A hazai karsztkutatás, különös tekintettel a cseppkövek vizsgálatára idáig nemigen használta ki a ¹⁴C módszer adta lehetőségeket, annak ellenére, hogy a mérésekre hazai lehetőség is kínálkozna. Ezzel a munkával kívánjuk felhívni a figyelmet a radiokarbonos módszer használhatóságára a fenti témában, egyben felkínálva a lehetőséget olyan karsztkutatói együttműködésekre, melyek kihasználják a hazai ¹⁴C mérés lehetőségét is.

Elméleti háttér

A kozmikus sugárzás a Föld légkörének felső légterében jelentős mennyiségben hoz létre szabad neutronokat. Ezen neutronok hatására a szén 14-es tömegszámú izotópja a légkörben főként nitrogénből magreakció végmagjaként keletkezhet. A keletkezett ^{14}C β -bomlással 5730 ± 40 év felezési idővel ($E_{\max} = 160$ keV) ^{14}N -é bomlik. Az eddigi számítások szerint 2-2,5 ^{14}C atom keletkezik másodpercenként a Föld felületének egy négyzetcentiméterére vonatkoztatva (LINGENFELTER 1963).

A radiokarbon a légkörben gyorsan oxidálódik szén-dioxiddá, és folyamatosan „nyomjelzi” a légköri szén-dioxidot, melynek fajlagos aktivitása 14,1 bomlás/min/gC (DAMON 1978).

Mivel a kozmikus sugárzás intenzitása hosszú idő óta közel állandó, és ehhez képest a ^{14}C 5730 éves felezési ideje rövidnek tekinthető, a Földön a kozmogenikus ^{14}C radioaktív egyensúlyi állapotban van. Az egyensúlyi izotóparány $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1,17 \cdot 10^{-12}$. Az akkumulálódott ^{14}C -tartalom a Földön $51 \cdot 10^3$ kg, ami kicserélődési folyamatok révén a hidro-, bio-, ill. atmoszférában 94,3%, 3,8% illetve 1,9% arányban oszlik el (FAIRHALL-YOUNG 1970).

A légköri szén beépülésével formálódó képződmények létrejöttékor azok szenének fajlagos radioaktivitása folyamatosan követi az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon aktivitását. Ekkor széntartalmukat radiokarbon tartalom szempontjából modernnek nevezzük. A beépülési folyamat megszűnte után, például mikor egy karbonátos rétegre újabb rakódik, további ^{14}C felvételére nincs lehetőség, ezért a ^{14}C koncentrációja az adott anyagban a felezési időnek megfelelően exponenciálisan csökken a radioaktív bomlás miatt.

Ismerve a kezdetben beépülő széntartalom fajlagos radioaktivitását (A_0) (kezdeti aktivitás), majd a beépülési folyamat megszűnte után jelenleg megmérve a fajlagos aktivitást (A) (jelenlegi aktivitás), a ^{14}C bomlási állandójának (λ) ismeretében kiszámítható a szén beépülési folyamatok megszűnésének ideje, azaz a minta kora (t):

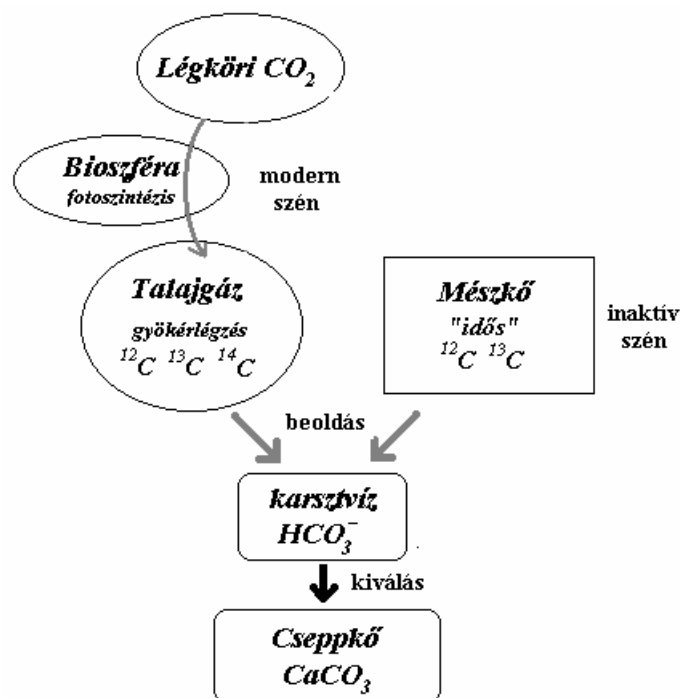
$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}.$$

