

Stabilizotóp-geokémia és termometria: hogyan és mire?

Stable isotope geochemistry and thermometry: How to use and for what?

DEMÉNY Attila¹

*Tárgyszavak: stabil izotóp, termometria, módszer
Keywords: stable isotope thermometry, methods*

Abstract

Stable isotopic methods are being used more and more frequently in various fields of geological research in Hungary. This paper discusses the Hungarian terminology that should be used in publications in accordance with the international trends. One of the most important fields of stable isotope geochemistry involves palaeotemperature calculations. In this paper I also discuss the possible applications, with advantages and drawbacks that should be kept in mind during the observation of oxygen isotope thermometry.

Összefoglalás

A hazai analitikai háttér bővülésével és a nemzetközi kapcsolatépítés kiszélesedésével a stabilizotóp-geokémia egyre nagyobb mértékben hatja át a hazai geológiai és környezettudományi kutatást. Ezt jelzik a magyar kutatók hazai és nemzetközi folyóiratokban publikált, stabilizotóp-összetételekkel foglalkozó, illetve azokra hivatkozó közleményei, valamint a felhasználó tudományterületek számának növekedése. A jelen rövid publikációban a stabilizotóp-geokémia speciális fogalomhasználatának főbb jellemzőit, valamint az izotópos termometria alkalmazási lehetőségeit kívánom bemutatni. Az alkalmazási lehetőségek tárgyalása mellett a paleohőmérséklet-számítások főbb buktatóival is foglalkozom, a korrekt alkalmazásra történő figyelemfelhívás céljából.

Bevezetés

A modern műszeres analitika fejlődése új típusú adatokkal járulhat hozzá a geokémiai kutatásokhoz. Ugyanakkor minden elemzési módszernek megvan a maga bizonytalansága, amit az adatok értékelésekor figyelembe kell venni. A különleges technika gyakran sajátos terminológiával és szóhasználattal is párosul, aminek figyelmen kívül hagyása gyengíti a megállapítások súlyát. Emellett bizonyos geokémiai rendszereknek sajátos jellegzetességeik vannak, amelyek az adatértelmezéskor speciális gondolkodásmódot igényelnek. Így például a radioaktív izotópok esetében a vizsgált rendszer időbeli fejlődése, a stabilis izotópok esetében az anyagi minőség és a különböző komponensek közötti izotópmegoszlás hőmérsékletfüggése a meghatározó tényező. A következőkben a stabilizotóp-geokémiai tanulmányokban használandó nevezéktanról és szóhasználatról, valamint az egyik legelterjedtebb alkalmazási terület, az oxigénizotópos hőmérsékletszámítás paleo- és geotermometriai alkalmazásának alapjairól, korlátairól és buktatóiról lesz szó.

¹MTA Földtudományi Kutatóközpont, Geokémiai Kutatólaboratórium, H-1112 Budapest, Budaörsi út 45, e-mail: demeny@geochem.hu

A stabilizotóp-geokémia paleoklimatológiai hazai alkalmazásáról számos tanulmány jelent meg (pl. SZŐÖR et al. 1991; HERTELENDI et al. 1992; CSERNYI et al. 1995; VETŐ et al. 1997; BALOG et al. 1999; PÁLFY et al. 2001; DEÁK et al. 2002; SÜMEGI et al. 2002), ezek ismertetése azonban külön áttekintő jellegű tanulmányt igényel.

A stabilizotóp-geokémia tartalma

Egy adott elem izotópjai lehetnek radioaktívak, illetve stabilisak (pontosabban esetleges radioaktív bomlásukat a jelenlegi eszközeinkkel nem tudjuk kimutatni). Számos elemnek van stabilis izotópjja, ilyen értelemben tehát a stabilizotóp-geokémia a periódusos rendszer jelentős hányadát fellelelné. Ugyanakkor ha stabilizotóp-geokémiáról beszélünk, a hidrogén, szén, nitrogén, oxigén és kén izotóparányaira (D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) gondolunk. Ennek oka több tényezőre vezethető vissza (lásd O'NEIL 1986).

