

A "SALINITY FACIES" KIMUTATÁSI LEHETŐSÉGE A FOSSZILIS
MOLLUSZKA HÉJAK NYOMELEMTARTALMA ALAPJÁN

SZŐŐR Gyula és BARTA István

A probléma felvetése

Recens és fosszilis héjak nyomelem vizsgálatáról számos közlemény számol be. Már BOGGILD (1930) felismerte azt a tényt, hogy a héjat felépítő változatos strukturák magnézium koncentrációja különböző. A recens héjak nyomelemvizsgálata egyrészt a héjképzés fontos biokémiai, fiziológiai folyamatainak megismerésére törekedett (HORIGUCHI, 1959; KITANO, 1961; 1962; CURL, 1962; WADA, 1961; WILBUR, 1960; 1964), másrészt a különböző strukturákat jellemző, változó nyomelemkoncentrációk taxonómiai, ökológiai összefüggéseit tárta fel (GLEBOVICS, 1964; VINOGRADOV, 1953; CHAVE, 1954; THOMPSON et CHOW, 1955; GOLDBERG, 1957; HORIGUCHI, 1959; TUREKIAN et ARMSTRONG, 1960; LEUTWEIN et WASKOWIAK, 1962; PILKEY et GOODELL, 1963). A fosszilis héjak nyomelemvizsgálata főleg paleoökológiai, paleoklimatológiai, de a filogenetikai kapcsolatokra is utaló összefüggéseket elemzett (KULP et al, 1952; LOWENSTAM, 1954; 1961; KRINSLEY, 1959, 1960; SIEGEL, 1950; KEITH et DEGENS, 1959; TUREKIAN et ARMSTRONG, 1961; PILKEY et DOODELL, 1964; PROKOFIEW, 1964; DITTMAR et VOGEL, 1968; JASZAMANOV, 1977).

SZŐŐR (1969, 1970) korábbi elemzése során számos fosszilis és recens Mollusca héj nyomelemvizsgálatát végezte el. Ez alapján feltételeztük, hogy a bór változásával utalni lehet az őskörnyezet szalinitási viszonyaira, mivel az összes recens és fosszilis tengeri kagyló héjában kimutatható volt a jellegzetes talaszofil elem.

A feltételezésünk korántsem új keletű, GLEBOVICS (1946), WASKOWIAK (1962) már utalt a tengeri Molluscák bört akkumuláló tulajdonságára, a biotóp sótartalmának hatására. E sorokban a problémát nem biogeokémiai szempontból, hanem a fácies kutatás aspektusából közelítjük meg. Ismeretes, hogy ERNST (1970 p. 68) geokémiai fácieselemzése megfogalmazza a "salinity facies" kritériumait. Az üledék B/Ga, Ba/Sr, K/Na aránya a Cl- és B tartalom változásából következtethetünk az őstenger sótartalmára.

Ezek a geokémiai indikátorok kísérletesen bármennyire megalapozottak, mégis egy konkrét üledékprofil elemzése során igen nagy körültekintéssel, vagy összességük korrelatív elbírálásával (ahogy azt SAJGÓ, 1975 kitűnő munkájában elvégezte) lehet alkalmazni. Az egyes nyomelemek változva kötődnek az üledékes kőzet ásványaihoz, vagy a pélit, vagy a durva frakcióban dúsulnak. Az üledékekben lejátszódó diagenezis, oldásos-kromatográfiás transzportálásuk, újra megkötésük rendkívül bonyolult törvényszerűségek érvényesüléséhez vezethet.

Ezzel szemben a fosszilis Mollusca héjban, amelyben még az eredeti konchiolin peptidkötött aminosavai kimutathatók, a szervesetlen strukturák az eredeti összetételükben találhatóak, a héj egésze jómegtartású, nyomelemspektruma sokkal pontosabban tükrözi az ősi környezet kémiaját, mint a beágyazó üledék.

Igen rossz hasonlat, de a hatékonyság megközelítően azonos, mintha az üledékes kőzet egyetlen pontosan elválasztott ásványos alkotóját (pl. szericit, montmorillonit, etc.) nyomelemspektrumát vizsgálnánk. A hasonlat azért rossz, mert a fosszilia esetében biogén rendszerrel állunk szemben, amelynek speciális akkumulációs, szelektív kiválasztási tulajdonságai teljesen más determinációkat hordoznak mint az élettelen természet ásványos alkotói.

E feltételezés igazolása céljából, számos recens és fosszilis Mollusca héj spektrografiás és atomabszorpciós vizsgálatát és kiértékelését végeztük el.