Ez a radiokarbon kormeghatározás elve (LIBBY 1955). A módszernek nagy jelentősége van a geológiában, a régészetben és a hidrológiában. Segítségével a leletek 50 - 40 000 év közötti tartományban dátumozhatók.

Inaktívszén-tartalom korrekció

Ezen abszolút kormeghatározási módszer alkalmazásakor karsztrendszerekben cseppkövek és egyéb karbonátos kiválások vizsgálata esetén nagy figyelmet kell fordítani a beépített szén kezdeti fajlagos aktivitásának (A_0) becslésére speciális keletkezési körülményeik miatt, mivel azok nem közvetlenül a légkörből, hanem a karsztvíz által szállított oldott karbonátból válnak ki.

Karsztrendszerekben a vízből kiváló karbonátok széntartalmának csak egy része származik a légkörből, illetve a beszivárgás helyén a talaj felső rétegének talajgázából beoldott modern széndioxidból. A karsztvíz, melyből kiválik a karbonátos kőzet, a karsztrendszeren áthaladva a modern széndioxid mellé beoldhat kisebb-nagyobb mennyiségben karbonátot az idős mészkő alapkőzetből is, mely mérhető mennyiségű ^{14}C -et nem tartalmaz, azaz szene inaktívnak tekinthető. Ezen folyamatok eredménye képpen a kiváló karbonát radiokarbon kora látszólag nagyobb a valóságosnál a mészkőből beoldott „öreg”, inaktív szén mennyiségétől függően (1. ábra, GENTY-MASSAULT 1997).



1. ábra: Karsztos karbonát kiválások széntartalmának eredete.
Fig. 1.: Origin of carbon of karstic carbonate deposits.

A karbonátos kiválások inaktív mészkő beoldódása miatti százalékos inaktívszén-tartalmát, azaz a dcp-jét (*dead carbon percent*) a következő formula szerint adják meg:

$$dcp = \left(1 - \frac{a^{14}C_{cseppk}}{a^{14}C_{lev.}} \right) \cdot 100 \text{ ‰},$$

ahol a dcp az inaktívszén-tartalom %-os mértéke, $a^{14}C_{cseppk}$ a cseppkő karbonátjának fajlagos radiokarbon aktivitása, az $a^{14}C_{lev}$ pedig a légköri modern széndioxid fajlagos radiokarbon aktivitása.

A fenti folyamatok radiokarbon szempontú elméleti leírására számos modell kínálkozik. Ezek közül már a talajgáz radiokarbon tartalmának leírása sem egyszerű feladat, mivel a légköri széndioxid eredeti izotópösszetétele mire a talajgázba jut kis mértékben megváltozhat a biológiai folyamatokban. Az effektus figyelembe vételére a következő számítási módot javasolják (FONTES 1992):

$$a^{14}C_{talajg} = a^{14}C_{lev.} \cdot \left(1 - \frac{2,3 \cdot (\delta^{13}C_{lev} - \delta^{13}C_{talajg})}{1000} \right),$$

ahol $a^{14}C_{talajg}$ és $a^{14}C_{lev}$ a talajgáz illetve a levegő széndioxidjának fajlagos ^{14}C aktivitása, a $\delta^{13}C_{lev}$ és a $\delta^{13}C_{talajg}$ pedig ezek stabilizotóparány-eltolódása.

