

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Oxigén, urán és tórium izotóparányok paleoklimatológiai és hidrológiai kutatásokban

Kiss Gabriella Ilona

Témavezető: Dr. Palcsu László



DEBRECENI EGYETEM

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2024

Készült

a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Fizikai
módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében, a
HUN-REN Atommagkutató Intézetében.

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.

Bevezetés

Napjaink szélsőségesebb időjárási eseményeinek megjelenésével egyre fokozottabb érdeklődés övezi a klíma tanulmányozását. A jövőbeli változások vizsgálatához azonban elengedhetetlen a múltbéli viszonyok megértése. Paleoklimatológiai információ nyerhető többek között a többezer éves emlős fogmaradványok foszfát tartalma oxigén izotóp-összetételének meghatározásával. Az állat élete során ugyanis a környezeti vizet fogyasztotta, ennek oxigén izotóp-összetétele és a lokális klímaviszonyok közötti összefüggés ismert és jól leírt. Az állat életének előrehaladtával a környezeti víz beépül a szervezet szöveteibe, és a fogban megőrződik az ún. biogén hidroxilapatit (bioapatit) foszfát csoportjában. A pontos és precíz izotóparányméréshez azonban a tömegspektrométer megfelelő standardokkal történő kalibrációja mellett nagyon fontos a megfelelő előzetes tisztítási, minta-előkészítési módszer megválasztása, hogy a folyamat során ne okozzunk izotópfrakcionációt a mintában. A különböző laborok ezért saját előkészítési és mérési protokollokat alkalmaznak, érdemes ezek felülvizsgálatával saját méréstechnikákat is fejleszteni.

Az emlősök maradványaiból kivonható kollagén szén és nitrogén stabilizotóp-összetétele a táplálkozási körülményekről ad információt, de emellett vannak próbálkozások az ezen maradványokból kivont kollagén urán-tórium kormeghatározására is. A módszer az abszolút kormeghatározási módszerek közé sorolható, a vizsgált (^{238}U bomlási sorában képződő) ^{234}U és ^{230}Th izotópok közepes felezési idejüknek számítanak. A módszer alkalmazhatósága nehezített az olyan minták esetében – mint az emlösmaradványokból származó kollagének –, melyek nem tekinthetők zártnak az említett izotópokra nézve. Ezzel szemben a barlangi karbonátos képződmények, cseppek kövek képződése során a csepegő vízben jól oldódó uranil ionok a cseppkö

karbonátstruktúrájába beépülnek, és az esetek túlnyomó többségében meg is őrződnek. A cseppkő képződésével a zárt rendszerben a bomlás előrehaladtával a ^{234}U és ^{230}Th izotópok megjelennek, melyek arányának precíz mérése szolgáltat koradatokat.

Cseppkövek kormeghatározására a módszer már a világban rutinszerűen alkalmazott, Magyarországon eddig többnyire csak alfa-spektrometriás mérések alkalmazásával közöltek eddig ilyen koradatokat. A mintaelőkészítési módszer átdolgozása és multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrású tömegtömepek történő mérési protokoll meghonosítása lehetőséget nyújt hazánkban is a kisebb mintamennyiségek feldolgozására, ezáltal jobb felbontású koradatközlésre, emellett arra, hogy idő- és vegyszerhatékony mintaelőkészítést követően a mérési protokoll eredményeképpen a kapott koradatok hibáját kisebbre szoríthatunk. A méréshez ún. kettes vagy hármas „spike” (^{229}Th , ^{233}U , ^{236}U) alkalmazása szükséges, ám ennek is lehet hozzájárulása a mért izotópokhoz, így izotóp-összetételének minél pontosabb ismerete kritikus fontosságú.

A cseppkövek korszámítása esetén állandónak vett $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ izotóparányban a fejlődő méréstechnikának köszönhetően minimális, ezrelékes mértékű változás mérése is lehetővé vált. Ez az ún. $\delta^{238}\text{U}$ érték szintén klímaproxyként alkalmazható mészkörétegek esetén, mivel a földtörténeti korok határán bekövetkező klímaváltozásokra reflektál. A földtörténet során a korszakhatárokon bekövetkező klímaváltozások az ökoszisztemára is nagy hatást gyakoroltak, több nagy kihalási esemény is ilyen változásokhoz köthető. Amellett, hogy ebben az esetben nagyobb mennyiségű urára van szükség, a pontos mérést nagyban befolyásolják a mérés körülményei, a standardizálás, valamint az alkalmazott mesterséges „spike” (^{233}U , ^{236}U) izotópok ^{235}U és ^{238}U tartalmának megfelelő korrekciója is.

A cseppkő képződése során számos esetben már a csepegő vízben sincsenek egyensúlyban a ^{234}U és ^{238}U izotópok, ez más természetes

vizekre is igaz. A $\delta^{234}\text{U}$ érték a különböző víztestek keveredéséről, valamint az áramlási pályán történő redox-folyamatokról szolgáltathat információt. Ez óceánvíz esetén $+146,8 \pm 0,1\text{ ‰}$, egyéb felszíni és felszín alatti vizek esetében igen szélsőséges értékeket mérhetünk. A megfelelő méréstechnika alkalmazása mellett kulcsfontosságú az alkalmazott minta-előkészítési módszer megválasztása is.

Célkitűzések

1. Biogén eredetű fogminták 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.
2. Karbonátok urán-tórium kormeghatározása, az előkészítés és a méréstechnika 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 méréstechnika kialakítása.
4. Mészkőminták – 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.

Vizsgálati módszerek

Az oxigén izotóp-összetétel meghatározására irányuló mérések az HUN-REN Atommagkutató Intézet (ATOMKI) Izotópklimatológiai és Környezetkutató Központjában zajlottak egy Thermo Finnigan Delta^{PLUS} XP stabilizotóp-aránymérő tömegspektrométeren. A minták oxigén izotóparánya szilárd ezüst-nitrát só formájában, ezüstkapszulába csomagolva 1450 °C-on történő redukálásával a felszabaduló szén-monoxidból (gázkromatográfiás oszlopon történő elválasztás után) mérődött.

