



1949

**Oxigén, urán és tórium izotóparányok paleoklimatológiai és
hidrológiai kutatásokban**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Kiss Gabriella Ilona
témavezető: Dr. Palcsu László

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2024

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban 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, 20.

.....
*Kiss Gabriella Ilona
doktorjelölt*

Tanúsítom, hogy Kiss Gabriella Ilona doktorjelölt 2018-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programjának keretében irányítással 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 javaslom.

Debrecen, 20..

.....
*Dr. Palcsu László
témavezető*

Oxigén, urán és tórium izotóparányok paleoklimatológiai és hidrológiai kutatásokban

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

Írta: Kiss Gabriella Ilona okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében

Témavezető: Dr. Palcsu László

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr.

tagok:

Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20... .

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Célkitűzés	4
3. Szakirodalmi áttekintés	5
3.1. <i>Hőmérséklet-rekonstrukció emlős fogmaradványok oxigén izotóppösszetételének meghatározásával</i>	<i>5</i>
3.2. <i>Korolási lehetőségek</i>	<i>9</i>
3.3. <i>Urán és tórium izotópok alkalmazása a klímakutatásban</i>	<i>12</i>
3.3.1. <i>Urán-tórium kormeghatározás metodikája, alkalmazása emlősmaradványokon és karbonátos képződményeken</i>	<i>12</i>
3.3.2. <i>Vízminták urán izotópvizsgálatai</i>	<i>20</i>
3.3.3. <i>Mészkövek $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ izotóparánya mint az óceán anoxikus folyamatainak indikátora</i>	<i>23</i>
3.4. <i>Az izotóphígítás alapjai</i>	<i>27</i>
4. Alkalmazott módszerek és eljárások	29
4.1. <i>Oxigén izotópanalízis</i>	<i>29</i>
4.1.1. <i>Emlősmaradványok feldolgozási lépései oxigén izotópanalízis céljára ...</i>	<i>29</i>
4.1.2. <i>Stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométer mérési körülményei</i>	<i>31</i>
4.2. <i>Urán (és tórium) izotópanalízis különböző típusú mintákon</i>	<i>32</i>
4.2.1. <i>Osztalpkromatográfiás módszer vizsgálata U (és Th) elválasztására</i>	<i>33</i>
4.2.2. <i>Kettős spike alkalmazása, hármas spike készítése</i>	<i>36</i>
4.2.3. <i>Tisztatéri minta-előkészítés általános követelményei</i>	<i>38</i>
4.2.4. <i>Vízminták előkészítése $\delta^{234}\text{U}$ analízisre</i>	<i>39</i>
4.2.5. <i>Cseppkő minták előkészítése kormeghatározásra</i>	<i>42</i>
4.2.6. <i>Mészköminták előkészítése $\delta^{238}\text{U}$ meghatározásra</i>	<i>45</i>
4.2.7. <i>Multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrású tömegspektrométer (MC-ICP-MS) és kalibrációja</i>	<i>46</i>
5. Eredmények	51
5.1. <i>Megfelelő előkészítési módszer kiválasztása emlős fogmaradványok foszfát tartalmának oxigén izotóp-összetételének meghatározására</i>	<i>51</i>
5.1.1. <i>Az előtisztításra alkalmazott vegyszerek hatásai a mért oxigén izotóp- összetételre</i>	<i>51</i>
5.1.1.1. <i>NE módszer eredményei</i>	<i>51</i>
5.1.1.2. <i>Az A módszer eredményei</i>	<i>55</i>
5.1.1.3. <i>A PA módszer eredményei</i>	<i>57</i>
5.1.1.4. <i>A HCA módszer eredményei</i>	<i>61</i>
5.1.2. <i>A hidrogén-fluoridos kezelés időtartamának hatásai</i>	<i>64</i>
5.1.3. <i>Kitekintés az emlősmaradványok uránsoros kormeghatározása felé</i>	<i>66</i>
5.2. <i>Az urán-tórium kormeghatározás meghonosítása</i>	<i>69</i>
5.2.1. <i>Standardkészítés a kormérés detektorkalibrációjához</i>	<i>69</i>

5.2.2.	Mérési konfiguráció beállítása, a korszámítás lépései.....	71
5.2.3.	Spike összetételének pontosítása „végtelen” korú minták segítségével...	75
5.2.4.	A kapott eredmények összefoglalása	79
5.3.	<i>Felszín alatti vizek minta-előkészítése és $\delta^{34}\text{U}$ meghatározása</i>	<i>84</i>
5.3.1.	A módszer validálása óceánvizek analízisével	84
5.3.2.	Egyéb vízminták $\delta^{234}\text{U}$ eredményei.....	86
5.4.	<i>Mész-kőminták extrém pontos $\delta^{38}\text{U}$-analízise.....</i>	<i>89</i>
5.4.1.	Az IRMM-3636a spike ^{238}U és ^{235}U tartalmának korrekciója.....	93
5.4.2.	Az eredmények összegzése.....	96
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	98
7.	SUMMARY.....	101
8.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	104
9.	FELHASZNÁLT IRODALOM	105
10.	ÁBRÁK JEGYZÉKE	118
11.	TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	120

1. BEVEZETÉS

Napjaik egyre szélsőséesebb időjárási és klimatikus jelenségei egyre növekvő érdeklődés középpontjába helyezik a klímakutatást. A jelenlegi klímajelenségek vizsgálata a múltbéli scenáriókkal együttesen tekintve jó alapja lehet a jövőnkre vonatkozó klímamodellek tökéletesítésének. Jelen dolgozatban három elem izotópjai vizsgálatának a bemutatására, és az ezekhez kapcsolódó fejlesztések leírására kerül sor ebből a nézőpontból.

Az oxigén izotóp-összetétel változásának kapcsolata a klímával régóta jól leírt és tanulmányozott jelenség. Dolgozatom első részében ez kerül fókuszba emlősfogmaradványok bioapatitjának vizsgálatával. A bioapatit, mint szervetlen vegyület, foszfátcsoportjában képes konzerválni az állat élete során elfogyasztott víz és élelem izotóp-összetételét (Chenery et al. 2012, Gehler et al. 2012, Kohn et al. 2002). Ennek meghatározása tehát közvetett klímainformációt hordoz a környezeti víz hőmérsékletére vonatkozóan, és más adatokkal együtt (kor, szén és nitrogén izotóp-összetétel) klímarekonstrukcióra alkalmas lehet. A megfelelő mintafeldolgozás azonban kulcsfontosságú szerepet kap, hiszen az alkalmazott eljárások, vegyszerek esetében törekedni kell arra, hogy ezekkel további izotópfractionációt ne okozzunk, és ne vigyünk be szennyezést az előkészítés során. Az irodalom számos különböző módszert alkalmaz ilyen típusú minták feldolgozására (Grimes és Pellegrini 2013, Snoeck és Pellegrini 2015, Pellegrini és Snoeck 2016), számos, ezek alapján kidolgozott saját kísérlettel, több módszert tesztelve igyekeztem számunkra megfelelő előkészítési protokollt meghonosítani. Továbbá nagy hangsúlyt fektettem a tömegspektrométeres mérés megfelelő kalibrációjára.

Az ilyen típusú maradványok kora radiokarbon kormeghatározás segítségével megadható, ám egyes referenciák más kormeghatározási módszereket is vizsgálnak hasonló minták esetében. Az urán-tórium kormeghatározás is alkalmazásra került (Hercman 2014), bár a fog- vagy csontmaradványok ilyen szempontból tipikusan nem számítanak jó mintának, mivel esetükben az eltemetődésük után lehetőség van az említett elemek kimosódására a környezetbe (Bischoff és Rosenbauer 1981). Ennek

ellenére a módszert vizsgálják hasonló mintákon, de igazán jól olyan képződményekre alkalmazható, melyek az urán és tórium kicserélődésére nézve zártnak mutatkoznak. A cseppkövek tipikusan megfelelnek ennek a követelménynek. A csepegő vízben a tórium rosszul, míg az urán jól oldódik, így a cseppkőképződéskor utóbbi beépül a karbonátszerkezetbe, míg a tórium nem. Így a rendszer záródása után a cseppkőben csak a ^{238}U izotóp bomlási sorának megfelelő mértékben képződhetnek a leányelemek, köztük a ^{230}Th is. A bomlási sorban előtte képződő ^{234}U és a ^{230}Th izotópok aránya eredményezi a koradatot, melynek hibája erősen függ attól, hogy a kezdeti (csepegővíz-béli) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányt mekkora bizonytalansággal tudjuk megadni. Bár a Th vízoldhatósága a karbonátképződés körülményei közt igen rossz, azonban a csepegő vízben mégis jelen lehet. Agyagos, törmelékes részletekhez adszorbeálódva szállítható, így ^{232}Th épülhet be a cseppkőrétegekbe szennyezőként. Emiatt a kormérés során a ^{232}Th szennyezés mértékét is szükséges meghatározni (Chen et al. 1986, Edwards et al. 1987, Cheng et al. 2000, Cheng et al. 2013, Chen et al. 2017).

Kutatásom során mérési oldalról a tömegdiszkrimináció korrekciója, a detektorokhoz kapcsolt erősítők kalibrációja, az izotóphígításos méréshez alkalmazott ún. hármas “spike” oldat összetételének minél pontosabb meghatározása, mintaelőkészítési oldalról pedig a minél jobb kitermelés elérése kerül fókuszba.

Nemcsak a cseppkőképződés során leszivárgó víz urán izotóp-összetétele hordoz érdekes információkat, hanem egyéb vízminták esetében is informatív lehet a minta $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ értékének meghatározása. Néhány millió évesnél idősebb kőzetekben ugyanis a ^{238}U és a ^{234}U izotópok már szekuláris egyensúlyban vannak, ezt várnánk a befogadó kőzetben lévő vizek esetében is (Andersen et al. 2007). Ám a bomlási sor előrehaladtával, a kőzetben lezajló alfa-bomlások következményeképp a kristályszerkezet sérül, így a ^{238}U bomlásából származó leány ^{234}U izotópnak a tapasztalatok szerint nagyobb esélye van a kioldódásra az anyakőzetből (Andersen et al. 2004, Andersen et al. 2010). Az irodalomban akár tízszeres aktivitásarány-béli különbségekről is olvashatunk. A módszer így felszín alatti vizek áramlási pályájának modellezésére, víztestek elkülönítésére, a redox sajátságok felderítésére ad lehetőséget (Camacho et al. 2010). Méréstechnikai oldalról a két uránizotóp közti több

nagyságrendnyi különbség jelent kihívást, azonban az effektus nagysága akkora, hogy néhány ezreléknyi pontosság tökéletesen elegendő a nagyobb precizitást igénylő kutatási feladatokhoz is.

Az urán két gyakoribb izotópjának arányát, különösen üledékes kőzetekben eddig állandónak tekintették (az utóbbi ~10 évben a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,82$ érték volt ez az állandó; Stirling et al. 2007, Weyer et al. 2008, Hiess et al. 2012, Chiang et al. 2019, korábban 137,88-as értékkel számoltak a radiokémiával foglalkozók), ám napjaink legfrissebb kutatásai szerint korszakhatáron képződött mészkövek urán izotóparányai kismértékben eltérnek. A mészkövek esetében ún. globális paleoredox proxyként (tehát az egész Földre jellemző, klimatikus viszonyokra, azok változására reflektáló közvetett paraméterként) is alkalmazható $\delta^{238}\text{U}$ érték bár igen kis változással, de reagál a földtörténeti korok határán bekövetkező klímaváltozásokra (Jost et al. 2017). Ezen korszakhatárokon Földünk légköre, felszínének vízzel való borítottsága, a tengervíz oxigéndúsága jelentős változásokat mutatott. Az oxikus környezetben képződött mészkő megőrzi az akkori óceán urán izotóparányát. A mészkőben mért $\delta^{238}\text{U}$ érték a kiválaskori óceánvíztömeg redox viszonyairól, oxigéndúságáról, az anoxikus aljzat kiterjedéséről ad információt (Tissot és Dauphas 2015, Tissot et al. 2018). Rétegsorok ilyen irányú analízisével eddig kevesen foglalkoztak, ennek lehet oka a nehézkes mérés, hiszen a redox viszonyok változására igen kicsi, ~1 ezrelékes változással reagál a $\delta^{238}\text{U}$ érték. Magát a jelenséget megfelelően kicsi (0,05 ezrelékes) bizonytalansággal a mérési technika fejlődésének köszönhetően ma már ki lehet mérni, ez azonban nem egyszerű feladat. Fokozott odafigyelésre van szükség mind a mérési körülmények állandóságának fenntartásában, mind a mintákhoz adagolt kettős spike mennyiségét illetően, melynek ^{235}U és ^{238}U hozzájárulásával korrigálni szükséges. Emellett gyakori standard méréseket kell végezni, hogy követni lehessen a műszer által szolgáltatott jelek stabilitásának változásaiból fakadó bizonytalanságot.

Az említett analitikai módszerek kidolgozása és megfelelő pontossággal történő alkalmazása segítségével tehát számos információt nyerhetünk a múltbéli klímáról, segítve ezzel a jövőbeli előrejelzések, modellek pontosságát.

2. CÉLKITŰZÉS

A kutatásom során céljaim a következők voltak:

1. Biogén eredetű foszfátok (fogzománc) oxigén izotóp-összetételének meghatározása esetében megfelelő tisztítási és feltárási módszer fejlesztése ismert izotóp-összetételű minták vizsgálatával, a tömegspektrometriás mérés kalibrációja és a módszer alkalmazásának rutinszerűvé tétele. Emlősmaradványok kollagéntartalmának uránsoros kormeghatározása, módszerfejlesztés, az alkalmazhatóság vizsgálata.
2. Karbonátok urán-tórium kormeghatározása, az előkészítés és a mérés technika kidolgozása. Az alkalmazott hármas spike oldat összetételének pontosítása „végtelen” korú cseppkövek vizsgálatával.
3. Felszíni és felszín alatti vizek $\delta^{234}\text{U}$ meghatározása, az ehhez kellő módszerfejlesztés és mérés technika kialakítása.
4. Mészköminták – mint a múlt lenyomatai – alkalmazása a földtörténeti korok határán lezajló események vizsgálatára, a minták $\delta^{238}\text{U}$ értékének meghatározásával. Előkészítési és mérési módszer fejlesztése, standardizáció, és a módszer alkalmazhatóságának demonstrálása.

3. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. HŐMÉRSÉKLET-REKONSTRUKCIÓ EMLŐS FOGMARADVÁNYOK OXIGÉN IZOTÓPÖSSZETÉTELÉNEK MEGHATÁROZÁSÁVAL

A jövőbeli klímaváltozás minél megbízhatóbb előrejelzése érdekében a múltbéli klímaviszonyok vizsgálata egyre nagyobb figyelmet kap. A régmúlt klímaviszonyainak megértése, a kiváltó okok és hatások vizsgálata ahhoz segít hozzá, hogy precízebb modelleket készítve, a jövőbeli változásokról is pontosabb becslést adhassanak a kutatók. A vízciklusban az oxigén izotóp-összetételének meghatározása régóta alkalmazott vizsgálati módszer, számos mintatípusból végeztek már méréseket az eddigi tanulmányokban, így pl. jég, felszín alatti víz, tavi üledékek, fogak, csontok, faévgyűrűk voltak a vizsgálatok alanyai (Brienen et al. 2012, Kock et al. 2019, Luz et al. 1990, Steiger et al. 2017, Thompson et al. 2018. White et al. 2004, Xu et al. 2021).

A lokális csapadék oxigén izotóp-összetétele és a környezet hőmérséklete közötti összefüggés klímarekonstrukciós célokra régóta alkalmazott és jól leírt. Az állatok szöveteinek oxigén izotóp-összetétele leginkább az elfogyasztott víz izotóp-összetételétől függ, utóbbira pedig a környezeti hőmérséklet van hatással. Az oxigén szervetlen formában nagy arányban a csontokban, fogakban van jelen, ott is leginkább foszfát- és karbonátionokban. Az egyik legfontosabb ilyen oxigéntartalmú vegyület a biogén hidroxilapatit (bioapatit, Pasero et al. 2010), melynek összetétele a következőképp írható fel: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH}, \text{CO}_3)_2$. Benne az oxigéntartalmú anionos csoportok közül a foszfát az, amelyik a leggyakrabban előforduló anionja a bioapatitnak, a karbonát jóval ritkábban fordul elő a struktúrában (Chenery et al. 2012). A foszfátcsoportban lévő P–O kötések erősek, így a csoportot ellenállóvá teszik a kémiai változásokkal, illetve az izotóp-kicserélődéssel szemben. A mikrobiológiai tevékenységgel és a foszfatáz enzimmal szemben viszont kevésbé rezisztens a csoport, kivéve a fogzománcban, amelyre a jól kristályosodott szerkezetének és pórusméret-eloszlásának köszönhetően az említett folyamatok kevésbé hatnak. A csontmintákkal szemben a fogak sokkal robosztusabbak, a karbonáttartalmuk néhány százaléknyi (Kohn és Cerling 2002, Passey és Cerling 2002, Tafforeau et al. 2007, Trayler és Kohn 2017, Wopenka és Pasteris 2005),

szervesanyag-tartalmuk 1% alatti (Olszta et al. 2007). A fogak eltemetődése után a diagenezis kezdetén a szervesanyag-tartalom lebomlik, ennek eredményeképp a szerkezet megváltozása nagyobb lehetőséget ad a beszűrődő víznek arra, hogy belőle a bioapatitba fluorid, klorid vagy karbonátionok épüljenek be (Chenery et al. 2012, Kohn és Cerling 2002). A foszfátban lévő oxigén tehát igen ellenálló a diagenetikus folyamatokkal szemben, ellenben a helyettesítő pl. karbonát- vagy hidroxilcsoportokra ez nem igaz, így a múltbéli klímaviszonyok rekonstruálására a foszfátcsoport oxigén izotóp-összetételének vizsgálata alkalmasabb. Az izotóp-összetétel vizsgálatakor az eredményeket δ -értékben fejezzük ki (1), mely definíció szerint a következőt jelenti:

$$\delta = \left(\frac{R_{minta}}{R_{referencia}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1);$$

ahol R_{minta} a mintában mért izotóparány, $R_{referencia}$ pedig a nemzetközileg elfogadott referenciaanyagban mért izotóparány (McKinney et al. 1950). Oxigénizotópokra az egyenlet az alábbi:

$$\delta^{18}O = \left(\frac{\left(\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O} \right)_{minta}}{\left(\frac{{}^{18}O}{{}^{16}O} \right)_{referencia}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (2);$$

itt R_{minta} a mintában mért ${}^{18}O/{}^{16}O$ arány, $R_{referencia}$ pedig a referenciaanyagban mért ${}^{18}O/{}^{16}O$ arány. Az eredményeket jelen esetben a VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) referenciaanyaghoz viszonyítva adjuk meg.

Egy adott helyen lévő környezeti víz és a fogak (vagy csont) bioapatit foszfátcsoportjának oxigén izotóp-összetétele nem ugyanaz – az élő szervezetben a beépülés során izotópfractionáció lép fel. Ezt figyelembe véve, a múltbéli klíma rekonstruálásához értékes információt adnak az emlősfogak. Számos tanulmány vizsgálta már azt, hogy a bioapatit foszfát-oxigénje és a víz oxigén izotóp-összetétele között pontosan milyen összefüggés áll fenn. A lentebb bemutatott két empirikus egyenlet rágcsálókra (3), illetve rénszarvasokra (4) fókuszálva ír le lineáris

összefüggést a bioapatitból mért $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ és a környezeti víz $\delta^{18}\text{O}_\text{W}$ értéke között (Gehler et al. 2012, Longinelli et al. 2003):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 1,14 \times \delta^{18}\text{O}_\text{W} + 23,07 \quad (3);$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 0,39 \times \delta^{18}\text{O}_\text{W} + 15,96 \quad (4).$$

Mivel a környezeti víz oxigén izotóp-összetétele és a hőmérséklet közötti összefüggés szintén lineáris, a bioapatit foszfát-oxigén izotópösszetétele közvetetten tükrözi az állat élete során uralkodó hőmérsékletviszonyokat.

Az oxigén izotóp-összetétel pontos meghatározásához a precíz mérés mellett elengedhetetlen a megfelelő minta-előkészítési módszer megválasztása, melynek lényege, hogy a többi oxigéntartalmú csoportot (karbonát, hidroxilcsoport) és a szerves szennyezőket eltávolítsuk. A témával foglalkozó laboratóriumok saját protokolljaikat alkalmazzák, így célom volt a méréstechnika bevezetéséhez saját előkészítési módszer fejlesztése/adaptálása, annak érdekében, hogy a laboratóriumunkban a hasonló mintákon már végzett méréseket (radiokarbon kormeghatározás, valamint $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{15}\text{N}$ analízis) a foszfát oxigénizotóp-analízissel is kiegészítve kerekébb képet kaphassunk a múltbéli klímaviszonyokról. A bioapatit karbonáttartalma esetében néhány tanulmány vizsgálta már a minta-előkészítéshez használt vegyszerek hatását a mért izotóp-összetételre (Garvie-Lok et al. 2004, Pellegrini és Snoeck 2016, Snoeck és Pellegrini 2015). Ezekben az esetekben hidrogén-peroxidot (különböző koncentrációkban), nátrium-hipokloritot és hidrazin-hidrátot alkalmaztak előtisztítószerként. Azt találták, hogy a nátrium-hipoklorit a szerves szennyezések eltávolítása esetében igen hatékony, ám alkalmazása eltolódást okozott a foszfát izotóp-összetételében. A hidrazin-hidrát megfelelőnek mutatkozott a tanulmányok szerint, de alkalmazása meggondolandó a fiziológiás hatásai miatt (rákkeltő, mérgező).

A kutatásom során a leggyakrabban előforduló módszereket hasonlítottam össze olyan fogmintákon, melyek izotóp-összetétele előzetesen ismert (Szabó et al. 2017). A minta-előkészítési lépéseim a szennyeződések eltávolítása és a foszfát kivonása után ezüst-nitráttal történő kicsapási lépéssel folytatódtak. A korábbi

vizsgálatok során nátrium-hipokloritot vagy hidrogén-peroxidot használtak, acetát pufferoldattal vagy ecetsavval kombinálva, de pl. üledékek feltárásánál nátrium-hidrogén-karbonát, nátrium-hidroxid és sósav is a vizsgálatok tárgyát képezte (Blake et al. 1997, Chenery et al. 2012, Lécuyer et al. 1993, Liu et al. 2019, Miller et al. 2019, Vennemann et al. 2002). Emellett javasolnak még híg salétomsavat is ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) a foszfáttartalom kivonására (LaPorte et al. 2009), bár ebben az esetben a reakció teljes időigénye több nap is lehet. Ám a megfigyelések szerint a különböző vegyszerek hatással lehetnek a minta izotóp-összetételére, frakcionációt okozva az előkészítés során, így néhány tanulmány említ nagyon enyhe előkezelést, vagy akár az előtisztítás teljes elhagyását is (Grimes és Pellegrini 2013, Pellegrini és Snoeck 2016, Snoeck és Pellegrini 2015, Szabó et al. 2017, Zazzo et al. 2004). Más publikációkban ioncserélő gyantán történő elválasztást alkalmaznak a foszfát szeparálására, majd pedig ezüst-nitráttal végzett kicsapással képeznek ezüst-foszfát csapadékot a méréshez (LaPorte et al. 2009, Pederzani et al. 2020). Ezen előzményeket figyelembe véve igyekeztem több módszert vizsgálni, és a legalkalmasabbat kiválasztani a minta-előkészítéshez.

A kísérleti célra kiválasztott minták foszfát oxigén izotóp-összetétele korábbi mérésekből ismert. Ezeket az értékeket, valamint azt, hogy a kiválasztott maradványok milyen fajba tartoznak, illetve lelőhelyüket az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat: A vizsgált minták információi (faj, lelőhely és várt $\delta^{18}\text{O}$ érték tekintetében) (Szabó et al. 2017).

Minta száma	Faj	Lelőhely	Ismert $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW)
1	<i>Stephanorhinus</i> sp.	Grotta Romanelli (Olaszország)	18,88
2	<i>Stephanorhinus</i> sp.	Grotta Romanelli (Olaszország)	18,53
3	<i>Stephanorhinus</i> sp.	Grotta Romanelli (Olaszország)	20,17
4	<i>Anancus arvernensis</i>	Chilhac (Franciaország)	14,66
5	<i>Stephanorhinus</i> sp.	Chilhac (Franciaország)	14,49
6	<i>Mammuthus meridionalis</i>	Chilhac (Franciaország)	15,13
7	<i>Stephanorhinus jeanvireti</i>	Nová Vieska (Szlovákia)	13,17
8	<i>Stephanorhinus</i> sp.	Pécel (Magyarország)	11,93
9	<i>Mammut borsoni</i>	Százhalombatta (Magyarország)	14,19
10	<i>Rhinocerotidae</i> indet.	Rudabánya (Magyarország)	16,68

Kiválasztásuk során figyelembe vettem, hogy minél szélesebb $\delta^{18}\text{O}$ tartományt fedjenek le az előzetesen mért értékek (+11,9 és +20,2 ‰ között), illetve szempont volt az elérhető, feldolgozható mintamennyiség is. A minták Olaszországból, Franciaországból, Szlovákiából és Magyarországról származnak. Az olasz minták kora 5,2 és 1 millió év közé tehető, a francia minták kora 2,47 és 1,8 millió éves, a szlovák minta kora körülbelül hasonlóan, 2,7 millió és 1,9 millió év közé tehető. A magyarországi minták korát 3,5 és 1,9 millió év közé tették (Szabó et al. 2017).

3.2. KOROLÁSI LEHETŐSÉGEK

A fosszilis emlősmaradványok bioapatitja oxigén izotóp-összetételének vizsgálata mellett a kormeghatározás is fontos adalék annak érdekében, hogy az elmúlt sokezer év klímaviszonyairól képet kapjunk. A radiokarbon módszer alkalmas kormérésre kb. 40-60 ezer évig, de az ennél idősebb leletek korának megadásához egyéb kormeghatározási módszereket vizsgálnak a kutatók. Az uránsoros kormeghatározás is vizsgálat tárgyát képezi ilyen típusú minták esetében is, bár a módszer alkalmazhatósága bizonyos esetekben kétséges. A fosszilis maradványok ugyanis az urán (és a tórium) szempontjából nyílt rendszernek számítanak, azaz a környezettel történő elem- és izotópcsera lehetősége igen valószínű: az eddigi tapasztalatok szerint fel tud halmozódni bennük a környezetből származó urán az idő múlásával (Tandon et al. 1998). Mindemellett érdekes alkalmazási területnek számítanak a fosszilis csontok, mivel az urán-tórium kormeghatározás sikeres alkalmazás esetén a radiokarbon módszerrel elérhető időintervallumnak akár a tízszereséig adhat megbízható korokat (Hercman 2014).

A téma először az ötvenes, (Cherdyntsev 1956), majd a nyolcvanas években is előtérbe került, amikor pl. a Bischoff és Rosenbauer által jegyzett tanulmányban (Bischoff és Rosenbauer 1981, Szabo 1980) Kaliforniában emberi csontmintákat koroltak uránsoros módszerrel. Vizsgálatuk célja a modern ember amerikai kontinensen való megjelenésének időbeli felderítése volt. A technika alkalmazásának feltétele, hogy a csontba kezdetben csak urán épüljön be, tórium ne, majd pedig váljon zárttá a rendszer ezekre az elemekre nézve. Bischoff és Rosenbauer is hosszú csontokat tárt fel, az urán- és tóriumelválasztást ioncserés és oldószeres extrakciós

módszerekkel végezték korábbi tanulmány módszere szerint (Ku 1976). A mérések alfa-spektrometriával történtek. A humán maradványok mellett más emlősök csontjait is vizsgálták. A mért $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ korok jó egyezést mutattak a radiokarbon korokkal az emlősállatok maradványai esetében, a humán mintáknál tapasztalt eltéréseket a kutatók a diagenézis hőmérsékletviszonyaival és az eltemetődési mélységtől való függéssel magyarázták. A frissebb publikációk hiánya, valamint a később részletezett saját eredményeim fényében ennek bizonyossága kétségre ad okot. Williams és Marlow (Williams és Marlow 1987) neutronaktivációs analízissel vizsgálták emlőscsontok urán és tóriumtartalmának koncentrácioprofilját. Azt tapasztalták, hogy mindkét elem beépül a csont anyagába, mely beépülés mértékében szerepet játszanak a környezet oxidációs/redukciós körülményei. Az urán valószínűleg hamarabb épül be a fosszilizáció során, mint a tórium. A csonton belüli eloszlásuk különböző, a tórium nem épül be olyan mélységben, mint az urán. A beépült tórium már nem mobilis, de a csont anyagába beépült uránizotópok az eltemetődés során képesek kimosódni a csont anyagából. Wild és Steffan medvecsonatok korolására alkalmazták az U-Th módszert, a radiokarbon adatokkal jól egyező korokat kaptak ezekre a maradványokra (Wild és Steffan 1991).

Az uránfelvétel folyamatának megértéséhez több modellt is kidolgoztak. Egyes modellek segítségével főleg fiatalabb minták ($< \sim 20 - 30\,000$ év) esetében hasonló eredményeket kaptak, mint a radiokarbon módszer alkalmazásával, de idősebb minták vizsgálata nem gyakori az irodalomban (Bischoff és Rosenbauer 1981, Leitner-Wild és Steffan 1993, Szabo, 1980). Az uránsoros korméréshez való előkészítés során a teljes csontanyag felhasználása helyett érdemes lehet a radiokarbon koroláshoz alkalmazott minta-előkészítési protokollt megfontolni. Ezen mérésekhez ugyanis nem a teljes csontanyagot használják, hanem a csont kollagéntartalmát előzetesen kivonják, és a kollagén széntartalma szolgáltatja a koradatot. Hercman 2014-es tanulmányában ezt a megközelítést vette elő, és dolgozott fel hosszú csontokat (Hercman 2014). A kollagént radiokarbon mérésre alkalmazott, jól bevált eljárás szerint (Goslar és Czernik 2000; Piotrowska és Goslar 2002) vonta ki a mintákból. Először legfeljebb 20 percig tartó savas kezelést kaptak a minták, erre a célra 6 mol/dm^3 koncentrációjú sósavat alkalmaztak. A semleges pH beállítása után lúgos

kezelés következett 0,1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal. A semleges pH beállítása után 80°C-os vízfürdővel, közepesen savas körülmények (pH = 3) biztosításával vonták ki a fehérjét, majd mikroszűrővel szeparálták a kollagént. A megszáritott mintát hidrogén-peroxid és tömény salétomsav felhasználásával roncsolták, majd az urán- és tóriumelválasztást Fe(OH)₃-os előkoncentráció után DowexTM1X8 ioncserélő gyantán (Ivanovich és Harmon 1992) végezték el. Néhány mintánál a 6 mol/dm³ koncentrációjú sósavval kioldott frakciót, és a 80 °C-os, közepesen savas vízfürdős kezelés oldhatatlan maradékát is vizsgálták, az első esetben különösen tekintettel kellett lenni a jelen lévő foszfátartalomra, mely – az uranilionokkal foszfáto-komplexeke képezve – csökkenti az ioncserélő gyantás elválasztás hatásfokát. A mérést ²²⁸Th-²³²U nyomjelző hozzáadásával, alfa-spektrometria segítségével végezték. Mivel a vizsgált minták között voltak recens és fosszilis (~100 000 év) korúak is, ezek koncentráció- és koradatainak összehasonlítására is volt mód. A fosszilis csontok uránkoncentrációját a recenséével összehasonlítva elmondható, hogy biztosan történt uránfelvétel a fosszilis minták esetében. Azonban csak a kollagén urántartalmát vizsgálva nem volt jelentős különbség a fosszilis és a recens minták között, így a tanulmányban arra következtettek, hogy a kollagéntartalom őrzi az élőlény élete alatt beépült izotópösszetételt uránra nézve. A tórium esetében nem mértek a háttérmintáktól szignifikánsan eltérő Th koncentrációt. Kormeghatározáshoz kettő mintából tudtak elegendő mennyiségű kollagént kivonni. A korok megadásánál a radiokarbon adatokkal hasonlították össze az uránsoros adatokat. Az egyik minta esetében a radiokarbon alapján 31-29 ezer éves kor adódott, míg az urán-tórium mérésből 52 ezer év. A különbség hatására a C-14 kormeghatározást megismételték, az ismételt kormérés már idősebb, több mint 47 ezer éves kort adott a mintára, ezzel közelítve az uránsoros mérés eredményét. A másik esetben a radiokarbon kor 45-41 ezer évnél adódott, az uránsoros eredmény pedig 129 ezer évet adott. A 45-41 ezer éves radiokarbon kor nagyon közel van a módszer kimutatási határához, egy apró fiatalabb szennyezés, vagy a nem elég óvatos mintakezelés könnyen detektálható szintre emeli a radiokarbon mennyiségét, ami csökkenti a kort. Az előző mintánál (U-Th kor: 52 ezer év) talán hasonló történhetett. Az U-Th módszerrel 129 ezer évre datált minta

esetén az ellentmondást a korolt minta melletti rétegben talált mészkő kiválás uránsoros korolásával igyekeztek feloldani, melynek kora 130 ezer évnél adódva igazolta az uránsoros koradatot.

Az elmúlt néhány évben a módszert egyéb mintatípusokra, pl. tojásbéjak korolására is alkalmazták. Sharp és munkatársai (Sharp et al. 2019) strucc tojásbéjakat vizsgáltak, melyek ellenállóak a diagenezisnek, így a csontoknál és fogaknál jobb alanyai lehetnek az uránsoros kormeghatározásnak, a vizsgált kilenc mintájukból hét jó egyezést adott a kontroll radiokarbon mérésekkel. Mindezeket figyelembe véve, a további vizsgálatok még sokat tehetnek hozzá az uránsoros módszer megbízható alkalmazásához csontminták korolása terén.

3.3. URÁN ÉS TÓRIUM IZOTÓPOK ALKALMAZÁSA A KLÍMAKUTATÁSBAN

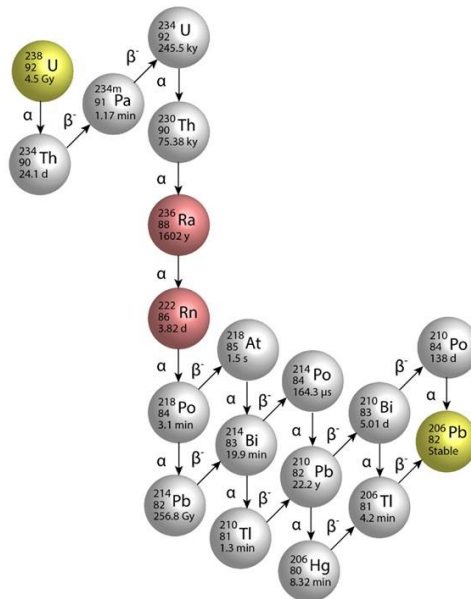
3.3.1. Urán-tórium kormeghatározás metodikája, alkalmazása emlősmaradványokon és karbonátos képződményeken

Az urán három, természetes eredetű izotópja főleg alfa-bomló, a ^{238}U és a ^{235}U bomlási sorok kezdő tagjai, a ^{234}U a ^{238}U bomlási sorának tagja. Felezési idejüket a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat: A természetesen előforduló uránizotópok felezési idejei (forrás: IAEA Live Chart of Nuclides – <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>, valamint Cheng et al. 2013)

Izotóp	Felezési idő (év)
^{234}U	245 620±260
^{235}U	$(7,04\pm0,01) \times 10^8$
^{238}U	$(4,468\pm0,006) \times 10^9$

Előfordulási gyakoriságukat nézve a ^{238}U izotóp nagyjából 99,2742%, a ^{235}U 0,7204%, a ^{234}U pedig 0,0054% gyakorisággal fordul elő összességében a természetben.



1. ábra: A ^{238}U bomlási sora (Franzcyk et al. 2021).

A kormeghatározási módszerek közül az uránsoros kormeghatározás az ún. abszolút-kor-meghatározási módszerek közé tartozik. A lényege, hogy a ^{238}U izotóp bomlási sorában szereplő két leányelem, a ^{234}U és ennek alfa-bomlásával keletkező ^{230}Th ($t_{1/2}=75\,584\pm110$ év) izotópok arányának meghatározása segítségével, valamint a felezési idejük pontos ismeretében kapunk koradatot. A módszer alkalmazhatóságának van néhány feltétele. Tipikusan jól használható olyan típusú mintákra, melyek a fent említett két elemre nézve zártan viselkednek, azaz nincs kicserélődés a környezetben előforduló urán- és tóriumizotópokkal, a mintában az izotópok mennyiségének alakulását egyedül a radioaktív bomlás vezényli. Ilyen minták például karbonátos képződmények, főként cseppkövek. Az irodalom említi a módszert emlősmaradványok kormeghatározása céljából is, ám ez óvatosan kezelendő, hiszen az ilyen típusú leletek az eltemetődés után legtöbbször nyitottak a kicserélődésre, hamis koradatot szolgáltatva ezzel. A módszer a mért ^{234}U és ^{230}Th izotópok felezési idején alapulva 500-600 ezer évig visszamenőleg ad megbízható koradatot, (Hedges 1979, Edwards et al. 1987).

A két elem, Th és U vizes oldatbeli viselkedése eltérő. Az urán VI-os oxidációs állapotában, oxidatív körülmények között, uranil ionként jól oldódik, valamint a potenciálisan képződő karbonátkomplexe is jó mobilitású (Clark et al. 1995). A tórium ezzel szemben rosszul oldódó elem. Stabil oxidációs állapota a IV-es. Vizes oldatból hajlamos hamar kiválni, és megkötődni a kőzetek felszínén (Smith et al. 2004). Ennek a különböző viselkedésnek köszönhető a kormeghatározásra való alkalmasságuk, ugyanis egy cseppkő képződése során a csepegő vízben a jól oldódó urán lesz jelen. Mivel a tórium vízben való oldhatósága igen rossz, a csepegő vízből képződött karbonátban a víz urántartalma tud csapdázódni. A rendszer záródása után tehát a mintában mérhető ^{230}Th a csepegő víz ^{234}U tartalmából keletkezve jelenhet meg a mintában. Így a cseppkővek képződése során azt a kort tudjuk megadni, amikor a csepegő vízből kiváló urán a karbonátszerkezetbe beépülve elkezd a bomlási sornak megfelelően bomlani. Bizonyos esetben előfordulhat ^{232}Th szennyezés, mivel a tórium a környező agyagos, törmelékes fázisokhoz kötődve, azaz a csepegő vízben nem oldva, hanem agyagszemcsékbe épülve lehet jelen. A ^{230}Th -kor a ^{230}Th , a ^{234}U és a ^{238}U izotópok arányának ismeretében számolható ki (Chiang et al. 2019). A ^{234}U izotóp kezdeti bedúsulását a ^{238}U -hoz képest kifejezhetjük a $\delta^{234}\text{U}$ értékkel, melynek pontos definíciója a 3.2.2. fejezetben szerepel.

