

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

Abstract of PhD Thesis

**KARBONÁTOK FOLYADÉKZÁRVÁNYAIBAN OLDOTT
NEMESGÁZOK PALEOKLIMATOLÓGIAI
ALKALMAZHÁZÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA**

**INVESTIGATION OF THE PALAEOCLIMATOLOGICAL
APPLICABILITY OF NOBLE GASES DISSOLVED IN THE FLUID
INCLUSIONS OF CARBONATES**

Papp László

Témavezetők / Supervisors:

Dr. Svingor Éva & Dr. Palcsu László



Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
University of Debrecen
PhD School in Physics
Debrecen, 2018

Készült

a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának Fizikai módszerek
interdiszciplináris kutatásokban programja keretében a Magyar Tudományos Akadémia
Atommagkutató Intézetben.

Made in

Physical Methods in the Interdisciplinary Researches programme of the PhD School in
Physics of the University of Debrecen and in the Institute for Nuclear Research, Hungarian
Academy of Sciences

Bevezetés

A mészkő alkotta alapkőzetű területeken igen nagy számban alakulhatnak ki cseppkőbarlangok. A barlangokban képződött karbonátok sok esetben híven tükrözik a kialakulás ideje alatt uralkodott klimatikus viszonyokat. A felszín alatti oldásos üregekben kialakult karbonátok abból a csapadékvízből képződtek, amelyek egykoron az adott karsztvidékre hulltak, tehát az akkori csapadék, alapkőzet, talaj és légkör bizonyos tulajdonságairól szerezhetünk információt, ha ezeket a képződményeket vizsgáljuk. A klímakutatások egy újabb irányvonala a szárazföldi karbonátok folyadékzárványainak vizsgálata, amelyekben többek között az egykori barlanghőmérséklet is megőrződhet.

A folyadékban oldott különféle gázok mennyisége attól függ, hogy mekkora az adott gáz folyadékkal érintkező parciális nyomása. Továbbá függ az adott gáz Henry-féle oldódási tényezőjétől, illetve a folyadék hőmérsékletétől. Ezen fizikai mennyiségek között az összefüggést a Henry-féle oldódási törvény adja meg. A nemesgázok nem vesznek részt kémiai és biológiai folyamatokban, így tisztán fizikai folyamatok határozzák meg a koncentrációjukat a környezetben előforduló vizekben. Ezért ezeket a gázokat érdemes vizsgálni, ha az oldódási hőmérséklet meghatározása a cél.

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet, Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában (HEKAL) 1995 óta foglalkoznak a nemesgázok környezetkutató alkalmazásaival. A laboratóriumban rutinmérésnek számít a felszín alatti vizekben oldott nemesgázok koncentrációinak meghatározása (He, Ne, Ar, Kr, Xe), amelyből múltbéli talajhőmérséklet számítható a Henry-féle oldódási törvény alapján. Ezek az értékek fontos bemenő adatként szolgálhatnak a regionális klímarekonstrukciós modellek számára.

Ez a gyakorlati alkalmazás vezetett odáig, hogy hasonló megfontolások mentén potenciálisan használható az adott módszer cseppkővek folyadékzárványainál is. Bár az elméleti háttér szinte teljes egészében megfelel a felszínalatti vizekben oldott nemesgázok vizsgálatával, attól a gyakorlatban jelentős mértékben eltér. Nemcsak a mintavétel és a minta mennyiség szempontjából, de a minta feltárási- és mérési módszer tekintetében is.

Célkitűzés

A bemutatásra kerülő doktori (PhD) munka legfőbb célkitűzése, hogy a kis mennyiségű nemesgáz-mérések hazai módszerét kidolgozzam, kalibrációs méréseket hajtsak végre, illetve standard vízmintákon vizsgáljam a nemesgázok egyensúlyi oldódása során a vízben oldott nemesgázok koncentrációját, majd ezekből nemesgázhőmérsékletet számoljak. Ezen túlmenően az első, valódi karbonát minták mérési eredményeit is bemutatom. További célom volt, hogy a doktori (PhD) kutatásommal stabil alapot szolgáltassak a karbonátok folyadékzárvényaiban oldott nemesgázok hazai, paleoklimatológiai alkalmazására.

Szintén célul tűztem ki, hogy megvizsgáljam milyen egyéb más alkalmazási területeken lehet használni a doktori munkám során elért tudományos- és technikai eredményeket, majd ezeket lehetőség szerint valódi mintákon alkalmazzam.