Az urán és tórium izotópanalízist szintén az ATOMKI-ban végeztem a nemrégiben installált Thermo Scientific gyártmányú Neptune Plus multikollektoros induktív csatolású plazma ionforrással rendelkező tömegspektrométeren. Az oldat formában lévő mintákat száraz aeroszolként juttattam be a plazmába, csökkentve ezzel a hidridek előfordulásának valószínűségét.

Új tudományos eredmények

1. Kutatásom eredményeképpen alkalmas minta-előkészítési és mérési protokollt javasoltam fogminták bioapatitja oxigén izotóp-összetételének meghatározásához. A standardizációhoz a kereskedelmi forgalomban is kapható mellett saját laboratóriumi standardot készítettem és használtam fel. (P1)

Az általam vizsgált számos minta-előkészítési módszer közül kiválasztottam a fogminták feldolgozása szempontjából legalkalmasabb módszert. Az előtisztításra desztillált vizet alkalmaztam, a foszfát kivonása hidrogén-fluorid segítségével történt 6 órás kezeléssel. A tömegspektrometriás mérés kalibrálásához elkészítettem saját standardunkat, melynek $\delta^{18}\text{O}$ értékei a mérés pontos kalibrációjához segítettek hozzá.

Az elvégzett kísérletek és mérések alapján az általam vizsgált fogminták esetében a desztillált vizes előzetes tisztítási lépés bizonyult megfelelőnek, ellentétben az acetátpufferes, de leginkább a hidrogén-peroxidos és nátrium-hipokloritos előtisztítással. A foszfáttartalom kivonásához 6 órás hidrogén-fluoridos kezelés választottam. Ebben az esetben volt az előkezelés során legkisebb mértékű anyagveszteség (~1%), így a foganyag foszfát tartalma teljes egészében átesett a foszfátkivonás lépésén. A 6 órás hidrogén-fluoridos kezelésnek alávetett minták esetében kisebb különbségeket figyeltem meg az előzetesen ismert $\delta^{18}\text{O}$ értékekhez képest. Azóta laboratóriumunkban ezt a protokollt használjuk. A kapott eredmények hozzájárultak több tudományos közlemény elkészültéhez, melyek nem képezik a dolgozat alapját. (Szabó et al. 2021, Gasparik et al. 2023)

2. Meghonosítottam különféle geológiai minták, elsősorban cseppek kövek urán-tórium kormeghatározásának multikollektoros

méréstechnikáját. Az eredmények megbízhatóságát korábbi, a tudományterületen elismert laboratóriumban feltárt és mért cseppkőminták hazai korolásával igazoltam. (P2)

Az urán-tórium kormeghatározáshoz alkalmazott feltárási és elválasztási módszert meghonosítottam. A tömegspektrometriás mérés során alkalmazott 10^{13} Ohm ellenállású erősítések kalibrációjához ismert izotópösszetételű keveréket készítettem az urán „spike” és egy természetes urán referenciaanyag (CRM 112-A) használatával. Elvégeztem az első hazai méréseket MC-ICP-MS berendezéssel, cseppkő mintákon, valamint emlősmaradványok kollagéntartalmát feltárva. Az alkalmazott hármas „spike” (^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U) összetételét pontosítottam ún. „végtelen” korú cseppkőből fűrt minták feldolgozásával és mérésével (Wildermann-1). Emellett számos, korábban már korolt cseppkőminta feltárását és mérését végeztem el. Méréstechnikai fejlesztésként a tórium izotópokat urán detektorkonfigurációval mértem, a diszperziós kvadrupóllal segítve az ionnyalábok útját a detektorokba. A mérés során a tórium frakció mérése követi ugyanazon minta uránfrakciójának mérését. Ennek a mérési megközelítésnek köszönhetően a tömegdiszkrimináció pontosabb tóriumra, valamint csökken a keresztszenyezés valószínűsége. A cseppköveken mért korok jó egyezésben vannak a korábban mért eredményekkel, melyeket a Xi’An-i Egyetemen mértünk 2017-ben. A francia LSCE U-Th méréseiivel is nagyon jó egyezést mutatnak a saját méréseink. Azóta több, mint 70 minta U-Th korának meghatározásában vettet részt. A minták Magyarország (pl. Baradla-barlang) mellett számos helyről érkeztek: Ecuador, Macedónia, Szlovákia területéről. A kapott korok 9000 évtől 350 000 évig terjednek. Néhány minta vizsgálata alapján cáfolom, hogy az U-Th kormeghatározási módszer biztonsággal alkalmazható hosszúcsontok kollagénjén. A kapott eredmények hozzájárultak több tudományos közlemény elkészültéhez, melyek nem képezik a dolgozat alapját (Demény et al., 2023; Vieira et al., 2023; Temovski et al. 2024).

3. Víz (és karbonát) minták esetében módszert fejlesztettem a $\delta^{234}\text{U}$ értékek meghatározására, mely módszer megbízhatóságát óceánvíz-minták feltárásával ellenőriztem. (P2, P3)

A mintákban mérhető uránizotóp-összetétel változás nemcsak a cseppkövek korolása esetén lényeges. A vízminták uránizotóp aránymérésének multikollektoros módszerét kifejlesztettem, a mérést számos mintán, köztük óceánvizeken – melyek urán izotópösszetétele az irodalomban már közolt és jól ismert – ellenőriztem. Az általam mért értékek ($\delta^{234}\text{U} = 147,2 \pm 1,1 \text{ ‰}$, illetve $\delta^{234}\text{U} = 146,7 \pm 0,4 \text{ ‰}$) az óceánvizek esetén elfogadhatóak, az irodalomban ismertetett $+146,8 \pm 0,1 \text{ ‰}$ értékkel hibán belül egyezést mutatnak. A kifejlesztett módszert sikeresen alkalmaztam számos más vízminta $\delta^{234}\text{U}$ meghatározásához is, néhol elég kimagasló értékekkel is találkoztam ($\delta^{234}\text{U} = 23\,000 \text{ ‰}$), ám ezek részletes vizsgálata túlmutat jelen dolgozat témaján.