A ^{238}U cseppkővekben a legtöbb esetben néhány tíz ppb–néhány ppm, a ^{232}Th három nagyságrenddel kisebb, néhány száz ppt–néhány ppb koncentrációtartományban fordul elő. A ^{238}U bomlási sorából származó leányelemek előfordulása értelemszerűen ennél is alacsonyabb. A módszer kimutatási határa attól függ, hogy ezen izotópokat, izotóparányokat milyen bizonytalansággal tudjuk mérni. Ezt megnehezíti az is, hogy a mérendő, ritkább izotópok ~ 5 nagyságrenddel kisebb gyakorisággal vannak jelen, mint az U és Th elemek fő izotópjai. A gyakorlatban alkalmazott minta-előkészítési és mérési folyamat során az ún. izotóphígítás módszerét (bővebben: 3.4. fejezet) alkalmazzák. Az uránsoros kormeghatározás esetében a feltárás elején pontosan ismert izotópösszetételű, ^{233}U , ^{236}U és ^{229}Th izotópokat tartalmazó oldatot, ún. spike-ot adnak a mintákhoz. Ezek a mesterséges izotópok a mintában eredetileg nincsenek jelen. A hozzáadott spike mennyiségének és összetételének pontos ismeretében, a mért izotóparányok felhasználásával az U és

Th keresett izotópjainak pontos mennyisége kiszámolható, hiszen izotóparányok mérése esetén sokkal kisebb bizonytalansággal dolgozhatunk, mint szimplán koncentrációméréssel. Emellett kiszámolható az egyes feltárások során a kinyerés mértéke (általában 60-90%) is.

A minta-előkészítés kulcslépései azonosak az irodalomban említett módszerek esetében, a különböző laboratóriumok minta-előkészítési protokolljaiban azonban apróbb különbségek lehetnek. A főbb lépések a cseppkőminták feldolgozása során a következők:

1. A minta maradéktalan feloldása (általában hígabb savoldatban, esetemben 1 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban), a spike hozzáadása
2. Roncsolás tömény salétromsavval, szükség szerint egyéb savakkal, majd az ioncserélő/extrakciós kromatográfiás gyantán történő elválasztásnak megfelelő oldatközegben történő felvétel
3. Az urán és tórium izotópok elválasztása a többi zavaró elemtől, majd egymástól is
4. A gyantából származó szerves maradékok utólagos roncsolása, és mérésre való előkészítés híg salétromsavas, illetve a salétromsav mellett minimális mennyiségű hidrogén-fluoridot tartalmazó oldatban.

Edwards és munkatársai korallmintáik kémiai elválasztását anioncserélő gyantán végezték el (Dowex 1-X8, analytical grade), melyre a feltárt és spike-olt mintát 7 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavoldatból vitték fel (Edwards et al. 1987). A tóriumfrakciót 6 mol/dm^3 koncentrációjú sósavoldattal, az uránfrakciót 1 mol/dm^3 koncentrációjú hidrogén-bromiddal eluálták. A spike mennyiségét úgy állították be, hogy a $^{235}\text{U}/^{236}\text{U} \sim 10$ legyen. A mérés technikai fejlesztéseknek köszönhetően sikerült jelentősen javítaniuk a ^{234}U mellett – melyet korábban már demonstráltak (Chen et al. 1986) – a ^{230}Th izotópok mérési bizonytalanságát is (6×10^8 darab ^{230}Th atom $\pm 30\%$ (2σ) bizonytalansággal, 2×10^{10} darab ^{230}Th atom $\pm 2\%$ bizonytalansággal mérhető), ezzel a módszer méréshatárának kitolásához járultak hozzá. Elektron sokszorozóval mérve a tóriumizotópokat, a $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ arány akár ezrelék alatti pontossággal mérhető.

Az ^{234}U és ^{230}Th izotóp alfa-bomló, így kezdetben alfa-spektrometriás méréseket végeztek a témában, ám a műszerek és technikák fejlődésének köszönhetően a későbbi tanulmányok már a tömegspektrometriás mérések eredményeit mutatják be. Mivel ezek a műszerek érzékenyebben detektálják ezeket a hosszú felezési idejű izotópokat, ezért lehetőség nyílt kisebb mintamennyiségek feldolgozására és ezek pontosabb mérésére. Ekkoriban korallok termikus ionizációs tömegspektrométerrel (TIMS), illetve induktív csatolású plazma ionforrású tömegspektrométerrel (ICP-MS) történő analizisére (Goldstein et al. 2001), cseppkövek korolására (Shen et al. 2002) is egyre gyakrabban alkalmazták a módszert. Az elválasztás az anioncserélő gyanta mellett TRU kromatográfiás gyantán is megvalósult (Hellstrom 2003, Luo et al. 1997), valamint a lézerablációs mintabevitel is egyre inkább a figyelem középpontjába került (Eggins et al. 2005, Potter et al. 2005). A TRU extrakciós kromatográfiás gyanta mellett a TEVA, UTEVA gyanták alkalmazása is egyre jelentősebbé vált (Varga et al. 2012, Varga és Surányi, 2007). Számos esetben alkalmaznak előkoncentrált leggyakrabban Fe(III)-hidroxiddal történő együttes lecsapással (Bruno et al. 1995, Arendt et al. 2015). Kutatómunkám során az Izotópklimatológiai Laboratóriumban telepített műszeren történt mérések előtt, 2017-ben módomban volt a Hai Cheng professzor által vezetett laboratóriumban (Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Kínai Népköztársaság) néhány cseppkőmintánk kormeghatározását elvégezni. A feldolgozási és mérési módszerük némiképp eltér a kutatás során később általam alkalmazottaktól. Az eltérések oka egyrészt az, hogy szerettem volna megmutatni, hogy az elektronsokszorozó használata helyett a szimultán detektálás a multikollektorral is megfelelően kis bizonytalansággal végezhető, valamint a tórium izotópok az urán detektorbeállítással is jól mérhetők. Ehhez így szükségessé vált minél nagyobb kinyerést elérni az elválasztás során. Emiatt az UTEVA® gyantát választottam, és ezzel a gyantával a cseppkőminták mellett a víz- és mészkőminták esetén is tudtam dolgozni. Az ő eljárásuk során a mintákat 7, szükség esetén 14 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban oldják fel. Kritikus pont a feltárás során a minták teljes feloldása, hiszen az esetlegesen fel nem oldódott, agyagos részletekhez a tórium kötődni tud, ezzel anyagvesztéset és rossz koradatot adva a mérés során.

Ha a minta salétromsavban nem oldódik fel teljesen, centrifugálják, a szilárd maradékot pedig hidrogén-fluorid és perklórsav adagolásával, fűtőlapon melegítve oldják fel. A hidrogén-fluorid esetleges feleslegét bórsavval elreagáltatják. A végén 7 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban oldják vissza a mintát, és a korábban félretett felülúszóval összeöntve vizsik tovább. A spike hozzáadását tömegméréssel követik. A hozzáadott spike mennyiségének pontos ismerete az urán- és tóriumkoncentráció pontos meghatározásánál lényeges, a mért kort nem befolyásolja. Néhány csepp perklórsav hozzáadása után, fűtőlapon kb. 200°C -on melegítve, lezárt PFA edényben refluxáltatják a mintákat 1-2 órán keresztül. Amennyiben ezután is úgy tűnik, hogy a szerves szennyezők roncsolása nem volt sikeres, további peklórsavat adagolnak a mintákhoz. A sikeres roncsolás után a mintákat szárazra párolják. 2 mol/dm^3 koncentrációjú sósavban történő visszaoldás után FeCl_3 -oldatot adnak a mintákhoz, majd ammónium-hidroxid adagolásával, a pH emelésével leválasztják a csapadékot, mellyel együtt a nyomelemek is leválnak, így az urán és a tórium is a csapadékba kerül az oldatból. A mintákat három alkalommal 7 percre centrifugálják (2500 RPM), közben ultratiszta vízzel (fajlagos ellenállás: $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, továbbiakban: UTV) mossák. A centrifugálás végeztével a csapadékot visszaoldják 14 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban, majd további perklórsav adagolásával roncsolják. Ezután 14 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsav hozzáadása következik, majd szárazra párolják a mintákat. Végezetül 7 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban veszik fel az ioncserélő gyantán történő elválasztás előtt. Az elválasztáshoz 5 cm hosszú műanyag oszlopokat használnak, melyekbe frittet helyezve, töltik fel azokat AG 1-X8 anioncserélő gyantával. UTV-ben felszuszpendálják a gyantát, majd $\sim 0,9 \text{ ml}$ -nyit oszlopba töltve készítik el a kromatográfiás oszlopot. A gyantaoszlopot UTV-zel mossák, majd 7 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavval kondicionálják. A kondicionálás során a gyantát az összegyűjtendő ionok megkötésére alkalmas kémiai formára hozzák. Esetünkben erre a salétromsav megfelelő, bővebben a jelen dolgozat 4.2.1. fejezete foglalkozik ezzel. A minta óvatos terhelése (gyantaoszlopra öntése) után a nem mérendő elemeket tartalmazó mátrix frakciót 7 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavval mossák le. A tórium frakciót 6 mol/dm^3 koncentrációjú sósavoldattal, az uránfrakciót UTV-zel gyűjtik össze. Mindkét gyűjtött frakciót néhány csepp

perklórsav hozzáadásával, fűtőlapon melegítve roncsolják. A szárazra párolást követően 14 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavval is szárazra párolják a mintákat, majd egy csepp 14 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavval részlegesen bepárolják. A folyamat utolsó lépéseként $1 \text{ m/m\%-os}$ salétromsavat adnak a részlegesen bepárolt mintához, és 1 ml térfogatú mintatartókba mossák. A minta össztérfogata kb. $0,3 \text{ ml}$.

Hazánkban korábban nem történt uránsoros kormeghatározás multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrású tömegspektrométerrel (MC-ICP-MS). Az előzőleg közölt eredmények vagy alfa-spektrometriás, néhány esetben ICP-MS mérések alapján születtek, vagy pedig külföldi laboratóriumokban kerültek mérésre a minták. A debreceni Atommagkutató Intézet Izotópklimatológiai Laboratóriumában 2019-ben installált új MC-ICP-MS berendezés lehetőséget adott a feltárási módszer adaptálására, tökéletesítésére, az izotóphígításos mérés során alkalmazott ún. hármasspike izotóparányának pontosítására, valamint egy új tömegspektrométeres mérési megközelítés kidolgozására is.

A Faraday-detektorok mellett elektronsokszorozót (secondary electron multiplier, SEM vagy ion counter, IC) tartalmazó tömegspektrométerek esetén az irodalomban méréstechnikailag két megközelítés jellemző. Egyik esetben a lehető legtöbb izotópot Faraday-detektorokba terelve mérik, de a ^{230}Th és a ^{229}Th méréséhez mindenképpen szükséges itt is az elektronsokszorozó használata. A tórium mérési protokollja tehát ún. „peak jump” módban történik, a mérés során egyszer a ^{229}Th , egyszer pedig a ^{230}Th izotópokat terelik az elektronsokszorozóra. A többi nyalábót a nekik megfelelően pozicionált Faraday-detektorok mérik. A másik mérési megközelítés során lehetőség szerint minden nyaláb elektronsokszorozón mérődik. Ez esetben a ^{238}U izotópot nem mérik annak relatíve nagy intenzitása miatt, a többi mérendőt pedig az elektronsokszorozóra terelik, egymás után állítva a mágnezt a mérni kívánt tömegszámra (továbbiakban: SEM protokoll; ún. „peak jump” módban; Cheng et al. 2000, Shen et al. 2002, Shen et al. 2012, Cheng et al. 2013). Ez alacsony uránkihozatal esetében hasznos megközelítés. Ekkor a ^{238}U értéket ki lehet számítani az állandónak vett $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arány alapján, melynek értéke $137,82$ (Stirling et al. 2007, Weyer et al. 2008, Hiess et al. 2012, Chiang 2019). A kínai laboratóriumban korolt mintáimat SEM protokollal mértem, mivel az a laboratórium ezt a módszert használja

rutinszerűen ezekre a mérésekre. A korszámítás alapvető kritériumai tehát összefoglalva a következők:

- a felezési idők (bomlási állandók) pontos ismerete elengedhetetlen;
- a ^{238}U bomlása során a vízben jól oldódó urán és leányeleme, a vízben rosszul oldódó tórium elkülönül egymástól;
- a képződött cseppkő a képződése pillanatában nem tartalmaz jelentős mennyiségű ^{230}Th -t, ez csak az ^{238}U idővel lejátszódó radioaktív bomlása eredményeképp képződhet, esetleg szennyező ásványokkal kerül a vízbe;
- a csepegő vízben az uránizotópok (^{234}U - ^{238}U) nincsenek szekuláris egyensúlyban, az alfa-részecske visszalökődése miatt a ^{234}U dúsul a vízben, ezt a $\delta^{234}\text{U}$ értéket is meg kell határozni;
- a mesterséges urán és mesterséges tórium izotópot tartalmazó spike pontos összetételének és az egyes mintákhoz adott mennyiségének ismerete alapvető;
- a tömegdiszkriminációt, mely a műszer sajátságaiból adódóan jelentkezik a mérés során, az urán izotópok aránymérése révén korrekcióba kell venni.

Az itt leírt megfontolások alapján végzett példaszámítást (25. és 26. ábra) az Eredmények c. fejezetben mutatom be. Ehhez a következő adatokat kell megadni az elkészített kiértékelőfájlban:

- minta tömege
- hozzáadott hármas spike mennyisége
- a mérendő mintaoldatok (urán- és tóriumfrakció) térfogata
- mérési adatok a minta urán- és tóriumfrakciója mellett a STALMIX (standard oldat a mérés elvégzéséhez, összetételét lásd később az. 5.2.2. fejezet 23. táblázatában) oldatokra vonatkozóan is.

A korszámítás az alábbi egyenletet veszi alapul (Edwards et al. 2003):

$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right] = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + \left(\frac{\delta^{234}\text{U}_m}{1000} \right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (5);$$

ahol a szögletes zárójelben megadott $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ hányados aktivitásarány, λ_{230} a ^{230}Th , λ_{234} pedig a ^{234}U bomlási állandója, t a kor, a $\delta^{234}\text{U}_m$ pedig a mért $\delta^{234}\text{U}$. Ez utóbbi a (6) egyenlet szerint:

$$\delta^{234}\text{U}_m = \left(\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right] - 1 \right) \times 1000 \quad (6);$$

ahol a szögletes zárójelben megadott $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ hányados aktivitásarány. A képletekben szereplő aktivitásarányokat a mért abszolút izotóparányból számolva, az irodalmi bomlási állandók (a képletekben λ_{230} , λ_{234} jelöléssel) segítségével adtam meg. A fenti egyenletet kielégítő kor lesz az adott minta U/Th kora.

3.3.2. Vízminták urán izotópvizsgálatai

A ^{234}U és a ^{238}U izotópokkal kapcsolatban vizek uránizotóp-összetételét vizsgálva már a XX. század közepén kiderült, hogy – noha egy bomlási sorban vannak – nincsenek egymással szekuláris egyensúlyban. Tehát aktivitásarányuk 1-től különböző. Később ezt szárazföldi minták esetében is demonstrálták (Cherdyntsev, 1971). A szekuláris egyensúly megbomlása arra vezethető vissza, hogy az alfa-bomlás energiája miatt a kristályszerkezet sérül, így a bomlás energiájának köszönhetően a leányelem ^{234}Th ($t_{1/2} = 24,10(3)$ nap) kilöködik a helyéről (recoil). Rácsközi, a bomlás energiája miatti sérült helyen marad, vagy egészen a felületig kilöködve ott megkötődik, majd rövid felezési idejének köszönhetően hamar tovább bomlik, ^{234m}Pa -on ($t_{1/2} = 1,159 \pm 0,011$ perc, forrás: <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>) keresztül ^{234}U -ná ($t_{1/2} = 245\,620 \pm 260$ év, Cheng et al. 2013). Ez oxidáló közegben (VI-os oxidációs állapotban) jól oldódik, és így nagyobb eséllyel mosódik ki a kőzetből, mint az anyaelem a kristálystruktúrából (Kigoshi, 1971; Osmond and Ivanovich, 1992, Plater et al. 1992, Camacho et al. 2010, Priestley et al. 2018, Tissot et al. 2018). A kimosódás lehetősége az anyakőzet mállási folyamatainak is függvénye (Cizdcziel et al. 2005, Camacho et al. 2010). Az urán vízzeloldhatóságán javít még az esetleges lúgos környezet is, hiszen pl. a magas karbonátjelenlét kedvez a karbonátkomplexek kialakulásának,

ez szintén a jó oldhatóságot, mobilitást segíti (Clark et al. 1995, Priestley et al. 2018). A foszfátkomplexek képződése is lehetséges, bár magas karbonátjelenlét mellett ez nem kedvezményezett (Devaraj et al. 2021). Emellett az uranilionok (UO_2^{2+}) szerves vegyületekhez, pl. huminsavakhoz, vagy agyagos, törmelékes részekhez, esetleg vas-oxi-hidroxidokhoz adszorbeálódva is migrálhatnak (Plater et al. 1992, Noli et al. 2016). Így a vízben az U könnyebb izotópja dúsul fel, akár több tízszeresére az aktivitásarányt tekintve. Ezt a jelenséget a vízminták uránizotóp-összetételének meghatározása mellett a cseppkövek uránsoros kormeghatározásánál is figyelembe kell venni, így a cseppkő korszámítása során is meg kell határozni a minta $\delta^{234}\text{U}$ értékét. Cseppkövek esetén ritkább esetben 1-nél alacsonyabb $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarány is lehet találkozni (Drysdale et al. 2004).

A természetes vizekben különböző mértékű $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarányokkal találkozhatunk: folyóvizek pl. jellemzően 1,0-2,14 közötti, felszín alatti vizek 0,5-9,0 közötti értékeket adhatnak (Plater et al. 1992, Skwarzec et al. 2002), de olvashatunk az irodalomban ~30-as, ~50-es értékekről is (Yamamoto et al. 2003, Priestley et al. 2018). Az óceán nagyrészt jól keveredőnek, homogénnek tekinthető ilyen szempontból, benne az $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarány 1,1468, ez tehát ~147 ezrelékes bedúsulást jelent a világóceánban a szekuláris egyensúlyhoz képest (Ku et al. 1977, Andersen et al. 2010). Az eltérést δ -értékben is kifejezhetjük:

$$\delta^{234}\text{U} = \left(\frac{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_S}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{Eq}} - 1 \right) \times 1000 \quad (7);$$

ahol $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_S$ a ^{234}U és a ^{238}U izotópok aránya a mintában, a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{Eq}$ pedig az egyensúlyi atomarányuk, melynek értékét a bomlási állandóik hányadosa adja, ez $5,4790 \times 10^{-5} \pm 7,93 \times 10^{-8}$. Az urán tartózkodási ideje az óceánban több nagyságrenddel hosszabb (kb. 400 000 év, Dunk et al. 2002), mint az óceán globális keveredéséhez szükséges 1-2 ezer év (Ku et al. 1977), így az óceánra nézve meg lehet adni egy globális átlagkoncentrációt, és ezzel együtt $\delta^{234}\text{U}$ (és $\delta^{238}\text{U}$) értékeket is. Ez az átlagos uránkoncentráció a világóceánban $\sim 3,30 \pm 0,06$ ppb (Chen et al 1986, Andersen et al. 2010). Ez a ^{234}U -dúsulási jelenség nem csak az óceánvízben, de folyóvizekben és felszín alatti vizekben is megfigyelhető, a szárazföldi területek mállási folyamatainak

köszönhetően. A tengervíz (és egyéb vizek) vízminőségének monitorozása pl. rétegtani, földhasználati szempontokból is érdekes, de információkat kaphatunk az izotópos vizsgálatok által a csapadékos időszakokról, a növényzettel való borítottságról, illetve az antropogén folyamatok hatásairól is (Borylo 2012, Milena-Perez et al. 2021, White et al. 2021, Smedley és Kinniburgh 2023, Zebracki et al. 2023). A vizek uránizotóp-összetételének pontos ismerete számos kutatási területen jelent fontos információt, így pl. víztestek elkülönítésére, áramlási pálya követésére lehet alkalmas, emellett a tengeri karbonátos képződmények U-Th kormeghatározásánál is lényeges adat (Andersen et al. 2010, Edwards et al. 2003, Stirling és Andersen 2009).

A ^{234}U és a ^{238}U izotópok arányainak pontos értelmezése precíz mérések esetén is nehézkes, hiszen gyakoriságukban több nagyságrendnyi különbség van. Bár az uránizotóparány és a koncentráció homogénnek mondott az óceánban az urán nagy tartózkodási ideje miatt, lokális eltérések megfigyelhetők pl. folyótorkolatok, sekélyebb partszakaszok közelében. A biogén karbonátok, illetve az oxigénben dúsabb vagy szegényebb (anoxikus) üledékek – mint nyelők – hozzájárulása mellett a folyók által – mint forrás – szállított urántartalom nagy részben hozzájárul a globális óceáni uránmennyiséghez, és módosíthatja a homogénnek várt izotópösszetételt (Chen et al. 1986, Dunk et al. 2002, Tissot és Dauphas, 2015, Chutcharavan et al. 2018, Tissot et al. 2018). A mérés technikák fejlődésével (alfa-spektrometria mellett a TIMS és MC-ICP-MS technikák megszületése és elterjedése) a mérési pontosság a korábbi 10 ezrelékes szintről ezrelékes szintűre csökkent (Andersen et al. 2010, Ku 1977, Chen et al. 1986, Delanghe et al. 2002, Richter és Goldberg 2003). Andersen és munkatársai az észak-csendes-óceáni régióból gyűjtöttek vízmintákat, melyekből az uránt helyszíni szűrés és savanyítás után Fe(III) ionokkal együttesen lecsapva, extrakciós kromatográfia segítségével választották el. A begyűjtött mintáik össz-urántartalma 50 és 500 ng között mozgott (Andersen et al. 2010). Azt találták, hogy a $\delta^{234}\text{U}$ érték $146,8 \pm 0,1$ ‰, mely jó egyezésben volt a modern korallak $\delta^{234}\text{U}$ értékével, melyet több tanulmány is vizsgált (Delanghe et al. 2002, Cheng et al. 2000, Robinson et al. 2004, Andersen et al. 2008). Az Andersen és munkatársai által mért érték bizonytalansága főleg a mérési módszertől függött. Amennyiben csak Faraday

detektorokat használtak, $\pm 0,1$ ezrelékes pontosságot tudtak megadni, ezzel szemben elektronsokszorozóra terelve a ^{234}U nyalábot, $\pm 0,4$ ezreléknek adódott a bizonytalanság. Ez adódhat az elektronsokszorozó nemlinearitási paramétereiből. Gyűjtöttek még mintákat a Jeges-tengerből is, melyek esetében azonban szignifikánsan eltérő $\delta^{234}\text{U}$ eredményt kaptak, ez $147,3 \pm 0,1$ ‰-nek adódott. Ennek magyarázatát a medence jellege miatti nem tökéletes keveredés mellett a betorkolló folyók által szállított uránmennyiség hozzájárulásában látták. Ezt másutt is megmutatták már a Balti-tenger déli részének és a Visztula uránizotóp-hozzájárulásának vizsgálatával (Skwarzec et al. 2002). Ezen vizsgálatok során üledék és vízmintákat tártak fel, majd mangán-dioxidos együttes lecsapás után, anioncserélő gyantán választották el az uránt, és a méréseket alfa-spektrométeren végezték el. Amellett, hogy a folyóvíz uránizotóp-összetételének hatása megjelenik a tengervízminták értékeiben, Skwarzec és munkatársai szezonalitást is tapasztaltak az aktivitásarányokban a Visztula $\delta^{234}\text{U}$ értékeit elemezve: télen alacsonyabb, nyáron pedig magasabb aktivitásarányt kaptak. Üledékekben is hasonló trendet mutattak ki Plater és munkatársai (Plater et al. 1992): a nyár folyamán a kevesebb vízmennyiség miatt az üledékekben magasabb $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarányokat mértek, mint télen. Camacho és munkatársai szintén folyóvíz minták uránizotóp-összetételét vizsgálták (Camacho et al. 2010). Az előkoncentráció $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -dal együttes lecsapással történt, az elválasztás anioncserélő gyantán valósult meg, a méréseket alfa-spektrométerrel végezték. Az uránkoncentráció és a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aktivitásarány közt fordított kapcsolatot találtak. Az urán aktivitáskoncentrációja a kloridion-koncentrációtól nem függött, ellenben az aktivitáskoncentráció és az ionerősség, a karbonátkoncentráció, valamint az áramlási sebesség közt korreláció adódott.

3.3.3. Mészkövek $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ izotóparánya mint az óceán anoxikus folyamatainak indikátora

Méréstechnikailag sokkal nehezebben kivitelezhetőek azok a mérések, ahol az izotóparány-változás δ -értékben igen kicsi. A mérési módszerek fejlődése az elmúlt években hozzájárult ahhoz, hogy egyre kisebb izotópösszetétel-változások mérhetővé váljanak. A földtörténet során bekövetkező légköri és óceáni változások ugyanis sok

esetben ilyen igen kis mértékű eltérések nyomán őrződnek meg. Így van ez a mészkövekben korábban állandónak vett $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ aránnyal is. Az urán – és mellette egyéb elemek, például a molibdén (Tissot et al. 2018) – redoxérzékeny elem, a környezet oxidációs-redukciós változásai követhetők az urán koncentrációjának követésével. Emellett az izotóp-összetételben is változásokat mutat, más elemekhez hasonlóan (például S, C, Cr; Holland 2006, Teng et al., 2007). Ahogy korábban szó esett róla, az urán három izotópja fordul elő természetesen, felezési idejüket az 1. táblázat foglalja össze. Oxidációs állapotairól szintén esett már szó, VI-os oxidációs állapotban jól, míg IV-es oxidációs állapotban rosszul oldódik vízben (Langmuir 1978), koncentrációja és az óceánvíz sótartalma között lineáris összefüggés van. A jó vízoldékonyságú, VI-os oxidációs állapotban lévő urán uranilionként, a tengervízben fellelhető egyéb ionokkal alkotott komplexeiben fordul elő a legjellemzőbben. Ezekben a komplexekben általában kalciumionokkal, karbonátsóporttal alkot vegyületet (Djogic & Branica 1991, Lau et al. 2016, Jost et al. 2017). A $\delta^{238}\text{U}$ érték a következőképpen adható meg:

$$\delta^{238}\text{U} = \left(\frac{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_S}{^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{CRM112A}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (8)$$

ahol a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_S$ a mintában mért izotóparány, a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_{\text{CRM 112-A}}$ pedig a nemzetközi referenciaanyag, a CRM 112-A ^{238}U és ^{235}U izotópjainak aránya. Itt érdemes megjegyezni, hogy a $\delta^{238}\text{U}$ mérések referenciaanyaga egy önkényesen választott nemzetközi referenciaanyag, míg az előzőekben bemutatott $\delta^{234}\text{U}$ mérések esetében a számítás a ^{234}U és ^{238}U izotópok egyensúlyi arányát veszi alapul. A tengervíz izotóp-összetételét tekintve $\delta^{238}\text{U}$ értéket Tissot és munkatársai adtak meg (Tissot és Dauphas 2015, Andersen et al. 2017), mely $-0,392 \pm 0,005$ ezreléknek adódott.

A ^{238}U és ^{235}U izotópok arányának változása alkalmazható globális indikátorként azon időszakok vizsgálatára a földtörténet során, melyek alatt nagy kiterjedésű területeken volt jellemző az oldott oxigénmennyiség csökkenése (anoxia) (Weyer et al. 2008, Tissot és Dauphas 2015). Az óceánvíz redox körülményei szabják meg azt, hogy az urán milyen oxidációs állapotban, milyen komplexében és ezáltal milyen koncentrációban lehet jelen az óceánban. Az óceán oxigéndúsága

csökkenésével az urán redukált formában való előfordulása a jellemzőbb, azonban ez a forma a rosszabb oldhatósága miatt kiválik az üledékbe (Weyer et al. 2008, Andersen et al. 2014).

Ellentétben a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aránnyal, ahol az alfa-részecske visszalökődésére és így a rács sérülésére vezethető vissza a könnyebb izotóp dúsulása a vizekben, a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arány megváltozásának más oka van. Bizonyos típusú üledékek pl. palák képződése során frakcionáció figyelhető meg az uránizotópok esetében, mely nem tömegfüggő izotópfractionáció, hanem a magtérfogathatással magyarázható (nuclear volume effect, Fujii et al. 1989). A tengervíz oxigéndúsága csökkenésével tehát az üledékbe inkább a redukált formában lévő ^{238}U izotópban válik ki, a vízben pedig így az oxidált formában lévő urán lesz jelen, jellemzően inkább a ^{235}U izotópként. Tehát kiterjedt területű anoxia esetén az üledékben mérhető $\delta^{238}\text{U}$ értékek pozitívabbá válnak (Bigeleisen 1996, Andersen et al. 2014, Zhang et al. 2020). A várt izotóppösszetétel-változás maximum néhány ezrelék körüli. Az ebből a célból vizsgált agyagpalák $\delta^{238}\text{U}$ értékei 0,0 és +0,8 ‰ közt adódtak (Montoya-Pino et al. 2010, Asael et al. 2013, Kendall et al. 2013). Ám számos tényezőt figyelembe kell venni az eredmények értelmezéséhez. Az agyagpalába beépült egyéb anyagok urántartalma és izotóppösszetétele is okozhat nem várt eltéréseket, illetve jelentős hozzájárulást adhat a delta-értékek hibájához, így inkább tájékozódó jelleggel értékelhetőek az így kapott adatok (Asael et al. 2013, Noordman et al. 2015, Lu et al. 2017, Yang et al. 2017). Az agyagpalákkal szemben a képződő kalcium-karbonát viszont az óceánban lévő urán izotóppösszetételt jól megőrzi, így érdemes középpontba helyezni a mészköveket a paleoredox körülmények vizsgálata során. Az irodalomban többek közt a földtörténeti időszakok határán lezajló kihalásos események kutatása során került elő potenciális proxyként a $\delta^{238}\text{U}$ analízis. Proxynek nevezzük a klímakutatásban azokat a közvetítő paramétereket, melyek az éghajlati viszonyok rekonstruálásában segítségünkre lehetnek. Ezek olyan jellemzők, melyekre egy adott éghajlati esemény, változás jól kivehető hatással van, ugyanakkor értelmezésükhöz kiegészítő vizsgálatokra is szükség lehet. Mivel az klímakutatásban módszeresen feljegyzett adatok csak a 19. század végétől állnak rendelkezésre, a korábbi, hosszabb földtörténeti korszakok jellemzőire ilyen közvetett paraméterek vizsgálata segítségével következtethetünk.

Például ilyen proxynak számítanak a jégmagok stabilizotóp-mérései, a tavi üledékekben lévő pollenek vagy az óceáni üledék ősmaradványai.) Így például a triász (Jost et al. 2017) vagy a perm végi kihalásos események (Brennecke et al. 2011, Lau et al. 2016, Elrick et al. 2017, Zhang et al. 2018) okának feltárásában segítséget nyújtott a $\delta^{238}\text{U}$ értékek meghatározása is, de más földtörténeti események kapcsán is zajlottak ilyen vizsgálatok (Bartlett et al. 2018, Dahl 2017, Wei et al. 2018, Zhang et al. 2018). Enyhe pozitív irányú eltolódást okoz például a vízben oldott magnézium- és kalciumionok mértéke a kiválás folyamán, de szerepe van a pH-nak és a széndioxid parciális nyomásának is (Chen et al. 2017).

Minta-előkészítési szempontból nézve az elmúlt évtizedben megjelent publikációk vonatkozó részeit, számos különböző megoldást látunk a karbonátminták feloldására és a beépült urántartalom elválasztására. Alapvetően a karbonát feloldásához nem szükséges tömény savak használata. A legtöbb esetben első lépésként sósavat vagy salétromsavat alkalmaznak nem túl magas koncentrációban ($0,25 \text{ mol/dm}^3$ és 3 mol/dm^3 között; Brennecke et al. 2011, Dahl et al. 2014, Lau et al. 2016, Jost et al. 2017, Wei et al. 2018, Zhang et al. 2018), de ecetsavval, illetve enyhén savas pH-ra puffertelt ecetsavas oldatokkal is végeztek már ilyen feltárásokat (Dahl et al. 2014, Elrick et al. 2017, Bartlett et al. 2018, Clarkson et al. 2018, Tissot et al. 2018). Ennél a lépésnél az alacsony savkoncentráció azért lényeges, mert így egyéb ásvány nem oldódik fel, csak a karbonátos részletek. Előfordult többlépcsős feltárás alkalmazása is, a mintamennyiséget különböző pufferekben és savakban, különböző mértékig oldva dolgozták fel, részletekben (Tissot 2018). A feltárás után a különböző fázisok uránizotóp-összetétele vizsgálható. A karbonátból való uránkioldást követő lépés a kettős spike (IRMM-3636a, Joint Research Centre, Geel, Belgium; ^{233}U és ^{236}U izotópokat tartalmaz, $^{233}\text{U}/^{236}\text{U} = 1,01906 \pm 0,00016$) hozzáadása a mintákhoz. Ennek mennyiségét előzetes ^{238}U koncentrációmérés alapján lehet kiszámolni. Tissot és munkatársai 3%-os $U_{\text{spike}}/U_{\text{minta}}$ arányt állítottak be (Tissot et al. 2018), majd 3 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban vették fel a mintáikat az elválasztás előtt. Más vizsgálatok során alkalmaztak eltérő spike mennyiséget is, Jost és munkatársai a $^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ izotóparányt 10-re állították be a mintákban (Jost et al. 2017). A kettős spike szerepe a mérés közbeni tömegdiszkrimináció korrekciójának folyamatos elvégzése.

Néhány esetben kétszeri elválasztást alkalmaztak, a mátrixhatás csökkentése érdekében.

Méréstechnikai megfontolások tekintetében az irodalom említ tisztán Faraday-detektoros, illetve kombinált detektorkiosztást is (Tissot és Dauphas 2015). A Faraday detektorokhoz leggyakrabban 10^{11} Ohm ellenállású erősítőket kapcsoltak. A minták mérése során a koncentrációt célszerű minél magasabban tartani, hogy minél kisebb bizonytalansággal lehessen megadni a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányt. Tissot és munkatársai (Tissot et al. 2019) a méréseket úgy állították be, hogy legalább 10 V intenzitás mérődjön a ^{238}U nyalábot detektáló Faraday-detektoron. A ^{232}Th izotópot is mérték. Ennek oka az, hogy ha szennyezőként nagyobb mennyiségű ^{232}Th marad az oldatban, akkor a $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ hidrid a ^{233}U mérését, és így a tömegdiszkrimináció korrekcióját zavarja. A hidridképződést Tissot és munkatársai igen kismértékűnek találták. A minták mérése során folyamatos standard-minta-standard bracketingeléssel (Standard-Sample Bracketing, SSB) dolgoztak. Ennek a módszernek a lényege, hogy a mérési sorozatban minden mintát standardok mérése fog közre. A δ -értékek számításakor a minta mért izotóparányát így a minta előtt és után mért standardok izotóparányainak (szükség szerint súlyozott) átlagával osztjuk el. Így a standard mérések eredményeinek követésével az esetlegesen változó környezeti változások minta mérésére gyakorolt hatása követhető, szükség esetén korrekcióba vehető.

3.4. AZ IZOTÓPHÍGÍTÁS ALAPJAI

Az izotópos nyomjelzés módszertanának kidolgozását a magyar származású Hevesy Györgyhez köthetjük, aki munkásságáért Nobel-díjat kapott. Az izotóphígítási technikát számos ipari és tudományos területen alkalmazzák mint abszolút módszert, mennyiségi meghatározásra.

Az izotóphígítással végzett mennyiségi meghatározás során az ismeretlen izotóp-összetételű mintához pontosan ismert mennyiségben egy ún. spike-ot, izotópkeveréket adnak. A spike-nak tökéletesen el kell keverednie a mintával. A spike izotóp-összetétele nagyon pontosan ismert, és teljesen eltér a minta izotóp-összetételétől. Az így kapott elegy izotópjainak mért intenzitása helyett a mért izotóparány válik mérvadóvá. Mivel az aránymérés mindig pontosabban

kivitelezhető, mint az egyes ionáramok intenzitásának mérése, így az izotóphígítás módszere rendkívül pontos mennyiségi analitikai meghatározást tesz lehetővé.

Az urán-tórium korolás során egyszerűbb esettel állunk szemben, mint egy általános izotóphígítás során, mivel olyan spike-ot tudunk használni, amelyben csakis mesterséges izotópok fordulnak elő. Ha ismerjük, mennyi spike-izotópot adtunk a mintához, akkor függetlenül attól, hogy a minta hányad része jut el a tömegspektrométeres mérésig, mert például a kémiai elválasztás hatásfoka nem 100%, nem ismert, és változik, a mért izotóparányok ismeretében kiszámolható az ismeretlen izotóp mennyisége. Számunkra a legfontosabb érték a minta $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ aránya, ami a spike ismert izotóp-összetételéből ($m_{233\text{U}}/m_{229\text{Th}}$) és a mért izotóparányokból ($^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$) kiszámolható (l. a (9) egyenletet, ahol m anyagmennyiséget vagy tömeget jelöl).

$$\frac{m_{238\text{U}}}{m_{230\text{Th}}} = \frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{233}\text{U}}\right)_{\text{mért}} \cdot m_{233\text{U}}}{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}}\right)_{\text{mért}} \cdot m_{229\text{Th}}} = \frac{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{233}\text{U}}\right)_{\text{mért}}}{\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{229}\text{Th}}\right)_{\text{mért}}} \cdot \frac{m_{233\text{U}}}{m_{229\text{Th}}} \quad (9)$$

4. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS ELJÁRÁSOK

4.1. OXIGÉN IZOTÓPANALÍZIS

4.1.1. Emlősmaradványok feldolgozási lépései oxigén izotópanalízis céljára

Az előtisztításhoz használt vegyszerek és a hidrogén-fluoriddal történő foszfátkioldás időtartamának vizsgálata olyan fogmintákon történt, melyek $\delta^{18}\text{O}$ értékét korábban a Lausanne-i Egyetemen határozták meg, egy Thermo Scientific által gyártott DeltaPlus XL stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométeren, melyhez magashőmérsékletű elemanalizátor (TC/EA) volt kapcsolva. Az értékeket +11 és +20 ‰ között várhattam. A mérési eredményeket két laboratóriumi standard segítségével adták meg, e két standard az LK-2L ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +12,1 \pm 0,3 \text{ ‰}$) és az LK-3L ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = +17,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$) volt.