Karsztvíz rendszerek esetén a karsztvízben oldott inorganikus szén fajlagos aktivitásának számolására szintén több modell kínálkozik. A fenti folyamatok hatásának becslése az oldott széntartalomra általában rendkívül komplex feladat. A javasolt modellek mindegyike csak komoly fenntartásokkal alkalmazható egy-egy konkrét esetben. Ezen rendszerekre a legelfogadottabb modell szerint a következő formulával becsülhetjük a karsztvízben oldott inorganikus szén fajlagos ^{14}C aktivitását (MOOK 1974):

$$a^{14}C_{DIC} = (a^{14}C_{talajg} - a^{14}C_{meszko}) \cdot \left(\frac{(\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{meszko})}{(\delta^{13}C_{talajg} - (\varepsilon \cdot g - b) - \delta^{13}C_{DIC})} \right),$$

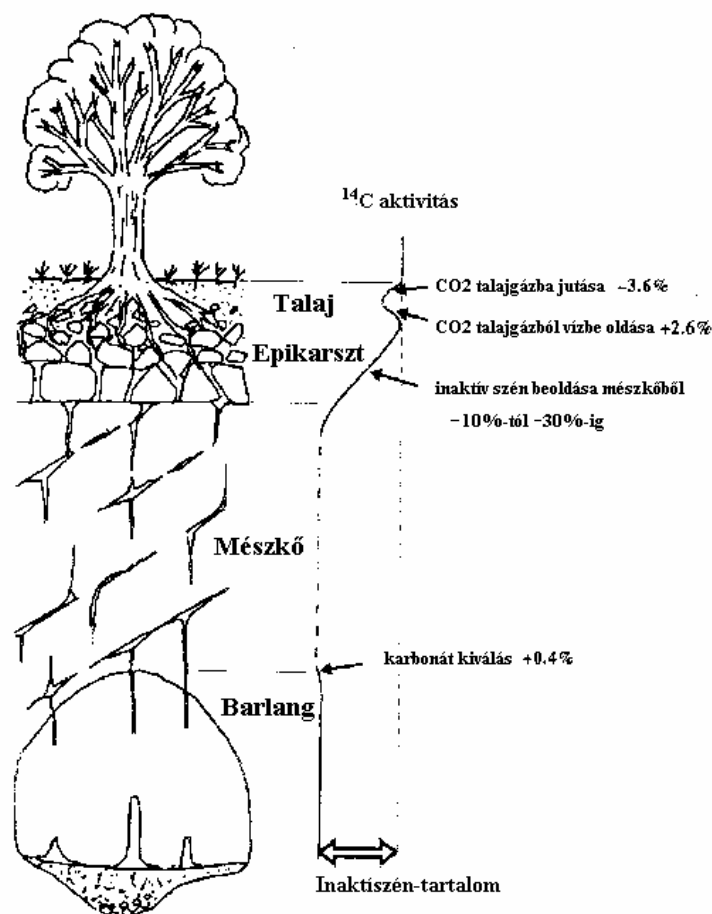
ahol a $a^{14}C_{DIC}$, a $a^{14}C_{talajg}$ és a $a^{14}C_{meszko}$ rendre a vízben oldott inorganikus szén, a talajgáz széndioxidja és a beoldódó mészkő fajlagos radiokarbon aktivitáskoncentrációi, a $\delta^{13}C_{DIC}$, a $\delta^{13}C_{talajg}$ és a $\delta^{13}C_{meszko}$ pedig ezek stabilizotóparány-eltolódása. Az $(\varepsilon \cdot g - b)$ egy hőmérsékletfüggő faktor,

melynek értéke $23,89-9483 \cdot T^{-1}$, ahol T a karsztvíz hőmérséklete K fokban megadva (MOOK 1974).

Az inaktívszén-tartalmat (dcp) befolyásoló folyamatok mérése

A rendkívül bonyolult és igen nagy bizonytalanságú modellszámítások mellett a modern szén és inaktív szén beépülési arányának meghatározására karsztos kiválások esetén több mérési technikát is kidolgoztak.