4. Mészkövek ~1 ezrelékes $\delta^{238}\text{U}$ anomáliájának vizsgálatához módszert fejlesztettem, és sikerült e mérések tekintetében is extrém pontosságot (0,05 ezrelék) elérnem. Adatsorunk a világon a második, mely a Triász és a Jura időszakok határán történő események megértésében kap nagy szerepet. (P2, P3)

Demonstráltam, hogy az MC-ICP-MS mérések esetén el lehet érni a század ezrelékes pontosságot (Újvári et al. 2021; Sipos et al., 2023). Hasonló pontosságot értem el urán izotóparányok mérésénél. Sikeresen alkalmaztam a mészkőminták uránizotóp arányméréséhez szükséges feltárási és elválasztási módszert, emellett a tömegdiszkrimináció számításához szükséges spike oldat ^{235}U és ^{238}U izotóptartalmának matematikai korrekcióját is elvégeztem a mért eredményeken. Mivel a mérni kívánt effektus ezrelékes, a mérés állandó körülményeinek biztosítása és a kellően magas uránkoncentráció beállítása mellett a

gyakori standardoldat-mérések is segítségemre voltak annak érdekében, hogy az eredmények bizonytalanságát 0,05 ‰-en tartsam. A számolt $\delta^{238}\text{U}$ értékek +0,25 ‰ és -1,0 ‰ közé adódtak, az időszakhatáron relatíve jelentős eltolódással negatív irányba. A kapott eredmények hasonlóak az irodalomban elsőként publikált hasonló idős (Triász-Jura átmenetet lefedő) minták eredményeihez.

Publikációs jegyzék

Az értekezés témakörében megjelent tudományos közlemények

Referált folyóiratban megjelent, az értekezéshez felhasznált publikációk

P1. 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>

P2. Anna Somlyay, László Palcsu, **Gabriella Ilona Kiss**, Matthew O.

Clarkson, Emma Blanka Kovács, Zsolt Vallner, Norbert Zajzon, József Pálfy. 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>

P3. Gábor Újvári, Urs Klötzli, Monika Horschinegg, Wencke Wegner,

Dorothee Hippler, **Gabriella Ilona Kiss**, László Palcsu. 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:e9081.

<https://doi.org/10.1002/rcm.9081>

Egyéb, a dolgozat témaköréhez kapcsolódó, de fel nem használt publikációk

1. Marjan Temovski, Alexander Wieser, Oscar Marchhart, Mihály Braun, Balázs Madarász, **Gabriella Ilona Kiss**, László Palcsu, Zsófia Ruszkiczay-Rüdiger. Pleistocene valley incision, landscape evolution and inferred tectonic uplift in the central parts of the Balkan Peninsula – Insights from the geochronology of cave deposits in the lower part of Crna Reka basin (N. Macedonia), GEOMORPHOLOGY, Volume 445, 2024, 108994. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2023.108994>
2. Demény A, Czuppon Gy, Kern Z, Hatvani IG, Topál D, Karlik M, Surányi G, Molnár M, **Kiss GI**, Szabó M, Shen CC, Hu HM, May Z. A speleothem record of seasonality and moisture transport around the 8.2 ka event in Central Europe (Vacska Cave, Hungary). QUATERNARY RESEARCH Published online 2023:1-16. <https://doi.org/10.1017/qua.2023.33>
3. Sipos P, Kovács I, Barna Gy, Tóth A, Makó A, Palcsu L, **Kiss G**, Horváth A, Puskás-Preszner A. Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism. GEODERMA 430 Paper: 116286 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116286>
4. Mihály Gasparik, István Major, Zsuzsa Lisztes-Szabó, Enikő Magyari, Bence Szabó, Luca Pandolfi, Antony Borel, István Futó, Anikó Horváth, **Gabriella Ilona Kiss**, Mihály Molnár, Attila Csík, András Markó. Multi-disciplinary study of a late Pleistocene woolly rhinoceros found in the Pannonian Basin and implications for the contemporaneous palaeoenvironment. JOURNAL OF QUATERNARY SCIENCE (2023) 38(7) 1159–1170. <https://doi.org/10.1002/jqs.3533>
5. Bence Szabó, Piroska Pazonyi, Emőke Tóth, Enikő K. Magyari, **Gabriella Ilona Kiss**, László Rinyu, István Futó, Attila Virág.

Pleistocene and holocene palaeoenvironmental reconstruction of the carpathian basin based on multiproxy analysis of cervid teeth.
HISTORICAL BIOLOGY 33: 12 pp. 3307-3325., 19 p. (2021)
<https://doi.org/10.1080/08912963.2020.1863960>

6. 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>

Egyéb, a dolgozat témaköréhez nem kapcsolódó publikációk

Referált folyóiratban megjelent publikációk

1. Justh, N; Bakos, LP; Hernádi, K; Kiss, G; Réti, B; Erdélyi, Z; Parditka, B; Szilágyi, IM. Photocatalytic hollow TiO₂ and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition. *SCIENTIFIC REPORTS* 7 Paper: 4337, 9 p. (2017) <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04090-0>
2. Réti, Balázs; Kiss, Gabriella Ilona; Gyulavári, Tamás; Baan, Kornelia; Magyari, Klara; Hernadi, Klara. Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *CATALYSIS TODAY* 284 pp. 160-168., 9 p. (2017) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>
3. Bakos, L P; Justh, N; Hernádi, K; Kiss, G; Réti, B; Erdélyi, Z; Parditka, B; Szilágyi, I M. Core-shell carbon nanosphere-TiO₂ composite and hollow TiO₂ nanospheres prepared by atomic layer deposition. *JOURNAL OF PHYSICS-CONFERENCE SERIES* 764: 1 Paper: 012005 , 4 p. (2016) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012005>