A minta-előkészítés maga mechanikai tisztításból (melynek során a talajmaradékokat és a szemmel látható egyéb szennyeződésekelt lehet eltávolítani), vegyszeres előtisztításból, valamint hidrogén-fluoridos kezelésből áll. A mechanikai tisztítás után maga a mintagyűjtés egy Dremel (R) 3000 gyémánthegyű kézi fúróval történt. A preparálásokhoz kiindulásként 5 mg mintát mértem be. A vegyszeres előkezelés után a kivont foszfát – a korábban alkalmazott BiPO_4 jó alternatívájaként (Longinelli 1984; Kohn és Cerling 2002; Luz és Kolodny 1985; Lécuyer 2004; Tudge 1960)] – ezüst-foszfátként kicsapható és szilárd só formájában bemérhető izotópanalízisre. Kutatásom során a vegyszeres előtisztításhoz 1. desztillált vizet, 2. acetátpuffert (Molar, Acros, 1 mol/dm^3 kalcium-acetát -- ecetsav, $\text{pH} = 5$), 3. hidrogén-peroxidot (VWR, analitikai reagens tisztaságú, 10 m/m%), és 4. nátrium-hipoklorit oldatot (VWR, analitikai reagens tisztaságú, 12 V/V%) használtam. A foszfáttartalom kivonásához 2 mol/dm^3 koncentrációjú hidrogén-fluorid oldatot készítettem (VWR, analitikai reagens tisztaság). A kivonás időtartamát tekintve 6 és 24 órás intervallumokat vizsgáltam. A mintákat Eppendorf csövekbe bemérve dolgoztam fel, a mosási lépésekhez egyszerhasználatos fecskendőket és tűket használtam. Ahol külön nem említem, ott a preparálás megfelelő lépését szobahőmérsékleten ($T = 25 \text{ °C}$) végeztem.

Az előzetes tisztítás négy csoportban történt: az első sorozat mintát desztillált vízben áztattam 6 órán keresztül. A második sorozat esetében egy vizes öblítést követően acetátpufferes áztatást alkalmaztam 6 órán át. A harmadik csoport esetében az acetátpufferes áztatást egy hidrogén-peroxidos áztatás, a negyedik csoport esetében pedig egy nátrium-hipokloritos áztatás előzte meg (24 órán át). A mintákat minden esetben pH semlegesre mosva szárítottam tömegállandóságig (60 °C-on, szárítószekrényben) a hidrogén-fluoridos kezelés előtt. Minden minta esetében három-három almintán végeztem el az előkészítést.

A szárítás és tömegmérés utáni maradékhoz 800 µl 2 mol/dm³ koncentrációjú hidrogén-fluoridot adtam. A kiválasztott reakcióidő után, melyet a minták szobahőmérsékleten töltöttek, lecentrifugáltam őket (13000 RPM, 3 perc), a felülúszót tiszta, előzetesen lemért tömegű Eppendorf-csövekbe vittem át. A pH-jukat semlegesre állítottam ammóniaoldat adagolásával, az eredményt pH papír segítségével ellenőriztem. Ezután adtam hozzájuk 500 µl 2 mol/dm³ koncentrációjú ezüst-nitrát oldatot, így leválasztottam az ezüst-foszfát csapadékot. 30 perc várakozás után centrifugáltam a mintákat, a csapadékot három alkalommal mostam desztillált vízzel. Ezután a mintákat szárítószekrényben 60 °C-on tömegállandóságig szárítottam. A tömegük visszamérése után ezüstkapszulába 0,3 mg mintát bemérve került sor a tömegspektrometriás mérésre, háromszori ismétléssel. A minta-előkészítés lépéseit a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat: A minta-előkészítés lépéseinek összefoglalása

Lépés	Folyamat				Cél
1.	Mechanikai tisztítás				Talaj eredetű szennyeződések eltávolítása
2.	Desztillált víz	Acetát-puffer	Hidrogén-peroxid + Acetát-puffer	Nátrium-hipoklorit + Acetát-puffer	Másodlagos karbonátok és szerves anyagok eltávolítása
3.	6 órás HF kezelés vagy 24 órás HF kezelés				PO ₄ ³⁻ kivonása

4.1.2. Stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométer mérési körülményei

A mintákat az Atommagkutató Intézet Izotópklimatológiai Laboratóriumában mértük. A mérő tömegspektrométer egy Thermo Finnigan gyártmányú Delta^{PLUS} XP típusú stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométer (2. ábra), melyhez magashőmérsékletű elemanalizátor (TC/EA) és zero-blank automata mintaváltó volt csatlakoztatva.



2. ábra: Delta^{PLUS} XP tömegspektrométer (Thermo Finnigan).

A szilárd, ezüstkapszulába (3. ábra) bemért Ag_3PO_4 mintából a magashőmérsékletű elemanalizátorban $1450\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten szén-monoxid keletkezik, mely gázkromatográfiás oszlopon kerül elválasztásra az egyéb jelen lévő gázoktól, amelyek zavarhatják a detektálást (pl. nitrogén).



3. ábra: A beméréshez használt ezüstkapszulák.

A mérés során két referenciaanyagot használtam a kapott értékek kalibrációjához. Az egyik az Elemental Microanalysis által forgalmazott B2207 standardanyag ($\delta^{18}\text{O} = +21,7 \pm 0,3\text{ }‰$ vs. VSMOW, Pederzani et al. 2020), a másik pedig egy általam előállított saját ezüst-foszfát belső standard volt, melynek

izotópösszetételét a Lausanne-i Egyetemen határozták meg, és $\delta^{18}\text{O}$ értéke $+12,26 \pm 0,30$ ‰-nek adódott. Minden minta esetében három párhuzamos részletet készítettem elő, és minden preparált alminta három alkalommal került mérésre. A $\delta^{18}\text{O}$ mérések bizonytalansága 0,3 ‰ (1σ).

4.2. URÁN (ÉS TÓRIUM) IZOTÓPANALÍZIS KÜLÖNBÖZŐ TÍPUSÚ MINTÁKON

A csontok kollagéntartalma az eddigi tanulmányok eredményei szerint megőrzi a beépült uránt (Bischoff és Rosenbauer 1981, Hercmann 2014). A kollagén kivonását a laboratóriumunkban jól bevált módszer szerint végeztem el, mely néhány ponton eltér az irodalmi részben ismertettektől, de a fő lépései hasonlóak. Az alkalmazott vegyszerek analitikai reagens tisztaságúak voltak. A minták előkészítése során lehetőség szerint 5-10 g mintából kell kiindulni, ezt UTV-zel ultrahangfürdőben 10 perces időintervallumokban addig mostam, amíg a mosófolyadék tiszta nem lett. Ezután 60°C -on, szárítószekrényben megszáritottam a mintákat. Csontmintákból 700 mg, fogmintákból 1200-1500 mg a szükséges mennyiség a további lépésekhez. A bemért mintákhoz négy alkalommal 10-10 ml $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavoldatot adtam, 2 óránként cserélve ezt rajtuk. Így összesen 8 órát vett igénybe a sósavas kezelés. A savrészletek között UTV-zel mostam át a mintákat. Éjszakára ebben a híg sósavoldatban maradtak, majd másnap semleges pH eléréséig mostam őket UTV-zel. Ezután két alkalommal 10-10 ml $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot adtam hozzájuk, szobahőmérsékleten. A két nátrium-hidroxid részlet 30-30 perces reakcióideje után a minták kémhatását UTV-zel való mostam a semleges kémhatás beállítása érdekében. A következő lépésben ismét $0,5 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavoldatot mérte a mintákra 2 óra időtartamra. Ezután a pH-t közepesen savasra állítottam ($\text{pH} = 3$), melyet indikátorpapírral ellenőriztem, majd 75°C -os fűtőblokkban inkubáltam a mintákat 24 órán keresztül. A lehűlésük után küvettába szűrtem őket, 2-4 órát a szárazjégben töltöttek, majd 48 órán liofilizálási folyamat után az elkészült kollagén izzítótégelyekbe helyeztem, és 600°C -on izzítottam 10 órán keresztül. A lehűlésük után a mintákat a cseppköfektárnál szokásos módon kezeltem tovább, melynek részleteit a későbbi 4.2.5. fejezetben írok le. A mérni kívánt U és Th igen kis koncentrációja miatt szükséges az urán és a tórium

elválasztása a mátrixtól, többi főkomponenstől. Erre a célra az UTEVA extrakciós kromatográfiás gyanta kiválóan alkalmas.

4.2.1. Oszlopkromatográfiás módszer vizsgálata U (és Th) elválasztására

Az urán (és tórium) elválasztására az ún. extrakciós kromatográfia módszerét használtam. Az uránelválasztásra számos módszert alkalmaztak korábban. Egyik pl. a folyadék-folyadék extrakció. Azonban ez a módszer körülményes, így rutin analitikában nem szívesen alkalmazott. Másik metódus még az ioncserélő gyanták alkalmazása (Huff 1965, Edwards et al. 1987), de a módszer nem specifikus uránra. A fordított fázisú, vagy ún. extrakciós kromatográfia erre a problémára megoldást jelent: egy alkalmasan megválasztott szerves extrahálószerrel, melyet inert hordozóra impregnálnak, véghez vihető úgy az elválasztás folyamat, hogy ne legyen jelentős mintavesztés, és a mérni kívánt elemek egymástól és a többi elemtől is szeparálhatók legyenek. Az inert hordozón lévő állófázis (ez a szerves komponens) és egy általában sósav vagy salétromsav közegű mozgófázis között a gyantára terhelt komponensek valamilyen megoszlási állandó szerint kötődnek, majd pedig a közeg megváltoztatásával szelektíven eluálhatók. Uránelválasztáshoz főleg foszfor- és kéntartalmú szerves vegyületeket vizsgáltak (Fritz és Kennedy 1970, Alammari et al, 1991) Esetemben az UTEVA gyanta megfelelő erre a célra. A gyanta extraháló komponense a dipentil-pentilfoszfonát (szerkezete a 4. ábrán látható), mely képes a IV vagy VI vegyértékű aktinoidák – így az urán mellett pl. a plutónium – nitrátokomplexeinek megkötésére (Horwitz et al. 1992). A minta terhelése salétromsavas közegből történik (8 mol/dm³ koncentráció), a gyanta klorid formára hozása után pedig a tórium és az urán különböző koncentrációjú sósavoldatokkal eluálhatók, külön-külön.

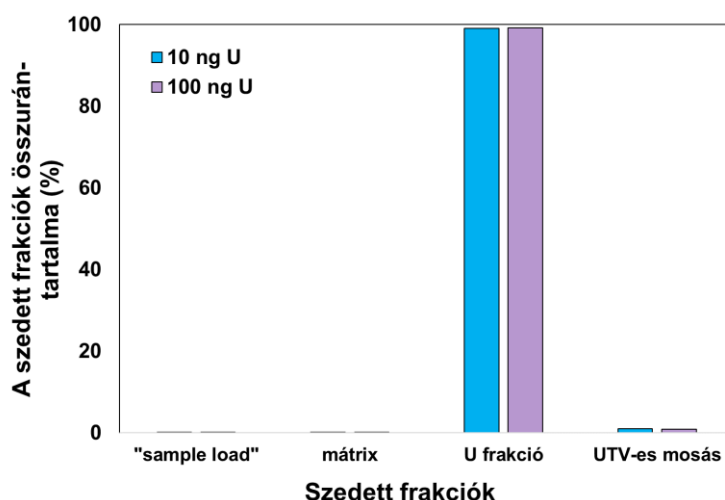


4. ábra: Dipentil-pentilfoszfonát szerkezete

A kötődés mértéke függ a nitrátjelenlét fokától az oldatban: minél nagyobb a salétromsav-koncentráció, annál nagyobb az urán nitrátokomplexei képződésének valószínűsége és megkötődésének mértéke. 5 mol/dm³ salétromsav koncentráció felett igen erős az U retenció az UTEVA-n a négyvegyértékű aktinoidák esetében, valamint az U(VI) esetében is. A tórium esetében is alkalmas a nagyobb koncentrációjú (8 mol/dm³) salétromsav a gyanta terhelésére, így mindkét, számunkra a kormeghatározáshoz fontos elemet el tudjuk választani a mintából. Egymástól történő elválasztásukra sósavas elúció ad lehetőséget. A tórium esetében a 4-6 mol/dm³ sósavkoncentráció az a tartomány, ahol a tórium eluálható a gyantáról anélkül, hogy jelentős uránvesztés jelentkezne, hiszen ebben a közegben az urán nitrátó-komplex formájában még erősen kötve van a gyantához. Számos esetben adnak oxálsavat a tórium eluáló folyadékához, mely stabil komplexet képez a tóriummal, segítve így a szelektív elúciót. Az urán a gyantáról híg salétromsavval (0,01-0,05 mol/dm³), de akár sósavval is eluálható (ez esetben az 1 mol/dm³ koncentráció alkalmazása maximálisan elegendő). A gyanta kereskedelmi forgalomban 2 ml-es előtöltött változatban, valamint nagyobb, dobozos kiszerelésben, nyers gyantaként is kapható. A kísérleteim során először az előretöltött oszlopokkal dolgoztam, 100-150 µm szemcseméretű gyantával, majd költséghatékonyság miatt áttértem a dobozos kiszerelésre, melyhez külön szereztem be a polipropilén anyagú kromatográfiás oszlopokat (Poly-Prep®), melyek a Biorad, illetve a Triskem vállalatok termékei. Ezek az oszlopok az aljukon frittel ellátottak, a gyanta betöltése után a tetejükre külön megvásárolható frit vagy tisztított kvarcgyapot helyezhető. A gyanta sűrűsége 0,39 g/ml, így az általam használt oszlopokat azok 1,7-1,8 ml-énél látható jelölésig töltöttem fel az UTV-ben felfuszpendált gyantával. A feltöltés után UTV-zel mostam a gyantákat, illetve előzetesen 8 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban áztatott frittet vagy kvarcgyapotot helyeztem a gyantaoszlopok tetejére, hogy meggátoljam a gyanta felkeveredését. A kondicionálást csak ezután végeztem el.

A tényleges minták feldolgozása előtt kísérleteket végeztem 10 ng és 100 ng urán elválasztására. Az 5. ábrán a szedett frakciókban mért uránmennyiségeket tüntettem fel. Az 1. frakció az oszlopra terhelt minta frakciója („sample load”). A

minta terhelése 4 ml térfogatban, 4 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavas közegen történt. A második a mátrix, a harmadik az uránt tartalmazó frakció (kezdetben 6 ml térfogatban), a negyedik pedig egy UTV-es mosási fázis. A mátrixot 20 ml 4 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavval mostam le. Az U frakciót 0,02 mol/dm³ HNO₃/0,0005 mol/dm³ HF elegy 5 ml-ével eluáltam. A gyantaoszlopot ezután 20 ml UTV-zel mostam.



5. ábra: Az urán elválasztás ellenőrzése 10 és 100 ng felvitt uránmennyiség esetén.

A minta felöntésekor gyakorlatilag a teljes urántartalom megkötődött, a mátrix lemosásakor is alig látszik veszteség (ez átlagosan < 0,01%). Az uránfrakciót követő UTV-es mosásban némi urán megjelenik, ez az uránfrakcióban megszedett uránmennyiség átlagosan 0,89 %. Ezt tovább csökkentve, az uránfrakciót a későbbiekben minimum 8 ml térfogatban szedtem meg.

A környezeti vagy biológiai mintákban nagy mennyiségben előforduló foszfátionok nagy hatással vannak az elválasztásra. Stabil komplexet képeznek a négyvegyértékű aktinodákkal, és ezt a komplexet a gyanta nem köti meg. Ennek kiküszöbölésére a gyártói ajánlás alumínium-nitrát alkalmazása, így a foszfátionok az alumíniummal képeznek inkább komplexet az elválasztani kívánt pl. tórium helyett, annak kihozatala javítható.

4.2.2. Kettős spike alkalmazása, hármas spike készítése

Minél kisebb izotóp-összetételbeli változás mérését célozzuk meg minél pontosabban, annál nagyobb szükség van a pontos és precíz előkészítési és mérési körülmények kialakítására. Függetlenül attól, hogy azonos elem izotóparányait, vagy különböző elemek izotóparányait szeretnénk pontosan meghatározni, az izotóphígítás során pontosan ismert izotópösszetételű spike oldatot adunk a mintákhoz. A $\delta^{238}\text{U}$ méréseknél mesterséges urán izotópokat (^{233}U , ^{236}U) tartalmazó kettős spike, és az urán-tórium kormeghatározásnál mesterséges tórium (^{229}Th) és urán izotópokat tartalmazó spike oldatok alkalmazásával teljesül ez a feltétel. Cseppkő koroláskor akkor szükséges hármas, azaz két urán izotópot (^{233}U , ^{236}U) is tartalmazó spike-ot alkalmazni, ha a mérés során csak az elektronsokszorozót használjuk. Ebben az esetben viszont a ^{238}U túl nagy mennyiségben van jelen, így azt nem mérjük. A $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ arányra vonatkozó tömegdiszkriminációt a spike izotópokkal határozzuk meg. Ha viszont a ^{238}U izotópot is mérjük, akkor felesleges az olyan hármas spike, melyben a tórium spike mellett két urán izotóp is jelen van. Ebben az esetben a tömegdiszkrimináció a természetesnek feltételezett $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányból számolódik. A mintákhoz hozzáadott spike mennyiségének pontos ismerete által a minta-előkészítés során a kinyerés mértéke megadható.

A módszer használatának van néhány kényes pontja: kritikus az alkalmazott spike tisztasága a mérendő izotópokra nézve, nagyon fontos a mintákhoz adagolt spike izotóp-összetételének minél pontosabb ismerete, valamint a spike mennyiség megfelelő beállítása is igen lényeges (Rudge 2009). Kutatásom során a cseppkőminták uránsoros kormeghatározásához, valamint a mészkövek $\delta^{238}\text{U}$ értékének meghatározásához alkalmaztam a kettős/hármas spike technikát. A mészkövek $\delta^{238}\text{U}$ méréseinél magát a kereskedelmi forgalomban kapható IRMM-3636a kódjelű terméket (Joint Research Centre, Geel, Belgium) alkalmaztam megfelelő hígításban. Ez esetben a mért eredmények tömegdiszkrimináció-korrektúrája a termék műbizonylatában szereplő $^{233}\text{U}/^{236}\text{U} = 1,01906 \pm 0,00016$ értéket használtam a tömegspektrométer kiértékelő szoftverénél beállítva. A cseppkőminták urán-tórium kormeghatározása során hármas spike-ot készítettem.

Ebben az esetben azonban a spike-ot a pontos $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ arány meghatározásához használtam fel. A termék pontos összetételét a 4. táblázat mutatja be.

4. táblázat: Az IRMM-3636a koncentráció-adatai és azok 1σ bizonytalansága a műbizonylat alapján.

	Koncentráció ($\mu\text{mol/g}$ oldat) $\pm 1\sigma$ bizonytalanság
U	$0,427988 \pm 0,000054$
^{233}U	$0,215945 \pm 0,000035$
^{234}U	$7,7570 \times 10^{-5} \pm 4,8 \times 10^{-7}$
^{235}U	$9,6375 \times 10^{-6} \pm 7,4 \times 10^{-8}$
^{236}U	$0,211906 \pm 0,000026$
^{238}U	$4,9758 \times 10^{-5} \pm 3,8 \times 10^{-7}$

Maga az oldat ampullázva érkezett, 1 ml-nyi mennyiségben. A hígítást tömegméréssel követve végeztem el, azonban a tömegmérés bizonytalansága a hígított oldat koncentrációjának számításánál már növekszik. Ez viszont az izotóparányt nem befolyásolja, az változatlan marad. Az oldatot PFA (perfluoro-alkoxi alkán anyagú) edényekben készítettem el. Az 1. hígítás ^{233}U és ^{236}U koncentrációit az 5. táblázat foglalja össze.

5. táblázat: Az IRMM-3636a-ból készült 1. hígítás számolt koncentrációadatai és azok 1σ bizonytalansága.

1. hígítás	Koncentráció (ng/ml) $\pm 1\sigma$ bizonytalanság
^{236}U	$211,87 \pm 0,25$
^{233}U	$213,16 \pm 0,25$

A hígított oldatot használtam a későbbiekben a $\delta^{238}\text{U}$ mérésekhez szükséges kettős spike hígításához, a cseppkőminták nyomjelzéséhez szükséges hármas spike elkészítéséhez, illetve az U/Th mérések STALMIX standardoldat, valamint a mészkőmérések referenciaoldata (LIMEMIX) elkészítéséhez (lásd: 5.4. fejezet). A STALMIX oldatot a cseppkőmérésekhez használtam standardként, ahol ennek segítségével a méréshez beállított, de elektronikusan nem kalibrált 10^{13} Ohmos erősítővel végzett ionáram mérések is felhasználhatók abszolút izotóparány kiszámításához.

Az uránsoros kormeghatározás során a kettős urán spike-hoz ^{229}Th izotópot is keverve készült el a hármas spike törzsoldat, és annak a mintákhoz adagolandó hígítása, melyek összetételét a 6. táblázat mutatja be, a gravimetrikus keverés bizonytalanságaival együtt.

6. táblázat: A hármas spike keverék és az abból hígított munkaoldat számolt összetétele a gravimetrikus keverés 1σ bizonytalanságával együtt.

	Koncentráció (ng/ml) $\pm 1\sigma$ bizonytalanság	
	Hármas spike törzsoldat	Hármas spike munkaoldat
^{233}U és ^{236}U	0,8413 $\pm$ 0,0011	0,2156 $\pm$ 0,0003
^{229}Th	0,1708 $\pm$ 0,0007	0,0438 $\pm$ 0,0002

A készített hármas spike oldatban így a számolt arány: $^{233}\text{U}/^{229}\text{Th} = 4,9250\pm 0,0223$. Ennek pontosítása is szükséges volt kutatásom során.

A kettős és hármas spike adagolása mellett a tömegdiszkrimináció és a mérési folyamat közben változó érzékenység korrekciójára szolgáló további lehetőség az ún. Standard–Sample Bracketing (SSB) technika (mint külső normalizációs technika). Ennek során a mérési szekvenciában a minták és a standard váltakozva mérődnek, a delta értékek megadásánál a minta előtt és után mért standardok (szükség szerint súlyozott) átlaga kerül a nevezőbe. A technika tömegtorzítás-korrekcióra való alkalmazása azt veszi alapul, hogy a mérés során a mérendő komponenst tartalmazó minta és standard oldat ugyanúgy viselkedik (Coath et al. 2017).

4.2.3. Tisztatéri minta-előkészítés általános követelményei

Urán (és tórium) mérések esetében is kulcsfontosságú a megfelelő minta-előkészítés, sőt, itt még nagyobb hangsúlyt szükséges fektetni a tisztaságra, mint a fogak $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ előkészítése esetében. Mivel az U és a Th nagyságrendileg leginkább ppm, ppb koncentrációban vannak jelen a vizekben, illetve a karbonátmintákban, nagyon fontos, hogy ezeket a kis anyagmennyiségeket semmiképpen ne szennyezzük el. A mintáim feltárását így az Izotópklimatológiai Laboratórium tisztatéri laboratóriumában végeztem el. A laboratórium maga egy C1000 kategóriájú tisztatéri laboratórium, a benne lévő vegyifülkék is a C1000 kategóriába tartoznak. A megfelelő

védőöltözet nemcsak magunk, de a minták elszennyeződésének elkerülése érdekében is kiemelt fontosságú. A helyiség és a vegyifülkék levegője előszűrés után nagy hatékonyságú részecskeszűrőn (H13) jut keresztül és áramlik át óránként 150-szer. Az alkalmazott vegyszerek nagy része ultranyom-analitikához megfelelő tisztaságú, az oldatkészítésekhez ultratiszta vizet (UTV, ellenállás: $>18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) használtam. A nyomanalitikai tisztaságú savakat további kétszeri desztillálás után használtam fel oldatkészítésre és mintafeltárára. A kétszeri desztillálás eredményeképp a kereskedelmi forgalomban kapható nyomanalitikai tisztaságú savaink (melyekben az urán- és a tóriumtartalom max. $0,1 \text{ ppb}$) meghaladják az ultranyom-analitikához kereskedelmi forgalomban kapható savak tisztaságát (ezek urán- és tóriumtartalma max. 1 ppt). A felhasznált edények a feltárásokhoz és az oldatkészítéshez PFA, esetenként polipropilén (PP) anyagúak. A PFA feltáróedények mosogatása is kritikus, ez királyvíz:UTV=1:1 arányú elegyében főzve történt, kb. $180\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ -os fűtőlapon, minimum 2 órán át). Számos felhasznált eszköz egyszerhasználatos, ezzel is csökkentve a keresztszennyezések lehetőségét.

4.2.4. Vízminták előkészítése $\delta^{234}\text{U}$ analízisre

Az irodalomban többféle bevett minta-előkészítési protokollról olvashatunk vízminták $\delta^{234}\text{U}$ analízise kapcsán, melyekről szó esett a szakirodalmi áttekintés kapcsolódó 3.3.2. fejezetében. Céлом volt ezek adaptálása, tesztelése, és a legmegfelelőbbnek talált előkészítési protokoll kiválasztása. A minta-előkészítési módszerek összehasonlítását és a számolt $\delta^{234}\text{U}$ értékre való hatásaikat 11 db óceánvíz-minta segítségével végeztem el. Tapasztalataim alapján mindhárom előkészítési protokoll alkalmas a $\delta^{234}\text{U}$ mérés előtti feltárára, így döntési szempont az idő- és vegyszer/eszközhatékonyság lehet a módszerek között. Mivel mintatípustól függően ppb--ppm koncentráció-tartományba esik a jelenlévő uránmennyiség a mintákban, szükséges ezt a kis mennyiséget előkoncentrálni. Erre a lépésre több különböző módszert használnak a különböző laboratóriumok. Az alábbiakban bemutatom az általam tesztelt módszereket.

a. Előkoncentráció bepárlással

Az általam elsőként tesztelt és legtöbb minta esetében alkalmazott előkoncentrációs módszer a bepárlás volt. A minták előzetes koncentrációmérései alapján megválasztott térfogatot $0,45\ \mu\text{m}$ pórusméretű cellulóz-acetát anyagú fecskendőszűrőn (vagy mintamennyiségtől függően ugyanilyen paraméterekkel rendelkező szűrőkorongon) átszűrtem, a kémhatást salétromsav adagolásával $\text{pH} = 2$ -re állítottam be, majd fűtőlapon, PTFE (poli-tetrafluoro-etilén) főzőpohárban bepároltam kb. $180\ ^\circ\text{C}$ -on szárazra. Minimum két alkalommal roncsoltam a mintát 2-2 ml tömény salétromsavval, majd 4 ml $4\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavban vettem fel. Az első tesztek során a Triskem cég előre töltött 4 ml térfogatú oszlopait használtam, később a pénzügyi szempontokat figyelembe véve a dobozos nyers gyanta beszerzése és alkalmazása mellett döntöttem. Az UTEVA gyantaoszlopot mostanra ötször 4 ml $4\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavval, majd ugyanennyi ultratiszta vízzel. A kondicionálás háromszor 4 ml $4\ \text{mol/dm}^3$ salétromsavval történt. A 4 ml minta felöntése után a mátrixot további ötször 4 ml $5\ \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavval mostam le. Az urán frakciót összesen 8 ml eleggyel ($0,02\ \text{mol/dm}^3\ \text{HNO}_3$ és $0,0005\ \text{mol/dm}^3\ \text{HF}$ elegyével) gyűjtöttem össze PFA bepárlóedényekbe. A szedett frakciót bepároltam, kétszer 1 ml tömény salétromsavval roncsoltam, hogy az esetleges szerves gyantamaradéktól megszabaduljak. A mintákat 3 m/m%-os salétromsavban vettem fel Eppendorf csőbe gyűjtve, 2 ml térfogatban.

b. Előkoncentráció vas(III)-hidroxiddal történő együttes lecsapással

A hordozó ionokkal történő együttes lecsapást gyakran alkalmazzák a minta-előkészítés folyamata során. Esetemben vas(III)-hidroxid csapadékot leválasztva történt az előkoncentráció. A vas(III)-hidroxid a leválásakor magával viszi az oldatból a csapadékba a minta urántartalmát is, így – a csapadékot kisebb térfogatú savban újraoldva – a minta urántartalma koncentrálnak. Ez a módszer cseppkőminták előkészítésénél is alkalmazott (Edwards et al. 1987, Edwards 1988, Shen et al. 2002). Ez esetben a gyantát sokkal kevesebb elemmel terheljük, tehát a végső uránoldat biztosan kevesebb szennyező elemet fog tartalmazni. Az első tesztek olyan mintákon végeztem, melyek NaCl-koncentrációja a tengervíz sótartalmához ($\sim 30\ \text{g/l}$)

hasznos értékre volt beállítva. A tesztmintákhoz CRM 112-A referenciaanyagot adtam, hogy az elválasztás menetét tesztelni tudjam. Az oldatokhoz 1 ml vas-nitrát oldatot adtam. Ennek koncentrációja 15 g/l volt. A csapadék leválásához kellő lúgos pH-t (pH ~ 10-11) ammóniaoldattal (VWR, nyomanalitikai tisztaság) állítottam be, indikátorpapírral ellenőriztem (pH 1-14). A csapadék leválása után a mintákat centrifugáltam (10 percig, 4000 RPM fordulatszámon), a felülúszót leöntöttem, majd a csapadékot tömény salétromsavban való visszaoldás után szárazra pároltam. Ezután további kétszer 1 ml tömény salétromsavas roncsolás következett, majd pedig 4 ml 4 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban vettem fel a mintát, hogy az előzetesen UTV-zel és 4 mol/dm³ salétromsavval mosott és kondicionált UTEVA gyantán elvégezzem az elválasztást. A mátrixot 4 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavval mostam le, az urán frakciót 0,02 mol/dm³ HNO₃ és 0,0005 mol/dm³ HF elegyével szedtem, ezt szárazra párlás és további tömény salétromsavas roncsolás után 3 m/m% salétromsavoldatban vettem fel mérésre.

c. Előkoncentráció direkt módszerrel

Vizsgáltam tengervizek (11 db minta) esetében azt is, hogy a mintákat tömény salétromsavval megközelítőleg 4 mol/dm³ savkoncentrációra beállítva, a mosott és kondicionált UTEVA gyantával töltött oszlopon átfolyatva az urántartalmat el tudom választani és mérni. A módszer mellett szól, hogy időhatékony, hiszen miután a mintatartót egy szilikon cső (Tygon®) segítségével összekötöttem az oszloppal, az áramlás folyamatos, és emellett nem igényel felügyeletet. Ellene szól azonban, hogy nem minden mintatípusnál alkalmazható, illetve savfogyasztása jelentős. A nagy savfogyasztás pénzügyi és időbeli szempontból is elvetendő, hiszen a nyomanalitikai tisztaságú savakat desztilláljuk ugyan tovább, de beszerzési költségük mellett a desztillálás ideje is jelentős. Ennél a módszernél a $V_{\text{minta}} \cdot V_{\text{cc. salétromsav}} \sim 2:1$ mennyiséggel dolgoztam, minimum 150 ml mintát felhasználva. A terhelés befejeztével az oszlopról a mátrixot 4 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavval eluáltam, majd az urán frakciót PFA bepárlóedényekbe szedtem összesen 8 ml oldattal, mely 0,02 mol/dm³ HNO₃ és 0,0005 mol/dm³ HF elegye volt. A szedett frakciókat fűtőlapon, ~180 °C-on szárazra pároltam, majd minimum két alkalommal

tovább roncsoltam tömény salétromsavval. Az elroncsolt mintákat 3 m/m%-os salétromsavban vettem fel mérésre.

4.2.5. Cseppkő minták előkészítése kormeghatározásra

Cseppkövekből fúrással a legcélszerűbb pormintát gyűjteni az analízishez. A porminta pontos tömege ismeretében, előzetes uránkoncentráció-mérés alapján dolgoztam. Minden mintasorozat tartalmazott egy darab vakmintát (üres Eppendorf cső) és egy darab laboratóriumi standardot (D1-std). Ez egy Ecuadorból származó cseppkőmintát. Méréseink alapján kora 6301 ± 30 (1σ) év, BP (BP = „before present”, ahol a „present” 1950-et jelent). A minta általunk mért kora jó egyezésben van annak a – uránsoros korolásban gyakorlott – francia laboratóriumnak a mért értékeivel (6338 ± 38 év, BP, Prof. Edwige Pons-Branchu szóbeli közlése, Laboratoire des Sciences du Climat et de L’Environnement (LSCE), Institut Pierre Simon Laplace (IPSL)), ahová kutatási együttműködés keretében kiküldtünk egy nagyobb mennyiséget ebből a D1-std cseppkőmintából (lásd még: 5.2.4. fejezet).

A cseppkövek minta-előkészítése során az Eppendorf csőbe bemért pormintákat néhány csepp UTV-zel mostam át PFA feltárodénybe, az Eppendorf csöveket átöblítettem néhány csepp 1 mol/dm^3 salétromsavval. Ezután a minták teljes feloldódásáig adagoltam tömény salétromsavat, cseppenként, majd az előzetes uránkoncentráció mérés alapján számolt hármas spike oldatot adtam a mintákhoz. A mintákat szárazra pároltam: ez a lépés kb. 180°C -on zajlott, fűtőlapon, a későbbiekben is ilyen feltételek mellett végeztem a feltárás során szükséges bepárlásokat. Ezután a következő lépések szerint végeztem a feltárást:

1. 3 csepp tömény salétromsavat adtam hozzájuk, majd szárazra pároltam;
2. 3 csepp tömény salétromsav és 1 csepp ultratiszta hidrogén-peroxid adagolása következett, ezt ismét szárazra pároltam;
3. 1 csepp tömény salétromsav hozzáadása következett, részleges bepárlással;
4. Összesen 9 ml 8 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavban felvettem a mintákat.

Ezután a következő lépés az oszlopkromatográfia. Ehhez a BioRad cég által gyártott polipropilén (PP) anyagú, 10 ml össztérfogatú Poly-Prep® oszlopokat használtam,

előzetes salétromsavas tisztítás után. Az oszlopokba egyesével bemértem ~0,7 gramm UTEVA gyantát, a tetejére előmosott (8 mol/dm^3 salétromsavval) kvarcgyapotot helyeztem, hogy a gyanta felkeveredését megelőzzem. Ezután 2-3 alkalommal feltöltöttem az oszlopot UTV-el, hogy mossam a gyantát. A kondicionálást 8 mol/dm^3 koncentrációjú salétromsavval végeztem, ilyen közegből terheltem a mintákat az oszlopokra. A mintatartó edényeket kétszer $5 \text{ ml } 8 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavval mostam és beöblítettem a gyantára. $2 \text{ ml } 9 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavoldattal klorid-formára állítva az oszlopokat, a Th frakciót $10 \text{ ml } 4 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavval, az U frakciót $10 \text{ ml } 0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavval gyűjtöttem össze. (Ezzel szemben víz- és mészkőminták feltárásakor alapvetően hígabb salétromsavoldatokkal dolgoztam, hiszen ott egyik esetben sem volt cél a tórium összegyűjtése, az urán pedig $3\text{-}4 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavas közegből is megkötődik a gyantán (Horwitz et al. 1992). Ennek megfelelően az eluáláshoz is hígabb salétromsavas vagy sósavas oldatokat használtam.)

A gyűjtött Th és U frakciókat szárazra pároltam. Urán frakciók esetében további 3, 2, majd 1 csepp tömény salétromsavat adtam a mintákhoz, az utolsó egy csepp kivételével szárazra pároltam. Az utolsó egy cseppet részlegesen pároltam be, majd $3 \text{ m/m}\%$ -os salétromsavoldattal ellenőriztem, hogy a minta megfelelően tiszt-e (a szennyezés az UTEVA gyanta szerves maradéka lehet), a csepp egyben maradvagyördül körbe az edény alján. Ha a teszt sikeres volt, a mintát Eppendorf csőbe gyűjtöttem, további három alkalommal $8\text{-}8$ csepp $3 \text{ m/m}\%$ -os salétromsavval öblítettem a bepárlóedényt, és ezt a mennyiséget is a szedő Eppendorf csőbe öntöttem. Azokban az esetekben, amikor a minták szennyezettnek látszottak a $3 \text{ m/m}\%$ -os salétromsavas teszten, szárazra pároltam őket, majd 3 csepp tömény salétromsavat és 1 csepp ultratiszta perklórsavat adtam hozzájuk a teljes bepárlódásig. Ezután újból majdnem szárazra pároltam a mintákat egy csepp tömény salétromsavval, majd ismét teszteltem a tisztaságukat $3 \text{ m/m}\%$ -os salétromsav oldattal. Ezeket a lépéseket addig ismételttem, ameddig meg nem győződhettem a minták megfelelő tisztaságáról a tömegspektrométerbe való beereszthetőségük érdekében.

Tórium frakciók esetében a 10 ml eluátumot szárazra pároltam, majd háromszor $1\text{-}1$ csepp tömény salétromsav adagolásával is szárazra pároltam a

mintákat. Tórium frakcióknál minden esetben alkalmaztam a perklórsavas lépést is (roncsolás egy csepp perklórsav és három csepp salétromsav elegyével). Ezt szárazra pároltam, majd egy csepp tömény salétromsav részleges bepárlása után 3 m/m% HNO_3 —0,05 mol/dm³ hidrogén-fluorid elegyével végeztem a tisztaságellenőrzést. Amennyiben ez sikeres volt, a mintát Eppendorf csőbe gyűjtöttem, az edényt nyolc csepp 3 m/m% HNO_3 —0,05 mol/dm³ HF (továbbiakban: HNO_3 -HF elegy) eleggyel mostam és öblítettem be. Ha a teszt alapján további roncsolás látszott szükségesnek, akkor a tömény salétromsav és perklórsav elegyével való roncsolástól kezdve ismételtam a lépéseket szükség szerint. Az Eppendorf csőbe gyűjtés után a PFA bepárlóedényekbe 5 csepp tömény salétromsavat és 5 csepp HNO_3 -HF elegyet mértem be, lezártam, majd 30 perces reflux következett annak érdekében, hogy az esetlegesen az edény falára feltapadt tóriumot ne veszítsem el.



6. ábra: Frakciószedés a cseppkőfeltárás során.

A reflux után a folyadékot részlegesen bepároltam, a HNO_3 -HF eleggyel ellenőriztem a tisztaságát. Ha rendben találtam, akkor a saját Eppendorf csővébe öntöttem, az edényt pedig beöblítettem további nyolc csepp HNO_3 -HF eleggyel. Ha a tisztaság még mindig kifogásolható volt, tömény salétromsavas bepárlással folytattam. Ezután a HNO_3 -HF eleggyel ismét ellenőriztem a roncsolás tisztaságát. Ezt addig végeztem, ameddig a minta teljesen ragadásmentesen gördült körbe. Ekkor 8 csepp HNO_3 -HF eleggyel beöblítve hozzáöntöttem az Eppendorf csőben eddig gyűjtött mintarészlethez. Így a frakciók készen álltak a tömegspektrometriás

analízisre. Az egyes frakciók térfogata ezt a módszert alkalmazva kb. 0,8 ml (urán frakció) és 0,7 ml (tórium frakció) volt. A 6. ábra a frakciószedés folyamatát mutatja be, és szemlélteti az alkalmazott vegyszereket, eszközöket, körülményeket.