A részfolyamatok méréseken alapuló leírását is megadták, az egyes folyamatok radiokarbon tartalmat módosító hatásának figyelembevételéhez tipikus intervallumokat jelölve meg (2. ábra, GENTY et al. 1997).



2. ábra: Az egyes részfolyamatok radiokarbon-tartalmat módosító hatásának tipikus értékei.
Fig. 2.: Radiocarbon content variations in the intermediate processes.

Mérési tapasztalat szerint a levegő széndioxidjának a növényeken keresztül talajgázba jutásakor a ^{14}C tartalom néhány százalékos csökkenése várható, mely folyamatot a talajgáz vízben való oldásakor bekövetkező néhány százalékos ^{14}C bedúsulás lényegében kompenzál. Így a szén a levegőével közel azonos fajlagos ^{14}C aktivitással jelenik meg a talajvízben, mely ezután az epikarsztos majd tömörebb mészköves rétegen áthaladva kisebb-nagyobb mértékben oldhat be karbonátot. Az inaktív szén beoldódás hatása több területen végzett mérések alapján 10%-tól 30%-ig terjedő fajlagos ^{14}C aktivitás-csökkenést jelenthet az oldott inorganikus széntartalomra nézve. A karsztvízből történt kiválásokban a radiokarbonnak néhány tized százalékos bedúsulása figyelhető meg az oldott fázishoz képest, de ez az effektus nem számottevő a megelőző folyamatokat figyelembe véve.

Az inaktívszén-tartalom (dcp) közvetlen kísérleti meghatározása

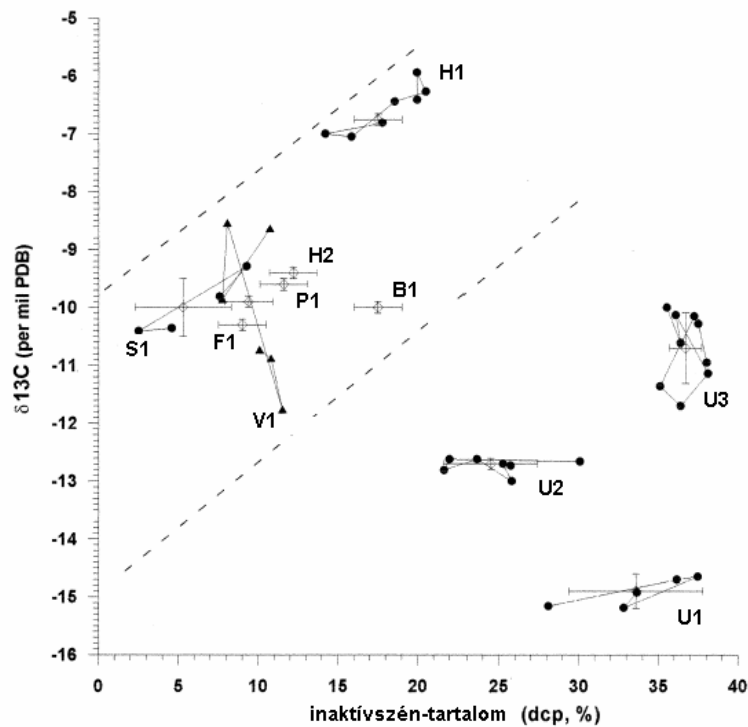
Az inaktívszén-tartalom (dcp) meghatározására közvetlenül is lehetőség van, olyan karbonátos kiválások korának radiokarbonos mérésével, melyek kora más módon ismerté vált. Ebben az esetben a mért radiokarbonkor és a minta valódi kora közötti különbségből kiszámítható a minta szenére az a kezdeti fajlagos ^{14}C deficit, amit az inaktív szén beépülése okozott.

A cseppkövek radiokarbon korát számos publikációban vetették össze U/Th módszer mért korokkal, rétegszámlálással megállapított korokkal, illetve pollenkorrelációs analízissel megállapított korokkal is (*GENTY-MASSAULT*. 1997, *VOGEL-KRONFELD* 1997).