Nyilvántartási szám: DEENK/169/2024.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Kiss Gabriella Ilona
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10062614

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

1. **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.
Cent. Eur. Geol. 65 (2), 144-157, 2023. ISSN: 1788-2281.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/24.2023.00132>

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

2. Somlyay, A., Palcsu, L., **Kiss, G. I.**, Clarkson, M. O., Kovács, E. B., Vallner, Z., Zajzon, N., Pálfy, J.: Uranium isotope evidence for extensive seafloor anoxia after the end-Triassic mass extinction.
Earth Planet. Sci. Lett. 614, 1-12, 2023. ISSN: 0012-821X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118190>
IF: 5.3 (2022)
3. Újvári, G., Klötzli, U., Horschinegg, M., Wegner, W., Hippler, D., **Kiss, G. I.**, Palcsu, L.: Rapid decomposition of geological samples by ammonium bifluoride (NH₄HF₂) for combined Hf-Nd-Sr isotope analyses.
Rapid Commun. Mass Spectrom. 35 (11), 1-12, 2021. ISSN: 0951-4198.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.9081>
IF: 2.586





További közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (9)

4. Demény, A., Czuppon, G., Kern, Z., Hatvani, I. G., Topál, D., Karlik, M., Surányi, G., Molnár, M., Kiss, G. I., Szabó, M., Shen, C. C., Hu, H. M., May, Z.: A speleothem record of seasonality and moisture transport around the 8.2 ka event in Central Europe (Vacska Cave, Hungary).
Quat. Res. 118, 195-210, 2024. ISSN: 0033-5894.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/qua.2023.33>
IF: 2.3 (2022)
5. Temovski, M., Wieser, A., Marchhart, O., Braun, M., Madarász, B., Kiss, G. I., Palcsu, L., Ruszkicay-Rüdiger, Z.: Pleistocene valley incision, landscape evolution and inferred tectonic uplift in the central parts of the Balkan Peninsula - Insights from the geochronology of cave deposits in the lower part of Crna Reka basin (N. Macedonia).
Geomorphology. 445, 1-19, 2024. ISSN: 0169-555X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2023.108994>
IF: 3.9 (2022)
6. Vieira, D. S. C., Pivko, D., Rinyu, L., Palcsu, L., Kiss, G. I., Hu, H. M., Shen, C. C., Kele, Z.: Age and Depositional Temperature of Quaternary Travertine Spring Mounds from Slovakia.
Minerals. 13 (6), 1-18, 2023. EISSN: 2075-163X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/min13060794>
IF: 2.5 (2022)
7. Sipos, P., Kovács, I., Barna, G., Tóth, A., Makó, A., Palcsu, L., Kiss, G. I., Horváth, A., Puskás-Preszner, A.: Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism.
Geoderma. 430, 1-13, 2023. ISSN: 0016-7061.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116286>
IF: 6.1 (2022)
8. Gasparik, M., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Magyari, E., Szabó, B., Pandolfi, L., Borel, A., Futó, I., Horváth, A., Kiss, G. I., Molnár, M., Csik, A., Markó, A.: Multi-disciplinary study of a late Pleistocene woolly rhinoceros found in the Pannonian Basin and implications for the contemporaneous palaeoenvironment.
J. Quat. Sci. 38 (7), 1159-1170, 2023. ISSN: 0267-8179.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jqs.3533>
IF: 2.3 (2022)





9. Szabó, B., Pazonyi, P., Tóth, E., Magyari, E., **Kiss, G. I.**, Rinyu, L., Futó, I., Virág, A.: Pleistocene and Holocene palaeoenvironmental reconstruction of the Carpathian Basin based on multiproxy analysis of cervid teeth.
Historical Biology. 33 (12), 1-20, 2020. ISSN: 0891-2963.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/08912963.2020.1863960>
IF: 2.259
10. Réti, B., **Kiss, G. I.**, Gyulavári, T., Baan, K., Magyari, K., Hernádi, K.: Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity.
Catal. Today. 284, 160-168, 2017. ISSN: 0920-5861.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>
IF: 4.667
11. Justh, N., Bakos, L. P., Hernádi, K., **Kiss, G. I.**, Réti, B., Erdélyi, Z., Parditka, B., Szilágyi, I. M.: Photocatalytic hollow TiO₂ and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition.
Sci. Rep. 7 (4337), [1-9], 2017. EISSN: 2045-2322.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-04090-0>
IF: 4.122
12. Bakos, L. P., Justh, N., Hernádi, K., **Kiss, G. I.**, Réti, B., Erdélyi, Z., Parditka, B., Szilágyi, I. M.: Core-shell carbon nanosphere-TiO₂ composite and hollow TiO₂ nanospheres prepared by atomic layer deposition.
J. Phys. Conf. Ser. 764 (1), 1-7, 2016. ISSN: 1742-6588.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012005>

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok (7)

13. Túri, M., Temovski, M., **Kiss, G. I.**, Csige, I., Palcsu, L.: New estimation to the turnover time of Lake Ohrid: an environmental isotope and noble gas study.
In: EGU General Assembly Conference Abstracts / Egusphere, European Geosciences Union, Vienna, 13702, 2023.
14. Palcsu, L., Temovski, M., Vargas Espin, D. F., **Kiss, G. I.**, Surányi, G.: A new U-Th laboratory for dating speleothems.
In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Kolтай, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 120, 2022.
15. Vargas Espin, D. F., Temovski, M., László, E., **Kiss, G. I.**, Palcsu, L.: Middle Holocene ITCZ shifts: Evidence from Central Ecuador.
In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Kolтай, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 102, 2022.