4.2.6. Mészköminták előkészítése $\delta^{38}\text{U}$ meghatározásra

A minta-előkészítés során itt is előzetes ^{238}U koncentrációmérést végeztem, melyhez 1 mg pormintát mértem be, és oldottam fel 10 ml 2 m/m% koncentrációjú sósavban, szobahőmérsékleten ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). A kapott oldatot 250-szeresére hígítva végeztem el a koncentrációméréseket. Ezek alapján közelítőleg meg tudtam határozni az izotóparányméréshez feldolgozandó mintamennyiséget, valamint a szükséges kettős spike mennyiségét. Az izotóparányméréshez 150 ng uránt tartalmazó mennyiségű mészkömintát tartam fel. Számos minta esetében 2-6 ismétlést is végeztem. A minta-előkészítés lépéseit a 7. táblázat foglalja össze.

7. táblázat: A mészköminták előkészítésének folyamata.

Porminta feloldása	2 w/w% HCl	6x5 ml, 10 percenként 5x1 ml, 45 percenként
Szűrés (fecskendőszűrő, 0,45 μm pórusméret, CA membrán)		
Spike hozzáadása a mintákhoz (IRMM-3636a, $^{235}\text{U}_{\text{minta}} \cdot ^{233}\text{U}_{\text{spike}} = 1:3$)		
A felülúszó bepárlása		
Savas roncsolás	69 w/w% HNO_3	2x1 ml
Szárazra párolás		
A minta visszaoldása	3 mol/dm ³ HNO_3	1,5 ml
UTEVA gyanta mosása	0,05 w/w% HCl	5x2 ml
	3 mol/dm ³ HNO_3	3x2 ml
	3 mol/dm ³ HNO_3	5x3 ml
	10 mol/dm ³ HCl	4x3 ml
Oszlopkromatográfiás elválasztás	5 mol/dm ³ HCl	3x3 ml
	0,05 mol/dm ³ HCl	5x3 ml
A szedett U frakció bepárlása		
Savas roncsolás	69 w/w% HNO_3	2x1 ml
Visszaoldás	3 w/w% HNO_3	2 ml

A mintákhoz összesen 35 ml 2 m/m%-os sósavoldatot adagoltam, majd szobahőmérsékleten pihentettem őket éjszakára a C1000-es vegyifülkében. Másnap a szilárd maradékot a folyadéktól fecskendőszűrő (0,45 μm pórusméret, cellulóz-acetát membrán) segítségével elválasztottam, a folyadékot PFA bepárlóedényekbe szűrtem. A spike hozzáadása után – melynek mennyiségét úgy állítottam be, hogy a

$^{235}\text{U}_{\text{minta}} : ^{233}\text{U}_{\text{spk}} = 1:3$ legyen – a minták bepárlása következett. A mintát ezután tömény salétromsavval roncsoltam, majd 1,5 ml 3 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban vettem fel és terheltem az előzetesen mosott és kondicionált gyantaoszlopra, melyet 2 ml-nyi mennyiségű UTEVA gyantával töltöttem meg. Az előzetes mosást többszöri 0,05 m/m% koncentrációjú sósavval és 3 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavval végeztem. A mátrixot 5x3 ml 3 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavoldattal mostam le (Weyer et al. 2008). Az oszlopot 12 ml 10 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldattal hoztam klorid formára. Az esetlegesen megkötődő tóriumot (bár 3 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavból terhelve a mintát, a tórium megkötődése kevésbé kedvezményezett) 3x3 ml 5 mol/dm³ koncentrációjú sósavval mostam le. Az urán frakciót 15 ml 0,05 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldattal eluáltam. PFA bepárlóedénybe gyűjtöttem, szárazra párlás után kétszer 1 ml tömény salétromsavval roncsoltam, majd 2 ml 3 m/m% koncentrációjú salétromsavoldatban vettem fel mérésre.

4.2.7. Multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrású tömegspektrométer (MC-ICP-MS) és kalibrációja

Az Atommagkutató Intézet Izotópklimatológiai Laboratóriumában 2019-ben beüzemeltük a Thermo Scientific által gyártott Neptune Plus multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrású tömegspektrométert (MC-ICP-MS, 7. ábra).



7. ábra: Neptune Plus multikollektoros ICP-MS berendezés

A készülék ionforrásába történő mintabevitel két módon történhet: egyik esetben ún. nedves plazmás mintabevezetésről beszélhetünk, a másik esetben a mintát száraz aeroszolként juttatjuk be a plazmába. A nedves mintabevitel során a mintaoldat argongáz segítségével porlasztódik és jut be a ködkamrán és a plazmaégőn, majd pedig a kónuszokon keresztül a tömegspektrométerbe. A másik beviteli mód alkalmazásakor egy deszolvatáló egységet csatlakoztatunk a tömegspektrométerhez (Aridus3, Teledyne CETAC), melyben egy fűtött teflonkamra és egy fűtött membrán található, ezek hőmérsékletét legtöbbször 110, illetve 140 °C-ra állítjuk be. Ennek köszönhetően az argongázzal beporlasztott nedves aeroszol oldószertartalma elpárolog, a megmaradó száraz aeroszolt argongáz juttatja be a plazmába. Annak érdekében, hogy a száraz aeroszol elemei a plazmában megfelelő hatásfokkal ionizálódjanak, nitrogént is keverünk a mintaáramhoz, többnyire 3,0-6,0 ml/perc áramlással. A száraz aeroszolként történő mintabevezetés (említem még a dolgozatban száraz plazmaként is) előnye, hogy így a zavaró hidridek, hidroxidok képződése elenyésző lesz, ezáltal pedig az általunk mérni kívánt elemre való detektálási határfok (a bejuttatott és a detektált ionok százalékos aránya) javul. Ez a kónuszok megfelelő megválasztásával is növelhető. Száraz plazma esetén 100 µl/perc mintafelszívási sebességgel az U érzékenység akár 2000 V/ppm is lehet. Ez 2 % feletti detektálási határfokot jelent uránmérések esetében, ami akár hússzoros növekedést jelenthet a nedves plazmás mintabevezetéshez képest. A plazma központi, analitikai csatornáján – ahol a hőmérséklet 8000 K körül van – néhány milliszekundum alatt áthaladó mintából az oldószermaradékok elpárolognak, a minta atomizálódik és ionizálódik. Számos elem esetében ez a magas hőmérséklet a teljes ionizációhoz elegendő. Főleg egyszeres töltésű ionok képződnek, többszörös töltésűek, illetve többatomos ionok sokkal kisebb valószínűséggel lesznek jelen.

A tömegspektrométer belső elrendezését a 8. ábra mutatja be, a fontosabb egységeit számokkal jelöltem az ábrán és a következő szövegrészben. Az atmoszférikus nyomáson működő plazma és a 10^{-7} mbar körüli analizátortér közötti átmenetet a két kónuszból (1) álló, többlépcsősen szivattyúzott interfész biztosítja. A nedves plazmás mérésekhez Standard típusú sampler kónuszt és H típusú skimmer kónuszt, a száraz plazmás mérésekhez Jet típusú sampler kónuszt és X típusú skimmer

kónuszt használtam. A Neptune PLUS esetében ezek nikkeltől készültek. A rajtuk lévő kis átmérőjű furatokon keresztül a minta először a sampler kónuszon át a két kónusz közti térbe – melyet egy magas nyomáson működő, nagy szívósebességű vákuumszivattyú szív – kerül, ahol kitágul, és szuperszonikus gázszugár keletkezik. A skimmer kónuszon keresztül halad tovább ezután az ionnyaláb, melyet végigterelünk az ionoptikán (2). Az ionoptika beállításaival arra törekszünk, hogy a lehető legtöbb mérendő iont juttassuk tovább az elektrosztatikus analizátortérbe (ESA, 3).



8. ábra: A Neptune Plus multikollektoros ICP-MS berendezés belső felépítése, a fontosabb egységek a teljesség igénye nélkül: **1** fémkónuszok helyzete, **2** ionoptika, **3** elektrosztatikus analizátortér (ESA), **4** felbontás-állító lemez, **5** fókuszáló kvadrupól, **6** mágnes, **7** diszperziót segítő kvadrupól, **8** Faraday-detektorsor, **9** elektronsokszorozó.

A kónuszoktól tovább a kialakuló nagy ionsűrűségű nyalábbb a könnyebb ionok nagyobb mértékben defókuszálódnak, mint a nehezebbek, ez okozza a műszer saját tömegtorzítását (mass discrimination vagy mass bias) a mérés során. Az extrakciós lencsére kapcsolt feszültségnek köszönhetően a keletkező negatív részecskék nem tudnak tovább haladni az elektrosztatikus analizátortér irányába egy kis feszültséglépcső miatt, ám a pozitív ionok igen. Az ionoptika lencséire kapcsolt feszültségekkel – mely értékeket az adott elemre megfelelően kell beállítani – tudjuk optimalizálni a nyalábot. Az ionoptika lencséinek tulajdonságait adott elemre megfelelően kell beállítani, ezt a rákapcsolt feszültséggel változtathatjuk. Ezt követően az elektrosztatikus analizátortéren (ESA) haladnak át az ionok. Az ESA-n túlra a semleges részecskék és a fotonok a hajlított trajektória miatt már nem jutnak

el. Ezt a teret turbomolekuláris szivattyúkkal tartjuk vákuum alatt. Ezután a mágnes felé terelődik a nyaláb. A tömeg szerinti felbontás beállítása is még az első térrészben történik egy lemez (4) segítségével, melyen az alacsony, közepes és nagy felbontásnak megfelelően különböző rések találhatók. A lemez pozícióját, ezáltal a felbontást szoftveresen tudjuk állítani. Az U és Th esetén $R = 300$ -as felbontással (low resolution, LR) dolgoztam. A multikollektoros ICP-MS-ben az ionnyaláb fókuszálását a mágneses szektor előtt beépített kvadрупóllal (5) segíthetjük, a mágnes (6) után beépített kvadрупól (7) pedig a nyalábok szükség szerinti diszperzióját szolgálja. Ez utóbbi lehetővé teszi, hogy a mágnes által szétválasztott nyalábokat még tovább pozícionálhassuk (lásd: urán-tórium kormérés). A kvadрупól tömeganalizátor egyfajta tömegszűrőnek tekinthető, hiszen a rákapcsolt feszültségnek megfelelően csak adott m/z értékű ionok jutnak át rajta, az ettől eltérőek eltávoznak a rendszerből.

Ezután a detektálás következik: a tömegspektrométer Faraday-detektorokkal (8), illetve egy elektronsokszorozóval (9) van felszerelve. A 9 db Faraday-detektorból nyolc mozgatható, négy rendelkezik saját motorral. A középső Faraday-detektor pozíciója fix. Szintén centrálisan helyezkedik el az elektronsokszorozó. A mérés során a középső pozícióban tehát vagy a Faraday-detektort vagy az elektronsokszorozót választhatjuk ki (szoftveresen) a detektálásra, a detektálni kívánt ionok mennyiségétől függően. A szoftveres alapbeállítás a Faraday-detektorba tereli a nyalábot. Ám az elektronsokszorozót (IC = ion counter) kiválasztva egy elektromos tér eltéríti a centrális Faraday-detektor elől a nyalábot, és beleirányítja az IC-be.

A használni kívánt Faraday-detektorokhoz erősítőket rendelhetünk. A tömegspektrométer egy darab 10^{10} Ohmos, hat darab 10^{11} Ohmos és három darab 10^{13} Ohmos erősítővel van felszerelve. A rutin mérésekhez, ahol a mérendő izotóp koncentrációja nem túl alacsony, a 10^{11} Ohmos erősítők alkalmazhatók. Ezek elektronikusan kalibrálhatók. Ha az ionáram kisebb, mint 0,01 V a 10^{11} Ohmos erősítőre kapcsolt detektoron, akkor a kedvezőbb jel/zaj viszonyú 10^{13} Ohmos erősítők használata célszerűbbé válik. A 10^{13} Ohmos erősítők kisebb gyakoriságú izotópok mérésekor használandók, ezeket a Neptune Plus ezen verziójában nem tudjuk elektronikusan kalibrálni. Ezek válaszideje lassú ugyan, viszont a jel/zaj viszonyuk jobb, ennek következtében a mérés velük pontosabb. A tömegspektrométer

fel van szerelve ún. RPQ modullal (Retarding Potential Quadrupole), annak érdekében, hogy a nagyobb intenzitású, szélesebb nyalábok intenzitás-hozzájárulásának a mértékét (abundance sensitivity) a kisebb gyakoriságú izotópok számára beállított detektorokon csökkenteni lehessen. Az elektronsokszorozót az igazán alacsony (ppb-ppt) tartományban jelen lévő izotópok esetén célszerű használni, mint pl. a cseppkő-kormeghatározás során a ^{230}Th izotóp mérésénél. A tömegspektrométer beállításainak minden nap kezdetén történő, és szükség esetén nap közbeni finomhangolása is elengedhetetlen a mérés megfelelő beállításához, annak stabilan tartásához. Leginkább a minta beporlasztásához adagolt argongáz, valamint a plazmagáz beállításai, a deszolvatáló egység gázáram- és hőmérsékletbeállításai, a plazma pozíciójának igazításával, valamint az ionoptikára kapcsolt feszültségértékekkel érdemes a napi finomhangolást végezni. A következő 8. táblázat egy uránmérés jellemző beállításait tartalmazza.

8. táblázat: Jellemző mérési beállítások uránméréskor.

RF teljesítmény(W)	1200
Hűtőgáz (l/perc)	15
Segédgáz (l/perc)	0,92
Mintagáz (l/perc)	0,967
Deszolvatáló argon (l/perc)	5,41
Deszolvatáló nitrogén (ml/perc)	3,2
Porlasztókamra/membrán hőmérséklet (°C)	110/140
Plazmafáklya pozíciója X/Y/Z (mm)	-1,050/-3,970/-2,900
Ionoptika X/Y (V)	-0,65/0,02
Mérési blokk/ciklus	1/50
Integrációs idő (s)	4,194
Detektálási hatásfok (%)	2

5. EREDMÉNYEK

5.1. MEGFELELŐ ELŐKÉSZÍTÉSI MÓDSZER KIVÁLASZTÁSA EMLŐS FOGMARADVÁNYOK FOSZFÁT TARTALMÁNAK OXIGÉN IZOTÓP-ÖSSZETÉTELÉNEK MEGHATÁROZÁSÁRA

5.1.1. Az előtisztításra alkalmazott vegyszerek hatásai a mért oxigén izotóp-összetételre

Az előzetes tisztítás szerepe a szerves szennyezőmaradékok és a másodlagos karbonátok eltávolítása miatt hangsúlyos. A különböző előkészítési folyamatok eredményeképpen kapott $\delta^{18}\text{O}$ értékeket a következő táblázatokban mutatom be. Az összehasonlíthatóságuk érdekében a következő paramétereket adtam meg minden típusú feltárás esetén:

- ΣD^2 : a mért és a várt értékek különbségei négyzetének összege
- $\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$: a mért és várt értékek különbségei négyzete a szórás négyzetével szorozva, összegezve.

A kémiai hatásfokot a végső ezüst-foszfát tömegéből és az előzetesen megtisztított minta tömegéből számoltam. Ezt az elméleti értékkel összevetve 60-80%-os hatásfok adódott a kémiai előkezelések során. Az apatit szerkezetében más-más, különböző tömegű helyettesítő csoportok (hidroxid, fluorid) lehetnek jelen, így az apatit móltömege nem egy rögzített érték. Ezt az értéket a biokarbonát jelenléte, valamint a foszfátvesztesség csökkenti. A táblázatokban szereplő mért értékek a három preparálás almintánként háromszori méréseiből származó kilenc mért eredmény átlagai. A feldolgozott mintákról tudott információkat a 3.1. fejezet 1. táblázata foglalja össze. A feltárások menetét a 4.1.1. fejezetben összegeztem. A tömegspektrometriás analízishez egy saját készítésű, és független laboratórium által oxigén izotópösszetételre lemért ezüst-foszfát standardot, valamint egy kereskedelmi forgalomban kapható ezüst-foszfát referenciaanyagot használtam.

5.1.1.1. NE módszer eredményei

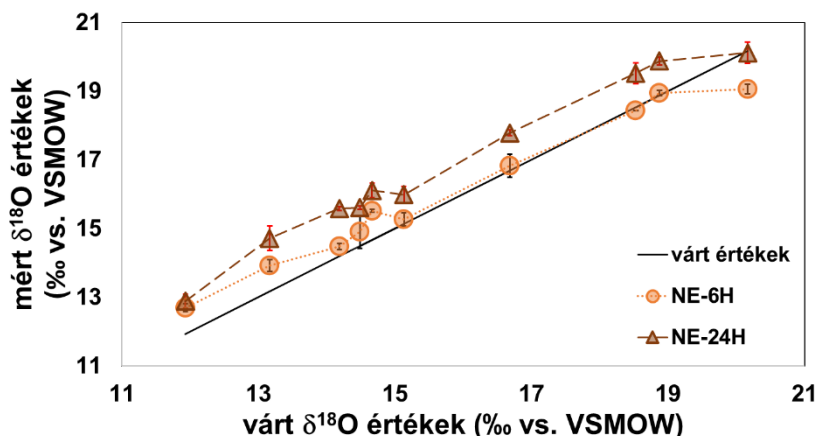
Az NE-6H és az NE-24H (NE: nincs extra vegyszeres előkezelés; 6H: 6 órás HF kezelés, 24H: 24órás HF kezelés) sorozatok $\delta^{18}\text{O}$ eredményeit a 9. és 10. táblázatok, valamint az 9. ábra mutatják be.

9. táblázat: Az NE-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ (‰, VSMOW) értékek az NE-6H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömeg az eredeti százalékában	Kinyerés (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D, mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,08	0,06	95,4	65,1
2	18,53	18,43	0,01	-0,10	100,8	74,7
3	20,17	19,05	0,14	-1,12	101,7	78,1
4	14,66	15,51	0,05	0,85	99,2	72,5
5	14,49	14,90	0,47	0,41	98,7	73,9
6	15,13	15,26	0,19	0,13	99,5	63,0
7	13,17	13,92	0,17	0,75	99,8	73,4
8	11,93	12,69	0,11	0,76	101,3	70,1
9	14,19	14,47	0,09	0,29	100,6	72,2
10	16,68	16,82	0,34	0,14	96,6	69,0
ΣD^2				3,41		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				0,09		
Átlagos tömegkülönbség (%)					99,4	
Átlagos kihozatal (%)						71,2

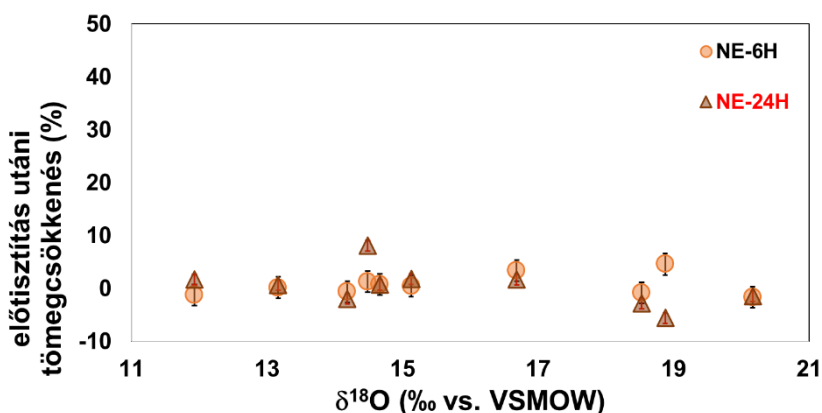
10. táblázat: Az NE-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ (‰, VSMOW) értékek az NE-24H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömeg az eredeti százalékában	Kinyerés (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D, mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,12	1,00	105,6	77,3
2	18,53	18,43	0,30	0,99	102,9	74,5
3	20,17	19,05	0,31	-0,05	101,5	77,0
4	14,66	15,51	0,21	1,44	99,2	72,9
5	14,49	14,90	0,06	1,12	91,9	65,1
6	15,13	15,26	0,24	0,86	98,2	59,0
7	13,17	13,92	0,36	1,55	99,3	76,9
8	11,93	12,69	0,21	0,96	98,3	71,3
9	14,19	14,47	0,05	1,39	101,9	71,7
10	16,68	16,82	0,09	1,10	98,3	69,1
ΣD^2				12,48		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				0,60		
Átlagos tömegkülönbség (%)					99,7	
Átlagos kihozatal (%)						71,5



9. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek a csak desztillált vízzel előtisztított sorozatok esetében (NE jelentése: nincs előkezelés). A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak.

Az irodalomban van példa a minél kevesebb vegyszert alkalmazó minta-előkészítésre (Bergmann et al. 2018), így én is vizsgáltam a csak desztillált vízzel történő mosás hatását (NE: nincs előkezelés). A tisztítás után nem figyeltem meg szignifikáns tömegcsökkenést (10. ábra).

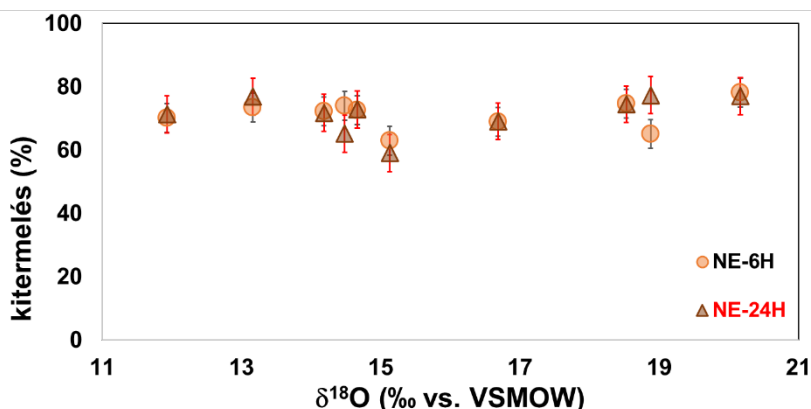


10. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a NE-6H és NE-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak. NE jelentése: nincs előkezelés.

Néhány esetben épp ezzel ellenkezőleg, tömegnövekedést tapasztaltam a tömegállandóságig szárított minták visszamérésekor (emiat lehetnek negatívba nyúló

értékek a tömegcsökkenés százalékos ábrázolásakor). Mivel a mérlegeléskor a mért tömegek nem változtak, így kizártam a nem teljes száradás lehetőségét. Az esetleges növekedést annak tulajdonítottam, hogy még az exsikkátorban történő mintatárolás esetében, illetve a mérésig eltelt idő alatt is felmerülhetett némi nedvesség megkötésének lehetősége a környező levegőből.

A desztillált vízzel történő mosásos tisztítási módszer esetében voltak a legközelebb a mért értékeim a várt, előzetesen ismert eredményekhez, a maximális eltérés 1,6 ezrelék volt a 7-NE-24H minta esetében. A számolt statisztikai paraméterek is itt adódtak a legkisebbnek, a legkisebb eltérést igazolva a várt értékekhez képest.

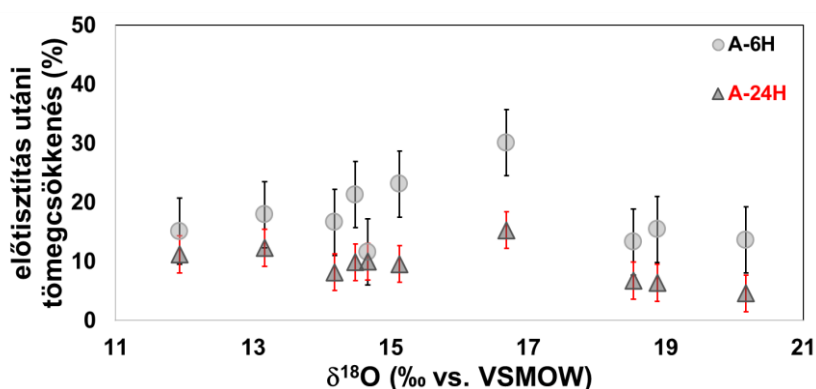


11. ábra: A csak desztillált vízzel előkezelt minták kinyerés-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak.

A hidrogén-fluoridos kezelés időtartamát tekintve a hatórás eredmények bizonyultak közelebbinek a várt értékekhez. A 24 órás kezelés során a kinyerés körülbelül azonos mértékű volt, mint a hatórás kezelés esetében, de a mért $\delta^{18}\text{O}$ értékek különbségnyegyzet-összege a vártakhoz képest nagyobbak bizonyult. A mintákból feltárt és mért CO kromatográfiás csúcsainak helyzete és a csúcsalatti terület alapján a preparálás során sikerült tiszta ezüst-foszfát csapadékot előállítanom, a kinyerés 80 % körüli (11. ábra).

5.1.1.2. Az A módszer eredményei

Az acetátpufferes vizsgálatnál a mintákat 1,5 ml 1 mol/dm³ kalcium-acetát – ecetsav pufferoldatban (pH = 5) áztattam hat órán keresztül, szobahőmérsékleten, a másodlagos karbonátok eltávolítása céljából.



12. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a A-6H és A-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibásávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibásávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.

11. táblázat: Az A-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ (‰, VSMOW) értékek az A-6H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömeg az eredeti százalékában	Kinyerés (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D , $\text{mért} - \text{várt}$)		
1	18,88	19,06	0,37	0,18	84,6	62,4
2	18,53	19,04	0,40	0,51	86,7	66,0
3	20,17	19,67	0,22	-0,50	86,4	69,6
4	14,66	15,81	0,04	1,14	88,4	66,4
5	14,49	15,57	0,05	1,08	78,7	57,8
6	15,13	16,14	0,06	1,02	76,9	51,3
7	13,17	14,53	0,17	1,36	82,1	60,6
8	11,93	13,02	0,15	1,09	84,9	81,5
9	14,19	15,09	0,16	0,91	83,4	62,9
10	16,68	17,29	0,22	0,61	69,9	48,0
ΣD^2				8,27		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				0,19		
Átlagos tömegkülönbség (%)					82,2	
Átlagos kihozatal (%)						62,6

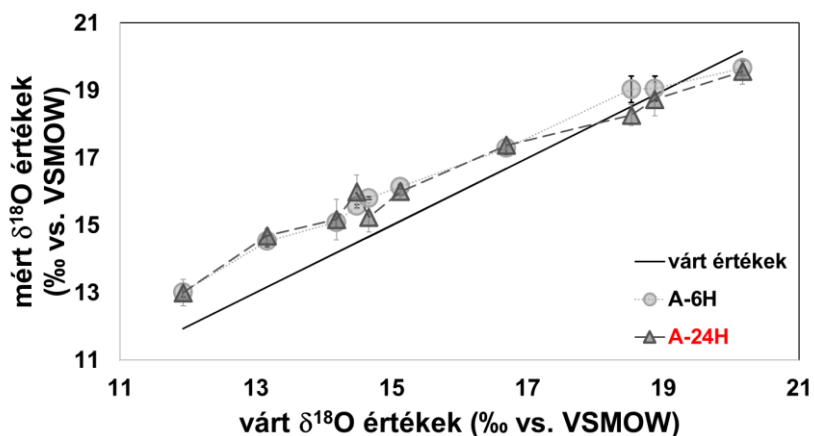
Mint az korábban karbonátminták esetében is előfordult (Snoeck és Pellegrini 2015), a később 6 órányi (11. táblázat) és 24 órányi (12. táblázat) savas kezelésben részesült mintasorozatok esetében is tömegcsökkenést figyeltem meg már az előtisztítás után, amikor is a mintatömegek 10-18%-kal csökkentek, melynek oka lehetett a másodlagos karbonátok feloldódása (12. ábra).

12. táblázat: Az A-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

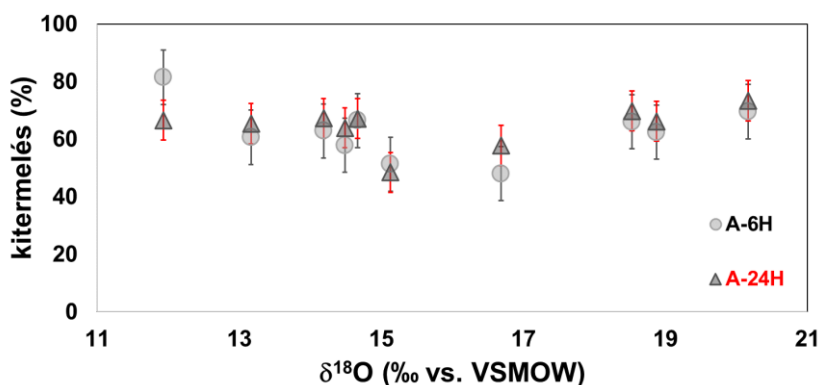
$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ (‰, VSMOW) értékek az A-24H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömeg az eredeti százalékában	Kinyerés (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D , mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,49	-0,14	93,6	66,2
2	18,53	18,43	0,30	-0,26	93,3	69,8
3	20,17	19,05	0,38	-0,60	95,4	73,3
4	14,66	15,51	0,43	0,57	90,1	67,1
5	14,49	14,90	0,50	1,50	90,1	63,9
6	15,13	15,26	0,23	0,88	90,5	48,4
7	13,17	13,92	0,22	1,52	87,7	65,4
8	11,93	12,69	0,39	1,07	88,8	66,6
9	14,19	14,47	0,61	0,98	91,8	67,2
10	16,68	16,82	0,13	0,69	84,7	57,8
ΣD^2				8,71		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				1,38		
Átlagos tömegkülönbség (%)					90,6	
Átlagos kihozatal (%)						64,6

A mért $\delta^{18}\text{O}$ értékek (és ezt a számolt statisztikai paraméterek a 8. és 9. táblázatban alátámasztják) ugyanakkor nem térnek el nagyon a várt értékektől, a maximális, 1,5 ezrelékes eltérést is a 7-A-24H minta esetében tapasztaltam. Az acetátpufferes előtisztítást kapott 6H és 24H sorozatok esetében mért adatokat a várt $\delta^{18}\text{O}$ értékek függvényében a 13. ábra mutatja be.

A mintákból feltárt és mért CO kromatográfiás csúcsainak helyzete és a csúcsalatti terület alapján a minta-előkészítés során sikerült tiszta ezüst-foszfát csapadékot előállítanom. Ugyanakkor itt már alacsonyabb kitermelést tudtam elérni, melyet a 14. ábra is bemutat. Ennek oka lehet, hogy a másodlagos karbonátok feloldása mellett némi foganyag is feloldódott az előzetes tisztítás során.



13. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek az acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.

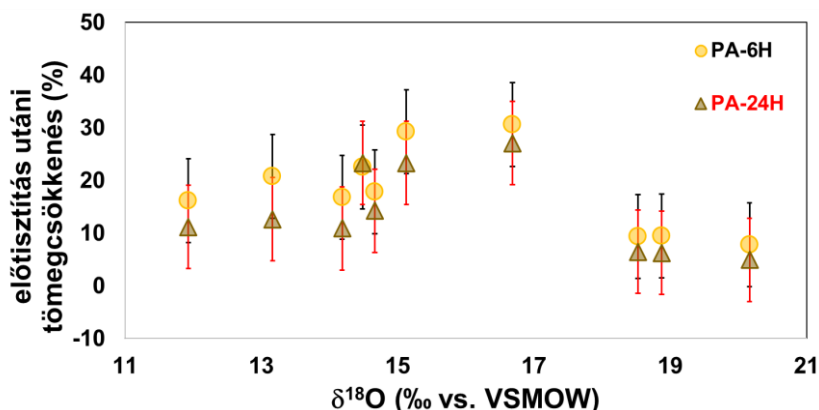


14. ábra: Az acetátpufferrel előkezelt minták kihozatal-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.

5.1.1.3. A PA módszer eredményei

Néhány tanulmány a hidrogén-peroxid alkalmazását javasolja tömény formában (~30 m/m%), de számos esetben hígított formában vizsgálták ezt mint előzetes tisztításra szánt vegyszert. Egy-egy tanulmány kísérleti részében nem csak szobahőmérsékleten, hanem magasabb hőmérsékleten is végeztek kísérleteket. Így

néhány esetben azonban a magasabb koncentrációk (>10 m/m%) alkalmazása esetén eltolódás jelentkezett a mért $\delta^{18}\text{O}$ értékekben, illetve a szerves anyagok maradéktalan eltávolítása sem volt sikeres (Grimes és Pellegrini, 2013).



15. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a PA-6H és PA-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibásávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibásávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.

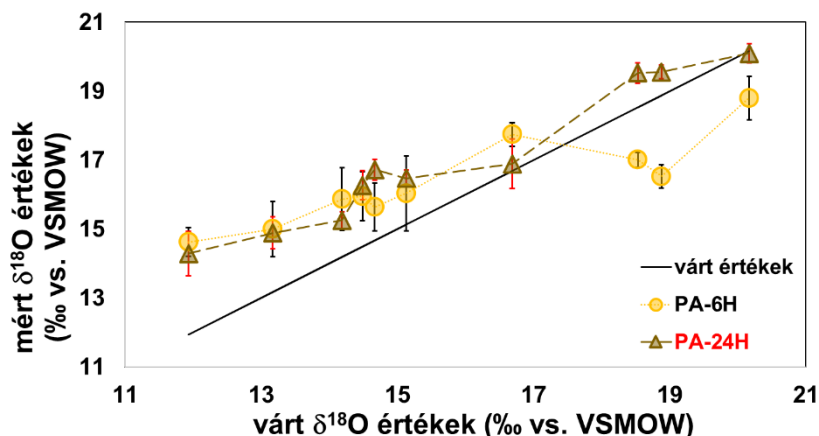
13. táblázat: A PA-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ (‰, VSMOW) értékek a PA-6H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömegkülönbség (%)	Kihozatal (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D, mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,33	-2,35	90,5	67,2
2	18,53	18,43	0,21	-1,52	90,6	68,1
3	20,17	19,05	0,63	-1,36	92,2	67,2
4	14,66	15,51	0,69	0,97	82,1	60,1
5	14,49	14,90	0,71	1,47	77,4	53,2
6	15,13	15,26	1,09	0,91	70,7	45,5
7	13,17	13,92	0,80	1,83	79,3	60,0
8	11,93	12,69	0,42	2,70	83,8	61,6
9	14,19	14,47	0,91	1,68	83,2	61,6
10	16,68	16,82	0,34	1,06	69,4	49,7
ΣD^2				28,21		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				9,86		
Átlagos tömegkülönbség (%)					81,9	
Átlagos kihozatal (%)						59,4

14. táblázat: A PA-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

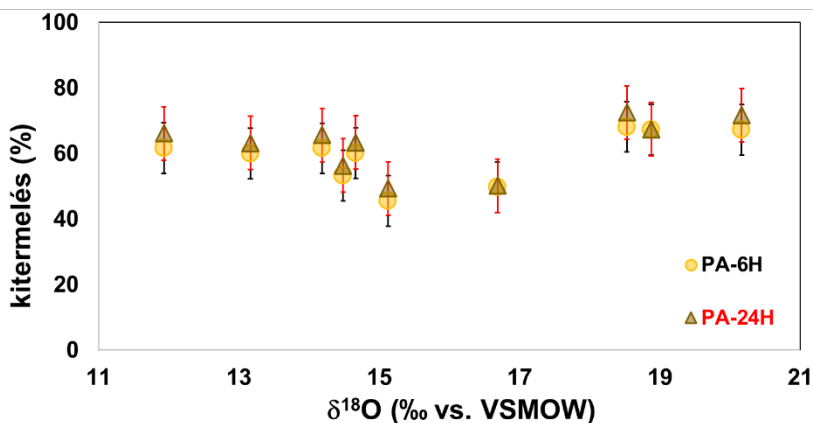
$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ (‰, VSMOW) értékek a PA-24H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömegkülönbség (%)	Kihozatal l (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D , $mért - várt$)		
1	18,88	18,94	0,20	0,68	93,8	67,4
2	18,53	18,43	0,30	1,00	93,6	72,5
3	20,17	19,05	0,28	-0,07	95,1	71,7
4	14,66	15,51	0,31	2,06	85,7	63,4
5	14,49	14,90	0,42	1,78	76,7	56,3
6	15,13	15,26	0,24	1,34	76,7	49,3
7	13,17	13,92	0,46	1,72	87,4	63,2
8	11,93	12,69	0,64	2,36	88,8	66,2
9	14,19	14,47	0,25	1,06	89,1	65,6
10	16,68	16,82	0,72	0,21	72,9	50,2
ΣD^2				20,41		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				4,22		
Átlagos tömegkülönbség (%)					86,0	
Átlagos kihozatal (%)						62,6

A kísérleteim során így 10 m/m% koncentrációjú H_2O_2 oldattal dolgoztam, a mintákat szobahőmérsékleten inkubáltam 24 órán át. A módszert további 6 órás acetátpufferes kezeléssel egészítettem ki. Az előzetes tisztítás előtt és után mért mintatömegek közt közepes különbséget tapasztaltam a vizsgált módszereket összehasonlítva (15. ábra). Az előkezelés után a két sorozat esetében átlagosan 81,9 és 86,0 %-a maradt meg a mintáknak, ami az acetátpufferhez (A módszer) hasonló (13. és 14. táblázat). Viszont itt a mért oxigén izotóp-összetétel nagyobb eltérést mutatott a várt értékekhez képest, mint az előző két típusú előkezelési vizsgálatok alkalmával (16. ábra).



16. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek a hidrogén-peroxiddal, majd acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.

Itt a maximális eltérés a várt értékektől a két almintasorozat esetében 2,7 ezreléknek, valamint 2,4 ezreléknek adódott. Ez alapján arra következtettem, hogy frakcionáció lépett fel a hidrogén-peroxidos előkezelés hatására, mely a korábbi tanulmányokat igazolja e téren (Grimes és Pellegrini 2013).



17. ábra: A hidrogén-peroxiddal, majd acetátpufferrel előkezelt minták kihozataladatai. A fekete színnel jelölt hibasávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.

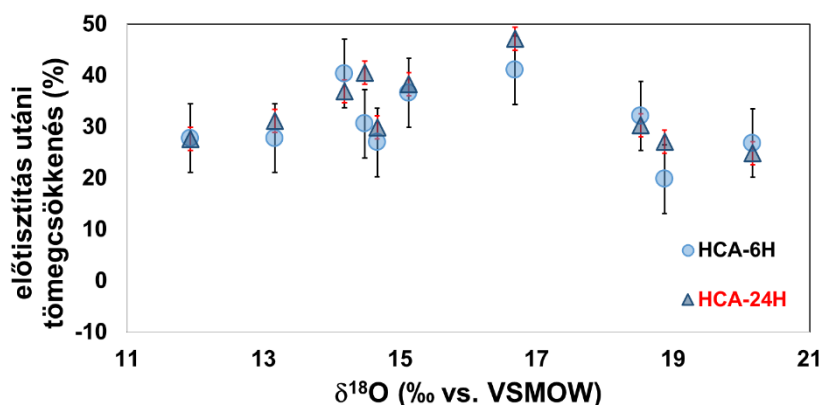
A számolt statisztikai paraméterek ezen sorozatok esetén az eddigi legnagyobbak voltak, ezeket a 11. és 12. táblázat foglalja össze: különbség-

négyzetösszegekként a következő értékeket kaptam: 28,21 és 20,41. A különbségnégyzetek szórásnégyzettel szorzott összege 9,86-nak és 4,22-nek adódott. A kihozatal átlagosan ~59% és ~62% lett, mely szintén utal foszfát anyagvesztésre e két módszer szerinti feltárás során (13. és 14. táblázatok, valamint 17. ábra).