Genty és munkatársai átfogó eredményeket közöltek a dcp kísérleti meghatározásáról több európai barlang esetén (*GENTY et al.* 2001, 3. *ábra.*). Összesen hét barlangban vizsgáltak cseppköveket U/Th és ^{14}C módszerrel is. Az Uamh-an-Tartair skóciai barlangban (U1-3), a Browns Folly angliai barlangban (B1), a Han-sur-Lesse belga barlangban (H1-2), a szlovén Postojna barlangban (P1) és a Villars, Salamandre és La Faurie franciaországi barlangokban (V1, S1, F1).

Vizsgálataik megmutatták, hogy a dcp egy-egy barlangra viszonylag állandó, de barlangonként illetve területenként igen eltérő érték lehet. Megállapítható továbbá, hogy a dcp becslése a minta $\delta^{13}\text{C}$ értéke alapján csak nagy bizonytalansággal végezhető el.

Pusztán radiokarbon mérések segítségével is elvégezhető egy-egy cseppkőréteg inaktívszén-tartalmának mérése, amennyiben olyan szignifikáns változást tudunk kimutatni a ^{14}C tartalmában, amely valamilyen ismert dátumú eseményhez köthető.

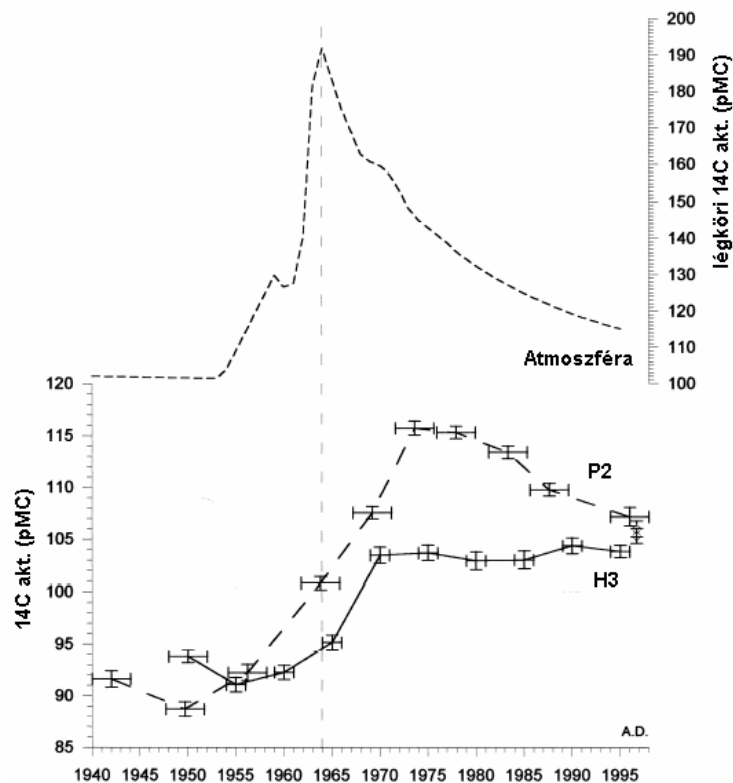


3. ábra: Hét európai barlang cseppkőmintáinak $\delta^{13}\text{C}$ értéke az adott réteg inaktívszén-tartalmának függvényében.
Fig. 3.: $\delta^{13}\text{C}$ variation vs. dead carbon content of different layers of stalagmites from six caves in Europe.

Ilyen szignifikáns jel az „atombomba effektus”, melynek során a légköri atomfegyver kísérletek miatt a hatvanas évek elején egy-két évre gyors felfutással közel 100%-al megnövekedett a légkör fajlagos ^{14}C aktivítása (4. ábra).

Amennyiben ez a gyors felfutású növekedés kimutatható egy cseppkő rétegsorban, úgy a maximum mértékéből számítható a dcp értéke, mivel az ahhoz tartozó légköri széndioxidra vonatkozó érték ismert (GENTY-MASSAULT 1999).