16. Temovski, M., Molnár, K., Vargas Espin, D. F., **Kiss, G. I.**, Palcsu, L.: Petrographic and geochemical properties of a subaqueous speleothem from a Macedonian cave-preliminary results and insight into MIS 7 paleoclimate record of the Balkan Peninsula.
In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Koltai, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 106-107, 2022.
17. Vargas Espin, D. F., Temovski, M., **Kiss, G. I.**, László, E., Surányi, G., Palcsu, L.: Preliminary results of speleothem U-Th dating and paleoclimate reconstruction from Garganta del Dino Cave (Ecuador).
In: 28th International Karstological School "Classical karst" Regional karstology - local and general aspects. Ed.: Matej Blatník, František Gabrovšek, Cyril Mayaud, Andrej Mihevc, Metka Petrič, Natáša Ravbar, Nadja Zupan Hajna, Založba ZRC, Ljubljana, 133, 2021. ISBN: 9789610505617
18. **Kiss, G. I.**, Túri, M., Futó, I., Kovács, J., Szabó, P., Palcsu, L.: Oxygen isotope ratio measurements on bioapatite samples prepared from mammal tissues: method development at ICER Centre.
Geophys. Res. Abstr. 21, 8626, 2019. ISSN: 1029-7006.
19. Palcsu, L., László, E., **Kiss, G. I.**, Futó, I., Túri, M., Temovski, M., Cheng, H.: Preliminary Results of a Stalagmite Palaeoclimate Record Covering the Transition of the Last Interglacial/Glacial Period.
In: 14th Workshop of the European Society for Isotope Research, ESIR 2017 : Book of Abstracts. Ed.: Roxana Elena Ionete, National Research and Development Institute for Cryogenics and Isotopic Technologies : ICSI Rm. Vâlcea, Băile Govora, 103, 2017. ISBN: 9789730245035

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 36,034

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre):

7,886

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2024.04.24.



Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)

**Oxygen, uranium and thorium isotope ratios in
hydrology and paleoclimate research**

by Gabriella Ilona Kiss

Supervisor: Dr. László Palcsu



UNIVERSITY OF DEBRECEN

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2024

Prepared in

Physical methods in the Interdisciplinary Research programme of the
Doctoral School in Physics of the University of Debrecen, at the
HUN-REN Institute for Nuclear Research.

The research was supported by the European Union and the State of Hungary,
co-financed by the European Regional Development Fund in the project of
GINOP-2.3.2-15-2016-00009 ‘ICER’.

Introduction

With the appearance of more extreme weather events nowadays, there is growing interest in the study of climate. However, understanding the past is essential to understanding future changes. Palaeoclimatological information can be obtained, for example, by determining the oxygen isotope composition of the phosphate content of thousands of year old mammalian tooth remains. The relationship between the oxygen isotopic composition of water and local climatic conditions is well known and well described. During the animal's lifetime, the environmental water is incorporated into the tissues of the organism and retained in the tooth in the phosphate group of the so-called biogenic hydroxylapatite (bioapatite). However, for accurate and precise isotopic ratio measurements, in addition to calibrating the mass spectrometer with appropriate standards, it is very important to choose the right choice of pre-cleaning, sample preparation method to avoid isotopic fractionation during the entire process. Different laboratories therefore have their own preparation and measurement protocols, and it is worth reviewing these to improve our own measurement techniques in this area, and then choosing an appropriate protocol.

The stable isotope composition of carbon and nitrogen in collagen extracted from mammalian remains provides information on nutritional conditions, but there are also attempts to determine the uranium-thorium age of collagen extracted from these remains. The method can be classified as an absolute dating method in the time period of thousand years, since the isotopes ^{234}U and ^{230}Th (formed in the ^{238}U decay chain) are considered to have intermediate half-lives. The applicability of the method is difficult for samples, such as collagen from mammalian remains, which are not considered closed for these isotopes. In contrast, during the formation of cave carbonate formations, speleothems, uranyl

ions, which are highly soluble in dripping water, are incorporated into the carbonate structure of the speleothem. As the speleothems form, ^{234}U and ^{230}Th isotopes appear in the closed system as decomposition progresses, and precise measurements of their ratios provide age data.

The method is already routinely used in the world to determine the age of speleothems, while in Hungary such age data have mainly been reported using alpha-spectrometry measurements. The revision of the sample preparation method and the introduction of a measurement protocol using a multicolonator inductively coupled plasma mass spectrometer offers the possibility to process smaller sample amounts, thus providing better resolution of age data, and to reduce the error of the age data obtained as a result of the measurement protocol following time- and chemical-efficient sample preparation. A so-called "double or triple spike" (^{229}Th , ^{233}U , ^{236}U) is required for the measurement, but it may also contribute to the measured isotopes, so knowing its composition as accurately as possible is critical.

In many cases, the ^{234}U and ^{238}U isotopes are no longer in secular equilibrium in the dripping water in caves, and this is also true for groundwater. Thus, the value $\delta^{234}\text{U}$ can provide information on the mixing of different water bodies and flow paths. For ocean water it is $+146.8 \pm 0.1 \text{ ‰}$, for other surface and groundwater very extreme values can be measured. In addition to the use of appropriate measurement techniques, the choice of the sample preparation method used is also crucial.

Objectives

1. Development of a suitable purification and detection method for the determination of the oxygen isotopic composition of tooth samples of biogenic origin by testing samples of known isotopic composition, calibration of the mass spectrometric measurement and routine application of the method. Uranium dating of collagen content in mammalian residues, method development.
2. Uranium-thorium dating of carbonates, preparation and development of measurement techniques. Refinement of the composition of the triple spike solution used by testing 'infinite' aged speleothems.
3. Determination of $\delta^{234}\text{U}$ in surface and groundwater, development of the necessary methods and measurement techniques.
4. The use of limestone samples as imprints of the past to investigate events at the boundaries of geological epochs by determining the $\delta^{238}\text{U}$ value of the samples. Development of a preparation and measurement method, standardisation and demonstration of the applicability of the method.