A kromatográfiás elválasztás során látott csúcsalatti területek kb. 25%-kal voltak kisebbek, mint a mérés kalibrációjához azonos tömegben bemért ezüst-foszfát referenciaanyagok esetében, ez a foszfáttartalom elvesztésére utal az előtisztítás során, ahogy ezt más tanulmányok is felvetették (Grimes és Pellegrini 2013, Snoeck és Pellegrini 2015, Pellegrini és Snoeck 2016).

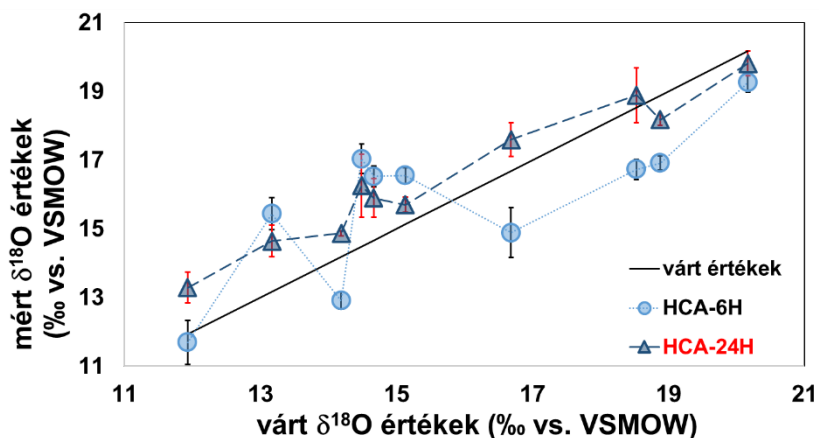
5.1.1.4. A HCA módszer eredményei

A negyedik előzetes tisztítási módszer során nátrium-hipoklorit oldatot alkalmaztam 24 órán keresztül, majd 6 órás acetátpufferes kezeléssel kombináltam ezt. Ezen sorozatok esetében figyeltem meg a legnagyobb mértékű tömegvesztéseget, az átlagos tömegvesztesség a 30%-ot is meghaladta (18. ábra).



18. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a HCA-6H és HCA-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.

Emellett a $\delta^{18}\text{O}$ értékekben is a legnagyobb eltéréseket itt tapasztaltam (19. ábra).



19. ábra: A mért oxigén izotóppszététel-értékek a nátrium-hipoklorittal, majd acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.

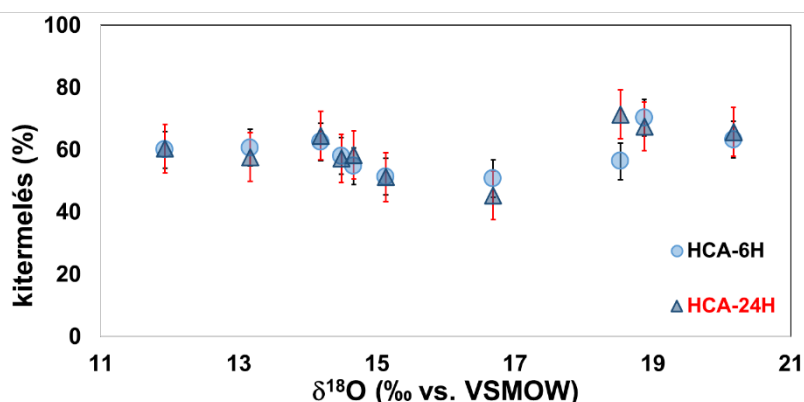
Ezt a számított statisztikai paraméterek igazolják, melyek ebben az esetben ΣD^2 : 29,97, illetve 11,01, valamint $\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$: 12,82, illetve 4,29 számított értékeknek adódtak (15. és 16. táblázat).

15. táblázat: A HCA-6H sorozat $\delta^{18}O$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}O_{PO4}$ (‰, VSMOW) értékek a HCA-6H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömegkülönbség (%)	Kihozatal (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D, mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,61	-1,96	80,2	70,3
2	18,53	18,43	0,83	-1,80	67,9	56,3
3	20,17	19,05	0,48	-0,91	73,2	63,3
4	14,66	15,51	0,58	1,86	73,1	54,7
5	14,49	14,90	0,38	2,55	69,5	58,0
6	15,13	15,26	0,86	1,42	63,4	51,3
7	13,17	13,92	0,84	2,27	72,3	60,7
8	11,93	12,69	0,10	-0,24	72,3	60,0
9	14,19	14,47	0,33	-1,28	59,7	62,5
10	16,68	16,82	0,68	-1,80	59,0	50,7
ΣD^2				29,97		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				12,82		
Átlagos tömegkülönbség (%)					69,1	
Átlagos kihozatal (%)						58,8

16. táblázat: A HCA-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ (‰, VSMOW) értékek a HCA-24H sorozatnál					Előkezelés utáni átlagos tömegkülönbség (%)	Kihozatal (%)
Minta száma	Várt érték	Átlagos mért érték	σ	Különbség (D , mért – várt)		
1	18,88	18,94	0,18	-0,70	73,0	67,5
2	18,53	18,43	0,80	0,36	69,8	71,4
3	20,17	19,05	0,36	-0,36	75,2	65,8
4	14,66	15,51	0,57	1,23	70,2	58,3
5	14,49	14,90	0,92	1,77	59,5	57,2
6	15,13	15,26	0,22	0,56	61,7	51,2
7	13,17	13,92	0,46	1,47	68,9	57,6
8	11,93	12,69	0,46	1,36	72,4	60,4
9	14,19	14,47	0,08	0,68	63,1	64,5
10	16,68	16,82	0,49	0,91	52,9	45,3
ΣD^2				11,01		
$\Sigma(D^2 \times \sigma^2)$				4,29		
Átlagos tömegkülönbség (%)					66,7	
Átlagos kihozatal (%)						59,9



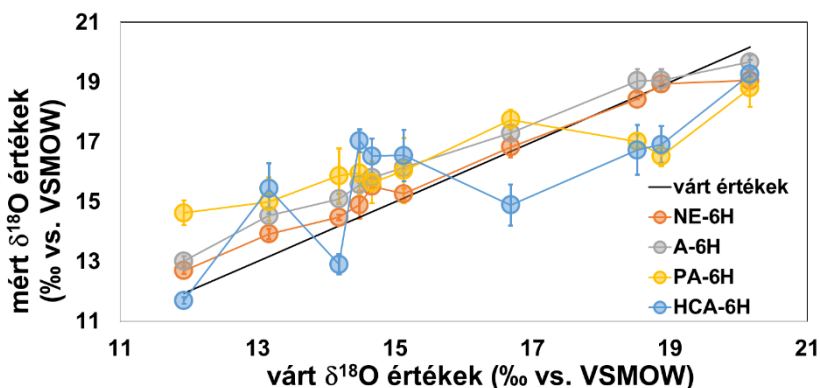
20. ábra: A nátrium-hipoklorittal, majd acetátpufferrel előkezelt minták kihozataladatai. A fekete színnel jelölt hibaszávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibaszávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.

Különösen az első, hatórás HF kezelésen átesett mintasorozat esetében tapasztaltam a legnagyobb eltéréseket a várt értékektől. Ez, valamint az alacsony kitermelés (20. ábra) arra engedett következtetni, hogy a szerves szennyezők eltávolítása mellett a szervetlen tartalom jelentős része is feloldódott már az előzetes tisztítás során, beleértve a bioapatit-tartalom egy részét is. Felmerülhet alacsonyabb

koncentrációjú nátrium-hipoklorit oldat hatásának, vagy a rövidebb reakcióidőnek a vizsgálata esetleges további kísérletek során, de a jelen kísérletsorozatban ezen tényezők vizsgálatára nem került sor.

5.1.2. A hidrogén-fluoridos kezelés időtartamának hatásai

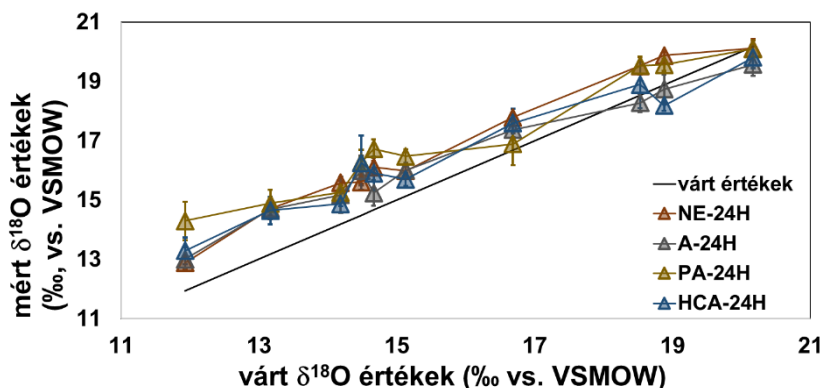
A hidrogén-fluorid kezelés időtartamával kapcsolatban is különböző időintervallumokat említ az irodalom (Grimes és Pellegrini 2013, Kocsis 2011). A kísérleteim során két intervallumot vizsgáltam: az előtisztított és tömegállandóságig szárított mintákat 6, valamint 24 órán keresztül áztattam 2 mol/dm³ koncentrációjú hidrogén-fluorid oldatban. A kevésbé kíméletes előtisztítások után a 6 és 24 órás HF-os kezelések esetében is tapasztaltam azt, hogy a kromatográfiás elválasztás során a csúcs alatti területek mérete csökkent az azonos tömegben bemért referenciaanyagok esetében látott mértéktől. Ez a csökkenés különösen a hidrogén-peroxidos és a nátrium-hipokloritos előkezelésen átesett mintáknál, a hatórás HF-os kezelés során volt megfigyelhető.



21. ábra: A hatórás savas kezelésen átesett minták mért $\delta^{18}\text{O}$ értékei. A kapcsolódó hibasávok mindig a jelölő színével szerepelnek.

Ugyanakkor a hatórás (21. ábra) és a 24 órás (22. ábra) savas kezelések között is volt különbség: a 24 órás hidrogén-fluoridos feltárás esetében a csúcsalatti területek a bemért referenciaanyagokétól kevésbé tértek el, mint a hatórás kísérletsorozatnál. Ebből arra következtettem, hogy ugyan az előzetes tisztítás során előfordul anyagvesztés, de a megmaradt mintamennyiségből a foszfát kivonásához a

hosszabb intervallumú hidrogén-fluoridos áztatásra van szükség. Ez az eddigi irodalmi tapasztalatokkal egyezésben van (Grimes és Pellegrini 2013, Lécuyer 2004, Zazzo et al. 2004, Lécuyer et al. 2019). Ezzel ellentétben viszont a jóval kíméletesebb desztillált vizes előtisztítás esetében a rövidebb, hatórás hidrogén-fluoridos kezeléssel kaptam a várt eredményekhez legközelebbi adatokat, itt jelentős anyagvesztés nem történt az előtisztítás során.



22. ábra: A 24 órás savas kezelésen átesett minták mért $\delta^{18}\text{O}$ értékei. A kapcsolódó hibasávok mindig a jelölő színével szerepelnek.

Következtetésként az általam tesztelt fogminták esetében a négy előzetes tisztítási módszer közül a csupán desztillált vizes előzetes tisztítást találtam az eredmények alapján a legmegfelelőbbnek. Az acetátpufferes előtisztítás sem elvetendő, bár ott a kezelés időtartamának rövidítése javíthat még az eredményeken. A hidrogén-fluoridos foszfátkivonás kapcsán két kezelési időtartamot vizsgáltam. A 6 órás hidrogén-fluoridos kezelés a desztillált vizes előtisztítással kombinálva adta a legjobb eredményeket, bár ezek szignifikánsan nem térnek el a szintén desztillált vízzel tisztított, de 24 órán át hidrogén-fluoridban áztatott minták eredményeitől. Az időhatékonyságot is mérlegelve a hatórás kezelés alkalmazható a gyakorlatban is. A két agresszívabb módszert (hidrogén-peroxidos, valamint nátrium-hipokloritos előtisztítás) nem tartom alkalmasnak hasonló fogminták mintaelőkészítésére, figyelembe véve a kezeléssel járó anyagvesztéséget.

5.1.3. Kitekintés az emlősmaradványok uránsoros kormeghatározása felé

A klímakutatás szempontjából az izotópösszetétel-adatok mellé a korok mérése is kiemelten fontos. Dolgozatomban olyan fogminták urán-tórium analízisének eredményeit mutatom be, melyek radiokarbon mérése már korábban megtörtént. Ugyan az állati maradványok, fog- és csontminták az uránsoros kormeghatározás szempontjából nem tekinthetők zárt rendszernek, ám a belőlük kivont kollagén uránsoros mérései jó iránynak mutatkoznak a módszer ilyen irányú kiterjesztésére Hercman 2014-es tanulmánya szerint (Hercman 2014). A cikk bemutatja a hosszú csontok kollagénjének uránsoros kormeghatározási módszerét, melyet jó kiegészítésnek javasol a radiokarbon kormeghatározás határain túlra. Ezért megpróbáltuk többféle minta (dentin, csont) kollagénjének korát urán-tórium módszerrel megadni.

Kutatásom során erdei őselefánt (*Elephas antiquus*) dentin és fogzománc részleteket, valamint barlangi medve (*Ursus spelaeus*) maradványát vizsgáltam. Az általam alkalmazott minta-előkészítési protokoll némiképp eltér az irodalmi részben előzményként bemutatott módszertől. Ennek oka, hogy laboratóriumunk végez kollagénből radiokarbon kormeghatározást, így a kollagénextrakcióra a már évek óta biztonsággal alkalmazott módszerünket használtam. A kivont kollagént hamvasztást követően, tisztatéri környezetben tömény salétromsavval (nyomanalitikai tisztaságúból kiindulva kétszer desztillált) roncsoltam, majd a savas roncsolás után extrakciós kromatográfiás elválasztásnak vettem alá, ehhez pedig szintén az egyéb urán és tórium elválasztásoknál bevezetett és azóta rutinszerűen alkalmazott UTEVA ioncserélő gyantát használtam. Az eljárás részleteit az Anyag és módszer c. fejezetben (4.2.5. rész) írtam le.

A kísérletek első részében elefánt- és medvemaradványokkal dolgoztam. Az elefántfog dentinjének kollagénjét, valamint a zománc apatitját dolgoztam fel, a medvefog esetében szintén a dentin kollagéntartalmából indultam ki. A mért ^{238}U , ^{232}Th koncentrációkat és a kapott $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ aktivitásarányokat a 17. táblázat foglalja össze. Az 1 számú minta maga a foszfátokomplex-képződés visszaszorítására alkalmazott alumínium-nitrát-nonahidrát só ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, VWR, analitikai

reagens tisztaságú) volt. Azt tapasztaltam, hogy a vegyszer nem elhanyagolható mennyiségű uránt és tóriumot tartalmaz, a későbbiekben tisztább só alkalmazását is meg kell fontolni. Az első két minta (2, 3) egy erdei őselefánt fog dentinjéből kivont kollagén volt. Ezek esetében a kapott $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ arány alapján a korszámítás lefuttatását mellőztem, hiszen a mért arányok alapján jelentős ^{238}U veszteséget tapasztaltam a minták esetében, mivel a $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} \gg 1$ ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ arányok: 6,8 és 8,4). A 4 és 5 számú minta esetében az aktivitásarányok 1 alattiak, ezen minták esetében lefuttattam a korszámításhoz az iterációt. A ^{230}Th kor a 4 számú minta esetében, mely egy barlangi medvefog dentinjének kollagénje, $91\,052 \pm 2\,963$ évnél adódott. Radiokarbon mérés alapján a minta konvencionális radiokarbon kora 35 000 év (BP, azaz before present, ahol a present 1950-et jelöl) (kalibrált kor: 42 000 év). Ez az eredmény is azt valószínűsíti, hogy urán kimosódás vagy tóriumbeépülés történik (utóbbi esetben ismeretlen $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ aránnyal), így látszólag idősödik a minta. Az 5 számú minta esetében (mely elefánt fogzománc maradvány volt) szintén elvégeztem a koriterációt, eredményül $62\,131 \pm 343$ évet kaptam. A Bécs melletti vidékről származó elefántmaradványt a kutatók 100 ± 25 ezer évesnek becsülik. Ha ezt elfogadjuk, akkor fiatalodás, azaz urán beépülés vagy tórium kimosódás történik. Ez persze nem meglepő, hiszen tudjuk, hogy a fogzománc sem zárt rendszer uránra és tóriumra nézve. A kísérletek második részében (mely sorozatot a 17. és 18. táblázatban a 6–7 számú minták alkották) két ismert radiokarbon korú kollagént tártam fel uránsoros kormeghatározásra. A 6 minta kora 39 ± 23 évnél adódott szemben a konvencionális radiokarbon korral, mely 3500 év (BP), azaz 3483 ± 27 év, mint kalibrált kor (BP). A 7-es minta, melynek konvencionális radiokarbon kora 33 000 év (BP), szintén alacsonyabb U/Th kort adott ($18\,800 \pm 700$ év). A koradatokat a 18. táblázat foglalja össze. Mindkét minta tehát fiatalabbnak adódott a vártnál, mely arra utal, hogy urán épül be a csont kollagénjébe vagy tórium mosódik ki a csont kollagénjéből. Ezek ellentétben vannak azzal, amit Hercman 2014-es tanulmányában állít (Hercman 2014), miszerint a hosszúcsontok kollagénje alkalmas U/Th korolásra. Az általunk végzett feltárást követő mérésekkel a fenti publikáció eredményeit nem tudtuk megerősíteni, és más, a fenti tanulmánnyal összhangban lévő eredményt taglaló publikáció sem lelhető fel a szakirodalomban azóta.

17. táblázat: *A szerves maradványok eredményeinek összesítése*

Minta neve	Minta száma	²³⁸ U koncentráció (ppb)	2σ (ppb)	²³² Th koncentráció (ppt)	2σ (ppt)	²³⁰ Th/ ²³² Th atomarány (×10 ⁶)	2σ	²³⁰ Th/ ²³⁸ U aktivitásarány	2σ	²³⁰ Th kor (év BP)	2σ
Blank_Al(NO ₃) ₃	1	820,165	0,0012	15628	0,08	96	5,8	0,0990	0,0067		
Eleph_D_Left_1	2	1,097	0,0009	2799	0,64	45	0,2	6,9251	0,0437		
Eleph_D_Mid_1	3	1,122	0,0007	4255	1,23	36	0,2	8,2482	0,0405		
Bear_1_Dentin	4	6,772	0,0014	742	0,11	112	1,2	0,7287	0,0078	91052	2963
Eleph_enamel	5	2696,908	1,0441	12478	3,47	1576	3,9	0,4444	0,0012	62131	343
Coll_3500_BP	6	198,427	0,1766	266	1,28	21	0,6	0,0016	0,00005	39	23
Coll_33000_BP	7	18,549	0,0116	704	1,59	82	0,7	0,1996	0,0014	18823	703

18. táblázat: *A minták radiokarbon és urán-tórium koradatai.*

minta neve	minta száma	anyag	Korbecslés (év)	Kalibrált radiokarbon kor (év)	²³⁰ Th kor (év BP)
Eleph_D_Left_1	2	dentin kollagén	100 000		
Eleph_D_Mid_1	3		100 000		
Bear_1_Dentin	4		35 000	42 000	91 052
Eleph_enamel	5	zománc	100 000		62 131
Coll_3500_BP	6	kollagén	3 500	3 483	39
Coll_33000_BP	7	kollagén	33 000		18 823

5.2. AZ URÁN-TÓRIUM KORMEGHATÁROZÁS MEGHONOSÍTÁSA

5.2.1. Standardkészítés a kormérés detektorkalibrációjához

A minta-előkészítési és mérési módszer meghonosítása óta részt vettem több mint 100 cseppkőminta feltárásában és mérésében. A méréseink ellenőrzéséül szolgált néhány olyan minta, amelyeket 2017-ben, Xi'An-ban, Prof. Hai Cheng laboratóriumában vetettünk alá U-Th mérésnek. Ezeket a mintákat újra feltárva, a koradataink statisztikai hibán belül megegyeznek, annak ellenére is, hogy az alkalmazott feltárási és mérési protokoll is különböző. A kínai minta-előkészítési módszer során más típusú gyantát használnak a laboratóriumban: UTEVA helyett AG 1-X8 anioncserélő gyantán végzik az elválasztást, mely a tóriumot jól megköti, ám az urántartalom nagyobb része elveszik. Ezt a mérési megközelítéssel kompenzálják: a ^{238}U nyálábot nem mérik, a többi izotópot pedig a mágnes állításával egymás után az elektronsokszorozóra terelve határozzák meg. A ^{238}U izotóp értékét a mért ^{235}U mennyiségéből számítják ki, a már említett $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,82$ érték alapján (Stirling et al. 2007, Weyer et al. 2008, Hiess et al. 2012, Chiang et al. 2019). A mérésekhez ők is az általunk is alkalmazott CRM 112-A bizonylatolt referenciaanyagot (New Brunswick Laboratory, US Department of Energy) használják. Ez kereskedelmi forgalomban 4 grammos fém urán formájában szerezhető be, a műbizonylat szerinti atomszázalékos összetételt, illetve a $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ és a $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányokat a 19. táblázat mutatja be.

19. táblázat: A CRM 112-A műbizonylatában szereplő izotópösszetétel.

CRM 112-A izotópösszetétel		
	Atom %	Bizonytalanság (k=2)
^{234}U	0,0052458	0,0000081
^{235}U	0,72017	0,00039
^{238}U	99,27458	0,00039
	Izotóparány (mol/mol)	Bizonytalanság (mol/mol)
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,000052841	0,000000082
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,0072543	0,000004

A beszerzett CRM 112-A bizonylatolt referenciaanyagból a törzsoldatot a következőképpen készítettem el: a 4 grammos fémdarabból egy kisebb darab – a felületi oxidtartalom eltávolítása miatt, a bizonylatban ajánlott módszer szerint – 8 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban történő áztatás, szárítás, majd acetonos lemosás után került tömegmérésre ($m = 1,5388 \pm 0,0003$ g). Ezután ezt 1 mol/dm³ koncentrációjú salétromsavban feloldva készült el a törzsoldat, melyből ezután további két hígított munkaoldatot készítettünk. A hígított oldatok koncentrációit a bizonytalanságukkal együtt a 20. táblázat mutatja be.

20. táblázat: A CRM 112-A törzsoldata és a készített munkaoldatok.

	Koncentráció
Törzsoldat (mg/kg)	1427,38 $\pm$ 0,300
1. hígítás (mg/kg)	10,146 $\pm$ 0,003
2. hígítás (μg/kg)	23,95 $\pm$ 0,080

A hármas spike készítéséhez az IRMM-3636a kódjelű referenciaanyagát használtuk, melynek ²³³U/²³⁶U izotóparánya ~1. Az anyag izotópösszetételét a 21. táblázat mutatja be.

21. táblázat: Az IRMM-3636a izotóp-referenciaanyag összetétele.

IRMM-3636a izotópösszetétel		
	Izotóparány (mol/mol)	Bizonytalanság (1σ) (mol/mol)
²³³ U/ ²³⁶ U	1,01906	0,00016
²³⁴ U/ ²³⁶ U	0,00036606	0,00000048
²³⁵ U/ ²³⁶ U	0,00004548	0,000000074
²³⁸ U/ ²³⁶ U	0,00023481	0,00000038

Ehhez a ²²⁹Th izotópot az SRM 4328C referenciaanyag hozzáadásával kevertük. A ²²⁹Th törzsoldat koncentrációja 4,838 $\pm$ 0,021 μ g/liter volt. Az ebből készített hígítást félmikromérleggen, tömegmérésekkel követve végeztük, az elkészült hígítások összetétele az Anyag és módszer fejezet 6. táblázatában látható.

5.2.2. Mérési konfiguráció beállítása, a korszámítás lépései

A méréseinkhez saját mérési protokollt fejlesztettem, melynek lényege, hogy az összes uránizotópot multikollektorosan mértem, míg a tórium izotópokat az urán detektorkiosztással. Tehát nem azt az eljárást követtem, hogy a tórium mérésekor a tömegszámainak megfelelő detektorkiosztás használtam. A mérési protokoll során Faraday-detektorokkal mértem az uránizotópokat, a tórium esetében pedig az elektronsokszorozón mértem a ^{230}Th és a ^{229}Th mennyiségét. A detektorkiosztást a 22. táblázat szemlélteti. A középső detektornál (mint a műszerismertető 4.2.7. fejezetben már említettem) választhatunk, mely detektortípust alkalmazzuk az adott ionáram detektálására. Alacsony mennyiségben jelen lévő izotópok esetén (mint jelen mérés során a tórium izotópjai) célszerű a nyalábot a centrális Faraday-detektor helyett az elektronsokszorozóra terelni. A minták urán és tóriumfrakcióit egymás után mértem, a központi tömegszám átállításával és a tóriumnyalábok diszperziós kvadrupóllal történő detektorba terelésével. A detektorok az uránnyalábok detektálásának megfelelő pozícióban maradtak a Th-mérések során is. Azt, hogy a Th-nyalábok a megfelelő detektorba jussanak, a diszperziós kvadrupólra különböző feszültségértékeket kapcsolva értem el. Ezt minden mérési nap elején elvégeztem, illetve a minták között is ellenőriztem. A minta uránjának és tóriumjának felváltott mérésének az az előnye, hogy az urán mérésekor kapott tömegdiszkriminációt használtam a közvetlenül utána mért tóriummérések korrekciójára is. Másik előny még, hogy a tóriummérés utáni urán mérésekor az uránfrakció kimossa az előző minta tóriumfrakcióját a rendszerből.

22. táblázat: Az urán-tórium mérések során alkalmazott detektorkiosztás. Dőlttel a 10^{13} Ohm erősítővel mért nyalábokat jelöltem, a * az elektronsokszorozóval (IC – ion counter) mért izotópokat jelöli.

	L4	L3	L2	L1	C/IC*	H1	H2	H3	H4
U				^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U	
Th				^{229}Th	$^{230}\text{Th}^*$		^{232}Th		
					$^{229}\text{Th}^*$				

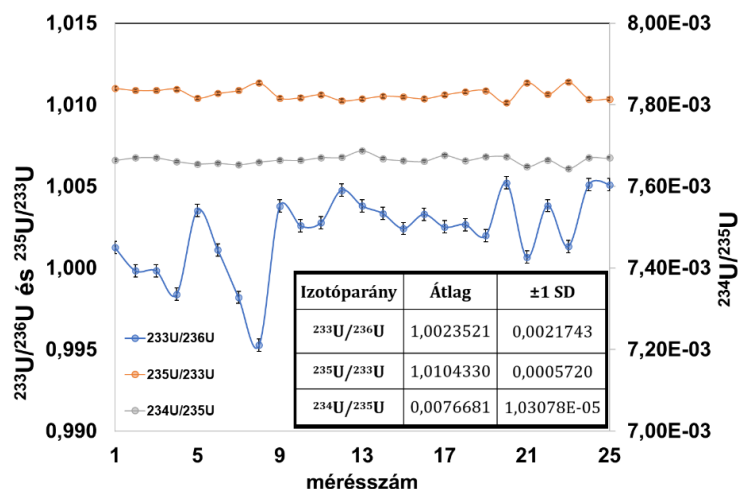
A mérés során minden 5 mintánként STALMIX standardoldatot (összetételét l. a 23. táblázatban) mértem, a napi érzékenységtől függő koncentrációban, de

legtöbbször az alkalmazott koncentráció 20,75 ppb volt ^{238}U -ra nézve. Ezzel az egyébként elektronikus kalibrációval nem rendelkező 10^{13} Ohm ellenállású erősítőt tudtam kalibrálni.

23. táblázat: A STALMIX munkaoldat összeállítása az IRMM-3636a kettős spike és a CRM 112-A hígított oldatok felhasználásával.

	IRMM-3636a	CRM 112-A	
U koncentráció ($\mu\text{g/liter}$)		10145,83 $\pm$ 3,50	
^{236}U koncentráció ($\mu\text{g/liter}$)	211,85 $\pm$ 0,025		
<i>m</i>bmért (g)	2,5544	7,6922	
			STALMIX
$n(^{235}\text{U})/n(^{233}\text{U})$ (mol/mol)			1,010725 $\pm$ 0,001282
$n(^{234}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ (mol/mol)			7,639 $\times 10^{-3} \pm 7,072 \times 10^{-6}$
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ (mol/mol)			7,255 $\times 10^{-3} \pm 4,063 \times 10^{-6}$

A STALMIX oldaton végzett ismételt méréseket a 23. ábra összegzi $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ és $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányok tekintetében. A jelölőkhöz tartozó hibasávok igen kicsik, gyakorlatilag a jelölő lefedi a hibasávok méretét (kifejezetten a $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ és $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ sorozatok adatpontjai esetében igaz ez). A 25 mérés adatai alapján a számolt átlagos izotóparányokat és $\pm 1\text{SD}$ szórásukat a 23. ábra beszúrt táblázatában tüntettem fel. A $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ izotóparány átlagosan $^{233}\text{U}/^{236}\text{U} = 1,0023521 \pm 0,0021743$ -nak, a $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ izotóparány átlagosan $^{235}\text{U}/^{233}\text{U} = 1,0104330 \pm 0,0005720$ -nak, a $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ izotóparány átlagosan $^{234}\text{U}/^{235}\text{U} = 0,0076682 \pm 1,03078 \times 10^{-5}$ -nek adódott. A minták urán- és tóriumfrakcióinak egymást követő mérése egyrészt segített abban, hogy ne fordulhasson elő két különböző minta azonos (tehát vagy urán vagy tórium) frakciójának keresztzennyeződése a minta plazmába juttatása során, hiszen így gyakorlatilag az egyik frakció mossza ki a másiknak azt a minimális maradékát is a rendszerből, ami a 3 m/m% koncentrációjú salétomsav mosófolyadék adagolása után még maradhatott.



23. ábra: A STALMIX oldat mért izotóparányai.

Megjegyzem, hogy a tapasztalatok bővülésével az urán frakció esetében továbbra is a 3 m/m% salétromsavat használtam mosófolyadékként, ám az igazolódott, hogy ez az oldat nem elegendő a Th frakció kimosásához. Így a Th frakció után a mosást 3 m/m% salétromsav és 0,05 mol/dm³ HF elegyével végeztem. Másrészt így az uránizotópok tömegdiszkrimináció-korrekciónak alkalmazni lehetett ugyanazon minta tórium frakciójának esetében is (hiszen egy salétromsavas mosástól eltekintve közvetlenül egymás után mérődtek). A következő lépések az uránizotóp-mérésekre vonatkozó korrekciókat foglalják össze:

1. STALMIX és minta esetén is a tömegdiszkrimináció korrekciója a mért oldat saját $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányával történik. A tórium tömegdiszkriminációját a tudományterületen alkalmazott protokollnak megfelelően az előzőleg mért urán diszkriminációjával számoljuk ki.
2. A mérési szekvenciát STALMIX oldattal kezdtem, majd pedig öt mintánként mértem újra STALMIX oldatot.
3. Az adott minta urán frakciójának mérése után a tórium izotópokat a diszperziós kvadrupól segítségével az uránmérésre pozícionált detektorokba tereltem.
4. A tömegdiszkrimináció-korrigált értékekkel a 9. és 10. egyenletek által leírt korrekciót elvégezve adódik a mért ionáramokból tényleges izotóparány.

$$(^{235}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{korrigált, minta}} = \frac{(^{235}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{mért, minta}}}{(^{235}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{mért, STALMIX átlag}}} \times (^{235}\text{U}/^{233}\text{U})_{\text{névleges, STALMIX}} \quad (9);$$

$$(^{234}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{korrigált, minta}} = \frac{(^{234}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{mért, minta}}}{(^{234}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{mért, STALMIX átlag}}} \times (^{234}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{névleges, STALMIX}} \quad (10);$$

az így kapott tömegdiszkrimináció-korrektions faktort (f_{md}) a tóriummérésekre a következő összefüggés szerint (cseppkő-kormeghatározással foglalkozó laboratóriumok ezt használják) számítottam ki:

$$f_{md,230} = \left[\frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{névleges}}}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{mért}}} \right]^{\left[\frac{\ln(m_{230}\text{Th}/m_{229}\text{Th})}{\ln(m_{235}\text{U}/m_{238}\text{U})} \right]} \quad (11, \text{Cheng et al. 2013});$$

valamint

$$f_{md,232} = \left[\frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{névleges}}}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{mért}}} \right]^{\left[\frac{\ln(m_{232}\text{Th}/m_{229}\text{Th})}{\ln(m_{235}\text{U}/m_{238}\text{U})} \right]} \quad (12, \text{Cheng et al. 2013}),$$

ahol a kitevőben szerepelő izotópok pontos atomtömegeit a 24. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a tóriumra vonatkozó korrekciós faktort (11. és 12. egyenletek, Cheng et al. 2013, illetve Prof. Cheng szóbeli közlése) az urán tömegdiszkriminációja alapján adtam meg, ahogyan ez bevált gyakorlat a cseppkövek kormeghatározásával foglalkozó kutatólaboratóriumokban.

24. táblázat: A tömegdiszkriminációs faktor számításánál használt izotópok pontos tömegei atomi tömegegység ezredrészében kifejezve.
(forrás: <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>).

Izotóp	Pontos tömeg (μAMU)
²²⁹ Th	229 031 761,357(26)
²³⁰ Th	230 033 132,267(13)
²³² Th	232 038 053,605(15)
²³⁵ U	235 043 928,117(12)
²³⁸ U	238 050 786,936(16)

A korszámításhoz a tömegdiszkriminációval korrigált értékeket használtam. Az uránméréseket illető korszámítás során a $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ és a $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ mért izotóparányokra van szükség, majd pedig a következő számítási lépéseket kell elvégezni:

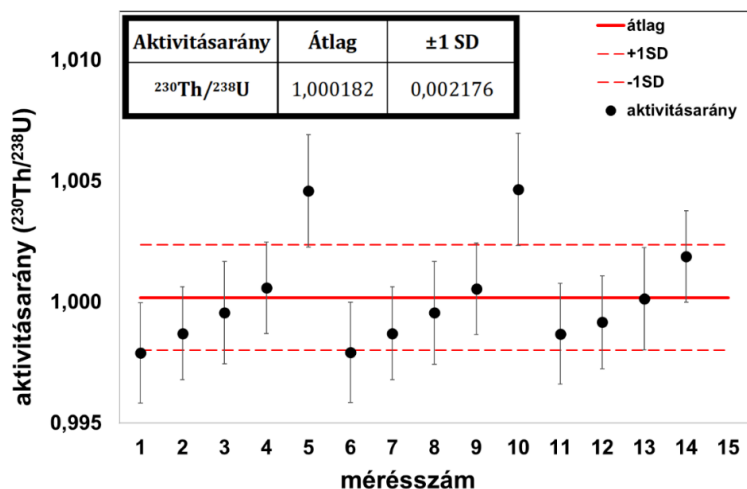
1. Minden mintasorozatban feltártam egy vakmintát, mely ugyanazon lépéseken ment keresztül, mint az összes minta. A vakminta mérése során kapott urán és tóriumizotópok mennyiségét levonom a minták mért adataiból.
2. Mivel a spike hozzáadásával ismert mennyiségű ^{233}U -t adok a mintához, ezért a mért abszolút $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ és a $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányokból és a rögzített $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ értékből a természetes uránizotópok mennyisége kiszámolható.
3. A spike-korrigált adatokból $\delta^{234}\text{U}$ értéket számoltam a mintákra.

Számunkra hasznos információ még a ^{238}U nyaláb intenzitása, amelyből az urán kinyerésének mértéke számítható. Így alacsony kinyerés esetén a feltárás ismételhető. A tóriummérésekkel kapcsolatos számítási lépések pedig – a mért $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ és a mért $^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ arányok felhasználásával – az uránmérések során alkalmazott számítási lépésekkel egyeznek meg. Ezt követően az izotópok korrigált mennyiségeiből adtam meg a $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ és $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomarányokat, bizonytalanságukkal együtt. Ezek után lehetett csak elvégezni numerikusan a korszámítást (iterációval) az (5) egyenlet szerint. A mért kor a ^{234}U és ^{230}Th izotópok arányából számolódik, ám figyelembe kell venni azt, hogy ^{234}U mennyisége gyakorlatilag a kor függvénye is. Így a kor nem adható meg egy egyszerű képlettel, a kezdeti és a jelenlegi ^{234}U mennyiségek figyelembevétele szükséges az iteráció során. A számításokat Microsoft Excelben szerkesztett makrókat tartalmazó munkafüzetben végeztem el, ebből egy példaszámolást a 25. és 26. ábra tartalmaz.

5.2.3. Spike összetételének pontosítása „végtelen” korú minták segítségével

Az izotóphígításos analízishez szükséges hármasspike oldatot az IRMM-3636a kettős urán spike és az SRM 4328C ^{229}Th spike ($t_{1/2}=7917\pm 24$ év, Varga et al. 2014) keverésével állítottuk elő. A $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ arány gravimetrikusan elért bizonytalansága 0,5%, ami nem kellően pontos. Publikálható U/Th-korok eléréséhez a bizonytalanságot 1-2 ezrelékre kell csökkenteni. Az alkalmazott hármasspike

összetételének pontosításához „végtelen korú” minták feltárását végeztem el. „Végtelen” korú mintának számít az a minta, amelynél a minta kora legalább ötszöröse a felezési időnek. Így benne az atomarányt biztosan a radioaktív bomlás határozza meg. Ez esetben a Wildermann-1 cseppkő egy darabjából fúrtam és mértem be ~1 mg-nyi részleteket.



24. ábra: A Wildermann-1 cseppkő aktivitásarányai a már korrigált spike értékek figyelembevételével. A mérések átlagaként kapott aktivitásarány és annak $\pm 1\text{SD}$ bizonytalansága az ábrán szerepel.

A Wildermann-1 cseppkövet Prof. Christoph Spötl-től (Quaternary Research Group, University of Innsbruck, Innsbruck, Ausztria) kaptam. A Wildermann-1 publikáltan „végtelen” korú kalcit (Cheng et al. 2013), biztosan idősebb 2 millió évnél, és ismert a $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ aránya (szekuláris), illetve a $\delta^{234}\text{U}$ -ja ($\delta^{234}\text{U} = 0 \text{ ‰}$) is. A feltárásokat a korábban leírt módon végeztem el, az eredményeket a 24. ábra összegzi.

A gravimetrikusan összeállított hármas spike oldat $^{233}\text{U}/^{229}\text{Th}$ aránya $^{233}\text{U}/^{229}\text{Th} = 4,9250 \pm 0,0223$ -nak adódott, ahogy ez a 4.2.2. fejezetben is szerepel. A Wildermann-1 minta segítségével a hármas spike összetételét pontosítani tudtam, az újraértékelt adatok alapján az atomarány: $^{233}\text{U}/^{229}\text{Th} = 4,8964 \pm 0,0129$ -nek adódott. A hiba további leszorításához még további mérésekre van szükség. A mérési adatok kiértékelésére a 25. és 26. ábrán mutatom be a kiértékelés részletes menetét és a bemenő adatokat.