- 1) Ezen elemek igen gyakoriak a természetben, minden geoszférában nagy mennyiségben vannak jelen.
- 2) Kémiai jellemzőiket tekintve hasonlóak egymáshoz:
 - gyakran több oxidációs állapotban fordulnak elő, ami a természetes vegyületek széles skáláját eredményezi,
 - erős kovalens kötésekkel létesítenek molekuláikban, ami az egyes elemek különböző izotópjai közötti különbségeket hangsúlyozottá teszi.
- 3) Izotóparányaik meghatározása hasonló technikát, gázban történő tömegspektrométeres analízist kíván.
- 4) A ritka izotópok mennyisége hasonló eloszlást mutat a felsorolt elemek esetében. Ez alól kivételt képez a hidrogén, amiben a deutérium mennyisége (~100–200 ppm) több nagyságrenddel kisebb, mint a többi elem ritka izotópjáé (~0,1–5%). A hasonló eloszlás mellett fontos a megfelelő mennyiség is, ami a könnyű elemezhetőséget biztosítja. A D/H arány meghatározása csaknem egy nagyságrenddel pontatlanabb a többi elemnél.

Stabilizotóp-összetételi adatok

A könnyű elemek természetben előforduló stabilizotópos összetételének meghatározására a legelterjedtebb módszer a tömegspektrometria, (újabbán az infravörös spektroszkópiai technika intenzív fejlesztése tapasztalható). Alfred NIER 1947-ben fejlesztette ki a jelenleg általánosan használatos kettős bemenetű, gázionforrású tömegspektrométert. A vizsgálandó anyagból kémiai módszerekkel CO_2 , N_2 , H_2 , vagy SO_2 (esetleg SF_6) gázt fejlesztünk, majd a gázmintát a tömegspektrométerbe vezetve meghatározzuk benne az izotópok arányait. Mivel a vizsgálandó anyag izotópos összetétele a fellépő izotópszétválások, az ún. frakcionációk miatt a mérés folyamán is változik, ezért minden ismeretlen minta mérésakor referencia-anyagot (ismert összetételű anyag) is használunk. Ez a sztenderdizálás eljárása, amikor a mintán elvégzett műveletet egy jól meghatározott összetételű sztenderden is elvégezzük, majd az ismeretlen minta elem-

zéséből kapott adatokat a sztenderd minta elemzési adataihoz viszonyítjuk. Ezt fejezi ki a stabilizotóp-geokémiában kizárólagosan használt δ érték:

$$\delta = (R_{\text{minta}}/R_{\text{sztenderd}} - 1) \cdot 1000,$$

ahol R_{minta} és $R_{\text{sztenderd}}$ a minta és a sztenderd izotóparányait jelenti. A kismértékű eltérések miatt a δ viszonyszám igen kicsi lenne, ezért a könnyebb kezelhetőség érdekében történik az 1000-rel való szorzás. Ennek jelölésére szolgál az adatok %-ként történő megadása, amely így nem koncentrációértéket jelent.

A sztenderd nemzetközileg meghatározott anyag. A hidrogén esetében az ún. Standard Mean Ocean Water (SMOW), a szén esetében a Pee Dee Belemnite (PDB), a nitrogén esetében a gyors légkörkeveredés miatt homogén összetételű levegő (AIR), az oxigén esetében a PDB és a SMOW, míg a kén esetében a Canyon Diablo Troilite (CDT) a viszonyítási alap. Ezen anyagok kiválasztása a stabilizotóp-geokémia hajnalán, az úttörő vizsgálatokat végző amerikai laboratóriumokban történt az 50-es és 60-as években. Az eredetileg kiválasztott anyagok azonban elfogytak, ezért újabb, az eredetivel megegyező összetételű, vagy azzal pontosan összemerít sztenderdekről a bécsi székhelyű Nemzetközi Atomenergia Ügynökség gondoskodik. Ezért a jelenleg elfogadott – sőt egyes folyóiratok szerkesztőbizottsága által megkövetelt – nomenklatura szerint az adatokat a V-PDB, V-SMOW, és V-CDT sztenderdekhez viszonyítva kell megadni (a tiszta levegőről minden kutató maga gondoskodik). Részletesebb információkat COPLEN (1988) és COPLEN et al. (1983) munkáiban található az érdeklődők.