Materials and methods

The measurements for the determination of the oxygen isotope composition were carried out at the Isotope Climatology and Environmental Research Centre, HUN-REN Institute for Nuclear Research (ATOMKI), with a Thermo Finnigan Delta^{PLUS} XP stable isotope mass spectrometer coupled to a high temperature elemental analyser. The oxygen isotope ratios of the samples were measured as solid silver-nitrate salts after reduction at 1450 °C to carbon monoxide (after separation on a gas chromatography column).

Uranium and thorium isotopic analysis was also performed in ATOMKI with a recently installed Thermo Scientific Neptune Plus multicollector inductively coupled plasma ion source mass spectrometer. Samples in solution form were injected as dry aerosols into the plasma, reducing the likelihood of hydrides.

New scientific results

1. As a result of my research, I have been able to propose a suitable sample preparation and measurement protocol for the determination of the oxygen isotope composition of bioapatite oxygen in dental samples. For the standardization, I have prepared and used my own laboratory standard in addition to a commercially available one. (P1)

From the many sample preparation methods I have investigated, I have selected the most suitable method for processing mammalian tooth samples. I have used distilled water for pre-cleaning and phosphate extraction using hydrogen fluoride for 6 h. For the calibration of the mass spectrometry measurement, I have prepared our own standard, its $\delta^{18}\text{O}$ value was used to help in the accurate calibration of the measurement.

Based on the experiments and measurements carried out, the distilled water pre-cleaning step proved to be appropriate for the tooth samples I have tested, in contrast to the acetate buffer pre-cleaning, hydrogen peroxide and sodium hypochlorite pre-cleaning steps. For the extraction of phosphate content, a 6-hour hydrogen fluoride treatment was chosen. In this case, there was the least loss of material (~1%) during the pretreatment, so that the phosphate content of the dental material was completely passed through the phosphate extraction step. For the samples subjected to the 6 h hydrogen fluoride treatment, minor differences were observed compared to the previously known $\delta^{18}\text{O}$ values. Since then, I have used this protocol in our laboratory. The results have contributed to several scientific publications, which are not the basis of this thesis (Szabó et al. 2021, Gasparik et al. 2023)

2. I have developed a MC-ICP-MS technique for uranium-thorium dating of various geological samples, mainly speleothems. The reliability of the results has been verified by intercomparison with other laboratories working in the field of speleothem dating (P2).

I have established the extraction and separation method for uranium-thorium dating. For the calibration of the 10^{13} Ohm resistivity amplifications used in the mass spectrometric measurement, I prepared a mixture of known isotopic compositions of uranium "spike" (IRMM 3636-a) and a natural uranium reference material (CRM 112-A). I have made the first national measurements using MC-ICP-MS equipment on speleothem samples and mammalian residue collagen. I have refined the composition of the applied triple "spike" (^{229}Th - ^{233}U - ^{236}U) by processing and measuring samples of speleothems of so-called "infinite" age (Wildermann-1). In addition, I have analysed several previously measured speleothem samples. As a metrological development, I measured thorium isotopes using a uranium detector configuration, using the dispersion quadrupole to adjust the path of the ion beams into the detectors. This measurement approach results in a more accurate mass discrimination for thorium. Additionally, the sequential injection of the uranium and then the thorium fraction reduces the effect of cross contamination. The measured ages on the stalagmites are in good agreement with previously measured results from Xi'An University in 2017 and LSCE in 2023. Since then, I have been involved in determining the U-Th ages of more than 100 samples. Samples have come from several locations besides Hungary (e.g. Baradla Cave): Ecuador, Macedonia, Slovakia, Slovenia. The ages range from 9000 years to 350 000 years. By examining some samples, I refute that the U-Th dating method can be safely applied to collagen of long bones. The results have contributed to several scientific publications, which are not the basis of this thesis (Demény et al., 2023; Vieira et al., 2023; Temovski et al. 2024).

3. For water (and carbonate) samples, I have developed a method to determine the $\delta^{234}\text{U}$ values, and tested the reliability by exploring ocean water samples (P2, P3).

The change in uranium isotope composition measured in water is not only relevant for the age determination of speleothems. I developed a multicollector ICP-MS method for measuring the uranium isotope ratios of water samples and verified the measurements on a number of samples, including ocean water, whose uranium isotopic composition is well known in the literature. The values I have measured ($\delta^{234}\text{U} = 147.2 \pm 1.1 \text{ ‰}$ and $\delta^{234}\text{U} = 146.7 \pm 0.4 \text{ ‰}$) are acceptable for ocean waters within error ($146.8 \pm 0.1 \text{ ‰}$) reported in the literature. The developed method has been successfully applied to the determination of several groundwater samples for $\delta^{234}\text{U}$, with some quite outstanding values ($\delta^{234}\text{U} = 23\,000 \text{ ‰}$), but a detailed examination of these results is beyond the scope of this paper.

4. I have developed a method to investigate the anomaly of ~1 permil in the $\delta^{238}\text{U}$ of limestones, and I have achieved extreme accuracy (0.05 permil) for these measurements as well. Our data series is the second in the world to be of major importance in understanding events at the Triassic-Jurassic boundary (P2, P3)

I have demonstrated that precision can be achieved in the range of hundreds of permil for MC-ICP-MS measurements (Újvári et al. 2021; Sipos et al., 2023). I have achieved similar accuracy for uranium isotope ratio measurements. I have successfully applied the detection and separation method for uranium isotope ratio measurements of limestone samples, and I have also performed a mathematical correction of the ^{235}U and ^{238}U isotope content of the spike solution for the calculation of the mass discrimination on the measured results. Since the effect to be measured is in the order of 1-2 permil, I used frequent standard solution

measurements to keep the uncertainty of the results at 0.05 ‰, in addition to ensuring constant measurement conditions and setting a sufficiently high uranium concentration. The calculated $\delta^{238}\text{U}$ values ranged between +0.25 ‰ and -1.0 ‰, with a relatively significant offset in the negative direction at the time limit. The results are similar to those of other limestone sequences covering the Triassic-Jurassic transition.

