



1949

A BULGÁRIAI LOM-SÜLLYEDÉK ÉS A MAROKKÓI TADLA-MEDENCE FELSZÍN ALATTI VIZEINEK IZOTÓPHIDROLÓGIAI VIZSGÁLATA, PALEOKLIMATOLÓGIAI ÉRTELMEZÉSE

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve:

Túri Marianna

témavezető neve:

Dr. Rózsa Péter

Dr. Palcsu László

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Földtudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Földtudományok Doktori Iskola A lito- és hidroszféra természetes és antropogén folyamatai programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022.09.05.

*Túri Marianna
a jelölt aláírása*

Tanúsítom, hogy Túri Marianna doktorjelölt 2015-2018. között a fent megnevezett Doktori Iskola A lito- és hidroszféra természetes és antropogén folyamatai programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult.

Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2022.09.05.

*Dr. Rózsa Péter
a témavezető aláírása*

Tanúsítom, hogy Túri Marianna doktorjelölt 2015-2018. között a fent megnevezett Doktori Iskola A lito- és hidroszféra természetes és antropogén folyamatai programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult.

Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2022.09.05.

*Dr. Palcsu László
a témavezető aláírása*

**A BULGÁRIAI LOM-SÜLLYEDÉK ÉS A MAROKKÓI TADLA-MEDENCE FELSZÍN
ALATTI VIZEINEK IZOTÓPHIDROLÓGIAI VIZSGÁLATA, PALEOKLIMATOLÓGIAI
ÉRTELMEZÉSE**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Földtudományok tudományágban

Írta: **Túri Marianna** okleveles geográfus

Készült a Debreceni Egyetem Földtudományok doktori iskolája
(A lito- és hidroszféra természetes és antropogén folyamatai programja) keretében

Témavezető: **Dr. Rózsa Péter**
Dr. Palcsu László

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Csorba Péter
tagok:	Dr. Lóki József
	Dr. Szanyi János

A doktori szigorlat időpontja: 2021. június 4.

Az értekezés bírálói:

	Dr. Benkó Zsolt
	Dr. Szócs Teodóra

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.
tagok:	Dr.
	Dr.
	Dr.
	Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20...

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Rózsa Péter tanszékvezető egyetemi docensnek, hogy lehetővé tette számomra doktori munkám elkészítését a Debreceni Egyetem Ásvány- és Földtani Tanszékén.

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Palcsu Lászlónak az Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ (IKER) laborvezetőjének a sokoldalú segítségéért, hasznos és értékes tanácsaiért, biztatásáért.

Köszönet illeti Dr. Rinyu Lászlót és Dr. Tóth-Hubay Katalint, akik mindig bíztattak és szívesen segítettek, ha kérdések merültek fel bennem.

Köszönettel tartozom az Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ (IKER) minden régi és jelenlegi tagjának, külön kiemelve Veres Mihály, Dr. Futó István, Dr. Braun Mihály, Dr. Molnár Mihály, Dr. Janovics Róbert, Dr. Búró Botond, Dr. Marjan Temovski, Orbánné Pető Etelka, Molnár Anita, Kállai Mariann, Gönci Renáta és Orsovszki Judit munkatársakat, mert kérdéseimre hasznos választ adtak, és baráti légkört biztosítottak a munkám elvégzéséhez. Köszönöm minden kollégámnak, hogy bármikor számíthattam rájuk, mind szakmailag, mind emberileg.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm családomnak és barátaimnak, külön kiemelve Adorján Balázst, szüleimet és testvéreimet, folyamatos támogatásukat, szeretetüket és azt, hogy mindig bátorítottak és mellettem álltak az elmúlt évek során.

Köszönettel tartozom kisfiámnak, Adorján Zalánnak szeretetéért és türelméért, amelyek nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

A kutatás az Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ (IKER): Recens és paleo-környezetgeokémiai kutatás-fejlesztési irányok megerősítése elnevezésű és GINOP-2.3.2-15-2016-00009 számú projekt keretein belül valósult meg.

Tartalom

A BULGÁRIAI LOM-SÜLLYEDÉK ÉS A MAROKKÓI TADLA-MEDENCE FELSZÍN ALATTI VIZEINEK IZOTÓPHIDROLÓGIAI VIZSGÁLATA, PALEOKLIMATOLÓGIAI ÉRTELMEZÉSE	2
1. Bevezetés	7
2. Irodalmi áttekintés	10
3. Anyag és módszer	13
3.1. A mintaterületek bemutatása.....	13
3.1.1. Bulgária	13
3.1.2. Marokkó.....	18
3.2. Mintavétel.....	21
3.2.1. Bulgária	21
3.2.2. Marokkó.....	24
3.3. Vizsgálatok	26
3.3.1. Vízkémiai paraméterek	26
3.3.2. Trícium mérések	26
3.3.3. Radiokarbon mérések.....	27
3.3.4. Nemesgáz mérések.....	28
3.3.5. Stabilizotóp-arány mérések	29
4. A kiértékelések módszertana, értelmezésük	31
4.1. Vízkémia.....	31
4.2. A vízminták tartózkodási idejének meghatározása	32
4.2.1. Trícium, mint nyomjelző	32
4.2.2. $^3\text{H}/^3\text{He}$ korolás	33
4.2.3. Radiokarbon alapú tartózkodási idő	34
4.2.3.1. Az Ingerson és Pearson modell paraméterei a bulgáriai minták esetében	38
4.2.3.2. Az Ingerson és Pearson modell paraméterei a marokkói minták esetében	39
4.2.4. Terrigén eredetű ^4He , mint korjelző	40
4.3. Nemesgáz-koncentrációk, beszivárgási hőmérséklet	40
4.4. Stabilizotóp-arány ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) a hidrológiában	43
5. Eredmények és értelmezésük	50
5.1. Vízkémia.....	50
5.1.1. Bulgária	50
5.1.2. Marokkó.....	57
5.2. Vizsgált felszín alatti vizek koreloszlása	63
5.2.1. Trícium	63

5.2.1.1. Bulgária	63
5.2.1.2. Marokkó.....	64
5.2.2. $^3\text{H}/^3\text{He}$ kormeghatározás.....	66
5.2.2.1 Bulgária	66
5.2.2.2. Marokkó.....	66
5.2.3. Radiokarbon alapú tartózkodási idő	67
5.2.3.1. Bulgária	67
5.2.3.2. Marokkó.....	72
5.2.4. Terrigén eredetű ^4He , mint korjelző	72
5.2.4.1. Bulgária	72
5.2.4.2. Marokkó.....	74
5.3. Múltbéli klímarekonstrukció, paleohőmérséklet.....	79
5.3.1. Nemesgáz-hőmérséklet	79
5.3.1.1. Bulgária	79
5.3.1.2. Marokkó.....	82
5.3.2. Stabilizotóp-eredmények.....	87
5.3.2.1. Bulgária	87
5.3.2.2. Marokkó.....	88
5.3.3. Beszivárgás idején uralkodó környezeti körülmények.....	91
5.3.3.1. Bulgária	91
5.3.3.2. Marokkó.....	95
5.3.1.3. Holocén-pleisztocén beszivárgási hőmérséklet-különbségek Európában	98
5.3.1.4. Holocén-pleisztocén beszivárgási hőmérséklet-különbségek Afrikában	101
6. Összefoglalás	104
6.1. Bulgária	104
6.2. Marokkó.....	106
6.3. Konklúzió.....	108
7. Summary	108
7.1 Bulgaria	108
7.2 Morocco.....	110
7.3 Conclusion.....	112
8. Irodalom	113
Ábrajegyzék.....	124
Táblázat jegyzék	127

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

AMS- accelerator mass spectrometer / gyorsítós tömegspektrométer

BP- before present / szó szerinti jelentése: jelen előtt. Itt a jelen 1950-et jelent, azaz a minta 1950 előtt ennyi évvel került ki a szénciklusból

ccSTP- cubic-centimeters-at-standard-temperature-and-pressure / normál köbcentiméter: standard hőmérsékleten (0 °C) és nyomáson (1 atm)

CNESTEN- Centre National de l'Energie des Sciences et Techniques Nucléaires, Morocco / Országos Energiaügyi, Nukleáris Tudományos és Technikai Központ, Marokkó

DIC- dissolved inorganic carbon / vízben oldott szervesetlen szén

GNIP- Global Network of Isotopes in Precipitation / az IAEA és a WMO közös csapadékozótopos megfigyelő hálózata

IAEA- International Atomic Energy Agency / Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, NAÜ

ICER- Isotope Climatology and Environmental Research Centre / IKER- Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ

IKER- Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ

LGM- Last Glacial Maximum / utolsó glaciális maximum

mBf- a Balti-tenger (közepes) vízszintjéhez viszonyított magasság méterben

MRT- mean residence time / víztartózkodási idő, beszivárgástól eltelt átlagos (látszólagos) idő

NGT- noble gas temperature / nemesgáz hőmérséklet, beszivárgási hőmérséklet

OER- Oum Er-Rabia river / Oum Er-Rabia folyó

VPDB- Vienna Pee Dee Belemnite / Dél-Kaliforniai Pee Dee formációból származó krétakori belemnita kalciumkarbonát nemzetközi referencia anyag, amelyet karbonátok $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ értékeinek kifejezésére használnak

VSMOW- Vienna Standard Mean Ocean Water / Átlagos tengervíz nemzetközi referencia anyag, amelyet $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^2\text{H}$ értékeinek kifejezésére használnak

WMO- World Meteorological Organization / Meteorológiai Világszervezet

1. Bevezetés

Napjainkban egyre égetőbb problémává válik a globális klímaváltozás jelensége, illetve annak hatásai az atmoszférára, bioszférára, az emberi társadalomra és a hidroszférára. A sarkvidéki és szárazföldi jégtakarók olvadásával emelkedik a világtengerek vízszintje, napjainkra rendszeressé váltak a szélsőséges, illetve extrém időjárási jelenségek. Egyes helyeken rendkívüli esőzések, villámárvizek keletkeznek addig hóhullámok és aszályos időszakok is uralkodhatnak ugyanitt. Az éghajlat jövőbeli változásainak egyik legfontosabb következménye a regionális hidrológiai ciklusok megváltozása, ami mennyiségi és minőségi változásokkal jár a regionális és lokális vízkészletek esetében (Aeschbach-Hertig és Gleeson, 2012). A felszíni és a felszín alatti vízkészletek kritikusak a vízellátás, az öntözés és az ipar, valamint az élőlények szempontjából. Ahhoz, hogy megfelelően tudjunk reagálni a klímaváltozás okozta hidrológiai változásokra és a vízkészletek fenntartható hasznosítását biztosítani lehessen, fontos megismerni a rendelkezésünkre álló hidrológiai jellemzőket, folyamatokat. A változások megértéséhez elengedhetetlen, hogy megfelelően prognosztizáljuk az éghajlat jövőbeli alakulását, és megfelelő választ tudjunk rá adni, amihez fontos megismerni a múltbéli klíma alakulását is.

Paleoklimatológiai kutatások során a földtörténeti korok éghajlati viszonyait vizsgálják, melyekkel különböző rész tudományágak számos módszere foglalkozik, különféle mintatípusok (például: faévgűrű, pollen, gleccserek, végmorénák, különböző laminált üledékek, ősmaradványok, jégfuratok, felszín alatti vízminták) elemzésével; itt olyan archívumra van szükség, amely datálható, és amelyből információ nyerhető ki az elmúlt időszakok éghajlatáról (Bradley, 1999). Ilyen nem hagyományosnak vélt klímaarchívum lehet a felszín alatti víz, amelynek beszivárgása évezredekken át történt, és vízkészlete a mai napig megőrződött. A vízkészletek áramlási pályájának különböző szakaszain eltérő korú vízmintákat találhatunk, amelyek információkat hordoznak mind a beszivárgás körülményeiről, mind az áramlás során megtett útvijukról. A felszín alatti vizek nemesgáz vizsgálatán alapuló módszer az egyetlen, amely tisztán fizikai törvényeket felhasználva, egzakt múltbéli hőmérsékletet határoz meg (Benson, 1973; Stute és Schlosser, 1993). Az alsóbb rétegekbe leszivárgó talajvíz, a levegő, illetve a talaj hőmérsékletének megfelelő mennyiségű nemesgáz-koncentrációt old magába, és mivel a nemesgázok nem vesznek részt biológiai és kémiai folyamatokban, ezért annak mennyisége megmarad végig az áramlási pályán egészen a víz felszínre kerüléséig. Megmérve a vízben oldott nemesgáz mennyiségét, a gázok oldódására vonatkozó fizikai törvény felhasználásával meg lehet határozni a beszivárgáskor uralkodó hőmérsékletet, amelyet nemesgáz-hőmérsékletnek is neveznek (NGT: noble gas temperature). A nemesgáz-hőmérsékletet valamilyen vízkör-meghatározási módszerrel (leggyakrabban a radiokarbon kormeghatározással) ötvözve megtudhatjuk a múltbéli hőmérsékleti viszonyokat. A felállított paleohőmérsékleti rekonstrukciót érdemes stabilizotóp mérésekkel is kiegészíteni, hiszen a csapadék hidrogénizotóp- és oxigénizotóp-összetétele függ a csapadékképződés helyén uralkodó

hőmérséklettől. Minél hűvösebbek a csapadékképződés körülményei, annál kevesebb a vízmolekulában a nehezebb izotóp (^2H , ^{18}O) (Rozanski és mtsai., 1993).

Az elmúlt évtizedekben a paleoklimatológiai kutatások egyik fő irányvonala a földtörténeti közelmúlt, a késő pleisztocén és holocén eseményeinek feltárása lett. Az utóbbi néhány ezer esztendőben a földrészek már a jelenleg ismert elhelyezkedésükben voltak, a mai hegységrendszerek már kialakultak, és a világtengerek eloszlása is megközelítőleg azonos volt a mostanival. Eszerint a legfontosabb, földtörténeti léptékben vett éghajlat-alakító „peremfeltételek” a mai állapotokat tükrözik. A jelenkori környezeti változások jobb megértéséhez érdemes a negyedidőszak két legutolsó szakaszát (késő pleisztocén, holocén) alaposabban megismerni: az LGM-mel (Last Glacial Maximum) induló késő pleisztocén 20 ezer éve kezdődött és megközelítőleg 11,7 ezer éve ért véget, amit a holocén követett napjainkig (Moreno és mtsai., 2014, Rasmussen és mtsai., 2014). Számottevő, a világ számos üledékes víztartó rendszerében a felszín alatti vizek vizsgálatán alapuló paleoklimatológiai kutatás foglalkozik a késő pleisztocén-holocén időszakokkal, melyekben többek között a késő pleisztocén és holocén közötti átlaghőmérséklet-különbségek ismertetése kap különös figyelmet.

Dolgozatomban felszín alatti vizeken alapuló paleoklimatológiai vizsgálatokat ismertetek, a bulgáriai Lom-süllyedék és a marokkói Tadra-medence vízmintáinak segítségével, melyeket az IKER projekt (Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ (IKER): Recens és paleo-környezetgeokémiai kutatás-fejlesztési irányok megerősítése, GINOP-2.3.2-15-2016-00009) keretei között valósítottam meg. Kezdeményezésünkre a Bolgár Tudományos Akadémia, Hidrogeológiai Osztály munkatársaival végeztünk mintavételt a bulgáriai Lom-süllyedék területén 2016 októberében. A marokkói CNESTEN (Centre National de l'Energie des Sciences et Techniques Nucléaires, Morocco) laboratórium munkatársaival pedig 2017 áprilisában a mi koordinálásunk alatt közösen vettünk mintákat a Tadra-medencében.

A kutatási területek kiválasztásánál, a téma előzményét lehet előtérbe helyezni, a Kárpát-Pannon medence területén végzett felszín alatti vizeken alapuló paleoklimatológiai vizsgálatok $8,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Stute és Deák., 1989) és $9,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Varsányi és mtsai., 2011) késő pleisztocén-holocén hőmérséklet-különbséget adtak. Ezek a legnagyobb kimutatott hőmérséklet különbségek közé tartoznak, emellett még a belgiumi Ledo-Paniselian víztartó rétegben mutattak ki a $9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Blaser és mtsai., 2010) és az amerikai egyesült államokbeli, marylandi Aquia víztartóból vett vízmintáiból $9,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -t (Aeschbach-Hertig és mtsai., 2002). Ezek a területek hasonló távolságra vannak az utolsó nagy eljegesedés legnagyobb kiterjedéséhez, ezért szintén ilyen távolságra lévő terület vizsgálata volt a cél. Ez különösen a bulgáriai mintaterület esetében jöhet szóba, ahol az is szempont volt, hogy a Kárpát-medencéhez közel, de a Kárpátokon kívüli terület legyen, így azt is vizsgálni lehet, hogy esetenként tapasztalható extrém különbségeket vajon a medence jelleg okozta-e. A marokkói Tadra-medencében lévő turoni réteg kiválasztása aktív tudományos kapcsolatok révén és egy előzetes IAEA (International Atomic Energy Agency / Nemzetközi

Atomenergia Ügynökség, NAÜ) vizsgálat eredményei alapján történt, ahol többek között a Tadla-medence víztartó rétegeiből származó vizek radiokarbon-tartalmát is vizsgálták, és a publikált eredmények alapján feltételezhető volt az általunk keresett késő pleisztocén és holocén időszak idején beszivárgott víz jelenléte a víztartóban (IAEA, 2010). A kutatási területek kiválasztásánál fontos szempont volt olyan üledékes összlet kijelölése, ahol alkalmas víztartó terület található, és ahol még nem volt ilyen megközelítésű paleoklíma vizsgálat, illetve hidrológiai, hidrodinamikai szempontból a beszivárgás várhatóan nemcsak a holocén, hanem elsősorban a késő pleisztocén idején is folyamatos volt. A terület kiválasztásánál további lényeges irányelv volt olyan, a klímakutatás szempontjából releváns terület, ahol rendelkezésre áll olyan kúthálózat, amely megfelelően tükrözi a vizsgált terület hidrológiai viszonyait.

Célom a bulgáriai Lom-süllyedék és a marokkói Tadla-medence felszín alatti vizeinek nemesgázok és környezeti izotópok (^3H , ^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , ^2H) vizsgálata alapján a víztartók izotóphidrológiai jellemzése és paleohőmérsékleti rekonstrukciója. Értekezésemben felszín alatti vizek tartózkodási idejének korelációját vizsgálom trícium, radiokarbon és terrigén eredetű hélium-4 segítségével, valamint a beszivárgás idején uralkodó átlaghőmérsékletet tanulmányozom nemesgáz-hőmérsékletek alapján. Megvizsgálom a felállított késő pleisztocén-holocén hőmérsékleti viszonyok mennyire illeszkednek kontinentális szinten az eddigi tanulmányok téziseihez Európában és Afrikában, illetve stabilizotóp-vizsgálatok segítségével egészítem ki az eddigi nemesgáz-hőmérsékletekkel felállított késő pleisztocén-holocén környezeti rekonstrukciót.

Dolgozatom felépítésénél fontosnak tartottam egy rövid irodalmi áttekintő beiktatását a bevezető után, amely rövid leírással szolgál az olvasó számára a továbbiakban bemutatott többkomponensű paleohidrológiai vizsgálatokról. Ezt hagyományos módon a mintaterület, a mintázás és a vizsgálatok bemutatása, majd egy bővebb irodalmi ismertető követi az eredmények kiértékelésének módszertanáról és értelmezéséről. Az eredmények bemutatásánál és értelmezésénél elsőként a vizek beszivárgási idejének meghatározását mutatom be, így elsőként időben el lehet helyezni az ezt követő fejezetekben kifejtett nemesgáz és stabilizotóp adatokon alapuló paleoklíma vonatkozó következtetéseket. Az egyes fejezeteknél elsőként a bulgáriai, majd a marokkói mintaterületre vonatkozóan ismertetem az eredményeket, így két egymástól eltérő területen mutathatók be hasonló vizsgálatokkal végzett paleohidrológiai klímarekonstrukciót.

2. Irodalmi áttekintés

Az elmúlt évtizedekben a hidrológiában széles körben alkalmazták a felszín alatti vízkészletek nemesgázokon és környezeti izotópokon (^3H , ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) alapuló tanulmányozását (Clark és Fritz, 1997). Ez a többváltozós vizsgálat lehetővé teszi a múltbéli, a víz beszivárgásakor fennálló környezet, elsősorban az akkor uralkodó hőmérséklet rekonstrukcióját (Benson, 1973; Stute és Schlosser, 1993; Kipfer és mtsai., 2002; Aeschbach-Hertig és Solomon, 2013). A fenti változók nyomjelzőként való alkalmazása számos adalékkal szolgál a múltbéli klíma rekonstrukciójához (Clark, 2015). Mindezeket kiegészítve a felszín alatti vizek tartózkodási idejének becslésével (Ingerson és Pearson, 1964; Clark és Fritz, 1997; Kendall és McDonnell, 2012) megadható a beszivárgás ideje és az egykor uralkodó átlaghőmérséklet.

A vízben oldott nemesgáz vizsgálatok paleoklimatológiai jelentősége a nyomjelzőként való felhasználásból ered, és az alkalmazásuk előnye, hogy inert gázok lévén nem vesznek részt sem kémiai, sem biológiai folyamatokban, illetve egyéb forrásaik (levegővel és egyéb gázfázissal történő kicserélődési folyamataik, radioaktív bomlás) számszerűsíthetők (Mazor, 1972; Bath és mtsai., 1979; Zuber és mtsai., 2004; Lavastre és mtsai., 2010; Arslan és mtsai., 2013; Seltzer és mtsai., 2015). A módszer egzakt fizikai törvényeket használ, ilyen módon a felszín alatti víz nemesgáz-koncentrációja alapján a beszivárgás idején uralkodó átlagos talajhőmérséklet megadható, ami viszont közel egyenlő a levegő átlaghőmérsékletével. Miután a víz beszivárgott a telített zónába, áramlása során a beszivárgás körülményeiről többletinformációt visz magával oldott nemesgázok formájában (Andrews és Lee, 1979; Stute és mtsai., 1995ab; Aeschbach-Hertig és mtsai., 2002; Alvarado és mtsai., 2011).

A felszín alatti vízkészletek kedvező klímaarchívumok lehetnek, aminek az előnye, hogy nemesgázok segítségével tényleges beszivárgási hőmérsékleteket lehet számolni, amelyek a beszivárgásakor uralkodó átlaghőmérsékletet adják vissza. A hátránya viszont az, hogy gyors lefolyású éles paleoklimatológiai változásokat nem lehet vele kimutatni a hidrodinamikai diszperzió, a keveredés és a kormeghatározás bizonytalansága miatt, mert ezek a kapott paleoklimatológiai jelek korban kiszélesednek. Ugyanakkor ez a módszer kiválóan alkalmas olyan nagy éghajlatváltozások kimutatására, amelyek hosszabb időintervallumot ölelnek át, mint például a késő pleisztocén-holocén hőmérsékleti átmenet, mert segítségével az átlagos évi középhőmérsékletek alakulása rekonstruálható. Világszerte számos tanulmány foglalkozik nemesgáz alapú hőmérsékleti rekonstrukcióval, amelyek alapján elmondható, hogy a késő pleisztocén és a holocén időszak átlaghőmérséklete között átlagosan 5-7 °C hőmérséklet-különbséget tapasztaltak (Alvarado és mtsai., 2011). Európában, a különböző üledékes medencékben már Mazor (1972) vizsgálatai óta lehetőség van a múlt hőmérsékleteinek megismerésére. Néhány további példát említve: legalább 5-7 °C különbséget számoltak a késő pleisztocén-holocén

között az angliai triász homokkő formáció rétegvize alapján, hasonlóan Németország különböző víztartó rétegeihez, valamint a svájci Glatt völgyben, illetve a Cseh-medencében, valamint a francia Aquitaine alföldön (Andrews és Lee, 1979; Rudolph és mtsai., 1984, Beyerle és mtsai., 1998; Alvarado és mtsai., 2011; Saltel és mtsai., 2019). Az előzőeknél magasabb hőmérséklet-különbségeket is tapasztaltak Európában: a Kárpát-Pannon térségben 8-9 °C-t (Stute és Deák., 1989; Varsányi és mtsai., 2011), míg a belgiumi Ledo-Paniselian víztartó rétegen 9,5 °C-t is eléri (Blaser és mtsai., 2010). Ugyanez vonatkozik az afrikai kontinensre is, habár itt sokkal több az ilyen típusú kutatások szempontjából feltáratlan terület. Az eredmények alapján általánosságban elmondható, hogy 4-7 °C hőmérséklet-különbséget figyeltek meg kontinensszerte a késő pleisztocén és holocén időszakra vonatkozóan (Vogel és mtsai., 1981; Heaton és mtsai., 1983; Rudolph és mtsai., 1984; Stute és Talma 1998; Guendouz és mtsai., 1998; Edmunds és mtsai., 1999; Kulongoski és mtsai., 2004; Trabelsi és mtsai., 2020). Hasonló hőmérséklet-különbségeket publikáltak a világ számos területéről. A teljesség igénye nélkül a következőkben felsorolva: többek között Brazília trópusi területeiről (5,4±0.6 °C) (Stute és mtsai., 1995a), Új-Mexikó területeiről (5,5±0.7 °C) (Stute és mtsai., 1995b), Texas területeiről (5-7,7 °C) (Castro és mtsai., 2007), Wisconsin délkeleti részeiről (6-7 °C) (Klump és mtsai., 2008), illetve Kína egyes területeiről is (2-3 °C és 4,6 °C) (Edmunds és mtsai., 2006; Kreuzer és mtsai., 2009). Seltzer és munkatársai (2021) számos publikált eredményt vetettek össze ebben a kérdéskörben a déli szélesség 45° és északi szélesség 35° közötti területre vonatkozóan, és eredményül közölték, hogy a pleisztocén és a holocén időszak átlaghőmérséklete között átlagosan 5,8±0,6 °C hőmérséklet-különbség lehetett.

A felszín alatti vízkészletek paleoklimatológiai vizsgálatának további szerves része a vizek stabilizotóp-vizsgálata. A stabilizotópok (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O, ¹H, ²H) a vízmolekula részeként a hidrológiai ciklus minden egyes szakaszában szelektíven vesznek részt, az óceánok feletti primer párolgástól kezdve a kondenzáción és csapadékon át a víztartó rétegekbe történő beszivárgásig, ezért ideális nyomjelzőnek tekinthetők (Gat és Gonfiantini, 1981). A csapadék stabilizotóp-összetétele és a levegő hőmérséklete között fennálló kapcsolat globális, sőt lokális szinten is megfigyelhető, hiszen a csapadék hidrogén- és oxigénizotóp-összetétele függ a csapadékképződés helyén uralkodó hőmérséklettől (Dansgaard, 1964; Rozanski és mtsai., 1993; Clark és Fritz, 1997; Ingraham, 1998). A földtani rétegekbe leszivárgó csapadék stabilizotóp-aránya megőrződik, és így nyomjelzőként szolgálva információkat tudhatunk meg általa az egykor beszivárgott víz eredetéről, a csapadékképződés körülményeiről.

Az eredményül kapott klímainformációk korban megfelelő elhelyezéséhez fontos a megfelelő vízkorolási módszer alkalmazása, amely a felszín alatti vizek esetében a víz beszivárgásától eltelt idő meghatározását jelenti, amelyet tartózkodási időnek (mean residence time=MRT) neveznek. Ez a beszivárgott víz és az atmoszféra közötti kapcsolat megszűnte óta eltelt idő. Mivel nem tehetünk minden egyes vízmolekulára egy kis órát és

nem tudjuk azt egyenként leolvasni, ezért a diszperziót, keveredést stb. figyelembe véve a felszín alatti vizek esetében egy átlagos tartózkodási időről beszélhetünk. Szerencsére több eszköz áll rendelkezésünkre, hogy az MRT-t megbecsüljük. Ilyen lehet a felszín alatti vizek radiokarbon (^{14}C) korolása, mint elsődleges eszköz egy valós kronológia felállítására (Ingerson és Pearson, 1964; Tammers, 1975; Fontes és Garnier, 1979; Mook, 1980; Salem és mtsai., 1980, Clark és Fritz, 1997; Plummer és Glynn, 2013; Han és Plummer, 2013). A radiokarbon módszer mellett számos, radioaktív izotópokkal történő kormeghatározás ismert, amely alkalmas a víz tartózkodási idejének meghatározására. Ezek alapja maga a radioaktív bomlás jelensége, egy olyan fizikai spontán folyamat, amely független bármilyen külső befolyástól. Ilyen lehet az ^{39}Ar és az ^{40}Ar , illetve a ^4He (10^3 - 10^6 év) (Davis és Bentley 1982; Bethke és Johnson, 2008). Friss beszivárgású vizek esetében alkalmazhatók a CFC-k (klór-fluor-szénhidrogének) és a SF_6 (kén-hexafluorid) mellett a trícium, illetve a $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor (trícium/hélium-3 kor), valamint az antropogén ^{85}Kr (Rozanski és Florkowski, 1979; Alvarado és mtsai., 2005; Visser és mtsai., 2007). Extrém fiatal vizek (20 nap) esetén alkalmazható a ^{222}Rn olyan területeken, ahol a beszivárgó víz gyors, és nagyon hamar elveszti a kapcsolatot az atmoszférával. Érdeemes még megemlíteni a ^{36}Cl -t és a ^{81}Kr -t is, mint potenciális kormeghatározási eszközöket, tekintve hogy ezek a korjelzők több százezer, sőt akár egymillió éves vizek kormeghatározására is alkalmasak (Davis és Bentley 1982; Collon és mtsai., 2000; Bethke és Johnson, 2008), ugyanakkor a néhány ezer éves, úgymint a holocén és késő pleisztocén korú vizek korának meghatározására alkalmatlanok. Egy üledékes összletben található vízkészlet koreloszlásának vizsgálatára leggyakrabban a víztartózkodási idők radiokarbon alapú modellezését alkalmazzák, amelyet érdemes kiegészíteni trícium, illetve a $^3\text{H}/^3\text{He}$ korral, valamint terrigén eredetű ^4He vízkor becsléssel is (Miller és mtsai., 2017; Palcsu és mtsai., 2017; Palcsu és mtsai 2021).

3. Anyag és módszer

3.1. A mintaterületek bemutatása

Dolgozatomban két terület, a bulgáriai Lom-süllyedék és a marokkói Tadla-medence felszín alatti vizeit vizsgáltam. A lehetőségekhez mérten ezek a területek mutatkoztak a legalkalmasabbnak paleoklimatológiai vizsgálatokra, illetve ilyen típusú vizsgálatok szempontjából ezek még feltáratlan területek. Bulgária esetén az is szempont volt, hogy a Kárpát-medencéhez közel, de a Kárpátokon kívüli terület legyen, így az eredmények összehasonlíthatók a Kárpát-medencében kapott eredményekkel (Stute és Deák., 1989; Varsányi és mtsai., 2011). Mind Bulgária, mind Marokkó esetében is az aktív tudományos kapcsolatok révén sikerült előzetesen tanulmányozni a terület geológiai-hidrologiai adottságait és a kút-lefedettséget, valamint feltételezni a hosszú tartózkodási idejű vizek jelenlétét, és ezáltal kijelölni a konkrét mintaterületeket a Lom-süllyedékben és a Tadla-medencében egyaránt.

3.1.1. Bulgária

A vizsgált terület északnyugat-Bulgáriában terül el, a Lom folyó vízgyűjtő területének Dunába torkolló szakaszánál, amelyet Lom-süllyedéknek (Lom depression) neveznek, és 2500 km²-t fed le (1. ábra). Megnevezése a terület tektonikus egységére utal, amelyet a Lom folyóról neveztek el és hidrogeológiai szempontból Lom-ártézi medencének, illetve alföldnek is hívják, az észak-bulgáriai artézi régió részeként, ami a legnagyobb hidrogeológiai struktúra része Bulgáriában. Geológiai szempontból ez a terület a legkiemelkedőbb tektonikus rész Bulgária északnyugati részén. A Duna menti alföld területén, a Moesiai-plató nyugati részén található, amely egy stabil tektonikus platform része. A Lom -süllyedék, aszimmetrikus alakú, meredek délnyugati és ferde északkeleti lejtővel leírható mélyedés, amelyet több kilométer vastagságú mezozoikumi és kainozoikumi sekély és mélytengeri rétegek töltik ki. A mélyedés fejlődése, a negatív mozgások, a kréta kor elején kezdődnek egészen a pliocén korig folytatódnak időközben fokozatosan feltöltődik (Yovchev és Ryzhova, 1962; Antonov és Danchev, 1980; Karastanev és Evstatiev, 2006; Yaneva és Shanov, 2015).

A mintaterületet északon a Duna, keletről az Ogosta folyó határolja, továbbá, a terület nevéhez köthető Lom folyó és a Tsibritsa folyó délről észak felé szeli át a területet (1. ábra). Ennek a területnek a domborzata lapos, a fő lefolyási iránya a Duna vonala, amely irányában kisebb hosszúkás emelkedők találhatók; a terület átlagos tengerszint feletti magassága 150-200 m közé esik.

A Köppen-Geiger besorolás szerint a vizsgált terület Dfa - meleg kontinentális, illetve nedves kontinentális besorolásba tartozik; míg a beszivárgási terület a Dfb mérsékelt kontinentális, illetve nedves kontinentális kategóriába sorolható (Peel és mtsai., 2007). A bolgár vízügyi dolgozók megfigyelései alapján, a terület évi csapadékösszege 546 és 677 mm közé esik, az éves átlaghőmérséklet 11,4 °C.

Geológiáját tekintve a Lom-süllyedék legfelsőbb 600-700 méterét többségében neogén, illetve negyedidőszaki üledék tölti ki (Kojumdgieva és Popov, 1988). A fő hidrogeológiai struktúrát a Lom ártézi medence adja (Yovchev és Ryzhova, 1962), amely egybeesik a Lom-süllyedék tektonikai egységével, és az észak-bulgáriai ártézi régió felső szakaszát képezi, amely a legnagyobb hidrogeológiai struktúra Bulgáriában. Ezt a régiót jól leírható hidrodinamikai, hidrokémiai és hidrogeotermális zonalitás jellemzi, mind horizontális, mind vertikális irányban (Antonov és Danchev, 1980). Ezek a formációk együttesen egy többszintű víztartó rendszert alkotnak, amelyben rétegesen egymásra települve öt hidrogeológiai egységet (dáciai-román összlet, felső-pontusi víztartó, maeotiani-alsó-pontusi vízzáró, szarmata víztartó, szarmata vízzáró) lehet elkülöníteni (1. táblázat). Általánosságban elmondható a vizsgált víztartók felszín alatti vizének áramlási irányáról, hogy áramlásuk északi irányba történik, illetve beszivárgási területnek a vizsgált vízrétegek déli sávját lehet tekinteni, az egymásra települt vízrétegek kiterjedési határától a rátelepült réteg kiterjedési határáig (1. ábra). A beszivárgás történhet közvetlenül a rétegek felszínre bukkanásánál, illetve közvetett módon előfordulhat átszivárgás a sekélyebb rétegeken keresztül.

Ennek a tanulmánynak a tárgya a neogén rétegekben található felszín alatti vízkészletek vizsgálata. E rétegek a vizsgálati terület nyugati, déli és keleti periferéiáiról süllyednek az északon fekvő központi rész irányába. Az üledékek litosztatigráfiai sajátosságai alapján a legfontosabb hidrogeológiai egységek elkülöníthetők (1. táblázat).

A legelső negyedkori víztartó alluviális (a Duna és mellékfolyóinak árterénél), illetve kora pleisztocén fluviális és szél által szállított üledékeivel van feltöltődve, amelyeket löszlerakódások tarkítanak. A negyedkori üledékek közül a fluviális üledékek (rendszerint homok és/vagy kavics agyagos beékelődésekkel) rendelkeznek a legnagyobb átteresztő képességgel, míg az egész negyedkori üledéksort az idősebb formációkkal összehasonlítva egyenetlen rétegződési kapcsolat és összességében víztaróként lehet definiálni, ám mégis alacsony vízáteresztő képesség jellemzi.

Dolgozatomban a következő hidrológiai egységekből vett vízmintákat vizsgálom: dáciai-román összlet, felső-pontusi, maeotiani-alsó-pontusi, szarmata rétegek (1. ábra, 1. táblázat).

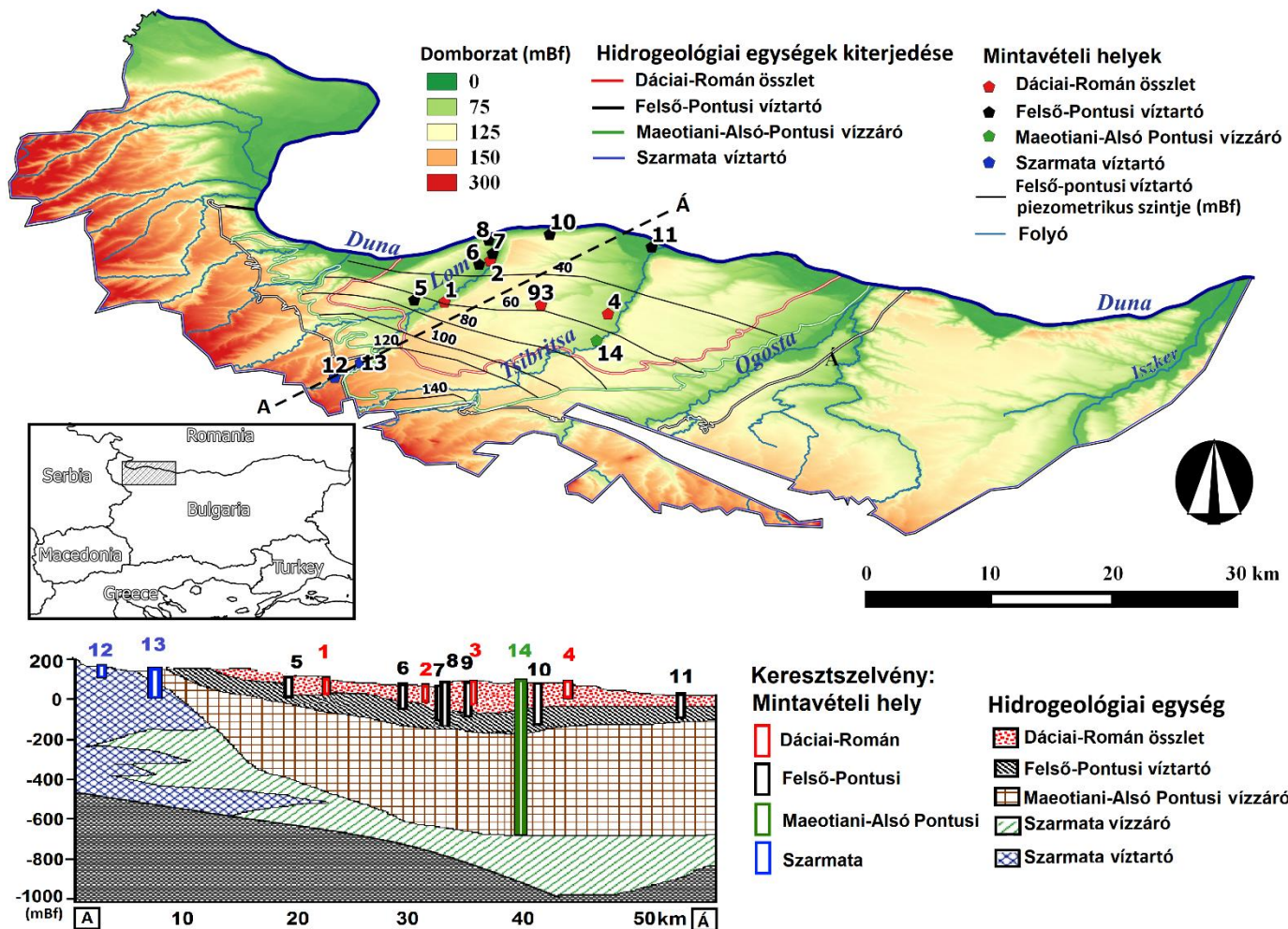
A dáciai-román összlet (The Dacian-Romanian complex, DRC), amely teljes egészében maga a brusartsi formáció, a neogén rétegek felső részén található. Hidrogeológiai szempontból inkább heterogénnek mondható, ugyanis a formációt többségében homokos és iszapos, illetve szürke homokos agyag, valamint karbonátos vékonyréteges agyag alkotja, melyet 0,5-20 m vastagságú homoklencsék tarkítanak. A dáciai-román

összlet felszínétől számított mélysége 1 m-től 120 m-ig terjed, és a benne található víz piezometrikus magassága délen 7 m -rel a földfelszín felett míg a Duna vonalánál 85 m-rel a felszín alatt található. Általánosságban elmondható, hogy a felszín alatti víz áramlása délről északi irányba a Duna irányába történik. Szivattyúzási eredmények alapján a dáciai-román összlet szivárgási tényezője 0,3 és 2,6 m/d között és transzmisszivitása 3,6 és 100 m²/d között változik. A víz beszivárgása a brusartsi formáció felső részén elterülő homokos lencséken és a fluviális korai pleisztocén lerakódásokon (sziklák, kavics és durva szemű homok) át történik. Regionális szinten a dáciai-román összlet egy víztartó réteg szénrétegekkel az alján (Benderev és mtsai., 2010; Stoyanov, 2019) vizét ivóvíz és ipari vízellátásra alkalmazzák. A víztartóból négy vízmintát vételeztünk.

A felső-pontusi víztartó (The Upper-Pontian aquifer, UPA) kiterjedése 1700 km², ami a vizsgált terület legfontosabb víztartója, abból a szempontból, hogy nagy szerepe van a terület vízellátásában és emiatt a kútlefedettsége is sűrűbb. A víztartó az archar formáció része, a réteg vastagsága 80-100 m közötti. A földtani egység különböző szemcsenagyságú homokból épül fel, agyagos-homok közbeékelődésekkel. Az archar formáció felszínre bukkanási zónája a Lom-süllyedék periférikus, lösszel fedett területén található (Benderev és mtsai., 2010; Stoyanov, 2019). A felső-pontusi víztartóban áramló felszín alatti vizek piezometrikus magassága (mBf) délen 140 m-ről északi irányban 40 m-re csökken (1. ábra), a víztartó általános áramlási iránya észak. A réteg szivárgási tényezője, transzmisszivitása nyugatról kelet felé csökken. Nyugati részeken a felső-pontusi víztartó szivárgási tényezője nagyobb mint 20 m/d, a vizsgált terület középső részén 10-20 m/d és keleti részeken 5-10 m/d. A réteg transzmisszivitása a Lom-depresszió nyugati részén 300-500 m²/d közötti és egyes helyeken a nagyobb szemű üledékeknek köszönhetően akár 2000 m²/d is lehet, a középső területeken 40-155 m²/d közötti míg keleten ez az érték 20 m²/d. Ebből a víztartóból hét vízmintát vettünk.

A felső-pontusi víztartó réteg alatt helyezkedik el a maeotiani-alsó-pontusi vízzáró réteg (Maeotian - Lower-Pontian aquiclude, MLPA). A vízzáró többségében a smirnenski és a florentin formáció agyagos üledékeiből épül fel (1. táblázat), amelyekben különböző homokkövek és dolomitos mészkövek ékelődtek egymás alá. Vastagsága délen 100 m-ről északon 600 m-re nő. A meglévő adatok alapján a rétegben található homok- és karbonátrétegek viszonylagosan sekélyek, és a benne található rétegvizek friss vízzel való igen lassú feltöltődése feltehetőleg a réteg felszínre bukkanásánál történik. Ebből a vízzáróból egy vízmintát sikerült vételezni.

A maeotiani-alsó-pontusi üledék alatt szarmata korú rétegek találhatók. A legpermeábilisebb a furen formáció, amely a szarmata víztartó (Sarmatian aquifer, SA) réteget alkotja. A rétegek felszínre bukkanása karsztos területen történik. A réteg hidraulikus gradiense szivattyúzási tesztek alapján 5-250 m/d közötti míg a transzmisszivitása 8- 490 m²/d közöttinek mondható. A krivodol és deleina formációhoz tartozó szarmata korú rétegek magas karbonáttartalmú agyagos összletként képezik a szarmata víztartó vízzáró rétegét (Cheshitev és Filipov, 1989) (1. táblázat). Összességében a szarmata víztartó egy fedett mészkő víztartó réteg késleltetett vízutánpótlással. Kutatásom során a szarmata víztartó réteg északi zónáját vizsgáltam a Lom-süllyedék déli szegletében, ahol a szarmata rétegek a mélybe süllyednek (1. ábra) (Filipov és mtsai., 1995; Haydutov és mtsai., 1995). A víztartóból két darab vízmintát sikerült venni.



1. ábra: Bulgáriai mintavételi kutak elhelyezkedése, geológiai keresztmetszettel

1. táblázat. Hidrogeológiai egységek földtani leírása

Formáció	Kor sorozat	Korszak emelet (Nemzetközi elnevezés)	Korszak emelet (Keleti-Paratethys elnevezés)	Kor (millió év)	Vastagság	Litológiai leírás	Hidrogeológiai egység	Vizsgált kút (db)
Brusartsi	pliocén - késő miocén	gelasi-piacenzai-zanclai-messinai	Késő Pontusi-Román	2-7	40-140 m	szürke homokos agyag, karbonátos vékonyréteges agyag, homokrétegekkel, Lom település környékén lignit- és kőszénrétegekkel	dáciai-román összlet víztartó (Dacian - Romanian complex, DRC)	4
Archar	késő miocén	messinai-késő tortonai	Késő Pontusi	6-8	20-120 m	Homok, agyag közbeékelődéssel	felső-pontusi víztartó (Upper-Pontian aquifer, UPA)	7
Smirnenski		messinai-tortonai	Maeotiani-Pontusi	6-10	500-550 m	homokkő-agyag váltakozása, észak felé a homokkő mennyisége csökken	maeotiani-alsó-pontusi vízzáró (Maeotian - Lower Pontian aquiclude, MPLA)	1
Florentin		tortonai	Kerzoni	10-11	70-80 m	változatos mésztartalmú agyag, ritka dolomitomészkkő- és mészkőrétegekkel		
Furen		serravallei	Késő Besszarábiai/Kora Kerzoni	11-12	15-550 m	mészkkő	szarmata víztartó (Sarmatian aquifer, SA)	2
Krivodol	középső miocén	serravallei	Volhyniai/Besszarábiai	12-13	20-200 m	szürkés-kékes mészköves agyag, agyagos mészkő-közbeékelődésekkel	szarmata vízzáró (Samatian aquitard)	0
Deleina		langhei	Konkai-Karagáni-Csokraki	13-16,5	50-200 m	magas karbonáttartalmú agyagos összlet		

3.1.2. Marokkó

A marokkói Tadla-medence (5000 km²) az ország középső részén terül el Marokkói-Mezeta részeként egy nagy kiterjedésű szinklinálisban. A medencét északon a Foszfát-fennsík, keleten és délen az Atlasz-hegység vonulatai és nyugaton a Rehamna-masszívum határolja. A medencét ötezer méter vastagságban paleozoikus-kainozoikus üledék tölti ki. Az itt lerakódott, többé-kevésbé szabályos transzgressziós-regressziós üledéksorban található az Oum Er-Rabia (OER) hidrogeológiai egység, amely egy többszintes víztartó rendszer, és ennek része az általam vizsgált felső kréta kori turoni víztartó réteg. A turoni réteget egy előzetes IAEA vizsgálat eredményei alapján választottuk ki, ahol többek között a Tadla-medence víztartó rétegeiből származó vizek radiokarbon-tartalmát is vizsgálták, és a publikált eredmények alapján feltételezhető volt az általunk keresett késő pleisztocén és holocén időszak idején beszivárgott víz jelenléte a víztartóban (IAEA, 2010).