Követendő nevezéktan és a leggyakoribb hibák

A stabilizotóp-geokémia módszereinek egyre nagyobb mérvű alkalmazásával együtt jár, hogy az elemzési adatokat a nem kifejezetten stabilizotóp-geokémiával foglalkozó szakemberek is felhasználják. Ugyanakkor számos más analitikán alapuló ágazathoz hasonlóan erre a tudományterületre is speciális nevezéktan és szóhasználat jellemző, ami az elemzési adatok jellegéből és a stabilizotóp-összetételeket befolyásoló folyamatok jellemzőiből következik. A jelen közlemény egyik célja a nevezéktan és szóhasználat világos megfogalmazása, és az egységes formában történő alkalmazásra vonatkozó figyelemfelhívás.

A nemzetközi gyakorlat alapján a következő terminológiai követelményeket állíthatjuk fel. Az izotópösszetételeket a talán leggyakrabban idézett $\delta^{18}\text{O}$ értékkel fogom jelképezni. Az alábbi nevezéktani összefoglaló a hazai publikációkban általánosan észlelt hibákra is rámutat.

– A kapott összetételeket $\delta^{18}\text{O}$ értékben adjuk meg, az adatok mellett mindig szerepelnie kell az ‰ jelnek (pl. „a karbonát $\delta^{18}\text{O}$ értéke 15 ‰”).

– A δ érték nem tévesztendő össze az izotóparányokkal és magukkal az izotópokkal, így a „ $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ arány” vagy „ $\delta^{18}\text{O}$ -izotóp” kifejezéseknek nincs értelme. Ugyanígy nincs „ $\delta^{18}\text{O}$ arány”, csak „izotóparány” vagy „ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ arány”. Mivel nem abszolút arányokkal, hanem δ értékekkel dolgozunk, az „arányok” szóveggben történő használata amúgy sem javasolt.

– Hasonló problémát jelez a „ $\delta^{18}\text{O}$ -tartalom” szóhasználat. Természetesen csak egy adott izotópra vonatkozó tartalomról (pl. „ ^{18}O -tartalom”) beszélhetünk.

– „ $\delta^{18}\text{O}$ összetétel” helyett „oxigénizotóp-összetétel”, vagy „ $\delta^{18}\text{O}$ érték” a helyes kifejezés.

– miután a megadott izotópösszetételi értékek mindig δ értéként szerepelnek, a δ jelölés nem hagyható el. Így tehát a „ ^{13}C -érték” vagy „ ^{18}O -érték” helytelen.

– a hagyomány alapján – még ha a kiejtés különbözik is – semmi esetre sem írunk δO^{18} -at $\delta^{18}\text{O}$ helyett.

– „nehéz $\delta^{18}\text{O}$ érték” helyett „nehéz izotópban dús” a helyes szóhasználat. Ugyanígy pongyola az „izotóposan dúsult” kifejezés, mindig meg kell adni, hogy mely izotópban dúsult az adott komponens (pl. „ ^{18}O -dús”).

– a hidrogén az egyetlen elem, amelynek különböző izotópjai eltérő neveket kaptak (^1H : prócium, $^2\text{H}(=\text{D})$: deutérium, ^3H : trícium. Miután azonban e három izotóp egyazon elemnek, a hidrogénnek különböző módosulatait jelenti, a „deutériumizotóp-összetétel” helytelen, a helyes megfogalmazás mindig a „hidrogénizotóp-összetétel”.

A szóhasználati és nevezéktani problémával hazánkban nem állunk egyedül. Az érdeklődők a stabilizotópokkal foglalkozó ISOGEOCHEM internetes fórumon (helye a publikáció elkészültekor: <http://geology.uvm.edu/geowww/isogeochem.html>) is találhatnak erre vonatkozó eszmecsereket.