Publication list

Scientific papers related to the dissertation

Publications in referred journals

P1. 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>

P2. Anna Somlyay, László Palcsu, **Gabriella Ilona Kiss**, Matthew O. Clarkson, Emma Blanka Kovács, Zsolt Vallner, Norbert Zajzon, József Pálfy. 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>

P3. Gábor Újvári, Urs Klötzli, Monika Horschinegg, Wencke Wegner, Dorothee Hippler, **Gabriella Ilona Kiss**, László Palcsu. 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:e9081.

<https://doi.org/10.1002/rcm.9081>

Other publications (not related to the dissertation)

Publications in referred journals

1. Marjan Temovski, Alexander Wieser, Oscar Marchhart, Mihály Braun, Balázs Madarász, **Gabriella Ilona Kiss**, László Palcsu, Zsófia Ruszkiczay-Rüdiger. Pleistocene valley incision, landscape evolution and inferred tectonic uplift in the central parts of the Balkan Peninsula – Insights from the geochronology of cave deposits in the lower part of Crna Reka basin (N. Macedonia), GEOMORPHOLOGY, Volume 445, 2024, 108994. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2023.108994>
2. Demény A, Czuppon Gy, Kern Z, Hatvani IG, Topál D, Karlik M, Surányi G, Molnár M, **Kiss GI**, Szabó M, Shen CC, Hu HM, May Z. A speleothem record of seasonality and moisture transport around the 8.2 ka event in Central Europe (Vacska Cave, Hungary). QUATERNARY RESEARCH Published online 2023:1-16. <https://doi.org/10.1017/qua.2023.33>
3. Sipos P, Kovács I, Barna Gy, Tóth A, Makó A, Palcsu L, **Kiss G**, Horváth A, Puskás-Preszner A. Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism. GEODERMA 430 Paper: 116286 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116286>
4. Mihály Gasparik, István Major, Zsuzsa Lisztes-Szabó, Enikő Magyari, Bence Szabó, Luca Pandolfi, Antony Borel, István Futó, Anikó Horváth, **Gabriella Ilona Kiss**, Mihály Molnár, Attila Csík, András Markó. Multi-disciplinary study of a late Pleistocene woolly rhinoceros found in the Pannonian Basin and implications for the contemporaneous palaeoenvironment.

JOURNAL OF QUATERNARY SCIENCE (2023) 38(7) 1159–1170. <https://doi.org/10.1002/jqs.3533>

5. Bence Szabó, Piroska Pazonyi, Emőke Tóth, Enikő K. Magyari, **Gabriella Ilona Kiss**, László Rinyu, István Futó, Attila Virág. Pleistocene and holocene palaeoenvironmental reconstruction of the carpathian basin based on multiproxy analysis of cervid teeth. HISTORICAL BIOLOGY 33: 12 pp. 3307-3325., 19 p. (2021) <https://doi.org/10.1080/08912963.2020.1863960>
6. 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>

Other publications

1. Justh, N; Bakos, LP; Hernádi, K; Kiss, G; Réti, B; Erdélyi, Z; Parditka, B; Szilágyi, IM. Photocatalytic hollow TiO₂ and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition. *SCIENTIFIC REPORTS* 7 Paper: 4337, 9 p. (2017) <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04090-0>
2. Réti, Balázs; Kiss, Gabriella Ilona; Gyulavári, Tamás; Baan, Kornelia; Magyari, Klara; Hernadi, Klara. Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *CATALYSIS TODAY* 284 pp. 160-168., 9 p. (2017) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>
3. Bakos, L P; Justh, N; Hernádi, K; Kiss, G; Réti, B; Erdélyi, Z; Parditka, B; Szilágyi, I M. Core-shell carbon nanosphere-TiO₂ composite and hollow TiO₂ nanospheres prepared by atomic layer deposition. *JOURNAL OF PHYSICS-CONFERENCE SERIES* 764: 1 Paper: 012005 , 4 p. (2016) <https://doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012005>



Registry number: DEENK/169/2024.PL
Subject: PhD Publication List

Candidate: Gabriella Ilona Kiss
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10062614

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in Hungarian journals (1)

1. 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.
Cent. Eur. Geol. 65 (2), 144-157, 2023. ISSN: 1788-2281.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/24.2023.00132>

Foreign language scientific articles in international journals (2)

2. Somlyay, A., Palcsu, L., Kiss, G. I., Clarkson, M. O., Kovács, E. B., Vallner, Z., Zajzon, N., Pálfy, J.: Uranium isotope evidence for extensive seafloor anoxia after the end-Triassic mass extinction.
Earth Planet. Sci. Lett. 614, 1-12, 2023. ISSN: 0012-821X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118190>
IF: 5.3 (2022)
3. Újvári, G., Klötzli, U., Horschinegg, M., Wegner, W., Hippler, D., Kiss, G. I., Palcsu, L.: Rapid decomposition of geological samples by ammonium bifluoride (NH₄HF₂) for combined Hf-Nd-Sr isotope analyses.
Rapid Commun. Mass Spectrom. 35 (11), 1-12, 2021. ISSN: 0951-4198.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.9081>
IF: 2.586





List of other publications

Foreign language scientific articles in international journals (9)