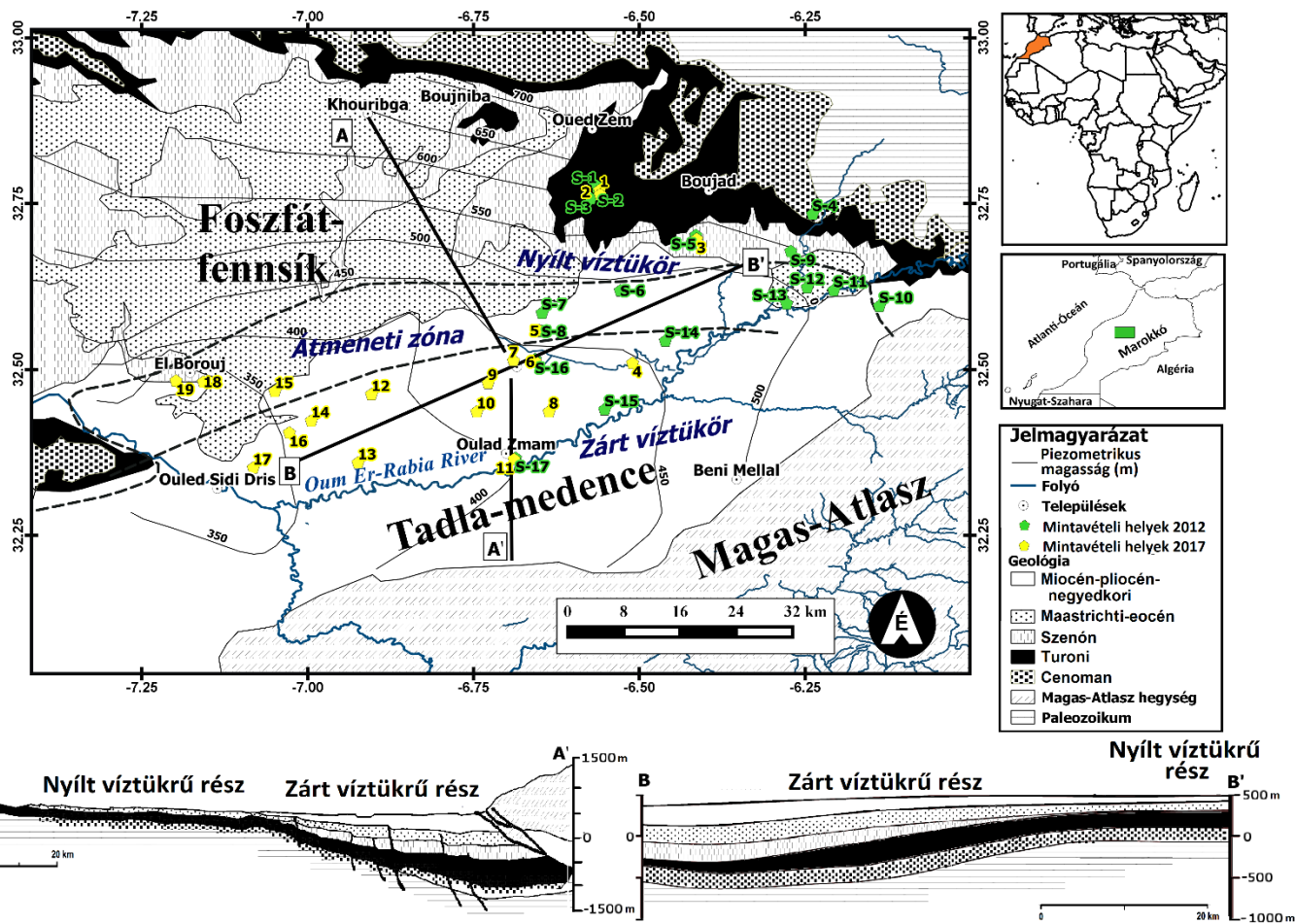
A többszintes víztartó rendszer az Oum Er-Rabia folyó alföldje alatt helyezkedik el. Négy fő víztartó réteg található benne egymás alatt, sorban a következők szerint: miocén-pliocén-negyedkori, maastrichti-eocén, szenón és a turoni víztartó réteg (Misdaq és Eiharti, 1997; Ettazarini, 2004, 2006). A neogén miocén-pliocén-negyedkori réteget váltakozóan homokkő, konglomerátum, mészmárga és agyag építi fel, vastagsága átlagosan 50-200 m között változik. Ez alatt fekvő felső kréta-eocén korú, 100 m vastag maastrichti-eocén réteg alapvetően egy mészkő összlet, foszfátban gazdag márgával és bitumenes márgával, ami a réteg impermeábilis részét alkotja. A felső kréta kori szenón víztartó réteg mészkőből és márgából áll, amelybe anhidritek ágyazódnak be, ennek vastagsága északon 40-60 m és délen 200 m. A felső kréta cenoman korú márvány vízzáró réteg felett elhelyezkedő szintén felső kréta korú turoni víztartó réteget északon karsztos mészkő és dolomit alkotja, míg délen inkább a dolomit van túlsúlyban, az Atlasz-hegységhez közeledve helyenként megjelenő anhidrittel és márvánnyal. Kiterjedése kelet-északkelet és nyugat-délnyugat irányban a Beni-Mellal felőli Magas-Atlasztól a Foszfát-fennsíkig húzódik, vastagsága 50 m-től (északon) 150-200 m-ig (délen) terjed (Hsissou és mtsai., 1996; Ettazarini, 2004; Bouchaou és mtsai., 2009).

Beszivárgási területnek tekinthető a réteg felszínre bukkanásának környéke, amit nagymértékű karbonát akkumulációs agyagbemosódásos (luvisol), vöröses árnyalatú talajtakaró borít (Jones et al., 2013). Itt a beszivárgás a réteg felszínre bukkanásánál történhet közvetlenül, illetve a nyílt víztükörrel rendelkező területeken közvetett módon (2. ábra). A turoni víztartó réteg az egyik legfontosabb vízforrás a medencében és ezáltal a vízellátás szempontjából igen nagy hidrogeológiai jelentőségű egység az országban. A turoni víztartó piezometrikus magassága 650 m-ről 350 m magasságra csökken a vizsgált területen (2. ábra) (Kabbaj és mtsai., 1979; Ettazarini, 2004; Ettazarini, 2006; Tammal és mtsai., 2014). A turoni réteget nyomásszintje alapján déli, dél-délnyugati, nyugati és északnyugati irányú felszín alatti víz áramlás jellemzi. A turoni réteg szivárgási tényezője $4,7 \cdot 10^{-4}$ m/s és $9,4 \cdot 10^{-4}$ közötti, a transzmisszivitása $0,1 \cdot 10^{-3}$ m²/s és 6,4 m²/s között változik (Ettazarini, 2004, 2006). A legtöbb általam vizsgált kút vizét a réteg zárt víztükörrel rendelkező részéről mintavételeztük; kivételt képez az a három kút (1., 2., és 3.

számú), amelyet a réteg felszínre bukkanásának környékéről, nyílt víztükrű területről mintáztunk (2. ábra).

A Tadla-medence éghajlata, a Köppen-Geiger klímaosztályozás alapján forró nyarú mediterrán (Csa). Az évi csapadékösszeg 550 mm, melynek döntő többsége október és április között esik, átlagosan havi 60-85 mm csapadékmennyiséggel. A legszárazabbak a nyári hónapok, a júliust átlagosan 2 mm eső jellemzi. Az évi középhőmérséklet 19 °C. Az év legmelegebb hónapja szintén a július, melyet 29,5 °C átlaghőmérséklet jellemez. A legalacsonyabb átlaghőmérséklettel rendelkező hónap a január, 10,5 °C-kal (Climate-data.org, 1982-2012).

Egy előzetes tanulmányunkban a turoni víztartó réteget, mint potenciális paleoklimatikus archívumot vizsgáltuk ezen a területen, egy 2012-es mintázás kapcsán (2. ábra, zöld ötszög) (Saadi és mtsai., 2017). A radiokarbon és stabilizotóp-eredmények azt mutatják, hogy a réteg felszínre bukkanásától déli, illetve délkeleti irányban áramló rétegvíz alkalmas lehet felszín alatti vízen alapuló paleohőmérsékleti rekonstrukcióra, amennyiben a mintázandó terület dél-délkeleti irányba kibővíthető. A réteg felszínre bukkanásától távolodva az oxigén és hidrogén stabilizotóp-arány, illetve a trícium és radiokarbon koncentráció csökken, így attól távolodva folyamatosan növekszik az átlagos tartózkodási idő, ami bizonyosságot adhat paleovizek jelenlétére a területen. Az előzetes tanulmány alapján kiválasztott területen mintáztunk 2017 áprilisában a Tadla-medencében a turoni víztartó rétegből (2. ábra, sárga ötszög), ezeknek a mintáknak a tanulmányozását szeretném részletesen bemutatni a dolgozatomban.



2. ábra: Marokkói mintavételi kutak elhelyezkedése, geológiai keresztelvényvel (a jelen tanulmányban a 2017-ben mintázott kutak eredményeit vizsgálom)

3.2. Mintavétel

A helyes mintavétel alapvető fontosságú a különböző vizsgálatok és eredményeik kimenetele szempontjából. Minden esetben hozzáértő személy szükséges az eltérő mérési típusra vett vízminták szabályos mintavételéhez és a minták megfelelő helyszíni kezeléséhez. Nagyon fontos a mintavételi hely kiválasztása; amennyiben egy feltételezett áramlási pályát szeretnénk végigmintázni, lényeges a kellően sűrű kútlefedettség, az optimális szűrőmélység és a megfelelően működő kút. A szakszerű mintavétel mellett az eredmények kiértékelése szempontjából kifejezetten hasznos a személyes terepi mintázás és a precíz dokumentáció, mind képi, mind írásos formában. A dolgozatomban megnevezett mintaszámok egyben a kutak számozását is jelentik.

3.2.1. Bulgária

A bulgáriai terület rétegvíz mintázása 2016 októberében volt, a Bolgár Tudományos Akadémia Hidrogeológiai Osztály munkatársainak segítségével, a mintázáson személyesen is részt vehettem. A Lom-süllyedék területén található különböző víztartó rétegekből vettünk vízmintákat annak érdekében, hogy átfogó izotóphidrogeológiai képet kapjunk a felszín alatti vízáramlási rendszerekről, illetve meg akartuk tudni, hogy alkalmas lehet-e a terület paleohidrologiai-paleoklimatológiai kutatásokra. Négy mintát a dáciai-román összletből, hét mintát a felső-pontusi víztartó rétegből, két mintát a szarmata víztartó rétegből, illetve egy vízmintát a maeotiani-alsó-pontusi vízzáró rétegből vettünk (1. ábra, 3. ábra, 2. táblázat). A mintázás során három típusú kutat lehet elkülöníteni: ártézi kutakat, vízmegfigyelő kutakat és vízellátó kutakat. Az ártézi kutak vize folyamatosan áramlik a felszínre, és a vízellátó kutak is állandó használatban vannak ezért azokból előzetes szivattyúzás nélkül lehetett mintát venni. A megfigyelő kutak azonban nincsenek folyamatos használatban, ezért háromszoros kúttérfogat kiszivattyúzására volt szükség a mintázás előtt annak érdekében, hogy az áramlási pályáról tudjunk mintavételezni.

2. táblázat. A bolgár mintázás és a mintavételi kutak leírása

Kút szám	Kút név	Mintázás dátuma	Mélység (m)	Szűrőzés (mBf)	Réteg	Kút típus	Működés, vízellátás
1	S. Mahala	2016. 10. 12.	64	-1	DRC	ártézi	folyamatosan működő
2	Fishfarm	2016. 10. 11.	60	-18	DRC	vízellátó	folyamatosan működő szivattyúzott
3	Komoshtitsa pumped	2016. 10. 13.	120	-11	DRC	megfigyelő	saját szivattyúzás (háromszoros kúttérfogat)
4	Valchedram	2016. 10. 13.	80	12	DRC	vízellátó	előszivattyúzás szükséges (háromszoros kúttérfogat)
5	Vasilovtsi	2016. 10. 14.	75	24	UPA	vízellátó	folyamatosan működő szivattyúzott
6	Agroinvest	2016. 10. 11.	106	-36	UPA	megfigyelő	előszivattyúzás szükséges (háromszoros kúttérfogat)
7	RUA	2016. 10. 14.	114	-62	UPA	vízellátó	előszivattyúzás szükséges (háromszoros kúttérfogat)
8	Hospital	2016. 10. 11.	180	-116	UPA	vízellátó	folyamatosan működő szivattyúzott
9	Komoshtitsa deep	2016. 10. 13.	220	-112	UPA	ártézi	folyamatosan működő
10	Dolno Linevo	2016. 10. 13.	200	-129	UPA	vízellátó	folyamatosan működő szivattyúzott
11	Dolni Tsibar	2016. 10. 12.	150	-118	UPA	ártézi	folyamatosan működő
12	Bukovets	2016. 10. 10.	40	128	SA	ártézi	folyamatosan működő
13	Smirnenski	2016. 10. 10.	120	20	SA	vízellátó	folyamatosan működő szivattyúzott
14	Cherni Vrah	2016. 10. 12.	819	-731	MLPA	ártézi	folyamatosan működő



3. ábra: Fényképek a mintavételi helyekről Bulgáriában, a képszámok megegyeznek a mintavételi helyek számozásával

3.2.2. Marokkó

A marokkói Tadla-medence turoni víztartó rétegéből a CNESTEN munkatársaival közösen 19 darab kútból sikerült felszín alatti vízmintát vételezni 2017 áprilisban (2. ábra, 4. ábra, 3. táblázat), a mintázáson személyesen is részt vehettem. A mintákat ártézi kutakból, illetve szivattyúzott kutakból vettük, amelyek egész évben folyamatos használatban vannak, így nem volt szükség a kutak előszivattyúzására. A mintavételi helyek kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy a minták reprezentálják a rétegvíz feltételezett áramlási pályáját, a beszivárgási területtől távolodva egészen a lehetőségekhez mérten a legnagyobb tartózkodási idővel rendelkező részek felé (Radouan és mtsai., 2017).

3. táblázat. A marokkói mintázás és a mintavételi kutak leírása

Kút száma	Kút neve	Mintázás dátuma	Mélység (m)	Szűrőzés tengerszint feletti magassága (m)	Kút típus
1	Kaicher	2017.04.13.	30	621	Megfigyelő
2	Oued Zem	2017.04.13.	27	607	Megfigyelő
3	Abo Jaad	2017.04.13.	85	599	Megfigyelő
4	Khalfia (S-14)	2017.04.11.	330	134	Megfigyelő
5	Oléa Capital	2017.04.13.	250	227	Vízellátó
6	S-15	2017.04.11.	604	-152	Megfigyelő
7	Fkih ben Salah	2017.04.11.	340	105	Vízellátó
8	Ouled Rgiaa (Artisian)	2017.04.11.	650	-216	Ártézi
9	Krifate	2017.04.11.	100	330	Megfigyelő
10	Boukhabza	2017.04.11.	260	169	Megfigyelő
11	Ouled Zemam (S-17)	2017.04.11.	480	-64	Ártézi
12	Beni Chagdal	2017.04.11.	120	290	Vízellátó
13	Ouled Zidouh	2017.04.13.	280	103	Megfigyelő
14	Khlot	2017.04.12.	500	-97	Megfigyelő
15	Alaoua	2017.04.12.	400	17	Megfigyelő
16	Mjarma	2017.04.12.	450	-55	Vízellátó
17	Tarmast	2017.04.12.	550	-150	Vízellátó
18	Agro Health	2017.04.12.	165	234	Vízellátó
19	Bourouj	2017.04.12.	200	177	Megfigyelő



4. ábra: Fényképek a mintavételi helyekről Marokkóban, a képszámok megegyeznek a mintavételi helyek számozásával

3.3. Vizsgálatok

A rétegvizek mintázást követő analitikai vizsgálata igen összetett. A fő cél, hogy olyan átfogó izotóphidrológiai képet kapjunk a területről, amellyel rekonstruálni lehet az egykor uralkodó paleoklíma-jellemzőket. Az egyes vizsgálati típusok különböző célt szolgálnak: a vízkémiai vizsgálatok a víz-kőzet kölcsönhatások megismerésére, az áramlási pályák azonosítására; a víz stabilizotóp és nemesgáz eredményei a paleohőmérsékleti jellemzők elemzésére; míg az olyan környezeti radioaktív izotópok, mint a trícium és a radiokarbon a vizek tartózkodási idejének meghatározására alkalmasak.

3.3.1. Vízkémiai paraméterek

A *bulgáriai és marokkói* vízminták pH-ját, elektromos vezetőképességét és a víz savanyítással szembeni pufferkapacitását terepen mértük meg. A különböző ionvizsgálatokra vett vízmintákat az ISO 5667-3¹ szabványnak megfelelő előírás szerint mintavételeztük és tartósítottuk. A vízmintákat borostyánszínű üvegalackba vettük és a tartósításukat tömény savakkal hajtottuk végre, ezért a NH_4^+ , NO_3^- és NO_2^- vizsgálatra vett vízmintákhoz azonnal 1 cm^3/l H_2SO_4 -t és 2-4 cm^3/l CHCl_3 -t, a PO_4^{3-} , SO_4^{2-} vizsgálatokra mintavételezett vizekhez pedig 2-4 cm^3/l CHCl_3 -t adtunk. A vizsgálatra váró mintákat a terepen hűtőtáskában, majd a laboratóriumban hűtőben tároltuk.

A p-lúgosságot fenolftalein indikátor, az m-lúgosságot metilnarancs indikátor segítségével titrálással a terepen határoztuk meg az MSZ 448/11–86² szabványnak megfelelően. Ezek ismeretében a víz hidrogén-karbonátion-, karbonátion- és hidroxidion-tartalma kiszámítható, feltételezve, hogy a vízben más, lúgosságot okozó ion nincs.

A *bulgáriai* vízminták esetében a főbb ionok, úgymint HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , és NH_4^+ kvantitatív meghatározását a debreceni IKER laboratóriumban végezték el. Az ionokat ionkromatográfiás eljárással, atomspektroszkópiás módszerrel, a nyomelemeket MP-AES- (mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométer) készülékkel határozták meg a laboratórium munkatársai.

A *marokkói* vízminták főbb ionjait (HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ és Mg^{2+}) a CNESTEN laboratóriumban határozták meg ionkromatográfiás, atomspektroszkópiás és titrálós módszerrel.

3.3.2. Trícium mérések

A trícium mérésre szánt vízmintákat 1,5 literes műanyag fehér palackba színig töltve vettük.

A *bulgáriai* vízminták tríciumkoncentrációját az IKER laboratóriumban ^3He módszerrel határozták meg a laboratórium munkatársai. A módszer során a minták víz feletti terét folyamatosan szivattyúzzák és rázzák több órán át, majd vákuumra zárt fém lombikokban tárolják több hónapig. Ezt követően a trícium bomlásából származó ^3He leányterméket mérik meg nemesgáz mérő tömegspektrométerrel (Palcsu és mtsai., 2010). A minta előkészítését és a méréseket a laboratórium munkatársai végezték Fisons Instruments gyártmányú VG5400 típusú műszerrel. A trícium mérés detektálási határa jobb, mint 0,012 TU (tritium units), illetve 1 és 20 TU között a relatív pontosság 2,4%.

A *marokkói* vízminták tríciumkoncentrációját a marokkói CNESTEN laboratóriumban határozták meg, trícium dúsítással LSC (liquid scintillation counting / folyadék szcintillációs számlálás) módszerrel. Az LSC technikával mért mintákat összekeverik egy olyan koktéllal, amiben a bétarészecske fényfelvillanásokat vált ki. A felvillanás erősségét és számát fotoelektron-sokszorozóval mérik, így ezáltal meghatározható az a béta spektrum, ami a tríciumkoncentrációra jellemző. A vízminták tríciumtartalmát az említett marokkói laboratóriumban egy Perkin Elmer gyártmányú Quatulus 1220 típusú műszerrel mérték meg (Marah, 2007). Az eredmény TU-ban (tritium unit) van kifejezve. A módszer hibája, valamint a kimutatási határa 0,5 TU.

3.3.3. Radiokarbon mérések

A *bulgáriai* és a *marokkói* vízminták oldott szerveszén radiokarbon (^{14}C) tartalmát szintén az IKER laboratórium munkatársai határozták meg MICADAS gyártmányú gyorsító tömegspektrométer (accelerator mass spectrometer, AMS) segítségével (Synal és mtsai., 2004). A mintázás után a minta feltárásiig a 0,5 literes borostyánszínű üvegpalackba vett vízmintákat tartósítás nélkül, sötét, hűvös helyen tároltam. A mintafeltárás során először 20 ml vízmintát, majd 3 ml 85%-os foszforsavat fecskendeznek egy vákuumzárás reakciócellába egy szeptomon keresztül. Ezt követően a vízminta-foszforsav keveréket egy órán át $75\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelik. A felszabaduló CO_2 gázt egy külön rendszeren kriogenikus úton megtisztítják, ami azt jelenti, hogy a CO_2 gázt elkülönítik az egyéb felszabaduló gázoktól (Molnár és mtsai., 2013a). A minta előkészítésének utolsó fázisa az AMS mérés előtt a feltárt és megtisztított CO_2 gáz grafitizálása (Rinyu és mtsai., 2013). Az így kapott grafitmintákat méri meg az AMS.

Az AMS módszer mérési elve lényegében az, hogy a vízminta karbonattartalmából előállított grafit céltárgy (minta) termikus ionizációjával létrehozott (első esetben negatív) ionizált részecskék (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C és $^{12}\text{CH}_2$, ^{13}CH) elektromágneses térrel való kölcsönhatásuk során tömeg/töltés szerint szétválnak. Azért szükséges negatív (céziumporlasztós) ionforrás, mert ezzel eliminálható a ^{14}N zavarás (mivel a ^{14}N -nek nincs stabil negatív ionja). Ezen túl töltéscserére is szükség van, tehát a negatív ionokból/molekula ionokból pozitív ionok keletkeznek a fosztótérben, ahol az AMS esetében a fosztógáz nitrogén, illetve itt történik a molekula ionok széttördelése is. Ekkor a nagyenergiás ágban a már pozitív töltésű ionok a tömegüknek megfelelő Faraday-kalitrába csapódnak be és a gázionizációs detektorral számlált ^{14}C ionok eredménye adja

meg a minta radiokarbon aktivitását, más néven ^{14}C tartalmát (Synal és mtsai., 2004). Az eredmények kifejezésére a modern szén százalékot alkalmazom (pMC, percent Modern Carbon), melyet a következőképpen lehet kiszámítani:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} * 100 \% \quad (1),$$

ahol az A_{SN} a minta radiokarbon aktivitása, amely már normalizálva van $\delta^{13}\text{C}$ frakcionációra, az A_{ON} pedig az alkalmazott NIST-SRM-4990c kóddal rendelkező nemzetközi oxálsav referenciaanyag aktivitása (Stenström és mtsai., 2011). Figyelembe véve, hogy a radioaktív bomlás a referenciát és a mintát is ugyanúgy érinti, az értéket időben állandónak kell tekinteni és az eredményeket 1950-re vonatkoztatva szükséges megadni. Az átfogó mérési bizonytalanság 0,3 pMC, amely magába foglalja a normalizálást, a háttér levonását, a stabilizotóp-frakcionációs korrekciót és a számlálási statisztikát (Molnár és mtsai., 2013b).

3.3.4. Nemesgáz mérések

A *bulgáriai* és a *marokkói* nemesgáz mérésre szánt vízmintákat a terepen rozsdamentes acél szorítópofákkal rézcsövekbe zárva mintavételeztük, ügyelve arra, hogy a kútból a felszínre kerülő víz ne érintkezzen levegővel, megelőzve ezzel a minta kigázosodását.

Az IKER laboratóriumban a vízmintákat egy gázfeltároló rendszeren tártják fel, ahol minden gáz két kifagyasztó csapdába csapdázódik. Az olyan nehezebb gázok, mint az argon, kripton és xenon, valamint az olyan kémiaiaktív gázok, mint például a nitrogén, széndioxid és oxigén, rozsdamentes acél csapdában csapdázódnak 25 K-en, míg a hélium és neon aktív szén csapdán „fagynak ki” 10 K-en. A gázok csapdázódását követően a csapdák fokozatos felmelegítésével engedik be a gázokat a tömegspektrométerbe. Az aktív szén csapdát elsőként 42 K-re majd 90 K-re melegítik fel, így a hélium és a neon frakció külön távozik a csapdából és bejut a tömegspektrométerbe, majd 150 K-en a nehezebb gázok távozása után egy kis részüket megtisztítják egy gettercsapdával. Ezt követően a tiszta argon, kripton és xenon frakció így már beengedhető a tömegspektrométerbe. A Fisons Instruments gyártmányú VG5400 típusú nemesgázmérő tömegspektrométer a gázok kezelése után egy rendszeren a nehéz nemesgázokat (Ne, Ar, Kr, Xe) és a $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparányt is megméri. A *marokkói vízminták* esetében viszont a héliumot és a $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparányt külön egy Thermo Scientific gyártmányú Helix SFT típusú nemesgázmérő tömegspektrométerrel határozták meg. A teljes méréssorozatot ismert összetételű levegőhöz kalibrálják, ahol 1,0% a pontossága a héliumnak és az argonnak, valamint 1,5% a pontossága a neonnak, kriptonnak és a xenonnak (Papp és mtsai., 2012). Ilyen mérési és kalibrációs pontosság mellett a számolt nemesgáz-hőmérsékletek hibája alacsonyabb, mint 0,5 °C.

3.3.5. Stabilizotóp-arány mérések

A felszín alatti vízminták izotóphidrológiai vizsgálatához a víz hidrogén és oxigén, illetve a vízben oldott szerves szén (dissolved inorganic carbon, DIC) stabilizotóp-arányát vizsgáltam.

A *bulgáriai* és a *marokkói* minták vízben oldott szerves szén $\delta^{13}\text{C}$ vizsgálatára a vízmintákat 0,5 l-es borostyán színű üvegbe vettük, teletöltve, a levegő kizárásával. A mintavételi helyszínen végeztük el a karbonát kicsapását. A kicsapás előtt NaOH segítségével szükséges a lúgos pH-t beállítani ($\text{pH} > 12$) úgy, hogy a vízhez 0,5 ml tömény NaOH oldatot kell adni (38,6 g NaOH, 50 ml-re kiegészítve ioncserélt vízzel). Magát a karbonát kicsapását 200 g BaCl_2 -ot tartalmazó oldat segítségével kell végrehajtani (200 g BaCl_2 , 800 ml-re kiegészítve ioncserélt vízzel), továbbá 7 ml BaCl_2 oldatot szükséges főlösléghen a mintához adni. A képződött BaCO_3 csapadékot a laboratóriumban az ülepedést követően többször dekantálni kell, majd pH-semlegesre kell mosni és a keletkezett vizes csapadékot szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig kell szárítani. A kapott csapadékot tárja fel savas feltárással a GASBENCH II karbonátfeltáró rendszer.

A $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^2\text{H}$ vizsgálatra szánt vízmintákat 50 ml-es centrifugacsövekbe vettük, ügyelve arra, hogy a cső teljesen tele legyen, hogy megelőzzük a bepárlódást, a fedelét pedig szorosan lezártuk.

A *bulgáriai* vízminták hidrogén és oxigén stabilizotóp-arányát és a és a vízben oldott szerves szén stabilizotóp-arányát, illetve a marokkói vízminták oldott szerves szénének stabilizotóp-arányát egy Thermo Finnigan gyártmányú Delta^{PLUS} XP típusú izotóparány-mérő tömegspektrométerrel saját magam mértem meg az IKER laboratóriumban. Az ilyen típusú méréseknél a minta feltárását egy hasonló gyártmányú GASBENCH II típusú mintafeltáró rendszer végzi, ahol a feltárt gáz (CO_2 vagy H_2) közvetlenül héliumáram segítségével a tömegspektrométerbe jut (Vodila és mtsai., 2011).

A $\delta^2\text{H}$ méréshez szükséges minta feltárása során a szeptumos ampullába bemért (0,2 ml, 32 °C-on tartott) vízminta hidrogénje, egy katalizátorként használt platinaszál jelenlétében, a minta feletti légtérhez hozzáadott hidrogén-hélium keverék (2% H_2 tartalom) hidrogéntartalmával egy óra alatt izotópos egyensúlyi állapotba kerül. A víz hidrogénjével izotópos egyensúlyba került H_2 gáz hélium vivőgáz segítségével egyenesen a tömegspektrométerbe jut.

A víz $\delta^{18}\text{O}$ értékének meghatározásánál a feltáró rendszerben a szeptumos mintaampullába bepipettázott 0,2 ml vízminta légtérébe szén-dioxid-hélium gázkeverék (0,3-1% CO_2 tartalom) jut, melynek szén-dioxidja izotópos egyensúlyba kerül a víz oxigénjével, ami hélium vivőgáz segítségével a tömegspektrométerbe kerül. Az izotóp kicserélődési egyensúlyi reakció 32 °C-on megy végbe 18 órán keresztül.

A vízben oldott szerves szén $\delta^{13}\text{C}$ vizsgálata esetében a vízmintából kicsapott BaCO_3 csapadék savas feltárása szintén a GASBENCH II feltáró rendszerben megy végbe, ahol az

1 mg szeptumos mintaampullába bemért mintát egy 72 °C-os mintatartó részébe helyezük, ahol egy duplafalú tűn keresztül a rendszer héliummal tölti meg a minta feletti gázteret, miközben a héliumáram kisöpri a gázterbe előzőleg bezárt szobalevegőt. A kisöprés után minden egyes mintára 0,1 ml 100%-os H₃PO₄-at csepegtet, CO₂ gázt szabadítva így fel. A feltárást követően egy órát kell várni, mielőtt beengedjük a feltárt CO₂ mintát mérésre a tömegspektrométerbe.

A feltárt gázok egyenesen a tömegspektrométerbe jutnak, mely a töltött anyagi részecskék tömegének meghatározására alkalmazható. A beengedett gáz elsőként a tömegspektrométer ionforrásába jut, ahol ionizálódik és az adott ionok elektromágneses térrel való kölcsönhatásra tömeg/töltés hányadosuk alapján szétválnak, majd tömegüknek megfelelő Faraday-kalitikákba csapódnak be. A becsapódások alapján vehető fel a tömegspektrum, ami azt a relatív intenzitást ábrázolja, amely a tömeg/töltés hányadosa függvényében a minta izotóparányának megfelel. Fizikai értelemben a tömegspektrométer ionáramot mér, H₂ gáz esetében egyidejűleg 2 detektorban az m/z 2, 3 -as tömegszámoknál és CO₂ gáz esetében egyidejűleg 3 detektorban az m/z 44, 45, 46 -os tömegszámoknál. A vízminták hidrogén és oxigén stabilizotóp-arányát, valamint a vízben oldott szerves szén stabilizotóp-arányát az IKER laboratóriumban mértem meg. Az izotóptelődést, más néven izotóparányt delta (δ) értékben, ezrelékben (‰) adtam meg a következő nevezetes standardokra vonatkoztatva: a $\delta^2\text{H}$ és $\delta^{18}\text{O}$ értékeket a VSMOW-hoz (Vienna Standard Mean Ocean Water) míg a $\delta^{13}\text{C}$ eredményeket a VPDB-hez (Vienna Pee Dee Belemnite) viszonyítva, a következő képletet alkalmazva:

$$\delta = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (2),$$

ahol az R a mintában, illetve a nemzetközi standardban lévő ²H/¹H, ¹⁸O/¹⁶O vagy ¹³C/¹²C arányt jelenti. A mérési pontosság jobb, mint $\pm 0.15\%$ $\delta^{18}\text{O}$ -ra, $\pm 2\%$ $\delta^2\text{H}$ -ra, és $\pm 0.1\%$ $\delta^{13}\text{C}$ -re.

A *marokkói vízminták* hidrogén és oxigén stabilizotóp-arányát a marokkói CNESTEN laboratórium munkatársai mérték meg egy Picarro (L2130-i) típusú lézerspektrométer segítségével (Wassenaar és mtsai., 2014). A lézerspektrométeres mérés azon alapul, hogy a gázzészecskék meghatározott hullámhosszú fényel gerjeszthetők. Ebben az esetben a vízgőz egy kamrába kerül, ebbe világít be egy hangolható lézer és a fény az ott lévő tükrök között olyan sokszor verődik vissza, hogy ebben a néhány centiméteres kamrában több kilométeres utat tesz meg, és a lézerefény lecsengési idejéből lehet izotóparányt számolni. Az eredmények szintén delta értékben vannak kifejezve egy nevezetes standardra vonatkoztatva, ahol a $\delta^2\text{H}$ és $\delta^{18}\text{O}$ a V-SMOW-hoz viszonyítva szintén ezrelékben értendők. A mérési pontosság jobb, mint $\pm 0.1\%$ $\delta^{18}\text{O}$ -ra, $\pm 1\%$ $\delta^2\text{H}$ -ra.

4. A kiértékelések módszertana, értelmezésük

A kutatásom során felszín alatti vizeket vizsgálok annak érdekében, hogy az egykori, a víz beszivárgásakor uralkodó környezetet, elsősorban a hőmérsékletet rekonstruálni tudjam. Ebben a fejezetben leírom, a különböző vizsgálatok miként járulnak hozzá a felszín alatti vizek izotóphidrológiájának megismeréséhez és a múltbéli klíma rekonstrukciójához, úgymint a víz tartózkodási idejének becsléséhez és az egykori hőmérsékleti viszonyok számolásához.

4.1. Vízkémia

A felszín alatti vizeken alapuló paleoklíma-rekonstrukciós vizsgálatok részeként elengedhetetlen a vízkémiai paraméterek ismerete, mert ezek segítségével tanulmányozni lehet a víztartó réteg és az áramlási pálya mentén végbemenő folyamatokat, a különböző víz-kőzet kölcsönhatásokat, amelyek a felszín alatti víz áramlása során mehetnek végbe. A felszín alatti vizek szervesanyag-tartalma többségében oldott állapotban, ionos formában van jelen és mint ionos rendszerben a kationok és anionok kémiai egyenértékű koncentrációban található meg. Ezek a tulajdonságok elengedhetetlenek a víz tartózkodási idejének radiokarbon modellezésénél, illetve segítenek megérteni és szemléltetni azt, hogy a minták ugyanabból a víztartó rétegből származnak, eszerint hasonló a felszín alatti vizek dinamikája, következésképp hasonló áramlási pályáról származhatnak.

Dolgozatomban a következő ionokat vizsgáltam: HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , és NH_4^+ , mert ezek segítségével kiválóan lehet azonosítani a különböző felszín alatti vizek jellegét, áramlási pályáikat, valamint az alapvető víz-kőzet kölcsönhatásokat. Az ionkoncentrációkat mg/l-ben adtam meg.

Az összes oldottanyag-tartalom (Total Dissolved Solids, TDS) egyfajta fajlagos elektromos vezetőképességként értelmezhető. Más szóval a vezetőképesség az oldott ionok koncentrációjától, töltésétől és mozgékonyaságától függ, és ez arányos a fajlagos vezetőképességgel, mivel az összes ion jelenlétét méri. Más oldalról megközelítve ez a mennyiség az ellenállás reciproka. Az elektromos vezetőképészen egymástól 1 cm távolságban lévő, egyenként 1 cm² felületű elektród között elhelyezkedő oldat vezetését lehet érteni, ha az áram iránya merőleges az elektródok felületére. A fajlagos elektromos vezetőképesség egysége az 1 cm-re vonatkoztatott vezetőképesség. Mértékegysége a $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C-ra vonatkoztatva). A fajlagos elektromos vezetőképesség, általános jellemzője lehet a felszín alatti vizeknek, abból a szempontból, hogy minél nagyobb az áramlási pályán megtett út, vagy minél több időt tölt a felszín alatti víz az adott rétegben annál nagyobb az oldott anyag tartalma.

A fajlagos elektromos vezetőképesség mellett a vízhőmérsékletet és a pH-t is a terepen mértük meg. A pH definíció szerint egy olyan dimenzió nélküli kémiai mennyiség, amely jellemzi a víz kémhatását, pontosabban leírva a pH egyenlő az oxóniumion koncentrációjának tízes alapú negatív logaritmusával. A pH és a vízhőmérséklet ismerete értékes információt adhat a rétegvíz állapotáról, például a terepi vízhőmérsékletnél már tudható, hogy a később számolt beszivárgási hőmérséklet ennél csak hidegebb lehet. A pH esetében a természetes vizekben a hidrogénionok koncentrációja a szabad szén-dioxid függvénye, ezenfelül a huminsavak, a karbonát és hidroxidion mennyisége is befolyásolja, ezért a pH ismerete a víztartózkodási idők radiokarbon alapú modellezésénél fontos tényező.

A felszín alatti víz az áramlása során a vele érintkezésben lévő kőzetet oldja vagy ásványok csapódnak ki a vízből azért, hogy ezekről a folyamatokról bővebb információt kapjak a telítettségi indexeket (Saturation Index, *SI*) számoltam ki PHREEQC geokémiai modellező program (Parkhurst és Appelo, 1999) segítségével. A kalcit, dolomit, gipsz és anhidrit, valamint halit telítettségi indexeit határoztam meg. Első lépésként az ionaktivitások szorzatát (IAP=Ion Activity Product) szükséges meghatározni, ez a mért koncentrációkból számolt aktivitások megfelelő hatványon vett szorzata, amit az adott ásvány oldhatósági szorzatával ($K_{\text{ásvány}}$) kell összevetni, azaz a kettő hányadosának logaritmusával megkapjuk a telítettségi indexet. Abban az esetben, ha a kapott érték kisebb, mint nulla ez azt jelenti, hogy az oldat alul-telített az adott ásványra nézve, ha nagyobb, mint nulla akkor túltelített és nulla esetében egyensúlyi állapotban van.

4.2. A vízminták tartózkodási idejének meghatározása

4.2.1. Trícium, mint nyomjelző

A trícium (^3H) a hidrogén radioaktív izotópja, amelynek a felezési ideje 12,32 év (Lucas and Unterweger, 2000), és β^- bomlással a hélium 3-as tömegszámú izotópjává bomlik. Geokémiai izotópos nyomjelzőként is használják, mert a rövid felezési időnek köszönhetően kiválóan alkalmas recens beszivárgású vizek azonosítására. A radioaktív izotópokkal történő kormeghatározás alapja maga a radioaktív bomlás jelensége, amely egy bármilyen külső befolyástól mentes spontán fizikai folyamat, és a következő összefüggésként írható le:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (3),$$

ahol az N a t időpontban meglévő magok száma és a λ a bomlási állandó. A természetes eredetű trícium a felső légkörben kozmikus sugárzás hatására keletkezik, miközben a felszabaduló szekunder neutronok a légkört bombázva a levegő nitrogénjével reakcióba

lépnek (1, $^{14}\text{N}+^1\text{n}\rightarrow^{12}\text{C}+^3\text{H}$; 2, $^{14}\text{N}+^1\text{n}\rightarrow^3\text{He}+^3\text{H}$) (Deák és Horváthné Deák, 2009). Léggöri mennyisége a termonukleáris magfúzió alapuló hidrogénbombák kísérleti robbantásai (1952-1963) során megnőtt, ezt nevezzük bomba-csúcsnak. Az egyes kutatások ma is nyomjelzési csúcsként alkalmazzák, habár a légkörből kiürülve mára már ez újra a természetes szintre csökkent (19. ábra, IAEA/WMO (2009)). A keletkezett trícium vízzé oxidálódott (H^3HO) molekulaként kerül be a hidrogénciklusba. A lehulló csapadék egy része beszivárog a talajvízbe és felszín alatti vízként folytatja útját, a többi beesik a patakokba, folyókba, majd később mindez eljut a tengerekbe, óceánokba. A felszín alatti vizekbe beszivárgott csapadék tríciumtartalma exponenciálisan csökken, így a már említett rövid felezési idejének köszönhetően alkalmas modern vizek beszivárgásának azonosítására, vízkor-meghatározására (<70 év) és különböző vízkeveredési viszonyok becslésére. Jelenléte a víztartó rétegekben fontos lehet, hiszen jelzi a frissvíz-utánpótlást, ami szerint az adott víztartó rétegnek aktív kapcsolata van a vízciklussal. Napjainkban a csapadék tríciumtartalma átlagosan 3-20 TU között van. Mennyiségi eloszlása függ az éghajlati viszonyoktól és attól, hogy a Föld mely pontján vagyunk éppen, ugyanis az Egyenlítő felé haladva csökken, míg a sarkok felé haladva nő a csapadék tríciumtartalma (IAEA/WMO (2009)). A csapadék éves átlagos tríciumtartalma a mintavételi helyekhez legközelebb eső mérési helyeken: Debrecenben 11,2 TU (Palcsu és mtsai., 2018) és 11,66 TU Râmnicu Vâlcea városában, Romániában (Varlam és mtsai., 2013), míg Marokkóban, Fes Saisban, illetve az Oum Er-Rabia folyóban is ez az érték 4 TU (IAEA and WMO, 2014; Bouhlassa, 2010).

4.2.2. $^3\text{H}/^3\text{He}$ korolás

Az olyan recens vízmintáknak, amelyeknek igen magas a tríciumtartalma, érdemes kiszámolni a $^3\text{H}/^3\text{He}$ korát. Habár a felszín alatti vízben oldott ^3He többféle forrásból származhat, ezzel a módszerrel egy igen pontos tartózkodási időt lehet megadni. A módszert eredetileg Tolstikhin és Kamenskiy dolgozta ki 1969-ben és azóta számos hidrogeológiai alkalmazását publikálták (Torgersen, 1979; Poreda és mtsai., 1988; Solomon és Sudicky, 1991; Stute és mtsai., 1997; Matsumoto, 2017). A trícium eredetű hélium-3-at ($^3\text{He}_{\text{trit}}$) úgy lehet kiszámolni, hogy az összes mért héliumtartalomból ($^3\text{He}_{\text{tot}}$) ki kell vonni az atmoszférából származó oldódási egyensúlyi héliumtartalmat ($^3\text{He}_{\text{eq}}$), a többletlegéből származó héliumtartalmat ($^3\text{He}_{\text{exc}}$), valamint a kőzetek radioaktív sugárzásából származó (terrigén eredetű) héliumtartalmat ($^3\text{He}_{\text{terr}}$), mindezt egyenletként felírva (Schlosser és mtsai., 1989):

$$^3\text{He}_{\text{trit}} = ^3\text{He}_{\text{tot}} - (^3\text{He}_{\text{eq}} + ^3\text{He}_{\text{exc}} + ^3\text{He}_{\text{terr}}) \quad (4).$$

A $^3\text{H}/^3\text{He}$ korolás lényege, hogy a kezdeti tríciumtartalmat úgy becsüljük, hogy a mostani tríciumkoncentrációhoz hozzáadjuk a vízben oldott, trícium bomlásából származó ^3He koncentrációját ($^3\text{He}_{\text{trit}}$), ugyanis ez az izotóp korábban tríciumatom volt. Ez a becslés akkor igaz, ha a rendszert zártnak feltételezzük, azaz a trícium bomlásterméke nem szökik el a vízből. 10 mm/év beszivárgási ráta feletti értéknél a felszín alá szivárgó víz

utánpótlódása már elég magas ahhoz, hogy a ^3He ne tudjon elszökni a talajvíztükör közelében. A mért tríciumkoncentráció (^3H), valamint a hélium és nemesgáz mérésekből kiszámolt trícigén ^3He ($^3\text{He}_{\text{trit}}$) segítségével a következő összefüggés alapján számolható ki a $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor (τ):

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \times \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}_{\text{trit}}}{^3\text{H}} \right) \quad (5),$$

ahol a $T_{1/2}$ a trícium felezési idejét jelöli. A számítások segítségével a beszivárgás időszakában hullott csapadék tríciumkoncentrációja is megadható ($^3\text{H}_{\text{kezdeti}} = ^3\text{H} + ^3\text{He}_{\text{trit}}$) és a kapott értékeket a bécsi vagy az ottawai csapadék tríciumgörbéjével össze lehet hasonlítani annak érdekében, hogy megtudjuk, mennyire kaptunk megbízható, konzekvens eredményeket. A bomba-csúcs referenciapontot biztosít a felszín alatti vizek tartózkodási idejének meghatározásához (IAEA/WMO (2007, 2009)). A mintavételi idő és a kapott $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor értelmében a beszivárgás ideje megközelítőleg évre pontosan megadható.

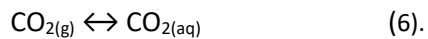
4.2.3. Radiokarbon alapú tartózkodási idő

Ebben az esetben a szén 14-es izotópját (^{14}C , radiokarbon) alkalmaztam a vízminták tartózkodási idejének becsléséhez. A ^{14}C a felső légkörben alakul ki a Földet érő kozmikus sugárzás hatására. A kozmikus sugárzás a légkörrel való kölcsönhatásának eredményeként nagyszámú neutronot hoz létre, aminek hatására a 14-es tömegszámú nitrogénből (^{14}N) magreakció során ^{14}C lesz. Az így keletkezett radioaktív ^{14}C β^- bomlással ^{14}N -re bomlik. A légkör szén-dioxid molekuláiban lévő ^{14}C bekerül a biológiai szénciklusba. Elsőként a zöld növények építik magukba, majd a táplálkozáson keresztül az állatok szöveteibe is bekerül. Amíg a szervezet él, addig a radiokarbon-tartalom állandónak tekinthető, megegyezik a légköri szén-dioxid ^{14}C -tartalmával (figyelembe véve a beépülés során fellépő izotópfrakcionációt). Amint azonban a metabolikus folyamatok leállnak, a radiokarbon mennyisége folyamatosan csökkenni kezd a radioaktív bomlásnak megfelelően, így kiszámolható az az idő, ami az élőlény elpusztulása óta telt el. A radiokarbon felezési ideje 5700 ± 40 év, ezért a korolható tartomány nagyjából 50-60 ezer évre nyúlik vissza. (Kutschera, 2019). A radiokarbon korolási módszer, melyet Williard Frank Libby dolgozott ki, rendkívül hasznos 500-50000 éves anyagok (eszközök, fossziliák) korolására. Hidrológiai rendszereknél megközelítőleg 40000 éves tartózkodási idővel rendelkező vizek korolására használható a vízben oldott szerveszén vagy akár szerves szénre alkalmazva (Libby és mtsai., 1949; Münnich, 1957, Williams és Druffel, 1987; Plummer és Glynn, 2013).

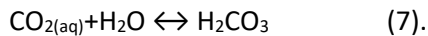
A vizek radiokarbon korolásánál, illetve a víz tartózkodási idejének modellezésénél a vízben oldott szerveszén az, amelynek nagy szerepe van. Ebből adódóan érdemes végig gondolni, honnan származhat a vízben oldott szerveszén, mert ennek a radiokarbon aktivitása alapján lehet a víz korát megállapítani. Származása kétlépcsős

folyamatokra bontható: egyrészt a telítetlen zónában a beszivárgás idején lezajló folyamatokra (talajlégzés, kapcsolata az atmoszférával), másrészt a felszín alatti víznek a telített zónába jutása után az áramlási pályán zajló geokémiai folyamatokra (karbonátos kőzetek oldása, kicsapódás) (Geyh, 2000).