Ezek a minták mindössze négy évtizede keletkeztek, ezért az egyes rétegek kora rétegszámlálással általában nagy biztonsággal megállapítható, így a cseppkőben az „atombomba effektus” maximumának időbeni késleltetéséből további információk nyerhetők az adott karsztrendszer dinamikájával kapcsolatban (4. ábra, GENTY et al. 1998).



4. ábra: Az atombomba effektus megjelenése a szlovén Postojna barlang (P2) és a Han-sur-Lesse belga barlang (H3) egy-egy cseppkövének radiokarbon rétegsorában.
 Fig. 4.: The atom bomb effect in the radiocarbon records of the layers of stalagmites of Postojna cave (P2) (Slovenia) and Han-sur-Lesse cave (H3) (Belgium).

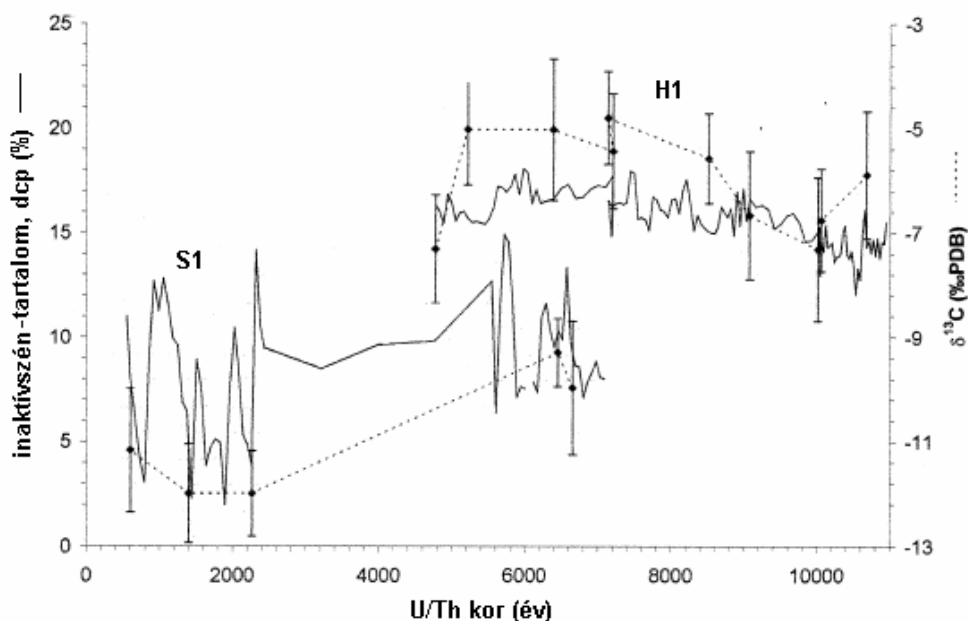
Az inaktívszén-tartalom (dcp) időbeni stabilitásának vizsgálata

Az egy-egy karsztrendszerre megállapított jellemző inaktívszén-tartalom (dcp) hosszabb időszakokra vonatkozó állandóságának kérdése alapvető abban az esetben, ha a radiokarbonos módszert önmagában használjuk mint abszolút kormeghatározási módszert a karsztkutatóban (GENTY et al. 1999).

Az egy-egy területre jellemző dcp-k időbeni stabilitásának vizsgálatára használható a nagy időintervallumokat átfogó mintasorozatok U/Th korának és ^{14}C korának összehasonlítása, azaz a dcp időbeni alakulásának mérése (5. ábra, GENTY et al. 1998).

Ilyen mérésorozatok elvégzése esetén a dcp időbeni állandóságának (H1) vagy éppen változásainak (S1) megállapításával információk nyerhetők továbbá a helyi klimatikus viszonyok múltbeli alakulásáról, mivel az

inaktívszén-tartalom változása a fentiek értelmében nyilvánvalóan függ a klimatikus viszonyok megváltozásától, a csapadékmennyiségtől és a hőmérséklettől, valamint a vegetáció típusától is a csapadékeszívzárgási területen.