Vizsgálati módszerek

A nemesgázok tömegspektrométeres méréseit, az 1995-ben a laboratórium által beszerzett, Fisons Instruments gyártmányú, VG-5400 típusú nemesgáz tömegspektrométeren hajtottam végre. A berendezés egy statikus üzemmódban működő, azaz mérés alatt nem szivattyúzott, de folyamatosan getterezett, kiterjesztett geometriájú nemesgázmérő berendezés, amely 90°-os eltérítésű, 27 cm sugarú, mágneses analizátorral rendelkezik. A tömegspektrométer két detektorral van felszerelve, az egyik elektronsokszorozó, a másik pedig Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérő. A mérést asztali számítógép vezérli, ami az idő függvényében regisztrálja a csúcsmagasságok értékeit. A tömegspektrométer szoftverét azonban át kellett írni, hogy a speciális követelményeknek megfeleljen, továbbá szükségessé vált a minta beeresztő-szeperáló rendszer átépítése is, hogy alkalmas legyen az újfajta mintakezelési és mérési módszer kivitelezésére. Ezen túlmenően számos egyéb vákuumalkatrész, illetve a minta-előkészítéshez szükséges berendezés építését végeztem el az ATOMKI mechanikai műhelyének segítségével, annak érdekében, hogy a technikai háttér a laboratóriumban rendelkezésre álljon.

Új tudományos eredmények

1. Mintabeeresztő-szeperáló rendszer fejlesztése, újjáépítése

A mintabeeresztő-szeperáló rendszert olyan módon és mértékben építettem át, hogy a doktori (PhD) kutatási téma követelményeinek maximálisan megfeleljen. Ennek érdekében legalább az alábbi változtatásokat kellett kivitelezni.

Karbonát törő berendezés készítése: Olyan berendezést csatlakoztattam az átépítés alatt álló mintabeeresztő-szeperáló rendszerre, amely lehetővé tette, hogy $1 \cdot 10^{-8}$ mbar vákuumban szabadítsam fel a karbonátminta folyadékzárványait.

Cseppkőkalibrációs-tartály használata: A kis mennyiségű nemesgázok tömegspektrométeres méréseihez szükséges kalibrációs mérések kivitelezéséhez rozsdamentes acélból készült, $6370 \text{ cm}^3 \pm 0,1\%$ térfogatú tartályt csatlakoztattam az átépítés alatt álló rendszerre, amelybe $2,0009 \pm 3\%$ Pa nyomású levegőt terjesztettem. A tartályhoz két nagyvákuum szelepből álló pipettát szereltem, amelynek térfogata $1,259 \text{ cm}^3 \pm 0,001 \text{ cm}^3$. Az új kalibrációs tartályhoz épített pipetta lehetővé teszi, hogy $2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP mennyiségű levegőt (mint kalibrációs gázt) vagy ennek többszörösét juttassam a minta beeresztő-szeperáló rendszerbe.

Belső felületek csökkentése, további mintacsatlakoztatási lehetőségek kiépítése: Megoldottam a vízben oldott gázok elválasztását kriotechnikai módszerrel, úgy, hogy a maradékgáz-koncentráció a lehető legkisebb legyen, és a rendszert minél ritkábban kelljen fellevegőzni.

Neon gyorskalibrációs tartály használata: Mivel a neon nagyon kis mennyiségben van jelen a mintákban, ezért a fejlesztési szakasz második felében elektronsokszorozót használtam detektorként, amihez illeszkednie kellett a gyorskalibrációs tartályban lévő gázmennyiségnek is. Így $1,1 \cdot 10^{-6}$ mbar nyomású tiszta neon gázt juttattam a tartályba (Papp et al., 2010, Palcsu et al., 2010, Papp et al., 2012).

2. Vízmennyiség meghatározás vízgőznyomás alapján

Az 1-3 μl nagyságrendű vízmennyiség 0,2% standard deviációval való meghatározása volt a célom. A mintákból vákuumban felszabadított vízmennyiség összegyűjtésére a kifagyasztást alkalmaztam, míg a mennyiségi meghatározásra a víz gőznyomását. A karbonát törő berendezésből a vízmennyiség meghatározás helyére történő gyűjtési időt kellett meghatározni. Húsz perces gyűjtési idő esetén az átfagyasztási határfok $99,72 \pm 0,40\%$. A vízmennyiség meghatározásához használt vákuumalkatrészekre kalibrációs egyenest készítettem, melyhez üvegkapillárisba zárt ismert mennyiségű vízmintákat készítettem. A kalibrációs egyenest kilenc pontra illesztettem, ahol a kalibrációs vízminták tömegei 0,466 mg és 3,143 mg értékek között változtak. A tömegmérés hibája 0,004 mg volt. A nyomás megállapítására kapacitív elven működő, CMR 363 Pfeiffer Vacuum típusú nyomásmérőt használtam. A módszerrel 0,5 és 3,5 mg közötti vízmennyiségek tömegeit tudom meghatározni 1 %-nál jobb pontossággal (Papp et al., 2010, Papp et al., 2012).