Elsősorban a szén-dioxid (CO₂) oldódása jut nagy szerephez, amely származhat az atmoszférából, gyökérlégzésből és szerves anyagok bomlásából. Ezek azok a szénforrások, amelyeknek a radiokarbon-tartalma atmoszférikusnak tekinthető. A beszivárgó csapadék egyedi esetben olyan szénforrással is találkozhat, amely már nem tartalmaz radiokarbot (inaktív szén, dead carbon). Például a szén-dioxid származhat vulkáni és utóvulkáni működés eredményéből is, vagy a karbonátos kőzetek metamorfózisából. A lehulló csapadék elsősorban a magas szén-dioxid-koncentrációjú talajlevegővel találkozik, amely beoldódik a beszivárgó vízbe. A szén-dioxid gáz vízben való oldódása a következő formában írható le (Earnshaw és Greenwood, 2004):



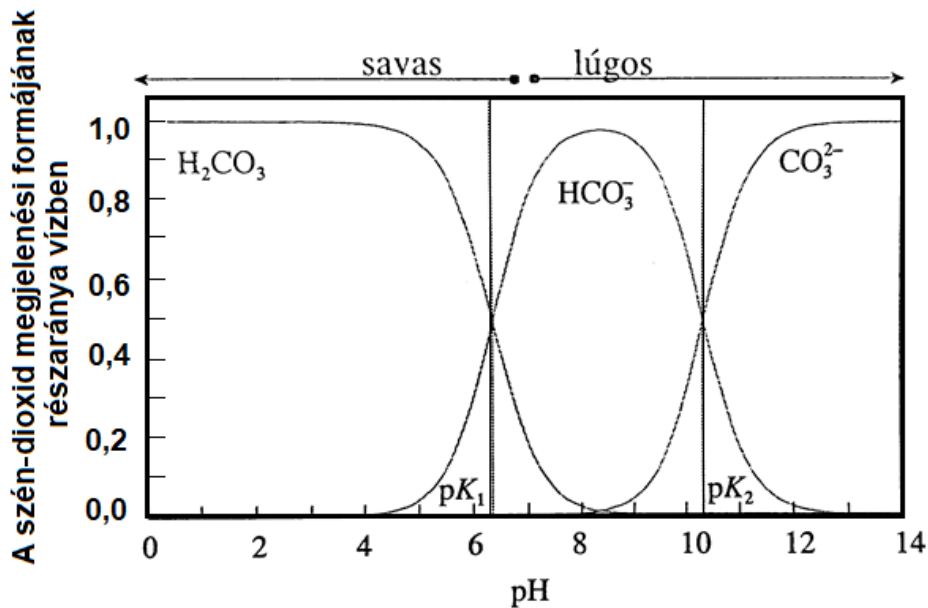
A vízben oldott szén-dioxid vízzel (egy megfordítható folyamatban) szénsavat (H₂CO₃) képez:



A fenti két reakciót egy egyenletként szokás felírni:

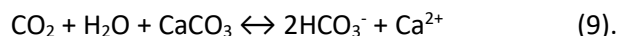


A H₂CO₃ két lépésben disszociál: elsőként lead egy protont és HCO₃⁻ keletkezik, majd újabb proton leadásával CO₃²⁻ keletkezik. Így tehát a felszín alatti vizekbe oldódó CO₂ gáz a következő formában van jelen: H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻. A vizek teljes pH tartományában változik a szén megjelenési formája, melyet az 5. ábra mutat be.



5. ábra: Vízben oldott szervesen szén megjelenési formája a pH függvényében (Varsányi, 2012)

A felszín alatti vizekben található hidrogén-karbonát a karbonátos kőzetek szén-dioxid hatására történő oldódása útján is a vízbe kerülhet, ami a következő egyenlettel írható le:



Ez a folyamat addig van jelen, amíg a víz kalcitra nézve telített állapotba nem kerül, azaz el nem éri a $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$ egyensúlyt. Ez a szénforrás már nem tartalmaz radiokarbot.

A felszín alatti vizek tartózkodási idejének becsléséhez tehát figyelembe kell venni a telítetlen és telített zónára jellemző folyamatokat. Az inaktív szén beoldódása szempontjából fontos, hogy szén-dioxidra nyitott vagy szén-dioxidra zárt rendszerről van-e szó, mert a bennük lejátszódó folyamatokat külön kell kezelni. Az első esetben a CO_2 parciális nyomása állandó, a másodikban viszont, mivel nincs CO_2 utánpótlás a jelen levő szénvegyületek (szén-dioxid + hidrogén-karbonát + karbonát) összege állandó. A víz korolásánál a karbonátegysúlyokat és azt kell figyelembe venni, hogy valamilyen pótlólagos CO_2 forrással kell-e számolni a gyökérszónából származó CO_2 -on és a karbonát oldódáson kívül.

Az évek során számos elméletet és számítást fejlesztettek ki a felszín alatti vizek pontos korának meghatározására az oldott szervesen szén ^{14}C -es mérései alapján. A legismertebb modellek közé tartozik a hagyományosnak tekinthető Ingerson és Pearson (1964) modell. Emellett számos más modell is ismert, mint Tammers (1975) kémiai tömegarányú egyensúly modellje, Fontes és Garnier (1979) kémiai tömegegyensúly modellje, Mook (1980) karbonát-talaj viszonyokra vonatkozó részleges és teljes

izotópegyensúly modellje, valamint az IAEA (Salem és mtsai. 1980) által kiadott kétlépcsős izotópos egyensúlyi modell. Ezek a legismertebb, legelterjedtebb radiokarbon alapú kormodellek, amelyeken felül még számos további egyedi modell (Blaser és mtsai., 2010; Varsányi és mtsai., 2011; Plummer és Glynn, 2013; Han és Plummer, 2013) is létezik a felszín alatti vizek tartózkodási idejének becslésére. Dolgozatomban az Ingerson és Pearson modellt alkalmazom, mint alapmodellt és ezt ismertetem részletesebben. Az igen hasonló eredmények miatt és az egyéb változókat (stabilizotópok, nemesgázok, vízkémiai paraméterek eredményeit) is figyelembe véve, a fentebb felsoroltak közül ezzel a modellel lehetett a legrelevánsabb tartózkodási időket kiszámolni. Tekintettel arra, hogy mintaterületenként eltérőek a hidrogeológiai körülmények, mind Bulgária, mind Marokkó esetében ezt a modellt alkalmazom és ezt egészítem ki különböző, szükségesnek ítélt korrekciókkal.

A radiokarbon kor meghatározása a következő egyenletre támaszkodik:

$$t = 8223 \ln (A_0/A_t) \quad (10),$$

ahol a t maga a radiokarbon kor (évben kifejezve), az A_0 a kiindulási és a A_t a mért radiokarbon aktivitás az oldott szerveszénben. Az atmoszféra és így a talaj CO_2 -jének a megfelelő kiindulási radiokarbon tartalmának becsléséhez szokás egy úgynevezett „ q ” hígítási faktort is alkalmazni. Ez a hígítási faktor kiszámítható Ingerson és Pearson (1964) egyenlete segítségével:

$$q = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}) \quad (11).$$

Ennek megfelelően a $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ a vízben oldott szerveszénből mért szén stabilizotóp-arány és a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ a talaj vagy a víztartó réteg karbonáttartalmának becsült szén stabilizotóp-aránya (ez az érték általánosságban 0‰, VPDB). A $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ a talajban található szén-dioxid szén stabilizotóp-arányára vonatkozik, amelynek értéke attól függ, hogy az átlagos növényborítás a vizsgált területen fotoszintézis szempontjából milyen típusú szénmegkötéssel rendelkezik. A $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ értéke az átlagos C_3 növényborítás esetében leginkább a mérsékelt és hideg égövön elterjedt, amely -23‰ és -25‰, VPDB. Ez az érték a trópusi növényzet és a fűfélék, azaz a C_4 növényborítás esetében átlagosan -16‰, VPDB (Clark és Fritz, 1997). A beszivárgó csapadék a talajban lévő szén-dioxiddal találkozik, a szén-dioxid beoldódik a vízbe, ennek a radiokarbon tartalma 100 pMC, mert még szoros kapcsolatban van az atmoszférával, ezért az atmoszférára jellemző értéket kapja. A beszivárgott csapadék, így enyhén savas lesz (szénsav, H_2CO_3) és a fentiek alapján oldja a karbonátos kőzeteket, melyek olyan szénforrások, amelyeknek nulla a radiokarbon tartalma. A talajgáz-eredetű és a kőzeteredetű szén aránya elméleti szinten 50-50%. Azonban ez a gyakorlatban nagyon ritkán fordul elő, mert hiába történik meg a beoldódás (amely a telítetlen zónában vagy a telített és a telítetlen zóna határán megy végbe) mivel itt egy nyílt rendszerről van szó, azaz folyamatos izotópegyensúlyban van a környezetével, ez esetben a légkörrrel. Abban az esetben, ha a talajgáz- és a beoldott kőzeteredetű inaktív szén aránya 50-50% lenne, akkor a legfiatalabb, recens víz legmagasabb

radiokarbon tartalma 50 pMC lenne. Ezzel szemben a kútból mintázott recens vizek radiokarbon tartalma 100 pMC, amely ellentmond az elméleti oldódási arányoknak (Aeschbach-Hertig és mtsai., 2002; Bouchaou és mtsai., 2009; Saadi és mtsai., 2017; Túri és mtsai., 2020).

4.2.3.1. Az Ingerson és Pearson modell paraméterei a bulgáriai minták esetében

A Lom-süllyedék területén található vizsgált rétegekből származó minták esetében egy olyan kút van - a Vasilovtsi (5. számú kút) -, amely a beszivárgási területről származik és amelynek tríciumadatai is megerősítik a recens vízbeszivárgást. Ennek a kútnak a radiokarbon tartalma 98,6 pMC, amit reprezentatívnak lehet tekinteni a kiinduló érték A_0 tekintetében. Ebben az esetben érdemes azt is megjegyezni, hogy ez az érték kissé magasabb lehet, amennyiben a beszivárgás az elmúlt ötven évben történt, így a bombacsúcsból származó ^{14}C is lehet benne. A vízben oldott szerves szén ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) által mért stabilizotóp-aránya megtalálható a 7. táblázatban. A víztartó rétegben található karbonát szén stabilizotóp-aránya ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) feltételezhetően 0‰, VPDB (Clark és Fritz, 1997). A talaj szén-dioxidjának a szén stabilizotóp-aránya $-25 \pm 2\%$, VPDB, figyelembe véve, hogy a mérsékelt övezetben a növényborítás többségében C_3 típusú. A bulgáriai vízmintáknál alkalmazott hígítási faktornak (q) a talaj stabilizotóp-arányára vonatkozó elemet kiegészítettem egy dúsulási faktorról (ϵ), amely a vizek pH-ját is figyelembe veszi, hiszen a talaj-szén-dioxid az oldott szerves szén egyensúlyi kicserélődési reakciója során dúsulhat ^{13}C -ben növekvő pH mellett. Így az egyenlet a következőképp néz ki (7. táblázat):

$$q = (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}) / ((\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2(\text{soil})}) - \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}) \quad (12),$$

ahol tehát a $\epsilon^{13}\text{C}_{\text{DIC-CO}_2(\text{soil})}$ a pH-tól függ, ezt a modellt Pearson keveredési modellnek nevezik (Pearson, 1965; Pearson és Hanshaw, 1970). A korrigált évek hibáját a hígítási faktor elemeinek hibaterjedésével számoltam ki, beleértve a mért radiokarbon-tartalom, stabilizotóp-arány, pH, m-lúgosság hibáját is. A korrigált évek hibája egy szigma hibával van megadva (7. táblázat).

Bulgária esetében a konvencionális korokat is feltüntettem, amelyeket 60 pMC kiindulási A_0 -val számoltam, az így kapott eredmények különösen azoknál a kutaknál lehet szükséges viszonyítási érték, ahol a trícium kimutatási határ alatt vagy környékén található (7. táblázat).

4.2.3.2. Az Ingerson és Pearson modell paramétereit a marokkói minták esetében

A marokkói Tadmora-medencében található turoni víztartó rétegből vett vízminták esetében a víz tartózkodási idejének becslése egészen egyedi és összetett feladat. A mért tríciumértékek alapján megállapítható, hogy a medence egész területének természetes vízrendszerében megjelenik egyfajta frissvíz-utánpótlás (8. táblázat). Annak érdekében, hogy ezek a vízminták alkalmasak legyenek a terület paleohőmérsékleti rekonstrukciójára a késő pleisztocén és holocén időintervallumra vonatkozóan, a tartózkodási időt a frissvíz-hozzájárulási arány korrekciójával számoltam ki, első lépésként trícium, hidrogén-karbonát és radiokarbon alapján. A későbbiek során ezt a frissvízarány-korrekciót az összes mért paraméter ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, ^3H , ^{14}C , HCO_3^- és nemes gázok) esetében kiszámoltam és az eredmények interpretálását ezekkel az eredményekkel végeztem el. A következő egyenletet alkalmaztam a keveredési arány kiszámítására:

$$\text{Frissvíz-arány (\%)} = (\text{Tritium}_{\text{mért}}/\text{Tritium}_{\text{kezdeti}}) \times 100 \quad (13),$$

ahol a feltételezett kezdeti tríciumtartalom a recens csapadék éves átlagos tríciumtartalma alapján 4 TU, azt feltételezve, hogy az idős komponensben nincs tríciumtartalom.

Az Ingerson és Pearson modell használata során az alábbi paramétereket használtam: a $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ a vízben oldott szerves szén által mért szén stabilizotóp-aránya, a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ a felszín alatti víz áramlása során a kőzetekből beoldódott karbonát, amelyet 0‰, VPDB-nek feltételezek, míg a $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ a talajgáz szén-dioxidjának stabilizotóp-aránya, mely feltételezésem szerint -16‰, VPDB, mivel a területen a C_4 -es növényborítottság az uralkodó (Bouchaou és mtsai., 2009). Az áramlási pályán beoldott karbonát radiokarbon tartalma 0 pMC, míg a talajzóna szén-dioxidjának radiokarbon tartalma 100 pMC (Ingerson és Pearson, 1964; Saadi és mtsai., 2017). Az Ingerson és Pearson modell keveredéskorrigált értékeit a következő módon számoltam:

$$A_{\text{corr}} = \frac{(100 \times A_{\text{mért}}) - (\text{frissvíz-arány} \times A_{\text{kezdeti}})}{100 - \text{frissvíz-arány}} \quad (14).$$

A keveredéskorrigált radiokarbon tartalmat egyszerű bináris számítás segítségével határoztam meg a tríciumból származó frissvíz-arány és a keveredéssel korrigált hidrogén-karbonát mennyisége alapján. A kezdeti hidrogén-karbonát-tartalomnak az eocén réteg karbonáttartalmának átlagát adtam meg, amely 289 mg/l (Bouchaou és mtsai., 2009), mert feltehetőleg ez a keveredés a felső rétegből történő átszivárgásnak köszönhető. A kezdeti $\delta^{13}\text{C}$ érték a beszivárgási területen található (1., 2., 3. számú) kutak átlaga, amely -13,02‰, VPDB. A mért, modellezett és keveredéskorrigált eredményeket a 8. táblázat tartalmazza. A 17-es vízmintán nem végeztem el a keveredéskorrekciót, mert az eredmények meglehetősen megbízhatatlan tartózkodási időket hoztak, valószínűleg azért, mert ez a vízminta nem a turoni víztartó rétegből származik; ezt a vízkémiai paraméterek is alátámasztják. A kapott tartózkodási idők bizonytalanságát a hígítási faktor elemeinek

és a keveredéskorrigáláshoz alkalmazott változóknak a hibaterjedésével számoltam ki, beleértve a mért radiokarbon-tartalom, stabilizotóp-arány, illetve trícium mérési hibáját. A korrigált évek bizonytalansága egy szigma hibával van megadva (8. táblázat).

4.2.4. Terrigén eredetű ^4He , mint korjelző

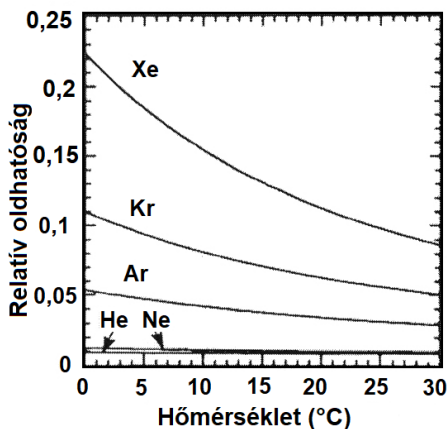
Olyan felszín alatti vizek esetében, amelyek feltehetőleg hosszú tartózkodási idővel rendelkeznek, érdemes megnézni a terrigén eredetű hélium (He_{terr}) mennyiségét (Solomon, 2000). A He_{terr} jól alkalmazható különböző beszivárgási idejű felszín alatti vizek keveredése esetében, különösen az idős vizek azonosítására. A felszín alatti vizek gyakran olyan oldott héliumot is tartalmaznak, amelyek nem atmoszférikus, hanem kérgi vagy köpenyi eredetűek. A kéreg kőzeteiben található urán és tórium bomlási soraiban α -bomló izotópok $^4\text{He}_{\text{terr}}$ -t termelnek, amely folyamatosan akkumulálódik a felszín alatti vizekben, illetve a földköpeny felől primordiális, köpenyi hélium is diffundálhat a vizekbe. A köpenyi vagy kérgi eredet eltérő héliumizotóp-aránnyal jellemezhető, az előbbi $R=^3\text{He}/^4\text{He}$ értéke megközelítőleg 10^{-5} , míg az utóbbié közel 10^{-8} (Gardner és Heilweil, 2014). Az atmoszférában található $^3\text{He}/^4\text{He}$ értéke $1,384 \times 10^{-6}$, amelynek jelölése R_a . A terrigén eredetű hélium eredetére az R/R_a arányból lehet következtetni. Segítségével megadható, hogy kéregből eredő in-situ termelődésből, avagy köpenyi feláramlásból származik-e a hélium. A köpenyi eredetű hélium R/R_a értéke nagyobb, mint 5, a kérgi eredetűé kisebb, mint 0,01 (Anderson, 1998). Minél idősebb egy víz, azaz minél hosszabb ideje tartózkodik a víztartó rétegben, annál több He_{terr} található benne (Torgersen és Stute, 2013). Dolgozatomban a He_{terr} -t mint korjelzőt alkalmazom a kapott radiokarbon korok kiegészítésére; segítségével a fiatal és idős, helyesebben holocén és pleisztocén beszivárgású vizeket különítem el.

4.3. Nemesgáz-koncentrációk, beszivárgási hőmérséklet

A nemesgázok az elmúlt évtizedekben egyre szélesebb körben használt eszközzé váltak a felszín alatti vizek kutatásában (Mazor, 1972; Andrews és Lee, 1979; Bath és mtsai., 1979; Stute és mtsai., 1995ab; Zuber és mtsai., 2004; Aeschbach-Hertig és mtsai., 2002; Lavastre és mtsai., 2010; Alvarado és mtsai., 2011; Arslan és mtsai., 2013; Seltzer és mtsai., 2015). Jelentőségük nyomjelzőként való alkalmazásukból ered, és alkalmazásuk előnye, hogy inert gázok lévén nem vesznek részt sem kémiai, sem biológiai folyamatokban, illetve egyéb forrásaik (levegővel és egyéb gázfázissal történő kicserélődési folyamataik, radioaktív bomlás) számszerűsíthetők. A módszer egzakt fizikai törvényeket használ és ilyen módon a beszivárgás idején uralkodó átlaghőmérsékletet lehet meghatározni a felszín alatti víz nemesgáz-koncentrációja alapján. A leeső csapadék beszivárog a talajba

és a telítetlen zónában egyensúlyba kerül a talaj levegőjével (egyensúlyi oldódás), amely nemesgáz összetétele alapján atmoszféricusnak tekinthető. A talajban lévő hőmérsékletnek megfelelő nemesgázmennyiség beoldódik a talajvízbe, majd a víz áramlása során évezredekken át megőrződik, hiszen a felszín alatt uralkodó hidrosztatikai nyomás oldott állapotban tartja a gázokat (Palcsu és mtsai., 2006). Miután a víz beszivárgott a telített zónába, áramlása során információt visz magával oldott nemesgázok formájában a beszivárgás körülményeiről. A keveredés, illetve diszperzió következtében ezek a beszivárgási információk időbeli felbontás (vízkor-meghatározása) tekintetében kisimulnak, így ez a módszer nem alkalmas rövid, néhány száz éves klíma fluktuációk rekonstrukciójára. Ugyanakkor hosszabb idejű (> 1000 év) klímaváltozások (pleisztocén-holocén) kvantitatív hőmérsékletbecslésére kiválóan használható. Évtizedek, évszázadok, évezredek múltán a víz a felszínre jut és a beszivárgáskor beoldódott nemesgáztartalom megtalálható benne, ami lényegében az átlaghőmérséklettől függött, így a víz beszivárgásánál uralkodó átlaghőmérséklet kiszámolható. Ez az úgynevezett nemesgáz-hőmérséklet (NGT: noble gas temperature). A vízben oldott légköri nemesgázok koncentrációjának hőmérsékletfüggése alkotja a dolgozatom paleohőmérséklet-rekonstrukciós módszerét.

Mikor a felszín alatti víz eléri a kvázi telített zóna határát, egy hőmérséklettől független, egyensúlyi oldódáson felüli, levegőeredetű többlet-nemesgáztartalom kerül a vízbe. Ez azért következik be, mert beszivárgás során a talajszemcsék között megemelkedő víz levegőbuborékokat zár magába, amelyek a növekvő hidrosztatikai nyomás hatására részlegesen vagy teljesen beoldódnak a vízbe. Ezt a többletlevéget számítások segítségével korrigálni lehet és az így számolt nemesgáz-hőmérséklet ezáltal az éves átlagos talajhőmérsékletet adja vissza. A többletlevégo miatt érdemes minél több gázból (Ne, Ar, Kr és a Xe) együttesen NGT-t számolni, mert a különféle gázok oldhatósága eltérő (6. ábra), ezáltal több oldalról lehet megerősíteni a számolt hőmérsékletet. Általánosságban elmondható, hogy növekvő tömegszámmal nő az oldódásra való hajlandóság és a hőmérséklettől való függés. A vízben oldott gázok mennyisége a Henry-féle oldódási törvénnyel leírható, miszerint gázoknak egy folyadékban való oldhatóságát az oldott és nem oldott gáz közötti egyensúly határozza meg (R : univerzális gázállandó: $8300 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). A folyadékban oldott gázok mennyisége ($C^* i$) függ a gáz (i) folyadékkal érintkező parciális nyomásától (p_i), a gáz Henry-féle oldódási tényezőjétől ($K_{H,i}$), és a folyadék hőmérsékletétől (T) (Palcsu és mtsai., 2006).



Hőmérséklet (°C)	Hélium (ccSTP/g)	Neon (ccSTP/g)	Argon (ccSTP/g)	Kripton (ccSTP/g)	Xenon (ccSTP/g)
0	5,00·10-8	2,30·10-7	5,00·10-4	1,27·10-7	1,96·10-8
5	4,86·10-8	2,17·10-7	4,38·10-4	1,08·10-7	1,61·10-8
10	4,75·10-8	2,07·10-7	3,89·10-4	9,26·10-8	1,34·10-8
15	4,68·10-8	1,98·10-7	3,50·10-4	8,09·10-8	1,14·10-8
20	4,62·10-8	1,92·10-7	3,18·10-4	7,16·10-8	9,79·10-9
25	4,59·10-8	1,86·10-7	2,92·10-4	6,41·10-8	8,54·10-9
30	4,58·10-8	1,82·10-7	2,71·10-4	5,80·10-8	7,55·10-9

6. ábra: A nemesgázok vízben való relatív oldhatósága a hőmérséklet függvényében grafikonon ábrázolva, (Stute and Schlosser 1993), illetve a levegővel oldódási egyensúlyban lévő vízben oldott nemesgázok koncentrációi az oldódási hőmérséklet függvényében (ccSTP=normál köbcéntiméter: standard hőmérsékleten (0 °C) és nyomáson (1 atm)) (Palcsu és mtsai., 2006).

A víz nemesgáz-koncentrációinak értelmezése olyan inverz gázmegoszlásos modellezést igényel, amely lehetővé teszi a nemesgáz-hőmérséklet releváns értelmezését. A dolgozatomban a zárt rendszerű egyensúlyi modellt (CE-modell) alkalmaztam (Aeschbach-Hertig és mtsai., 1999, 2008; Aeschbach-Hertig és Solomon, 2013), amely esetében a vízben oldott gázok koncentrációit az alábbi képlettel lehet megadni:

$$C_{i,model}(T, A, F, S, p) = C_{i,eq}(T, S, p) + C_{i,ex}(T, A, F, S, p) = C_{i,eq} + \frac{(1-F) \cdot A \cdot z_i}{1 + \frac{F \cdot A \cdot z_i}{C_{i,eq}}} \quad (15).$$

Az egyenlet két fő egységből áll: az egyik az egyensúlyi oldódás (C_{eq}) a másik a többletlevegő (C_{ex}) komponense. Többek között olyan paraméterekkel is dolgozni kell, amelyek értéke becslésen alapul, ilyen az oldott sótartalom (S) és az atmoszférikus nyomás (p). A CE-modell fő elve az, hogy a többletlevegő akkor képződik, amikor a talajvíz szintje emelkedik, és ekkor a talajgáz-buborékok beragadnak a pórusrétegbe. Ezután a megnövekedett hidrosztatikus nyomás miatt a beragadt talajgáz-buborékok teljesen vagy részben beoldódnak. Az inverz modellezés során az olyan paraméterek vannak számba véve, mint a hőmérséklet, a becsapódott levegő mennyisége és a többletlevegő frakcionálódása. A paraméterek alapján modellszámításokat számolunk (mind a négy légköri eredetű nemesgázra: Ne, Ar, Kr és Xe), az alapján, hogy mely paraméter-beállítás biztosítja a legjobb becslést (legjobb illeszkedést) a mért koncentrációkra. Mivel beszivárgó vízről van szó, ezért az oldott sótartalom elhanyagolható, míg az uralkodó atmoszférikus nyomást a beszivárgási terület tengerszint feletti magassága alapján meg lehet becsülni: Bulgária esetében 180 mBf és Marokkó esetében 700 mBf. A fennmaradó paramétereket, például a hőmérsékletet (T), a nem frakcionált többletlevegő

mennyiséget (vagy a CE-modell esetében a beragadt levegő mennyiségét a telített zónában) (A) és a frakcionálási tényezőt (F) az inverz modellezési folyamatban lehet megtalálni. Az i index a légköri nemesgázokra vonatkozik (neon, argon, kripton és xenon). A hélium nem vesz részt a nemesgáz-hőmérséklet számításban, mivel a vízben oldott hélium egy jelentős része gyakran terrigén eredetű. A legjobban illeszkedő T, A és F paraméterek keresésekor a modellben a kiszámított modellkoncentrációk össze vannak hasonlítva a mért koncentrációkkal, amíg a χ^2 értékek el nem érik a minimumot. A χ^2 értékét a következő egyenlet határozza meg (σ_i az i nemesgáz analitikai bizonytalansága):

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_{i,meas} - C_{i,model})^2}{\sigma_i^2} \quad (i: Ne, Ar, Kr, Xe) \quad (16).$$

A neon, mivel az δ oldhatósága kevésbé érzékeny a hőmérsékletre, inkább a többlet levegőre ad információt, kialakulásának modellezését a neontöbblet viszonyával lehet legkönnyebben kifejezni. A neontöbbletet a vízben lévő, más szóval mért neon mennyisége és az egyensúlyi oldódás különbségeként lehet kifejezni. Kialakulása szoros kapcsolatban áll a beszivárgás során a becsapdázott levegőre hatott túlnyomással. A talajvízszint emelkedése növelheti a kvázi telített zónában a bezárt levegőre ható hidrosztatikai nyomást, ami így növelheti a neon mennyiségét (Stute és Talma, 1998; Beyerle és mtsai., 2003). A talajvízszint ingadozás ezért neontöbbletet idéz elő, ami az intenzív ám szakaszos esőzések eredménye (Beyerle és mtsai., 2003).

A nemesgáz-hőmérsékletek a Noble90 MATLAB (Peeters és mtsai., 2003) és a Noblebook excel táblázat (Aeschbach-Hertig és mtsai., 2000, 2008) segítségével lettek kiszámolva.

4.4. Stabilizotóp-arány ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) a hidrológiában

A környezeti izotópok az elemek természetben előforduló természetes izotópjai, amelyek lehetnek stabilak vagy radioaktívak, információkat hordoznak magukban a környezeti elemek múltjáról (Kendall és McDonnell, 2012). A geológiai, hidrológiai és biológiai rendszerekben az öt leggyakoribb elem (hidrogén, szén, nitrogén, oxigén és kén) stabilizotópjai közül az oxigén (^{18}O) és a hidrogén (^2H) stabilizotópjával foglalkozom bővebben a dolgozatomban, illetve a víz tartózkodási idejének meghatározásnál a szén stabilizotópjának (^{13}C) is nagy szerepe van.

Az abszolút tömegkülönbségük (^{18}O és ^{16}O , illetve a ^2H és ^1H egymáshoz viszonyítva) eltérést okoz a fizikai tulajdonságaikban, így nem egyformán viselkednek a fizikai és kémiai folyamatokban, ezáltal nyomjelzőként lehet alkalmazni őket különböző környezeti vizsgálatokban. Az izotóparány a nehezebb izotóp mennyisége a könnyebb izotóp mennyiségéhez viszonyítva (bővebben lásd: 3.3.5. Stabilizotóp-arány mérések c. rész). Az eltérő tömegükből fakadóan a molekulák kötési energiája és mozgékonyága eltér egymástól, ebből fakadóan a fizikai, kémiai, illetve a biológiai folyamatokban is eltérően vesznek részt, így e folyamatok során megváltozik az elem izotópjainak aránya, amelyet izotópfractionációnak neveznek. A frakcionálódás mértékét frakcionációs faktorról lehet

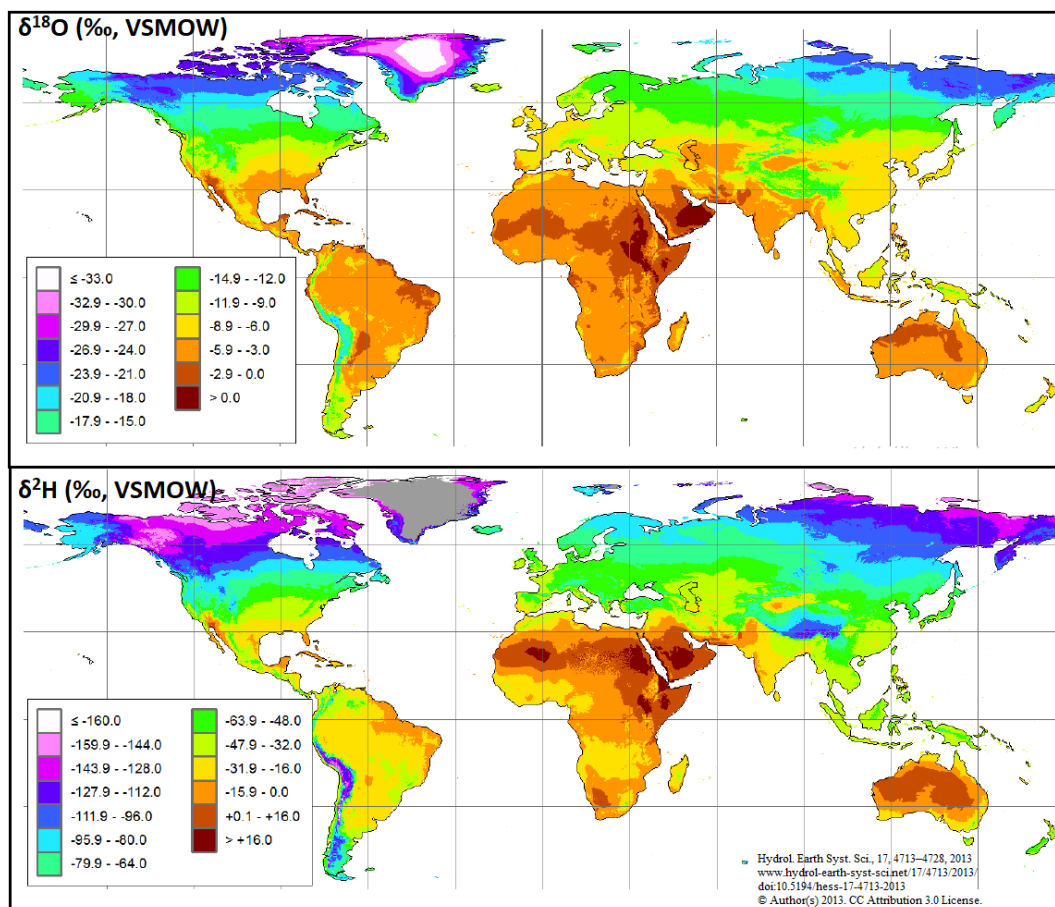
kifejezni: $\alpha = R_{\text{kiinduló}}/R_{\text{termék}}$. Az izotópfractionálódás lehet nem-egyensúlyi (kinetikus) folyamat, ilyen például a párolgás, kicsapódás, abszorpció, kristályosodás, diffúzió és biológiai folyamatoknál a fotoszintézis. Lehet ugyanakkor egyensúlyi folyamat is, ahol az izotópok helyet cserélnek a két anyag között, míg az anyag kémiaiilag nem változik; ez a folyamat addig tart, amíg a két termék izotópegyensúlyba nem kerül, ez általában zárt rendszerben fordul elő (Svingor és Balogh, 2003).

A hidrológiai ciklusban naponta több mint 1000 km³ édesvíz hullik a kontinensekre, ennek több mint 90%-a kerül vissza a troposzférába, a fennmaradó rész pedig a felszínen lefolyik folyókba, patakokba, amely majd eléri a tengert, óceánokat, vagy beszivárog a talajba és a víztartó rétegekbe kerül. A stabilizotópok (¹⁸O és ²H) a vízmolekula részeként a hidrológiai ciklus minden egyes szakaszában szelektíven vesznek részt, az óceánok feletti primer párolgástól kezdve a kondenzáción és csapadékon át a víztartó rétegekbe történő beszivárgásig, ezért ideális nyomjelzőnek lehet tekinteni őket. A fő folyamatok, amelyek befolyásolják az izotópok eloszlását a hidrológiai ciklusban, a következők (Clark, 2015):

1. Párolgás és a légköri pára képződése. (Folyadékfázisban a vízmolekulák hidrogénkötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A ¹⁶O-val és a ¹H-val kapcsolódó hidrogénkötések könnyebben felszakadnak, mint a nehezebb izotópokkal (¹⁸O, ²H) kapcsolódó hidrogénkötések, ezáltal az alacsonyabb tömegű vízmolekula könnyebben hagyja el a folyadékot, tehát könnyebben párolog.)
2. A hőmérséklet és a kondenzáció: a légköri pára csökkenő hőmérséklet hatására eléri a harmatpontot, majd csapadék formájában kihullik. (A nehezebb izotópok nagyobb valószínűséggel kerülnek a kondenzált fázisba, majd hamarabb kihullanak. A víz és pára közötti frakcionáció ($\alpha^{18}\text{O}_{\text{víz-pára}}$) nő, amennyiben a hőmérséklet csökken.)
3. A talajból és a felszíni vizekből történő párolgás, amely dúsítja a visszamaradó vizet nehezebb izotópokban.
4. Keveredés a beszivárgás során és felszín alatti víz áramlása közben.
5. Izotópcseré víz és ásvány között, valamint gáz és víz között. (A folyamat nagyobb mélységben érvényesül (például geotermikus vizek) vagy erősen szennyezett vizek (például hulladéklerakók) esetében.)

Harmon Craig 1961-ben tette közzé a csapadék globális szintű stabilizotóp-arányának eloszlásáról a megfigyeléseit, amely az izotóphidrológia alapjait jelenti:

1. A ¹⁸O és ²H izotópok a meleg régiók édesvizében dúsulnak, míg a hideg régiók édesvizében ritkulnak, ez $\delta^{18}\text{O}$ -nál több, mint 40‰ és $\delta^2\text{H}$ esetén 300‰ intervallumot jelent (7. ábra).



7. ábra: A csapadék stabilizotóp-arányának globális eloszlása (δ¹⁸O felső, δ²H alsó ábra; Terzer és mtsai., 2013)

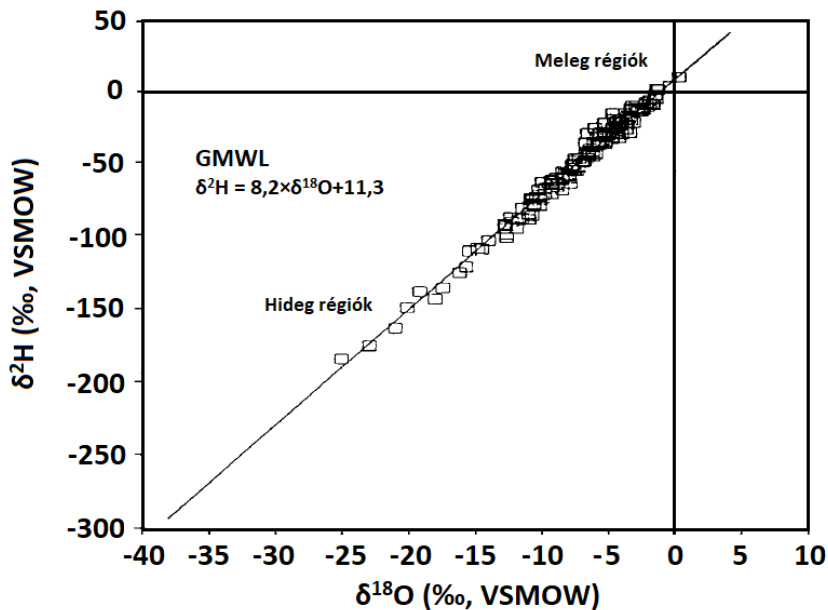
2. A meteorikus vizekben a Földön a δ¹⁸O és a δ²H között erős lineáris korreláció van, amelyet a következő egyenlettel lehet leírni:

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ (‰, VSMOW)} \quad (17).$$

Az előző képletet Rozanski és munkatársai (1993) pontosították:

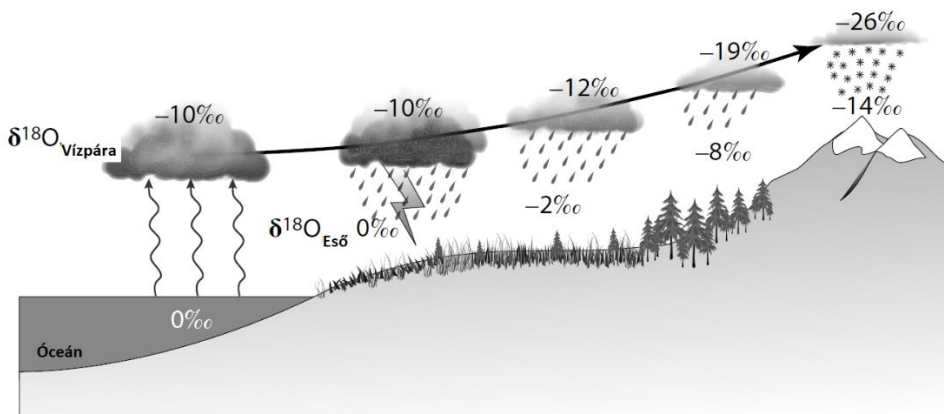
$$\delta^2\text{H} = 8,2 \times \delta^{18}\text{O} + 11,3 \text{ (‰, VSMOW)} \quad (18).$$

Ezt az összefüggést grafikusán ábrázolva globális csapadékvízvonalnak (Global Meteoric Water Line, GMWL), vagy globális csapadékvonalnak nevezik (8. ábra). Ugyanakkor az egyes területeket külön-külön nézve, azok saját stabilizotóp-arány csapadékvonallal jellemezhetők, amelyeket lokális csapadékvízvonalaknak (Local Meteoric Water Line, LMWL) hívnak.



8. ábra: Globális csapadékvízvonal, az IAEA és a WMO közös csapadékizotópos megfigyelő hálózata (GNIP, Global Network of Isotopes in Precipitation) 219 darab állomásának 30 éves adataival számolva (Rozanski és mtsai., 1993)

Az előző 1-es pontnak megfelelően a csapadék izotóp-összetétele és a levegő hőmérséklete között is kapcsolat van, amely globális szinten megfigyelhető (Dansgaard, 1964). Az alapja az izotópfractionáció, ami egy olyan termodinamikus folyamat, ahol a hőmérséklet növekedésével csökken a fractionáció és a párolgást, kondenzációt, fagyást és kristályosodást is hőmérsékletváltozáshoz kapcsolódó izotópfractionáció kíséri. Például izotópdúsulás (ϵ) következik be a kondenzáció során, ami $9,3\text{‰}$ $^{18}\text{O}_{\text{víz-pára}}$ esetén, és 76‰ $^2\text{H}_{\text{víz-pára}}$ esetén 25 °C -on. Kondenzáció során a vízpára alakul át csapadékká és a nehezebb izotópok preferáltabb helyet kapnak a kikondenzálódott csapadékban, így a könnyebb izotópok maradnak vízpáraként a légtömegben. A légtömegek tovább vándorolnak, majd eszések során újabb adag nehezebb izotóp hullik ki. A folyamat során úgy változik a csapadék izotóp-összetétele, ahogy a légtömeg halad a kontinens felett, ezáltal a kontinens belsejében hulló csapadék nehéz izotópban egyre szegényedik (9. ábra). Ez természetesen nem ilyen lineáris, hiszen különböző izotóp-összetételű légtömegek keveredhetnek is egymással. Hasonlóan a hőmérséklethez vezethető vissza, hogy a csapadék stabilizotóp-aránya szezonálisan is változik: nyáron nagyobb az átlaghőmérséklet és nehéz izotópban dúsabb csapadék hullik, mint télen. A magassági hatás is a hőmérsékleti effektushoz köthető: a magassággal csökken a hőmérséklet és így a nehezebb izotópok száma is a csapadékban, $0,1\text{-}0,5\text{‰}/100\text{m}$ mértékben (Clark és Fritz, 1997).



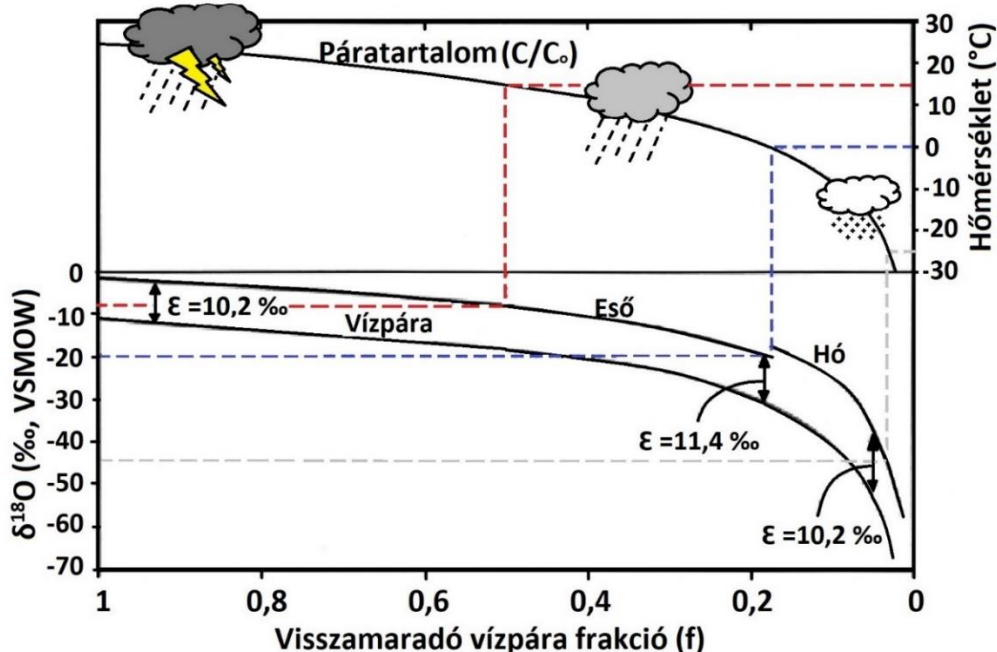
9. ábra: A csapadék ^{18}O tartalmának evolúciója egy ideális Rayleigh desztilláció során (Clark, 2015)

Ahogy a nedves légtömeg eléri a harmatpontot, a vízpára kondenzál és a termodinamikus egyensúlyt fenntartva esni fog vagy havazni. Végigkövetve egy nedves légtömeg trajektóriáját a forrásterülettől a magasabb szélességek irányába a kontinenseken át, a légtömeg lehűl és csapadék útján folyamatosan veszít a páratartalmából, ezt kihullásnak nevezik. A felhőben egyensúlyi frakcionáció megy végbe a vízpára és a kondenzáló fázis között, így ^{18}O és ^2H preferáltabban kerül bele a csapadékba (Clark és Fritz, 1997). A légtömegek trajektóriáját követve, a kihullás folyamatán át a nehezebb izotópok desztillációja, szekvenciális kiválása történik a vízpárából. Ez a folyamat a Rayleigh desztilláción keresztül modellezhető és általa a vízpára erőteljesen csökkent ^{18}O - és ^2H -tartalmú lesz (9. ábra). Minél többször esik, annál kevesebb nehezebb izotóp lesz benne és így tolódik a kihullás a hidegebb, izotóposan csökkent eső irányába. A $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^2\text{H}$, valamint a hőmérséklet közötti fennálló erős korreláció hatással van a csapadék pozíciójára a csapadékvonalon (8. ábra). Amennyiben a légtömeg izotópos evolúcióját nézzük a kihullás során, akkor a párolgásra a Rayleigh desztillációt követve a következő egyenlet alkalmazható a hőmérséklet modellezésére (Gat, 1996):

$$R=R_0 \cdot f^{(\alpha-1)} \quad (19).$$

Ebben az esetben az R az izotóparány (pl. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), amelyet egy adott vízpára elért a kihullások után, az R_0 a vízpára kezdeti izotóparánya, az f a visszamaradó (pára) frakciója és az α a frakcionációs tényező, amely az egyensúlyi víz-pára kicserélődésre vonatkozó faktor a felhőben lévő adott hőmérsékleten (pl. $\alpha^{18}\text{O}_{\text{víz-pára}}=0,0094$, 25°C -on). Az α frakcionációs tényező nő, amennyiben a hőmérséklet csökken (10. ábra) (Clark és Fritz, 1997). A csapadék stabilizotóp-aránya és a hőmérséklet közötti globális szintű lineáris kapcsolat (Dansgaard, 1964) a klímaváltozásokat is követi: $1.1\text{-}1.7^\circ\text{C}$ átlagos éves hőmérsékletváltozás 1‰ oxigén stabilizotóp-arány változást jelent a csapadékban. Ez a lineáris kapcsolat globális szinten is csak közelítés, ugyanis regionális szinten igen nagy eltérések tapasztalhatók: az Antarktisz-félszigeten $0,90\text{‰}/^\circ\text{C}$, Dél- és Nyugat-Grönlandon

0,76‰/ °C, kontinentális területeken 0,58‰/ °C, a mérsékelt övezetben a kontinensek belseje irányában 0,30-0,40‰/ °C, Magyarországon 0,37‰/ °C, tengeri régiókban 0,17‰/ °C (Rozanski és mtsai., 1993; Vodila és mtsai., 2011).



10. ábra: A csapadék $\delta^{18}\text{O}$ változása a Rayleigh desztilláció szerint, a kiinduló $\delta^{18}\text{O}_{\text{pára}} = -11\text{‰}$, 25 °C hőmérsékleten. A szaggatott vonalak összekötik a $\delta^{18}\text{O}$ -t a kondenzáció hőmérsékletével (Clark és Fritz, 1997).

Hosszú és igen nagy felbontású, több ezer éves csapadékból származó stabilizotóp adatsor áll rendelkezésre jégfuratok formájában (például: EPICA, NGRIP, GISP1, GISP2), amelyek segítségével kvalitatív képet kaphatunk a múltbéli klíma változékonyságáról (Mayewski és Bender, 1995; Johnsen és mtsai., 2001; Augustin és mtsai., 2004; Lambert és mtsai., 2008; Jouzel és Masson-Delmotte, 2010). A jégkorszakok során az óceán vize gazdag volt nehéz izotópokban, mert csökkent az átlaghőmérséklet, és sok jég akkumulálódott a sarkkörökön és azon is túl, a jég viszont nehéz izotópokban szegényebb vízből áll, ezért a visszamaradó óceán nehezebb izotópokban bedúsult. Ekkor a hűvösebb hőmérsékletű régiók a sarkoktól kiindulva a mai állapotnál nagyobb területeket foglaltak el, így a nedves légtömegek nehezebb izotópjai már az Egyenlítőhöz közelebbi alacsonyabb szélességeken kihulltak, majd a fennmaradó könnyebb izotópot tartalmazó nedves légtömegek észak felé haladva a jégtakarók felett a csapadékkal kihullottak és ott megőrződtek. Az a víz, ami ilyen esetben visszamarad az óceánban, sokkal nagyobb mennyiségben tartalmaz nehezebb izotópot, mint az univerzális standard (VSMOW), a jégtakarók pedig a könnyű izotópot halmozzák fel magukban. Az átlaghőmérséklet emelkedésével az óceán vize könnyű izotópokban dúsul az olvadó

jégtakaróknak köszönhetően, amelyek vize visszakerül az óceánokba. Ehhez az is hozzájárul, hogy a nedves légtömegek nehezebb izotópjai magasabb szélességeken hullanak ki, ami ebben az esetben azt jelenti, hogy habár a nehezebb izotópok kondenzációja mindig preferáltabb, a csapadék stabilizotóp-aránya a jégkorszaki mintához képest a magasabb szélességek felé nehezebb izotópokban dúsabb. A földtani rétegekbe beszivárgó csapadék stabilizotóp-aránya így megőrzi a múlt egykori klímaviszonyait, hőmérsékleti körülményeit.