A módszer ismertetése

Gondos preparálás után a vizsgálatokat egyrészt emissziós szinképanalitikai, másrészt atomabszorpciós spektrofotometriás módszerrel oldottuk meg. A két módszer kombinálását elsősorban a különböző elemek meghatározási érzékenysége tette indokolttá, másrészt a főkomponensek meghatározása is lehetővé vált. A spektrografiásan meghatározott elemek u.n. "félmennyiségi" értékek. A módszer pontosabbá tétele érdekében megkíséreltük az alapanyaghatást grafitpor adalékkal kiküszöbölni, amelybe megfelelő belső standardot is kevertünk. Sajnos, a szerves anyag tartalmu, CaCO_3 alapanyag meghatározandó minták még igen alacsony gerjesztési energia és megvilágítási idő mellett is rendkívül nagy alapfeketedést okoztak, és a kiértékelést lehetetlenné tették. A használt Al-elektroda sok előnyös tulajdonsága mellett hátránya, hogy egyes nehezen gerjedő elemeket nem lehet kellő érzékenységgel kimutatni. Ezért a kismennyiségű bór kimutatásához szénelektrodát kell használni. Az összehasonlító etalon a MÁFI Geokémiai Osztály által készített és általuk is használatos természetes karbonát alapanyagú mintasorozat volt, de figyelembe vettük a nemzetközi "Kalkstein KH" standard felvételi értéket is. Az atomabszorpciós méréshez a vizsgálati anyagot lisztfinomságúra őröltük, a meghatározáshoz 0,250 - 0,500 g mennyiségeket mértünk be. A beágyazó üle-

dékeket és fossziliákat HCl, HF, HClO₄ savkeverékes feltárással vittük oldatba, 0,1 %-os sósavas 50 ml-es törzsoldatokból dolgoztunk. A vizsgálatokat ISZP 30-as kvarcspektrográffal és UNICAM SP 1900-as, kétsugaras készülékkel végeztük. A következő elemeket vizsgáltuk: Ag, As, Sn, Cd, Cu, Zn, Pb, Cr, V, Mo, Co, Ni, B, Ga, Li, Ba, Sr, Mn, Fe, Mg, Na, K.

Az eredmények ismertetése és értékelése

Az elemzést recens modellanyag vizsgálatával kezdtük. Az 1. táblázat édesvizi Gastropoda, a 2. táblázat tengeri, a 3. táblázat édesvizi Pelecypodák nyomelem spektrumait foglalja össze. Az előző tájékoztató jellegű vizsgálattal SZŐŐR (1970) csak a tengeri kagylók héjából tudott B-t kimutatni. A tengeri és édesvizi fajokat összehasonlítva más elemek esetében is tapasztalhatunk különbségeket. A tengeri fajok több Na-, Mg-, és Sr-ot, kevesebb Ba-ot és Mn-t tartalmaznak. Az üledékek esetében használatos B/Ga-arányt nem lehet alkalmazni, a héjakban Ga nem épül be. A Ba/Sr-érték, hasonlóan az üledékekhez a sótartalommal csökken. A K/Na-aránnyal kapcsolatban nem ilyen egyértelmű a jelenség. A tengeri kagylóhéjak a vártnál több K-t építenek be a héjukba.

A fenti megállapítások szemléltetése céljából tekintsük át az elemzési adatok számtani középértékeit:

Elemek (p.p.m.)	Pelecypoda		Gastropoda
	tengeri	édesvizi	édesvizi
B	+	-	-
Ba	39	85	77
Sr	1438	356	401
Mn	25	1733	2017
Mg	285	35	129
Na	3914	2983	1642
K	68	39	225
Ba/Sr	0,03	0,24	0,19
K/Na	0,02	0,01	0,14

A többi elemmel nem lehet a sótartalommal kapcsolatos jellegzetes törvényszerűséget megállapítani. Feltételezhető, hogy az ón szelektíve épül be a Gastropodák héjába. A fajok szelektivitása kétségtelen, összehasonlítva az azonos lelőhelyről gyűjtött minták elemzési adatait azoknak minőségileg és mennyiségileg is eltérő voltát tapasztaljuk. Egészen szélsőséges taxonális eltérések is megállapíthatók. Például, a Keleti főcsatornából gyűjtött Dreissena polymorpha (vándorkagyló) Sr- és Mn-tartalmát tekintve "marin tulajdonságokkal" rendelkezik. Ez az eltérés a faj rendkívüli adaptív radiációs képességével magyarázható. A szárazföldi Gastropodák értékei igen szórnak, rendkívüli variabilitásukat, az alföldi biotópok (pl. szikes hatás) változatos ökológiai, mikroareális különbségeinek köszönhetik.