Sample: D1std											
Sample, spike & blank info		(necessary input parameters are written in RED)									
1,499837949		weight (grams)	spike conc. (pmol/g)		Sensitivity						
	Sample Wt. (g)	0,01960 ± 0,00001	Spl-16A Value pmol/g		Conc. of StaLMix (ppb)		21				
	233U	0,176 ± 0,00001	0,75000 ± 0,00020		Volume of sample solution U (ml)		0,8				
	229Th	0,176 ± 0,000005	0,15317 ± 0,00010		Volume of sample solution Th (ml)		0,7				
			4,8964		Uranium recovery (%)		56,4				
					Thorium recovery (%)		57,25				
U measurements											
238U meas		ratio	abs err	%err							
235/233 meas =		28,515714	0,080640977	2,83							
234/235 meas (1) =		9,902214	0,013092	1,32							
234/235 std corr =		0,015613	0,000018	1,12							
234/235 std corr =		0,015613	0,000018	1,12							
Th measurements											
230/229 meas =		ratio	abs err	%err							
232/229 meas =		0,013347	0,000068	5,10							
		3,984336	0,037935	9,52							
U calculations											
238U/233Uspk		ratio	abs err	%err			ratio	abs err	%err		
238U/233Uspk		233U (pmol)	0,132366	0,0000355	0,27	234U blank		0,0000032	0,0000024		
0,00023042		235U (pmol)	1,310712	0,0017682	1,35	238U blank		0,0199718	0,0013182		
235U/233Uspk		234U (pmol)	0,020464	0,0000359	1,75						
0,00004463		235U spike corrected (pmol)	1,310706	0,0017682	1,35	d234U	238U (nmol)	0,180661	0,000244		
234U/233Uspk		234U spike corrected (pmol)	0,020414	0,0000360	1,76	1055,63		43,006432	0,058024		
0,00035921		238U (pmol)	180,660745	0,2437452	1,35	4,56		1055,629	± 4,56		
Th calculations											
230Th/229Th (spk)		ratio	abs err	%err			ratio	abs err	%err		
0,0000625		229Th (pmol)	0,027033	0,000018	0,65	230Th blank		0,0000020	0,0000004		
		230Th (pmol)	0,000361	0,000002	5,14	232Th blank		0,0131149	0,0000930		
		0,00003125 232Th (pmol)	0,017709	0,001028	9,54						
		230Th spike (pmol)	0,0000017	0,0000008	500,00	232Th (pmol)		0,094594134	0,0010321		
		Blank	0,0000020	0,0000004	195,11	232Th (pg)		21,94887	0,23949	11	
		230Th spike corr (pmol)	0,000357	0,000002	5,81	230/232 (atomic) =		0,0037754	0,000047	12	
		230Th spike corr (pmol)	0,000357	0,000002073	5,806						
		230Th spike corr (pg)	0,08215	0,000477							
U/Th calculations											
232Th/238U atomic =		ratio	abs err	%err			ratio	abs err	%err		
230Th/238U atomic =		0,0005962	0,0000057	9,64	[232Th/238U] activity =		0,0001901	0,0000018	9,64		
230Th/234U atomic =		0,0000020	0,0000000	5,96	[230Th/238U] activity =		0,116863	0,000697	5,96		
230Th/234U atomic =		0,0174949	0,0001061	6,07	[230Th/234U] activity =		0,0568511	0,0003449	6,07		
Iterative age & age error calculations (uses GOALSEEK macro string from hidden sheet; BLUE #'s should ~ 0)											
Uncorrected age (Years) =		6 352	-5,42E-12								
AGE with [Th/U] max - AGE max =		6391	-4,67E-12								
AGE with [Th/U] min - AGE min =		6314	-6,07E-12								
AGE with δ234U max - AGE min =		6338	-5,39E-12								
AGE with δ234U min - AGE max =		6367	-5,45E-12								
Correction for initial 230											
230/232 i, now =		4,15E-06	2,08E-06								
corrected [230Th/238U]act=		0,116735 ± 0,000699	6,0								
Corrected age (Years) =		6345,3	-5,40E-12								
AGE with [Th/U] max - AGE max =		6384,3	-4,66E-12								
AGE with [Th/U] min - AGE min =		6306,3	-6,05E-12								
AGE with d 234U max - AGE min =		6330,8	-5,37E-12								
AGE with d 234U min - AGE max =		6359,8	-5,43E-12								
230/232 i, now+ =		6,23E-06									
corrected [230Th/238U]act=		0,116671	Age=	6341,7	-5,40E-12						
230/232 i, now- =		2,08E-06									
corrected [230Th/238U]act=		0,116799	Age=	6348,9	-5,41E-12						
0											
UNCORRECTED DATA											
230Th =		0,0822 ± 0,0005	pg/g								
232Th =		21,9 ± 0,2	pg/g								
230Th/232Th atomic =		3775,42 ± 46,66	ppm								
238U =		43,0 ± 0,1	ppb								
δ 234U initial =		1 074,7	+4,6								
δ 234U present =		1 055,63 ± 4,56									
[230Th/238U] activity =		0,11686 ± 0,00070									
age (years) =		6 352	+41	-41							
Corrected Data:											
Age (Years) =		6345	+42	-42							
δ234Yt =		1074,7	+4,6	-4,6							

25. ábra: Az urán-tórium mérések kiértékelőlapja, mely a Xi'An-i kiértékelőlap módosított változata.

		233U	234U	235U	236U	238U	235U/238U (1)	235U/234U (2)	233U/234U (3)	233U/235U (4)	233U/236U (5)	235U/236U (6)	233U/238U (7)	235U/233U (8)	234U/235U (9)	235U/233U (10)	234U/235U (11)
***	Cup	L1	C	H1	H2	H3	H1 H3	H1 C	L1 C	L1 H1	L1 H2	H1 H2	L1 H3	H1 L1	C H1	H1 L1	C H1
***	Info	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St
***	Mean	2,04E-02	3,18E-03	2,04E-01	2,03E-02	2,85E-01	7,15E-03	6,42E+01	6,42E+00	1,00E-01	1,00E+00	1,00E+01	7,15E-04	9,91E+00	1,57E-02	9,90E+00	1,57E-02
***	StdErr (%)	2,85E-01	2,89E-01	2,83E-01	2,86E-01	2,83E-01	2,02E-03	3,70E-02	2,92E-02	2,44E-02	2,97E-02	1,22E-02	2,48E-02	2,42E-02	3,70E-02	1,15E-02	3,13E-02
***	StdErr (abs)	5,81E-05	9,19E-06	5,78E-04	5,81E-05	8,06E-02	1,44E-07	2,37E-02	1,87E-03	2,44E-05	1,23E-03	1,77E-07	2,40E-03	5,79E-06	1,14E-03	4,90E-06	1,14E-03
***	StdDev (%)	1,80E+00	1,83E+00	1,79E+00	1,81E+00	1,79E+00	1,23E-02	2,31E-01	1,82E-01	1,50E-01	1,88E-01	7,55E-02	1,49E-01	2,31E-01	7,11E-02	1,93E-01	1,93E-01
***	StdDev (abs)	3,67E-04	5,81E-05	3,66E-03	3,67E-04	5,10E-01	8,78E-07	1,48E-01	1,17E-02	1,50E-04	1,88E-03	7,57E-03	1,09E-06	1,48E-02	3,62E-05	7,04E-03	3,02E-05
***	Valid Values	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	37 (40)	39 (40)	39 (40)	38 (40)	40 (40)	38 (40)	38 (40)	38 (40)	39 (40)	38 (40)	38 (40)

	1:229Th	1:238Th	1:232Th	2:229Th	2:238Th	2:229Th	1:232Th/2:229Th (1)	1:232Th/2:229Th (2)	2:229Th/1:229Th (3)	1:229Th/1:232Th (4)	1:229Th/2:229Th (5)	2:229Th/1:238Th (6)	1:229Th/1:238Th (7)
***	Cup	L1	C/C	H2	C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	L1	L1	C/C	L1
***	Info	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	O tbdgy - Dy	O tbdgy - St	O tbdgy - Dy	O tbdgy - St	O tbdgy - Dy	O tbdgy - Dy	O tbdgy - St
***	Mean	4,12E-03	2,66E+03	1,69E-02	1,98E+05	1,34E-02	4,05E+00	7,69E-01	2,48E-01	1,30E+00	7,46E+01	9,77E+01	9,77E+01
***	StdErr (%)	5,29E-01	9,08E-01	1,64E+00	6,89E-01	5,07E-01	9,38E-01	2,35E-01	8,46E-01	2,35E-01	5,06E-01	3,90E-01	3,90E-01
***	StdErr (abs)	2,18E-05	2,42E+01	2,77E-04	1,38E+03	6,80E-05	3,79E-02	1,81E-03	3,06E-03	3,78E-01	3,78E-01	3,81E-01	3,81E-01
***	StdDev (%)	2,90E+00	4,98E+00	8,99E+00	3,77E+00	2,68E+00	5,05E+00	1,24E+00	4,56E+00	1,24E+00	2,68E+00	2,07E+00	2,07E+00
***	StdDev (abs)	1,20E-04	1,32E+02	1,52E-03	7,45E+03	3,60E-04	2,04E-01	9,56E-03	1,13E-02	1,62E-02	2,00E+00	2,02E+00	2,02E+00
***	Valid Values	30 (30)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	28 (30)	29 (30)	28 (30)	29 (30)	28 (30)	28 (30)	28 (30)	28 (30)

eredeti mass corrected	0,013350	3,987643		
Xian mass correction	0,013347	3,984336	230/229 m.d. factor	232/229 m.d. factor
	1,01442	0,994947085	0,984971814	
Should be used?	0	1,01641	235/238 nominal	0,0072543
for 3 masses		1,0144	235/238 m&e	0,007148012
for 1 masses		1,0048	m230/m232	230,031128
			m29	238,031796
			m235	238,043824
			m238	238,050785

Sample	9.9088449	0.002402109	0.015658811	5.78946E-06
235U/233U (8)	StdErr (abs)	234U/235U (9)	StdErr (abs)	
Stal-Mix before	1,0114639	0,00388208	0,007663569	5,38412E-06
Stal-Mix after	1,0113392	0,000420913	0,007659467	5,77089E-06
average	1,01140155	0,000286391	0,007661518	3,94636E-06
nominal values	1,0107247	0,001282083	0,007639174	7,07166E-06
Sample/StalMix	9,797142292	0,003651305	2,043826171	0,001295857
corrected values	9,902213691	0,013091673	0,015613143	1,75183E-05

Stal-Mix before

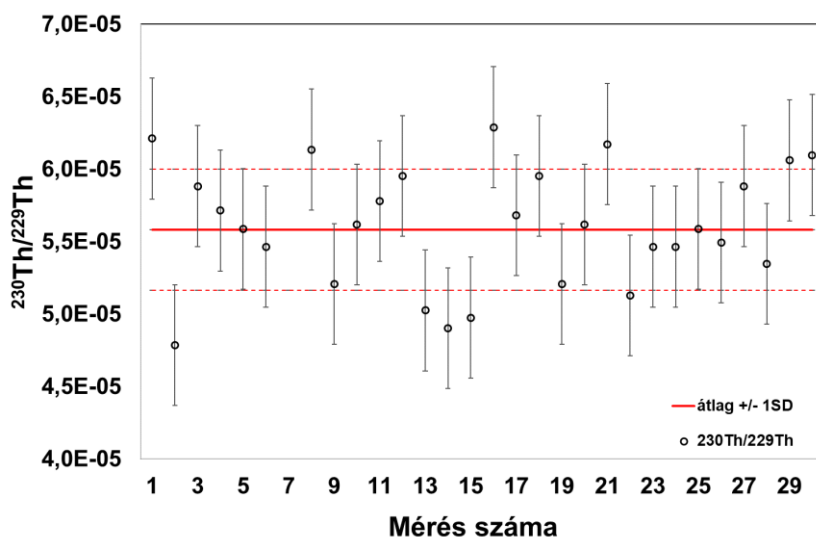
	233U	234U	235U	236U	238U	235U/238U (1)	235U/234U (2)	233U/234U (3)	233U/235U (4)	233U/236U (5)	235U/236U (6)	233U/238U (7)	235U/233U (8)	234U/235U (9)	235U/233U (10)	234U/235U (11)
***	Cup	L1	C	H1	H2	H3	H1 H3	H1 C	L1 C	L1 H1	L1 H2	H1 H2	L1 H3	H1 L1	C H1	C H1
***	Info	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St
***	Mean	0,1367451	0,001064407	0,13959748	0,13626164	19,515639	0,007153398	131,10801	128,43611	0,97935881	1,0033413	1,0244829	0,00700546	1,0114639	0,007663569	0,00766401
***	StdErr (%)	0,5345336	0,53295453	0,53619962	0,53645739	0,53651971	0,003226898	0,069841443	0,058563789	0,037102654	0,036076465	0,004678273	0,035519107	0,03838076	0,070256106	0,013716558
***	StdErr (abs)	0,0007309	5,6728E-06	0,000748521	0,000730986	0,10470525	2,30833E-07	0,091567727	0,005217053	0,000363388	0,00036197	4,79281E-05	2,48828E-06	0,000388208	5,38412E-06	0,000136589
***	StdDev (%)	3,380873	3,3707004	3,391242	3,3926545	3,3932486	0,019628456	0,42482891	0,36774075	0,2258863	0,2194457	0,028838808	0,21692429	0,23346105	0,4273519	0,08343458
***	StdDev (abs)	0,0046229	3,5878E-05	0,004734064	0,004623159	0,66221414	1,4041E-06	0,55698474	0,46973035	0,002210282	0,002201778	0,000295449	1,51356E-05	0,002361374	3,27504E-05	0,000843128
***	Valid Values	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	37 (40)	37 (40)	39 (40)	37 (40)	38 (40)	37 (40)	37 (40)	37 (40)	37 (40)	38 (40)

Stal-Mix after

	233U	234U	235U	236U	238U	235U/238U (1)	235U/234U (2)	233U/234U (3)	233U/235U (4)	233U/236U (5)	235U/236U (6)	233U/238U (7)	235U/233U (8)	234U/235U (9)	235U/233U (10)	234U/235U (11)
***	Cup	L1	C	H1	H2	H3	H1 H3	H1 C	L1 C	L1 H1	L1 H2	H1 H2	L1 H3	H1 L1	C H1	C H1
***	Info	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	tbdgy	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	O tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON1e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St	ON2e tbdgy - St
***	Mean	0,1285131	0,001001086	0,13132751	0,12822299	18,380169	0,007145274	131,22967	128,40579	0,97873252	1,002417	1,0241451	0,006993042	1,0113392	0,007659467	0,007663032
***	StdErr (%)	0,3859028	0,39780948	0,39169027	0,38856846	0,39075436	0,003595903	0,075178328	0,059805334	0,041176382	0,041467805	0,006115494	0,040911688	0,041619407	0,075343219	0,014068946
***	StdErr (abs)	0,0004959	3,98242E-06	0,000514397	0,000498234	0,071821311	2,56937E-07	0,098655517	0,076793513	0,000403007	0,00041568	6,26315E-05	2,86097E-06	0,000420913	5,77089E-06	0,000142164
***	StdDev (%)	2,4406333	2,5159681	2,4772668	2,4575227	2,4713476	0,022166636	0,46948851	0,37348419	0,25714642	0,25896636	0,038191245	0,25549341	0,25991312	0,47051825	0,086726808
***	StdDev (abs)	0,0031366	2,5187E-05	0,003253333	0,003151109	0,45423785	1,58307E-06	0,6161035	0,47957533	0,002516776	0,002595923	0,000391134	1,78668E-05	0,00262803	3,60392E-05	0,00087636
***	Valid Values	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	40 (40)	38 (40)	39 (40)	39 (40)	39 (40)	39 (40)	39 (40)	39 (40)	39 (40)	38 (40)	39 (40)

26. ábra: Az urán-tórium mérések bemenő adatai a kiértékeléshez.

Végeztem méréseket az általam alkalmazott hármas spike ^{230}Th -tartalmának meghatározása céljából is. E mérések során nagyobb mennyiségű hármas spike-ot mértem többször, a STALMIX-szel tömegdiszkrimináció-korrigált eredményeket a 27. ábra szemlélteti. A hibajelek ebben az esetben (elektronsokszorozós mérés okán) az egyedi mérések bizonytalanságai, az egyes izotópok ionáramai beütésszámának számlálási bizonytalanságából eredően. A mérések alapján az általam használt spike ^{230}Th -ra nézve tisztább, mint a Xi'An-i laboratórium oldata. Az általam alkalmazott oldat $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ atomaránya $5,582 \times 10^{-5}$, a kínai laboratórium spike oldatának $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ aránya $6,25 \times 10^{-5}$.

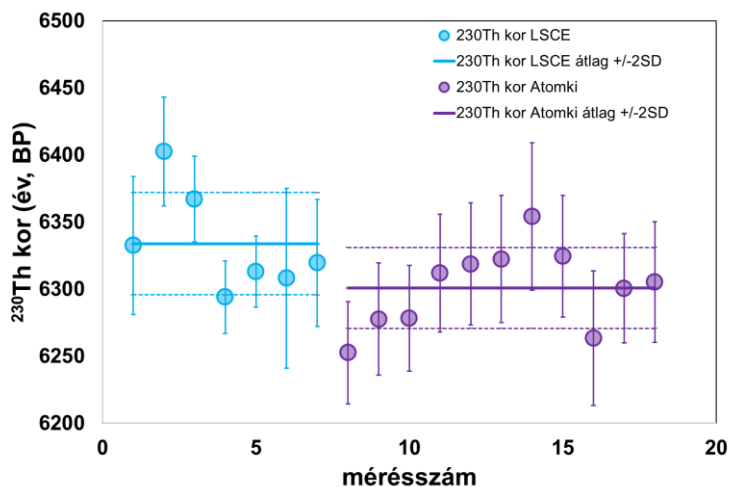


27. ábra: A hármas spike $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ abszolút izotóparánya.

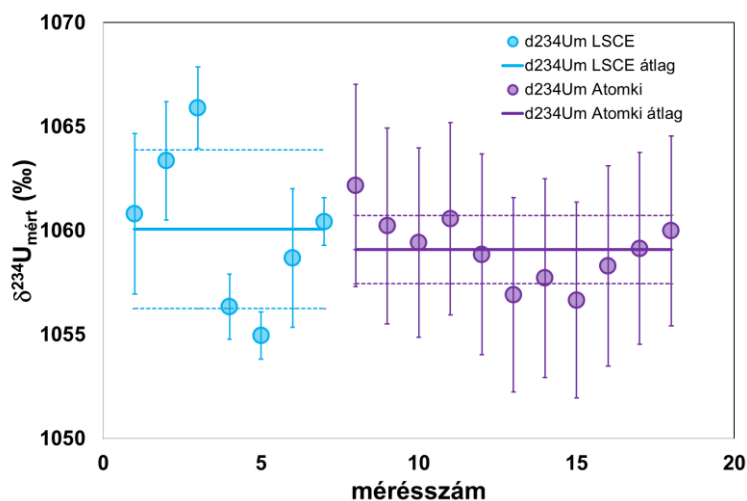
5.2.4. A kapott eredmények összefoglalása

Annak érdekében, hogy a cseppkőmintáink uránsoros korolásának eredményeit megbízhatónak lehessen tekinteni, egy laboratóriumi standarként alkalmazott cseppkőminta ismételt feltárásait végeztem el, illetve (ahogy ezt már a 4.2.5. fejezetben írtam) ezt a mintát tudományos együttműködés keretében másik, urán-tórium korolással rutinszerűen foglalkozó laboratórium is mérte. Minden minta-előkészítés során feltárunk legalább egy laboratóriumi standardot, mely a D1-std nevet viselő cseppkőminta. Ennek koradatait (saját mérések, illetve a francia

laboratórium mérései) folyamatosan követjük a $\delta^{234}\text{U}$ értékeivel együtt, az adatsort a 28. a és b ábra mutatja be.



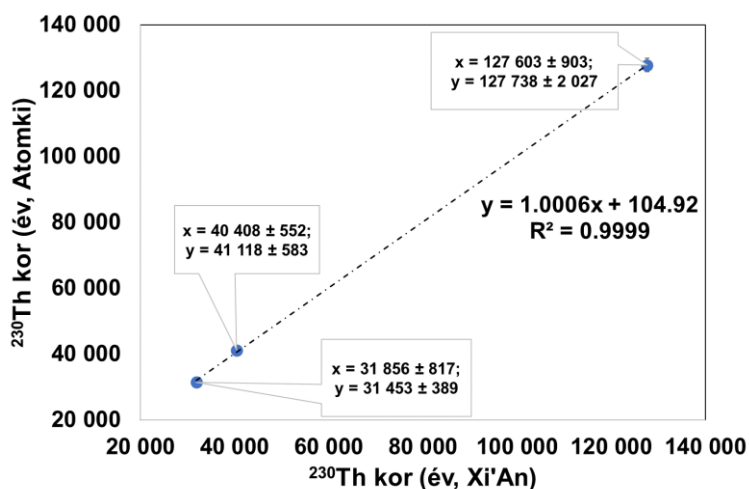
28.a ábra: A D1-std koradatai (LSCE és Atomki mérések).



28.b ábra: A D1-std $\delta^{234}\text{U}$ -adatai (LSCE és Atomki mérések).

Az átlagos kor a D1-std esetében 6301 ± 30 évnél adódott az eddigi mérőszám alapján. Ez az LSCE-ben mért 6338 ± 38 évvel jó egyezést mutat. Amennyiben a mérősorozatok kezdetén mért standard kora ebbe az intervallumba esik, úgy a mérési körülmények megfelelőek.

A laboratóriumi standard értékének folyamatos ellenőrzése mellett olyan minták kormeghatározását is elvégeztem laboratóriumunkban, melyek 2017-ben, Xi'Anban is fel lettek tárva és megmérve. A Xi'Anban és az Atommagkutató Intézetben végzett összehasonlító mérések eredményét a 29. ábra és a 25. táblázat szemlélteti. A feltüntetett adatok a mért korok és azok 2SD bizonytalanságai. A 25. táblázatban Debrecent Db-vel rövidítettem. A két különböző laboratóriumban előkészített és két különböző mérési protokollal leért három minta mindegyikének Debrecenben mért eredményei jó egyezést mutatnak a Xi'An-i eredményekkel. A B1-Bottom minta esetében a Debrecenben mért kor és $\delta^{234}\text{U}$ érték bizonytalansága nagyobb, a másik két minta (C1-Bottom, C1-Top) esetében, azonban a mért korok és $\delta^{234}\text{U}$ értékek bizonytalansága hasonló mértékű, mint a Xi'An-i eredmények. Az esetleges eltérések adódhatnak abból, hogy a minták újabb fúrással lettek begyűjtve a cseppkőből, így előfordulhat, hogy az új fúrás nem pontosan ugyanazt a réteget mintázza. Emellett is látható azonban, hogy méréseink összhangban vannak a kínai laboratóriuméval, a mért minták koradatai hibán belül megegyeznek.



29. ábra: Xi'Anban és az Atomkiban egyaránt korolt cseppkövek koradatainak összehasonlítása

Mivel a meghonosított előkészítési és az általunk kialakított műszeres mérési protokoll eredményei elfogadhatóak, több mint 100 cseppkőminta feldolgozását

végeztem el az azóta tartó időszakban. Ezekből mutat be néhány példát a 26. táblázat. A benne szereplő eredmények **(1-13)** szlovák travertínók urán-tórium adatai, az ezeket összefoglaló és értelmező publikáció (Vieira et al. 2023) egy másik disszertáció alapját képezi.

25. táblázat: Xi'Anban és az Atomkiban (szürkített sorok) egyaránt korolt cseppkövek koradatainak összehasonlítása.

minta neve	lab.	²³⁸ U (ppb)	2σ	²³² Th (ppt)	2σ	²³⁰ Th / ²³² Th (atom x10 ⁻⁶)	2σ	δ ²³⁴ U* (mért)	2σ	²³⁰ Th / ²³⁸ U (aktivit ás)	2σ	²³⁰ Th kor (év) (nem korr.)	2σ	²³⁰ Th kor (év) (korr.)	2σ (év)	δ ²³⁴ U _{kezdeti} (corrected)	2σ	²³⁰ Th kor (év BP)*** (korr.)	2σ (év)
B1-Bottom	Xian	78,4	±0,1	2117	±42	956	±19	1088,2	±3,4	1,5651	±0,0058	127978	±879	127670	±903	1560	±6	127603	±903
B1-Bottom	Db	96,8	±0,1	3349	±1	743	±2	1081,0	±15,0	1,5604	±0,0085	128121	±2045	127726	±2055	1550	±23	127654	±2055
C1-Bottom	Xian	51,4	±0,1	2271	±46	235	±5	955,7	±4,2	0,6311	±0,0041	41098	±334	40475	±552	1071	±5	40408	±552
C1-Bottom	Db	51,8	±0,0	2950	±1	189	±0	985,0	±4,8	0,6524	±0,0016	41982	±175	41192	±585	1106	±6	41120	±585
C1-Top	Xian	80,5	±0,2	6027	±121	112	±2	907,4	±3,3	0,5092	±0,0033	33021	±255	31923	±817	993	±4	31856	±817
C1-Top	Db	75,2	±0,0	2701	±1	230	±1	934,7	±4,3	0,5012	±0,0017	31905	±146	31386	±394	1021	±5	31314	±394

26. táblázat: A laboratóriumunkban korolt néhány cseppkő összesítő adatai a teljesség igénye nélkül

minta sorszáma	²³⁸ U (ppb)	2σ	²³² Th (ppt)	2σ	²³⁰ Th/ ²³² Th atomarány (×10 ⁻⁶)	2σ	δ ²³⁴ U (mért)	2σ	²³⁰ Th/ ²³⁸ U aktivitásarány	2σ	δ ²³⁴ U _{kezdeti}	2σ	²³⁰ Th kor (év BP)	2σ (év)
1	789,29	0,04	20994,66	0,72	556,68	0,88	78,59	2,36	0,93	0,00	139,56	4,25	203419	1918
2	805,88	0,04	834,64	0,22	864,13	13,23	96,44	2,42	0,11	0,00	99,53	2,50	11079	65
3	1320,03	0,04	-130,67	0,13	1805,90	-780,62	90,02	2,39	0,11	0,00	93,07	2,47	11760	64
4	977,69	0,04	8025,98	1,67	193,36	1,84	105,80	2,45	0,10	0,00	108,88	2,52	10101	172
5	1172,83	0,05	650,46	0,13	1152,66	25,50	88,77	2,42	0,11	0,00	91,60	2,49	11066	63
6	440,61	0,05	89585,35	7,49	5,84	0,03	474,45	3,30	0,06	0,00	475,38	5,10	621	2891
7	163,10	0,04	1007,02	0,34	240,21	1,40	447,80	3,27	0,10	0,00	457,37	3,35	7420	98
8	260,59	0,05	1206,55	0,29	185,84	1,49	459,38	3,26	0,06	0,00	464,80	3,30	4082	73
9	73,32	0,02	115749,49	48,84	4,00	0,02	1387,82	6,11	0,36	0,00	1375,29	59,53	-3286	15291
10	139,16	0,04	52503,07	13,64	37,20	0,07	2518,49	7,71	0,84	0,00	2709,67	18,24	25855	2124
11	369,86	0,04	15186,82	1,16	15,49	0,20	638,17	3,64	0,03	0,00	640,39	3,77	1159	518
12	239,40	0,04	3686,02	0,54	154,87	0,69	493,09	3,43	0,15	0,00	508,47	3,55	10814	218
13	395,73	0,05	32618,44	2,95	18,53	0,09	471,14	3,24	0,09	0,00	477,67	3,64	4804	1157

5.3. FELSZÍN ALATTI VIZEK MINTA-ELŐKÉSZÍTÉSE ÉS $\delta^{234}\text{U}$ MEGHATÁROZÁSA

5.3.1. A módszer validálása óceánvizek analízisével

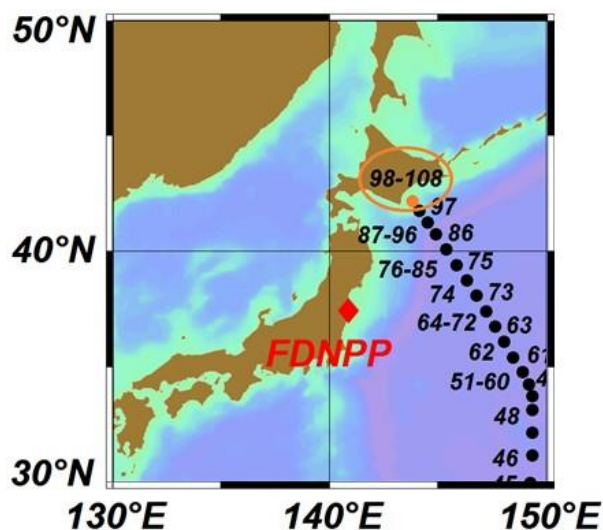
Vízminták $\delta^{234}\text{U}$ analízise során a méréseket többféle detektorkiosztás beállításával is elvégeztem. Történtek mérések tisztán Faraday-detektoros kiosztással, valamint elektronsokszorozó beállításával is, ebben az esetben a centrális tömegszám a ^{234}U volt. A detektorkiosztásokat a 27. táblázat szemlélteti. A legtöbb mérés során a centrális Faraday-detektor vagy az elektronsokszorozó mérte a ^{234}U izotópot, és ennek megfelelően a H (high) oldal első és harmadik detektora mérte a ^{235}U és ^{238}U izotópokat. Ezt a táblázat zöld háttérű sora szemlélteti. Néhány mérést végeztem úgy is, hogy a centrális Faraday-detektorra a ^{235}U nyalábot engedtem, és ebből következően az L (low) oldal első detektorára (L1) érkezett meg a ^{234}U nyaláb, a H (high) oldal második detektorára pedig a ^{238}U nyaláb. Ez a detektorkiosztás abban az esetben volt megfelelő a méréshez, ha volt elegendő ^{234}U izotóp ahhoz, hogy kis hibával lehessen Faraday-detektorral mérni. E típusú mérésnél a 10^{13} Ohm erősítőt elenyésző esetekben használtam, hiszen legtöbbször volt elegendő anyag a 10^{11} Ohm erősítőssel történő méréshez.

27. táblázat: A $\delta^{234}\text{U}$ mérések során alkalmazott detektorkiosztások.

L4	L3	L2	L1	C/IC*	H1	H2	H3	H4
				^{234}U	^{235}U		^{238}U	
			^{234}U	^{235}U		^{238}U		

A mérési módszert óceánvíz mintákon teszteltem, mivel a szárazföldről nem túl közeli óceánvizek $\delta^{234}\text{U}$ értéke jól ismert ($+146,8 \pm 0,1$ ‰, Andersen et al. 2010). A minták, melyeket Prof. Pavel Povinec (Comenius University, Pozsony) bocsátott rendelkezésemre, Hokkaido szigete környékéről származnak, a mintavételi pontok feketével szerepelnek az ábrán (30. ábra). Az ábrán szerepel a fukushimai atomerőmű is (FDNPP, Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant). A Prof. Povinectől kapott mintáim a narancssárga körrel (98-108-as számú minták) jelölt területről származnak. Ahogy az ábrán is megfigyelhető, a mintagyűjtés partközeli, viszonylag sekély területekről történt, a parttól nagyjából 20-30 km-re, ennek természetesen hatása lehet

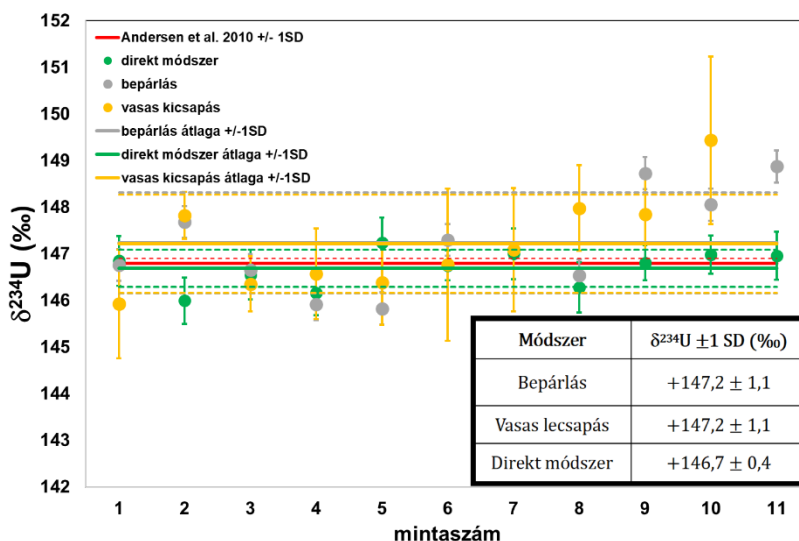
a várható $\delta^{234}\text{U}$ értékre is, hiszen a folyók által szállított hordalék összetételének hozzájárulása nem feltétlenül hanyagolható el.



30. ábra: A gyűjtött óceánvízminták földrajzi eredete. A mintáim a legészakibb pontról származnak, melyet a narancssárga kör és pont jelöl.

A kiértékelés során a mért $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányt az egyensúlyi értékhez viszonyítottam, a bomlási állandók ($\lambda_{234} = 2,822061 \times 10^{-6} \pm 1,494 \times 10^{-9}$ 1/év, $\lambda_{238} = 1,551250 \times 10^{-10} \pm 2,083 \times 10^{-13}$ 1/év) hányadosával szorozva pedig aktivitásarányra, majd δ értékre lehet átszámolni a mért izotóparányokat. A δ -értékek számítása során itt is a Standard-Sample Bracketing módszer szerint végeztem a számításokat, egy standard mérése után 5 mintát mértem, majd ismét standardot. A ritkábban történő standard mérést lehetővé teszi az, hogy maga a kimutatni kívánt effektus nagy, akár több ezer ezrelékes nagyságrendű. A mérési szekvencia időbeli előrehaladásával a minták előtti és utáni standardok megfelelően súlyozott átlagával számoltam a δ -értékek megadásakor. Az óceánvíz mintákra kapott eredményeket a 31. ábrán szemléltetem. Mindhárom alkalmazott feltérzési módszerrel az irodalmi értékhez közel eső $\delta^{234}\text{U}$ adatokat kaptam, ezek szintén a 31. ábrán szerepelnek az ábra belső táblázatában. Látható, hogy a várt irodalmi értéket (Andersen et al. 2010) mindhárom általam vizsgált módszer közelíti, az általam bemutatott hibán belülre esik az irodalom alapján várt érték. Ugyanakkor az is kiderül, hogy a méréseim során leginkább

ezrelékes pontosságot tudtam elérni az Andersen és munkatársai által publikált tized ezrelékes pontossághoz képest. A direkt módszer alkalmazása mellett szól a legalacsonyabb szórás (itt valóban sikerült elérni a tized ezrelékes pontosságot), ám ennek savigénye miatt megfontolandó ennek a módszernek az alkalmazása. Az eredmények jelölői egy-egy esetben messzebb esnek a várt értéktől, a $\pm 1SD$ tartományon kívülre. Az egy-egy esetben előforduló kiszórásokat magyarázhatja adott esetben a mintázás pozíciója, mely sekély, partközeli helyről történt, így a folyók hordalékával érkező más urán izotóp-összetételű víz elkeveredése a $\delta^{234}U$ -ra nézve teljesen homogén nyílt óceáni víztömeggel még nem ment végbe. Így a mért adatok több minta esetében csak közelítik a várt 146,8 ‰-es (Andersen et al. 2010) adatot.

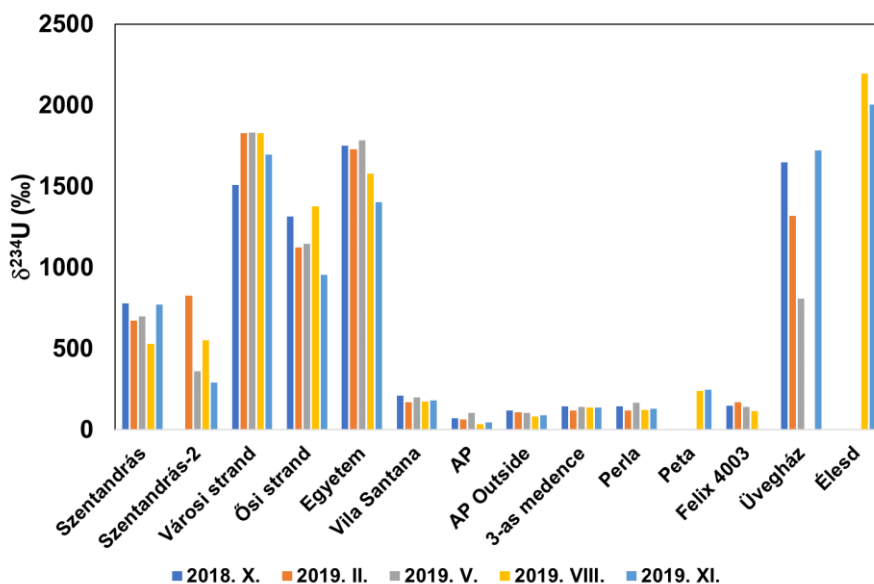


31. ábra: Az óceánvizek $\delta^{234}U$ eredményeinek összesítése.

5.3.2. Egyéb vízminták $\delta^{234}U$ eredményei

Az óceánvíz minták mellett számos más vízminta $\delta^{234}U$ analízisére is módomban nyílt a kutatásom során. Elsőként a Nagyvárad környéki termál- és felszín alatti vizek mintavételéből származó eredményeket mutatom be a 32. ábrán. A mintagyűjtés ROHU együttműködés keretében zajlott 2018-2019-ben, melynek során 5 alkalommal vettünk mintákat különböző kutakból Nagyvárad és Püspökfürdő területén. A mintákat tiszta, 10 %-os sósavval kiöblített, száraz, műanyag (polietilén, PE)

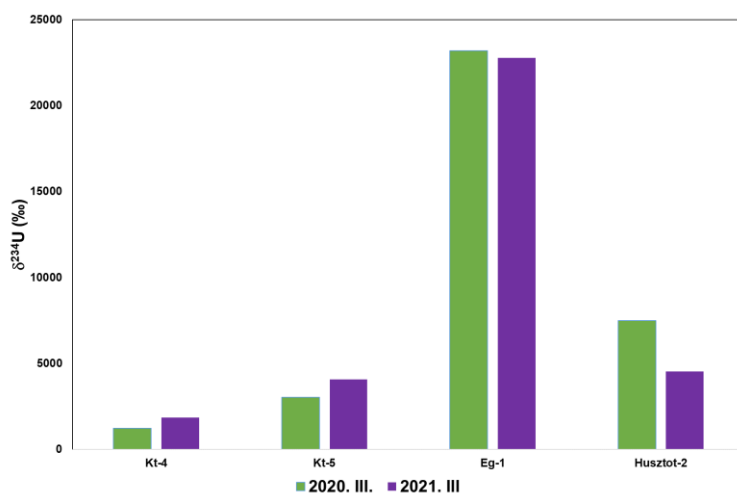
edényekbe gyűjtöttük, ezek névleges térfogata 1000 ml volt. A laboratóriumba kerülésük után szűrtük (0,45 μm pórusméretű cellulóz-acetát membránon) és tartósítottuk (1 ml nyomanalitikai tisztaságú, tömény salétromsav/1 liter minta) őket, majd feldolgozásra kerültek $\delta^{234}\text{U}$ mérés céljából. A gyűjtött minták $\delta^{234}\text{U}$ eredményei a néhány tíz ezreléktől akár 2000 ‰-ig voltak mérhetőek. A mérési eredmények abszolút szórása 5 ‰ alatti, így ábrázolva a $\delta^{234}\text{U}$ értékek mellett sajnos nem kivehető. Ezek alapján valóban el lehetett különíteni az eltérő környékről, eltérő víztestekből származó mintákat. A nagyváradi mélyebb víztartó vizei (Városi strand, Ősi strand, Egyetem, Üvegház) jóval pozitívabbak ($\delta^{234}\text{U} > +1000$ ‰), mint a Püspökfürdő és Félixfürdő területén vett termálműminták (különböző hotelek, panziók, fürdők saját termálkútjai; Vila Santana, Aquapark – rövidítve: AP, Aquapark külső kút – rövidítve: AP Outside, 3-as medence, Perla, Peta, Felix 4003), melyek jellemzően 250 ‰ alatti $\delta^{234}\text{U}$ értékeket adtak. Az Élesden vett termálmű a nagyváradi mintákkal mutat hasonlóságot: a hidrogeológiai viszonyokat figyelembe véve egy áramlási pályához tartoznak, melyet a mért izotóparányok is alátámasztanak.