A párolgás hatását is vizsgálni lehet, a deutériumtöbblettel, mint másodlagos izotóp paraméter, segítségével megtudhatjuk, hogy a vizsgált vízminta párolgáson esett-e át. A deutériumtöbbletet (d , deutérium excess) a következő egyenlettel lehet kifejezni (Dansgaard, 1964):

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad (20).$$

Erős párolgás esetén a lehulló csapadéknál, a felszínen vagy a felszín közelében, deutériumtöbblet alakul ki, ami fizikailag a H_2^{18}O lassabb mozgását tükrözi és a $^1\text{H}^2\text{HO}$ molekula relatív dúsulásához vezet egy kevésbé erős kötésű fázisban (mint a víz párolgása során a gáz fázis). Akkor alakul ki mérhető különbség, ha nincs rá elég idő az egyensúly kialakulásához. A párolgás során az ilyen nem egyensúlyi állapotokat az erős vízfelszín feletti relatív páratartalom erős gradiense, valamint a szél, amely a vízpárát a felszínről tovább tereli mielőtt beállna az izotópos egyensúlyi állapot. Következésképp fontos a légtömeg eredete, pontosabban a terület páratartalma, ahonnan a csapadék származik. A párolgás során mind a ^2H , mind az ^{18}O esetében kinetikus frakcionáció megy végbe és a ^{18}O frakcionációja meghaladja a ^2H -ét. Következésképpen a páratartalomnak is szerepe van a lehulló csapadék izotóparányának alakulásában: amennyiben nagyon magas (90-100%) páratartalomról van szó, a kinetikus frakcionáció alacsony vagy elhanyagolható, ha viszont alacsony a páratartalom (pl. 50%), akkor a kinetikus frakcionáció magas és a vízpára nehézionotóp-tartalma erősen csökken (a ^{18}O és ^2H eltérő mértékben csökken), ezáltal a csapadék izotóparánya a csapadékvonal fölé esik. A globális csapadékvonalra eső csapadék általánosságban 85%-os páratartalom mellett hullik (Clark and Fritz, 1997).

5. Eredmények és értelmezésük

A fejezetben a kapott vizsgálati eredmények izotóphidrológiai és paleoklimatológiai értelmezését ismertetem, mind a bulgáriai, mind a marokkói mintaterület esetében.

Elsőként a felszín alatti vizek vízkémiai paramétereinek ismertetésével a feltételezett víz-közet kölcsönhatásokat tanulmányozom, ezek segítségével hatékonyan lehet azonosítani az egyes víztartókon belüli különböző vízáramlási pályákat és jellegüket.

A továbbiakban a víztartók koreloszlását vizsgálom, különböző korjelző segítségével (trícium, $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor, radiokarbon, terrigén eredetű ^4He), különös gondot fordítva a holocén és késő pleisztocén korú vizek elkülönítésére.

Majd a dolgozatom múltbéli klímarekonstrukciós, paleohőmérsékleti szegmense következik, ahol a beszivárgás idején uralkodó átlaghőmérsékletet tanulmányozom nemesgáz-hőmérsékletek és stabilizotóp-arányok segítségével. Majd stabil oxigén és hidrogén izotóparány vizsgálati eredmények értelmezésével egészítem ki a kapott késő pleisztocén-holocén hőmérsékleti rekonstrukciót, amely további adalékkal szolgál a beszivárgás körülményeiről. Végezetül megvizsgálom, hogy a kapott késő pleisztocén-holocén hőmérsékleti viszonyok mennyire illeszkednek kontinentális szinten az eddigi tanulmányok téziseihez Európában, illetve Afrikában.

5.1. Vízkémia

5.1.1. Bulgária

A bulgáriai Lom-süllyedék különböző víztartó rétegei elhelyezkedésének megfelelően sekélyebb és mélyebb kútjaiból egyaránt sikerült vízmintát gyűjteni: a dáciai-román öspletből 60-120 m mélyről, a felső-pontusi víztartó rétegből 75-225 m mélyről, a szarmata rétegek vízmintái 40 m és 120 m mélyről származnak, míg az egyetlen maeotiani-alsó-pontusi vízzáró rétegből származó minta 819 m mélyről van. A terepen közvetlenül mintázás során mért vízhőmérsékletek 13,0-16,5 °C közé esnek. Érdemes megjegyezni, hogy a 819 m mélyről származó a 14. (Cherni Vrah) számú vízminta vízhőmérséklete meglehetősen alacsony 13,9 °C, amely sekélyebb szűrőzésű kútra utal. Általánosan elmondható, hogy a minták többsége semleges pH-val (6,27-7,84) rendelkezik. A vízminták kémiai paramétereit a 4. táblázat tartalmazza.

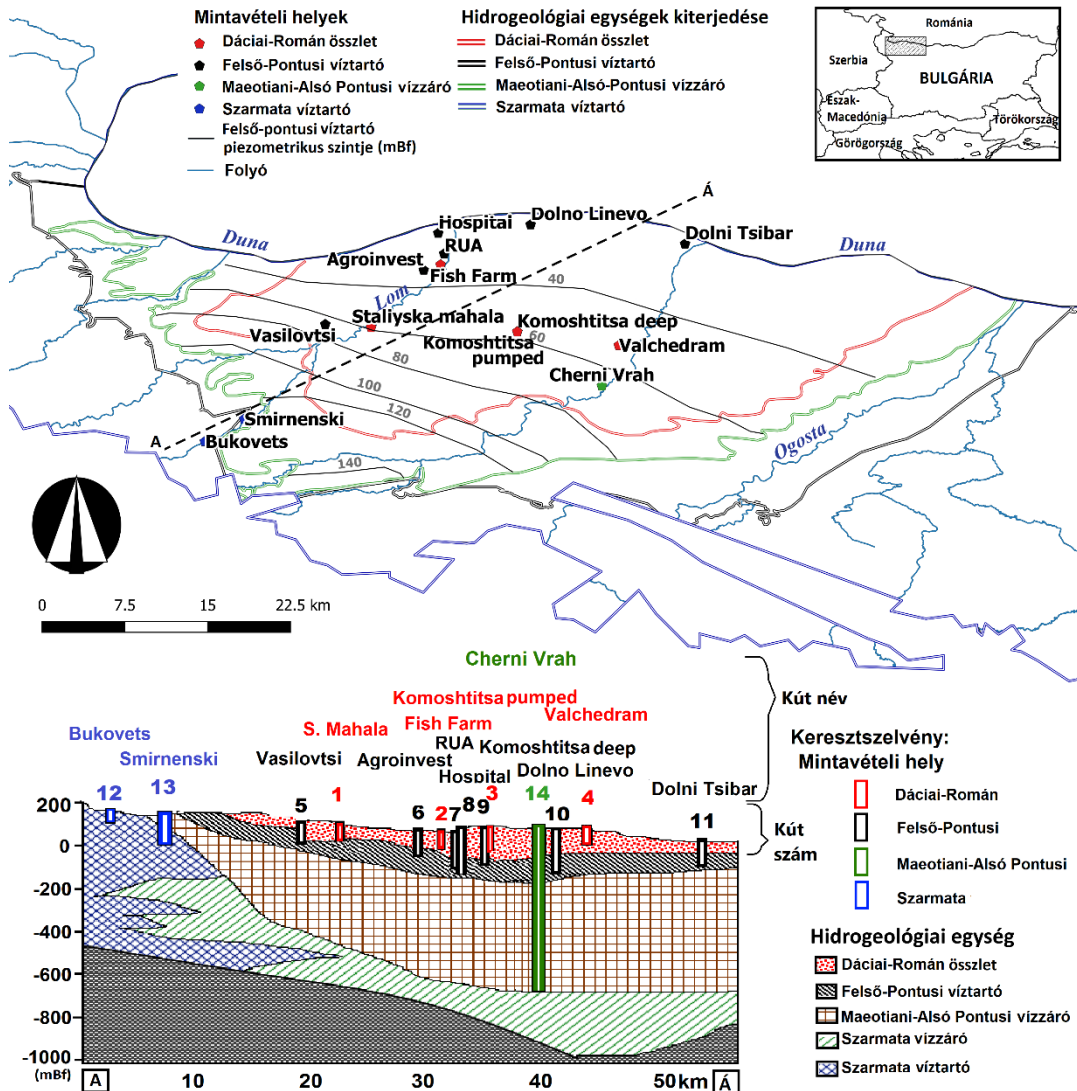
A felszín alatti vizek oldott anionjainak tekintetében a hidrogén-karbonát (HCO_3^-) dominál, amelyet szulfát (SO_4^{2-}) és kloridion (Cl^-) követ. Oldott kationok esetében a kalcium (Ca^{2+}) és azt követően a magnéziumion (Mg^{2+}) helyenként nátriumion (Na^+) van túlsúlyban. A vízminták kémiai tulajdonságainak jobb szemléltetése érdekében az ionokat piper-diagrammal ábrázoltam (13. ábra). A vizek többsége a domináns ionokat figyelembe véve

Ca-HCO₃ víztípusba sorolható, ettől két minta tér el: a 7. számú kút (RUA) vize, amely inkább Ca-Na-HCO₃ típusú víz, illetve a 11. számú kút (Dolni Tsibar) vize, amely Ca-Na-HCO₃-Cl típusú víznek mondható. Ezek az eltérések nem jelentősek, inkább hosszabb tartózkodási idő feltételezhető náluk, és így a megfigyelt jellemző ionok alapján elmondható, hogy hosszabb időt töltve a geológiai rétegekben több beoldott anyag, így ebben az esetben már némi Na⁺ és Cl⁻ is jellemzi őket. A Lom-süllyedésen vizsgált felszín alatti vizek fajlagos elektromos vezetőképessége 484 és 1135 μS/cm között változik. A legalacsonyabb vezetőképességgel az 1. (S. Mahala) és a 5. (Vasilovtsi) számú kút rendelkezik 484 és 510 μS/cm értékekkel, ezek a kutak feltehetőleg recens beszivárgásúak, elhelyezkedésük közel esik az adott szűrőzésű réteg kiterjedésének határához, a feltételezett beszivárgási területhez. Az is megfigyelhető, hogy távolodva a beszivárgási zónától a feltételezett áramlási pályát követve északi irányban az oldottanyag-tartalom mennyisége kissé növekszik (4. táblázat, 11. ábra, 12. ábra). A legmagasabb vezetőképességgel (1135 μS/cm) rendelkező kút, a 11. számú kút (Dolni Tsibar) vize, amely a beszivárgási területtől az egyik legtávolabbra eső kút, feltehetőleg hosszú áramlási pályával és tartózkodási idővel.

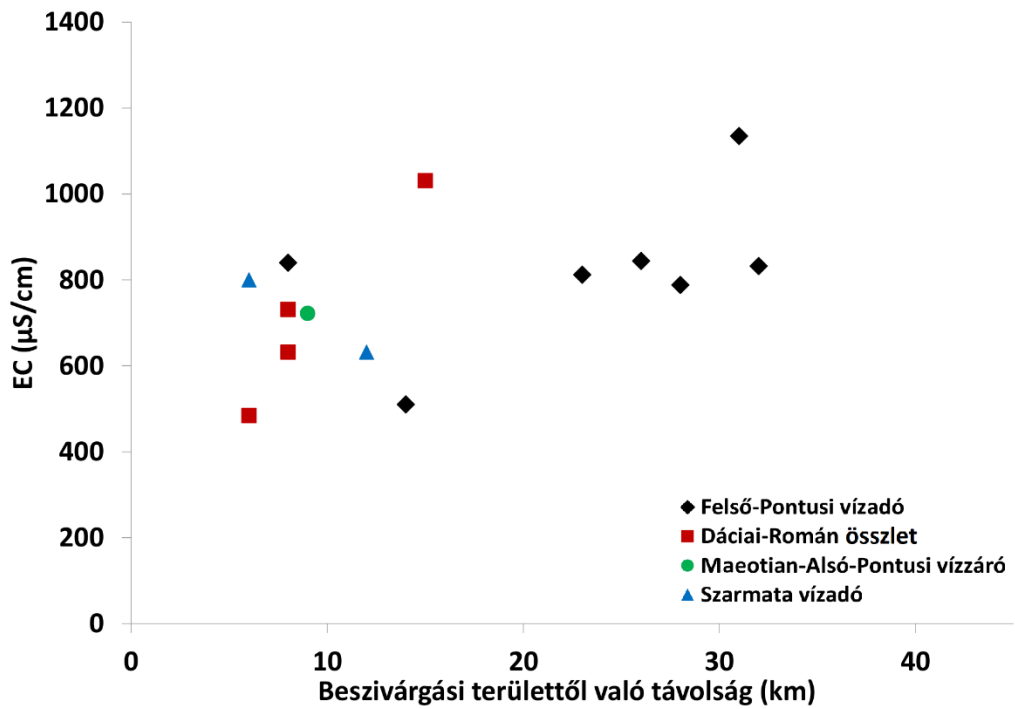
Ahhoz, hogy jobban megértsük a víztartó rendszerek alapvető geokémiai folyamatait érdemes megvizsgálni, milyen oldódási folyamatok lehetségesek a vizsgált víztartókban. A telítettségi adatokból különböző típusú információk nyerhetők, néhány esetben az oldat egyensúlyi állapotának kimutatását teszi lehetővé az oldott ásványra nézve. Gyakran, ha nincs egyensúly, ilyenkor a telítettségi állapot csupán azt jelzi, hogy a folyamatok milyen irányba mehetnek, az alul-telítettség esetén oldódás várható, a túltelítettség pedig csapadékképződésre utal. Kalcitra nézve alul-telített az 1., 11., 13. számú és 14. számú minta -0,8 és +0,16 közötti telítettségi indexel. Egyensúlyi állapotnak tekinthető a nulla körüli, -0,07 és +0,07 közötti telítettségi indexel rendelkező dáciai-román összlet és a felső-pontusi víztartó vízmintái közül a 3., 4., 5. és 12. számú minta. Itt a nullától való eltérés a mérési hibákból is származhat. Kalcitra nézve a legtöbb telített vízminta a dáciai-román összlet és a felső-pontusi víztartó vízmintái közül a 2., 6., 7., 8., 9. és 10. számú minta, 0,34 és 0,50 közötti telítettségi indexel. Dolomit esetében a kutak telítettségei hasonlóak, ám nem teljesen egyformák, alul-telített a 1., 3., 4., 5., 11., 12., 13. számú és 14. számú minta -2,01 és -0,39 közötti $SI_{dolomit}$ értékkel, illetve egyensúlyi állapotú a 10. számú vízminta. Túltelített a 2., 6., 7., 8. és 9. számú minta 0,57 és 0,95 közötti $SI_{dolomit}$ értékkel. A felső-pontusi vízminták kalcit és dolomit telítettségeért a beszivárgási terület, a Lom-süllyedés periferikus felszínre bukkanási zónájának, löszrel fedettsége és a víztartóval kapcsolatban álló felül dáciai-román összlet karbonátos vékonyréteges agyagtartalma, alul maeoitani-alsó-pontusi víztartó változatos mésztartalmú agyag, ritka dolomit-osmészkő- és mészkőréteges jellege okolható. A bulgáriai Lom-süllyedés különböző víztartó rétegeiből vett összes vízminta gipsz ($SI_{gipsz} = -3,55$ és $-1,40$ közötti) anhidrit ($SI_{anhidrit} = -3,8$ és $-1,65$ közötti) és halit ($SI_{halit} = -8,54$ és $-6,32$ közötti) telítettségi indexei alul-telítettséget mutatnak (4. táblázat). A vízminták alacsony szulfát tartalma, illetve nátrium és klór tartalma is alátámasztja, hogy sem gipsz, sem kősó beoldódása nem jellemző a vizsgált víztartókban.

Összességében megállapítható, hogy habár a vizsgált kutak különböző rétegeket reprezentálnak, a belőlük vett vízminták vízkémiai jellemzése igen hasonló (kivéve az

enyhén eltérő 11. számú kutat), ezáltal paleoklimatológiai vizsgálatok és interpretációk (tartózkodási idő modellezés, stabilizotóp és nemesgáz kiértékelés) szempontjából egységesen kezelhetők.



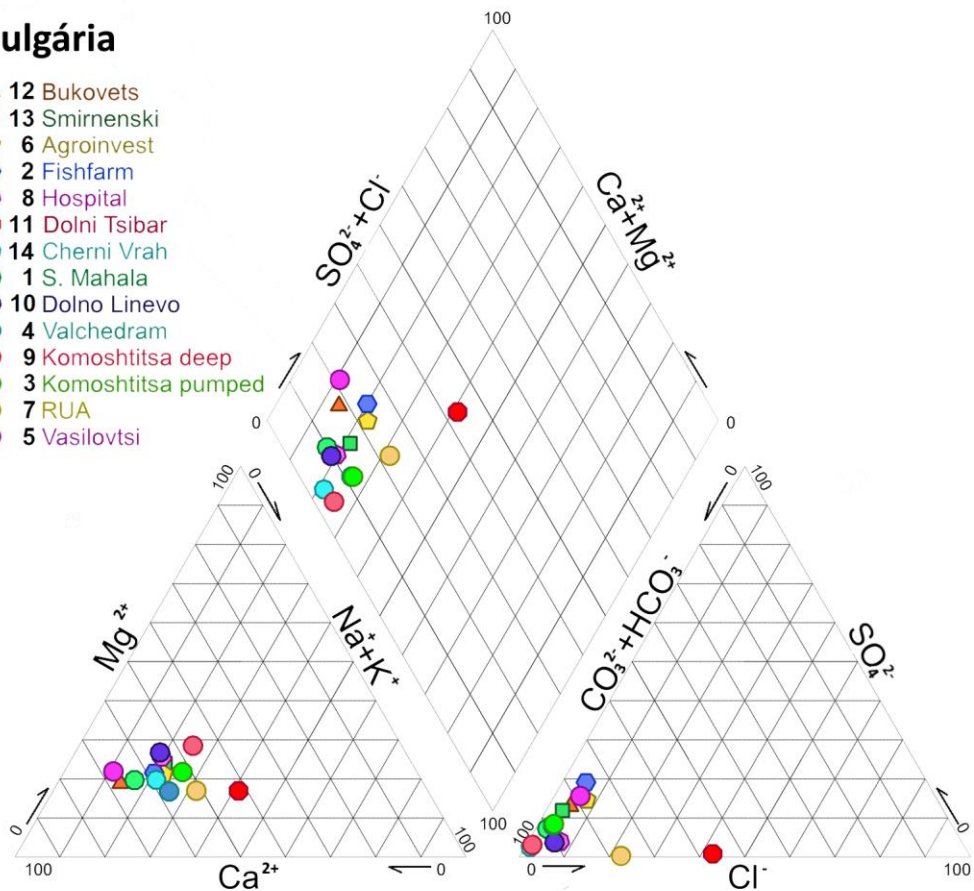
11. ábra: Bulgáriai mintaterület; a kutak elhelyezkedése a mintázott a víztartó rétegek kiterjedésével és geológiai keresztmetszénnyel



12. ábra: A bulgáriai vízminták vezetőképessége a beszivárgási területtől való távolság függvényében. A beszivárgási területtől való távolságnál az egyes kutak esetében az adott kúthoz tartozó réteg kiterjedésének határától való távolságot jelenti.

Bulgária

- ▲ 12 Bukovets
- 13 Smirnenski
- ◆ 6 Agroinvest
- 2 Fishfarm
- 8 Hospital
- 11 Dolni Tsibar
- 14 Cherni Vrah
- 1 S. Mahala
- 10 Dolno Linevo
- 4 Valchedram
- 9 Komoshitsa deep
- 3 Komoshitsa pumped
- 7 RUA
- 5 Vasilovtsi



13. ábra: A bulgáriai vízminták ionos oldottanyag-tartalma Piper-diagramon ábrázolva

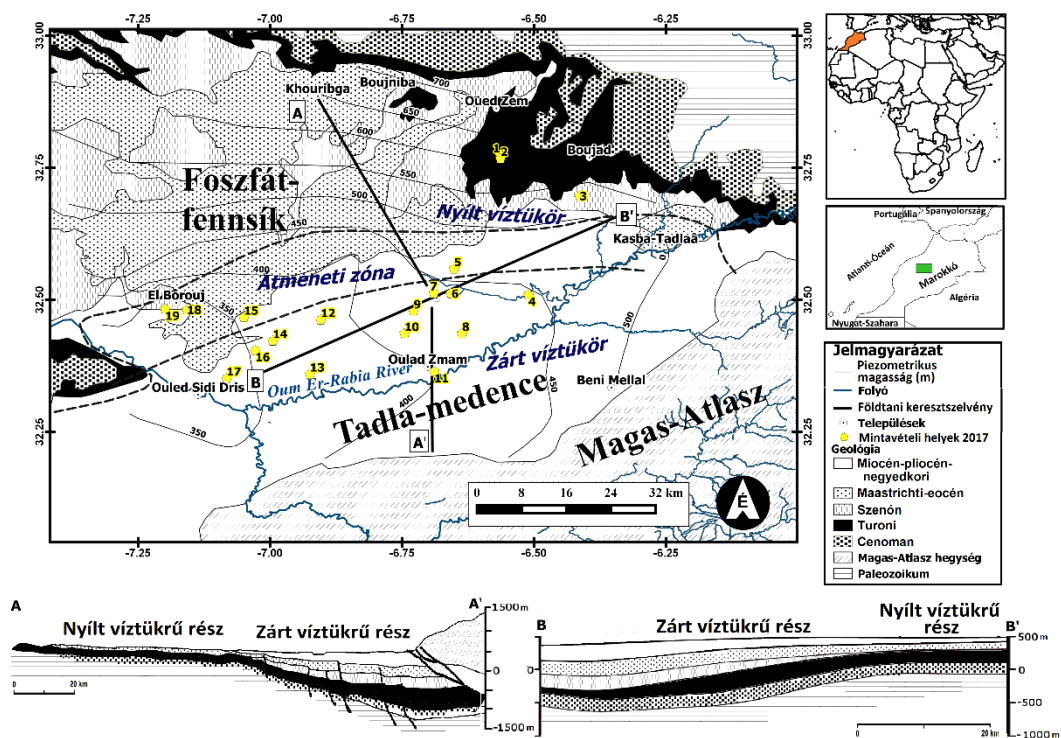
4. táblázat. A bulgáriai vízminták vizsgált vízkémiai paramétereit

Kút szám	T (°C)	EC (μ S/ cm)	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	<i>SI</i> _{kalcit}	<i>SI</i> _{dolomit}	<i>SI</i> _{gipsz}	<i>SI</i> _{anhidrit}	<i>SI</i> _{halit}
				(mg/l)																
1	14,5	484	6,7	19,9	1,6	69,2	12,9	0,1	5,1	301,9	19	0,3	0,1	<0,5	0,3	-0,59	-1,72	-2,29	-2,29	-8,54
2	16,4	1031	7,3	53,3	3,0	139,5	31,2	1,7	22,0	550,5	110	0,3	0,1	<0,5	0,2	0,49	0,57	-1,40	-1,40	-7,52
3	15,4	731	7,0	48,7	0,9	84,8	21,5	0,1	10,0	438,0	33	0,3	0,1	<0,5	0,2	-0,07	-0,53	-2,03	-2,03	-7,88
4	15,9	632	7,2	41,5	1,0	81,4	14,4	0,2	8,7	378,8	27	0,3	0,1	<0,5	0,1	0,07	-0,39	-2,11	-2,11	-8,00
5	13,0	510	7,5	11,8	1,5	67,6	13,3	<0,05	9,6	224,9	35	31	<0,05	<0,5	0,3	0,04	-0,44	-2,02	-2,02	-8,49
6	15,4	812	7,6	50,5	1,9	113,4	25,9	1,1	24,0	420,2	62	8,6	0,2	0,7	0,1	0,60	0,78	-1,68	-1,68	-7,49
7	15,8	788	7,8	56,7	1,9	81,4	16,3	2,6	63,0	372,9	1	0,3	0,1	<0,5	0,2	0,65	0,83	-3,55	-3,55	-7,01
8	14,8	844	7,5	44,6	1,7	109,8	31,2	1,3	25,0	544,9	19	0,4	0,1	<0,5	0,2	0,60	0,85	-2,21	-2,21	-7,52
9	13,7	840	7,6	55,1	1,1	89,2	33,3	<0,05	4,4	541,6	14	17,0	<0,05	<0,5	0,5	0,60	0,95	-2,41	-2,41	-8,18
10	16,5	832	7,1	38,0	1,5	98,2	29,3	1,6	19,0	494,2	16	0,4	0,1	<0,5	0,2	0,15	0,00	-2,31	-2,31	-7,71

Kút szám	T (°C)	EC (μ S/ cm)	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	<i>SI</i> _{kalcit}	<i>SI</i> _{dolomit}	<i>SI</i> _{gipsz}	<i>SI</i> _{anhidrit}	<i>SI</i> _{halit}
				(mg/l)																
11	14,6	1135	6,3	103,5	2,4	93,2	22,8	5,5	172,7	396,6	4	0,3	0,2	<0,5	0,3	-0,80	-2,01	-2,94	-2,94	-6,32
12	12,9	800	6,9	28,7	1,4	122,9	20,9	<0,05	16,0	461,7	57	0,4	0,1	<0,5	0,5	-0,05	-0,69	-1,67	-1,67	-7,90
13	15,3	632	7,0	33,8	2,0	78,3	20,8	0,2	9,1	369,9	41	0,3	<0,05	<0,5	0,3	-0,17	-0,71	-1,95	-1,95	-8,07
14	13,9	722	6,8	43,6	1,3	106,3	21,6	<0,05	3,5	476,5	10	6,0	0,1	<0,5	0,3	-0,16	-0,83	-2,47	-2,47	-8,38

5.1.2. Marokkó

A marokkói Tadra-medencében található turoni rétegből 19 darab vízmintát sikerült vételezni (14. ábra). A minták közül vannak olyanok, amelyek a réteg felszínre bukkanásának környékéről, azaz a beszivárgási területről származnak, ahol sekélyebb, 27-30 m mély kutakból történt a mintavétel. Az áramlási pályán haladva a mélyebb területek felé, 100-650 m mélyről vett vízmintákat is elemeztünk. A vizek terepen mért hőmérsékletei 22,1 és 40,2 °C közé esnek és általánosságban elmondható, hogy semleges pH jellemzi őket (6,75 és 7,45).



14. ábra: A marokkói mintaterület a mintavételi kutak elhelyezkedésével és a terület geológiai keresztvonaljaival

A felszín alatti víz áramlása közben végbemenő különböző oldódási, kiválási, és ioncsere folyamatok során a vízösszetétel fokozatosan változik, úgynevezett geokémiai evolúciós folyamaton esik át, így a víz minősége és a vízkémiai tulajdonságai azoktól a víz-kőzet kölcsönhatásoktól függenek, amelyek a rétegvíz és a turoni karsztos mészkő, illetve a dolomitos kőzetek ásványi fázisai között végbemegy. A jelentősebb, vízben található ionokat Piper-diagramon ábrázoltam (16. ábra), a fontosabb vízkémiai paraméterek pedig az összesítő táblázatban találhatóak meg (5. táblázat).

A turoni víztartó réteg vizsgált vízmintái közül a legtöbb a főbb ionokat figyelembe véve Ca-Mg-HCO₃ típusú vízbe sorolható, ami a víztartó réteg karsztos mészkő és dolomit

jellegét adja vissza. A mintaterület középső részén olyan vízminták találhatók (7., 8., 9., 10. minták), ahol a kloridion-tartalom és a nátrium-tartalom kerül túlsúlyba kalcium és magnézium mellett. A magasabb nátrium és kloridion-tartalomért a turoni réteg felett elhelyezkedő szenón réteg evaporitos karaktere okolható. Az, hogy a vízminták vízkémiai összetétele ennyire hasonló egymáshoz, arra enged következtetni, hogy ezek a minták ugyanabból a víztartó rétegből, ugyanarról a feltételezett áramlási pályáról származnak. A sokaságtól eltérő minta a 17., amely $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$ típusú víz, viszonylag magas szulfát- és kloridion-tartalommal. Ez alapján feltételezhető, hogy ez a minta valószínűleg nem a turoni víztartó rétegből származik. Lehetséges, hogy a kút szűrőzése a sekélyebb rétegeknél (pl. eocén réteg) található. A nyomás szinteket megvizsgálva, az is feltételezhető, hogy a 17. vízminta az áramlási pálya megcsapolási, feláramlási részén helyezkedik el, alátámaszthatja ezt a 350 m-es nem egész körívben kirajzolódó, a legalacsonyabb ábrázolt piezometrikus szint.

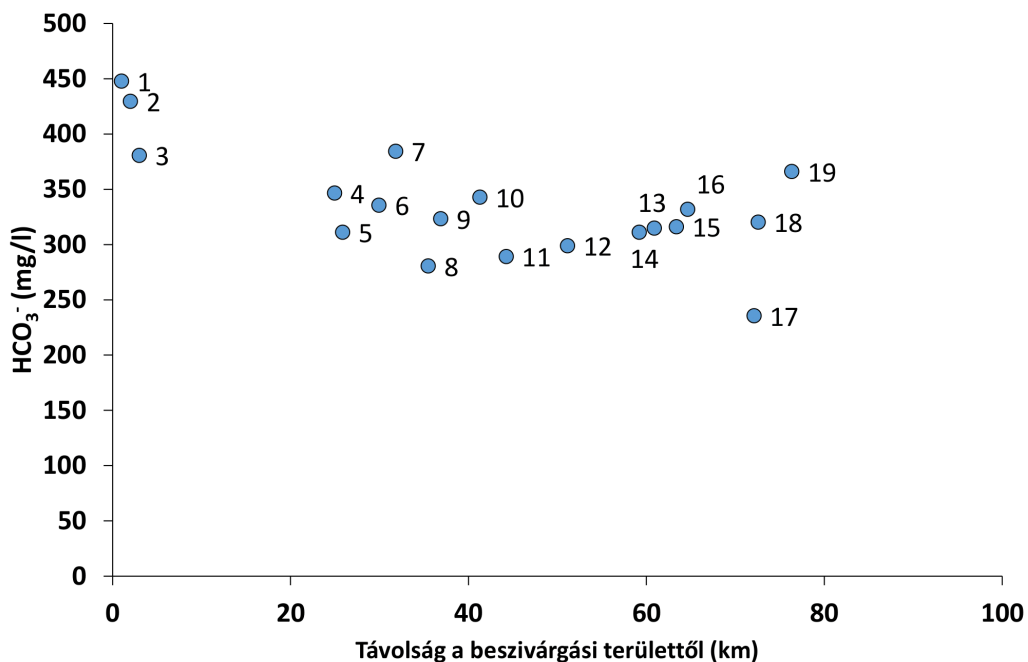
A turoni vízminták fajlagos elektromos vezetőképessége 755 és 3390 $\mu\text{S/cm}$ között változik (5. táblázat). A lényegesen nagyobb értékekkel (1520-3390 $\mu\text{S/cm}$) a 7., 8., 9., és 10. minták mellett a 17. minta rendelkezik. Emellett a turoni réteg felszínre bukkanásánál található kutak 1., 2., 3. vízmintái mutatnak nagyobb vezetőképességet 1233 és 1330 $\mu\text{S/cm}$ között, a fennmaradó minták átlagos 886 $\mu\text{S/cm}$ értéke mellett. A beszivárgási területeknél tapasztalt magasabb oldott anyag tartalomhoz, az egyéb oldott ionok (magasabb HCO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) mellett az itt tapasztalt magasabb NO_3^- tartalom is hozzájárul. A recens minták magasabb nitrát tartalma trágyázás antropogén szennyezés (trágyázás) felszín alatti vizekbe történő beszivárgását mutatja. A vizsgált felszín alatti vízminták alacsonyabb oldott anyag tartalma a beszivárgási területhez képest azt is jelentheti, hogy a víz áramlása során egyes ásványok kiválnak a vízből, ezért a telítettségi indexeket is érdemes megvizsgálni különböző ásványokra nézve.

Az ion-telítettségi indexek vizsgálatával teljesebb kép adható a felszín alatti víz oldódási-kicsapódási folyamatairól, ugyanis segítségével, kijelölhetők azok a területek, ahol túltelítettség várható. Mivel a túltelítettségből adódóan az adott ásvány kicsapódása várható, illetve alul telítettség esetén, amennyiben a közegben erre lehetőség van az ásvány oldódása várható. Kalcitra nézve a legtöbb telítettnek mondható vízminta (1., 2., 3., 5., 8., 9., 10., 12., 16., 17., 18. minta) 0,12 és 0,43 közötti telítettségi indexel. Egyensúlyi állapotnak tekinthető a nulla körüli -0,03 és +0,07 közötti telítettségi indexel rendelkező felszín alatti minták (4., 7., 11., 13., 14., 15., 19. minta), itt a nullától való eltérés a mérések pontatlanságából is eredhetnek. Dolomitra nézve az összes felszín alatti vízminta túltelített állapotot mutat, kivéve egy darab a 6. vízmintát, amely dolomitra is és kalcitra is alul-telített. A felszín alatti vízminták kalcit és dolomit egyensúlyhoz közeli és telítettségbe menő állapotai a turoni víztartó karsztos mészkő és dolomit karakterét bizonyítja. A turoni víztartóból vett összes vízminta gipsz ($SI_{\text{gipsz}} = -0,36$ és $-2,29$ közötti) anhidrit ($SI_{\text{anhidrit}} = -0,2$ és $-2,02$ közötti) és halit ($SI_{\text{halit}} = -5,39$ és $-7,31$ közötti) telítettségi indexei alul-telítettséget mutatnak.

A vizek radiokarbon korolása szempontjából érdemes megvizsgálni a hidrogén-karbonát mennyiségi változását az áramlási pálya mentén, amely a telítetlen zóna területén enyhén csökkenő tendenciát mutat (1., 2., 3. minták), ami a karbonát feltételezett kicsapódásával

is magyarázható. Ugyanakkor a fennmaradó vizsgált felszín alatti víz a hidrogén-karbonát mennyisége inkább stabilnak mondható (280-380 mg/l) (15. ábra).

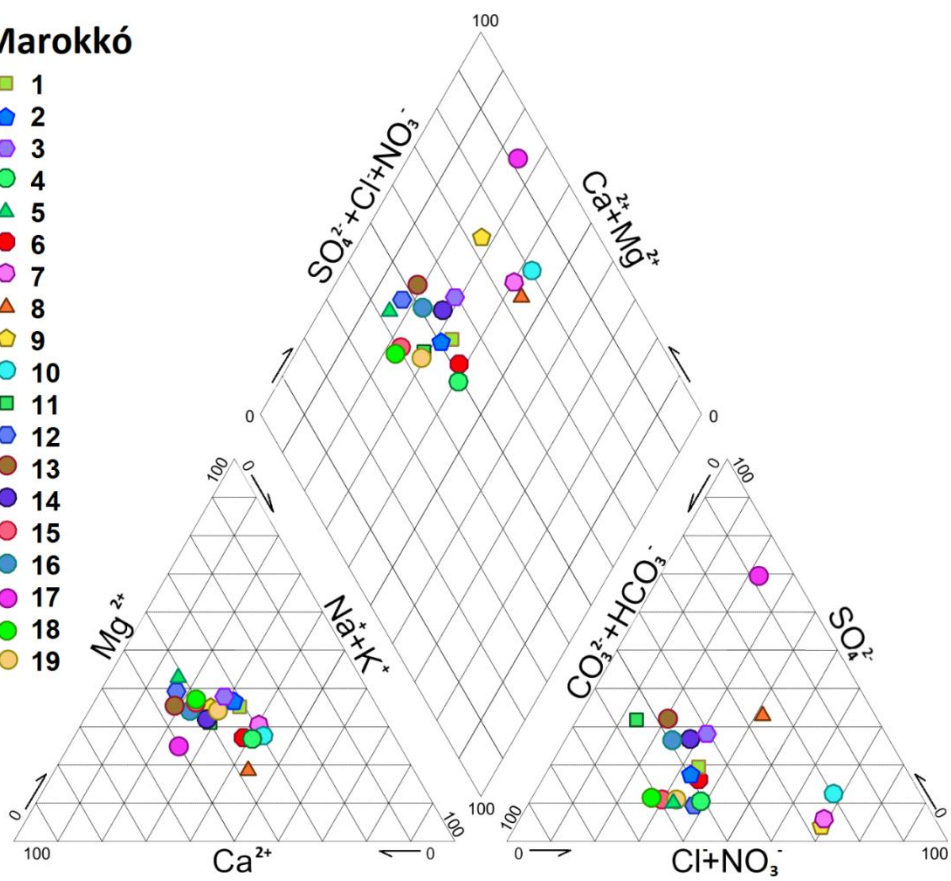
Összességében a víztartónak egyedülálló geokémiai tulajdonsága van a víz-kőzet kölcsönhatásoknak köszönhetően, amelyek megváltoztatják a kémiai jelleget a Ca-(Mg)-HCO₃ és Ca-(Mg)-Cl-(SO₄) között. További erőteljes HCO₃ oldódást azonban nem lehet kimutatni, annak ellenére, hogy az alapkőzet tartalmaz karbonátot. Ezek a hidrogeológiai eredmények kulcsfontosságúak a felszín alatti vizek radiokarbon alapú tartózkodási idejének meghatározásához.



15. ábra: A marokkói kutak vizének hidrogénkarbonát-tartalma a beszivárgási területtől való távolság függvényében. A beszivárgási területtől való távolság ebben az esetben az adott kút és a turoni réteg felszínre bukkanásától való legrövidebb távolságot jelenti.

Marokkó

- 1 ■
- 2 ◆
- 3 ◆
- 4 ●
- 5 ▲
- 6 ●
- 7 ●
- 8 ▲
- 9 ◆
- 10 ●
- 11 ■
- 12 ◆
- 13 ●
- 14 ●
- 15 ●
- 16 ●
- 17 ●
- 18 ●
- 19 ●



16. ábra: A marokkói vízminták ionos oldottanyag tartalma Piper-diagramon ábrázolva

6. táblázat. A marokkói vízminták vízkémiai paramétereit

Kút szám	T (°C)	EC (μ S/ cm)	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SI _{kalcit}	SI _{dolomit}	SI _{gipsz}	SI _{anhidrit}	SI _{halit}
				(mg/l)												
1	23,6	1330	7,3	447,7	139,5	146,6	84,9	88,2	60,3	104,0	8,8	0,28	0,74	-1,53	-1,75	-6,45
2	23,1	1233	7,2	429,4	124,4	118,4	72,7	83,1	57,8	90,6	7,2	0,15	0,47	-1,62	-1,85	-6,55
3	24,1	1288	7,5	380,6	118,1	207,4	91,9	93,8	64,5	86,5	10,8	0,43	1,04	-1,36	-1,59	-6,6
4	36,4	1002	7,1	346,5	151,8	56,0	3,2	64,8	32,4	91,4	2,4	0,07	0,3	-1,99	-2,15	-6,48
5	23,2	830	7,4	311,1	87,1	42,8	28,2	66,0	41,5	27,8	2,1	0,17	0,48	-2,06	-2,29	-7,2
6	35,1	1008	6,9	335,5	138,4	88,4	7,6	71,7	34,3	90,7	2,2	-0,13	-0,13	-1,76	-1,93	-6,52
7	24,2	2310	6,9	384,3	590,7	70,0	34,9	139,1	88,0	218,3	2,7	-0,01	0,12	-1,75	-1,97	-5,53
8	40,2	1520	7,2	280,6	265,5	284,5	0,7	128,2	38,2	168,2	5,4	0,32	0,58	-1,13	-1,27	-6,01
9	36,5	1931	6,9	323,3	458,5	37,0	50,9	151,7	85,2	123,0	2,5	0,14	0,48	-1,99	-2,15	-5,91
10	27,9	2560	7,0	342,8	668,5	170,2	32,4	165,5	93,4	271,9	3,5	0,13	0,4	-1,34	-1,55	-5,39

Kút szám	T (°C)	EC (μ S/ cm)	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	<i>SI</i> _{kalcit}	<i>SI</i> _{dolomit}	<i>SI</i> _{gipsz}	<i>SI</i> _{anhidrit}	<i>SI</i> _{halit}
				(mg/l)												
11	33,0	755	7,2	289,1	41,5	132,2	0,0	63,1	29,7	48,1	7,4	0,04	0,17	-1,61	-1,79	-7,31
12	26,9	838	7,4	298,9	105,1	41,9	33,1	74,0	40,4	32,6	1,5	0,25	0,61	-2,04	-2,25	-7,06
13	29,2	905	7,1	311,1	74,5	165,3	6,5	90,1	42,3	41,0	2,2	0,04	0,15	-1,42	-1,62	-7,12
14	32,0	974	7,1	314,8	104,2	147,3	18,0	82,8	39,9	64,0	2,8	0,05	0,2	-1,5	-1,69	-6,79
15	22,1	783	7,2	316,0	74,8	45,9	29,8	65,6	35,6	42,0	1,6	-0,03	-0,02	-2,02	-2,25	-7,08
16	29,8	914	7,3	331,8	84,3	140,2	18,7	85,8	41,2	51,0	2,1	0,26	0,6	-1,5	-1,7	-6,98
17	36,8	3390	6,8	235,5	377,2	1578, 5	0,0	455,4	136,4	252,1	13,4	0,12	0,14	-0,2	-0,36	-5,73
18	28,3	766	7,4	320,2	69,1	46,6	22,9	63,5	35,6	40,2	1,6	0,24	0,62	-2,04	-2,25	-7,15
19	28,1	972	7,1	366,0	98,7	56,0	46,5	72,9	41,31	65,7	1,8	0,04	0,21	-1,94	-2,15	-6,79

5.2. Vizsgált felszín alatti vizek koreloszlása

Paleoklíma-rekonstrukciós vizsgálatok elengedhetetlen feltétele a kor meghatározása, amely során a vizsgált anyag keletkezésének idejét lehet meghatározni. A következő fejezet alkotja értekezésem kormeghatározási részét, amely során a vízminták beszivárgása óta eltelt időt, más szóval a víz tartózkodási idejét adom meg. A bulgáriai és a marokkói vízminták koreloszlásának meghatározásához elsőként tríciumot és $^3\text{H}/^3\text{He}$ arányt, majd radiokarbont végezetül terrigén eredetű hélium-4-et alkalmaztam, hogy minél pontosabb képet kapjak a vizsgált üledékes összletekben található vízkészletek tartózkodási idejéről.

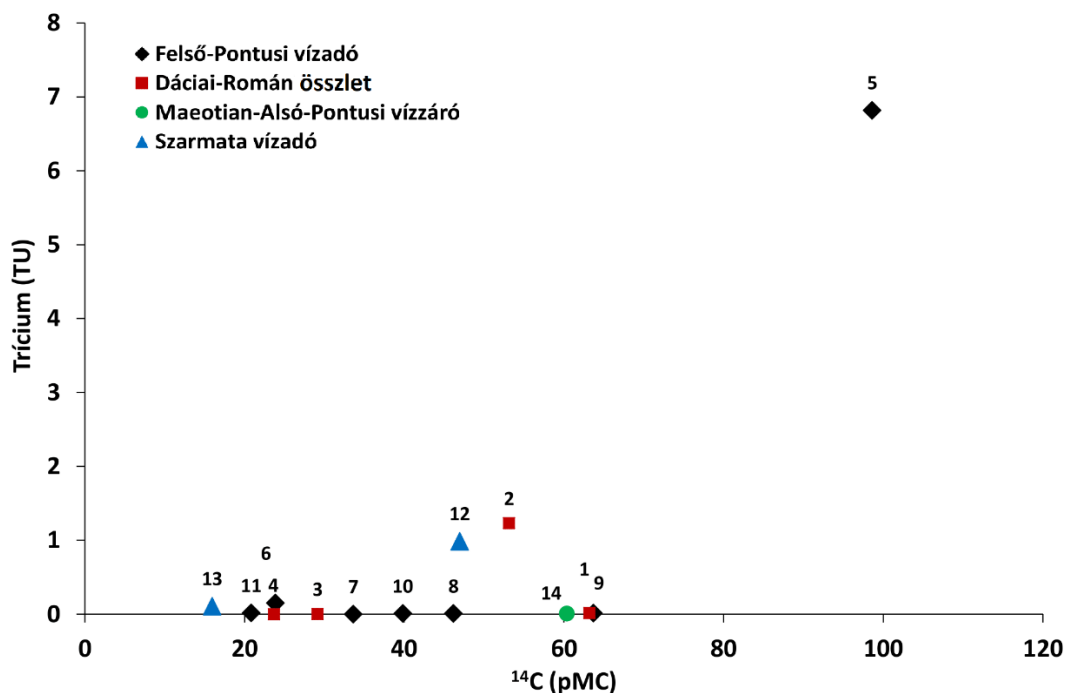
5.2.1. Trícium

5.2.1.1. Bulgária

A bulgáriai Lom-süllyedék területéről vételezett legtöbb felszín alatti vízminta tríciumtartalma igen alacsony, illetőleg alacsonyabb, mint 0,02 TU a következő vízminták esetében: Valchedram (4.), Komoshtitsa pumped (3.), Cherni Vrah (14.), Dolno Linevo (10.), Hospital (8.), S. Mahala (1.), Komoshtitsa deep (9.), Dolni Tsibar (11.). Ez azt jelenti, hogy ezek a vízminták nem tekinthetők recens vízmintáknak, a tartózkodási idejük hosszabb, mint 70 év. A trícium eredményeket a 7. táblázat tartalmazza. A legmagasabb tríciumtartalmat a felső-pontusi víztartóból származó Vasilovtsi (5.) nevű kút vizében lehet találni, ez az érték 6,8 TU, amely recens beszivárgást jelöl. A második legmagasabb értéke a dáciai-román összletből származó Fishfarm (2.) mintának van 1,23 TU-al, majd a szarmata víztartó Bukovets (12.) mintája következik 0,99 TU-al. A Smirnenski (13.) és Agroinvest (6.) mintáknál igen alacsony, ám kimutatási határ feletti a tríciumtartalma: 0,1 és 0,15 TU.

A szarmata víztartóból származó Smirnenski (13.) kút esetében mért tríciummennyiség igen különösnek mondható, tekintve, hogy ennek a kútnak van a legalacsonyabb radiokarbon tartalma (15,94 pMC, lásd: 5.2.3.1. Bulgária) a Lom-süllyedéken vizsgált kutak közül (17. ábra), amely több ezer éves tartózkodási időt jelent, ennek ellenére mégis található benne kis mennyiségben trícium. Ez friss vízzel való keveredésre utal, amelyre több lehetséges magyarázat adódik: vagy a hibás kútműködés az oka, esetleg a kút szűrőzése is lehet többszintes, illetőleg átszivárgás történik más rétegekből, valamint más áramlási pályáról is származhat a vízminta. A kút igen közel fekszik a szarmata víztartó réteg beszivárgási zónájához, így az idős és fiatal víz keveredése könnyen származhat abból, hogy a szarmata réteg vize frissül. Hasonló mondható el a dáciai-román összletből származó Fishfarm (2.) és a szarmata víztartóból vett Bukovets (12.) mintákról is, mivel mindkét mintának 50 pMC körüli a radiokarbon aktivitása, amely körülbelül 3000-4000 év

tartózkodási időt jelent, és mégis van tríciumtartalmuk, így itt is recens vízhozzájárulás tapasztalható. Az, hogy szarmata rétegből vett mindkét vízminta tartalmaz tríciumot (12., 13. kút), arról árulkodik, hogy a víztartó réteg aktív kapcsolatban van a vízkörforgással.