A fentiek mellett nem kevésbé fontos az analitikai módszertan megfelelő leírása. A publikációban az analitikai háttér fejezetében és az adatokat tartalmazó táblázatban rögzíteni kell, hogy milyen sztenderdhez viszonyítva adjuk meg az izotópösszetételeket. A felhasznált tömegspektrométer típusa, az alkalmazott módszer hivatkozásokkal megadott rövid, de szabatos leírása és a felhasznált sztenderdeken kapott eredmények ismertetése alapvető követelmény számos nemzetközi szaklapban. További fontos szempont a mérési pontosság figyelembe vétele az adatok kezelése során. Az elemzések minőségét a sztenderdeken kapott adatokon kívül a reprodukálhatóság is jellemezi. A nemzetközileg elfogadott mérési reprodukálhatóság kb. 0,1 ‰, amibe feltétlenül bele kell érteni a feltárás hibáját is (azaz duplikátum mérésről van szó), tehát nem csak a tömegspektrométeres elemzés pontosságát kell figyelembe venni. Az adatok megbízhatóságát a fentiek együttesen adják meg. A 0,1 ‰-es pontosság alapján az adatokat egy tizedesre szükséges megadni. Az adatok megbízhatósága miatt az izotópösszetételek tárgyalásakor 0,5 ‰-nél kisebb változások nem tekinthetők szignifikánsnak.

Paleohőmérsékleti és geotermometriai számítások

A stabilizotóp-geokémia hajnalán Harold UREY és munkatársai elméleti megfontolások és a tengeri mészkövek oxigénizotóp-összetételének empirikus vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a karbonátok $\delta^{18}\text{O}$ értékei a képződéskor fennálló klimatikus öshőmérsékleti viszonyokat tükrözik (UREY 1947; MCCREA 1950; EPSTEIN et al. 1953). Később kísérleti úton O'NEIL és munkatársai (1969) meghatározták a különböző karbonátásványok és a velük egyenúlyban levő víz közötti izotópfractionáció hőmérsékletfüggését. A kémiai kiválassal képződő karbonát oxigénizotóp-összetételét alapvetően három tényező

határozza meg: a karbonát ásványos és kémiai összetétele, a karbonáttal izotópegyensúlyban levő víz izotópösszetétele, valamint a kiválási hőmérséklet. Ebből következően az adott karbonát és a vele egyensúlyban levő víz izotópösszetételének ismeretében a képződési hőmérséklet meghatározhatóvá válik. Tengeri karbonátos üledékek esetén egy további hatás jelentkezik, nevezetesen a mészvázú szervezetek által kifejtett frakcionáció, amely eltéréseket hoz létre az egyes fajok vázainak izotópösszetételei között. Mindezek alapján alkalmazhatók a karbonátok $\delta^{18}\text{O}$ értékei az ún. paleohőmérséklet-számításokra. Ugyanakkor az oxigénizotópos paleohőmérséklet-számításoknak van egy nagy buktatója: a karbonáttal egyensúlyban levő víz izotópösszetételét ismerni kell. Ez történhet a víz direkt elemzésével (pl. felszíni fluidumokból kiváló karbonát vizsgálatá esetén, amikor a víz is mintázható), folyadékzárványokba zárt víz hidrogénizotóp-összetételének meghatározásával, ami megadja az eredeti fluidum $\delta^{18}\text{O}$ értékét is (pl. SHEPPARD 1986-os összefoglaló munkáját), vagy analógiák alkalmazásával (mint pl. a tengervíz izotópösszetételi állandóságának feltételezése). Igen komoly probléma rejlik a tengervíz izotópösszetételének meghatározásában. Számos szerző szerint a tengervíz oxigénizotóp-összetétele nem változik jelentősen a földtörténet során, aminek oka az óceáni bazaltokkal történő kölcsönhatás puffert hatása (pl. MUEHLENBACHS 1986). Ugyanakkor a negyedidőszak során bizonyított a jégsapkák kialakulásának a tengervíz $\delta^{18}\text{O}$ értékét módosító hatása. A glaciális időszakokban a jégsapkák növekedése elvonja a könnyű izotópokat, ezáltal a tengervíz és a belőle kivált karbonát $\delta^{18}\text{O}$ értéke pozitív irányú eltolódást szenved (pl. EMILIANI 1978). A szakirodalomban fellelhető paleohőmérséklet-számítási egyenletek (pl. EPSTEIN et al. 1953, SHACKLETON & KENNETH 1975) alkalmazásával tehát csínján kell bánnunk. A számítások elvégzése előtt feltétlenül tisztázni kell a következő kritériumokat:

– A karbonát képződése egyensúlyi körülmények között ment-e végbe? Dinamikus, párolgás és keveredés fluidumokat tartalmazó rendszerben, illetve biogén folyamatokban ez kérdéses lehet.