32. ábra: Nagyvárad környéki termálművek $\delta^{234}\text{U}$ eredményei.

A Szentandrás és Szentandrás-2 kutak egy hidegvizes réteget harántolnak, ezért a $\delta^{234}\text{U}$ értékeik különböznek a termálvizekétől. A különböző évszakokban gyűjtött minták $\delta^{234}\text{U}$ eredményeit összehasonlítva szignifikáns eltérést nem tudtam egyértelműen kimutatni.

A nagyváradi minták esetében tehát néhány tíz és $\sim 2000\text{‰}$ közé estek a mért $\delta^{234}\text{U}$ értékek. A Mecsekben gyűjtött vízmintáimban azonban sokkal magasabb $\delta^{234}\text{U}$ értékek is előfordultak. Két mintacsoportot vizsgáltam a jelen dolgozatban. Az első csoport esetében négy helyről érkeztek vízminták a Mecsekből, két időpontban, 2020 és 2021 tavaszán gyűjtve. A két egymás utáni évben kapott minták $\delta^{234}\text{U}$ eredményekben nagyságrendi eltérést nem mutatnak, ám különlegessége a sorozatnak az Eg-1 fúrás: erről a mintavételi helyről származó víz $+23000\text{‰}$ $\delta^{234}\text{U}$ eredményt adott, az adatokat a 33. ábra prezentálja. Ez világszinten is érdekes eredmény, az irodalom (lásd jelen dolgozat irodalmi összefoglalóját, 3.3.2. fejezet) ritkán említ ilyen nagy ^{234}U -dúsulásra mutató $\delta^{234}\text{U}$ értéket (pl. Yamamoto et al 2003).

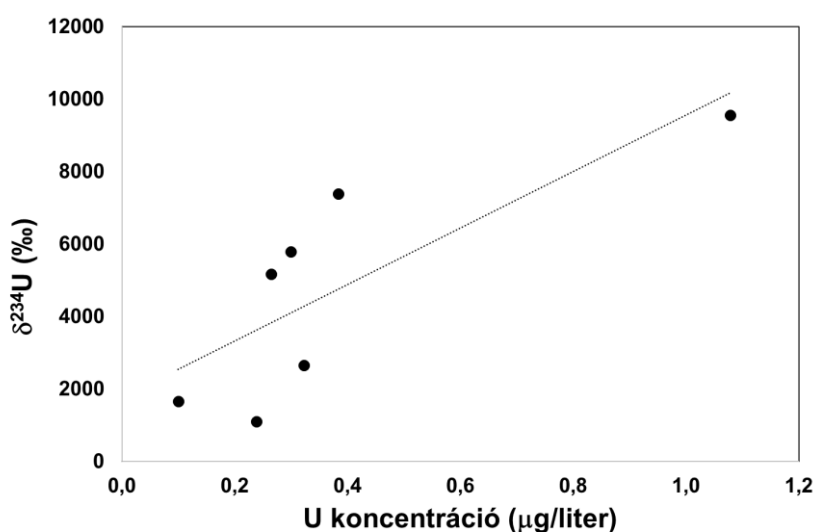


33. ábra: Mecsekből származó vízminták $\delta^{234}\text{U}$ eredményei. A mérési hiba jelölője (kicsiny mértéke miatt) nem látható az ábrán.

A mért eredmény az uránbánya közelségével nem magyarázható, mivel a bányamélység az Eg-1 fúrás talpmélységénél több száz méterrel mélyebben

helyezkedik el. A terület további mintázása és a gyűjtött minták elemzése azonban már nem képezi jelen dolgozat részét.

A másik mecseki mintacsoport esetében (34. ábra) 2 000 és 10 000 ‰ közötti értékeket mértem. Ezek a minták ipari együttműködés keretében kerültek hozzánk. Érdekes, hogy ennél a vízmintasorozatnál – az irodalomban olvasottakkal (Paces et al. 2002, Camacho et al. 2010, White et al. 2021) szemben – az uránkoncentráció növekedésével növekvő mértékű ^{234}U dúsulást mutatnak a $\delta^{234}\text{U}$ eredmények. Ezt az anomáliát is érdemes tovább vizsgálni, ám ezek a vizsgálatok már nem kerültek bele a jelen dolgozatba.



34. ábra: Mecseki vízminták $\delta^{234}\text{U}$ értékeinek koncentrációfüggése.

5.4. MÉSZKŐMINTÁK EXTRÉM PONTOS $\delta^{238}\text{U}$ -ANALÍZISE

Az uránizotóp-analízis nem csak a kormeghatározás területén alkalmazható, amint az a szakirodalmi összefoglalóban is bemutattam. A $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arány minimális eltérése az irodalomban elfogadott természetes aránytól való minimális eltérése nagyon fontos a klímakutatásban. A kutatásom során mészkő rétegsor feltárását és $\delta^{238}\text{U}$ izotóparány-mérését végeztem el. A rétegsor időszakhatárokon ível át, előzetes információk alapján a triász és jura földtörténeti időszakok határán zajló

klímaváltozás hatásait is magában hordozza. A minta-előkészítést a 4.2.6. fejezetben leírtak szerint végeztem el. Méréstechnikailag kihívást jelentenek az ehhez hasonló típusú mérések, hiszen a várt effektus igen kicsiny, várhatóan 1 ezrelék, melynek néhány század ezrelék pontossággal történő mérése az elfogadható. Ráadásul nehezíti a feladatot, hogy a mérendő izotópok között gyakoriságban két nagyságrend van, illetve a mintában nincs elég számú izotóp, ami segíthetne a tömegdiszkrimináció korrekciójában. Ilyen kicsiny változások mérési protokolljának kialakításában már jelentős részt vállaltam hafnium izotóparányok mérése során (Újvári et al. 2021). Ebben az esetben azonban a mérni kívánt izotópok előfordulási gyakorisága azonos nagyságrendbe esik, vagy maximum egy nagyságrendnyi különbséget mutat. Itt a tömegspektrométeres mérés során sikeresen demonstráltam azt, hogy a gyakoriságban azonos vagy egy nagyságrendnyi különbséget mutató izotóparányok mérhetőek 0,01 %-os pontossággal. Azonban a $\delta^{238}\text{U}$ mérések során a tömegspektrometriás analízisnek még több kritikus pontja adódott. A mérendő izotópok gyakoriságának jelentős eltérése és az ezrelékben mért igen kis változás miatt a mérési körülmények állandóságának biztosítása kiemelt fontosságú volt. A mintákat azonos koncentrációra hígítottam, elkerülve ezzel az esetleges koncentrációfüggő frakcionációs folyamatokat az analízis során. A mérés során alkalmazott detektorkiosztást (tehát hogy melyik ionnyalábot melyik Faraday-detektor milyen erősítéssel mérje) a 28. táblázat foglalja össze. A mérés során a központi Faraday-detektorhoz a ^{235}U izotópot rendeltem (10^{13} Ohm erősítéssel), mivel annak jel-zaj viszonya kedvezőbb. Az L (low) oldalra a ^{234}U izotóp került az L1-es detektorba, míg a H (high) oldalra pedig a ^{236}U és ^{238}U izotópok kerültek, a H1-es és a H3-as detektorokba terelve, 10^{11} Ohm erősítéssel.

28. táblázat: A $\delta^{238}\text{U}$ mérések során alkalmazott detektorkiosztás. A központi detektorhoz 10^{13} Ohm-os erősítőt kapcsoltam (f-tel jelölve).

L4	L3	L2	L1	C†	H1	H2	H3	H4
		^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U		^{238}U	

A mintákhoz adott kettős spike adatait a 29. táblázat foglalja össze. A kettős spike szerepe az, hogy a tömegspektrométeres mérés során korrekcióba vegyük az

esetlegesen mérésről mérésre változó tömegdiszkriminációt. E mérés során ezt a tömegspektrométer kiértékelő szoftverével végeztük el. A szoftver elvégzi a tömegdiszkrimináció-korrekciót, amennyiben a kettős spike $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ arányát előzetesen megadjuk az arra szolgáló mezőben. Az exportált adatok tartalmazzák a mért, illetve a korrigált adatsort is, így ha szükséges, a nyers adatokból egyéb számítások is végezhetők később.

29. táblázat: Az IRMM-3636a törzsoldat összetétele, és a belőle készült hígítás a minták spike-olásához.

	Törzsoldat	Hígított oldat spike-oláshoz
^{233}U (ppb)	213,16±0,25	2,120±0,032
^{236}U (ppb)	211,87±0,25	2,133±0,032

A mérési szekvencia összeállítása a Standard – Sample Bracketing (SSB) módszer szerint történt. Mivel a mérni kívánt effektus kicsi, így nagy szükség van gyakori standard mérésekre annak érdekében, hogy a mérési idő alatti környezeti/műszerbeli változások követhetők/korrekcióba vehetők legyenek. A mérés érzékenysége miatt váltva mértem a méréshez összeállított standard oldatot (LIMEMIX, 30. táblázat), mely a CRM 112-A és az IRMM-3636a oldatok keverésével született. Benne a $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányt $^{233}\text{U}/^{235}\text{U} \sim 3$ -ra állítottam be.

30. táblázat: A LIMEMIX oldat összetétele.

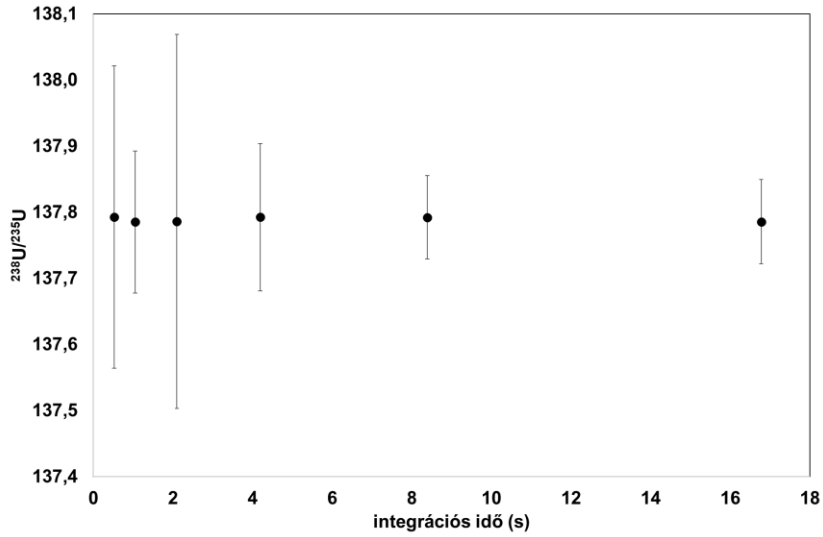
	IRMM-3636a	CRM 112-A	
U koncentráció (µg/liter)		10145,83±3,50	
^{233}U koncentráció (µg/liter)	213,16±0,025		
<i>m</i>_{bemért} (g)	5,06383	4,99716	
			LIMEMIX
$n(^{235}\text{U})/n(^{233}\text{U})$ (mol/mol)			$3,401456 \times 10^{-1} \pm 4,314629 \times 10^{-4}$
$n(^{234}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ (mol/mol)			$8,339196 \times 10^{-3} \pm 7,433258 \times 10^{-6}$
$n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$ (mol/mol)			$7,255216 \times 10^{-3} \pm 4,063256 \times 10^{-6}$

A mérési szekvencia tehát a következőképpen alakult:

- standard1
- minta1
- standard2
- standard3
- minta2
- standard4
- standard5
- minta3
- standard6
- ...

Tehát az első minta esetében standard1 és standard2 átlagával számoltam a $\delta^{238}\text{U}$ értéket, a második minta esetében standard3 és standard4 értékeivel stb.

Minden egyes mintát legalább három alkalommal mértem le. A tömegspektrométer napi beállításánál fokozott hangsúlyt fektettem a minél nagyobb detektálási határfok és a minél jobb jelstabilitás elérésére. Ekkoriban a tipikus detektálási határfok uránizotópokra 2 % feletti volt száraz aeroszolként történő mintabevitel esetén. A módszer bevezetése elején vizsgáltam az adatgyűjtési paraméterek (mérési ciklusszám, integrációs idő) változtatásának hatását a mért $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arányra. A 35. ábrán látható, hogy rövidebb integrációs idők esetén (<4 másodperc), a mérés szórása nem elfogadható. Túl hosszú (>16 másodperces) integrációs idő alkalmazása azonban feleslegesnek bizonyult, érdemben nem javított az izotóparány-mérés hibáján. Az integrációs időt ezen mérések alapján 8,389 másodpercre állítottam be, minden mérés 50 ciklusból állt.



35. ábra: Az integrációs idő változtatásának hatása a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arány mérési pontosságára, 1σ mérési hibával.

5.4.1. Az IRMM-3636a spike ^{238}U és ^{235}U tartalmának korrekciója

Mivel a mérendő oldatban lévő urán a mészköminta uránjának, valamint a kettős spike uránjának keveréke, ezért figyelembe kell venni azt is, hogy a spike tartalmaz valamennyi ^{238}U -t is és ^{235}U -t is. A mintákhoz hozzáadott kettős urán spike ^{235}U és ^{238}U hozzájárulását ezért a következőkben levezetett egyenletrendszer eredményeképpen kapott összefüggéssel vettem figyelembe.

$$\frac{^{238}\text{U}_{\text{oldat}}}{^{235}\text{U}_{\text{oldat}}} = R_{238/235} \quad (10)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{238}\text{U}_{\text{minta}} + ^{238}\text{U}_{\text{spk}} \quad (11)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{235}\text{U}_{\text{minta}} + ^{235}\text{U}_{\text{spk}} \quad (12)$$

$$\frac{^{233}\text{U}_{\text{spk}}}{^{235}\text{U}_{\text{oldat}}} = R_{233/235} \quad (13)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{spk}} = ^{233}\text{U}_{\text{spk}} \times c_{238} \quad (14)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{spk}} = ^{233}\text{U}_{\text{spk}} \times c_{235} \quad (15)$$

$$^{233}\text{U}_{\text{spk}} \equiv 1 \quad (16)$$

A fenti egyenletekben a:

- $^{238}\text{U}_{\text{oldat}}$ a mért mintaoldat ^{238}U tartalma (ng)
- $^{235}\text{U}_{\text{oldat}}$ a mért mintaoldat ^{235}U tartalma (ng)
- $R_{238/235}$ a mintaoldatban mért $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ izotóparány
- $^{238}\text{U}_{\text{minta}}$, illetve $^{235}\text{U}_{\text{minta}}$ a mintában ténylegesen jelen lévő ^{238}U és ^{235}U izotópok mennyisége
- $^{238}\text{U}_{\text{spk}}$ és $^{235}\text{U}_{\text{spk}}$ a kettős spike ^{238}U és ^{235}U tartalma
- $^{233}\text{U}_{\text{spk}}$ a kettős spike ^{233}U tartalma
- $R_{233/235}$ az oldatban mért ^{233}U és ^{235}U izotópok aránya. ^{233}U csak a spike-ban van jelen, ^{235}U -t a minta mellett a spike is tartalmaz
- c_{238} és c_{235} a spike-ban lévő $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$, és $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ izotóparányok

A 14., 15., 16. egyenleteket a 11., 12., és 13. egyenletbe helyettesítve a következőket kaptam:

$$\frac{^{238}\text{U}_{\text{oldat}}}{^{235}\text{U}_{\text{oldat}}} = R_{238/235} \quad (17)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{238}\text{U}_{\text{minta}} + ^{238}\text{U}_{\text{spk}} = ^{238}\text{U}_{\text{minta}} + c_{238} \quad (18)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{235}\text{U}_{\text{minta}} + ^{235}\text{U}_{\text{spk}} = ^{235}\text{U}_{\text{minta}} + c_{235} \quad (19)$$

$$\frac{1}{^{235}\text{U}_{\text{oldat}}} = R_{233/235} \quad (20)$$

A 18. és 19. egyenletekből a $^{238}\text{U}_{\text{minta}}$ és $^{235}\text{U}_{\text{minta}}$ tagokat kifejezve:

$$^{238}\text{U}_{\text{oldat}} = \frac{R_{238/235}}{R_{233/235}} \quad (21)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{238}\text{U}_{\text{minta}} + c_{238} \rightarrow ^{238}\text{U}_{\text{oldat}} - c_{238} = ^{238}\text{U}_{\text{minta}} \quad (22)$$

$$^{235}\text{U}_{\text{oldat}} = ^{235}\text{U}_{\text{minta}} + c_{235} \rightarrow ^{235}\text{U}_{\text{oldat}} - c_{235} = ^{235}\text{U}_{\text{minta}} \quad (23)$$

$$\frac{1}{^{235}\text{U}_{\text{oldat}}} = R_{233/235} \rightarrow ^{235}\text{U}_{\text{oldat}} = \frac{1}{R_{233/235}} \quad (24)$$

A 21. és 24. egyenleteket a 22. és 23. egyenletekbe behelyettesítve a minta ^{238}U és ^{235}U tartalmát kapom meg:

$$\frac{R_{238/235}}{R_{233/235}} - c_{238} = {}^{238}U_{minta} \quad (25)$$

$$\frac{1}{R_{233/235}} - c_{235} = {}^{235}U_{minta} \quad (26)$$

A kettő hányadosa pedig a végső korrekciós formula:

$$\frac{{}^{238}U_{minta}}{{}^{235}U_{minta}} = \frac{\frac{R_{238/235} - c_{238}}{R_{233/235}}}{\frac{1}{R_{233/235}} - c_{235}} \quad (27)$$

ahol ${}^{238}U_{minta}$ és ${}^{235}U_{minta}$ a mintában ténylegesen jelen lévő ${}^{238}U$ és ${}^{235}U$ mennyisége, $R_{238/235}$ a mért izotóparányok, c_{238} és c_{235} pedig a spike-ban kis mennyiségben jelen lévő., tehát itt korrekcióba veendő ${}^{238}U$ és ${}^{235}U$ izotópok (a műbizonylat alapján).

A fenti összefüggés alapján kiértékelt adatokat a 31. táblázatban mutatom be.

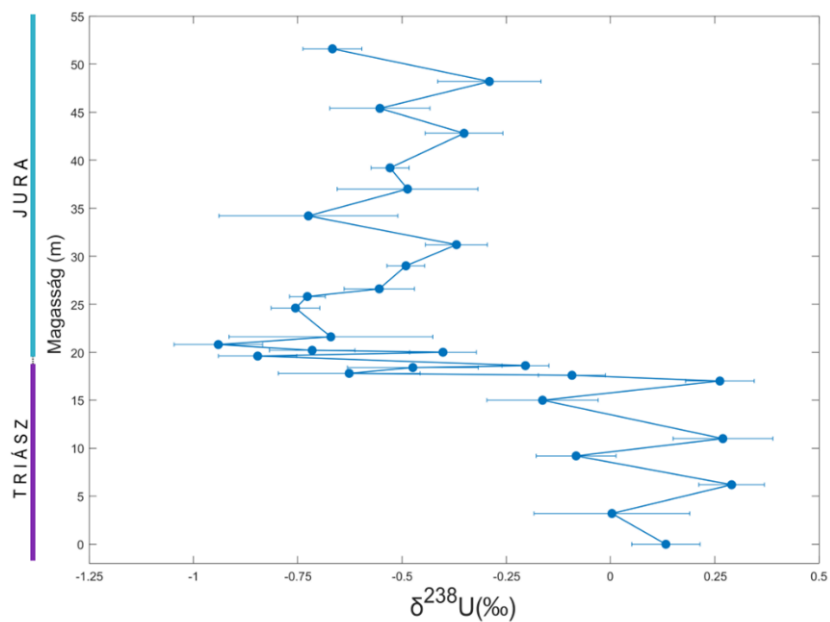
31. táblázat: A $\delta^{238}U$ mérések összesített táblázata 1σ bizonytalanságokkal, ezrelékben megadva.

minta száma	$\delta^{238}U$ vs. CRM 112-A (‰)	± 1 SD
1	0,133	0,041
2	0,003	0,093
3	0,290	0,039
4	-0,083	0,048
5	0,269	0,060
6	-0,163	0,067
7	0,262	0,041
8	-0,093	0,040
9	-0,627	0,085
10	-0,474	0,078
11	-0,204	0,028
12	-0,846	0,047
13	-0,402	0,040
14	-0,715	0,051
15	-0,940	0,053
16	-0,671	0,122
17	-0,755	0,029
18	-0,727	0,021
19	-0,555	0,042
20	-0,491	0,023
21	-0,369	0,037
22	-0,725	0,107
23	-0,487	0,084
24	-0,529	0,023
25	-0,351	0,047
26	-0,553	0,060
27	-0,290	0,062
28	-0,667	0,035

A táblázatban szereplő értékek a 2σ -n túli kiszóró adatok nélkül számolt $\delta^{238}\text{U}$ értékek és a spike ^{235}U és ^{238}U hozzájárulását korrekcióba vettem. Minden feltüntetett $\delta^{238}\text{U}$ adat legalább 9 mérésből született, hiszen minimum három almintát (ahol a mennyiség engedte, akár 5-6 almintát) tártam fel, és minden egyes almintát legalább három alkalommal került mérésre. A minta-előkészítés és mérés jóságának ellenőrzéséhez a korábban $\delta^{234}\text{U}$ -értékek meghatározására használt óceánvíz-mintákat készítettem elő és mértem le a $\delta^{238}\text{U}$ értékük megadása érdekében, ugyanis az óceánvízre ez is ismert, publikált adat: $\delta^{238}\text{U}_{\text{óceán}} = -0,392 \pm 0,005 \text{ ‰}$ (Tissot és Dauphas 2015, Andersen et al. 2017). A saját eredmény: $\delta^{238}\text{U}_{\text{óceán}} = -0,409 \pm 0,029 \text{ ‰}$ (Somlyay et al. 2023), ez hibán belül egyezik a várt, korábban publikált értékkel, így az általam végzett mérések jóságát igazolja.

5.4.2. Az eredmények összegzése

A triász és jura korok határán várt uránizotóp-anomáliát valóban sikerült kimutatni, ezzel világ szinten is a második erre a korszakhatárra vonatkozó adatsort készítettem el (az első: Jost et al. 2017). A 36. ábrán a végső, korrigált eredmények átlagából kapott görbét mutatom be. Minden mintát legalább három almintára osztottam. Minden almintát legalább három alkalommal mértem le, a mérési eredményeket a kettős spike ^{238}U és ^{235}U tartalmával korrigáltam, majd átlagoltam. Az ábrán feltüntetett hibasávok 1σ bizonytalanságok. Az ábrán látható, hogy a triász-béli minták $\delta^{238}\text{U}$ értékei $+0,15 \text{ ‰}$ körül mozognak, majd az időszakok határán a $\delta^{238}\text{U}$ érték lecsökken $-0,9 \text{ ‰}$ -re, később pedig $-0,5 \text{ ‰}$ körül stabilizálódik.



6. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásom geológiai lenyomatok (fog, cseppkő, felszín alatti víz, mészkő stb.) kormeghatározásának kifejlesztésére és az izotóp-összetétel mérésének pontosítása és alkalmazása köré épül.

Kutatásom első részében már ismert oxigénizotóp-összetételű fogakat vizsgálva, több előtisztítási módszert és két savas feltárási időt vizsgálva fejlesztettem minta-előkészítési módszert hasonló típusú biogén minták (fogzománc) $\delta^{18}\text{O}$ értékének meghatározásához. A módszer alkalmazása klímakutatás szempontjából hiánypótló hazánkban. A fejlesztett módszer tömegspektrometriás mérési protokolljához saját ezüst-foszfát standardot készítettem. A háromszori preparálás és az alminták háromszori mérési eredményei alapján ilyen típusú minták esetében a desztillált vizes előzetes tisztítási módszer adódott a legmegfelelőbbnek. Az előzetes tisztítás e formájának alkalmazása a 6 órás hidrogén-fluoridos kezeléssel együtt adta a várhoz legközelebbi eredményeket (Kiss et al. 2023).

Az oxigén izotóp-összetétel ismerete mellett a fellelt emlősmaradványok kormeghatározása is elengedhetetlen a klímarekonstrukciós kutatásokban. Ennek kapcsán hosszú csontokat, valamint fogmintákat dolgoztam fel abból a célból, hogy rajtuk az urán-tórium korolás alkalmazhatóságát vizsgáljam. A csontminták kollagéntartalmának uránsoros korolása már előkerült több tanulmányban is. Eredményeim alapján cáfolom a Hercman által 2014-ben közölt publikáció állítását, miszerint a hosszúcsontok kollagén frakciója alkalmas uránsoros kormeghatározásra.

A Debrecenben 2019-ben installált Neptune Plus multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométer adta mérési kapacitás segítségével meghonosítottam hazánkban a cseppkövek uránsoros korolásának nagy pontosságú tömegspektrométeres mérés technikáját. A mérés során uránbeállítással mértem a tórium izotópösszetételt is, a műszer diszperziós kvadrupólja segítségével a tóriumnyalábokat be lehetett terelni az uránmérésekre pozicionált detektorokba, így közvetlenül egymás után mérhettem az adott minta urán és tórium frakcióját. Emiatt az uránizotópokra alkalmazott tömegdiszkrimináció-korrekciónak nagy biztonsággal alkalmazható a közvetlenül utánuk mért tórium frakciókra is. Az U és Th mérésekhez

a mintaelőkészítést a szintén 2019-ben átadott tisztatéri laboratóriumban végeztem. A mintákhoz adott hármas spike összetételét „végtelen” korú cseppkőből vett minták aktivitásarányai segítségével pontosítottam, ezen cseppkő esetében – mivel kora 2 millió évnél biztosan több, szekuláris egyensúlyban vannak a bomlási sor leányizotópjai – a $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ aktivitásarány biztosan 1. A módszer alkalmazhatóságát ellenőriztem olyan minták feltárásával, melyeket 2017-ben Kínában volt lehetőségem korolni. A koradataink nagyon jó egyezést mutatnak a kínai laboratórium eredményeivel, annak ellenére, hogy feltárási és mérési megközelítésünk nem azonos.

A koradatok megadása során is fontos a karbonátminták $\delta^{234}\text{U}$ értékének megadása. Felszín alatti vízminták esetében a redox tulajdonságokról, valamint az áramlási viszonyokról kaphatunk képet a $\delta^{234}\text{U}$ meghatározásával. Az általam vizsgált óceánvíz minták segítségével ellenőriztem a fejlesztett előkészítési és mérési módszerünk alkalmazhatóságát, hiszen az óceánvizek esetében ismert, publikált $\delta^{234}\text{U}$ értéket várhatunk. A várt értékekkel egyezést mutattak a méréseim. Emellett számos minta vizsgálatára kerítettem sort ebben a témában. Igazoltam, hogy a Nagyváradon mintázott termálvizek esetében a különböző eredetű vizek mért $\delta^{234}\text{U}$ értékei alapján az eredetük, áramlási pályájuk megadható, ugyanakkor szezonálisbéli változást nem tudtam kimutatni. A Mecsekben gyűjtött vízminták esetében kiemelném a rekordnak számító +23 000 ‰-es dúsulást mutató Eg-1 fúrás jelentőségét, és ennek az anomáliának a felderítésére további vizsgálatokat javaslok. További mecseki minták esetében a koncentráció növekedésével növekvő ^{234}U -bedúsulást tapasztaltam, mely az irodalom eddigi eredményeivel ellentétes, így e jelenség is további kutatás lehetőségét rejti magában.

A hafnium izotóparányok precíz mérése (0,05 ‰-es pontosságú) mérése mellett (Újvári et al. 2021) urán izotóparány mérések esetében is sikerült elérnem ezt a bizonytalanságot (Somlyay et al. 2023). Az általam vizsgált mészkő sorozatban mutatkozó ‰-es szintű eltérés pontos meghatározása a ^{238}U és ^{235}U izotópok relatív gyakoriságbéli nagy különbsége miatt nehéz, így kevésbé is vizsgált jelenleg. A mérési körülmények optimalizálásával, a precíz spike-olással, a műszer beállításainak minél jobb detektálási hatásfokra történő finomhangolásával, valamint a mintákhoz

adott spike ^{238}U és ^{235}U tartalmát korrekcióba véve a 0,05 %-es bizonytalanságú $\delta^{238}\text{U}$ mérések megvalósításával jelentős részben hozzájárultam a triász-jura időszakhatáron átívelő $\delta^{238}\text{U}$ uránizotóp-anomália felderítéséhez, mely ezen időszakot nézve világszinten kiemelkedő, hiszen csupán a második olyan eredmény, mely erre az időszakra vonatkozik (Jost et al. 2017, Somlyay et al. 2023).

7. SUMMARY

My research is based on the development of the dating of geological imprints (tooth, speleothem, groundwater, limestone, etc.) and the refinement of isotope composition measurements.

In the first part of my research, I developed a sample preparation method to determine the $\delta^{18}\text{O}$ value of biogenic samples (tooth enamel) by testing several pre-cleaning methods and two acid digestion times on teeth with known oxygen isotope compositions. The application of this method is a niche in climate research in our country. I prepared my own silver phosphate standard for the mass spectrometry measurement protocol of the developed method. Based on the results of the triplicate preparation and the triplicate measurements of the subsamples, the pre-cleaning method using distilled water was found to be the most suitable for this type of samples. The use of this way of pre-cleaning in combination with a 6-hour long hydrogen fluoride treatment, gave the closest results to those expected (Kiss et al. 2023).

Beside knowing the oxygen isotopic composition, the dating of the collected mammalian remains is essential for climate reconstruction studies. In this context, long bones and tooth enamel samples were processed to investigate the applicability of uranium-thorium dating. Uranium-thorium dating of the collagen content of bone samples has been reported in several studies. Based on my results, I refute the applicability of the collagen fraction for uranium series dating, as presented by Hercman in her 2014 publication.

Using the measurement capability of the Neptune Plus multicollector inductively coupled plasma ion source mass spectrometer installed in Debrecen in 2019, I have established the multicollector measurement technique for uranium-thorium dating of speleothems in Hungary. In this way, I measured the thorium isotope composition via using the uranium detector setup, and the dispersion quadrupole of the instrument allowed to introduce thorium beams into the detectors positioned for uranium measurements. This allowed me to measure the uranium and thorium fractions of a given sample in direct succession. For this reason, the mass discrimination correction applied to uranium isotopes can be applied with high

confidence to the thorium fractions measured immediately after them. For this purpose, the sample preparation was carried out in the clean room laboratory, which was also inaugurated in 2019. The triple spike composition which was added to each samples was refined using activity ratios of an infinite-aged speleothem sample. I verified the applicability of the method by dating samples in our laboratory that I had the opportunity to date in China in 2017. Our age data show good agreement with the results from the Chinese laboratory, despite the fact that our preparation and measurement approaches are not identical.

Calculating $\delta^{234}\text{U}$ values is also important when providing age data, but in addition, for water samples, we can get an idea of redox properties and flow conditions by determining $\delta^{234}\text{U}$ in surface or groundwater. I have used ocean water samples to verify the applicability of our developed preparation and measurement method, since for ocean waters we can expect a known, published $\delta^{234}\text{U}$ value. I have also tested a number of samples, I confirmed the $\delta^{234}\text{U}$ value of the ocean water published earlier. I also proved that for the thermal waters sampled in Oradea, the measured $\delta^{234}\text{U}$ values of waters of different origins can be used to determine their origin and flow path, but I could not detect any seasonal variation. In the case of the water samples collected in Mecsek, I would like to highlight the significance of the Eg-1 borehole, which showed a record enrichment of ^{234}U isotope (+23 000 permil), and I suggest further investigations to detect this anomaly. For other samples from Mecsek, I observed an increasing enrichment of ^{234}U with increasing concentration, which is in contrast to previous results in the literature, and this phenomenon also suggests the potential for further research.

In addition to the precise measurement of hafnium isotope ratios (with an accuracy of 0.05 permil, Újvári et al. 2021), I was able to achieve this accuracy for $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratio measurements. Accurate determination of the permil-level of variation in the limestone series I have studied is difficult to measure due to the large difference in relative abundances of ^{238}U and ^{235}U isotopes, and is therefore less studied at present. By optimizing the measurement conditions, by precise spiking, by fine-tuning the instrument settings to the best possible sensitivity, and by correcting

the ^{238}U and ^{235}U content of the spike added to the samples, I contributed significantly to the exploration of the Triassic-Jurassic uranium isotope anomaly, which is the second set of results covering this period worldwide, by obtaining $\delta^{238}\text{U}$ measurements with an accuracy of 0.05 permil (Somlyay et al. 2023).

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom dr. Palcsu Lászlónak, témavezetőmnek, aki szakmai tanácsaival segítette jelen dolgozat elkészültét. Hálas vagyok a türelméért, amit valószínűleg néha (vagy sokszor) próbára tettem a kérdéseimmel vagy kétségeimmel.

Köszönöm az Izotópklimatológiai Laboratórium összes munkatársának a dolgozat elkészülte alatt nyújtott segítségüket, türelmüket és bátorításukat. Közülük dr. Marjan Temovskit és dr. Danny Vargast emelném ki, köszönöm szakmai és baráti hozzájárulásukat. Köszönettel tartozom továbbá dr. Surányi Gergelynek a kormeghatározásban való elmélyülésem és kísérleti munkám során nyújtott elméleti és gyakorlati segítségéért és tapasztalatainak megosztásáért, Prof. Pálffy Józsefnek és Somlyay Annának a mészkomérések terén megvalósult kooperációkért, dr. Szabó Péternek és dr. Kovács Jánosnak a fogminták biztosításáért az oxigén izotópanalízishez, dr. Futó Istvánnak a stabilizotóp mérésekben való közreműködéséért, Prof. Christoph Spötl-nek a Wildermann-1 cseppkomintáért, Prof. Pavel Povinecnek az óceánmintákért, dr. Major Istvánnak az emlésmaradványok rendelkezésemre bocsátásáért az urán-tórium kormeghatározás alkalmazhatóságának vizsgálatához, és tapasztalatainak megosztásáért, dr. Braun Mihálynak az urán és tórium koncentrációmérésekért, a technikuscsapatunknak pedig az esetlegesen adódó feladatok ügyes és pontos megoldásáért. A dolgozat ugyan egyes szám, első személyben íródott, ám nélkülük nem készült volna el.

Köszönöm családomnak a türelmüket, és azt, hogy igyekeztek elfogadni ezt az általam választott utat.

Köszönöm férjemnek, hogy a körülményeink változásához képest is igyekezett motiválni és segíteni engem az előrehaladásban.

Köszönöm barátaimnak (köztük több kollégámnak), választott családomnak – és szerencsés vagyok, mert ez sokaknak szól – azt, hogy támogattak ezen az úton. Az elmúlt évek nehéz – akár szakmai, akár személyes – helyzetei megmutatták, hogy hozzájuk nyugodtan fordulhatok, legyünk akár egy szobányira, akár többszáz kilométerre is egymástól.

A kutatást az Európai Unió és Magyarország támogatta az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásában a GINOP-2.3.2-15-2016-00009 azonosítószámú 'IKER' pályázatban.