A recens modellanyag elemzése után néhány jellemző fosszilis héjat értékelünk. Az eredményeket kronológiai sorrendben csoportosítottuk. A IV. táblázat holocén, az V. táblázat pleisztocén Gastropodák (egy Unio) héjelemzését mutatja be. A VI., VII., VIII. táblázat pannon Mollusca héjak, a IX. táblázat miocén mintaanyag nyomelem-spektrumait foglalja össze.

Az elemzési sorokat tanulmányozva azt tapasztalhatjuk, hogy B-t csak néhány alsó pannon Congeriából (VII. tábl.) és a miocén, csak kalcitvázu kagylóhéjából sikerült kimutatni. Ennek nyilvánvaló módszertani oka van, C-elektrodával más felvételi körülményeket alkalmazva 10 p.p.m.-nél kisebb mennyiségek is értékelhetők lesznek. Ettől függetlenül a korábbi elemzés tapasztalataira hivatkozva (SZŐŐR, 1970) a B-t hasznos indikátor elemnek tartjuk.

A többi indikátor elem közül a Sr-tartalmat és a Ba/Sr-arányt tartjuk a leg-
használhatóbbnak a fosszilis mintaanyag elbirálása esetén. A sorozatvizsgálatok alapján az alábbi törvényszerűséget állapítjuk meg.

<u>Sr (p.p.m.)</u>	<u>Ba/Sr</u>	<u>Fossziliára jellemző</u>
500 (200-1000)	0,209	holocén, pleisztocén, felső pannon Gastropodák és <u>Unio</u> , <u>Limnocardium</u> genusz. Aragonit strukturák.
1562 (1200-2400)	0,132	felső pannon <u>Congeria</u> genusz. Kivétel a B-tartalmu minták. (Aragonit + kalcit héjstrukturák)
2637 (1300-3200)	0,103	alsó pannon Gastropodák és <u>Congeria</u> genusz. Kivétel a B-tar- talmu minták. (Kalcit + aragonit héjstrukturák)
1557 (1300-1900)	0,040	miocén Pelecypodák. Kivétel a B-tartalmu minták.

Abban az esetben, amikor tengeri üledékből származó mintákban B volt kimutatható, a Sr-érték törvényszerűen lecsökkent (VII., IX. táblázat). Ezt csak az eredetileg is kalcitos héjak esetében tapasztaljuk, tehát a B valószínű a kalcitos strukturákba épül be. Szennyeződés nem valószínű, hiszen az aragonitos héjak könnyebben oldódnak fel (SZŐŐR, 1971).

A K/Na-arány segítségével is utalhatunk a sótartalom változására, de csak akkor, ha figyelembe vesszük az alapstrukturákat és adott taxonon belül (itt kagylók csoportja) végezzük el az összehasonlítást.

0,034	holocén	csak aragonit
0,008	felső pannon	strukturáju
0,002	alsó pannon	kagylóhéjakra
0,072	felső pannon	kalcit-aragonit
0,037	alsó pannon	strukturáju
0,009	miocén, torton szarmata	kagylóhéjakra

Külön a Na-, K-, vagy Mn-, Mg-értékkel, sem az egyéb kimutatott nyomelem változásával nem lehet a környezet sótartalmára következtetni. Ezt a rendelkezésünkre álló mintaanyag korlátozott számával indokoljuk. Nagyobb mintaszám volna szükséges az összes földtani hatótényező korrelatív hatásának megértéséhez.

A recens megfelelőkhöz hasonlóan, a fosszilis minták esetében is tapasztalható a nyomelemspektrumok taxonális specifitása. Igazolja ezt az azonos lelőhely, azonos rétegeből gyűjtött fajok különböző nyomelem összetétele. Ezt a törvényszerűséget tapasztalhatjuk a pleisztocén lözcsigák (V. táblázat), a pannon Uniók, Malino (VI. táblázat), alsópannon ostorosi lelőhely Melanopsisai (VII. táblázat) összehasonlítása kapcsán.

A példák alátámasztják egy paleobiotóp töredékanyagának azonosítási lehetőségét.

Következtetések

A megvizsgált néhány faj nyomelem-spektrumainak összehasonlításával nem lehet messzemenő következtetéseket levonni a pannon vízrendszer rendkívül bonyolult változására (BARTHA et al. 1971 p. 32), de néhány észrevételre lehetőséget ad. Az Unio genusz nyomelem-spektrumait (VI. táblázat) összehasonlítva a Congeria genusz megfelelő értékeivel (VII. táblázat), a következőket tapasztalhatjuk.