– Az oxigénizotóp-frakcionáció hőmérsékletfüggése kellően ismert-e? A legjobb olyan egyenletet alkalmazni, ami a kísérleti, elméleti és empirikus megfigyelések összhangján alapul.

– Nem történt-e utólagos átalakulás (szelektív oldódás, beépülés, átkristályosodás stb.), ami a karbonát eredeti izotópösszetételét megváltoztathatja?

– Ismert-e kellő megbízhatósággal a karbonáttal egyensúlyban levő víz oxigénizotóp-összetétele? Az eddig felsorolt feltételek közül gyakran ez a legnehezebben teljesíthető, hiszen direkt elemzési lehetőségre a földtörténeti múltból származó anyagok esetében ritkán van lehetőség. A tengervíz egyes korokra jellemző összetételét jelenleg is vitatják (pl. LÉCUYER & ALLEMAND 1999; LONGINELLI et al. 2002). Bizonyítható tengervíz-összetétel hiányában az adatok értelmezését a paleohőmérséklet-számítás mellőzésével kell elvégeznünk, ami azonban így is fontos genetikai következtetések levonására ad lehetőséget (pl. HAAS & DEMÉNY 2002 publikációját a Dunántúli-középhegység Dachstein Mészkö és Földolomit összleteinek dolomitosodási folyamatáról). Talán még nehezebb a felszín alatti fluidumok izotópösszetételének meghatározása. Ezen fluidumok több forrásból származhatnak (beszivárgott csapadékvíz, tengeri eredetű

pórusvíz, magmás víz, metamorf összletekből származó fluidum stb.), változatos izotópösszetételekkel (pl. HOEFS 1987 összefoglaló munkáját). Ebben az esetben indirekt módszert kell alkalmaznunk, mint például a fluidumzárványok vizének δD elemzését (pl. DEMÉNY et al. 1997a; CSOMA & MOLNÁR 1999; ÁRKAI et al. 2000), vagy a vízösszetételt kiküszöbölve az egymással egyensúlyban levő (azaz azonos fluidumból egyszerre kivált) ásványok közötti izotópfrakcionáció hőmérséklet-függését kell felhasználnunk (pl. DEMÉNY et al. 1997b).

Ezen feltételek hiánya esetén a hőmérséklet-számítás hamis eredményeket adhat. A víz izotópösszetételi változásának hatását egy kis hőmérsékletű, felszín alatti rendszerben kivált kalcit elvi példájával szemléltethetjük. A példa kedvéért a kalcit $\delta^{18}O$ értékét válasszuk 20 ‰-nek (a V-SMOW-hoz viszonyítva), ami viszonylag gyakori értéknek tekinthető. A kiválást létrehozó víz származhat beszivárgott csapadékvízből. Ha ez a Kárpát-medencében jégkorszaki hideg klímán történt, akkor a víz $\delta^{18}O$ értéke kb. -12 ‰, ha jelenlegi klímán, akkor kb. -9 ‰. A képződési hőmérséklet számítására az O'NEIL et al. (1969) által meghatározott és a FREIDMAN & O'NEIL (1977) által korrigált összefüggést alkalmazzuk: $\Delta^{18}O [= \delta^{18}O(\text{kalcit}) - \delta^{18}O(\text{víz})] = 2,78 \cdot 10^6 / T^2 - 2,89$. Az első esetben 9 °C, a második esetben 22 °C a kapott hőmérséklet. Ha a kalcit mélyből feláramló hidrotermás oldatból válik ki, a víz $\delta^{18}O$ értéke a fentieknél jóval pozitívabb lehet. A magmás víz átlagos oxigénizotóp-összetétele kb. 6–10 ‰, a nagy hőmérsékletű üledék-víz kölcsönhatáson átesett, valamint a metamorfózis során felszabaduló H_2O $\delta^{18}O$ értéke >15 ‰ is lehet (SHEPPARD 1986). 10 ‰, illetve 20 ‰ $\delta^{18}O$ értéket feltételezve a kalcit kiválási hőmérséklete 273 °C-nak, illetve 708 °C-nak adódna! Mint látható, a víz eredetének és így izotópösszetételének változása drasztikusban befolyásolja a kapott hőmérsékletadatokat. Jóllehet az oxigénizotópos termometria igen hasznos adatokat szolgáltatathat a képződési körülmények meghatározásához, csak a megfelelő feltételek teljesülése mellett alkalmazható. Ugyanakkor a karbonátkiválást létrehozó víz izotópösszetételének pontos ismerete nélkül a $\delta^{18}O$ értékek rendszerbeli eltolódása felhasználható a kiválási hőmérséklet relatív változásának vizsgálatára. Erre FEKETE et al. (1999) cikkében láthatunk példát, akik a Csódi-hegy andezitjében képződött kalcit genetikáját és képződési körülményeit határozták meg.