9. FELHASZNÁLT IRODALOM

- AlAmmar, A.S., Hamid, H.A., Rashid, B.H. Basheer, H.M. Preseparation of Uranium by Reversed-Phase Partition Chromatography - Application to the Determination of Trace-Elements in Nuclear-Grade Uranium-Compounds by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1991, 537(1–2), 287–294.
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Potter, E.K., Halliday, A.N. Toward epsilon levels of measurement precision on $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ by using MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2004**, 237(2-3), 107-118. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.07.004>
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Porcelli, D., Halliday, A.N., Andersson, P.S., Baskaran, M. The tracing of riverine U in Arctic seawater with very precise $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements. *Earth and Planetary Science Letters*, **2007**, 259(1-2), 171-185. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.051>
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Potter, E.K., Halliday, A.N., Blake, S.G., McCulloch, M.T., Ayling, B.F., O'Leary, M. High-precision U-series measurements of more than 500,000 year old fossil corals. *Earth and Planetary Science Letters*, **2008**, 265(1-2), 229-245. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.010>
- Andersen, M.B., Stirling, C.H., Zimmermann, B., Halliday, A.N. Precise determination of the open ocean $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ composition. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **2010**, 11(12). <https://doi.org/10.1029/2010GC003318>
- Andersen, M.B., Romaniello, S., Vance, D., Little, S.H., Herdman, R., Lyons, T. W. A modern framework for the interpretation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ in studies of ancient ocean redox. *Earth and Planetary Science Letters*, **2014**, 400, 184-194. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.051>
- Arendt, C.A., Aciego, S.M., Sims, K.W., Robbins, M. Sequential separation of uranium, hafnium and neodymium from natural waters concentrated by iron coprecipitation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **2015**, 39(3), 293-303. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00322.x>
- Asael, D., Tissot, F.L., Reinhard, C.T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T.W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. *Chemical Geology*, **2013**, 362, 193-210. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.003>
- Bartlett, R., Elrick, M., Wheeley, J.R., Polyak, V., Desrochers, A., Asmerom, Y. Abrupt global-ocean anoxia during the Late Ordovician–Early Silurian detected using uranium isotopes of marine carbonates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2018**, 115(23), 5896–5901. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802438115>
- Bergmann, K.D., Finnegan, S., Creel, R., Eiler, J.M., Hughes, N.C., Popov, L.E., Fischer, W.W. A paired apatite and calcite clumped isotope thermometry approach to estimating Cambro-Ordovician seawater temperatures and isotopic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2018**, 224, 18–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.015>

- Bigeleisen, J. Temperature dependence of the isotope chemistry of the heavy elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **1996**, 93(18), 9393-9396. <https://doi.org/10.1073/pnas.93.18.9393>
- Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J. Uranium Series Dating of Human Skeletal Remains from the Del Mar and Sunnyvale Sites, California. *Science*, **1981**, 213, 4511, 1003-1005. <https://doi.org/10.1126/science.213.4511.1003>
- Boryło, A. Determination of uranium isotopes in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2012**, 295(1), 621-631. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1900-1>
- Blake, R.E., O'Neil, J.R., Garcia, G.A. Oxygen isotope systematics of biologically mediated reactions of phosphate: I. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61(20), 4411-4422. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00272-X)
- Brennecke, G.A., Herrmann, A.D., Algeo, T.J., Anbar, A.D. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2011**, 108(43), 17631-17634. <https://doi.org/10.1073/pnas.1106039108>
- Brienen, R.J.W., Helle, G., Pons, T.L., Guyot, J., & Gloor, M. Oxygen isotopes in tree rings are a good proxy for Amazon precipitation and El Niño-Southern Oscillation variability. *PNAS*, **2012**, 109(42), 16957-16962. <https://doi.org/10.1073/pnas.1205977109>
- Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L., Figuerola, E. Experimental study and modeling of the U (VI)-Fe (OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59(20), 4113-4123. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00243-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00243-S)
- Camacho, A., Devesa, R., Vallés, I., Serrano, I., Soler, J., Blázquez, S., Ortega, X., Matia, L. Distribution of uranium isotopes in surface water of the Llobregat river basin (Northeast Spain). *Journal of Environmental Radioactivity*, **2010**, 101(12), 1048-1054. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.08.005>
- Chen, J.H., Edwards, R.L., Wasserburg, G.J. ²³⁸U, ²³⁴U and ²³²Th in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **1986**, 80(3-4), 241-251. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90108-1)
- Chen, X., Romaniello, S.J., Anbar, A.D. Uranium isotope fractionation induced by aqueous speciation: Implications for U isotopes in marine CaCO₃ as a paleoredox proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2017**, 215, 162-172. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.006>
- Chenery, C.A., Pashley, V., Lamb, A.L., Sloane, H.J., Evans, J.A. The oxygen isotope relationship between the phosphate and structural carbonate fractions of human bioapatite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2012**, 26(3), 309-319. <https://doi.org/10.1002/rcm.5331>
- Cheng, H., Adkins, J., Edwards, R.L., Boyle, E.A. U-Th dating of deep-sea corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64(14), 2401-2416. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00422-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00422-6)

Cheng, H., Edwards, R.L., Shen, C.C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Alexander Jr, E.C. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **2013**, 371, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>

Cherdyntsev, V. V. Determination of the absolute age of the Paleolithic. *Sovietskaia Arkheologia*, **1956**, 25, 175–192.

Cherdyntsev, V. V. Uranium-234. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, **1971**.

Chiang, H.W., Lu, Y., Wang, X., Lin, K., Liu, X. Optimizing MC-ICP-MS with SEM protocols for determination of U and Th isotope ratios and ^{230}Th ages in carbonates. *Quaternary Geochronology*, **2019**, 50, 75–90. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2018.10.003>

Chutcharavan, P.M., Dutton, A., Ellwood, M.J. Seawater $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ recorded by modern and fossil corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2018**, 224, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.017>

Cizdziel, J., Farmer, D., Hodge, V., Lindley, K., Stetzenbach, K. (2005). $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in groundwater from Southern Nevada: a comparison of alpha counting and magnetic sector ICP-MS. *Science of the Total Environment*, **2005**, 50(1–3), 248–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.014>

Clark, D.L., Gordon, J.C., Huffman, J.C., Watkin, J.G., Zwick, B.D. Preparation of mono-pentamethylcyclopentadienyl uranium(IV) sulfido clusters through oxidation of $(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{U}(\mu\text{-S})(\mu\text{-I})\text{I}_3$. *New Journal of Chemistry*, **1995**, 19(5–6), 495–502.

Clarkson, M.O., Stirling, C.H., Jenkyns, H.C., Dickson, A.J., Porcelli, D., Moy, C.M., Pogge von Strandmann, P.A., Cooke, I.R., Lenton, T.M. Uranium isotope evidence for two episodes of deoxygenation during Oceanic Anoxic Event 2. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2018**, 115(12), 2918–2923. <https://doi.org/10.1073/pnas.1715278115>

Coath, C.D., Elliott, T., & Hin, R.C. Double-spike inversion for three-isotope systems. *Chemical Geology*, **2017**, 451, 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.025>

Dahl, T.W., Boyle, R.A., Canfield, D.E., Connelly, J.N., Gill, B.C., Lenton, T.M., Bizzarro, M. Uranium isotopes distinguish two geochemically distinct stages during the later Cambrian SPICE Event. *Earth and Planetary Science Letters*, **2014**, 401, 313–326. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.05.043>

Delanghe, D., Bard, E., Hamelin, B. New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **2002**, 80(1), 79–93. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00100-7)

Devaraj, N., Panda, B., Chidambaram, S., Prasanna, M.V., Singh, D.K., Ramanathan, A.L., Sahoo, S.K. Spatio-temporal variations of Uranium in groundwater: Implication to the environment and human health. *Science of The Total Environment*, **2021**, 775, 145787. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145787>

- Djogić, R., Branica, M. Dissolved uranyl complexed species in artificial seawater. *Marine Chemistry*, **1991**, 36(1-4), 121-135. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(09\)90058-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(09)90058-5)
- Drysdale, R.N., Giovanni Zanchetta, G., Hellstrom, J.C., Fallick, A.F., Zhao, J., Isola, I., Bruschi, G. Palaeoclimatic implications of the growth history and stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) geochemistry of a Middle to Late Pleistocene stalagmite from central-western Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, **2004**, 227, 215– 229. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.09.010>
- Dunk, R.M., Mills, R.A., Jenkins, W.J. A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene. *Chemical Geology*, **2002**, 190(1-4), 45-67. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00110-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00110-9)
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J. ^{238}U – ^{234}U – ^{230}Th – ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, **1987**, 81(2-3), 175-192. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90154-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90154-3)
- Edwards, R.L. High precision thorium-230 ages of corals and the timing of sea level fluctuation in the late Quaternary. Ph. D. thesis, California Institute of Technology, 1988.
- Edwards, R.L., Gallup, C.D., Cheng, H. Uranium-series dating of marine and lacustrine carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2003**, 52(1), 363-405. <https://doi.org/10.2113/0520363>
- Eggins, S.M., Grün, R., McCulloch, M.T., Pike, A.W.G., Chappell, J., Kinsley, L., Mortimer, G., Shelley, M., Murray-Wallace, C.V., Spötl, C., Taylor, L. (2005). In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: New prospects for Quaternary geochronology. *Quaternary Science Reviews*, **2005**, 24(23–24), 2523–2538. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.07.006>
- Elrick, M., Polyak, V., Algeo, T.J., Romaniello, S., Asmerom, Y., Herrmann, A.D., Anbar, A.D., Zhao, L., Chen, Z.-Q. Global-ocean redox variation during the Middle-Late Permian through Early Triassic based on uranium isotope and Th/U trends of marine carbonates. *Geology*, **2016**, 45(2), 163–166. <https://doi.org/10.1130/g38585.1>
- Franczyk, J., Niewendorp, C., McClaughry, J. Radon Potential in Oregon. (Technical report, **2021**.)
- Fritz, J.S., Kennedy, D.C. Extraction chromatography of uranium with dioctyl sulphoxide. *Talanta*, **1970**, 17(9), 837-843. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(70\)80177-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(70)80177-1)
- Fujii, Y., Nomura, M., Okamoto, M., Onitsuka, H., Kawakami, F., Takeda, K. An anomalous isotope effect of ^{235}U in U(IV)-U(VI) chemical exchange. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, **1989**, 44(5), 395–398. <https://doi.org/10.1515/zna-1989-0507>
- Garvie-Lok, S.J., Varney, T.L., Katzenberg, M.A. Preparation of bone carbonate for stable isotope analysis: The effects of treatment time and acid concentration. *Journal of Archaeological Science*, **2004**, 31(6), 763–776. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.10.014>

Gehler, A., Tütken, T., Pack, A. Oxygen and Carbon Isotope Variations in a Modern Rodent Community – Implications for Palaeoenvironmental Reconstructions. *PLoS ONE*, **2012**, 7(11), 16–27. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049531>

Goldstein, S.J., Lea, D.W., Chakraborty, S., Kashgarian, M., Murrell, M. T. Uranium-series and radiocarbon geochronology of deep-sea corals: Implications for Southern Ocean ventilation rates and the oceanic carbon cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **2001**, 193(1–2), 167–182. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00494-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00494-0)

Goslar, T., Czernik, J. Sample preparation in the Gliwice Radiocarbon Laboratory for AMS ¹⁴C dating. *Geochronometria*, **2000**, 18, 1-8.

Grimes, V., Pellegrini, M. (2013). A comparison of pretreatment methods for the analysis of phosphate oxygen isotope ratios in bioapatite. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2013**, 27(3), 375–390. <https://doi.org/10.1002/rcm.6463>

Hedges, R.E.M. Radioisotope clocks in archaeology. *Nature*, **1979**, 281(5725), 19-24. <https://doi.org/10.1038/281019a0>

Hellstrom, J. Rapid and accurate U/Th dating using parallel ion-counting multi-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(11), 1346–1351. <https://doi.org/10.1039/b308781f>

Hercman, H. U-series dating of collagen – A step toward direct U-series dating of fossil bone? *Quaternary International*, **2014**, 339–340, 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2013.12.036>

Hiess, J., Condon, D.J., McLean, N., Noble, S.R. ²³⁸U/²³⁵U systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. *Science*, **2012**, 335(6076), 1610-1614. <https://doi.org/10.1126/science.1215507>

Holland, H.D. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, **2006**, 361(1470), 903-915. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1838>

Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Essling, A.M., Graczyk, D. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 266(1), 25-37. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85276-C](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85276-C)

Huff, E.A. Trace Impurity Analysis of Thorium-Uranium and Plutonium-Thorium-Uranium Alloys by Anion Exchange-Partition Chromatography. *Analytical Chemistry*, **1965**, 37(4), 533–536. <https://doi.org/10.1021/ac60223a023>

Ivanovich, M., Harmon, R.S. Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. 2. edition. *Clarendon Press; Oxford* (United Kingdom), **1992**, ISBN 0 19 854278 X

Jost, A.B., Bachan, A., van De Schootbrugge, B., Lau, K.V., Weaver, K.L., Maher, K., Payne, J. L. Uranium isotope evidence for an expansion of marine anoxia during the end-T

- riassic extinction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **2017**, 18(8), 3093-3108. <https://doi.org/10.1002/2017GC006941>
- Kendall, B., Brennecke, G.A., Weyer, S., Anbar, A.D. Uranium isotope fractionation suggests oxidative uranium mobilization at 2.50 Ga. *Chemical Geology*, **2013**, 362, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.010>
- Kigoshi, K. Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, **1971**, 173(3991), 47-48. <https://doi.org/10.1126/science.173.3991.47>
- Kiss, G.I., Szabó, P., Túri, M., Futó, I., Kovács, J., Palcsu, L. Comparison of different preparation methods for oxygen isotope determination of phosphate in mammal tooth enamel. *Central European Geology*, **2023**, 65:2 pp. 144-157. <https://doi.org/10.1556/24.2023.00132>
- Kock, S.T., Schitteck, K., Wissel, H., Vos, H., Ohlendorf, C., Schäbitz, F., Lupo, L.C., Kulemeyer J.J., Lücke, A. Stable oxygen isotope records ($\delta^{18}\text{O}$) of a High-Andean Cushion Peatland in NW Argentina (24° S) imply South American summer monsoon related moisture changes during the late holocene. *Frontiers in Earth Science*, **2019**, 7(March), 1–18. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00045>
- Kocsis, L. Geochemical Compositions of Marine Fossils as Proxies for Reconstructing Ancient Environmental Conditions. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **2011**, 65(10), 787–791. <https://doi.org/10.2533/chimia.2011.787>
- Kohn, M.J., Cerling, T.E. Stable Isotope Compositions of Biological Apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 48(1), 455–488. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.12>
- Ku, T.L. The uranium-series methods of age determination. *Annual review of Earth and planetary Sciences*, **1976**, 4, 347.
- Ku, T.L., Mathieu, G.G., Knauss, K. G. Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep Sea Research*, **1977**, 24(11), 1005-1017. [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90571-9](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90571-9)
- Langmuir, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1978**, 42(6), 547-569. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90001-7)
- LaPorte, D.F., Holmden, C., Patterson, W.P., Prokopiuk, T., Eglington, B.M. Oxygen isotope analysis of phosphate: Improved precision using TC/EA CF-IRMS. *Journal of Mass Spectrometry*, **2009**, 44(6), 879–890. <https://doi.org/10.1002/jms.1549>
- Lau, K.V., Maher, K., Altiner, D., Kelley, B.M., Kump, L.R., Lehrmann, D.J., Silva-Tamayo, J.C., Weaver, K.L., Yu, M., Payne, J.L.. Marine anoxia and delayed Earth system recovery after the end-Permian extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2016**, 113(9), 2360-2365. <https://doi.org/10.1073/pnas.1515080113>

Lécuyer, C., Grandjean, P., O'Neil, J.R., Cappetta, H., Martineau, F. Thermal excursions in the ocean at the Cretaceous–Tertiary boundary (northern Morocco): $\delta^{18}\text{O}$ record of phosphatic fish debris. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **1993**, 105(3–4), 235–243. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(93\)90085-W](https://doi.org/10.1016/0031-0182(93)90085-W)

Lécuyer, Christophe. Oxygen Isotope Analysis of Phosphate. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, **2004**, (October), 482–496. <https://doi.org/10.1016/B978-044451114-0/50024-7>

Lécuyer, Christophe, Fourel, F., Seris, M., Amiot, R., Goedert, J., & Simon, L. Synthesis of In-House Produced Calibrated Silver Phosphate with a Large Range of Oxygen Isotope Compositions. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **2019**, 43(4), 681–688. <https://doi.org/10.1111/ggr.12285>

Leitner-Wild, E., Steffan, I. Uranium-series dating of fossil bones from Alpine caves. *Archaeometry*, **1993**, 35(1), 137–146. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1993.tb01029.x>

Liu, Y., Wang, J., Chen, J., Zhang, R., Ji, Y., Jin, Z. Pretreatment method for the analysis of phosphate oxygen isotope ($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$) of different phosphorus fractions in freshwater sediments. *Science of the Total Environment*, **2019**, 685, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.238>

Longinelli, A. Oxygen isotopes in mammal bone phosphate: a new tool for paleohydrological and paleoclimatological research? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1984**, 48: 385–390. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90259-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90259-X)

Longinelli, A., Iacumin, P., Davanzo, S., Nikolaev, V. Modern reindeer and mice: Revised phosphate–water isotope equations. *Earth and Planetary Science Letters*, **2003**, 214(3–4), 491–498. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00395-9](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00395-9)

Lu, X., Kendall, B., Stein, H.J., Li, C., Hannah, J.L., Gordon, G.W., Ebbestad, J.O. R. Marine redox conditions during deposition of Late Ordovician and Early Silurian organic-rich mudrocks in the Siljan ring district, central Sweden. *Chemical Geology*, **2017**, 457, 75–94. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.015>

Luo, X., Rehkämper, M., Lee, D.-C., Halliday, A.N. (1997). High precision $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements using energyfiltered ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1997**, 171 (1–3), 105–117. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00136-5](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00136-5)

Luz, B., Cormie, A.B., Schwarcz, H. P. Oxygen isotope variations in phosphate of deer bones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54, 1723–1728. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90403-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90403-8)

Luz, B.; Kolodny, Y. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, IV. Mammal teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, **1985**, 75: 29–36. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(85\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(85)90047-0).

McKinney, C.R., McCrea, J.M., Epstein, S., Allen, H.A., Urey, H.C. Improvements in Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios. *Review of Scientific Instruments*, **1950**, 21(8), 724–730. <https://doi.org/10.1063/1.1745698>

Milena-Pérez, A., Piñero-García, F., Benavente, J., Expósito-Suárez, V.M., Vacas-Arquero, P., Ferro-García, M-A. Uranium content and uranium isotopic disequilibria as a tool to identify hydrogeochemical processes, *Journal of Environmental Radioactivity*, **2021**, 227, 106503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106503>

Miller, H., Chenery, C., Lamb, A.L., Sloane, H., Carden, R.F., Atici, L., Sykes, N. The relationship between the phosphate and structural carbonate fractionation of fallow deer bioapatite in tooth enamel. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2019**, 33(2), 151–164. <https://doi.org/10.1002/rcm.8324>

Montoya-Pino, C., Weyer, S., Anbar, A.D., Pross, J., Oschmann, W., van de Schootbrugge, B., & Arz, H.W. Global enhancement of ocean anoxia during Oceanic Anoxic Event 2: A quantitative approach using U isotopes. *Geology*, **2002**, 38(4), 315-318. <https://doi.org/10.1130/G30652.1>

Noli, F., Kazakis, N., Vargemezis, G., Ioannidou, A. The uranium isotopes in the characterisation of groundwater in the Thermi-Vasilika region, northern Greece. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **2016**, 52(4-5), 405-413. <https://doi.org/10.1080/10256016.2015.1119134>

Noordmann, J., Weyer, S., Montoya-Pino, C., Dellwig, O., Neubert, N., Eckert, S., Paetzel, M., Böttcher, M. E. Uranium and molybdenum isotope systematics in modern euxinic basins: Case studies from the Central Baltic Sea and the Kyllaren Fjord (Norway). *Chemical Geology*, **2015**, 396, 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.012>

Olszta, M.J., Cheng, X., Jee, S.S., Kumar, R., Kim, Y.Y., Kaufman, M.J., Douglas, E.P., Gower, L.B. (2007). Bone structure and formation: A new perspective. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **2007**, 58(3–5), 77–116. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>

Osmond, J.K., Ivanovich, M. Equilibrium-series disequilibrium. Applications to the earth marine and environmental sciences. *Clarendon Press*, Oxford, **1992**.

Paces, J.B, Ludwig, K.R., Peterman, Z.E., Neymark, L.A. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ evidence for local recharge and patterns of ground-water flow in the vicinity of Yucca Mountain, Nevada, USA. *Applied Geochemistry*, **2002**, 17(6), 751-779. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00037-9)

Pasero, M., Kampf, A.R., Ferraris, C., Pekov, I.V., Rakovan, J. White, T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, **2010**, 22(2), 163–179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>

Passey, B.H., Cerling, T.E. Tooth enamel mineralization in ungulates: Implications for recovering a primary isotopic time-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, 66(18), 3225–3234. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00933-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00933-X)

Pederzani, S., Snoeck, C., Wacker, U., Britton, K. Anion exchange resin and slow precipitation preclude the need for pretreatments in silver phosphate preparation for oxygen isotope analysis of bioapatites. *Chemical Geology*, **2020**, 534, 119455. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119455>

- Pellegrini, M., Snoeck, C. Comparing bioapatite carbonate pre-treatments for isotopic measurements: Part 2 – Impact on carbon and oxygen isotope compositions. *Chemical Geology*, **2016**, 420, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.038>
- Piotrowska, N., Goslar, T. Preparation of bone samples in the Gliwice radiocarbon laboratory for AMS radiocarbon dating. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **2002**, 38(4), 267-275. <https://doi.org/10.1080/10256010208033272>
- Plater, A.J., Ivanovich, M. Dugdale, R.E. Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Applied Geochemistry*, **1992**, 7(2), 101-110. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90029-3)
- Potter, E.K., Stirling, C.H., Andersen, M.B., Halliday, A.N. High precision Faraday collector MC-ICPMS thorium isotope ratio determination. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2005**, 247(1–3), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.08.017>
- Priestley, S.C., Payne, T.E., Harrison, J.J., Post, V.E., Shand, P., Love, A.J., Wohling, D.L. Use of U-isotopes in exploring groundwater flow and inter-aquifer leakage in the south-western margin of the Great Artesian Basin and Arckaringa Basin, central Australia. *Applied Geochemistry*, **2018**, 98, 331-344. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.002>
- Richter, S., Goldberg, S. A. Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurements of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2003**, 229(3), 181-197. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(03\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00338-5)
- Richter, S., Eykens, R., Kühn, H., Aregbe, Y., Verbruggen, A., Weyer, S. New average values for the $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ isotope ratios of natural uranium standards. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2010**, 295(1-2), 94-97. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.06.004>
- Robinson, L.F., Belshaw, N.S., Henderson, G.M. U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68(8), 1777-1789. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.005>
- Sharp, W.D., Tryon, C.A., Niespolo, E.M., Fylstra, N.D., Tripathy-Lang, A., Faith, J.T. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ burial dating of ostrich eggshell. *Quaternary Science Reviews*, **2019**, 219, 263-276. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.06.037>
- Shen, C.C., Edwards, R.L., Cheng, H., Dorale, J.A., Thomas, R.B., Moran, S.B., Weinstein, S.E., Edmonds, H.N. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, **2002**, 185(3-4), 165-178. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00404-1)
- Shen, C.C., Wu, C.C., Cheng, H., Edwards, R.L., Hsieh, Y.T., Gallet, S., Chang, C.C., Li, T-Y. Lam, D.D., Kano, A., Hori, M., Spötl, C. High-precision and high-resolution carbonate ^{230}Th dating by MC-ICP-MS with SEM protocols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2012**, 99, 71-86. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.018>

Skwarzec, B., Boryło, A., Strumińska, D. ^{234}U and ^{238}U isotopes in water and sediments of the southern Baltic. *Journal of Environmental Radioactivity*, **2002**, 61(3), 345-363.
[https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00144-8)

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry*, **2023**, 148, 105534.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105534>

Smith, K.J., Vintró, L.L., Mitchell, P.I., de Bois, P.B., Boust, D. Uranium–thorium disequilibrium in north-east Atlantic waters. *Journal of Environmental Radioactivity*, **2004**, 74(1-3), 199-210. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.006>

Snoeck, C., Pellegrini, M. Comparing bioapatite carbonate pre-treatments for isotopic measurements: Part 1 – Impact on structure and chemical composition. *Chemical Geology*, **2015**, 417, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.004>

Somlyay, A., Palcsu, L., Kiss, G.I., Clarkson, M.O., Kovács, E.B., Vallner, Zs., Zajzon, N., Pálffy, J. Uranium isotope evidence for extensive seafloor anoxia after the end-Triassic mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, **2023**, Volume 614, 118190.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118190>

Steiger, N.J., Steig, E.J., Dee, S.G., Roe, G. H., Hakim, G. J. Climate reconstruction using data assimilation of water isotope ratios from ice cores. *Journal of Geophysical Research*, **2017**, 1545–1568. <https://doi.org/10.1002/2016JD026011>

Stirling, C.H., Andersen, M.B., Potter, E.K., Halliday, A.N. Low-temperature isotopic fractionation of uranium. *Earth and Planetary Science Letters*, **2007**, 264(1-2), 208-225.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.019>

Stirling, C.H., Andersen, M.B. Uranium-series dating of fossil coral reefs: extending the sea-level record beyond the last glacial cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **2009**, 284(3-4), 269-283. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.045>

Szabo, B.J. Results and Assessment of Uranium-Series Dating of Vertebrate Fossils from Quaternary Alluviums in Colorado. *Arctic and Alpine Research*, **1980**, 12:1, 95-100,
<https://doi.org/10.1080/00040851.1980.12004166>

Szabó, P., Kocsis, L., Vennemann, T., Pandolfi, L., Kovács, J., Martinetto, E., Demény, A. Pliocene–Early Pleistocene climatic trends in the Italian Peninsula based on stable oxygen and carbon isotope compositions of rhinoceros and gomphothere tooth enamel. *Quaternary Science Reviews*, **2017**, 157, 52–65. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.11.003>

Tafforeau, P., Bentaleb, I., Jaeger, J.J., Martin, C. Nature of laminations and mineralization in rhinoceros enamel using histology and X-ray synchrotron microtomography: Potential implications for palaeoenvironmental isotopic studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **2007**, 246(2–4), 206–227. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.10.001>

Tandon, L., Iyengar, G.V., Parr, R.M. A review of radiologically important trace elements in human bones. *Applied Radiation and Isotopes*, 1998, 49(8), 903–910.
[https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)10102-6](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)10102-6)

- Teng, F.Z., Dauphas, N., Watkins, J.M. Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, **2017**, 82(1), 1-26. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.1>
- Thompson, L.G., Yao, T., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Wu, G., Porter, S.E., Xu, B., Lin, P.N., Wang, N., Beaudon, E., Duan, K., Sierra-Hernandez, M.R., Kenny, D.V. Ice core records of climate variability on the Third Pole with emphasis on the Guliya ice cap, western Kunlun Mountains. *Quaternary Science Reviews*, **2018** (188) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.03.003>
- Tissot, F. L., Dauphas, N. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean: Age corrections, U budget and global extent of modern anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2015**, 167, 113-143. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.06.034>
- Tissot, F.L., Chen, C., Go, B.M., Naziemiec, M., Healy, G., Bekker, A., Swart, P.K., Dauphas, N. Controls of eustasy and diagenesis on the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ of carbonates and evolution of the seawater ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) during the last 1.4 Myr. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2018**, 242, 233-265. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.08.022>
- Tissot, F. L. H., Ibanez-Mejia, M., Boehnke, P., Dauphas, N., McGee, D., Grove, T. L., Harrison, T.M. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ measurement in single-zircon crystals: Implications for the Hadean environment, magmatic differentiation and geochronology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2019**, 34(10), 2035–2052. <https://doi.org/10.1039/c9ja00205g>
- Trayler, R.B., Kohn, M.J. Tooth enamel maturation reequilibrates oxygen isotope compositions and supports simple sampling methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2017**, 198, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.023>
- Tudge, A.P. A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate-its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1960**, 18: 81–93. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(60\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(60)90019-3)
- Újvári, G., Klötzli, U., Horschinegg, M., Wegner, W., Hippler, D., Kiss, G.I., Palcsu, L. Rapid decomposition of geological samples by ammonium bifluoride (NH_4HF_2) for combined Hf-Nd-Sr isotope analyses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **2021**, 35(11). <https://doi.org/10.1002/rcm.9081>
- Varga, Z., Nicholl, A., Wallenius, M., Mayer, K. Development and validation of a methodology for uranium radiochronometry reference material preparation. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 718, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.048>
- Varga, Z., Nicholl, A., Mayer, K. Determination of the ^{229}Th half-life. *Physical Review C*, **2014**, 89, 064310. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.89.064310>
- Varga, Z., Surányi, G. Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2007**, 599(1), 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.069>
- Vennemann, T.W., Fricke, H.C., Blake, R.E., O'Neil, J.R., Colman, A. Oxygen isotope analysis of phosphates: A comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 . *Chemical Geology*, **2002**, 185, 321–336. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00413-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00413-2)

- Vieira, D.S.C.; Pivko, D.; Rinyu, L.; Palcsu, L.; Kiss, G.I.; Hu, H.-M.; Shen, C.-C.; Kele, S. Age and Depositional Temperature of Quaternary Travertine Spring Mounds from Slovakia. *Minerals*, **2023**, 13, 794. <https://doi.org/10.3390/min13060794>
- Wei, G.-Y., Planavsky, N. J., Tarhan, L. G., Chen, X., Wei, W., Li, D., & Ling, H.-F. Marine redox fluctuation as a potential trigger for the Cambrian explosion. *Geology*, **2018**, 46(7), 587–590. <https://doi.org/10.1130/G40150.1>
- Weyer, S., Anbar, A.D., Gerdes, A., Gordon, G.W., Algeo, T.J., Boyle, E.A. Natural fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2008**, 72(2), 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.012>
- White, C., Longstaffe, F.J., Law, K.R. Exploring the effects of environment, physiology and diet on oxygen isotope ratios in ancient Nubian bones and teeth. *Journal of Archaeological Science*, **2004**, 31(2), 233–250. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.08.007>
- White, A., Ma, L., Moravec, B., Chorover, J., McIntosh, J. U-series and Sr isotopes as tracers of mineral weathering and water routing from the deep Critical Zone to streamflow in a high-elevation volcanic catchment, Chemical Geology, 2021, 570, 120156. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120156>
- Wild, E., Steffan, I. Isolation of uranium and thorium for age determination of fossil bones by uranium series method. *Radiochimica Acta*, **1991**, 54(2), 85–90. <https://doi.org/10.1524/ract.1991.54.2.85>
- Williams, C.T., Marlow, C.A. Uranium and thorium distributions in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania, and Kanam, Kenya. *Journal of Archeological Science*, **1987**, 14, 297–309. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(87\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0305-4403(87)90018-5)
- Wopenka, B., Pasteris, J. D. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering C*, **2005**, 25(2), 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.008>
- Xu, C., Buckley, B. M., Wang, S. S., An, W., Li, Z., Nakatsuka, T., & Guo, Z. (2021). Oxygen Isotopes in Tree Rings from Greenland : A New Proxy of NAO. 1–11. <https://doi.org/10.3390/atmos12010039>
- Yamamoto, M., Sato, T., Sasaki, K., Hama, K., Nakamura, T., Komura, K. Anomalously high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of Tatsunokuchi hot spring waters, Ishikawa Prefecture, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 255, 369–373. <https://doi.org/10.1023/A:1022573208205>
- Yang, S., Kendall, B., Lu, X., Zhang, F., Zheng, W. Uranium isotope compositions of mid-Proterozoic black shales: Evidence for an episode of increased ocean oxygenation at 1.36 Ga and evaluation of the effect of post-depositional hydrothermal fluid flow. *Precambrian Research*, **2017**, 298, 187–201. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.06.016>
- Zazzo, A., Lécuyer, C., Mariotti, A. Experimentally-controlled carbon and oxygen isotope exchange between bioapatites and water under inorganic and microbially-mediated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00278-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00278-3)

Zebracki, M., Marlin, C., Gaillard, T., Gorny, J., Diez, O., Durand, V., Lafont, C., Jardin, C., Monange, V. Elevated uranium concentration and low activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the Euf river as the result of groundwater–surface water interaction (Essonne river valley, South of Paris Basin, France), *Science of The Total Environment*, 2023, 876, 162537.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162537>

Zhang, F., Xiao, S., Kendall, B., Romaniello, S.J., Cui, H., Meyer, M., Gilleaudeau, G.J., Kaufman, A.J., Anbar, A.D. Extensive marine anoxia during the terminal Ediacaran Period. *Science Advances*, **2018**, 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aan8983>

Zhang, F., Lenton, T.M., del Rey, Á., Romaniello, S.J., Chen, X., Planavsky, N.J., Clarkson, M.O., Dahl, T.W., Lau, K.V., Wang, W., Li, Z., Zhao, M., Isson, T., Algeo, T.J., Anbar, A. D. Uranium isotopes in marine carbonates as a global ocean paleoredox proxy: A critical review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2020**, 287, 27–49.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.011>

10. ÁBRÁK JEGYZÉKE

1. ábra: A ^{238}U bomlási sora (Franzcyk et al. 2021).	13
2. ábra: Delta ^{PLUS} XP tömegspektrométer (Thermo Finnigan).	31
3. ábra: A beméréshez használt ezüstkapszula.	31
4. ábra: Dipentil-pentilfoszfónát szerkezete.	33
5. ábra: Az urán elválasztás ellenőrzése 10 és 100 ng felvitt uránmennyiség esetén.	35
6. ábra: Frakciószedés a cseppköfoltárás során.	44
7. ábra: Neptune Plus multikollektoros ICP-MS berendezés.	46
8. ábra: A Neptune Plus multikollektoros ICP-MS berendezés belső felépítése, a fontosabb egységek a teljesség igénye nélkül: 1 fémkónuszok helyzete, 2 ionoptika, 3 elektrosztatikus analizátortér (ESA), 4 felbontás-állító lemez, 5 fókuszáló kvadrupól, 6 mágnes, 7 diszperziót segítő kvadrupól, 8 Faraday-detektorsor, 9 elektronsokszorozó.	48
9. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek a csak desztillált vízzel előtisztított sorozatok esetében (NE jelentése: nincs előkezelés). A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak.	53
10. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a NE-6H és NE-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak. NE jelentése: nincs előkezelés.	53
11. ábra: A csak desztillált vízzel előkezelt minták kinyerés-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok az NE-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az NE-24H adatsorra vonatkoznak.	54
12. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a A-6H és A-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.	55
13. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek az acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.	57
14. ábra: Az acetátpufferrel előkezelt minták kihozatal-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok az A-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az A-24H adatsorra vonatkoznak.	57
15. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a PA-6H és PA-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.	58
16. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek a hidrogén-peroxiddal, majd acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.	60
17. ábra: A hidrogén-peroxiddal, majd acetátpufferrel előkezelt minták kihozatal-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok a PA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok a PA-24H adatsorra vonatkoznak.	60
18. ábra: Az előtisztítás utáni átlagos tömegváltozás mértéke a HCA-6H és HCA-24H sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.	61
19. ábra: A mért oxigén izotópösszetétel-értékek a nátrium-hipoklorittal, majd acetátpufferrel előtisztított sorozatok esetében. A fekete színnel jelölt hibasávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.	62
20. ábra: A nátrium-hipoklorittal, majd acetátpufferrel előkezelt minták kihozatal-adatai. A fekete színnel jelölt hibasávok az HCA-6H adatsorra, míg a piros színnel jelölt hibasávok az HCA-24H adatsorra vonatkoznak.	63

21. ábra: A hatórás savas kezelésen átesett minták mért $\delta^{18}\text{O}$ értékei. A kapcsolódó hibasávok mindig a jelölő színével szerepelnek.....	64
22. ábra: A 24 órás savas kezelésen átesett minták mért $\delta^{18}\text{O}$ értékei. A kapcsolódó hibasávok mindig a jelölő színével szerepelnek.....	65
23. ábra: A STALMIX oldat mért izotóparányai.....	73
24. ábra: A Wildermann-1 cseppkő aktivitásarányai a már korrigált spike értékek figyelembevételével. A mérések átlagaként kapott aktivitásarány és annak $\pm 1\text{SD}$ bizonytalansága az ábrán szerepel.....	76
25. ábra: Az urán-tórium mérések kiértékelőlapja, mely a Xi^3An -i kiértékelőlap módosított változata.....	77
26. ábra: Az urán-tórium mérések bemenő adatai a kiértékeléshez.....	78
27. ábra: A hármas spike $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ abszolút izotóparánya.....	79
28.a ábra: A D1-std koradatai (LSCE és Atomki mérések).....	80
28.b ábra: A D1-std $\delta^{234}\text{U}$ -adatai (LSCE és Atomki mérések).....	80
29. ábra: Xi^1An ban és az Atomkiban egyaránt korolt cseppkövek koradatainak összehasonlítása.....	81
30. ábra: A gyűjtött óceánvízminták földrajzi eredete. A mintáim a legészakibb pontról származnak, melyet a narancssárga kör és pont jelöl.....	85
31. ábra: Az óceánvizek $\delta^{234}\text{U}$ eredményeinek összesítése.....	86
32. ábra: Nagyvárad környéki termálvizek $\delta^{234}\text{U}$ eredményei.....	87
33. ábra: Mecsekből származó vízminták $\delta^{234}\text{U}$ eredményei. A mérési hiba jelölője (kicsiny mértéke miatt) nem látható az ábrán.....	88
34. ábra: Mecseki vízminták $\delta^{234}\text{U}$ értékeinek koncentrációfüggése.....	89
35. ábra: Az integrációs idő változtatásának hatása a $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ arány mérési pontosságára, 1σ mérési hibával.....	93
36. ábra: A csövéri mészkőrétegsor mintáinak $\delta^{238}\text{U}$ értékei.....	97

11. TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

1. táblázat: A vizsgált minták információi (faj, lelőhely és várt $\delta^{18}\text{O}$ érték tekintetében) (Szabó et al. 2017).	8
2. táblázat: A természetesen előforduló uránizotópok felezési idejei (forrás: IAEA Live Chart of Nuclides – https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html , valamint Cheng et al. 2013)	12
3. táblázat: A minta-előkészítés lépéseinek összefoglalása	30
4. táblázat: Az IRMM-3636a koncentráció-adatai és azok 1σ bizonytalansága a műbizonylat alapján.	37
5. táblázat: Az IRMM-3636a-ból készült 1. hígítás számolt koncentrációadatai és azok 1σ bizonytalansága.	37
6. táblázat: A hármas spike keverék és az abból hígított munkaoldat számolt összetétele a gravimetrikus keverés 1σ bizonytalanságával együtt.	38
7. táblázat: A mészkőminták előkészítésének folyamata.	45
8. táblázat: Jellemző mérési beállítások uránméréskor.	50
9. táblázat: Az NE-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt. .	52
10. táblázat: Az NE-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.	52
11. táblázat: Az A-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt. .	55
12. táblázat: Az A-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt. .	56
13. táblázat: A PA-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt. .	58
14. táblázat: A PA-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt. .	59
15. táblázat: A HCA-6H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.	62
16. táblázat: A HCA-24H sorozat $\delta^{18}\text{O}$ értékei, a számolt statisztikai paraméterekkel együtt.	63
17. táblázat: A szerves maradványok eredményeinek összesítése	68
18. táblázat: A minták radiokarbon és urán-tórium koradatai.	68
19. táblázat: A CRM 112-A műbizonylatában szereplő izotópösszetétel	69
20. táblázat: A CRM 112-A törzsoldata és a készített munkaoldatok.	70
21. táblázat: Az IRMM-3636a izotóp-referenciaanyag összetétele.	70
22. táblázat: Az urán-tórium mérések során alkalmazott detektorkiosztás. Dőlttel a 10^{13} Ohm erősítővel mért nyalábokat jelöltem, a * az elektronsokszorozóval (IC – ion counter) mért izotópokat jelöli.	71
23. táblázat: A STALMIX munkaoldat összeállítása az IRMM-3636a kettős spike és a CRM 112-A hígított oldatok felhasználásával.	72
24. táblázat: A tömegdiszkriminációs faktor számításánál használt izotópok pontos tömegei atomi tömegegység ezredrészében kifejezve. (forrás: https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html).	74
25. táblázat: Xi'Anban és az Atomkiban (szűrített sorok) egyaránt korolt cseppkövek koradatainak összehasonlítása.	83
26. táblázat: A laboratóriumunkban korolt néhány cseppkő összesítő adatai a teljesség igénye nélkül	83
27. táblázat: A $\delta^{234}\text{U}$ mérések során alkalmazott detektorkiosztások.	84
28. táblázat: A $\delta^{238}\text{U}$ mérések során alkalmazott detektorkiosztás. A központi detektorhoz 10^{13} Ohm-os erősítőt kapcsoltam (†-tel jelölve).	90
29. táblázat: Az IRMM-3636a törzsoldat összetétele, és a belőle készült hígítás a minták spike-olásához.	91

30. táblázat: A LIMEMIX oldat összetétele.	91
31. táblázat: A $\delta^{238}\text{U}$ mérések összesített táblázata 1σ bizonytalanságokkal, ezrelékben megadva.	95