Az Uniókat is euryhalin alakoknak kell minősítenünk, a fontosabb pannon puhatestű fajok sótartalom igénye szerinti elbírálás és csoportosítás (BARTHA et al. 1971 p. 41) során. A felső pannon alsó és középső részéből és az alsó pannon üledékéből gyűjtött Unio atavus, michalovichi és sp. héjak Sr-tartalma nagyobb, Ba/Sr-aránya kisebb a felső pannon, holocén, recens megfelelőkkel összehasonlítva. Nagyon valószínű, hogy az idősebb fajok az édesvíz és sósvíz határán is élhettek, és a héjak nem a szárazföldről bemosott alakok. Hasonlítás össze az alsó pannon vősendorfi leletanyagából származó Congeria subglobosa (mezo-pliohalin faj BARTHA et al. 1971 p. 42) és az azonos rétegből gyűjtött Unio sp. indikátorelemeit:

	<u>Ba/Sr</u>	<u>Sr-tartalom</u>
<u>Congeria subglobosa</u>	0,130	1840
<u>Unio</u>	0,152	926

A Congeriák evolúciója a sós vízben játszódott le, az Uniók ebben az időben alkalmazkodtak a mezo-pliohalin környezethez. A Congeria nyomelem-spektrumainak elbírálása sokkal nehezebb lesz, valószínű a magas B-koncentrációval rendelkező példányok kifejezetten marin-környezetre utalnak. Lehet, hogy a felső és alsó pannon határon élt Congeria zagrabiensis B-tartalma a porta-ferrae-i út megnyílásával (BARTHA, 1977 p. 20) magyarázható. A Congeria genusz paleo-biogeokémiai módszerrel történő biofácies értékelését a B-tartalom pontos mérésének kidolgozása után lehet majd elvégezni.

A rendszertani azonosításra vonatkozó kutatásokat más műszeres analitikai módszerek korrelatív alkalmazásával célszerű elvégezni (SZŐŐR, 1980).

IRODALOM

- BARTHA F. (1977): On the development of approaches to research on the Pannonian and on the up-to-date processing in Hungary. Földt. Közl. 107/1. pp. 17-26. (In Hungarian with English abstract.)
- BARTHA F., KLEB B., KÖRÖSSY L., SZABÓNÉ KILÉNYI E., SZATHMÁRI R., SZÉLES M., SZÉNÁS GY., TÓTH K. (1971): A magyarországi pannonkori képződmények kutatásai. - Akad. Kiad. Bp. (In Hungarian; The Monograph of the Pannonian of Hungary)
- BOGGILD O. B. (1930): The shell structure of the Mollusca. - Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter Naturvidenskab Math. Afdel. 2. pp. 222-325.
- CHAVE K. F. (1954): Aspects of the biogeochemistry of magnesium: (1) Calcareous marine organisms. - J. Geol. 62. pp. 266-283.
- CURL R. L. (1962): The aragonit-calcite problem. - Bull. Nat. Speleol. Soc. V. 24. pp. 57-73.
- DITTMAR H. et K. VOGEL (1968): Die Spurenelemente Mangan und Vanadium in Brachiopodenchalen in Abhängigkeit vom Biotop. - Chemical Geology. 3. pp. 95-110.
- ERNST W. (1970): Geochemical Facies Analysis. - Amsterdam.
- GLEBOVICS T. A. (1946): Bor v more. - Trudü biogehimicszeszkoj laboratorii Akademii Nauk Sz. Sz. Sz. R. VIII. pp. 227-252. Izdatel' sztvo Akademii Nauk. 1946. Moszkva, Leningrad.
- GOLDBERG E. D. (1957): Biogeochemistry of trace metals. - Geol. Soc. America. Memoir. 67. 1. pp. 345-358.
- HORIGUCHI Y. (1959): Biochemical studies on *Pteria (Pinctada) martensii* (Dunker) and *Hyriopsis schlegelii* (V. Martens). VIII. Trace components in the shells of shellfish, Part L. - Bull. Japan. Soc. Sci. Fisheries. 25. pp. 392-396.
- JASZAMANOV N. A. (1977): Sztroncij v rakovinnah szovremennüh presznovodnüe Molljuszkov i vozmosnoszty opregyelenyija tyemperaturnüh uszlovij po kal' cij-sztroncievüm odnosényijám. - Geohimija. 11. pp. 1683-1689.