3. Kalibrációs mérések az 1-3 μl nagyságrendű vízben oldott nemesgázokra

A doktori (PhD) kutatásom során eleinte (2010 márciusától 2013 márciusáig) Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérő volt a neon mérésekor a tömegspektrométeren alkalmazott detektor, majd 2013 márciusától elektronsokszorozót használtam, az érzékenység növelése céljából. A maradékgázban lévő ^{40}Ar kétszeresen ionizált állapota átfedést mutat az egyszeresen ionizált és meghatározni kívánt ^{20}Ne -al. Ehhez a fejlesztéshez módosítottuk a tömegspektrométert vezérlő asztali számítógép szoftverét, hogy kézi beállítással tudjam kijelölni a tömeg szerinti szkennelés során kialakult kettős csúcs ($^{40}\text{Ar}^{++}$, $^{20}\text{Ne}^{+}$) megfelelő platóját. A kettős csúcs kialakulásának az oka, hogy a berendezés maradékgázának argon járuléka összehasonlítható a mintagáz mennyiségével.

A vizsgált nemesgázok standard deviációi $2,5 \cdot 10^{-5}$ és $1 \cdot 10^{-4}$ ccSTP mennyiségű kalibrációs levegőmintákra nézve a következőknek megfelelően alakultak: neon: 0,6-2,6%, argon: 0,2-0,9%, kripton: 0,9-2,2%, xenon: 0,7-2,0%. A kalibrációs mérések standard deviációi alapján megállapítottam, hogy ha a fenti értékek lesznek mérvadók a standard-, illetve karbonát minták esetében is, akkor a hőmérséklet meghatározás 1-1,5 $^{\circ}\text{C}$ bizonytalansággal lesz számítható, ami egyezést mutat a célkitűzésemmel (Papp et al., 2010, Papp et al., 2012, Czuppon et al., 2014).

4. Minták előkészítése, mérése és azok kiértékelése

Standard minták előállítására reprodukálható, releváns eredményeket szolgáltató metodikát hoztam létre, számos módszert kipróbálva, majd ezek közül a leghatékonyabbat, és egyben az elegendően költséghatékonyt kiválasztva.

A karbonátminták esetében a többletlevegő komoly problémát okozhat, ha a gáz- és vízzárványok aránya nagyobb, mint 1/10. A gázzárványok eliminálása érdekében egy vákuumozható zsilippel ellátott kesztyűdobozt építettem az ATOMKI mechanikai műhelyével. A kesztyűdobozt 99,999%-os tisztaságú N_2 gázzal töltöttem meg, ami 1600 ppm

argont tartalmaz, de a tapasztalatok szerint ez nem kötődik olyan mennyiségben a frissen tört karbonát felületére, hogy az problémát okozzon. A kripton koncentrációja 1 ppb alatti, míg a xenoné nincs 0,5 ppb. Ebben az atmoszférában törtem elő a karbonátmintákat, folyamatos gázáram alatt, majd 500 µm lyukátmérőjű szitán átszitáltam és a karbonáttörő berendezésbe helyeztem azokat. A karbonátminták mérési eredményeit vizsgálva megállapítom, hogy az ilyen fajta minták előkészítése további kutatásokat igényel és a nemesgázok többleteinek átfogó vizsgálata is ajánlott, amelynek előfeltétele számos fajta karbonátminta beszerzése (Palcsu et al., 2010).

A doktori munkám során kifejlesztett karbonátok folyadékzárványaiban oldott nemesgázok elválasztását, és tömegspektrométeres méréseit alkalmazva, megbízható eredményeket sikerült produkálni karbonatit és fluorit mintákon, ahol a kéregi, illetve köpenyi képződés eredet vizsgáltuk, a hélium és argon izotópok arányai alapján (Czuppon et al., 2014).