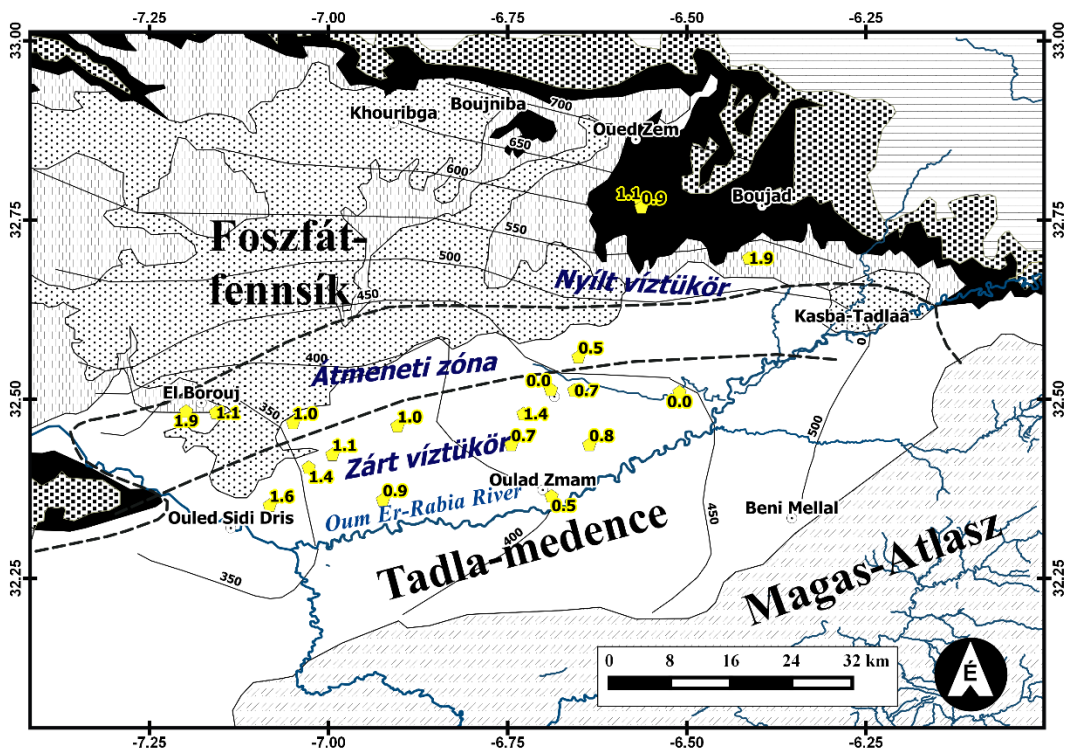


17. ábra: A bulgáriai vízminták tríciumtartalma a radiokarbon-tartalom függvényében

5.2.1.2. Marokkó

A marokkói Tadra-medencében található turoni víztartó rétegből származó vízminták közel mindegyike tartalmaz tríciumot 0,5 és 1,9 TU között. Ezek nemcsak a nyílt víztükrű területről származó vízminták, hanem a zárt víztükrű zóna vízmintái is (8. táblázat, 18. ábra). Továbbá, figyelmen kívül hagyva a beszivárgási területen lévő kutakat, a trícium mennyisége nyugati irányban enyhén nő. A trícium jelenléte azért érdekes, mert azok a vízminták, amelyek a zárt víztükrű zónából származnak, feltételezhetően hosszú tartózkodási idővel rendelkeznek (>50 év), és elviekben nem tartalmazhatnának olyan nyomjelzőket (mint pl. a trícium), amelyek a friss víz jelenlétét jelzik. A frissvízhozzájárulás egyik lehetséges forrása a felsőbb, sekélyebb rétegek felszín alatti vízének törésvonalak mentén történő átszivárgása lehet (2. ábra). Az átszivárgást a turoni víztartó réteg túlzott vízkivétele okozhatja, amely lokális vízszint-depressziót idéz elő.

Dolgozatomban a tríciumértékek alapján friss víz - idős víz keveredési arányokat számoltam, majd segítségükkel korrigáltam a tartózkodási időket, annak érdekében, hogy megfelelő paleoklíma-rekonstrukciót lehessen készíteni a késő pleisztocén - holocén időszakra vonatkozóan (lásd: 4.2.3.2. Az Ingerson és Pearson modell paramétereit a marokkói minták esetében). Ahhoz, hogy megfelelő friss víz - idős víz arányokat lehessen számolni, meg kell becsülni a kiindulási tríciumértéket. Ez lehet a csapadék éves átlagos tríciumtartalma, amely a Tadra-medencében 4 TU a Fes Sais IAEA GNIP mérőállomás adatai és a medencét átszelő OER folyó tríciumtartalma alapján (Bouhlassa, 2010; IAEA és WMO, 2014). A frissvíz-hozzájárulás 13 és 48% között mozgott, ami az egyes kutaknál több ezer év eltérést jelent a friss víz korrigálatlan tartózkodási időket esetében (lásd: 5.2.3.2. Marokkó). Ezt a trícium alapján számolt frissvíz-hozzájárulást minden vizsgált változó esetében felhasználtam az értékek korrigálására, például nemesgáz-hőmérsékletek esetében ez 0,1-1,8 °C eltérést is jelenthet mind a melegebb, mind a hidegebb beszivárgási hőmérsékleti irányban.



18. ábra: A marokkói vízminták tríciumtartalma (TU) és elhelyezkedésük a Tadra-medencében

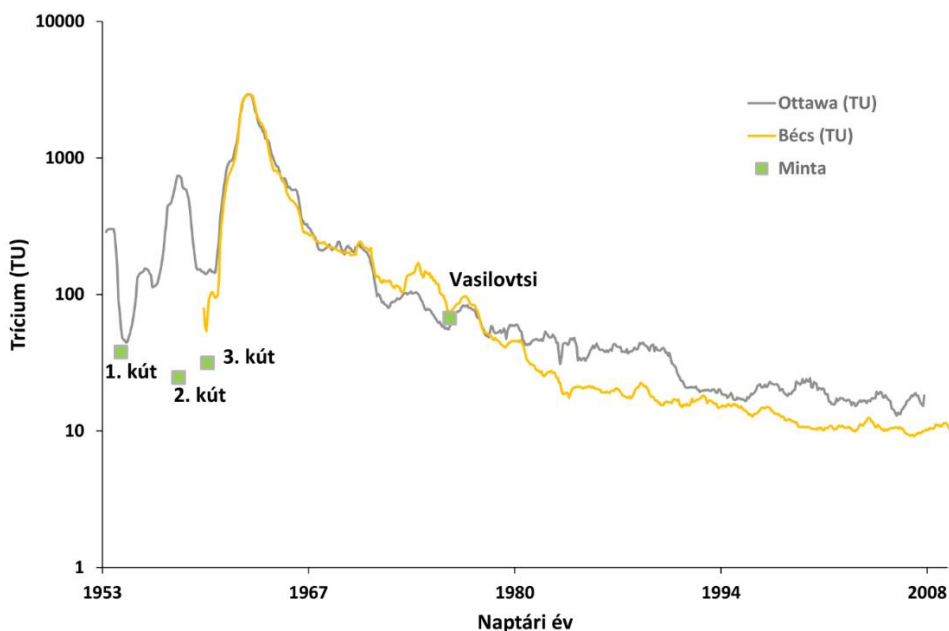
5.2.2. $^3\text{H}/^3\text{He}$ kormeghatározás

5.2.2.1 Bulgária

A bulgáriai vízminták közül egy mintának van $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor meghatározására elegendő tríciumtartalma, ez a Vasilovtsi (5.), így pontosabban meg lehet adni a beszivárgás idejét és pontosítani lehet a víztartó réteg felszín alatti vizeinek koreloszlását. A számolások szerint a trícium eredetű ^3He 60,1 TU, ami alapján a számolt kor $40,6 \pm 0,7$ év. A bécsi csapadék tríciumgörbéje alapján a beszivárgás idején a tríciumtartalom $66,9 \pm 2,9$ TU volt, ehhez az 1960-as és 1970-es évekből származó bomba-csúcs bomlása referencia pontot nyújt a tartózkodási idő meghatározásában (19. ábra). A 2016-ban vételezett minta és a kapott 40 év tartózkodási idő alapján ki lehet számolni, hogy a beszivárgás 1976 körül történhetett. Mivel a jelenlegi tríciumkoncentráció és a tríciumból származó ^3He összege által meghatározott kezdeti tríciumkoncentráció megegyezik az 1976-os évre vonatkozó csapadék tríciumaktivitásával, ezért azt lehet mondani, hogy a számolt $^3\text{H}/^3\text{He}$ -kor teljesen megbízható.

5.2.2.2. Marokkó

A bolgár mintákhoz hasonlóan, a marokkói minták esetében is érdemes megnézni a beszivárgási területről vett vízminták (1., 2., 3. kút) $^3\text{H}/^3\text{He}$ korát. A számolások alapján a trícium eredetű ^3He 23,6 és 36,6 TU között mozog (1. kút: 36,6 TU; 2. kút: 23,6 TU; 3. kút: 30,2 TU), az ez alapján számolt korok pedig 56,5 és 62,1 év közé tehetők. A bécsi, illetve ottawai csapadék tríciumgörbéjéhez viszonyítva a beszivárgás idején a tríciumtartalom 24,6 és 37,8 TU közé tehető (1. kút: 37,8 TU; 2. kút: 24,6 TU; 3. kút: 31,6) (19. ábra). A leghosszabb csapadékeredetű trícium idősor Ottawából származik és sajnos Marokkóhoz közelebbi ilyen régre visszanyúló idősor nem áll rendelkezésre. A kapott 55-60 év tartózkodási idő alapján ki lehet számolni, hogy a 2017-ben vételezett minta beszivárgása 1957 és 1962 között lehetett. Ezek a korok (hasonlóan a bulgáriai Vasilovtsi nevű minta korához) teljesen megbízhatóak, mivel a számolt kezdeti tríciumaktivitás jól egyezik a számolt naptári évekre vonatkozó csapadék tríciumszintjével.

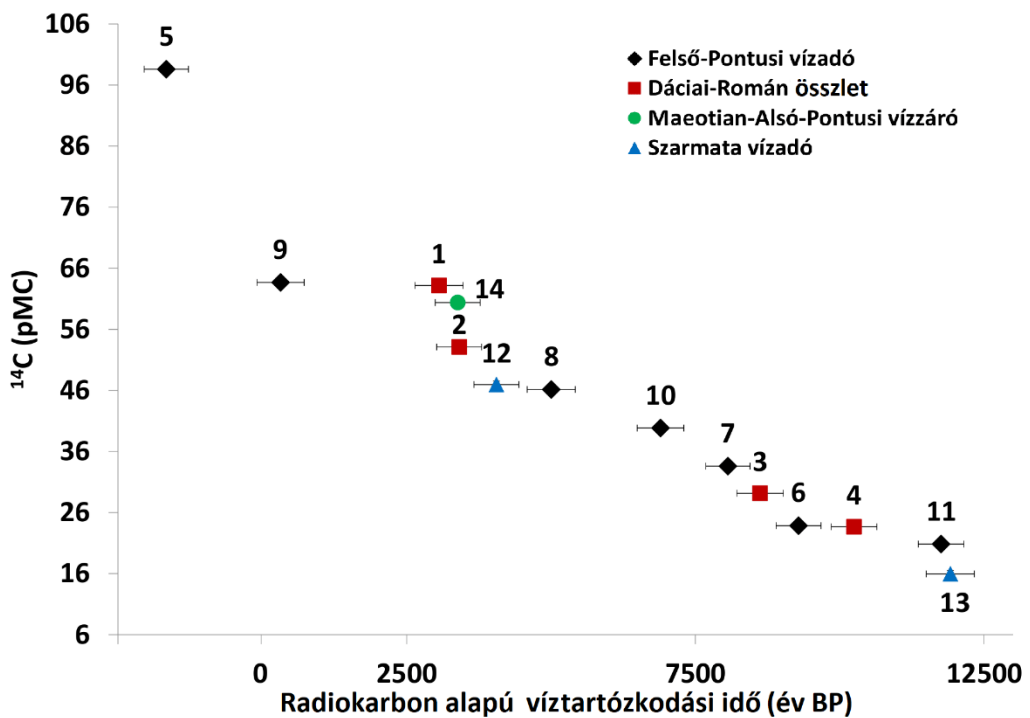


19. ábra: A bécsi és az ottawai csapadék tríciumtartalma, (IAEA / WMO (2009, 2007)), és a marokkói kutak (1., 2., 3. kút) valamint a bulgáriai Vasilovtsi (5.) kút beszivárgásának számított kezdeti tríciumkoncentrációja a naptári év függvényében.

5.2.3. Radiokarbon alapú tartózkodási idő

5.2.3.1. Bulgária

A bulgáriai vízminták radiokarbon-tartalma 15,9 pMC és 98,6 pMC közötti intervallumban változik (7. táblázat, 20. ábra). Az alacsony radiokarbon-tartalommal (15,9-23,8 pMC) rendelkező kutak vize azt engedi feltételezni, hogy a négy vizsgált víztartó rétegből három (dáciai-román összlet, felső-pontusi, szarmata rétegek) tartalmazhat késő pleisztocén során beszivárgott vizet. A dáciai-román összletből egyetlen egy, a Valchedram (4.) nevű kút lehet késő pleisztocén beszivárgású, 23,7 pMC radiokarbon-tartalommal. A felső-pontusi víztartóból vett vízminták közül kettő rendelkezik alacsony radiokarbon-tartalommal, a Dolni Tsibar (11.), 20,8 pMC-vel és az Agroinvest (6.) nevű kút, 23,9 pMC-vel. Itt érdemes megemlíteni, hogy Agroinvest (6.) kút közelében bármely irányban távolodva a kutak radiokarbon-tartalma nő. A szarmata rétegből származó Smirnenski (13.) nevű vízminta mind közül a legalacsonyabb, 15,9 pMC radiokarbon-tartalommal rendelkezik, ami azért különösen érdekes, mert az ugyanazon rétegből származó, tőle 5 km-re lévő Bukovets (12.) nevű vízminta radiokarbon-tartalma 47,9 pMC. Igaz, a Smirnenski (13.) kút szűrőzése 100 m-rel mélyebben van, ezért elképzelhető, hogy egy másik áramlási pályáról származik a vízminta.



20. ábra: A bulgáriai vízminták radiokarbon-tartalma a számolt radiokarbon kor függvényében

A bulgáriai Lom-süllyedék különböző rétegeiből származó vízminták számolt tartózkodási ideje átfogó képet ad a területen található különböző rétegek vizének beszivárgási idejéről, becsült koreloszlásáról (20. ábra). A legfiatalabb vízminta a felső-pontusi rétegből származó Vasilovtsi (5.) vízminta, amelynek tartózkodási ideje a számolt $^3\text{H}/^3\text{He}$ kor alapján $40,6 \pm 0,7$ év (19. ábra). Számos minta beszivárgása a közelmúltban, illetve a késő holocén során, 3000-4000 éve (BP) (before present) történt, ilyen vízminták a dáciai-román összletből az S. Mahala (1.) és a Fishfarm (2.), a felső-pontusi rétegből a Komoshtitsa deep (9.), a maeotiani-alsó-pontusi rétegből származó Cherni Vrah (14.) vízminta és a szarmata rétegből származó Bukovets (12.) minta. Ezenfelül olyan vízmintákat is vizsgáltam, amelyek tartózkodási ideje 5000 és 6800 év (BP) között van, ezek a Hospital (8.) és a Dolno Linevo minták (10.) a felső-pontusi rétegből. Továbbá olyan vízminták is vannak, amelyek a kora holocént reprezentálják (8000-9300 BP): a RUA (7.) és az Agroinvest (6.) vízminta a felső-pontusi rétegből, illetve a Komoshtitsa pumped (3.) a dáciai-román összletből. A szarmata víztartóból származó Smirnenski (13.) és Bukovets (12.) kút, valamint a dáciai-román összletből származó Fishfarm (2.) kút vize is tartalmaz kis mennyiségű tríciumot, amely bizonyos mennyiségű friss-víz hozzájárulást mutat, ez a radiokarbon korok esetében azt jelenti, hogy a számolt korok minimum kort jelölnek és

feltételezhetően idősebb vizekről van szó. A legnagyobb tartózkodási idővel rendelkező vízminták beszivárgása feltételezhetően a késő pleisztocén során vagy a késő pleisztocén és kora holocén közötti átmeneti időszak során történt 10000-12000 éve (BP), ezek közé tartozik a Valchedram (4.) vízminta a dáciai-román összletből, a Dolni Tsibar (11.) a felső-pontusi rétegből és a szarmata rétegből származó Smirnenski (13.) vízminta. Összességében megállapítható, hogy a vizsgált bolgár vízminták radiokarbon-tartalom alapján számolt víztartózkodási ideje az elmúlt 12000 évet reprezentálja, azaz ebben az időszakban történt beszivárgás a vizsgált területen, illetve olyan léptékű száraz periódus nem tapasztalható, amely hiátust okozna a vízminták koreloszlásában.

7. táblázat. A bulgáriai vízminták radiokarbon, trícium és stabilizotóp adatai, valamint a kormodell felállításához szükséges változók. (A zárójelben ± jelölés mellett a vizsgált változók mérési bizonytalansága található.)

Kút szám	Kút név	^{14}C pMC (\pm pMC)	^3H (TU) (\pm TU)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰, VPDB)	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	pH	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{-CO}_2(\text{g})}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$	A_0	Ingerson és Pearson kor (év BP)	Ingerson és Pearson hiba (év)	Konven- cionális kor
					(‰, VSMOW)								
1	S. Mahala	63,18 (\pm 0,22)	0,014 (\pm 0,003)	-14,75	-72,4	-10,11	6,67	-9,11	-15,89	91	3061	417	-427
2	Fishfarm	53,11 (\pm 0,19)	1,232 (\pm 0,025)	-13,11	-87,5	-12,14	7,34	-8,89	-16,11	80	3409	389	1009
3	Komoshtits a pumped	29,15 (\pm 0,19)	0,003 (\pm 0,005)	-13,42	-89,6	-12,20	7,00	-9,00	-16,00	83	8622	404	5967
4	Valchedra m	23,67 (\pm 0,14)	0,000 (\pm 0,005)	-13,32	-89,4	-12,44	7,23	-8,95	-16,05	82	10249	395	7689
5	Vasilovtsi	98,60 (\pm 0,28)	6,818 (\pm 0,057)	-12,86	-68,7	-9,82	7,50	-9,28	-15,72	81	-1663	383	-4107
6	Agroinvest	23,85 (\pm 0,13)	0,150 (\pm 0,005)	-11,90	-103,1	-14,24	7,61	-9,00	-16,00	73	9288	383	7626
7	RUA	33,61 (\pm 0,16)	0,000 (\pm 0,020)	-14,51	-88,6	-12,14	7,84	-8,96	-16,04	89	8065	369	4791

Kút szám	Kút név	^{14}C pMC (\pm pMC)	^3H (TU) (\pm TU)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰, VPDB)	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	pH	$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3\text{-CO}_2(\text{g})}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$	A_0	Ingerson és Pearson kor (év BP)	Ingerson és Pearson hiba (év)	Konven- cionális kor
					(‰, VSMOW)								
8	Hospital	46,15 (\pm 0,18)	0,009 (\pm 0,007)	-13,65	-77,9	-11,08	7,46	-9,07	-15,93	85	5004	384	2170
9	Komoshtits a deep	63,68 (\pm 0,20)	0,015 (\pm 0,005)	-10,60	-75,7	-10,71	7,60	-9,20	-15,80	66	316	385	-492
10	Dolno Linevo	39,83 (\pm 0,17)	0,008 (\pm 0,005)	-15,00	-79,0	-11,32	7,13	-8,88	-16,12	92	6897	395	3387
11	Dolni Tsibar	20,83 (\pm 0,12)	0,016 (\pm 0,004)	-13,93	-86,7	-12,07	6,27	-9,10	-15,90	86	11756	440	8748
12	Bukovets	46,95 (\pm 0,18)	0,986 (\pm 0,020)	-12,21	-70,2	-9,87	6,91	-9,29	-15,71	77	4055	409	2027
13	Smirnenski	15,94 (\pm 0,11)	0,107 (\pm 0,007)	-10,92	-85,1	-11,77	6,96	-9,01	-15,99	67	11917	413	10960
14	Cherni Vrah	60,37 (\pm 0,20)	0,006 (\pm 0,004)	-14,59	-73,1	-10,10	6,84	-9,18	-15,82	91	3384	408	-51

5.2.3.2. Marokkó

A turoni víztartó réteg vízmintáinak radiokarbon értékei 12 és 111 pMC közé esnek, ebből 12 és 73 pMC közötti értékeket mutatnak a telített zónából származó minták. Az előző fejezetekben már volt szó róla (lásd: 4.2.3.2. Az Ingerson és Pearson modell paraméterei a marokkói minták esetében), hogy ezek radiokarbon adatok már olyan hosszú víztartózkodási időt jeleznek, amelyeknél a trícium a bomlási törvénynek megfelelően már elbomlott, így a mintának már nem szabadna tríciumot tartalmaznia. Ugyanakkor közel minden minta tartalmaz tríciumot. Ennek jelenléte a víztartó réteg friss vízzel való keveredésére, a rétegvíznek a sekélyebb rétegekből (eocén réteg) törésvonalak mentén történő átszivárgásra utal. Ez a jelenség a turoni víztartó réteg túlzott vízkitermelése miatt kialakult lokális vízszintdepresszió következményeképp jöhetett létre.

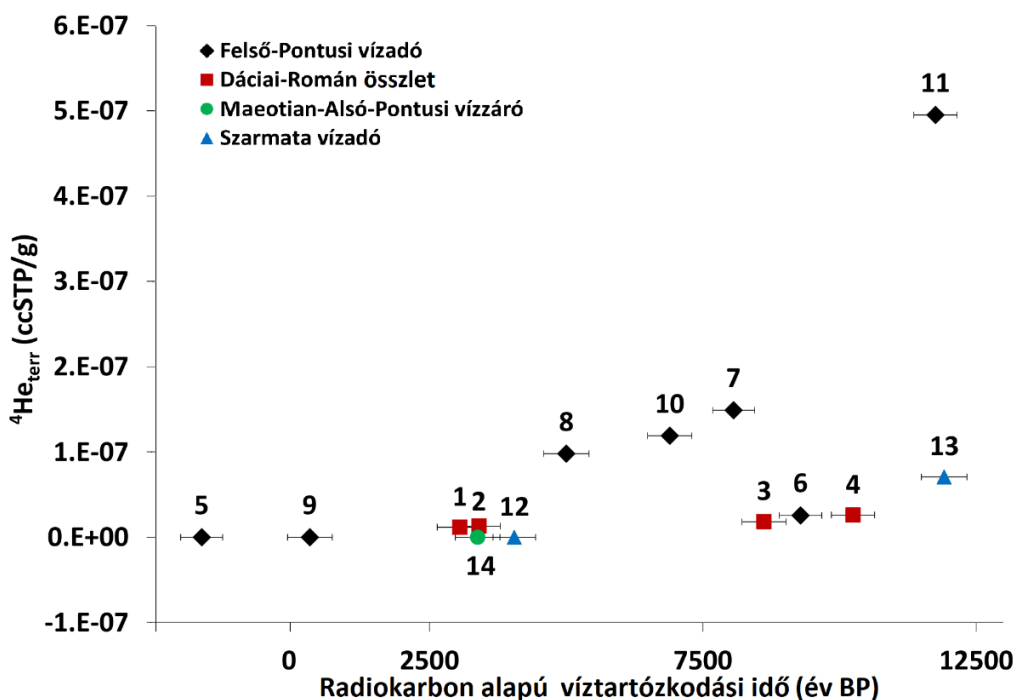
A felszín alatti vizek modellezett tartózkodási ideje alapján elmondható, hogy a beszivárgási területen a turoni réteg felszínre bukkanásánál és környékén recens beszivárgású vizek (1., 2., 3. kutak) találhatóak, 100 és 111 pMC közötti radiokarbon-tartalommal (8. táblázat). Folyamatosan távolodva a beszivárgási területtől egyre idősebb vizekkel találkozhatunk, olyan holocén korú mintákkal (4., 5., 6., 7., 8., 9., 14., 15., 16., 18. kutak) amelyek tartózkodási ideje 1000-7000 év (BP). A legidősebb vízminták beszivárgása 9500-15000 évvel (BP), de akár 24000 évvel (BP) ezelőttre is tehető és ezek a vízminták (10., 11., 12., 13., 17., 19. kutak) reprezentálhatják a késő pleisztocént. A modellezett radiokarbon korok többsége az elmúlt 15000 évet öleli fel, habár vannak ennél idősebb minták, mint a 11-es kút vize, amely 24000 éves (BP) tartózkodási időt mutat, illetve a 17-es vízminta, amelynek a legalacsonyabb a mért radiokarbon értéke (12,3 pMC), ám nem vett részt a frissvíz korrekciókban (lásd: 4.2.3.2. Az Ingerson és Pearson modell paraméterei a marokkói minták esetében c. fejezet), így feltételezhetően sokkal idősebb vízmintáról lehet szó, mint 11000 év (BP).

5.2.4. Terrigén eredetű ^4He , mint korjelző

5.2.4.1. Bulgária

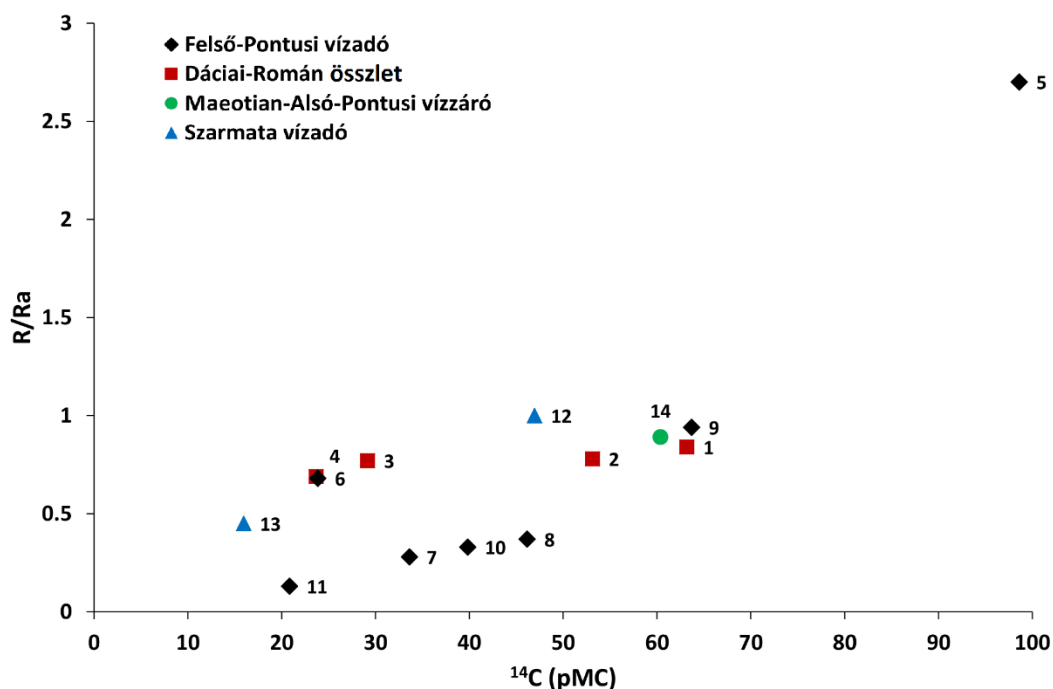
A terrigén eredetű ^4He segítségével egy újabb képet kaphatunk a vizek tartózkodási idejéről, ez különösen nagy segítség az olyan idős vizek azonosításánál, ahol frissvíz-hozzájárulás tapasztalható (Solomon, 2000). Alkalmazásával könnyebben elkülöníthetőek a holocén és a késő pleisztocén beszivárgású vizek egymástól. A 21. ábra tanulmányozásával megfigyelhető, hogy a hosszabb tartózkodási idővel a $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalom nő (9. táblázat). Ez a típusú ^4He akkumuláció elsősorban a felső-pontusi víztartó réteg esetében rajzolódik ki jól, itt a vízminták $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalma exponenciálisan nő a vízminták tartózkodási idejével. Ebből a sorból a 6. kút mintája erősen kilóg, amely az itt

feltüntetettnél rövidebb tartózkodási időre utalhat, illetve a kimutatási határ feletti, de mégis alacsony trícium ($0,150 \pm 0,005$ TU) tartalommal is magyarázható. Az előzőhöz hasonlóan a tartózkodási idővel nő a terrigén eredetű héliumtartalom a szarmata rétegből származó vízmintáknál is, habár a Smirneski minta (13.), dacára a hosszú tartózkodási időnek, mégis tartalmaz némi tríciumot. Ez a tríciumtartalom azt jelenti, hogy friss vízzel való keveredés van jelen, ugyanakkor a minta magasabb ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalma arról árulkodik, hogy jóval idősebb vízmintáról lehet szó, amelynek beszivárgása a számolt radiokarbon kornál valamivel régebben történhetett, feltehetőleg a késő pleisztocén, avagy a késő pleisztocén - holocén átmeneti időszak során.



21. ábra: A bulgáriai vízminták terrigén eredetű héliumtartalma a radiokarbon alapú tartózkodási idők függvényében

Az R/R_a érték segítségével megadható a terrigén eredetű hélium származása (9. táblázat). A legfiatalabb, recens Vasilovtsi (5.) minta esetében 2,7 az R/R_a aránya, amely a legmagasabb érték a vizsgált kutak közül. A fennmaradó kutak R/R_a aránya 1 vagy 1 alatti értéket mutat és az is megfigyelhető, hogy ez az arány a radiokarbon-tartalommal, tehát a nagyobb tartózkodási idővel csökken (22. ábra). Feltételezhetően az 1 vagy az ehhez nagyon közeli érték az atmoszférikus hélium izotóparányával egyensúlyban lévő értéket jelent, míg a csökkenő izotóparány kéregi eredetet mutat. Ez azt jelenti, hogy a terrigén eredetű hélium a kéreg kőzeteiben található urán és tórium bomlási soraiból származó α -bomló izotópok ${}^4\text{He}$ termelődéséből származik. A legfiatalabb Vasilovtsi (5.) minta magas R/R_a izotóparányáért a trícium bomlásából származó ${}^3\text{He}$ okolható.



22. ábra: A bulgáriai vízminták R/R_a értékei a ¹⁴C tartalom függvényében

5.2.4.2. Marokkó

A radiokarbon alapú modellezéssel kapott víztartózkodási idők kiegészítésére a terrigén eredetű ⁴He akkumulációt alkalmaztam, annak érdekében, hogy egyértelműbben el lehessen különíteni a késő pleisztocén és a holocén során beszivárgott vizeket egymástól. Segítségével több információt kapunk a turoni rétegben tartózkodó víz koreloszlásáról, ugyanis minél több időt tölt az adott víz a vízrétegben, annál több a már akkumulálódott terrigén eredetű ⁴He benne (Torgersen és Stute, 2013). Mivel többségében friss víz - idős víz keveredés történik a turoni víztartó rétegben, ezért a radiokarbon koradatokat ⁴He_{terr} értékekkel egészítettem ki, a megfelelő fiatal és idős vizek tartózkodási idejének meghatározására, a kívánt késő pleisztocén - holocén klímarekonstrukció felállításához (10. táblázat). Az olyan egyéb mért, illetve számolt változók, mint az oxigén és hidrogén stabilizotóp-arány, valamint a nemesgáz-hőmérséklet klimatikus értelmezése is alátámasztja azt a feltevést, hogy egyes vízminták (4., 6., 8., 12. kutak) tartózkodási ideje a radiokarbon modellezett kornál fiatalabb vagy idősebb (26. ábra, 28. ábra). Megvizsgálva a ⁴He_{terr} mennyiségeket a radiokarbon alapú modellezéssel kapott víztartózkodási idők függvényében (23. ábra), bizonyos kutaknál megfigyelhető egy ⁴He_{terr} növekedési trend, amely lineárisan nő a tartózkodási idővel, ezért egy általam meghatározott ⁴He_{terr}

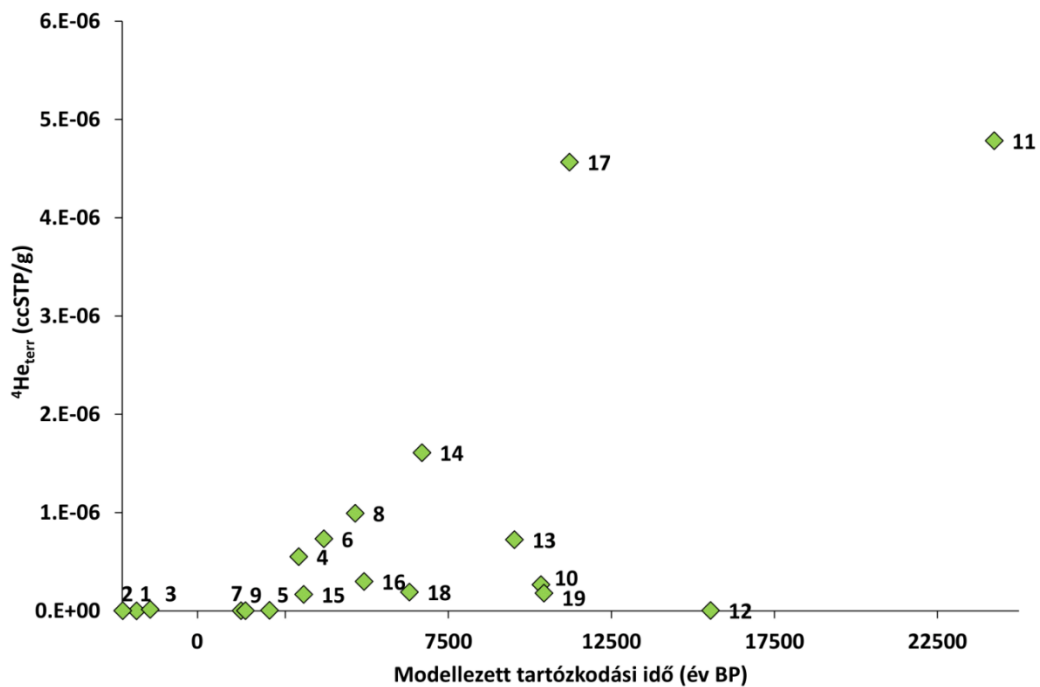
mennyiségi érték ($5 \cdot 10^{-7}$ ccSTP/g) alapján két csoportot különítettem el, mert ennél a pontnál élesebben elkülönülnek az értékek egymástól. Az egyik az ez alatti csoport (1., 2., 3., 5., 7., 9., 12., 15., 16., 18. minta), a másik pedig az e fölötti hélium tartalommal bíró csoport (4., 6., 8., 11., 13., 14., 17. minta). Ezáltal a terrigén eredetű hélium alapú korszakozás segítségével könnyen elkülöníthetők egymástól a fiatalabb, valószínűleg holocén beszivárgású vizek (első csoport) és az idősebb, valószínűleg késő pleisztocén beszivárgású vizek.

A felszín alatti vizekben található többlethélium eredetére az R/R_a izotóparányból következtethetünk. A marokkói vízminták R/R_a aránya mind 1 alatti, a legelső mintát kivéve, amelynek értéke 1,18 (10. táblázat). Hasonlóan a bolgár vízmintákhoz, az R/R_a izotóparány itt is a radiokarbon-tartalommal csökken, tehát minél több ideig van a víz az adott közegben, annál több kéregi eredetű, alfa bomlásból származó hélium akkumulálódik a vízben (24. ábra).

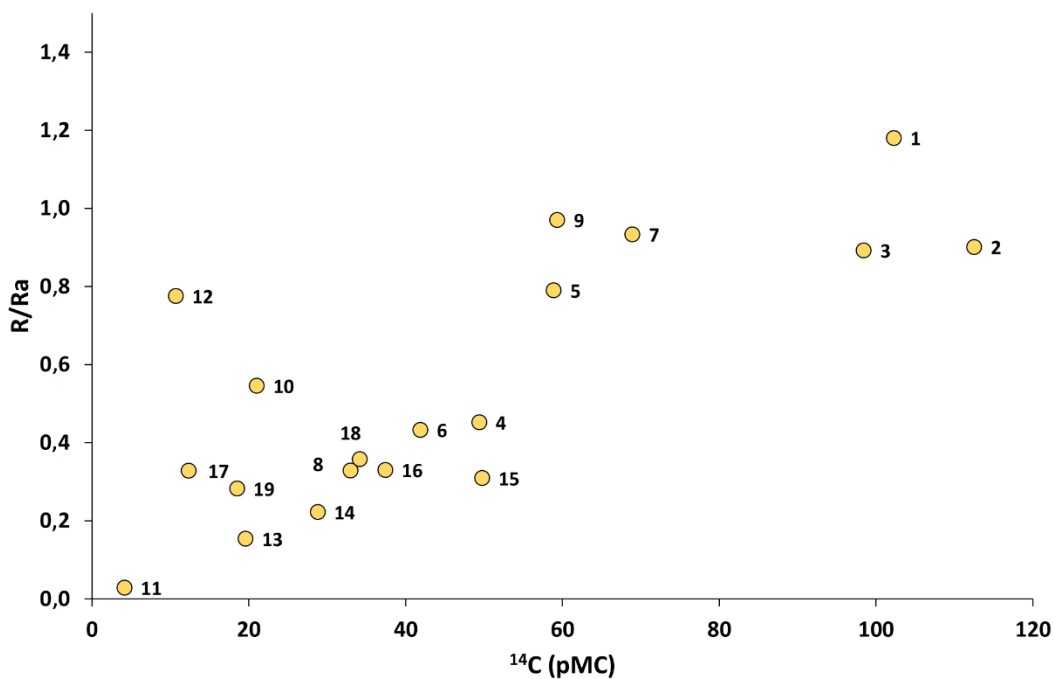
8. táblázat. A marokkói vízminták becsült tartózkodási ideje és a hozzá kapcsolódó változók korigálatlan és keveredéskorigált (corr) értékei. (A zárójelben \pm jelölés mellett a vizsgált változók mérési, illetve számolt bizonytalansága található.)

Kút szám	Trícium (TU) (\pm TU)	Frissvíz-arány (%) (\pm %)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ corr(mg/L)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰, VPDB)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC corr}}$ (‰, VPDB)	A ¹⁴ C (pMC) (\pm pMC)	A ¹⁴ C _{corr} (pMC)	q	A _o	Ingerson és Pearson kor (év BP)	Ingerson és Pearson hiba (év)
1	1,15 (\pm 0,28)	nem releváns	448	448	-12,8	-12,8	102,78 (\pm 0,28)	102,78 (\pm 0,28)	0,80	80	-2060	2062
2	0,93 (\pm 0,17)	nem releváns	429	429	-13,0	-13,0	111,35 (\pm 0,31)	111,35 (\pm 0,31)	0,81	81	-2590	1576
3	1,31 (\pm 0,31)	nem releváns	381	381	-13,2	-13,2	100,80 (\pm 0,31)	100,8 (\pm 0,31)	0,83	83	-1640	2006
4	0,00 (\pm 0,15)	0 (\pm 4)	346	346	-11,2	-11,2	49,40 (\pm 0,19)	49,4 (\pm 5,4)	0,70	70	2910	446
5	0,51 (\pm 0,18)	13 (\pm 6)	311	314	-12,1	-12,0	64,35 (\pm 0,25)	58,9 (\pm 10,1)	0,75	75	2020	2952
6	0,67 (\pm 0,17)	17 (\pm 17)	336	345	-10,8	-10,5	50,98 (\pm 0,22)	41,9 (\pm 28,6)	0,65	65	3680	2145
7	0,00 (\pm 0,15)	0 (\pm 4)	384	384	-12,7	-12,7	68,93 (\pm 0,26)	68,9 (\pm 6,2)	0,79	79	1140	446
8	0,75 (\pm 0,23)	19 (\pm 7)	281	279	-10,0	-9,3	46,88 (\pm 0,20)	33,0 (\pm 12,8)	0,58	58	4640	2574
9	1,40 (\pm 0,33)	35 (\pm 12)	323	342	-11,7	-11,1	73,62 (\pm 0,25)	59,3 (\pm 29,5)	0,69	69	1280	1999
10	0,72 (\pm 0,19)	18 (\pm 7)	343	355	-11,9	-11,7	33,75 (\pm 0,18)	21,0 (\pm 9,0)	0,73	73	10340	2228
11	0,54 (\pm 0,17)	14 (\pm 5)	289	289	-12,5	-12,4	17,75 (\pm 0,12)	4,1 (\pm 6,8)	0,78	78	24250	2651
12	1,02 (\pm 0,31)	26 (\pm 10)	299	302	-11,7	-11,2	33,95 (\pm 0,18)	10,7 (\pm 15,2)	0,70	70	15540	2555

Kút szám	Trícium (TU) (±TU)	Frissvíz-arány (%) (±%)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ _{corr} (mg/L)	δ ¹³ C _{DIC} (‰, VPDB)	δ ¹³ C _{DIC corr} (‰, VPDB)	A ¹⁴ C (pMC) (±pMC)	A ¹⁴ C _{corr} (pMC)	q	A _o	Ingerson és Pearson kor (év BP)	Ingerson és Pearson hiba (év)
13	0,93 (±0,18)	23 (±7)	311	318	-10,6	-9,9	38,03 (±0,19)	19,6 (±11,3)	0,62	62	9530	1663
14	1,07 (±0,28)	27 (±10)	315	324	-11,0	-10,4	47,51 (±0,20)	28,8 (±16,9)	0,65	65	6690	2209
15	1,00 (±0,20)	25 (±8)	316	325	-11,9	-11,5	62,39 (±0,23)	49,8 (±16,0)	0,72	72	3060	1713
16	1,37 (±0,29)	34 (±11)	332	354	-11,5	-10,9	57,57 (±0,22)	37,4 (±22,8)	0,68	68	4920	1806
17	1,61 (±0,36)	40 (±14)	235,5	235,5	-7,64	-7,64	12,34 (±0,12)	12,3 (±5,0)	0,48	48	11190	1903
18	1,08 (±0,31)	27 (±10)	320,3	331,8	-12,03	-11,72	51,40 (±0,18)	34,2 (±18,6)	0,73	73	6310	2415
19	1,90 (±0,38)	48 (±15)	366,0	435,7	-11,42	-10,47	50,94 (±0,21)	18,5 (±30,5)	0,65	65	10430	1715



23. ábra: A marokkói vízminták ⁴He_{terr} tartalma a radiokarbon alapú tartózkodási idők függvényében



24. ábra: A marokkói vízminták R/R_a értékei a ¹⁴C tartalom függvényében

5.3. Múltbéli klímarekonstrukció, paleohőmérséklet

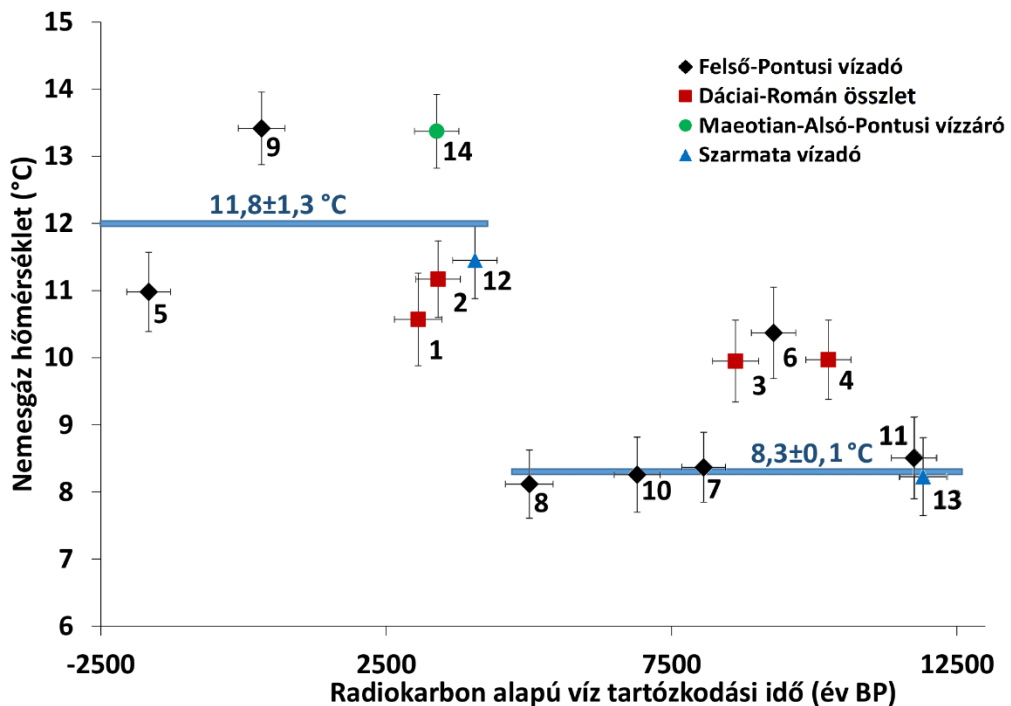
5.3.1. Nemesgáz-hőmérséklet

Értekezésem fő célja a múltbéli hőmérsékleti viszonyok feltárása. Ehhez vízkorolást alkalmaztam, ahogy azt korábban ismertettem. A következő fejezetekben a nemesgáz alapú hőmérsékleti rekonstrukciót mutatom be, amely dolgozatom központi paleoklimatológiai részét képviseli, így a beszivárgás idején az egykor uralkodó átlaghőmérséklet megadható. Ezután együttesen diszkutálom a stabilizotóp és nemesgáz eredményeket egy újabb alfejezetben. Majd külön fejezetben demonstrálom, hogy mennyire illeszkednek a kapott hőmérséklet-különbségek az eddig publikált nemesgáz-hőmérsékletekkel. Ezáltal teljesebbé válik a múltbéli klímarekonstrukció, amely dolgozatom fundamentális törekvése.

5.3.1.1. Bulgária

A bulgáriai Lom-süllyedék vízmintáinak nemesgáz-koncentrációi segítségével értékes információkat tudhatunk meg a beszivárgás körülményeiről, így már nem csak a beszivárgás idejét, de a beszivárgáskor uralkodó átlaghőmérsékletet is megismerhetjük. Bulgáriában a Duna menti alföld éves átlaghőmérséklete $11,4\text{ °C}$. A beszivárgási terület környezetében vett legfiatalabb vízminta (Vasilovtsi, 5 kút) terepen mért vízhőmérséklete 13 °C , ez a hőmérséklet a talaj hőmérsékletének a maximális értékét adhatja vissza, mivel a felszín alatt kis melegedés valószínűsíthető. Ugyanakkor ismert az is, hogy a Bulgáriára jellemző klímán az átlagos éves talajhőmérséklet $1\text{-}2\text{ °C}$ -kal magasabb, mint az átlagos léghőmérséklet. A vízminták nemesgáz-koncentrációi alapján számolt beszivárgási hőmérséklete $8,1\pm 0,6\text{ °C}$ és $13,4\pm 0,5\text{ °C}$ között változik (9. táblázat, 25. ábra). Paleoklimatológiai szempontból a hosszú tartózkodási idejű és az alacsonyabb nemesgáz hőmérsékletű kutak lehetnek fontosak, ezek a Smirnenski (13), Dolni Tsibar (11) és Valchedram (4) kutak, mert beszivárgásuk a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszakhoz köthető. Ugyanakkor azt is érdemes megemlíteni, hogy Smirnenski (13) kút esetében a tríciumtartalom alapján valamennyi frissvíz-hozzájárulással is számolni kell, és ugyanez érvényes a Dolni Tsibar (11) kútra is, ahol minimálisnak nevezhető tríciumtartalom tapasztalható. A tríciumtartalom alapján nem csak a tartózkodási idő tekintetében lehet egyfajta kevert – fiatalabb – kort kapni, hanem a kapott beszivárgási hőmérséklet is kevert – melegebb – hőmérsékletnek nevezhető. Ezeknek a vízmintáknak az átlagos beszivárgási hőmérséklete $8,9\pm 0,9\text{ °C}$ körüli. Ugyanakkor azt is érdemes kicsit megvizsgálni, hogy az enyhén fiatalabb vizeknek, mint a RUA (7), Hospital (8) és Dolno Linevo (10) vizeknek szintén hasonlóan alacsony a beszivárgási hőmérséklete, ami $8,3\pm 0,1\text{ °C}$ körül. A legalacsonyabb nemesgáz hőmérséklettel rendelkező kutak (RUA (7), Hospital (8), Dolno Linevo (10), Smirnenski (13), Dolni Tsibar (11)) átlagos nemesgáz-hőmérséklete az előzőhöz hasonlóan $8,3\pm 0,1\text{ °C}$. A késő holocén beszivárgású vízminták beszivárgási

hőmérséklete átlagosan $11,8 \pm 1,3$ °C körüli. Az utóbbi hőmérséklet hasonló a Duna menti alföld éves átlagos hőmérsékletéhez, ezáltal a bolgár vízminták alapján megfigyelt átlagos hőmérséklet-különbség $3,5 \pm 0,6$ °C. Ez a hőmérséklet-különbség feltehetően a késő pleisztocén és holocén átmeneti időszakot reprezentálja a recens átlaghőmérséklethez képest. A késő holocén korú minták közül a legnagyobb beszivárgási hőmérséklettel rendelkező minták átlagos nemesgáz hőmérséklete $13,4 \pm 0,03$ °C, ezt a hőmérsékletet viszonyítva a legalacsonyabb beszivárgási hőmérsékletekhez, a fent kapott $8,3 \pm 0,1$ °C-hoz, akkor elmondható, hogy a legnagyobb tapasztalt hőmérséklet-különbség 5,2 °C. A kapott beszivárgási hőmérsékletek alapján általánosságban elmondható, hogy $3,5$ - $5,2$ °C ($4,3 \pm 1,2$ °C) hőmérséklet-különbség tapasztalható késő pleisztocén vége és holocén időszak között a bulgáriai Lom-süllyedék területén.