4. Demény, A., Czuppon, G., Kern, Z., Hatvani, I. G., Topál, D., Karlik, M., Surányi, G., Molnár, M., Kiss, G. I., Szabó, M., Shen, C. C., Hu, H. M., May, Z.: A speleothem record of seasonality and moisture transport around the 8.2 ka event in Central Europe (Vacska Cave, Hungary).
Quat. Res. 118, 195-210, 2024. ISSN: 0033-5894.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/qua.2023.33>
IF: 2.3 (2022)
5. Temovski, M., Wieser, A., Marchhart, O., Braun, M., Madarász, B., Kiss, G. I., Palcsu, L., Ruszkicay-Rüdiger, Z.: Pleistocene valley incision, landscape evolution and inferred tectonic uplift in the central parts of the Balkan Peninsula - Insights from the geochronology of cave deposits in the lower part of Crna Reka basin (N. Macedonia).
Geomorphology. 445, 1-19, 2024. ISSN: 0169-555X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2023.108994>
IF: 3.9 (2022)
6. Vieira, D. S. C., Pivko, D., Rinyu, L., Palcsu, L., Kiss, G. I., Hu, H. M., Shen, C. C., Kele, Z.: Age and Depositional Temperature of Quaternary Travertine Spring Mounds from Slovakia.
Minerals. 13 (6), 1-18, 2023. EISSN: 2075-163X.
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/min13060794>
IF: 2.5 (2022)
7. Sipos, P., Kovács, I., Barna, G., Tóth, A., Makó, A., Palcsu, L., Kiss, G. I., Horváth, A., Puskás-Preszner, A.: Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism.
Geoderma. 430, 1-13, 2023. ISSN: 0016-7061.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116286>
IF: 6.1 (2022)
8. Gasparik, M., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Magyari, E., Szabó, B., Pandolfi, L., Borel, A., Futó, I., Horváth, A., Kiss, G. I., Molnár, M., Csik, A., Markó, A.: Multi-disciplinary study of a late Pleistocene woolly rhinoceros found in the Pannonian Basin and implications for the contemporaneous palaeoenvironment.
J. Quat. Sci. 38 (7), 1159-1170, 2023. ISSN: 0267-8179.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jqs.3533>
IF: 2.3 (2022)





9. Szabó, B., Pazonyi, P., Tóth, E., Magyari, E., **Kiss, G. I.**, Rinyu, L., Futó, I., Virág, A.: Pleistocene and Holocene palaeoenvironmental reconstruction of the Carpathian Basin based on multiproxy analysis of cervid teeth.

Historical Biology. 33 (12), 1-20, 2020. ISSN: 0891-2963.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/08912963.2020.1863960>

IF: 2.259

10. Réti, B., **Kiss, G. I.**, Gyulavári, T., Baan, K., Magyari, K., Hernádi, K.: Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity.

Catal. Today. 284, 160-168, 2017. ISSN: 0920-5861.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>

IF: 4.667

11. Justh, N., Bakos, L. P., Hernádi, K., **Kiss, G. I.**, Réti, B., Erdélyi, Z., Parditka, B., Szilágyi, I. M.: Photocatalytic hollow TiO₂ and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition.

Sci. Rep. 7 (4337), [1-9], 2017. EISSN: 2045-2322.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-04090-0>

IF: 4.122

12. Bakos, L. P., Justh, N., Hernádi, K., **Kiss, G. I.**, Réti, B., Erdélyi, Z., Parditka, B., Szilágyi, I. M.: Core-shell carbon nanosphere-TiO₂ composite and hollow TiO₂ nanospheres prepared by atomic layer deposition.

J. Phys. Conf. Ser. 764 (1), 1-7, 2016. ISSN: 1742-6588.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/764/1/012005>

Foreign language abstracts (7)

13. Túri, M., Temovski, M., **Kiss, G. I.**, Csige, I., Palcsu, L.: New estimation to the turnover time of Lake Ohrid: an environmental isotope and noble gas study.

In: EGU General Assembly Conference Abstracts / Egusphere, European Geosciences Union, Vienna, 13702, 2023.

14. Palcsu, L., Temovski, M., Vargas Espin, D. F., **Kiss, G. I.**, Surányi, G.: A new U-Th laboratory for dating speleothems.

In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Kolтай, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 120, 2022.

15. Vargas Espin, D. F., Temovski, M., László, E., **Kiss, G. I.**, Palcsu, L.: Middle Holocene IT_{CO₂} shifts: Evidence from Central Ecuador.

In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Kolтай, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 102, 2022.



16. Temovski, M., Molnár, K., Vargas Espin, D. F., **Kiss, G. I.**, Palcsu, L.: Petrographic and geochemical properties of a subaqueous speleothem from a Macedonian cave-preliminary results and insight into MIS 7 paleoclimate record of the Balkan Peninsula.
In: Climate Change : The Karst Record IX (KR9): Programme and abstract. Eds.: Gina Moseley, Linda Partl, Paul Töchterle, Gabriella Koltai, Mojgan Soleimani, Jonathan Baker, Christoph Spötl, University of Innsbruck, Innsbruck, 106-107, 2022.
17. Vargas Espin, D. F., Temovski, M., **Kiss, G. I.**, László, E., Surányi, G., Palcsu, L.: Preliminary results of speleothem U-Th dating and paleoclimate reconstruction from Garganta del Dino Cave (Ecuador).
In: 28th International Karstological School "Classical karst" Regional karstology - local and general aspects. Ed.: Matej Blatník, Franci Gabroviček, Cyril Mayaud, Andrej Mihevc, Metka Petrič, Nataša Ravbar, Nada Zupan Hajna, Založba ZRC, Ljubljana, 133, 2021. ISBN: 9789610505617
18. **Kiss, G. I.**, Túri, M., Futó, I., Kovács, J., Szabó, P., Palcsu, L.: Oxygen isotope ratio measurements on biapatite samples prepared from mammal tissues: method development at ICER Centre.
Geophys. Res. Abstr. 21, 8626, 2019. ISSN: 1029-7006.
19. Palcsu, L., László, E., **Kiss, G. I.**, Futó, I., Túri, M., Temovski, M., Cheng, H.: Preliminary Results of a Stalagmite Palaeoclimate Record Covering the Transition of the Last Interglacial/Glacial Period.
In: 14th Workshop of the European Society for Isotope Research, ESIR 2017 : Book of Abstracts. Ed.: Roxana Elena Ionete, National Research and Development Institute for Cryogenics and Isotopic Technologies : ICSI Rm. Vâlcea, Băile Govora, 103, 2017. ISBN: 9789730245035

Total IF of journals (all publications): 36,034

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 7,886

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

24 April, 2024