Az eredmények hasznosíthatósága

A dolgozatban részletezett kutatásaimmal hozzájárultam a nemesgáz tömegspektrometriai fejlesztések és újfajta minta feldolgozási módszerek magyarországi meghonosításához és továbbfejlesztéséhez. Jelen dolgozat eredményei stabil alapot jelentenek a karbonátok folyadékzárványaiban oldott nemesgázok mérési módszeréhez, illetve az eredmények paleoklimatológiai alkalmazásához, azonban további kutatások és vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy a módszert megbízhatóan és rutinszerűen lehessen alkalmazni nemesgázhőmérsékletek számításához. Másrészt, ha kérdéses egy adott ásvány és/vagy kőzet kéregi, illetve köpenyi eredete, a dolgozatban bemutatott módszer alapján kimutatható az eredet.

Introduction

The formation of caves in areas with limestone bedrock are highly abundant. The carbonates formed in these caves often reflect the climatic conditions of the time of their formation. Carbonates formed in the underground hollows are generated from the precipitation fallen that time onto the karst landscape. Therefore, if these formations are investigated, information can be obtained about certain characteristics of the precipitation, the bedrock, the soil and the atmosphere of that time. A new trend of climate research is the investigation of the fluid inclusions of land carbonates, in which among others the cave temperature of that time may be preserved.

The amount of the various gases dissolved in the fluids depend on the partial pressure of the gas being in contact with the fluid. Furthermore, this amount depends on the Henry's solubility constant of the given gas and on the temperature of the fluid. The relationship between these physical quantities is given by Henry's law on solubility. Noble gases do not take part in chemical and biological processes, therefore, their concentration in environmental waters is determined solely by physical processes. If the aim is the determination of the temperature of dissolution, it is worth analysing these gases.

The Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (HEKAL) of the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences has been dealing with the environmental science application of noble gases since 1995. The determination of the concentration of the noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) dissolved in groundwater is a routine measurement in the laboratory, from which the historical soil temperature can be calculated on the basis of Henry's law. These data may serve as important input data for the regional climate reconstruction models.

Based on similar considerations, this practical application led to that this method is potentially applicable for the fluid inclusions of dripstone as well. Although the theoretical background of this application is almost completely identical with the analysis of noble gases dissolved in groundwater, in practice, they are significantly different, not only due to sampling and the sample quantity, but concerning the digestion and the measurement method of the samples as well.

Objectives

The most important aim of the doctoral work (PhD) to be introduced is to elaborate the Hungarian method of the low-quantity noble gases, to perform calibration measurements, to analyse the concentration of the noble gases dissolved in water during the equilibrium partitioning of noble gases in standard water samples and to calculate noble gas temperatures from these concentration data. Additionally, I introduce the measurement results of the first, real carbonate samples as well. My further aim was to provide a massive foundation for the Hungarian palaeoclimatological applications of noble gases dissolved in the fluid inclusions of carbonates.

My additional aim was to analyse the other fields where the scientific and technical results of my doctoral work can be applied and to apply these results for real samples.

Investigation methods

The mass spectrometric measurements of noble gases were performed by the VG-5400 noble gas mass spectrometer, Fisons Instruments, which was acquired by the laboratory in 1995. This is a noble gas measurement equipment operating in static mode, i.e. not pumped during the measurement, however, it is continuously gettered and has an extended geometry. It has a magnetic analyser with a deflection of 90° and with a radius of 27 cm. The mass spectrometer is equipped with two detectors. One of them is an electron multiplier, while the other is a digital voltmeter connected to a Faraday cup. The measurement is controlled by a computer registering the peak height values in the function of time. However, the software of the mass spectrometer had to be modified to meet the special requirements and the sample inlet and separation system was also necessary to reconstruct to become suitable for the performance of the new sample handling and measurement method. Additionally, I performed the construction of multiple vacuum parts and devices necessary for the sample preparation with the help of the mechanical workshop of the Institute of Nuclear Sciences to make the technical background available in the laboratory.

New scientific results

1. Development and reconstruction of the sample inlet and separation system

The sample inlet and separation system was reconstructed in a way and extent to completely meet the requirements of the research topic of my doctoral work. To do so, the following modifications were necessary.

Construction of a carbonate crushing device: A device making possible the release of the liquid inclusions of the carbonate sample in a vacuum of $1 \cdot 10^{-8}$ mbar was connected to the sample inlet and separation system under reconstruction.