25. ábra: A bulgáriai vízminták nemesgáz-hőmérséklete a radiokarbon alapú tartózkodási idő függvényében

9. táblázat. A bolgár vízminták nemesgáz eredményei

Kút szám	Kút név	He	Ne	Ar	Kr	Xe	R/R _a	NGT (°C)	±ΔT (°C)	χ ²	p (%)	⁴ He _{terr} (ccSTP/g)
		(ccSTP/g)										
1	S, Mahala	7,58E-08	2,69E-07	4,33E-04	9,55E-08	1,33E-08	0,84	10,57	0,69	0,03	86,8	(1,19±0,15)E-08
2	Fishfarm	7,23E-08	2,44E-07	3,96E-04	8,85E-08	1,27E-08	0,78	11,17	0,57	0,63	42,6	(1,31±0,14)E-08
3	Komoshtitsa pumped	1,47E-07	4,93E-07	5,37E-04	1,08E-07	1,44E-08	0,77	9,95	0,61	0,04	84,6	(1,82±0,30)E-08
4	Valchedram	9,36E-08	2,79E-07	4,32E-04	9,53E-08	1,35E-08	0,69	9,97	0,59	0,18	67,1	(2,62±0,16)E-08
5	Vasilovtsi	6,45E-08	2,74E-07	4,17E-04	9,25E-08	1,29E-08	2,70	10,98	0,59	0	94,5	0,00(±0,15E+09)
6	Agroinvest	1,02E-07	3,16E-07	4,67E-04	9,97E-08	1,37E-08	0,68	10,37	0,68	0,17	68,3	(2,58±0,18)E-08
7	RUA	2,12E-07	2,59E-07	4,22E-04	9,57E-08	1,40E-08	0,28	8,38	0,52	0,93	32,7	(1,49±0,25)E-07
8	Hospital	1,61E-07	2,59E-07	4,24E-04	9,72E-08	1,41E-08	0,37	8,13	0,51	0,08	76,9	(9,81±0,20)E-08
9	Komoshtitsa deep	7,48E-08	3,67E-07	4,20E-04	8,91E-08	1,21E-08	0,94	13,42	0,54	0,05	82,6	0,00(±1,84E-09)
10	Dolno Linevo	1,81E-07	2,63E-07	4,34E-04	9,85E-08	1,41E-08	0,33	8,25	0,56	0,05	82,4	(1,19±0,02)E-07
11	Dolni Tsibar	5,57E-07	2,61E-07	4,39E-04	9,82E-08	1,41E-08	0,13	8,51	0,61	0,57	45,2	(4,95±0,06)E-07
12	Bukovets	5,29E-08	2,40E-07	3,85E-04	8,70E-08	1,22E-08	1,00	11,27	0,57	0,18	87,4	0,00(±1,29E-09)
13	Smirnenski	1,33E-07	2,62E-07	4,30E-04	9,76E-08	1,38E-08	0,45	8,23	0,58	0,01	91,4	(7,08±0,18)E-08
14	Cherni Vrah	8,04E-08	2,23E-07	4,21E-04	8,91E-08	1,21E-08	0,89	13,37	0,55	0,04	84,9	0,00(±1,89E-09)

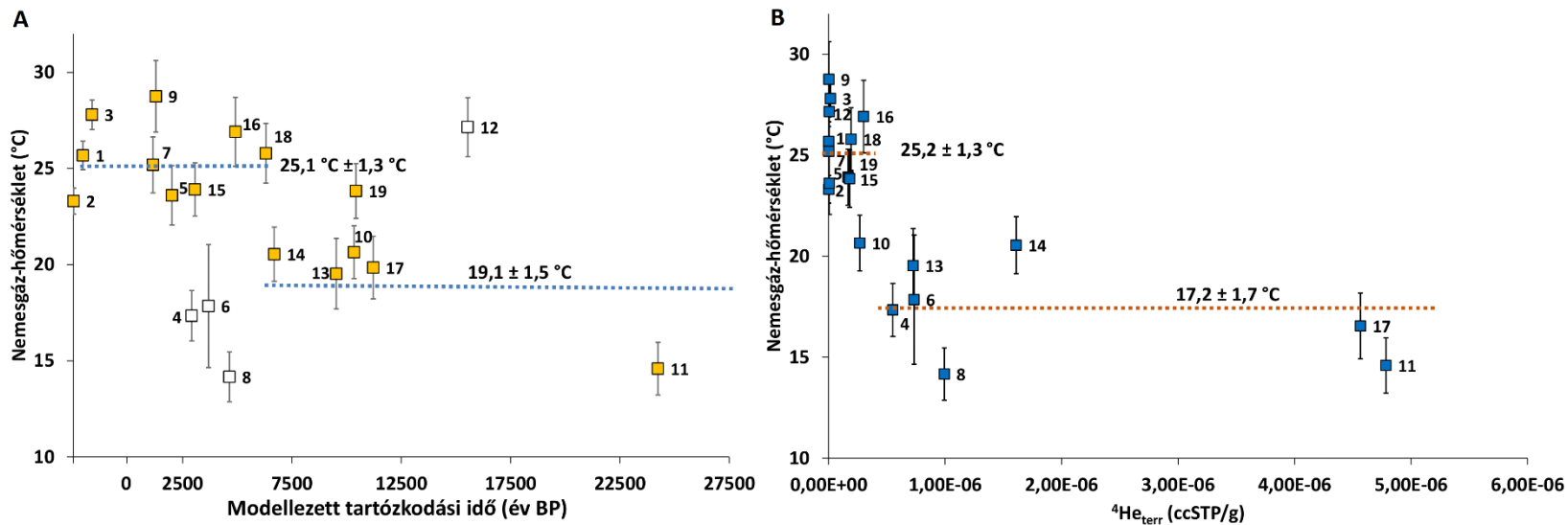
5.3.1.2. Marokkó

A Tadra-medence turoni víztartó rétegéből származó vízminták nemesgázokra vonatkozó eredményei segítenek abban, hogy tágabb képet kapjunk a terület késő pleisztocén - holocén klímaviszonyairól és többlet információval szolgálnak a múlt száraz és nedves periódusairól, a beszivárgás körülményeiről. Első, erre vonatkozó tanulmányunkban kimutattuk, hogy a víztartó jelentős klímainformációt őriz (Saadi és mtsai., 2017), ezért az előzetes tapasztalatok alapján olyan területet mintáztunk 2017-ben, amely kútlefedettség tekintetében túlnyúlik az első mintázási területen egy hosszabb áramlási pályát célozva meg, feltételezve, hogy az tartalmaz késő pleisztocén során, ebből kifolyólag hűvösebb klímán beszivárgott vizeket is.

A turoni víztartó réteg beszivárgási területéről származó vízmintáinak (1., 2., 3., kút) terepen mért vízhőmérséklete 23,1 és 24,1 °C közé esik, melyek átlaga a talaj hőmérsékletével nagyon jó egyezést mutat. Ugyanezen minták átlag nemesgáz-hőmérséklete $25,7 \pm 0,7$ °C (10. táblázat), amely megközelíti a mai felszín éves átlaghőmérsékletét ($23,6 \pm 0,5$ °C) (Bouchaou és mtsai., 2009; Saadi és mtsai., 2017). Ugyanakkor érdemes azt is megjegyezni, hogy a talajhőmérséklet a talajra érkező beeső napsugárzás melegítő hatása miatt (Bartlett és mtsai., 2006) általánosságban melegebb (1 ± 1 °C), mint az éves átlagos léghőmérséklet. Különösen igaz ez a mérsékelt övi területekre, ahogy ez a bulgáriai minták esetén is látható volt (Smith és mtsai., 1964, Stute és Schlosser, 1993; Stute és mtsai., 1995b). Valójában a talaj és a levegő közötti hőmérséklet-különbség ennél még nagyobb is lehet, különösen a száraz/félszáraz területeken a vegetáció hiánya és a nagyobb hőkisugárzás miatt (Beyerle és mtsai., 2003; Aeschbach-Hertig és Solomon, 2013).

A radiokarbon alapú tartózkodási időket tekintve a recens és 7000 év (BP) közötti holocén korú minták (1., 2., 3., 5., 7., 9., 14., 15., 16., 18. kút) átlag beszivárgási hőmérséklete $25,1 \pm 1,3$ °C, míg a 9500 és 24000 év (BP) közötti késő pleisztocén beszivárgású minták (10., 11., 12., 13., 17., 19. kút) átlag beszivárgási hőmérséklete $19,1 \pm 1,5$ °C (26. ábra A). Paleohőmérsékleti szempontból a radiokarbon alapú kormeghatározással többé-kevésbé el lehet különíteni az idősebb (és hidegebb), illetve fiatalabb (és melegebb) vízmintákat egymástól. Ugyanakkor, feltehetően a már említett keveredés miatt, vannak kérdéses vízminták, mint a 12. számú vízminta, amely hosszú tartózkodási idővel rendelkezik, ám 27,2 °C beszivárgási hőmérséklettel egészen valószínű, hogy melegebb klímaviszonyok között szivárgott be, így ez feltételezhetően holocén korú minta. A 4., 6., 8. vízminták ezzel szemben rövidebb tartózkodási idővel rendelkeznek, ám mindhárom vízminta beszivárgási hőmérséklete 18 °C alatti, ezért feltételezhetően hűvösebb klímaviszonyok között, valószínűleg késő pleisztocén idején beszivárgott mintákról van szó. A kérdéses minták tisztázása érdekében a terrigén eredetű ⁴He tartalmat vizsgáltam meg, azt az elvet felhasználva, hogy minél hosszabb ideje tartózkodik a víz a telített zónában, annál több a benne akkumulálódott terrigén eredetű hélium (Torgersen and Stute, 2013). Segítségével

a vízmintákat sokkal élesebben el lehet különíteni egymástól, ami különösen fontos a fiatal és idős, azaz holocén és pleisztocén beszivárgású kevert vízminták esetében. Azokat a mintákat, amelyekben a ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalom 5×10^{-7} ccSTP/g (önkéntesen kijelölt határ) alatt van, holocén korúnak, míg az e fölöttieket késő pleisztocén korú mintáknak tekintettem. Ez alapján a holocén idején beszivárgott vízminták (1., 2., 3., 5., 7., 9., 12., 15., 16., 18. kút) átlag nemesgáz-hőmérséklete $25,2 \pm 1,3$ °C, a késő pleisztocén során beszivárgott vízminták (4., 6., 8., 11., 13., 14., 17. kút) átlag nemes gáz-hőmérséklete pedig $17,2 \pm 1,7$ °C (26. ábra B). Így a legalacsonyabb nemesgáz-hőmérséklettel ($14,2$ °C és $14,6$ °C) rendelkező vízminták (8., 11. kút) is egyértelműen glaciális időszak alatt beszivárgott mintának tekinthetők. A vízminták radiokarbon kormeghatározása alapján az átlagos hőmérséklet-különbség a két korszak között (késő pleisztocén-holocén) $6,0 \pm 1,9$ °C, míg a ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalom alapú korcsoportosítás után $8,0 \pm 2,1$ °C.



26. ábra: A - Nemesgáz-hőmérséklet az Ingerson és Pearson féle radiokarbon alapú modellezéssel kapott víztartózkodási idők függvényében; B - Nemesgáz-hőmérséklet a terrigén eredetű hélium függvényében ábrázolva

10. táblázat. A marokkói vízminták nemesgáz eredményei és számolt nemesgáz-hőmérsékletei [°C], illetve az illeszkedésük a CE-modellhez. A corr jelzés a keveredéskorrigált értékeket jelöli. Az ^a jelzéssel rendelkező kutaknál a nemesgáz-hőmérséklet számolásánál a neon nem lett figyelembe véve, így a p nem számolható. ccSTP=normál köbcentiméter standard hőmérsékleten (T) [0 °C] és nyomáson (P) [1 atm]

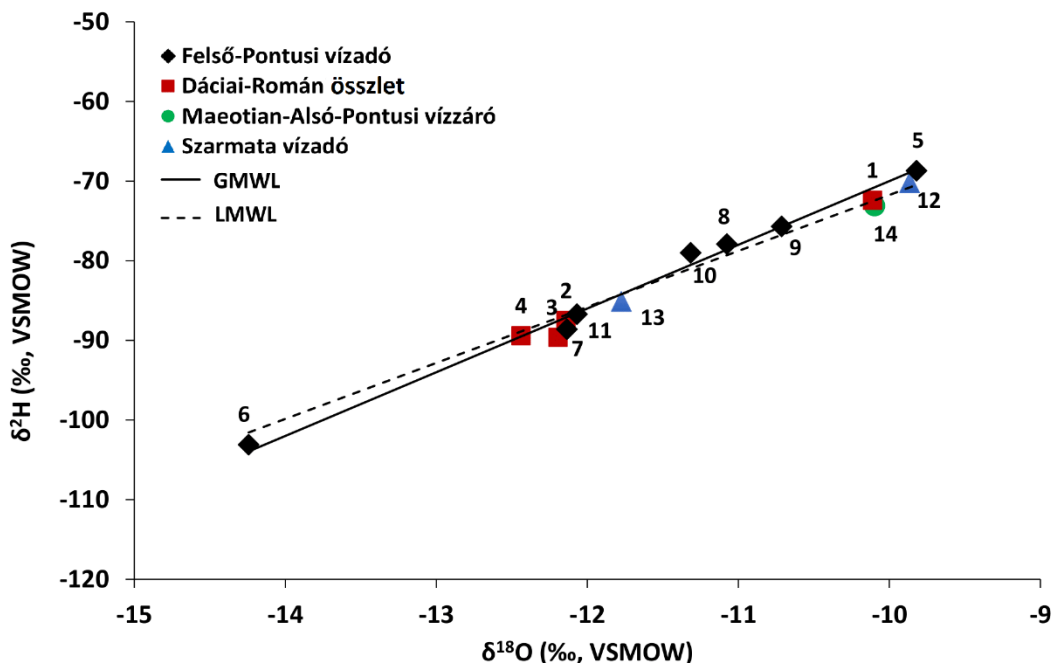
Kút szám	He (He _{corr}) ×10 ⁸	Ne (Ne _{corr}) ×10 ⁸	Ar (Ar _{corr}) ×10 ⁵	Kr (Kr _{corr}) ×10 ⁵	Xe (Xe _{corr}) ×10 ⁸	⁴ He _{terr} (He _{terr} corr) ×10 ⁸	R/R _a (R/R _{Acorr})	NGT (°C)	±ΔT (°C)	χ ²	p (%)	NGT _{corr} (°C)	±ΔT _{corr} (°C)	χ ² _{corr}	Neon többlet ×10 ⁷	p _{corr} (%)
	(ccSTP/g)															
1	5,29 (5,29)	21,1 (21,1)	2,82 (2,82)	5,92 (5,92)	0,764 (0,764)	0 (0)	1,18 (1,18)	25,7	0,7	1,02	60,0	25,7	0,7	1,02	0,55	60,0
2	5,01 (5,01)	19,2 (19,2)	2,83 (2,83)	6,05 (6,05)	0,809 (0,809)	0,18 (0,18)	0,90 (0,90)	23,3	0,7	0,67	71,7	23,3	0,7	0,67	0,25	71,7
3	6,06 (6,06)	17,7 (17,7)	2,56 (2,56)	5,41 (5,41)	0,708 (0,708)	1,57 (1,57)	0,89 (0,89)	27,8	0,8	0,21	90,2	27,8	0,8	0,21	0,04	90,2
4	62,8 (62,8)	29,6 (29,6)	3,64 (3,64)	7,56 (7,56)	1,010 (1,010)	55,10 (55,10)	0,45 (0,45)	17,4	0,7	0,26	57,2	17,3	1,3	0,08	1,23	77,9
5	6,85 (7,05)	24,3 (25,0)	3,11 (3,16)	6,31 (6,39)	0,827 (0,837)	0,55 (0,57)	0,81 (0,79)	23,3	0,8	1,49	36,9	23,6	1,5	0,21	0,84	64,5
6	67,00 (79,40)	27,2 (28,8)	3,22 (3,32)	6,83 (7,04)	0,930 (0,964)	61,20 (73,40)	0,44 (0,43)	18,9	1,6	0,77 ^a	^a	17,9	3,2	^a	1,15	^a
7	5,40 (5,40)	20,3 (20,3)	2,80 (2,80)	5,83 (5,83)	0,773 (0,773)	0,21 (0,21)	0,93 (0,93)	25,2	0,7	0,53	45,9	25,2	1,5	0,14	0,40	70,6
8	89,10 (108,00)	31,9 (34,8)	3,90 (4,17)	8,04 (8,56)	1,070 (1,140)	85,00 (99,40)	0,34 (0,33)	16,0	0,7	0,1	74,9	14,2	1,3	0,03	1,70	86,1
9	7,02 (7,86)	25,5 (28,8)	3,04 (3,20)	6,02 (6,14)	0,758 (0,757)	0,33 (0,25)	0,98 (0,97)	26,8	0,9	1,09	83,8	28,8	1,9	0,03	1,29	86,3
10	28,30 (33,30)	24,5 (25,6)	3,18 (3,28)	6,62 (6,80)	0,875 (0,900)	22,00 (26,7)	0,56 (0,55)	21,4	0,7	0,14	70,6	20,7	1,4	0,04	0,55	84,4

Kút szám	He (He _{corr}) ×10 ⁸	Ne (Ne _{corr}) ×10 ⁸	Ar (Ar _{corr}) ×10 ⁵	Kr (Kr _{corr}) ×10 ⁵	Xe (Xe _{corr}) ×10 ⁸	⁴ He _{terr} (He _{terr} corr) ×10 ⁸	R/R _a (R/R _{Acorr})	NGT (°C)	±ΔT (°C)	χ ²	p (%)	NGT _{corr} (°C)	±ΔT _{corr} (°C)	χ ² _{corr}	Neon többlet ×10 ⁷	p _{corr} (%)
11	423,00 (488,00)	35,3 (37,8)	4,15 (4,37)	8,33 (8,73)	1,100 (1,150)	414,00 (478,00)	0,03 (0,03)	15,7	0,7	0,59	44,2	14,6	1,4	0,13	0,25	71,5
12	5,50 (5,52)	19,5 (19,6)	2,70 (2,69)	5,66 (5,61)	0,736 (0,728)	0,50 (0,50)	0,83 (0,78)	26,8	0,7	0,57	75,1	27,2	1,5	0	0,04	98,3
13	61,70 (78,70)	23,7 (25,0)	3,37 (3,56)	6,93 (7,27)	0,919 (0,967)	55,90 (72,50)	0,17 (0,15)	20,7	0,9	0,96	32,7	19,5	1,8	0,33	1,23	56,8
14	125,00 (169,00)	27,0 (29,8)	3,23 (3,41)	6,69 (7,02)	0,884 (0,929)	118,00 (161,00)	0,23 (0,22)	21,3	1,8	0,22 ^a	^a	20,5	1,4	2,19	0,84	13,9
15	17,20 (21,10)	18,0 (17,6)	2,72 (2,71)	5,82 (5,83)	0,780 (0,787)	12,70 (16,70)	0,36 (0,31)	24,3	0,7	0,29	58,4	23,9	1,4	0,11	1,15	74,1
16	27,20 (38,50)	27,3 (31,4)	3,18 (3,41)	6,21 (6,43)	0,791 (0,807)	20,00 (30,00)	0,38 (0,33)	25,8	0,9	1,65	37,6	26,9	1,8	0,38	0,40	53,6
17	275,00 (456,58)	50,7 (71,8)	4,55 (57,72)	8,50 (0,01)	1,040 (1,228)	261,00 (436,92)	0,33 (0,32)	19,9	0,8	0,99	17,2	16,5	1,6	0,48	1,70	49,0
18	20,50 (26,10)	24,4 (26,3)	2,97 (3,06)	6,05 (6,14)	0,781 (0,789)	14,20 (19,20)	0,40 (0,36)	25,8	0,8	0,32	45,6	25,8	1,6	0,25	1,29	61,7
19	14,20 (22,10)	19,2 (19,1)	2,73 (2,72)	5,82 (5,84)	0,792 (0,821)	9,73 (18,00)	0,41 (0,28)	23,9	1,8	1,13 ^a	^a	23,8	1,4	3,14	0,87	7,6

5.3.2. Stabilizotóp-eredmények

5.3.2.1. Bulgária

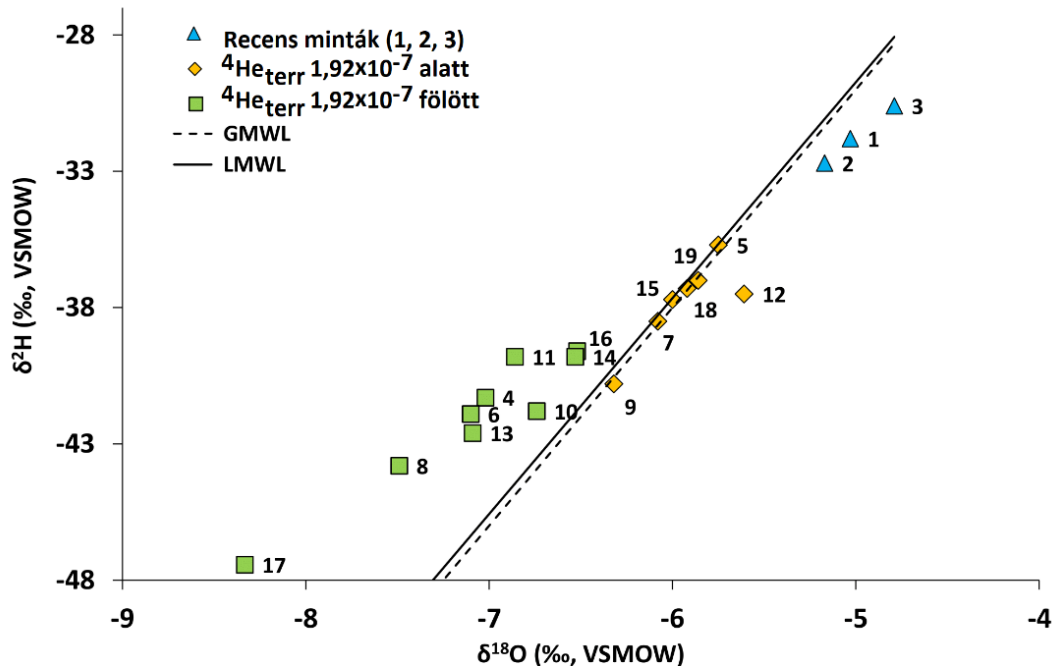
A bulgáriai Lom-süllyedék vízmintáinak oxigén stabilizotóp-aránya -9,82‰ és -14,24‰, VSMOW, hidrogén stabilizotóp-aránya pedig -68,7‰ és -103,1‰ VSMOW érték között mozog (7. táblázat, 27. ábra). A stabilizotóp értékek szorosan illeszkednek a globális csapadékvízvonalhoz (27. ábra), amely a hidrogén és az oxigén izotóparányainak általános kapcsolatát mutatja. Habár a területen mért csapadék stabilizotóp-arányáról eddig nincs publikált adat, a területtől 150 km-re északra, Romániában található Ramnicu Valcea (IAEA, GNIP állomás) településen mért csapadék stabilizotóp-aránya reprezentatív lehet a Duna-menti alföldi terület csapadékára is, mivel egymáshoz hasonló éghajlati adottságokkal rendelkeznek. Ramnicu Valcea stabilizotóp adatait felhasználva (2012-2015) a lokális csapadékvonal kiszámolható, amely: $\delta^2\text{H} = 6,98 * \delta^{18}\text{O} - 1,66$ (‰, VSMOW). A bolgár vízminták hidrogén és oxigén stabilizotóp értékei jól korrelálnak a meteorikus vizekkel, tehát a vízminták meteorikus eredetet mutatnak. Ramnicu Valcea adataiban a csapadék oxigén stabilizotóp-arányának évi eloszlása ma -2,5‰ és -15,0‰, VSMOW között mozog, a melegebb hónapokban -2,5‰ és -5,5‰, VSMOW közötti, a leghidegebb hónapokban pedig -12,0‰ és -15,0‰, VSMOW közötti értékek jellemzők.



27. ábra: A bolgár vízminták stabilizotóp értékei és illeszkedésük a lokális (LMWL) és a globális (GMWL) csapadékvonalhoz

5.3.2.2. Marokkó

A stabilizotóp-eredmények interpretációjánál a keveredéskorrigált adatokat használtam fel (11. táblázat). A Turoni víztartóból vett vízminták oxigén stabilizotóp-aránya van ábrázolva a hidrogén stabilizotóp-arány függvényében a 28. ábra, azok elhelyezkedése látszódik a Tadla-medence lokális vízvonalaéhoz képest, amit a következő függvénnyel lehet kifejezni: $\delta^2\text{H}=7,92\times\delta^{18}\text{O}+9,87$ (Brahim és mtsai., 2016), ez meglehetősen közel esik a globális csapadékvonalhoz (GMWL: $\delta^2\text{H}=8,2\times\delta^{18}\text{O}+11,3$) (28. ábra). A stabilizotóp-eredményeknek a csapadékvonalhoz való illeszkedését megfigyelve a $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalom alapján egyértelműen el lehet különíteni recens, holocén és idős vizeket (28. ábra). A turoni réteg felszínre bukkanásának környékéről vett vízminták (1., 2., 3. minták) a modern csapadék stabilizotóp-arányát tükrözik és kissé a csapadékvonalak alatt helyezkednek el, amely azt jelenti, hogy a jelenleg beszivárgó víz egy része párologáson esik át. A recens minták mellett a második csoportot a holocén korú minták alkotják, amelyek $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalma $1,92\times 10^{-7}$ ccSTP/g alatt van (5., 7., 9., 12., 15., 18., 19. minták), $\delta^{18}\text{O}$ értéke $-5,7\text{‰}$ és $-6,3\text{‰}$, VSMOW közé esik, illetve a $\delta^2\text{H}$ értéke $-37,5\text{‰}$ és $-40,8\text{‰}$, VSMOW közötti értéket vesz fel. Ezek a vizek a vízvonalakra illeszkedő értékeket vesznek fel. A harmadik csoportot azok a minták alkotják, amelyek terrigén eredetű héliumtartalma $1,92\times 10^{-7}$ ccSTP/g fölött van és szignifikánsan alacsonyabb stabilizotóp értékek jellemzik: $\delta^{18}\text{O}$ értéke $-6,5\text{‰}$ és $-8,3\text{‰}$, VSMOW közötti, a $\delta^2\text{H}$ értéke pedig $-39,6\text{‰}$ és $-47,4\text{‰}$, VSMOW közötti (4., 6., 8., 10., 11., 13., 14., 16., 17. minták). A nagyobb $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalom hosszabb víztartózkodási időt jelent, míg a negatívabb stabilizotóp-arány eredmények hűvösebb klímaviszonyokra engednek következtetni a beszivárgás idején (Rozanski, 1993; Clark és Fritz, 1997), amit magyarázhat a késő pleisztocén vagy a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszak során történő víz beszivárgása. E vizek stabilizotóp-arány értékei a vízvonala felett helyezkednek el. Ennek magyarázatához érdemes a deutériumtöbblettel foglalkozni (lásd: 5.3.3.2. Marokkó).



28. ábra: A marokkói vízminták a hidrogén stabilizotóp-arányának ábrázolása az oxigén stabilizotóp-arány függvényében (a jelölők a ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ mennyiségi csoportosítása alapján vannak színezve és formázva)

11. táblázat. A marokkói vízminták stabilizotóp-eredményei

Kút szám	$\delta^{18}\text{O}$ (‰,VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{corr}}$ (‰,VSMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰,VSMOW)	$\delta^2\text{H}_{\text{corr}}$ (‰,VSMOW)	deutérium-többit
1	-5,0	-5,0	-31,8	-31,8	8,5
2	-5,2	-5,2	-32,7	-33,0	8,8
3	-4,8	-4,6	-30,6	-29,6	7,2
4	-7,0	-7,0	-41,3	-41,3	14,9
5	-5,7	-5,7	-35,2	-35,7	10,3
6	-6,8	-7,1	-40,2	-41,9	14,9
7	-6,1	-6,1	-38,5	-38,5	10,1
8	-7,0	-7,5	-41,5	-43,8	16,1
9	-5,9	-6,3	-37,6	-40,8	9,8
10	-6,4	-6,7	-40,0	-41,8	12,1
11	-6,6	-6,9	-38,7	-39,8	15,1
12	-5,5	-5,6	-36,0	-37,5	7,4
13	-6,6	-7,1	-40,1	-42,6	14,0
14	-6,1	-6,5	-37,6	-39,8	12,5
15	-5,8	-6,0	-36,2	-37,7	10,3
16	-6,0	-6,5	-36,9	-39,6	12,6
17	-7,0	-8,3	-41,1	-47,4	19,2
18	-5,7	-5,9	-35,8	-37,3	10,0
19	-5,5	-5,9	-34,5	-37,0	9,8

5.3.3. Beszivárgás idején uralkodó környezeti körülmények

5.3.3.1. Bulgária

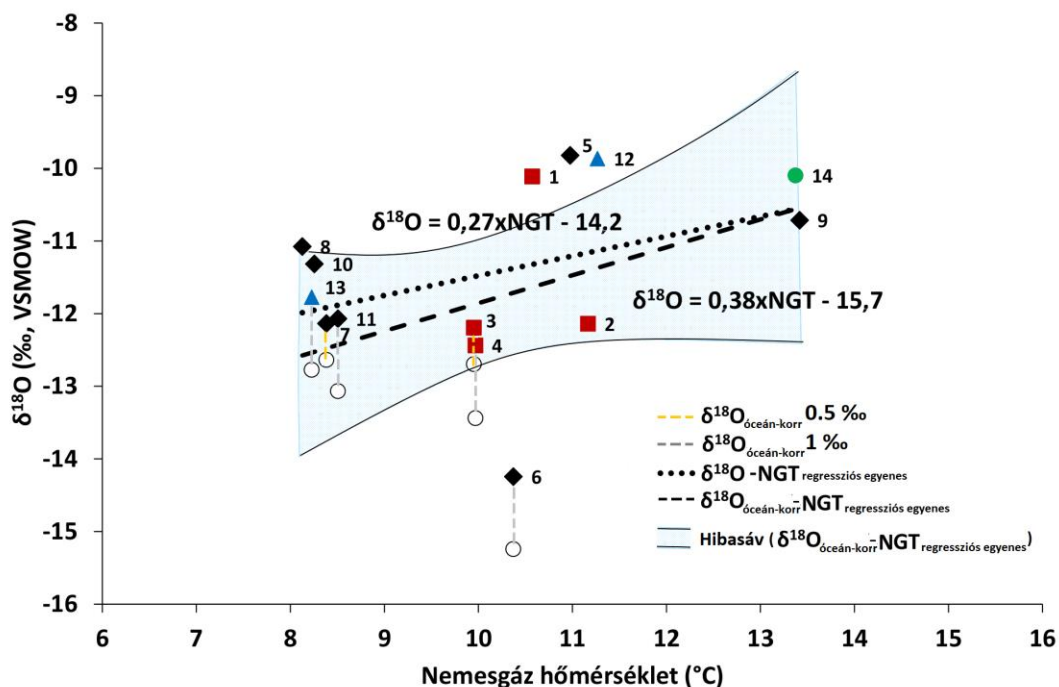
A bulgáriai Lom-süllyedék felszín alatti vizeinek stabilizotóp-aránya az egykor beszivárgott csapadék stabilizotóp-arányának súlyozott éves átlagát adja vissza, amelyet a különböző geológiai viszonyok mellett a hidraulikus diszperzió is befolyásol (Stute és Schlosser, 1993). Megfigyelve a bulgáriai vízminták tartózkodási idejét az oxigén stabilizotóp-arány függvényében (30. ábra), megállapítható, hogy a késő pleisztocén végén, illetve a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszak során beszivárgott vizek oxigén stabilizotóp-aránya negatívabb, mint a recens vízminták stabilizotóp-aránya és hasonló mondható el a deutériumról is. A leghosszabb tartózkodási idővel rendelkező Smirnenski (13.), Dolni Tšibar (11.) és Valchedram (4.) kutak legalacsonyabb stabilizotóp-arányai mellett a Komoshtitsa pumped (3.), Agroinvest (6.) és RUA (7.) kora holocén beszivárgású vizek esetében is hasonló, negatívabb stabilizotóp-arány tapasztalható. A negatívabb stabilizotóp-arány feltételezhetően hidegebb klímaviszonyokhoz köthető, amelyet a hidegebb hónapokban esett recens csapadékmintákkal való erős hasonlóság és a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszak során beszivárgott vízminták alacsonyabb nemesgáz-hőmérsékletei is alátámasztanak (29. ábra). Mindemellett a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszaktól egészen a közép-holocénig egy folyamatosan pozitívabbá váló trend figyelhető meg az oxigén és hidrogén stabilizotóp-arányánál (30. ábra, 7. táblázat), amely a hidrodinamikai diszperzióknak köszönhetően időben kiszélesedő hűvösebb klímásznál jelenlétére utalhat.

A csapadék oxigén stabilizotóp-aránya és a hőmérséklet közötti lineáris kapcsolat (Dansgaard, 1964) megfigyelhető a bolgár vízmintákon is (29. ábra). Ez az összefüggés hozzájárul a bolgár stabilizotóp paleotermométer lokális kalibrációjához és előtérbe helyezi, hogy a vizsgált felszín alatti vízminták klímainformációt őriznek magukban. A kapott $\delta^{18}\text{O}$ és nemesgáz-hőmérsékletek alapján megállapítható, hogy 1 °C hőmérsékletváltozás $0,27 \pm 0,19\text{‰}$ oxigén stabilizotóp-arány változást jelent a csapadékban.

A kapott értékek az egykori paleoklíma-viszonyokról adnak információt: a legalacsonyabb stabilizotóp-arányokkal rendelkező vízminták feltehetően a hűvösebb klímájú késő pleisztocén végén, illetve kora holocén elején hullottak és ekkor az óceán vizének stabilizotóp-aránya eltért a maitól. A jégkorszakok idején a kiterjedt jégtakarók a könnyű izotópokat halmozták fel, így ekkor az óceánok vize gazdagabb volt nehezebb izotópokban, mint a jelenlegi referencia értéknek számító VSMOW, ez a dúsulás a $\delta^{18}\text{O}$ esetében 1.4‰ (Kahn és mtsai., 1981) és 1.1‰ (Adkins és mtsai., 2002) körül lehetett. A Föld átlaghőmérsékletének emelkedésével a jégtakarók visszahúzódtak, és az olvadékvíz visszakerül az óceánokba, amely ezáltal könnyű izotópokban dúsul. A jelenleg alkalmazott VSMOW a 0‰ és a $\delta^{18}\text{O}$ értékek ehhez viszonyítva vannak megadva, de amennyiben feltételezhető, hogy az óceánok vize eltért ettől, akkor érdemes a késő pleisztocén és

kora holocén vizek $\delta^{18}\text{O}$ értékét eszerint korrigálni. A Smirnenski (13.), Dolni Tsibar (11.), Agroinvest (6.) és Valchedram (4.) kutak $\delta^{18}\text{O}$ értékeit 1‰-kel, míg a Komoshtitsa pumped (3.) és RUA (7.) $\delta^{18}\text{O}$ értékeit 0.5‰-kel korrigáltam (29. ábra). Az óceánvíz-korrekcióval kapott $\delta^{18}\text{O}$ értékek segítségével a hőmérséklet függés $0,38 \pm 0,24\text{‰} / \text{°C}$ -ot mutat a bulgáriai Lom-süllyedék területén. Mind a két érték (0,27 és $0,38\text{‰} / \text{°C}$) jó egyezést mutat a recens csapadékeredményekkel a mérsékelt övezetben, a kontinensek belseje irányában $0,30\text{-}0,40\text{‰} / \text{°C}$ -kal (Rozanski és mtsai., 1993), illetve a magyarországi $0,37\text{‰} / \text{°C}$ értékkel is (Vodila és mtsai., 2011).

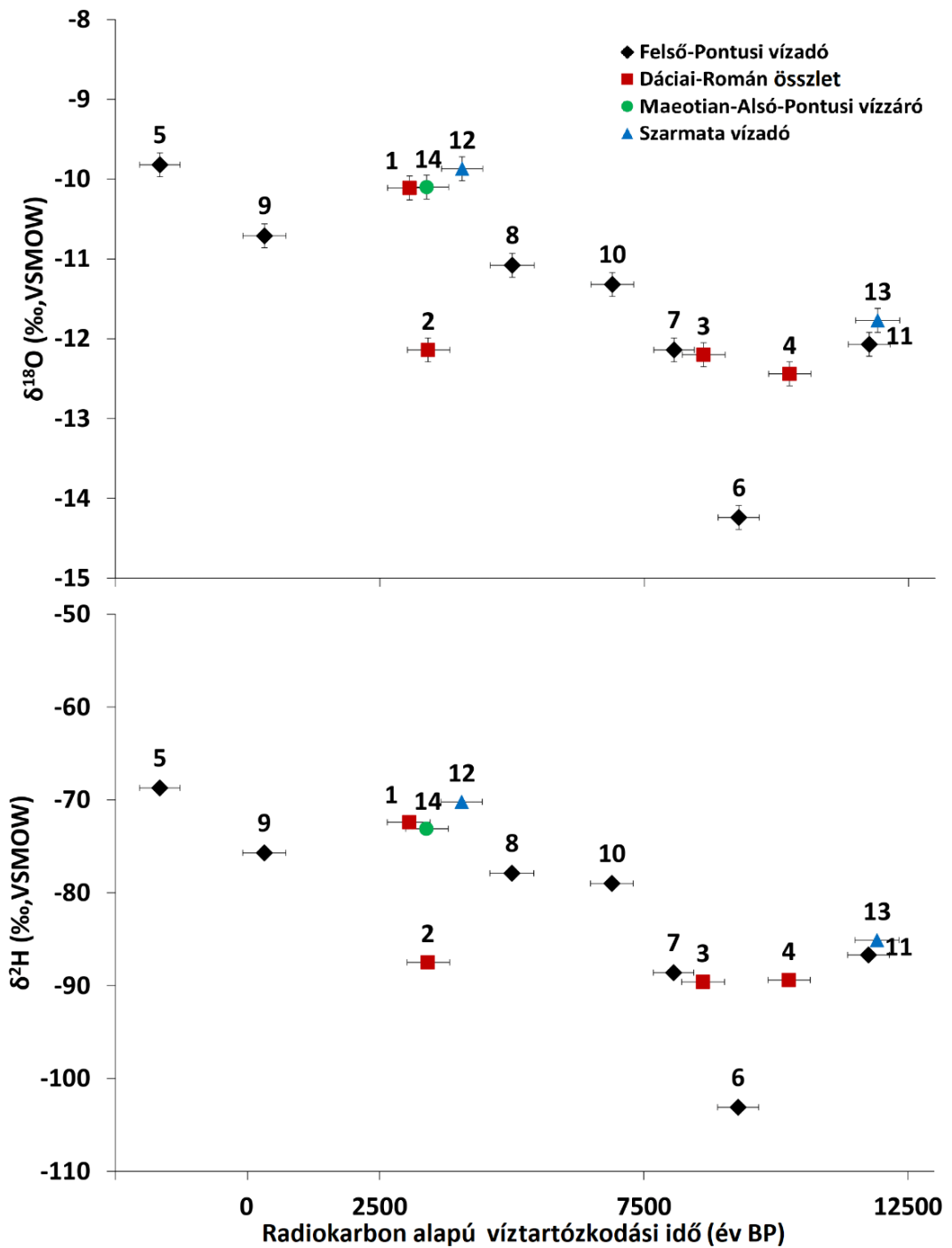
Összehasonlítva a környező országok üledékes összleteiben mért felszín alatti vizek stabilizotóp-arányát, a késő pleisztocén és a holocén között szignifikáns különbségek figyelhetők meg (12. táblázat): $\delta^{18}\text{O}$: 3,3‰, $\delta^2\text{H}$: 26‰ Románia nyugati határán (Tenu és mtsai., 1981); $\delta^{18}\text{O}$: 1,1‰, $\delta^2\text{H}$: 11, 8‰ Szerbia észak-keleti részén (Milovanović és mtsai., 1989). Stute és Deák (1989) publikációjában a közölt adatok alapján a holocén beszivárgású vizek $\delta^2\text{H}$ értéke -63,3‰, míg a pleisztocén beszivárgású vizek $\delta^2\text{H}$ értéke -84,3‰, a különbség 21‰. Magyarországon, a Nagyalföldön Deák és Coplen (1996), valamint a Deák (2002) publikációk alapján a 20 méternél sekélyebb felszín alatti vizek $\delta^{18}\text{O}$ értéke $9,3 \pm 0,4\text{‰}$, a holocénben beszivárgott felszín alatti vizek átlagosan $-9,7 \pm 0,4\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ értékkel, míg a pleisztocén beszivárgású vizek $-11,8 \pm 0,8\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ értékkel jellemezhetőek. Ezek alapján $\sim 1,5\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O}$ érték különbség figyelhető meg a hazai késő pleisztocén és holocén beszivárgású vizek között, ami közel áll az ÉK-szerbiai és a jelen PhD kutatásban vizsgált bulgáriai vizek különbségértékeihez. Rozanski (1985) szerint általánosságban elmondható, hogy Európában a késő pleisztocén és holocén között a különbség 2,2‰ oxigén izotóparányra és 12‰ hidrogén izotóparányra vonatkozóan. Amennyiben Bulgáriában a 4., 6., 11. és 13. vízmintákat késő pleisztocén vízmintáknak lehet tekinteni (7. táblázat), a fennmaradókat pedig holocénnek, a két csoport átlagának különbségét nézve a $\delta^{18}\text{O}$ esetében 1,7‰ és $\delta^2\text{H}$ esetében 12,8‰ értékek jól közelítenek a régióban megfigyelt átlagos különbségekhez (30. ábra).



29. ábra A bulgáriai vízminták $\delta^{18}\text{O}$ értékei a nemesgáz-hőmérséklet függvényében

13. táblázat. A Lom-süllyedék térségének üledékes összleteiben mért felszín alatti vizek átlagos stabilizotóp-aránya a késő pleisztocén és a holocén között

Ország	Hivatkozás	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, VSMOW)			$\delta^2\text{H}$ (‰, VSMOW)		
		Holocén	késő Pleisztocén	különbség	Holocén	késő Pleisztocén	különbség
Magyarország	Stute és Deák, 1989; Deák és Coplen, 1996; Deák, 2002	-9,3±0,4; -9,7±0,5;	-11,8±0,8	2,1±0,8	-63,3	-84,3	21,0
Románia	Tanú és mtsai., 1981	-8,9	-12,2	3,3	-64,0	-90,0	26,0
ÉK-Szerbia	Milovanović és mtsai., 1989	-10,3	-11,4	1,1	-75,0	-86,8	11,8
Bulgária	Túri és mtsai., 2019	-10,9	-12,6	1,7	-78,3	-91,1	12,8



30. ábra: A bulgáriai vízminták oxigén és hidrogén stabilizotóp-arányok a tartózkodási idők függvényében

5.3.3.2. Marokkó

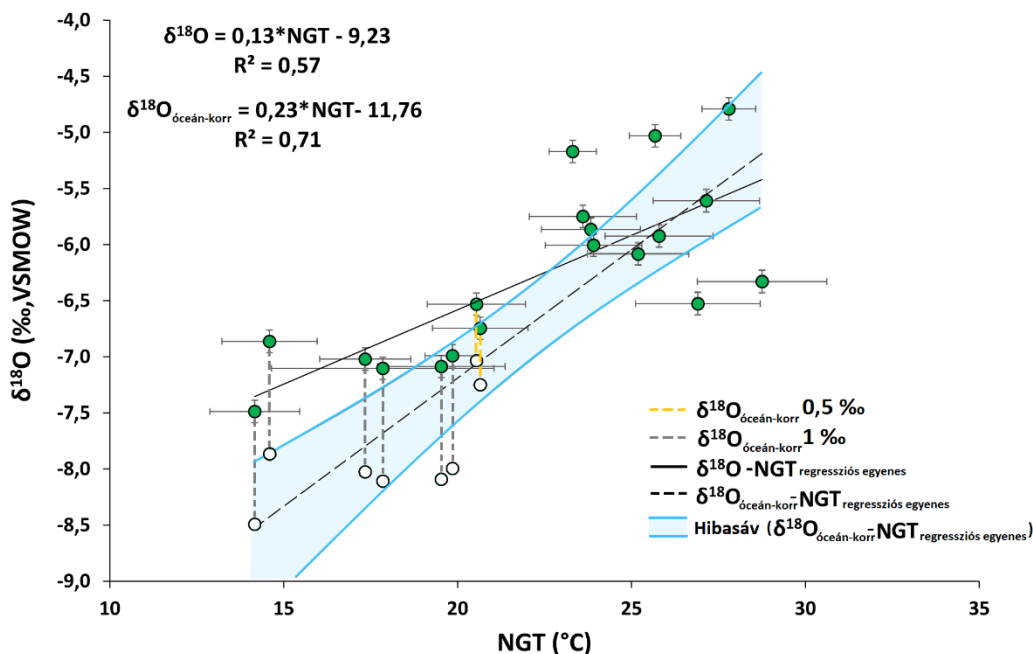
A marokkói Tadmra-medence turoni rétegéből származó felszín alatti vízminták deutérium többlete +7,1 és +19,2‰ között változik (10. táblázat). Az eredményeket megvizsgálva megállapítható, hogy a vízminták deutériumtöbblete sokkal inkább ellentétben áll az eddig Észak-Afrikában tapasztaltakkal. Amíg ott a késő pleisztocén, valamint a kora és közép holocén idején alacsonyabb deutériumtöbbletet tapasztaltak (Rozanski., 1985), addig a marokkói Tadmra-medencében inkább magasabb deutériumtöbblet (+12,1 - +19,2‰, 32. ábra B, 10. táblázat) jellemző ezekre az időszakokra. A környező országokban a felszín alatti vizek deutériumtöbblete a következőként alakult a késő pleisztoséntől egészen a közép holocénig: Líbiában a Sirte és az Észak Kufra alföldön -10‰ és +10‰ között (Edmunds és Wright, 1979), Algériában a Complex Terminal víztartóban -12‰ és +11‰ között (Guendouz és mtsai., 2003) és Tunéziában a Sfax régió felszín alatti vízkészlete +4‰ és +10‰ között (Trabelsi, 2020). Ezeket az értékeket azzal magyarázták, hogy ekkor több csapadék eshetett ezeken a területeken és ez a csapadék nem az év egy rövidebb időszakában hullott, hanem több alkalmommal, így a relatív páratartam feltehetőleg 10%-kal magasabb lehetett (Sonntag és mtsai., 1978, Pfahl és Sodemann, 2014). Ezt az időszakot afrikai nedves periódusnak nevezik (African Humid Period, AHP) és a késő pleisztocén (~14500 év BP-től ~11500 év BP-ig), illetve a kora és közép holocén (~9000 év BP-től ~4500 év BP-ig) során fejtette ki hatását (deMenocal és mtsai., 2000). Megfigyelve a marokkói deutériumtöbblet időbeli változását (32. ábra A), megállapítható, hogy a késő pleisztocén és a kora, közép holocén minták magasabb értékeket vesznek fel, mint a késő holocén, illetve recens vízminták. Ez a jelenség annak a kinetikus izotópfrakciónációnak köszönhető, amely a beszivárgó víz bizonyos szintű bepárlódásának az eredménye (Clark and Fritz, 1997), ami azt jelenti hogy a lehullott csapadék már párolgáson esett át. Feltehetőleg nagy esőzések voltak ezekben az időszakokban, és egy-egy eső alkalmával egyszerre nagy mennyiségű csapadék hullott, amelynek egy része párolgáson esett át. A lehulló csapadék valószínűleg alacsony relatív páratartalom mellett hullott, ekkor a kinetikus frakciónáció magas és a vízpára nehézizotóp-tartalma erősen csökken (a ^{18}O és ^2H eltérő mértékben csökken), ezáltal az ebből a víztömegeből lehulló csapadék izotóparánya a csapadékvonal fölél esik.