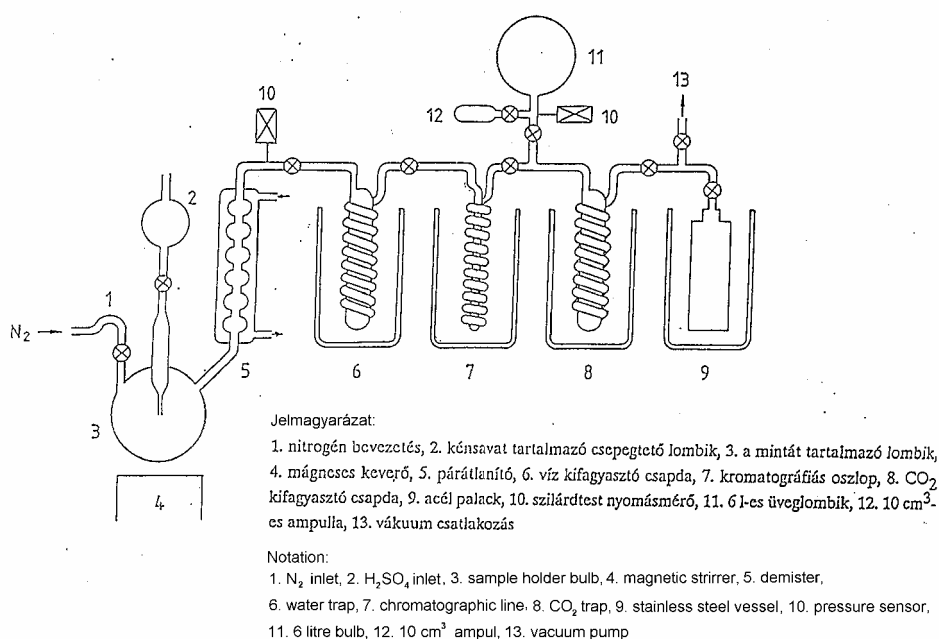
5. ábra: A dcp és a $\delta^{13}\text{C}$ időbeni stabilitása egy-egy idős cseppkő rétegsorának mérése alapján a Salamandre (Franciaország, S1) és a Han-sur-Lesse (Belgium, H1) barlangokban.
Fig. 5.: Representation of the dcp and the $\delta^{13}\text{C}$ stability in the time by the results of the layers of stalagmites of the Salamandre cave (France, F1) and the Han-sur-Lesse cave (Belgium, H1).

Radiokarbon kormeghatározás az ATOMKI-ban

Radiokarbon kormeghatározásra évtizedek óta nemzetközileg elismert lehetőség van a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Környezetanalitikai Laboratóriumában, Debrecenben (CSONGOR-HERTELENDI 1986, HERTELENDI et al. 1989).

A laboratóriumban gáztöltésű proporcionális számlálók segítségével, béta-számlálós technikával történik a radiokarbon kormeghatározás a többszörös passzív és aktív védelemmel ellátott alacsonyhátterű mérőhelyen. A mérőszámlálók gáztöltete maga a mintából előállított tiszta széndioxid gáz. A rendszer kimutathatósági határa radiokarbon korban megadva 40.000 év. A szükséges mintamennyiség legalább 1 gramm szén mintánként, azaz tiszta kalcium-karbonát esetén 8 gramm (HERTELENDI 1990).

A minták előkészítése nagytisztaságú széndioxid gáz előállítását jelenti a minta széntartalmából. Karbonátos minták esetén ez a folyamat mechanikus tisztítást és aprítást követően foszforsav 75 %-os vizes oldatával történő karbonátfeltárás az erre a célra kialakított feltáró rendszerben (6. ábra).



6. ábra: Feltárórendszer karbonátos minták radiokarbon kormeghatározásához.
Fig. 6.: Preparation line for radiocarbon dating of carbonate samples.