- KEITH M.L., E.T. DEGENS (1959): Geochemical indicators of marine and fresh water sediments. - in "Researches in geochemistry".
Editor: P.H. ABELSON, New York. John Wiley Sons, Inc.
- KITANO Y. (1961): in Wilbur K.M. (1964) p. 265.
- KITANO Y. (1962): The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate solution. - Bull. Chem. Soc. Japan, 35. pp. 1973-1980.
- KRINSLEY D. (1959): Manganese in modern and fossil Gastropod shells. - Nature. 183. pp. 770-771.
- KRINSLEY D. (1960): Magnesium, strontium and aragonit in the shells of certain littoral Gastropods. - Journal of Paleontology 34. pp. 774-775.
- KULP J.L., K.K. TUREKIAN and D.W. BOYD (1952): Strontium content of limestones and fossils. - Geol. Soc. America Bull. 63. pp. 701-716.
- LEUTWEIN F. und R. WASKOWIAK (1962): Geochemische Untersuchungen an rezenten marinen Molluskenschalen. - Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., V. 99. pp. 45-78.
- LOWENSTAM H.A. (1954): Systematic, paleoecologic and evolutionary aspects of skeletal building materials. - Bull. Mus. Comp. Zoology, Harvard College, 112. pp. 287-317.
- LOWENSTAM H.A. (1961): Mineralogy, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil Brachiopods and their bearing on the history of the oceans. - Journ. Geology. V. 69. pp. 241-260.
- PILKEY O.H. and H.G. GOODELL (1963): Trace elements in Recent mollusk shells. - Limnology and Oceanography 8. pp. 137-148.
- PILKEY O.H. and H.G. GOODELL (1964): Comparison of the composition of fossil and recent mollusk shells. - Bull. Geol. Soc. America, 75. pp. 217-228.
- PROKOFIEW W.A. (1964): Elementare chemische Zusammensetzung der Schalen palaozoischer Brachiopoden nach Ergebnissen der Spektralanalyse. - Gechimya, V. 1. pp. 75-81.
- SAJGÓ CS. (1975): Complex geochemical investigation of the clastic sediments of the Algyó structure. - Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 19. pp. 131-156.
- SIEGEL F.R. (1960): The effect of strontium on the aragonit calcit ratios of Pleistocene corals. - Jour. Sed. Petrology. 30. pp. 297-304.

- SZÖÖR GY., (1969): Amino acid, trace element and derivatographic analysis of recent and fossil molluscs shells (in Hungarian with English abstract), Thesis, Min. and Geol. Institute of the "Kossuth" University, Debrecen.
- SZÖÖR GY., (1970): Trace element investigation of recent and fossil molluscs shells. (In Hungarian): Acta Biologica Debrecina VII-VIII/1. pp. 177-192.
- SZÖÖR GY., (1971): Possibilities of facies indication through physical and chemical analysis of molluscan shells. - Acta Geogr. Debrecina XV-XVI. pp. 73-83.
- SZÖÖR GY., (1981): Negyedkori és pannon lelőhelyek malakológiai anyagának összehasonlító derivatográfiai elemzése, kronológiai, rendszertani értékelése. - Óslénytani Viták, 27, pp.
-
- THOMPSON T. G. and T. J. CHOW (1955): The strontium-calcium ratio in carbonate secreting marine organisms. - Deep. Sea Research. Suppl. 3. pp. 20-39.
- TUREKIAN K. K. and R. L. ARMSTRONG (1960): Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite-aragonite ratios some recent molluscan shells. - J. Marine Research. (Sears. Foundation) 18. pp. 133-151.
- TUREKIAN K. K. and R. L. ARMSTRONG (1961): Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells, from the Fox Hills Formation, South Dakota. - Bull. Geol. Soc. America 72. pp. 1817-1828.
- VINOGRADOV A. P. (1953): The elementary chemical composition of marine organisms. - Yale University. Sears Foundation for Marine Research.
- WADA K. (1961): Crystal growth of molluscan shells. - Bull. Mat. Perl. Research, Lab. V. 7. pp. 703-828.
- WILBUR K. M. (1960): Shell structure and mineralization in Molluscs. In "Calcification in biological Systems". (Edited by R. F. SOGNAES) pp. 15-40. Am. Assoc. Adv. Sci.
- WILBUR K. M. (1964): Shell formation and regeneration. - (In "Physiology of Mollusca", Editor: K. M. WILBUR and C. M. YONGE) pp. 243-282. (Academic Press).