Az esemény alapú nagy esőzéseket a neontöbblet támasztja alá (32. ábra B, 10. táblázat). Egyértelmű korreláció van a deutériumtöbblet és a neontöbblet között, ugyanis a heves esőzések nagyobb vízszint ingadozáshoz vezetnek és ennél fogva nagyobb neontöbblet alakul ki, köszönhetően a csapdázott levegőre ható megnövekedett hidrosztatikus nyomásnak a kvázi telítetlen zónában (32. ábra B) (Stute és Talma, 1998; Beyerle és mtsai., 2003). Többek között a deutériumtöbblet és a nemesgáz-hőmérséklet között igen erős korreláció állapítható meg (32. ábra C), így feltételezhetően a késő pleisztocén, illetve a kora és közép holocén során a marokkói Tadmra-medence éghajlatát hűvösebb klíma és igen heves esőzések jellemezték.

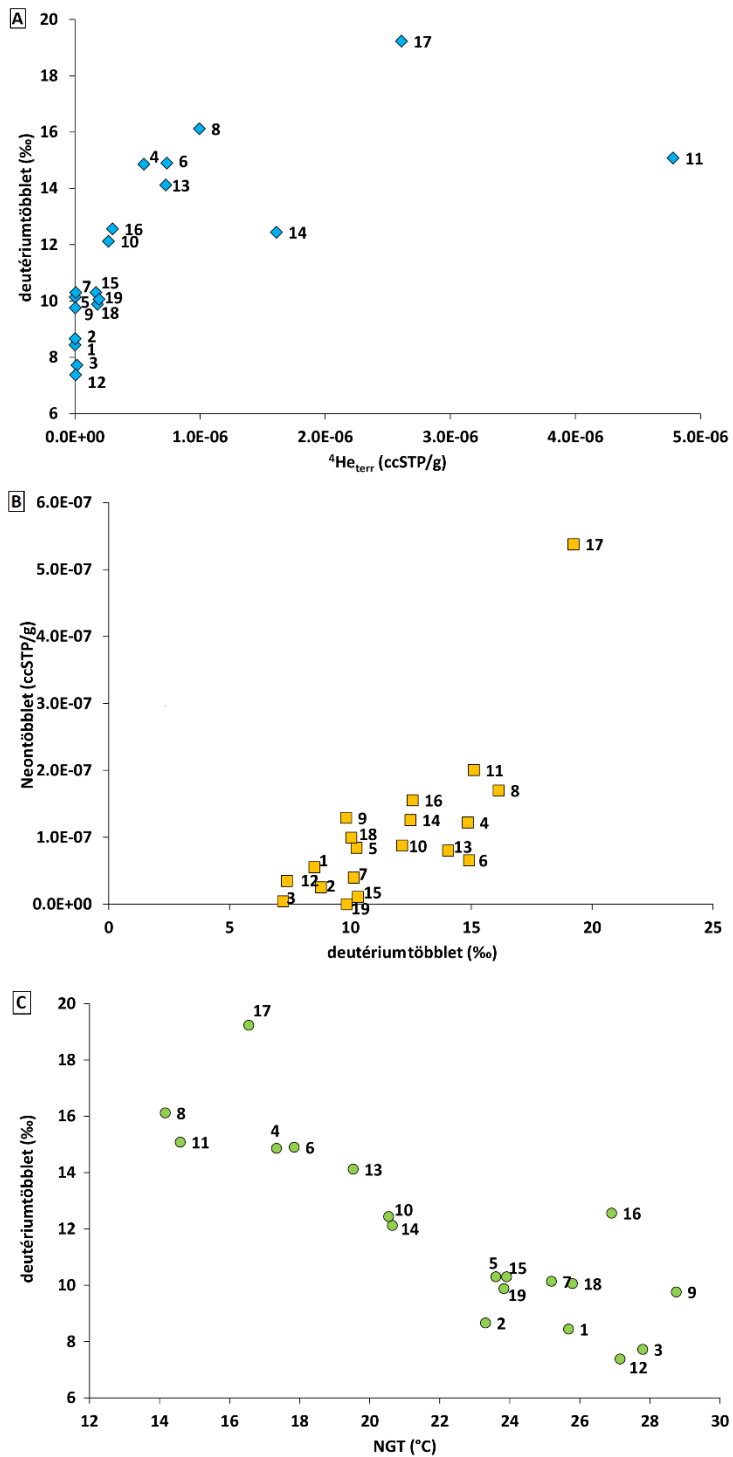
A vízminták $\delta^{18}\text{O}$ értékei és a hőmérséklet közötti lineáris kapcsolat a marokkói vízminták esetében is kimutatható, ugyanis alacsonyabb $\delta^{18}\text{O}$ értékekhez alacsonyabb nemesgáz-hőmérsékletek társulnak, illetve fordítva (31. ábra). Ez a kapcsolat számszerűsítve $0,13 \pm 0,038 \text{ ‰/ } ^\circ\text{C}$ -t jelent, ugyanakkor a bolgár mintákhoz hasonlóan itt is korrigálni

érdekes a késő pleisztocén idején beszivárgott vízminták stabilizotóp-arányát az egykori óceán stabilizotóp-arányának megfelelően. A hosszabb tartózkodási idővel rendelkező 4., 6., 8., 11., 13., 17. kutak $\delta^{18}\text{O}$ értékeit 1‰-kel, míg a valamivel rövidebb tartózkodási idővel rendelkező 10. és 14. kutak $\delta^{18}\text{O}$ értékeit 0,5‰-kel korrigáltam. Korrekciók után az oxigén stabilizotóp és a hőmérséklet kapcsolata $0,23 \pm 0,036\text{‰}/^\circ\text{C}$ -re változik. Mindkét érték közelít ($0,13$ és $0,23\text{‰}/^\circ\text{C}$) a tengeri-óceáni területek állomásai által regisztrált recens csapadék $\delta^{18}\text{O}$ -hőmérséklet függéséhez $0,17\text{‰}/^\circ\text{C}$ (Clark és Fritz, 1997), vagy a gibraltári állomás adataihoz $<0,5\text{‰}/^\circ\text{C}$ (Vystavna és mtsai. 2021).

Összességében elmondható, hogy az a deutériumtöbblet, ami $+10\text{‰}$ -nél magasabb, az olyan légtömegből esett, aminek egy része Clark és Fritz szerint (1997) elsősorban a környéki szárazföldi visszapárolgásból származik. Ebben az esetben a következőket lehet mondni a marokkói Tadra-medencéről és környékéről: a késő pleisztocén során hűvösebb klíma uralkodott (holocén értékeknél alacsonyabb $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^2\text{H}$ értékek), és ekkor sok eső esett, inkább szakaszosan (nagy a neontöbblet, azaz nagyon fluktuált a vízszint), aminek jelentős része alacsony relatív páratartalom mellett hullott (nagy deutériumtöbblet). A holocénre mindez „normalizálódott”, azaz hasonló lett a globális trendhez, ugyanakkor a legfiatalabb vízmintáknál már a bepárlódás jellege látszódik.



31. ábra: A marokkói vízminták $\delta^{18}\text{O}$ értékei a nemesgáz-hőmérséklet függvényében



32. ábra: A marokkói vízminták deutériumtöbbleteinek ábrázolása. A: deutériumtöbblet a terrigén eredetű héliumtartalom függvényében; B: neontöbblet a deutériumtöbblet függvényében; C: deutériumtöbblet a nemesgáz-hőmérséklete függvényében

5.3.1.3. Holocén-pleisztocén beszivárgási hőmérséklet-különbségek Európában

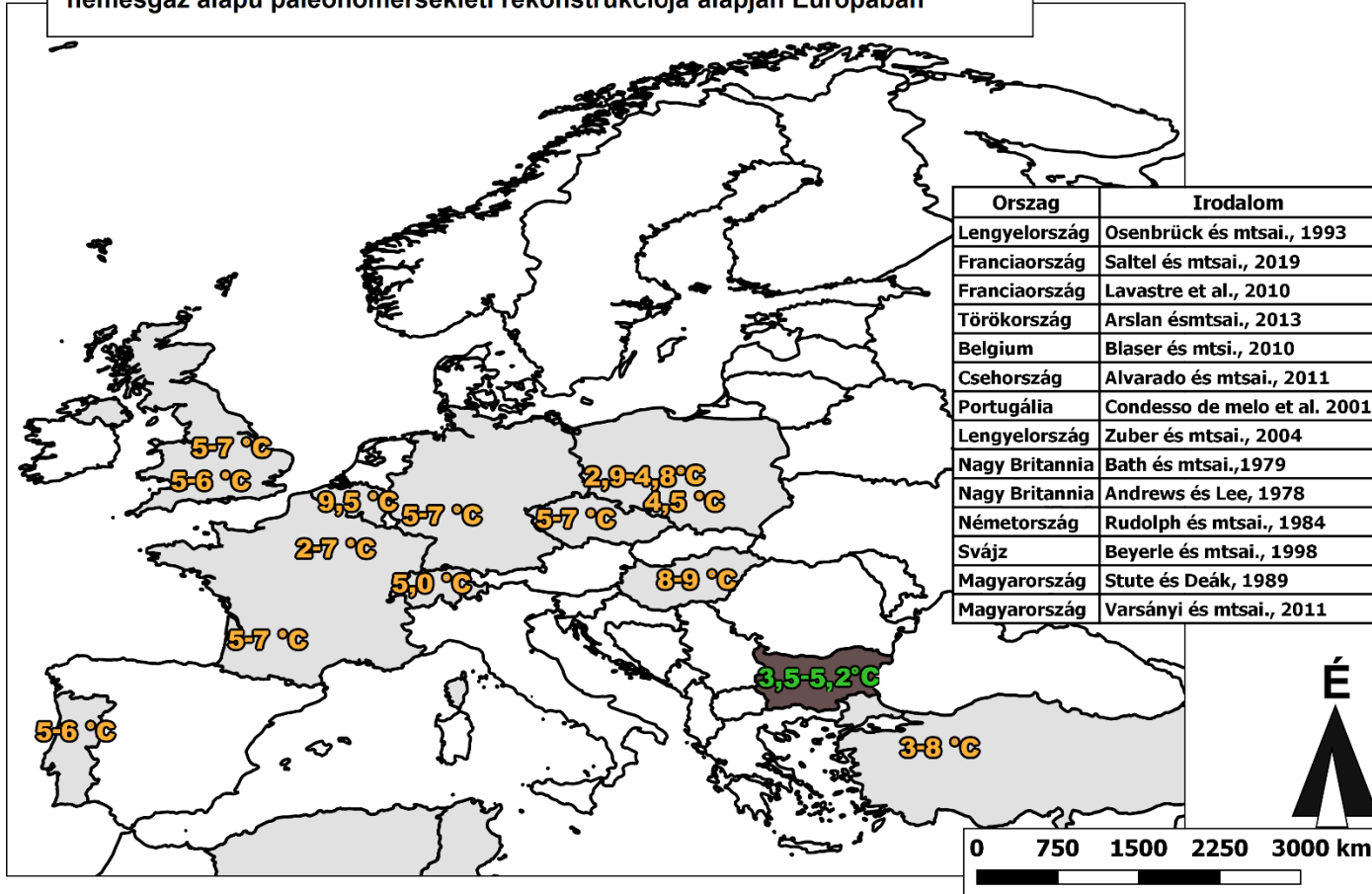
Európában a felszín alatti vizeken történő nemesgáz alapú paleoklíma-rekonstrukciók már 1972 óta folyamatos lehetőséget nyújtanak a különböző üledékes medencék múltbéli hőmérsékleteinek megismerésére (Mazor, 1972), különös tekintettel a holocén és pleisztocén közötti átlag hőmérséklet-különbségek kimutatására. A bulgáriai Lomsülyedékben tapasztalt ilyen hőmérséklet-különbség $3,5-5,2\text{ °C}$ ($4,3\pm 1,2\text{ °C}$), amely (hangsúlyozandó) a késő pleisztocén és holocén közötti átmeneti időszak és a holocén közötti hőmérséklet-különbséget képviseli. Európa szerte ennél nagyobb hőmérséklet-különbséget publikáltak, amely egyértelműen a teljes késő pleisztocén - holocén időszakra vonatkozik (33. ábra). Néhány példát említve: az angliai triász homokkőformáció rétegvize alapján legalább $5-7\text{ °C}$ különbséget számoltak (Andrews és Lee, 1979), illetve ehhez hasonlólt Németország különböző víztartó rétegeiben (Rudolph és mtsai., 1984), a svájci Glatt völgyben (Beyerle és mtsai., 1998), a Cseh-medencében (Alvarado és mtsai., 2011), valamint a francia Aquitaine alföldön is (Saltel és mtsai., 2019). A 26,5 ezer és 19 ezer év közötti utolsó nagy eljegesedés (late glacial maximum, LGM) óta tapasztalt felmelegedés a Kárpát-Pannon térségben a $8-9\text{ °C}$ -ot (Stute és Deák., 1989; Clark és mtsai., 2009; Varsányi és mtsai., 2011), míg a belgiumi Ledo-Paniselian víztartó rétegben a $9,5\text{ °C}$ -ot is eléri a különbség (Blaser és mtsai., 2010). A bolgár minták alapján számolt hőmérséklet-különbség meglehetősen alacsonynak mutatkozik az Európa szerte tapasztalt magasabb hőmérséklet-különbségekhez képest, habár hasonló, ám nagyobb szórással bíró eredményeket is publikáltak. Ilyen a lengyelországi karsztos Malm víztartó réteg alapján felállított paleoklíma-rekonstrukció, ahol ez a holocén-pleisztocén hőmérséklet-különbség $2,9-4,8\text{ °C}$ közötti (Osenbrück és mtsai., 1993), illetve a párizsi medencében $2-7\text{ °C}$ (Lavastre és mtsai., 2010), valamint Törökországban, az Ankara környékén elterülő üledékes rétegek vizsgálata alapján számolt különbség $3-8\text{ °C}$ (Arslan és mtsai., 2013). A bolgár minták alacsony hőmérséklet-különbségét a hidegebb és melegebb időszak során beszivárgott vizek esetében több tényező is előidézheti: (1) feltételezhetően friss vízzel való keveredés eredménye lehet, avagy (2) a vízminták nem elég idősök és mindössze az átmeneti időszakot tükrözi a holocén és a késő pleisztocén között, tehát a hidegebb vízminták nem az utolsó nagy eljegesedés során szivárogtak be, mivel a legidősebb vízminták nem mutatnak glaciális hőmérsékletet. Az utóbbi valószínűsíthető, ugyanis a víztartózkodási időknél is látható (25. ábra), hogy a Smirnenki (13.) és a Dolni Tsibar (11.) kútból származó két legidősebb vízminta is, bár valamivel hűvösebb klímainformációt hordoznak, csupán 12 ezer éves (BP) tartózkodási idejűek, ami egyértelműen nem az utolsó nagy eljegesedés idejét jelöli és a fennmaradó vízminták ennél fiatalabbak.

A projektnek az is célja volt, hogy egy olyan régióban is megvizsgáljuk a múltbéli hőmérsékleti változásokat, ami a Kárpátokon kívül, de hozzá közel esik, ráadásul permanens jég nem volt rajta. A Dél-Alföldön az ugyanilyen módszerrel kapott késő

pleisztocén-holocén hőmérséklet növekedés 9,1 °C (Varsányi és mtsai., 2011) és a bolgár mintaterület kiválasztása ehhez bizonyos mértékben hasonlóan bizonyult, mindössze a vízminták nem elég idősek, ahhoz hogy nagyobb hőmérséklet-különbség kimutatására alkalmasak legyenek. Az eddig publikált 9 °C-nál magasabb hőmérséklet-különbségek Európában Belgium és Magyarország, illetve Észak-Amerikában Maryland területéről származnak (Aeschbah-Hertig és mtsai., 2002; Blaser és mtsai., 2010; Varsányi és mtsai., 2011). Esetükben igen érdekes az a megfigyelés, hogy ezek a mintaterületek hasonló távolságra voltak az eljegesedés maximális határához az LGM idején. A bolgár mintaterület is hasonló távolságra van az utolsó nagy eljegesedés kiterjedésétől, mint az itt említett területek, ami alapján hasonlóan nagy hőmérséklet-különbség feltételezhető a késő pleisztocén-holocén között. Valószínűleg a bolgár mintaterület kiterjesztésével lehetne találni olyan idősebb vízmintát, amely az utolsó nagy eljegesedést reprezentálja.

Európa némely víztartó rendszerénél beszivárgási korhiátus figyelhető meg. Ez azt jelentheti, hogy abban az időszakban nem történt beszivárgás. Angliában az ország keleti-középső vidékén elterülő triász homokkő víztartó rétegvize mutat hiátust a múltban közel 10000 és 20000 év között, köszönhetően a glaciális, avagy a periglaciális beszivárgási körülményeknek (Darling és mtsai., 1997). Hasonló, 14000-21000 évvel ezelőttre tehető beszivárgási hiányt figyeltek meg a belgiumi Ledo-Paniselian víztartó rétegen is (Blaser és mtsai., 2010). A svájci Gatt völgyben vizsgált víztartó rendszer beszivárgásánál is datáltak hiányt 17000 és 25000 év között; ebben az esetben ismétlődő jégborítással magyarázták a jelenséget (Beyerle és mtsai., 1998). Olyan, jégtakaróval borított területekről is vannak ismeretek, ahol a jégtakaró dacára is folyamatos volt beszivárgás; ilyen területeket figyeltek meg Észtországban, ahol a felszín alatti vizek arról tanúskodnak, hogy a Skandináv jégtakarók alatt is történt beszivárgás az LGM során (Vaikmäe és mtsai., 2001). Magyarországon az Észak-Alföldről vett vízminták alapján számolt hőmérséklet-különbség 8,6 °C (Stute és Deák., 1989) és azt valószínűsítik, hogy azért nem olyan magas, mint a Dél-Alföldről vett vízminták 9,1 °C hőmérséklet-különbsége (Varsányi és mtsai., 2011), mert nem találták meg a leghidegebb korszak beszivárgó vizét, ugyanis a keresett paleoklíma-információt hordozó víz tartózkodásánál nincs kút. Illetve az alacsonyabb hőmérséklet-különbség azzal is magyarázható, hogy nem volt beszivárgás, amennyiben permafroszt uralkodott az észak-alföldi területen. Azokon a területeken, amelyek nem voltak jéggel borítva és felszínükön nem uralkodott permafroszt, folyamatos volt a beszivárgás a pleisztocén során; ezt bizonyítja, hogy az ezeken a területeken kapott beszivárgási hőmérsékletek 5-9 °C-kal alacsonyabbak (33. ábra). A bulgáriai vízminták esetében nem valószínű, hogy a pleisztocén során olyan hosszú ideig permafroszt uralkodott a beszivárgási területeken, hogy ez meggátolta volna a víznek a rétegekbe történő beszivárgását. A tény, hogy nincs olyan vízminta, amely az utolsó nagy eljegesedést reprezentálja, friss vízzel való keveredésnek az eredménye lehet, vagy ami valószínűbb, hogy a mintaterület kiterjedése nem megfelelő, azaz a rétegek vizsgálatát, így az áramlási pályát további kutatásokhoz érdemes lehet kiterjeszteni a jelenlegi minta területtől északi irányba, Románia területére.

A holocén és pleisztocén közötti hőmérsékletkülönbségek, felszín alatti vizek nemesgáz alapú paleohőmérsékleti rekonstrukciója alapján Európában



33. ábra: Nemesgáz-hőmérsékletekkel kapott holocén és pleisztocén közötti hőmérséklet-különbségek Európában

5.3.1.4. Holocén-pleisztocén beszivárgási hőmérséklet-különbségek Afrikában

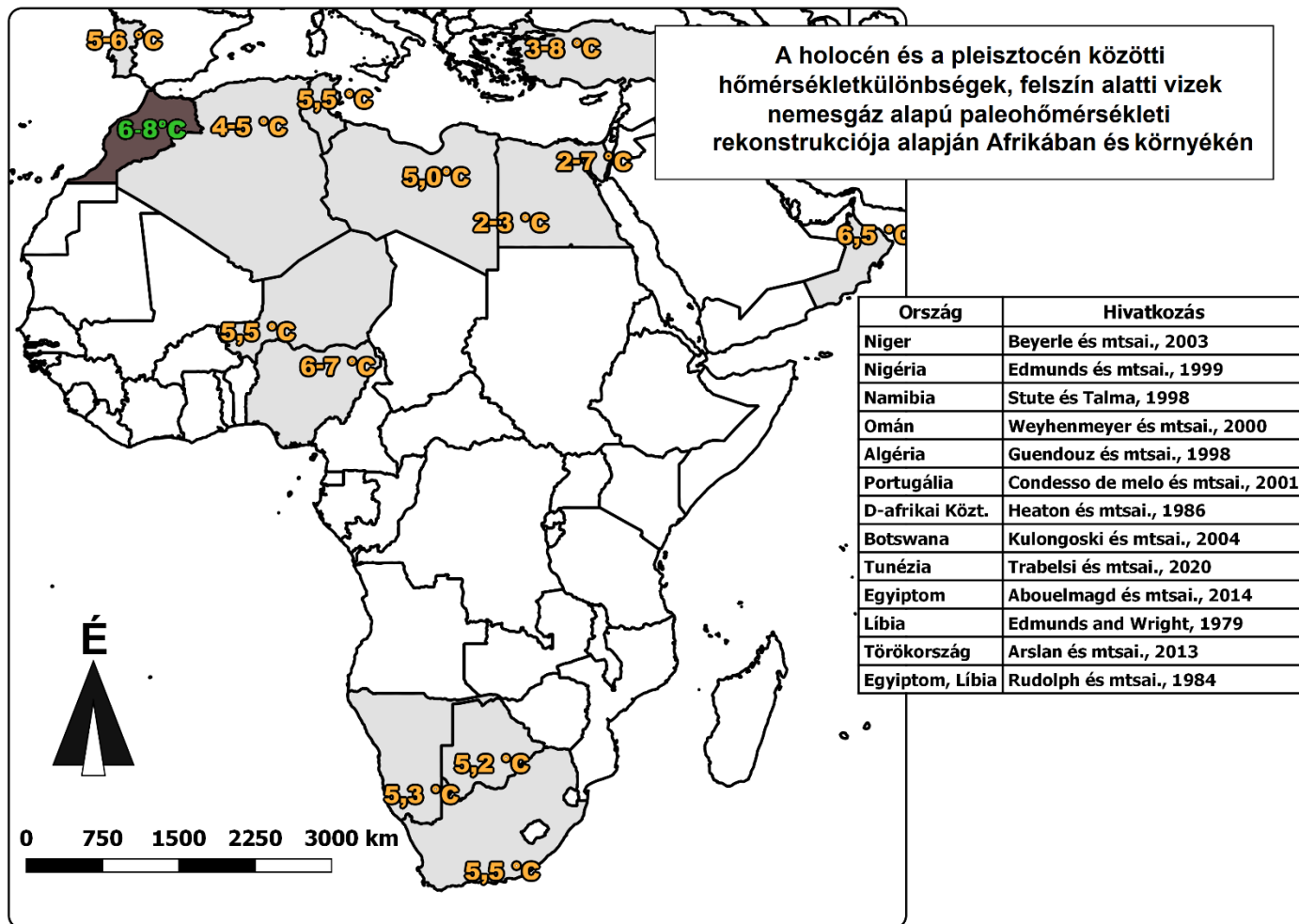
Nemesgáz-hőmérsékletek alapján több kutatás is megerősítette a múltbeli kontinentális éghajlati változásokat Afrikában és a környező régiókban. Mind glaciális, mind interglaciális során megfigyelt hőmérsékletek szolgálnak többletinformációkkal a múlt nedves periódusairól, Afrika üledékes víztartó rendszereinek feltöltődésének időszakáról, beleértve a marokkói Tadmekcét is. Általánosságban elmondható, hogy 4-7 °C hőmérséklet-különbséget figyeltek meg kontinensszerte a késő pleisztocén és holocén időszakokra vonatkozóan (34. ábra).

Dél-Afrikában több víztartó rétegben számoltak 5 és 5,5 °C körüli beszivárgási hőmérséklet-különbséget. Ilyen a Dél-Afrikai Köztársaságban található Uitenhage ártézi víztartó (5,5 °C) (Heaton és mtsai., 1986) vagy Namíbiában a Stampriet homokkő ártézi víztartó rendszere (5,3 °C), amelyet már számos kutatásban vizsgáltak hasonló módszerekkel (Vogel és mtsai., 1981; Heaton és mtsai., 1983; Heaton, 1984; Stute és Talma 1998). Botswana-ban a Kalahári sivatag felszín alatti vízmintái alapján is igen hasonló, 5,2 °C hőmérséklet-különbséget tapasztaltak a késő pleisztocén-holocén időszakokra vonatkozóan (Kulongoski és mtsai., 2004). Afrika középső területén a Szahel-övezetben valamivel nagyobb intenzitású hőmérséklet-különbséget figyeltek meg a nemesgáz-hőmérsékletek alapján, Nigéria északi részén 6-7 °C különbséget (Edmunds és mtsai., 1999), illetve a Niger déli részén vizsgált szilikátos homok, homokkő formációban (Continental Terminal víztartó rendszer) 5,5 °C különbséget tapasztaltak. Egyiptom és Líbia déli részén a núbiai homokkő formációban 2-3 °C különbséget publikáltak (Rudolph és mtsai., 1984), míg a Sínai-félszigeten ez a különbség 2-7 °C (Abouelmagd és mtsai., 2014). Valamivel közelebb Marokkóhoz, az Észak-Afrikában, Algéria és Tunézia területén fekvő Keleti-Erg sivatag alatt húzódó Continental Intercalaire nevű homokos-agyagos-karbonátos formációban, amely a világ egyik legnagyobb víztartó rendszerét testesíti meg, paleoklimatológiai vizsgálatokkal kimutatták, hogy ezen a területen a késő pleisztocén és holocén közötti hőmérséklet-különbség 4,0-5,5 °C volt (Guendouz és mtsai., 1998; Trabelsi és mtsai., 2020). A dolgozatomban bemutatott eredményeim alapján elmondható, hogy kontinentális szinten a legnagyobb hőmérséklet-különbség $8,0 \pm 2,1$ °C-kal a marokkói Tadmekcében figyelhető meg.

Olyan, hasonló típusú vizsgálati eredményeket is publikáltak az afrikai kontinens területéről, amelyek nem feltétlenül a késő pleisztocén-holocén hőmérséklet-különbségre koncentrálnak. Ilyenek a Mali és Niger területén kapott holocén korú vizek nemesgáz-hőmérsékletei is, amelyek a maihoz, illetve a késő és közép holocén hőmérsékleti viszonyaihoz képest hidegebb klímaperiódusokról árulkodnak (Fontes és mtsai., 1991, 1993; Beyerle és mtsai., 2003). Ezeket a hőmérséklet-különbségeket a talajhőmérséklet és a beszivárgási hőmérséklet között az adiabatikus lehűléssel magyarázták, azaz igen erőteljes lehűlés következik be a párolgás miatt a talajvízbe történő beszivárgásnál a víz-levegő határvonalán. Ez paleoklimatológiai értelemben úgy is interpretálható, mint talajhőmérsékleti változás a kora és közép holocén során a „zöld Szahara” periódusban. Ezáltal az előző fejezetekben említett marokkói vízminták kiugró értékei, mint a 4., 6., 8. kutak vízmintái (vagy 10., 13. és 17. kutak) reprezentálhatják ezt a

hatást, ugyanis a koruk ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ alapú korrekciója nélkül ezek a vizek mind kora holocén beszivárgásúak (26. ábra).

Ezek a hőmérséklet-különbségek alátámasztják azt a hipotézist, amely szerint hidegebb klíma uralkodott a késő pleisztocén során Marokkó és környékének területén. A késő pleisztocén korú vizek jelenléte a turoni víztartóban önmagában feltételezi, hogy ezen időszak során is volt beszivárgás, ami egy hideg és nedves klímára enged következtetni a Tadla-medencében és környékén. Feltételezések szerint a pleisztocén nedves időszakában a csapadékot a nyugat-atlanti áramlás szállította észak- és dél-afrikai területeken, ez a légáramlat nyugatról keleti irányba szelte át a kontinenst, érintve mind az Atlasz hegységet, mind a Szaharát (Hoelzmann és mtsai., 2004; Edmunds, 2008), így jelentős csapadékkal látta el a Tadla-medencét is.



34. ábra: Nemesgáz-hőmérsékletekkel kapott holocén és pleisztocén közötti hőmérséklet-különbségek Afrikában

6. Összefoglalás

Kutatásom során felszín alatti vízkészletek paleoklimatológiai vizsgálatával foglalkoztam: víztartózkodási időt meghatározó módszerekkel és a vízben oldott nemesgáz-koncentrációk hőmérsékletfüggésén alapuló módszerével két mintaterületen rekonstruáltam a múltbéli hőmérsékleti körülményeket. A bulgáriai Lom-süllyedék többszintes víztartó rendszeréből és a marokkói Tadra-medence turoni rétegéből származó vízminták legfőbb vízkémiai paraméterei mellett környezeti izotópok (^3H , ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) és nemesgázok koncentrációit vizsgáltam. Célom a vizsgált víztartók izotóphidrológiai jellemzésén túl a felszín alatti vízminták beszivárgásakor fennálló környezeti viszonyok rekonstruálása volt, amely magába foglalja a víztartózkodási idő becslését és a beszivárgáskor uralkodó átlaghőmérséklet meghatározását.

6.1. Bulgária

A bulgáriai vízminták alapvető vízkémiai jellemzőinek ismeretében elmondható, hogy bár a vizsgált kutak különböző rétegeket reprezentálnak, a belőlük vett vízminták vízkémiai paraméterei meglehetősen hasonlóak, ezért a további vizsgálatoknál egységesen kezelhetők. A vizek többsége a domináns ionokat figyelembe véve Ca-HCO_3 víztípusba sorolható, van két minta, amely inkább Ca-Na-HCO_3 típusú víz, illetve egy, amely $\text{Ca-Na-HCO}_3\text{-Cl}$ típusú víznek mondható.

A vizsgált rétegek koreloszlásának vizsgálatánál tríciumot alkalmaztam a legfiatalabb vízminták kijelölésére. A legtöbb felszín alatti vízminta tríciumtartalma igen alacsony, illetőleg alacsonyabb, mint 0,02 TU, továbbá van néhány vízminta, amelynél a tríciumtartalom 0,99-6,8 TU között tapasztalható, ez recens beszivárgást jelent. Érdemes megemlíteni, hogy a legalacsonyabb radiokarbon-tartalommal rendelkező Smirnenski (13.) kút is tartalmaz minimális tríciumot (0,1 TU), ebben az esetben friss víz hozzájárulását feltételeztem.

A legfiatalabb felszín alatti vizeket reprezentáló kutak esetében a $^3\text{H}/^3\text{He}$ korokat is számoltam, annak érdekében, hogy minél pontosabb képet kapjak a vizsgált vízkészletek koreloszlásáról. A bulgáriai vízminták közül a Vasilovtsi (5.) kút esetén 40 év $^3\text{H}/^3\text{He}$ tartózkodási idő alapján megállapítható, hogy a beszivárgás 1976 körül történhetett.

A vízminták radiokarbon alapú tartózkodási idejének modellezéséhez Ingerson és Pearson modellt alkalmaztam. A látszólagos vízkorok ismeretében átfogó képet kaptam a területen található különböző rétegekből származó víz beszivárgási idejéről, becsült koreloszlásáról. A kapott tartózkodási idők alapján elmondható, hogy a rétegek a legfiatalabb recens vizektől akár tízezer évesig terjedő korú vizeket is reprezentálhatnak. A legfiatalabb vízminta a felső-pontusi rétegből származó Vasilovtsi (5.) vízminta.

Ezenfelül számos minta esetén a beszivárgás a közelmúltban, illetve a késő holocén során, 3000-4000 éve (BP) történt: ezek a vízminták a dáciai-román összletből és a maeotianis-alsó-pontusi valamint szarmata rétegből származnak. Emellett olyan vízmintákat is vizsgáltam, amelyek tartózkodási ideje 5000 és 6800 év (BP) közötti, melyek a felső-pontusi réteget reprezentálják, illetve a kora holocént képviselő 8000-9300 éves (BP) mintákat a felső-pontusi rétegből és a dáciai-román összletből. A legnagyobb tartózkodási idővel rendelkező vízminták beszivárgása feltételezhetően a késő pleisztocén során vagy a késő pleisztocén és kora holocén átmeneti időszak során történt 10000-12000 éve (BP), ezek a dáciai-román összletből, a felső-pontusi rétegből és a szarmata rétegből származó minták.

Terrigén eredetű ^4He tartalmat vizsgáltam a holocén és a késő pleisztocén beszivárgású vizek egymástól való elkülönítésére. Ez a módszer olyan idős vizek azonosításánál előnyös, ahol frissvíz-hozzájárulás is tapasztalható. Ez a típusú ^4He akkumuláció a bolgár vízminták esetében elsősorban a felső-pontusi víztartó rétegben rajzolódik ki, ahol a vízminták terrigén eredetű ^4He tartalma exponenciálisan nő a vízminták tartózkodási idejével. Továbbá, a szarmata rétegből származó, tríciumot tartalmazó Smirnenski minta esetében, amelynél friss beszivárgású vízzel való keveredés van jelen, a magasabb terrigén eredetű ^4He tartalom arról árulkodik, hogy idősebb vízmintáról lehet szó, amelynek beszivárgása a számolt kornál valamivel régebben történhetett, feltehetőleg a késő pleisztocén vagy a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszak során.

Vízben oldott nemesgáz vizsgálatokat végeztem a felszín alatti vizek beszivárgásakor uralkodó átlaghőmérséklet kimutatására, ez alkotja a dolgozatom paleohőmérséklet-rekonstrukciós részét. A bulgáriai Lom-süllyedék vízmintáinak nemesgáz-koncentrációi alapján számolt beszivárgási hőmérséklete $8,1\text{ }^\circ\text{C}$ és $13,4\text{ }^\circ\text{C}$ között változik. Az alacsonyabb, a késő pleisztocént vagy a késő pleisztocén végi-holocén átmeneti időszakot képviselő nemesgáz-hőmérsékletek átlaga $8,3\text{ }^\circ\text{C}$. A holocén időszakban beszivárgott vízminták átlagos beszivárgási hőmérséklete $11,8\text{ }^\circ\text{C}$, az utóbbi hőmérséklet hasonló a Duna menti alföld éves átlagos hőmérsékletéhez ($11,4\text{ }^\circ\text{C}$). A késő holocén korú minták közül a legnagyobb beszivárgási hőmérséklettel rendelkező minták átlagos nemesgáz hőmérséklete $13,4\pm 0,03\text{ }^\circ\text{C}$, ezt a hőmérsékletet viszonyítva a legalacsonyabb beszivárgási hőmérsékletekhez, a fent kapott $8,3\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ -hoz, akkor elmondható, hogy a legnagyobb tapasztalt hőmérséklet-különbség $5,2\text{ }^\circ\text{C}$. A kapott beszivárgási hőmérsékletek alapján általánosságban elmondható, hogy $3,5\text{-}5,2\text{ }^\circ\text{C}$ ($4,3\pm 1,2\text{ }^\circ\text{C}$) hőmérséklet-különbség tapasztalható késő pleisztocén vége és holocén időszak között a bulgáriai Lom-süllyedék területén. Ez a hőmérséklet-különbség Európa szerte alacsonynak tekinthető, és nem valószínű, hogy a pleisztocén során olyan hosszú ideig permafroszt uralkodott a beszivárgási területeken, hogy ez meggátolta volna a víz rétegekbe történő beszivárgását. A tény, hogy nincs olyan vízminta, amely az utolsó nagy eljegesedést reprezentálja, vagy a friss vízzel való keveredés eredménye lehet vagy a vízminták nem elég idősek és mindössze az átmeneti időszakot tükrözik a holocén és a késő pleisztocén között. Elképzelhető, hogy a mintaterület szűkössége is akadályozhatja az idősebb vizek elemzését, azaz a rétegek vizsgálatát, így az áramlási pályát további kutatásokhoz

érdemes lenne kiterjeszteni a jelenlegi vizsgálati területtől északi irányba, Románia területére.

A bolgár vízminták deutérium és oxigén stabilizotóp-arányai is megerősítik a beszivárgási hőmérsékletek alapján feltételezett múltbéli klíma viszonyokat, miszerint a késő pleisztocén végén, illetve a késő pleisztocén-holocén átmeneti időszak során beszivárgott vizek oxigén stabilizotóp-aránya negatívabb, mint a recens vízminták stabilizotóp-aránya és hasonló mondható el a deutériumról is. A negatívabb stabilizotóp-arány feltételezhetően hidegebb klíma viszonyokhoz köthető, amelyet a hidegebb hónapokban esett recens csapadékmintákkal való erős hasonlóság és a késő pleisztocén-holocén, valamint a késő pleisztocén végi átmeneti és holocén időszaka során beszivárgott minták alacsonyabb nemesgáz-hőmérsékletei is alátámasztanak.

6.2. Marokkó

A turoni víztartó egyedülálló geokémiai jellege a víz-kőzet kölcsönhatásoknak köszönhetően Ca-Mg-HCO₃ és Ca-Mg-Cl-SO₄ közötti kémiai karaktert kölcsönöz a felszín alatti vizeknek. Az áramlási pálya mentén az alapkőzet karbonáttartalmú, azonban további erőteljes HCO₃⁻ oldódást nem lehet kimutatni, amely a felszín alatti vizek tartózkodási idejének radiokarbon alapú meghatározásánál lényeges.

A legfrissebb beszivárgású vízminták megállapításához a tríciumkoncentrációt vizsgáltam meg. A marokkói Tadla-medence turoni rétegében a vízminták szinte mindegyike tartalmaz tríciumot 0,5 és 1,9 TU között. Dolgozatomban a tríciumértékek alapján friss víz - idős víz keveredési arányokat számoltam, majd segítségével korrigáltam a radiokarbon alapú tartózkodási időket, annak érdekében, hogy megfelelő paleoklíma-rekonstrukciót lehessen készíteni a késő pleisztocén-holocén időszakra vonatkozóan

A beszivárgási területről származó minták (1., 2., 3. kút) számolt ³H/³He tartózkodási ideje 55-60 év. Ennek ismeretében a 2017-ben vételezett minták beszivárgása 1957 és 1962 között lehetett. Ezek a tartózkodási idők meglehetősen friss beszivárgású vizeket jelölnek és nemcsak bővítik a víztartókról származó izotóphidrológiai ismereteket, de radiokarbon tartalmuk alapján megbecsülhető a víztartó többi kútjának kiindulási radiokarbon tartalma is, amely a tartózkodási idők radiokarbon alapú modellezésénél szükséges.

A marokkói Tadla-medence turoni víztartó rétegéből származó vízminták radiokarbon alapú víztartózkodási idejét Ingerson és Pearson modellel számoltam ki, amelyet a trícium jelenléte alapján frissvíz-hozzájárulási aránnyal egészítettem ki. A kapott tartózkodási idők alapján megállapítható, hogy a turoni réteg felszínre bukkanásánál és környékén recens beszivárgású vizek találhatóak, ettől a beszivárgási területtől távolodva pedig egyre idősebb vizekkel találkozhatunk, melyek olyan holocén korú minták, amelyek tartózkodási ideje 1000-7000 év (BP). A legidősebb vízminták beszivárgása 9500-15000 évvel (BP), de

akár 24000 évvel (BP) ezelőttre is tehető és ezek a vízminták képviselik a késő pleisztocént.

A marokkói vízminták radiokarbon alapú modellezéssel kapott tartózkodási idejének kiegészítésére a terrigén eredetű ^4He akkumulációt alkalmaztam, annak érdekében, hogy egyértelműen el lehessen különíteni a késő pleisztocén és a holocén során beszivárgott vizeket egymástól. Egy általam meghatározott terrigén eredetű ^4He mennyiségi érték alapján két csoportot különítettem el, az egyik a fiatal holocén csoport (1., 2., 3., 5., 7., 9., 12., 15., 16., 18. minta), a másik a késő pleisztocén csoport (4., 6., 8., 11., 13., 14., 17. minta).

A Tadra-medence turoni víztartó rétegéből származó vízminták nemesgázokra vonatkozó eredményeit vizsgáltam annak érdekében, hogy több információt kapjak a terület késő pleisztocén-holocén klímaviszonyairól, a beszivárgás körülményeiről. A $^4\text{He}_{\text{terr}}$ alapú korszakosítás nélkül sok minta a kora holocént képviseli, ám a vizek beszivárgási hőmérséklete a maihoz, illetve a késő és közép holocén hőmérsékleti viszonyaihoz képest hűvösebb klíma periódust mutat. A hidegebb beszivárgási hőmérséklet a párolgás miatt fellépő adiabatikus lehűléssel magyarázható, amely paleoklimatológiai értelemben talajhőmérsékleti változásként értelmezhető a kora és közép holocén során a „zöld Szahara” periódusban. A vízminták radiokarbon koradatainak terrigén eredetű ^4He alapú szétválasztásával elkülönítettem egymástól az idősebb (és hidegebb), illetve fiatalabb (és melegebb) vízmintákat egymástól. A holocén időszak során beszivárgott vízminták átlag nemesgáz-hőmérséklete $25,2 \pm 1,3$ °C, míg a késő pleisztocén időszak során beszivárgott vízminták átlag nemesgáz-hőmérséklete $17,2 \pm 1,7$ °C, így az átlagos hőmérséklet-különbség a két korszak között $8,0 \pm 2,1$ °C volt, amely kontinentális szinten az eddig publikált legnagyobb hőmérséklet-különbség. Az idősebb vizek jelenléte és nemesgáz-hőmérséklete a turoni víztartóban önmagában feltételezi, hogy a késő pleisztocén során is volt beszivárgás, ami egy hideg és nedves klímát enged feltételezni a Tadra-medencében és környékén. Mind a glaciális, mind az interglaciális időszak során megfigyelt hőmérsékletek többletinformációkkal szolgálnak a múlt nedves periódusairól és Afrika üledékes víztartó rendszereinek feltöltődési időszakáról, beleértve a marokkói Tadra-medencét is.

A turoni vízminták stabilizotóp-eredményei közel esnek a globális és lokális csapadékvonalhoz, ez a meteorikus eredetet is megerősíti, noha a recens vizek értékei a vízvonallal, míg a legidősebb vizek értékei a vízvonallal felett helyezkednek el. A holocén értékeknél negatívabb stabilizotóp-arányok is alátámasztják azt a feltételezést, miszerint hűvösebb klíma uralkodott a késő pleisztocén során a Tadra-medencében. A magas neontöbblet eredményekből fluktuáló talajvízszintre lehet következtetni a késő pleisztocén-kora holocén során, amely az egy-egy esemény alatt lehulló nagy mennyiségű csapadéknak köszönhető, és ez a csapadék a nagy deutériumtöbbletből következtethetően - erőteljesen visszapárolgott. A holocénre mindez „normalizálódott”, azaz hasonló lett a globális trendhez, ugyanakkor a legfiatalabb vízmintáknál már a bepárlódás jellege látszódik.

6.3. Konklúzió

Összeségében elmondható, hogy dolgozatomban értékes információkat sikerült prezentálni a múltbéli klímaviszonyokról Bulgária és Marokkó területéről. A vizsgált vízminták alapján nemcsak az üledékes összletek feltöltődésének időszakát, de az uralkodó paleohőmérsékleti körülményeket, illetve Marokkó esetében a meghatározó csapadékviszonyokat is sikerült rekonstruálni. Tekintve, hogy mind Marokkó, mind Bulgária esetében több ezer éves vízkészletekről van szó, ezért a biztonságos vízhozam és a fenntarthatóság jegyében a vízkiviteleket olyan mértékben szabad kivitelezni, amely tekintetbe veszi, hogy a vizsgált vízkészletek megújulása geológiai léptékben mérhető. Az izotóphidrológiában alkalmazott módszerek szintézisével olyan információkat sikerült interpretálni, amelyek nemcsak a múltbéli, de a jelen klímaviszonyok megértéséhez is hozzájárulnak. A vízkészletek fenntarthatóságának biztosítása, a globális klímaváltozás vízkészletekre való hatásának megértése és prognosztizálása, valamint az éghajlat jövőbeli alakulásának előrejelzésének érdekében fontos megismerni a múltbéli klíma alakulását is.

7. Summary

During my research, I have discussed paleoclimatological study of aquifers in two study areas using methods of groundwater residence time determination and temperature dependence of noble gases solubility. Groundwater samples from the multi-layered aquifer system in the Lom depression, Bulgaria and from the Turonian aquifer in the Tadra basin of Morocco were analyzed using a chemical parameters, environmental isotopes (^3H , ^{14}C , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and noble gas concentrations. My aims were to determinate the isotope hydrological settings and to reconstruct the recharge conditions of groundwater samples included the estimations of water mean residence time and the dominant mean temperature during recharge.

7.1 Bulgaria

According to the basic chemical parameters of the Bulgarian groundwater samples, it can be said that although the studied wells represent different layers, but the received hydrochemical parameters of the water samples are quite similar, so they can be treated uniformly in further studies. The majority of the waters can be classified as Ca-HCO₃ water type, taking into account the dominant ions, with two samples that are more Ca-Na-HCO₃ type and one that is Ca-Na-HCO₃-Cl type.

For examining the age distribution of the studied layers, I used tritium content to select the youngest water samples. Most groundwater samples have a very low or lower tritium content than 0.02 TU: In addition, there are some water samples with a tritium content between 0.99 and 6.8 TU, which indicates recent recharge. It is worth mentioning that the Smirnenski (13) well with the lowest radiocarbon content also contains a minimum of tritium (0.1 TU). In this case, I assumed fresh water contribution.

In the case of wells representing the youngest groundwater, I also calculated the $^3\text{H}/^3\text{He}$ ages in order to get a more accurate picture of the age distribution of the studied groundwater bodies. Among the water samples from Bulgaria, in the case of the Vasilovtsi (5) well, based on the 40 years of residence time of $^3\text{H}/^3\text{He}$, it can be concluded that the recharge may have taken place around 1976.