Összefoglalás

Nemzetközi szinten számos kiváló eredményt értek el a karsztrendszerek, illetve cseppkövek radiokarbonos vizsgálatával kapcsolatban. Bizonyított, hogy ez a relatíve olcsó és gyors módszer akár önmagában is alkalmazható karsztrendszerekben abszolút kormeghatározásra, azzal a kitételrel, hogy az inaktív szén-tartalmat korrekcióba kell venni. Az egyes területekre vonatkozó inaktív szén-tartalom (dcp) mérések eredményei azonban messze túlmutatnak a puszta ¹⁴C-korrekciós felhasználáson, mivel alapvető információt hordoznak az adott karsztrendszer széndinamikájáról, illetve hosszabb időskálát tekintve a helyi klimatikus változásokról is.

A hazai karsztkutatás, különös tekintettel a cseppkövek vizsgálatára idáig nemigen használta ki a ^{14}C módszer adta lehetőségeket, annak ellenére, hogy a mérésekre hazai lehetőség is kínálkozna. Ezzel a munkával kívánjuk felhívni a figyelmet a radiokarbonos módszer használhatóságára a fenti témában, egyben felkínálva a lehetőséget olyan karsztkutatói együttműködésekre, melyek kihasználhatják a hazai ^{14}C mérés lehetőségét is.

IRODALOM

- CSONGOR É.-HERTELENDI E.. (1986): Low level counting facility for ^{14}C dating, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research "B", 17 p. 77
- DAMON, P. E.-LERMAN, J. C.-LONG, A. (1978): Ann. Rev. Earth Plan. Sci. 6 p.457
- FAIRHALL, A. W.-YOUNG, J. A. (1970): Radionuclides in the Environment, Advances in Chemistry Series, No.93, p. 401
- FONTES, J. C. (1992): Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater, Radiocarbon after four decades, eds. R.E. Taylor, A. Long and R.S. Kra Springer-Verlag, New York: p. 242-261
- GENTY, D.-MASSAULT, M. (1997): D. Genty, M. Massault: Bomb ^{14}C recorded in laminated speleothems: calculation of dead carbon proportion Radiocarbon, Vol. 39, (1) p. 33-48.
- GENTY, D.-VOKAL, B.-OBELIC, B.-MASSAULT, M. (1998): Bomb ^{14}C time history recorded in two modern stalagmites—importance for soil organic matter dynamics and bomb ^{14}C distribution over continents, Earth and Planetary Science Letters 160 p. 795–809.
- GENTY, D.-MASSAULT, M. (1999): Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France—Modelling and comparison with other stalagmite records, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, (10) p. 1537–1548.
- GENTY, D.-MASSAULT, M.-GILMOUR, M.-BAKER, A.-VERHEYDEN, S.-KEPENS, E. (1999): Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS ^{14}C and TIMS U/Th ages on two holocene stalagmites, Radiocarbon, Vol. 41. (3) p. 251-270.
- GENTY, D.-BAKER, A.-MASSAULT, M.-PROCTOR, C.-GILMOUR, M.-PONS-BRACHU, E.-HAMELIN, B. (2001): Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65, (20) p. 3443–3457.

- HERTELENDI E.-CSONGOR É.-ZÁBORSZKY L.-MOLNÁR J.-DAJKÓ G.-GYÓRFFI M.-NAGY S.* (1989): Counter system for high precision ^{14}C dating, Radiocarbon 31 (3) p. 399-407.
- HERTELENDI* 1990: Izotópanalitikai célú műszer és módszerfejlesztések és azok alkalmazásainak eredményei, Kandidátus értekezés, MTA Atommagkutató Intézete, Debrecen.
- LIBBY, W. F.* (1955): Radiocarbon Dating - The University of Chicago Press.
- LINGENFELTER, R. E.* (1963): Rev. Geophys. 1 p.35.
- MOOK, W. G.-BOMMERSON, J. C.-STAVERMAN, W. H.* (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide, Earth and Planetary Science Letters (22) p. 169-176.
- VOGEL, J. C.-KRONFELD, J.* (1997): Calibration of radiocarbon dates for the late pleistocene using U/Th dates on stalagmites, Radiocarbon, Vol. 39. (1) p. 27-32.