A fenti eszmefuttatásnak egy másik aspektusát is meg kell említenem. A víz izotópösszetételével szemben a képződési hőmérséklet gyakran nagyobb biztonsággal határozható meg. Független módszerek egész sora adhat adatot a kiválás hőmérsékleti körülményeire (ásványstabilitási feltételek, kémiai egyensúlyok, fluidumzárvány-vizsgálatok stb.). A fenti elveknek megfelelően a karbonát mért összetételéből és a képződési hőmérsékletből kiszámítható a víz $\delta^{18}O$ értéke. Ennek viszont genetikai információtartalma lehet, hiszen a fluidumok eredetére következtethetünk. Ezen alkalmazási módra láthatunk példákat DEMÉNY et al. (1997a), CSOMA & MOLNÁR (1999), valamint ÁRKAI et al. (2000) publikációiban, amelyek különböző eredetű kalciterek kiválását létrehozó oldatok eredetére nyújtanak információt.

A fentiek azt mutatják, hogy a stabilizotópos vizsgálatok nagyon fontos genetikai információt nyújthatnak, de az adatok nem megfelelő körültekintéssel végzett értelmezése téves következtetésekhez vezethet.

Köszönetnyilvánítás

A közlemény lektorálását SZŐÖR Gyula professzor és dr. SZABÓ Csaba végezte, hasznos tanácsaikért köszönettel tartozom.

Irodalom – References

- ÁRKAI, P., DEMÉNY, A., FÖRIZS, I., NAGY, G., BALOGH, K. & MÁTHÉ, Z. 2000: Compositions, diagenetic and post-diagenetic alterations of a possible radioactive waste repository site: the Boda Albitic Claystone Formation, southern Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* **43**, 351–378.
- BALOG, A., READ, L. F. & HAAS, J. 1999: Climate-controlled early dolomite, late Triassic cyclic platform carbonates, Hungary. – *J. Sediment. Res.* **69**, 267–282.
- COPLIN, T. B., KENDALL, C. & HOPPLE, J. 1983: Comparison of stable isotope reference samples. – *Nature* **302**, 236–238.
- COPLIN, T. B. 1988: Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. – *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* **72**, 293–297.
- CSERNYI, T., HERTELENDI, E. & TARJÁN, S. 1995: Results of isotope-geochemical studies in sedimentological and environmental geologic investigations of Lake Balaton. – *Acta Geologica Hungarica* **38**, 355–376.
- CSOMA A. & MOLNÁR F. 1999: A komlósikai karbonáttelér genetikája ásványtani, folyadékzárvány és stabilizótópos vizsgálatok alapján. – *Földtani Közlöny* **129**, 41–60.
- DEÁK, F., FÖLDVÁRI, M. & MINDSZENTY, A. 2002: A new tool to detect exposure surfaces in shallow water carbonate depositional environments. – *Acta Geologica Hungarica* **45**, 301–317.
- DEMÉNY, A., GATTER, I. & KÁZMÉR, M. 1997a: The genesis of Mesozoic red calcite dikes of the Transdanubian Range (Hungary): fluid inclusion thermometry and stable isotope compositions. – *Geologica Carpathica* **48**, 1–9.
- DEMÉNY, A., SHARP, Z. D. & PFEIFER, H.-R. 1997b: Mg-metasomatism and formation conditions of Mg-chlorite-muscovite-quartzphyllites (leucophyllites) of the Eastern Alps (W. Hungary) and their relations to Alpine whiteschists. – *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 247–260.
- EMILIANI, C. 1978: The cause of the ice ages. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **37**, 349–354.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, H. A., LOWENSTAM, H. A. & UREY, H. C. 1953: Revised carbonate-water isotopic temperature scale. – *Bull. Geol. Soc. Am.* **64**, 1315–1326.
- FEKETE J., WEISZBURG T. & GATTER I. 1999: A Csódi-hegy kalcitja. – *Topographia Mineralogica Hungariae* **6**, 161–177.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J. R. 1977: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – In: *Data of Geochemistry* 6th, Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK.
- HAAS, J. & DEMÉNY, A. 2002: Early dolomitization of Late Triassic platform carbonates in the Transdanubian Range (Hungary). – *Sedimentary Geology* **151**, 225–242.
- HERTELENDI, E., SÜMEGI, P. & SZŐÖR, Gy. 1992: Geochronologic and paleoclimatic characterization of Quaternary sediments in the Great Hungarian Plain. – *Radiocarbon* **34**, 833–839.
- HOEFS, J. 1987: *Stable isotope geochemistry*. – Springer-Verlag p. 241.
- LÉCUYER, C. & ALLEMAND, P. 1999: Modelling of the oxygen isotope evolution of seawater: implications for the climate interpretation of the $\delta^{18}\text{O}$ of marine sediments. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 351–361.
- LONGINELLI, A., IACUMIN, P. & RAMIGNI, M. 2002: $\delta^{18}\text{O}$ of carbonate, quartz and phosphate from belemnite guards: implications for the isotopic record of old fossils and the isotopic composition of ancient seawater. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 445–459.
- MCCREA, J. M. 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. – *J. Chem. Phys.* **18**, 849–857.
- MUEHLENBACHS, K., 1986: Alteration of the oceanic crust and the ^{18}O history of seawater. – In: VALLEY, J. W., TAYLOR, H. P. JR. & O'NEIL, J. R. (Eds): *Stable isotopes in high temperature geological processes*. – *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America* **16**, 425–444.