I used the Ingerson and Pearson model to estimate the radiocarbon-based residence time of groundwater samples. Knowing the apparent groundwater ages, I got a comprehensive picture about the time of recharge and an estimated age distribution of groundwater of studied layers in the area. Based on the obtained residence times, it can be said that the layers can represent groundwaters from the youngest recently recharged water samples up to ten thousand years old groundwaters. The youngest water sample is the Vasilovtsi (5) water sample from the Upper Pontian layer. In addition, a number of samples appear to be recharged recently or during the Late Holocene, 3000-4000 years (BP) from the Dacian-Roman complex and the Maeotian-Lower Pontian and Sarmatian layer. Furthermore, I examined water samples with a residence time between 5000 and 6800 years (BP), from the Upper Pontian layer, then 8000-9300 year old (BP) samples from the Upper Pontian layer and the Dacian-Roman complex representing the Early Holocene. The recharge of the water samples with the longest residence time is correspond to the late Pleistocene or the early Holocene-late Pleistocene transition period 10000–12000 year (BP), these are water samples from the Dacian-Roman complex, the Upper Pontian layer, and the Sarmatian layer.

Terrigenic ^4He content was investigated to classify Holocene and late Pleistocene recharged waters. This method is advantageous for identifying groundwaters with longer mean residence times when characterizing the old fractions in groundwater that have experienced mixing. This type of ^4He accumulation in the case of Bulgarian water samples emerges mainly in the Upper Pontic aquifer, where the terrigenic ^4He content of the water samples increases exponentially with the residence time of water samples. Furthermore, in case of some tritium containing Smirnenski sample from the Sarmatian layer, which is mixed with freshly recharged water, the higher terrigenic ^4He content suggests that it may be an older water sample. That may have recharged slightly formerly than the calculated age, presumably during late Pleistocene, or during the late Pleistocene-Holocene transition period.

I examined noble gases dissolved in water to determine the mean annual temperature prevailing during the recharge of groundwater, which is the paleotemperature reconstruction part of my thesis. The recharge temperature of the water samples from the Lom depression in Bulgaria, calculated on the basis of noble gas concentrations, varies between 8.1 °C and 13.4 °C. The average of the lower noble gas temperatures is 8.3°C, which represent the late Pleistocene or the late Pleistocene-Holocene transition period. The average recharge temperature of the water samples recharged during the Holocene period is 12 °C, this latter temperature is similar to the mean annual temperature of the Danubian plain (11.4 °C). Among the samples of Late Holocene age, the samples with the highest recharge temperatures have an average noble gas temperature of 13.4 ± 0.03 °C, and when this temperature is compared to the lowest infiltration temperatures, 8.3 ± 0.1 °C, the maximum temperature difference observed is 5.2 °C. In general, the obtained recharge temperatures suggest a temperature difference of 3.5-5.2 °C (4.3 ± 1.2 °C) between the late Pleistocene and Holocene in the Lom depression, Bulgaria. This temperature difference Europe-wide is considered to be low, and it is unlikely that permafrost dominated during the Pleistocene in the recharge area for so long that it prevented the water recharging into the layers. The fact that there is no water sample that represents the LGM may be either the result of mixing with fresh water, or the water samples are not old enough and they only reflect the transition period between the Holocene and the late Pleistocene. It is conceivable that the scarcity of the sample area may also hinder the analysis of older waters, i.e. the study of the layers, so it would be worthwhile to extend the current study area in the direct of flow path towards the northern part of the basin in the area of Romania.

The stable oxygen and deuterium isotope ratios of the Bulgarian water samples confirm the past climatic conditions assumed on the basis of recharge temperatures as well. According to them the stable oxygen isotope ratio of the waters recharged at the end of the late Pleistocene and the late Pleistocene-Holocene transition period is more negative than the recently recharged waters and the same can be said for deuterium. The more negative stable isotope ratio is presumably due to colder climatic conditions, supported by the strong similarity to recent precipitation samples in the colder months and the lower noble gas temperatures of samples recharged during the late Pleistocene-Holocene and late Pleistocene-Holocene transition periods.

7.2 Morocco

I analysed the tritium concentration to select the latest recharged water samples. Almost all of the water samples from the Turonian layer of the Tadla Basin, Morocco contain tritium between 0.5 and 1.9 TU. In my thesis, I calculated fresh water/old water mixing ratios based on tritium values and then corrected the radiocarbon-based residence times

in order to make a proper paleoclimate reconstruction for the late Pleistocene-Holocene epochs.

The calculated residence time of $^3\text{H}/^3\text{He}$ in samples from the recharge area (wells 1, 2, 3) is 55-60 years. Taking this into account, the infiltration of the samples taken in 2017 could have occurred between 1957 and 1962. These residence times indicate fairly recent waters and not only increase the knowledge of the isotopic hydrology of the aquifer, but also allow estimation of the initial radiocarbon content of the other wells in the aquifer, which is necessary for radiocarbon modelling of residence times.

The radiocarbon-based water residence time of water samples from the Turonian aquifer of the Tadla Basin in Morocco was calculated using the Ingerson and Pearson model, supplemented by a freshwater contribution rate based on the presence of tritium. On basis of the obtained residence times, it can be stated that at and around the outcrop zone of the Turonian layer, there are waters with recent recharge, and moving away from this recharge area we can encounter increasingly older waters. These are samples of Holocene age with a residence time of 1000-7000 years (BP). The recharge of the oldest water samples can be dated to 9500-15000 years (BP) but up to 24000 years (BP) and these water samples represent the late Pleistocene.

To complement the residence time of the Moroccan water samples obtained by radiocarbon modelling, I applied terrigenic-derived ^4He accumulation in order to clearly distinguish between late Pleistocene and Holocene recharged waters. Based on a terrigenic ^4He quantification I have defined two groups, the young Holocene group (samples 1, 2, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 16, 18) and the late Pleistocene group (samples 4, 6, 8, 11, 13, 14, 17).

I examined the noble gas results of water samples from the Turonian aquifer of the Tadla Basin in order to obtain more information about the recharge conditions and the late Pleistocene-Holocene climatic conditions of the area. Many samples represent the early Holocene age without the $^4\text{He}_{\text{terr}}$ -based age clustering, however the recharge temperature shows a cooler climatic period compared to present-day and Late and Middle Holocene temperatures. The cooler recharge temperature can be explained by adiabatic cooling due to evaporation, which in paleoclimatological terms can be interpreted as a change in soil temperature during the Early and Middle Holocene in the "Green Sahara" period. I separated older (and colder) and younger (and warmer) water samples from each other by terrigenous ^4He -based separation of radiocarbon age data from water samples

The average noble gas temperature of the water samples recharged during the Holocene period was 25.2 ± 1.3 °C, while the average noble gas temperature of the water samples recharged during the late Pleistocene period was 17.2 ± 1.7 °C, resulting in an average temperature difference between the two epochs of 8.0 ± 2.1 °C, which is the largest temperature difference published to date at continental level. According to the presence

of old waters and the noble gas temperatures in the Turonian aquifer suggest that the aquifers were recharged during interglacial wet periods and it appears that one part of the aquifers recharged during glacial wet periods in and around the Tadla Basin. Temperatures observed in both the glacial and interglacial periods in Africa provide additional information on past wet periods and the recharge period of Africa's sedimentary aquifer systems, including the Tadla Basin in Morocco.

The stable isotope results of the Turonian water samples are close to the global and local meteoric waterline, confirming a meteoric origin, although the values of the recent waters are below the water line, while the values of the oldest waters are above the water line. More negative stable isotope ratios than the Holocene values also support the hypothesis that a cooler climate prevailed during the late Pleistocene in the Tadla Basin. Fluctuating groundwater levels can be inferred from the high neon excess results during the late Pleistocene-early Holocene, due to high precipitation during a single event, which was strongly evaporated, as inferred from the high deuterium excess. By the Holocene, this had become 'normalised', i.e. similar to the global trend, but the youngest water samples already show the character of evaporation.

7.3 Conclusion

Overall, my thesis has succeeded in presenting valuable information on past climatic conditions in Bulgaria and Morocco. Based on the groundwater samples analysed, it was possible to reconstruct not only the period of recharge of fossil aquifers, but also the prevailing paleotemperature conditions and, in the case of Morocco, the prevailing precipitation patterns. Considering, that both Morocco and Bulgaria have groundwater resources that are thousands of years old, in order to ensure safe water yields and sustainable water exploitation should be carried out at a rate that takes into account the fact that the renewal of the waterbodies can be measured on a geological scale. By synthesising methods used in isotope hydrology, it has been possible to interpret information that contributes to understanding not only past but also present climate conditions. In order to ensure the sustainability of water resources, to understand and predict the impact of global climate change on water resources, and to predict future climate trends, it is important to understand past climate trends.

8. Irodalom

Abouelmagd A., Sultan M., Sturchio N. C., Soliman F., Rashed M., Ahmed M., Kehew A. E., Milewski A., Chouinard K. 2014. Paleoclimate record in the Nubian sandstone aquifer, Sinai Peninsula, Egypt. *Quaternary research*, 81(1), 158-167.

Adkins J.F., McIntyre K., Schrag D.P. 2002. The salinity, temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the glacial deep ocean. *Science*, 298 (5599), 1769-1773.

Aeschbach-Hertig W., Beyerle U., Holocher J., Peeters F., Kipfer R. 2002. Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. In *Study of Environmental Change using Isotope Techniques*. IAEA, Vienna, pp. 174–183.

Aeschbach-Hertig W., El-Gamal H., Wieser M., Palcsu L. 2008. Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase, *Water Resources Research*, 44. 449-461.

Aeschbach-Hertig W., Gleeson T. 2012. Regional strategies for the accelerating global problem of groundwater depletion. *Nat. Geosci.* 5 (12), 853.

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer K. 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35, 2779-2792.

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer R. 2000. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405(6790), 1040-1044. 1044.

Aeschbach-Hertig W., Solomon D. K. 2013. Noble gas thermometry in groundwater hydrology. In *The noble gases as geochemical tracers* (pp. 81-122). Springer, Berlin, Heidelberg.

Aeschbach-Hertig W., Stute M., Clark J. F., Reuter R. F., Schlosser P. 2002. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5), 797-817.

Alvarado J. C., Leuenberger M., Kipfer R., Paces T., Purtschert, R. 2011. Reconstruction of past climate conditions over central Europe from groundwater data. *Quaternary Science Reviews*, 30(23-24), 3423-3429.

Alvarado J. C., Purtschert R., Hinsby K., Troldborg L., Hofer M., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Arno-Synal H. 2005. ^{36}Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach ($^3\text{H}/^3\text{He}$, SF_6 , CFC-12 and ^{85}Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark. *Applied geochemistry*, 20(3), 599-609.

Anderson D. L. 1998. A model to explain the various paradoxes associated with mantle noble gas geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(16), 9087-9092.

Andrews J. N., Lee D. J. 1979. Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology*, 41(3-4), 233-252.

Antonov H., Danchev D. 1980. *Groundwater in the Republic of Bulgaria*. "Technika" Publisher, Sofia, pp. 360 p (in Bulgarian).

Arslan S., Yazicigil H., Stute M., Schlosser P. 2013. *Environmental isotopes and noble gases in the deep aquifer system of Kazan Trona Ore Field, Ankara, central Turkey and links to paleoclimate*. *Quaternary research*, 79(2), 292-303.

Augustin L., Barbante C., Barnes P. R., Barnola J. M., Bigler M., Castellano E., Dreyfus G. 2004. *Eight glacial cycles from an Antarctic ice core*. *Nature*, 429, 623-628.

Bartlett M. G., Chapman D. S., Harris R. N. 2006. *A decade of ground-air temperature tracking at Emigrant Pass Observatory, Utah*. *Journal of Climate*, 19(15), 3722-3731.

Bath A. H., Edmunds W. M., Andrews J. N. 1979. *Paleoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of a Triassic sandstone aquifer*. *Proc. Symposium on Isotope Hydrology (Vol. 2)*, IAEA, Vienna, 545-566, ISBN 92-0-040179-1;

Benderev A., Spasov V., Mihaylova B., Vasileva T. 2010. *Hydrogeological settings of the Lom coal basin and problems relevant to the future mining development*. *Eng. Geol. Hydrogeol.* 25, 123-142.

Benson B. B. 1973. *Noble gas concentration ratios as paleotemperature indicators*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 p. 1391-1395.

Bethke C. M., Johnson T. M. 2008. *Groundwater age and groundwater age dating*. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 121-152.

Beyerle U., Purtschert R., Aeschbach-Hertig W., Imboden D. M., Loosli H. H., Wieler R., Kipfer, R. 1998. *Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region*. *Science*, 282(5389), 731-734.

Beyerle U., Rueedi J., Leuenberger M., Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Kipfer R., Dodo A. 2003. *Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater*. *Geophysical Research Letters*, 30 (4) 1173.

Blaser P. C., Coetsiers M., Aeschbach-Hertig W., Kipfer R., Van Camp M., Loosli H. H., Walraevens, K. 2010. *A new groundwater radiocarbon correction approach accounting for palaeoclimate conditions during recharge and hydrochemical evolution: the Ledo-Paniselian Aquifer, Belgium*. *Applied geochemistry*, 25(3), 437-455.

Bouchaou L., Michelot J. L., Qurtobi M., Zine N., Gaye C. B., Aggarwal P. K., Marah H., Zerouali A., Taleb H., Vengosh A. 2009. *Origin and residence time of groundwater in the Tadla basin (Morocco) using multiple isotopic and geochemical tools*. *Journal of Hydrology* 379, 323-338.

Bradley R. S. 1999. *Paleoclimatology: reconstructing climates of the Quaternary*. Elsevier. ISBN-13:978-0-12-124010-3.

Brahim Y. A., Bouchaou L., Sifeddine A., Khodri M., Reichert B., Cruz F. W. 2016. *Elucidating the climate and topographic controls on stable isotope composition of meteoric waters in Morocco, using station-based and spatially-interpolated data*. *Journal of Hydrology*, 543, 305-315.

Castro M. C., Hall C. M., Patriarche D., Goblet P., Ellis B. R. 2007. A new noble gas paleoclimate record in Texas—Basic assumptions revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1-2), 170-187.

Cheshitev G., Filipov L. (Eds.), 1989. *Geological Map of Bulgaria in Scale 1:100000. Kozloduy Map Sheet. Committee on Geology. Company for Geophysical surveys and Geological mapping, Sofia.*

Clark I. 2015. *Groundwater geochemistry and isotopes, Chapter 5, 8, 121-159, 268-283, CRC press.*

Clark I. D., Fritz P. 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology. Chapter 3: Precipitation, CRC press. 63-77, <https://doi.org/10.1201/9781482242911>.*

Clark P. U., Dyke A. S., Shakun J. D., Carlson A. E., Clark J., Wohlfarth B., Mitrovica J. X., Hostetler S. W., McCabe A. M. 2009. The last glacial maximum. *Science*, 325(5941), 710-714.

Collon P., Kutschera W., Loosli H. H., Lehmann B. E., Purtschert R., Love, A., Sampson L., Anthony D., Cole D., Davids B., Morrissey D. J., Sherrill B. M., Steiner M., Pardo R. C., Paul M. 2000. 81Kr in the Great Artesian Basin, Australia: a new method for dating very old groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 182(1), 103-113.

Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.

Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.

Davis S. N., Bentley H. W. 1982. Dating groundwater: A short review. *Nuclear and Chemical Dating Techniques, Chapter 11, 187-222.*

Deák J., Coplen T. 1996. Identification of Holocene and Pleistocene groundwaters in Hungary using oxygen and hydrogen isotopic ratios. In *Isotopes in water resources management. V. 1. Proceedings of a symposium.*

Deák J. 2002. Comparison of groundwater flow modeling and environmental isotope results on the Great Hungarian Plain (No. IAEA-UIAGS/CD--02-00131).

Deák J., Horváthné Deák E. 2009. Trícium - A nukleáris technika melléktermékének vízföldtani alkalmazása. *Nukleon II. 27.*

deMenocal P., Ortiz J., Guilderson T., Adkins J., Sarnthein M., Baker L., Yarusinsky M. 2000. Abrupt onset and termination of the African Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quaternary science reviews*, 19(1-5), 347-361.

Earnshaw A., Greenwood N. N. 2004. *Az elemek kémiája I-III. ISBN: 9789631952551.*

Edmunds W. M. 2008. Groundwater in Africa—Palaeowater, climate change and modern recharge. *Applied groundwater research in Africa (ed. by SMA Adelana & AM MacDonald), 305-322.*

Edmunds W. M., Fellman E., Goni I. B. 1999. Lakes, groundwater and palaeohydrology in the Sahel of NE Nigeria: evidence from hydrogeochemistry. *J. Geol. Soc. London* 156, 345–355.

Edmunds W. M., Ma J., Aeschbach-Hertig W., Kipfer R., Darbyshire D. P. F. 2006. Groundwater recharge history and hydrogeochemical evolution in the Minqin Basin, North West China. *Applied geochemistry*, 21(12), 2148-2170.

Edmunds W. M., Wright, E. P. 1979. Groundwater recharge and palaeoclimate in the Sirte and Kufra basins, Libya. *Journal of Hydrology*, 40(3-4), 215-241.

Ettazarini S., 2004. Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). *Environmental Geology* 47, 69-75.

Ettazarini S., 2006. Groundwater pollution risk mapping for the Eocene aquifer of the Oum Er-Rabia basin, Morocco. *Environmental Geology* 51, 341-347.

Filipov L. (Ed.), 1995. *Geological Map of Bulgaria in Scale 1:100,000. Montana Map Sheet. Committee on Geology. Company for Geophysical surveys and Geological mapping, Sofia.*

Fontes J. C., Andrews J. N., Edmunds W. M., Guerre A., Travi Y. 1991. Paleorecharge by the Niger river (Mali) deduced from groundwater geochemistry. *Water Resources Research*, 27(2), 199-214.

Fontes J. C., Gasse F., Andrew, J. N. 1993. Climatic conditions of Holocene groundwater recharge in the Sahel zone in Africa. In *Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, ISBN 92-0-103293-5, 231-248.

Fontes, J. C., Garnier, J. M. 1979. Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. *Water resources research*, 15(2), 399-413.

Gardner P. M., Heilweil, V. M. 2014. A multiple-tracer approach to understanding regional groundwater flow in the Snake Valley area of the eastern Great Basin, USA. *Applied geochemistry*, 45, 33-49.

Gat J. R. 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24(1), 225-262.

Gat J. R., Gonfiantini R. 1981. *Stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen-18 in the water cycle*, Technical reports series; no. 210; 1981; 339 p; IAEA; Vienna; ISBN 92-0-145281-0.

Guendouz A., Moulla A. S., Edmunds W. M., Zouari K., Shand P., Mamou A. 2003. Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the Complexe Terminal aquifer in the Algerian Sahara. *Hydrogeology journal*, 11(4), 483-495.

Guendouz, A., Moulla, A. S., Edmunds, W. M., Shand, P., Poole, J., Zouari, K., Mamou, A. 1998. Palaeoclimatic information contained in groundwaters of the Grand Erg Oriental, North Africa. IAEA, Vienna (1998), 555-571.

Han L. F., Plummer L. N. 2013. Revision of Fontes & Garnier's model for the initial ^{14}C content of dissolved inorganic carbon used in groundwater dating. *Chemical Geology*, 351, 105-114.

Haydutov I. (Ed.), 1995. *Geological Map of Bulgaria in Scale 1:100,000. Belogradchik Map Sheet. Committee on Geology. Company for Geophysical surveys and Geological mapping, Sofia.*

Heaton T. H. E. 1984. *Sources of the nitrate in phreatic groundwater in the western Kalahari. Journal of Hydrology, 67(1-4), 249-259.*

Heaton T. H. E., Talma A. S., Vogel J. C. 1983. *Origin and history of nitrate in confined groundwater in the western Kalahari. Journal of Hydrology, 62(1-4), 243-262.*

Heaton T. H. E., Talma A. S., Vogel J. C. 1986. *Dissolved Gas Paleotemperatures and 18O Variations Derived from Groundwater Near Uitenhage, South Africa. Quaternary Research, 25(01), 79-88.*

Hoelzmann P., Gasse F., Dupont L. M., Salzmann U., Staubwasser M., Leuschner D. C., Sirocko F. 2004. *Palaeoenvironmental changes in the arid and sub arid belt (Sahara-Sahel-Arabian Peninsula) from 150 kyr to present. In Past climate variability through Europe and Africa, Springer, Dordrecht, 219-256.*

Hissou Y., Chauve P., Mania J. 1996. *The aquifer of Turonian limestones (Tadla Basin, Morocco). Local and remote groundwater recharge from the Atlas. Journal of Hydrology 183, 433-443.*

IAEA, 2010. *Atlas of Isotope Hydrology: Morocco, Vienna, STI/PUB/1480 978-92-0-111010-7.*

IAEA, WMO 2007, 2009. *Global network of isotopes in precipitation. GNIP database, IAEA, Vienna.*

Ingerson, E., Pearson, F. J. 1964. *Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ¹⁴C-method. Recent researches in the fields of atmosphere, hydrosphere and nuclear geochemistry, 263-283.*

Ingraham N. L. 1998. *Isotopic variations in precipitation. In Isotope tracers in catchment hydrology, Elsevier, 87-118.*

Johnsen S. J., Dahl-Jensen D., Gundestrup N., Steffensen J. P., Clausen H. B., Miller H., White J. 2001. *Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association, 16(4), 299-307.*

Jones A., Breuning-Madsen H., Brossard M., Dampha A., Deckers J., Dewitte O., Gallali T., Hallett S., Jones R., Kilasara M., Le Roux P., Micheli E., Montanarella L., Spaargaren O., Thiombiano L., Van Ranst E., Yemefack M., Zougmore R., (eds.) 2013. *Soil Atlas of Africa. European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg. ISBN 978-92-79-26715-4, pp: 18-19; 80-81.*

Jouzel J., Masson-Delmotte V. 2010. *Deep ice cores: the need for going back in time. Quaternary Science Reviews, 29(27): 3683-3689.*

Kahn M. I., Oba T., Ku, T. L. 1981. Paleotemperatures and the glacially induced changes in the oxygen-isotope composition of sea water during late Pleistocene and Holocene time in Tanner Basin, California. *Geology*, 9(10) 485-490.

Karastanev D., Evstatiev D. 2006. Nuclear Waste Disposal in Bulgaria: Possibilities for Radioactive Waste Disposal in Kozloduy Nuclear Power Plant Area. *Fourth Worldwide Review*. (4) 29-38.

Katz B. G., Coplen T. B., Bullen T. D., Davis J. H. 1997. Use of chemical and isotopic tracers to characterize the interactions between ground water and surface water in mantled karst. *Groundwater*, 35(6), 1014-1028.

Kendall C., McDonnell J. J. (Eds.). 2012. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier. pp.51-57.

Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Stute, M. 2002. Noble gases in lakes and ground waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 47(1), 615-700.

Klump S., Grundl T., Purtschert R., Kipfer R. 2008. Groundwater and climate dynamics derived from noble gas, ^{14}C , and stable isotope data. *Geology*, 36(5), 395-398.

Kojumdgieva E., Popov N., 1988. Lithostratigraphy of the neogene sediments in Northwestern Bulgaria. *Palaeontol. Stratigr. Litol.* 25, 3–26 (in Bulgarian with English abstract).

Kreuzer A. M., von Rohden C., Friedrich R., Chen Z., Shi J., Hajdas I., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W. 2009. A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. *Chemical Geology*, 259(3-4), 168-180.

Kulongoski J. T., Hilton D. R., Selaolo E. T. 2004. Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day. *Geophysical Research Letters*, 31(10).

Kutschera W. 2019. The Half-Life of ^{14}C —Why Is It So Long?. *Radiocarbon*, 61(5), 1135-1142.

Lambert F., Delmonte B., Petit J. R., Bigler M., Kaufmann P. R., Hutterli M. A., Maggi V. 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature*, 452(7187), 616-619.

Lavastre V., La Salle C. L. G., Michelot J. L., Giannesini S., Benedetti L., Lancelot J., Lavielle B., Massault M., Thomas B., Gilabert E., Bourlcs D., Clauer N., Bourlès, D. 2010. Establishing constraints on groundwater ages with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France. *Applied Geochemistry*, 25(1), 123-142.

Libby W. F., Anderson E. C., Arnold, J. R. 1949. Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon. *science*, 109(2827), 227-228.

Lucas L. L., Unterweger M. P. 2000. Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(4), 541.

Marah H. 2007. *Liquid scintillation low level tritium measurement in water. (Mesure de faibles activités du tritium dans les eaux par scintillation liquide). Physical and chemical news, (37), 20-24.*

Matsumoto T., Solomon D. K., Araguás-Araguás L., Aggarwal P. 2017. *The IAEA's coordinated research project on "Estimation of Groundwater Recharge and Discharge by Using the Tritium, Helium-3 Dating Technique": In Lieu of a preface. Geochemical Journal, 51(5), 385-390.*

Maya A. L., Louks M. D. 1995. *Solute and isotopic geochemistry and groundwater flow in the Central Wasatch Range, Utah. Journal of Hydrology 172:31-59.*

Mayewski P.A., Bender M. 1995. *The GISP2 ice core record—Paleoclimate highlights. Reviews of Geophysics, 33(S2), 1287-1296.*

Mazor E. 1972. *Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from gases dissolved inground waters, Jordan Rift Valley, Israel. Geochem Cosmochim Acta 36:1321-1336.*

Miller J.A., Dunford A.J., Swana K.A., Palcsu L., Butler M., Clarke C.E. 2017. *Stable isotope and noble gas constraints on the source and residence time of spring water from the Table Mountain Group Aquifer, Paarl, South Africa and implications for large scale abstraction. Journal of Hydrology 551, 100-115.*

Milovanović B., Stanković S., Komatina M., Hadžišehović M., Župančić M., Miljević N., Stepi R., Obelić B. 1989. *Isotopic investigation of the Surdulica geothermal system. Radiocarbon, 31(3), 893-901.*

Misdaq M. A., Eiharti A. 1997. *Study of the influence of the lithological and hydrogeological parameters of aquifers on the radon emanation from underground waters using solid state nuclear track detectors. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 218, 209-214.*

Molnár M., Janovics R., Major I., Orsovszki J., Gönczi R., Veres M., Leonard A. G., Castle S. M., Lange T. E., Wacker L., Hajdas I., Jull A. J. T. 2013a. *Status report of the new AMS 14C sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (Debrecen, Hungary) Radiocarbon, Vol 55, Nr 2-3, p 665-676.*

Molnár M., Rinyu L., Veres M., Seiler M., Wacker L., Synal H-A. 2013b. *EnvironMICADAS: a mini ¹⁴C AMS with enhanced Gas Ion Source Interface in the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (HEKAL), Hungary. Radiocarbon, Vol 55, Nr 2-3, p 338-344.*

Mook W. G. 1980. *Carbon-14 in hydrogeological studies. In Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1.*

Moreno A., Svensson A., Brooks S. J., Connor S., Engels S., Fletcher W., ... & Zanchetta, G. (2014). *A compilation of Western European terrestrial records 60-8 ka BP: towards an understanding of latitudinal climatic gradients. Quaternary Science Reviews, 106, 167-185.*

Münnich, K. O. (1957). *Messungen des C14-Gehaltes von hartem Grundwasser. Naturwissenschaften, 44(2), 32-33.*

Osenbrück K., Weise S. M., Zuber A., Grabczak J., Ciezkowski W. 1993. Noble gas temperatures and ages of some glacial and buried brine waters in Poland. *Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere*. IAEA, Vienna, 319-336.

Palcsu L., Gessert A., Túri M., Kovács A., Futó I., Orsovski J., Puskás-Preszner A., Temovski M., Koltai G. 2021. Long-term time series of environmental tracers reveal recharge and discharge conditions in shallow karst aquifers in Hungary and Slovakia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 36, 100858.

Palcsu L., Kompár L., Deák J., Szűcs P., Papp L. 2017. Estimation of the natural groundwater recharge using tritium-peak and tritium/helium-3 dating techniques in Hungary. *Geochemical Journal*, 51, 439-448.

Palcsu L., Major Z., Aeschbach-Hertig W. 2006. A múltbeli barlanghőmérséklet meghatározása a cseppkövek vízárványaiban oldott nemesgázok koncentrációja alapján. *KARSZTFEJLŐDÉS*, 11, 47-61.

Palcsu L., Major Z., Köllő Z., Papp L. 2010. Using an ultrapure ^4He spike in tritium measurements of environmental water samples by the ^3He -ingrowth method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 5, 698-704.

Palcsu L., Morgenstern, U., Sültenfuss, J., Koltai, G., László, E., Temovski, M., Major Z., Nagy J. T., Papp L., Varlam C., Faurescu I., Túri M., Rinyu L., Czuppon G., Bottyán E., Jull, A. T. 2018. Modulation of cosmogenic tritium in meteoric precipitation by the 11-year cycle of solar magnetic field activity. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.

Papp L., Palcsu L., Major Z., Rinyu L., Tóth, I. 2012. A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in the range of microlitres and millilitres. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48, 1, 494-511.

Parkhurst D.L., Appelo, C.A.J. 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-resources investigations report, 99(4259), 312.

Pearson F. J. 1965. Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone. In *Proceedings of the 6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating Vol. 357*, p. 366. Washington: Pulman.

Pearson Jr. F. J., Hanshaw B. B. 1970. Sources of dissolved carbonate species in ground water and their effects on carbon-14 dating.

Peel, M. C., Finlayson, B. L., McMahon, T. A. 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions, EGU*, 4, 439-473.

Peeters F., Beyerle U., Aeschbach-Hertig W., Holocher J., Brennwald M. S., Kipfer R. 2003. Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 587-600.

Pfahl S., Sodemann H. 2014. What controls deuterium excess in global precipitation?. *Climate of the Past*, 10(2), 771-781.

- Plummer L. N., Glynn P. D. 2013. Radiocarbon Dating in groundwater systems. Chapter 4.
- Poreda R. J., Cerling T. E., Salomon, D. K. 1988. Tritium and helium isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer. *Journal of hydrology*, 103(1-2), 1-9.
- Rasmussen, S. O., Bigler M., Blockley S. P., Blunier T., Buchardt S. L., Clausen H. B., ... & Winstrup M. (2014). A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, 106, 14-28.
- Rinyu L., Molnár M., Major I., Nagy T., Veres M., Kimák Á., Wacke L., Synal H. A. 2013. Optimization of sealed tube graphitization method for environmental C-14 studies using MICADAS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294, 270-275.
- Rozanski K. 1985. Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters—links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology*, 52(3-4), 349-363.
- Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records*, 78, 1-36.
- Rozanski K., Florkowski T. 1979. Krypton-85 dating of groundwater. In *Isotope hydrology 1978.*, ISBN 92-0-040179-1, 2, 949-959.
- Rudolph J., Rath H. K., Sonntag C. 1984. Noble gases and stable isotopes in ¹⁴C-dated palaeowaters from central Europe and the Sahara. In *Isotope Hydrology 1983*.
- Saadi R., Túri M., Palcsu L., Marah H., Hakam O. K., Rinyu L., Molnár M., Futó I. 2017. A potential groundwater aquifer for palaeoclimate reconstruction: Turonian aquifer, Tadra basin, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, 132, 64-71.
- Salem O., Visser J. H., Dray M., Gonfiantini R. 1980. Groundwater flow patterns in the western Libyan Arab Jamahiriya evaluated from isotopic data. *Groundwater flow patterns in the western Libyan Arab Jamahiriya evaluated from isotopic data*.
- Saltel M., Rebeix R., Thomas B., Franceschi M., Lavielle B., Bertran P. 2019. Paleoclimate variations and impact on groundwater recharge in multi-layer aquifer systems using a multi-tracer approach (northern Aquitaine basin, France). *Hydrogeology Journal*, 27(4), 1439-1457.
- Seltzer A. M., Ng J., Aeschbach W., Kipfer R., Kulongoski J. T., Severinghaus J. P., Stute, M. 2021. Widespread six degrees Celsius cooling on land during the Last Glacial Maximum. *Nature*, 593(7858), 228-232.
- Seltzer A. M., Stute M., Morgenstern U., Stewart M. K., Schaefer J. M. 2015. Mean annual temperature in New Zealand during the last glacial maximum derived from dissolved noble gases in groundwater. *Earth and planetary science letters*, 431, 206-216.
- Smith G. D., Newhall F., Robinson L. H., Swanson D. 1964. Soil temperature regimes: Their characteristics and predictability. U S Dept Agricul , Soil Conservation Service Report SCS-TP-144.

Solomon D. K., Sudicky E. A. 1991. Tritium and helium-3 isotope ratios for direct estimation of spatial variations in groundwater recharge. *Water Resources Research*, 27(9), 2309-2319.

Solomon, D. K. 2000. 4He in groundwater In *Environmental tracers in subsurface hydrology Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, 425-439.

Sonntag C., Muennich K. O., Junghans C., Klitzsch E., Thorweihe U., Weistroffer K., El-Shazly E. M. 1978. Palaeoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14-dated north Saharian groundwaters. Groundwater formation in the past. In *Isotope hydrology 1978*.

Stenström K., Skog G., Georgiadou E., Genberg J., Johansson A. 2011. A guide to radiocarbon units and calculations. Internal report, Lund University LUNFD6(NFFR-3111)/1-17.

Stoyanov N. 2019. *Mathematical Modeling in Hydrogeology. Numerical 3D Models Using Finite Difference Method*. Publishing house, "V. Nedkov", Sofia, pp. 246 (in Bulgarian).

Stute M., Clark J. F., Schlosser P., Broecker W. S., Bonani G. 1995b. A 30,000 yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico. *Quaternary Research*, 43(2), 209-220.

Stute M., Deák J., Révész K., Bohlke J. K. 1997. Tritium/ ^3He dating of river infiltration: an example from the Danube in the Szigetköz area, Hungary. *Ground Water*, 35(5), 905.

Stute M., Forster M., Frischkorn H., Serejo A., Clark J. F., Schlosser P., Broecker W. S., Bonani G. 1995a. Cooling of tropical Brazil (5°C) during the last glacial maximum. *Science*, 269(5222), 379-383.

Stute M., Schlosser P. 1993. Principles and applications of the noble gas paleothermometer. *GMS*, 78, 89-100.

Stute M., Talma A. S. 1998. Glacial temperatures and moisture transport regimes reconstructed from noble gases and $\delta^{18}\text{O}$, Stampriet Aquifer, Namibia. In *Isotope techniques in the study of environmental change*. IAEA, 1998, 307-318.

Stute, M., Deak, J. 1989. Environmental isotope study (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. *Radiocarbon*, 31(3), 902-918.

Svingor É., Balogh K. 2003. A stabilizotópok és nemesgázok szerepe vízbázisok vizsgálatában. Kiss Á.Z. (szerk.): *Fejezetek a környezetfizikából*, Kossuth Egyetemi kiadó, Debrecen, 227-275.

Synal H. A, Döbeli M., Jacob S., Stocker M., Suter M. 2004. Radiocarbon AMS towards its lower-energy limits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224: 339.

Tammal M., Kili M., Gasmi H. El, Mridekh A., Mansouri B. El. 2014 *Modélisation multicouche du système aquifère du bassin de Tadla et le plateau des*

phosphates/Modeling multi-aquifer system of Tadla basin and plateau of phosphates. *International Journal of Innovation and Scientific Research* 6, 172-180.

Tamers M. A. 1975. Validity of radiocarbon dates on ground water. *Geophysical surveys*, 2(2), 217-239.

Tenu A., Constantinescu T., Davidescu F., Nuti S., Noto P., Squarci P. 1981. Research on the thermal waters of the Western Plain of Romania. *Geothermics*, 10(1), 1-28.

Terzer S., Wassenaar L. I., Araguás-Araguás L. J., Aggarwal P. K. 2013. Global isoscapes for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in precipitation: improved prediction using regionalized climatic regression models. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(11), 4713-4728.

Tolstikhin I. N., Kamenskiy I. L. 1969. Determination of ground-water ages by the $\text{T-}^3\text{He}$ Method. *Geochemistry International* 6:810-811.

Torgersen T., Jenkins W. J., Clarke W. B. 1979. The tritium/helium-3 method in hydrology. In *Isotope hydrology* 1978.

Torgersen, T., Stute, M. 2013. Helium (and other noble gases) as a tool for understanding long timescale groundwater transport. ISBN 978-92-0-137210-9, Chapter 8., 179-216.

Trabelsi R., Matsumoto T., Zouari K., Trabelsi M., Kumar B. 2020. Investigation of paleoclimate signatures in Sfax deep groundwater (Southeastern Tunisia) using environmental isotopes and noble gases. *Quaternary International*, 547, 208-219.

Túri M., Molnár M., Orehova T., Toteva A., Hristov V., Benderev A., Horváth A., Palcsu L. 2019. Tracing groundwater recharge conditions based on environmental isotopes and noble gases, Lom depression, Bulgaria. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 24, 100611.

Túri M., Saadi R., Marah H., Temovski M., Molnár M., Palcsu L. 2020. Paleotemperature reconstruction using environmental isotopes and noble gases in groundwater in Morocco. *Hydrogeology Journal*, 1-14.

Varsányi I., Palcsu L., Kovács, L. Ó. 2011. Groundwater flow system as an archive of palaeotemperature: Noble gas, radiocarbon, stable isotope and geochemical study in the Pannonian Basin, Hungary. *Applied Geochemistry*, 26(1), 91-104.

Varsányi Zoltánné, 2012. A földtudományok kémiai alapjai. pp. 82-84. SBN:9789633150740.

Visser A., Broers H. P., Bierkens M. F. 2007. Dating degassed groundwater with $^3\text{H}/^3\text{He}$. *Water Resources Research*, 43(10).

Vodila G., 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.

Vogel J. C., Talma A. S., Heaton T. H. E. 1981. Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50, 191-200.

Vystavna Y., Matiatos I., Wassenaar L. I. 2021. Temperature and precipitation effects on the isotopic composition of global precipitation reveal long-term climate dynamics. *Scientific reports*, 11(1), 1-9.

Wassenaar L. I., Coplen T. B., Aggarwal P. K. 2014. Approaches for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ for waters analyzed using laser absorption spectrometers. *Environmental science & technology*, 48(2), 1123-1131.

Williams P. M., Druffel E. R. 1987. Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, 330(6145), 246-248.

Yaneva, M., Shanov, S. B. (2015, October). *Sedimentological Model of Lom Lignite Basin (North Bulgaria)-Integrated Use of Geophysical and Geological Data*. In 8th Congress of the Balkan Geophysical Society (Vol. 2015, No. 1, pp. 1-5). European Association of Geoscientists & Engineers.

Yovchev R., Ryzhova E. 1962. *Groundwater in Northern Bulgaria*. Main Directorate for Geology and Subsoil Protection, Sofia, Bulgaria (in Russian).

Zuber A., Weise S. M., Motyka J., Osenbrück K., Rózański K. 2004. Age and flow pattern of groundwater in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from combined isotope, noble gas and chemical data. *Journal of Hydrology*, 286 (1-4), 87-112.

Szabvány

1., MSZ EN ISO 5667-3 VÍZMINŐSÉG. Mintavétel. 3. rész: A vízminták tartósítása és kezelése (ISO 5667-3), Magyar Szabványügyi Testület

2., MSZ 448/11–86 IVÓVÍZVIZSGÁLAT. Lugosság meghatározása titrálással, a hidrogén-karbonátion-, a karbonátion- és a hidroxilion-tartalom kiszámítása, Magyar Szabványügyi Testület

Internetes hivatkozás:

Climate-data.org, 1982-2012

Ábrajegyzék

1. ábra: Bulgáriai mintavételi kutak elhelyezkedése, geológiai keresztelvényel16
2. ábra: Marokkói mintavételi kutak elhelyezkedése, geológiai keresztelvényel (a jelen tanulmányban a 2017-ben mintázott kutak eredményeit vizsgálom)20
3. ábra: Fényképek a mintavételi helyekről Bulgáriában, a képszámok megegyeznek a mintavételi helyek számozásával23
4. ábra: Fényképek a mintavételi helyekről Marokkóban, a képszámok megegyeznek a mintavételi helyek számozásával25
5. ábra: Vízben oldott szervesetlen szén megjelenési formája a pH függvényében (Varsányi, 2012) ..36
6. ábra: A nemesgázok vízben való relatív oldhatósága a hőmérséklet függvényében grafikonon ábrázolva, (Stute and Schlosser 1993), illetve a levegővel oldódási egyensúlyban lévő vízben oldott

nemesgázok koncentrációi az oldódási hőmérséklet függvényében (ccSTP=normál köbcentiméter: standard hőmérsékleten (0 °C) és nyomáson (1 atm)) (Palcsu és mtsai., 2006).	42
7. ábra: A csapadék stabilizotóp-arányának globális eloszlása ($\delta^{18}\text{O}$ felső, $\delta^2\text{H}$ alsó ábra; Terzer és mtsai., 2013)	45
8. ábra: Globális csapadékvízvonal, az IAEA és a WMO közös csapadékizotópos megfigyelő hálózata (GNIP, Global Network of Isotopes in Precipitation) 219 darab állomásának 30 éves adataival számolva (Rozanski és mtsai., 1993).....	46
9. ábra: A csapadék ^{18}O tartalmának evolúciója egy ideális Rayleigh desztilláció során (Clark, 2015)	47
10. ábra: A csapadék $\delta^{18}\text{O}$ változása a Rayleigh desztilláció szerint, a kiinduló $\delta^{18}\text{O}_{\text{pára}}=-11\text{‰}$, 25 °C hőmérsékleten. A szaggatott vonalak összekötik a $\delta^{18}\text{O}$ -t a kondenzáció hőmérsékletével (Clark és Fritz, 1997).....	48
11. ábra: Bulgáriai mintaterület; a kutak elhelyezkedése a mintázott a víztartó rétegek kiterjedésével és geológiai keresztmetszettel	52
12. ábra: A bulgáriai vízminták vezetőképessége a beszivárgási területtől való távolság függvényében. A beszivárgási területtől való távolságnál az egyes kutak esetében az adott kúthoz tartozó réteg kiterjedésének határától való távolságot jelenti.	53
13. ábra: A bulgáriai vízminták ionos oldottanyag-tartalma Piper-diagramon ábrázolva	54
14. ábra: A marokkói mintaterület a mintavételi kutak elhelyezkedésével és a terület geológiai keresztmetszéivel	57
15. ábra: A marokkói kutak vízének hidrogénkarbonát-tartalma a beszivárgási területtől való távolság függvényében. A beszivárgási területtől való távolság ebben az esetben az adott kút és a turoni réteg felszínre bukkanásától való legrövidebb távolságot jelenti.....	59
16. ábra: A marokkói vízminták ionos oldottanyag tartalma Piper-diagramon ábrázolva	60
17. ábra: A bulgáriai vízminták tríciumtartalma a radiokarbon-tartalom függvényében.....	64
18. ábra: A marokkói vízminták tríciumtartalma (TU) és elhelyezkedésük a Tadla-medencében.....	65
19. ábra: A bécsi és az ottawai csapadék tríciumtartalma, (IAEA / WMO (2009, 2007)), és a marokkói kutak (1., 2., 3. kút) valamint a bulgáriai Vasilovtsi (5.) kút beszivárgásának számított kezdeti tríciumkoncentrációja a naptári év függvényében.....	67
20. ábra: A bulgáriai vízminták radiokarbon-tartalma a számolt radiokarbon kor függvényében	68
21. ábra: A bulgáriai vízminták terrigén eredetű héliumtartalma a radiokarbon alapú tartózkodási idők függvényében	73
22. ábra: A bulgáriai vízminták R/R_a értékei a ^{14}C tartalom függvényében	74
23. ábra: A marokkói vízminták $^4\text{He}_{\text{terr}}$ tartalma a radiokarbon alapú tartózkodási idők függvényében	78
24. ábra: A marokkói vízminták R/R_a értékei a ^{14}C tartalom függvényében.....	78
25. ábra: A bulgáriai vízminták nemesgáz-hőmérséklete a radiokarbon alapú tartózkodási idő függvényében	80
26. ábra: A - Nemesgáz-hőmérséklet az Ingerson és Pearson féle radiokarbon alapú modellezéssel kapott víztartózkodási idők függvényében; B - Nemesgáz-hőmérséklet a terrigén eredetű hélium függvényében ábrázolva.....	84
27. ábra: A bolgár vízminták stabilizotóp értékei és illeszkedésük a lokális (LMWL) és a globális (GMWL) csapadékvonalhoz	87

28. ábra: A marokkói vízminták a hidrogén stabilizotóp-arányának ábrázolása az oxigén stabilizotóp-arány függvényében (a jelölők a ${}^4\text{He}_{\text{terr}}$ mennyiségi csoportosítása alapján vannak színezve és formázva)	89
29. ábra: A bulgáriai vízminták oxigén és hidrogén stabilizotóp-arányok a tartózkodási idők függvényében	94
30. ábra: A marokkói vízminták $\delta^{18}\text{O}$ értékei a nemesgáz-hőmérséklet függvényében	96
31. ábra: A marokkói vízminták deutériumtöbbleteinek ábrázolása. A: deutériumtöbblet a terrigén eredetű héliumtartalom függvényében; B: neontöbblet a deutériumtöbblet függvényében; C: deutériumtöbblet a nemesgáz-hőmérséklete függvényében	97
32. ábra: Nemesgáz-hőmérsékletekkel kapott holocén és pleisztocén közötti hőmérséklet-különbségek Európában	100
33. ábra: Nemesgáz-hőmérsékletekkel kapott holocén és pleisztocén közötti hőmérséklet-különbségek Afrikában	103

Táblázat jegyzék

1. táblázat. Hidrogeológiai egységek földtani leírása	17	
2. táblázat. A bolgár mintázás és a mintavételi kutak leírása	22	
3. táblázat. A marokkói mintázás és a mintavételi kutak leírása	24	
4. táblázat. A bulgáriai vízminták vizsgált vízkémiai paraméterei	55	
A turoni vízminták fajlagos elektromos vezetőképessége 755 és 3390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ között változik (5. táblázat). A lényegesen nagyobb értékekkel (1520-3390 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a 7., 8., 9., és 10. minták mellett a 17. minta rendelkezik. Emellett a turoni réteg felszínre bukkanásánál található kutak 1., 2., 3. vízmintái mutatnak nagyobb vezetőképességet 1233 és 1330 $\mu\text{S}/\text{cm}$ között, a fennmaradó minták átlagos 886 $\mu\text{S}/\text{cm}$ értéke mellett. A beszivárgási területeknél tapasztalt magasabb oldott anyag tartalomhoz, az egyéb oldott ionok (magasabb HCO_3^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) mellett az itt tapasztalt magasabb NO_3^- tartalom is hozzájárul. A recens minták magasabb nitrát tartalma trágyázás antropogén szennyezés (trágyázás) felszín alatti vizekbe történő beszivárgását mutatja. A vizsgált felszín alatti vízminták alacsonyabb oldott anyag tartalma a beszivárgási területhez képest azt is jelentheti, hogy a víz áramlása során egyes ásványok kiválnak a vízből, ezért a telítettségi indexeket is érdemes megvizsgálni különböző ásványokra nézve.		58
6. táblázat. A marokkói vízminták vízkémiai paraméterei	61	
7. táblázat. A bulgáriai vízminták radiokarbon, trícium és stabilizotóp adatai, valamint a kormodell felállításához szükséges változók. (A zárójelben \pm jelölés mellett a vizsgált változók mérési bizonytalansága található.).....	70	
8. táblázat. A marokkói vízminták becsült tartózkodási ideje és a hozzá kapcsolódó változók korrigálatlan és keveredéskorrigált (corr) értékei. (A zárójelben \pm jelölés mellett a vizsgált változók mérési, illetve számolt bizonytalansága található.).....	76	
9. táblázat. A bolgár vízminták nemesgáz eredményei	81	
10. táblázat. A marokkói vízminták nemesgáz eredményei és számolt nemesgáz-hőmérsékletei [$^{\circ}\text{C}$], illetve az illeszkedésük a CE-modellhez. A corr jelzés a keveredéskorrigált értékeket jelöli. Az ^a jelzéssel rendelkező kutaknál a nemesgáz-hőmérséklet számolásánál a neon nem lett figyelembe véve, így a p nem számolható. ccSTP=normál köbcéntiméter standard hőmérsékleten (T) [0°C] és nyomáson (P) [1 atm]	85	
11. táblázat. A marokkói vízminták stabilizotóp-eredményei	90	
12. táblázat. A Lom-süllyedék térségének üledékes összeleteiben mért felszín alatti vizek átlagos stabilizotóp-aránya a késő pleisztocén és a holocén között.....	93	