- O'NEIL, J. R. 1986: Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. – In: VALLEY, J. W., TAYLOR, H. P. JR. & O'NEIL, J. R. (Eds): Stable isotopes in high temperature geological processes. – *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America* **16**, 1–40.
- O'NEIL, J. R., CLAYTON, R. N. & MAYEDA, T. K. 1969: Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. – *J. Chem. Phys.* **51**, 5547–5558.
- PÁLFY, J., DEMÉNY, A., HAAS, J., HETÉNYI, M., ORCHARD, M. & VETŐ, I. 2001: Carbon isotope anomaly and other geochemical changes at the Triassic–Jurassic boundary from a marine section in Hungary. – *Geology* **29**, 1047–1050.
- SHACKLETON, N. J. & KENNETH, J. P. 1975: Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of the Antarctic glaciation: Oxygen and carbon isotope analysis in DSDP sites 277, 279 and 281. – In: KENNETH, J. P. & HOUTZ, R. E. (Eds): Initial reports of the Deep-Sea Drilling Project, 24, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, 743–755.
- SHEPPARD, S. M. F. 1986: Characterization and isotopic variations in natural waters. – In: VALLEY, J. W., TAYLOR, H. P. JR. & O'NEIL, J. R. (Eds): Stable isotopes in high temperature geological processes. – *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America* **16**, 165–183.
- SÜMEGI P., KROLOPP E. & RUDNER E. 2002: Negyedidőszak végi öskörnyezeti változások a Kárpát-medencében térben és időben. – *Földtani Közöny 132/különszám*, 5–22.
- SZÓÓR, Gy., SÜMEGI, P. & HERTELENDI, E. 1991: Malacological and isotope geochemical methods for tracing upper Quaternary climatic changes. – In: PÉCSI, M. & SCHWEITZER, F. (Eds.), Quaternary environment in Hungary. Studies in Geography in Hungary. Akadémiai Kiadó, Budapest, 61–73.
- UREY, H. C. 1947: The thermodynamic properties of isotopic substances. – *J. Chem. Soc.* **1947**, 562–581.
- VETŐ, I., DEMÉNY, A., HERTELENDI, E. & HETÉNYI, M. 1997: Primary productivity in the Tauric Tethys – A novel approach based on TOC, reduced sulphur and manganese contents. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **132**, 355–371.

Kézirat beérkezett: 2002. 10. 30.