Use of a dripstone calibration tank: I connected a stainless steel tank with the volume of $6370 \text{ cm}^3 \pm 0.1\%$ to the system under reconstruction to perform the calibration measurements for the mass spectrometry measurement of low quantity noble gases, into which air was expanded with a pressure of $2.0009 \pm 3\%$ Pa. To the tank, a pipette with a volume of $1.259 \text{ cm}^3 \pm 0.001 \text{ cm}^3$ and consisting of two high vacuum valves was installed. The pipette installed for the new calibration tank makes it possible to introduce air (as calibration gas) with the quantity of $2.48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP or its multiples to the sample inlet and separation system.

Decrease of the internal surfaces and the installation of further sample connection possibilities. The separation of the gases dissolved in water was performed by cryotechnics in a way to let the concentration of the residual gas be the lowest possible and the need for the aeration of the system be the least frequent possible.

Use of the neon rapid calibration tank: As neon is present in the samples in very low quantity, in the second half of the development, electron multiplier was used as detector, to which the gas quantity in the rapid calibration tank had to be adapted. In this way, pure neon with the pressure of $1.1 \cdot 10^{-6}$ mbar was introduced into the tank (Papp et al., 2010, Palcsu et al., 2010, Papp et al., 2012).

2. Determination of water quantity based on vapour pressure

My aim was the determination of a water quantity of 1-3 μl with a standard deviance of 0.2%. For the collection of the water amount released from the samples in vacuum, freezing was used, while the quantitative analysis was based on the vapour pressure of the water. The time of the collection of water to the place of determination from the carbonate crusher device had to be determined. In case of a collection time of 20 minutes, the freezing collection efficiency was $99.72 \pm 0.40\%$. For the vacuum parts used for the water quantity determination, a calibration line was made, for which water samples of known quantity were made and closed into glass capillary. The calibration line was fitted onto 9 points where the masses of the calibration water samples varied between 0.466 mg and 3.143 mg. The standard deviation of the mass measurement was 0.004 mg. For the determination of the pressure, a capacitive vacuum meter of CMR 363 Pfeiffer Vacuum was used. With the method, the mass of water quantities between 0.5 and 3.5 mg can be determined with a precision below 1% (Papp et al., 2010, Papp et al., 2012).

3. Calibration measurements for noble gases dissolved in 1-3 μl of water

During my doctoral research, the detector applied for the mass spectrometric measurement of neon was initially (from March 2010 until March 2013) a digital voltmeter connected to a Faraday cup, while from March 2013, I used electron multiplier to increase the sensitivity. The doubly ionised ^{40}Ar in the residual gas overlapped the singly ionised ^{20}Ne to be determined. For this development, the software controlling the mass spectrometer was modified to be able to manually select the appropriate plateau of the double peak ($^{40}\text{Ar}^{++}$, $^{20}\text{Ne}^+$) formed during the scan by mass. The reason of the formation of the double peak is that the argon contribution of the residual gas of the device is comparable with the quantity of the sample gas.

The standard deviations of the investigated noble gases for calibration air samples of $2.5 \cdot 10^{-5}$ and $1 \cdot 10^{-4}$ ccSTP were as follows: neon: 0.6-2.6%, argon: 0.2-0.9%, krypton: 0.9-2.2%, xenon: 0.7-2.0% On the basis of the standard deviations of the calibration measurements I stated that if the values above serve as the basis for the measurement of standard and carbonate samples as well, the temperature can be calculated with an uncertainty of 1-1.5°C, which meets my aims (Papp et al., 2010, Papp et al., 2012, Czuppon et al., 2014).

4. Preparation and the measurement of the samples and the evaluation of the measurements

For the production of standard samples, I elaborated a reproducible method providing relevant results. I tried several methods and selected the most efficient and the suitably cost-effective one.

As regards carbonate samples, excess air may trigger serious problems, if the ratio of gas and fluid inclusions exceeds 1/10. For the removal of gas inclusions, I had the mechanical workshop of the Institute of Nuclear Research to construct a glove box with an evacuated gate. This glove box was filled with N₂ gas with a purity of 99.999%, which contains 1600 ppm argon. However, according to the experience, this argon is not adsorbed in a quantity to the surface of the freshly crushed carbonate to trigger any problems. The concentration of krypton in this gas is below 1 ppb, while that of xenon does not reach 0.5 ppb. Carbonate samples were pre-crushed in this atmosphere under continuous gas flow, sieved through a 500 µm mesh sieve and put into the carbonate crush device. By analysing the measurement results of the carbonate samples I stated that the preparation of this kind of samples requires further research and the comprehensive analysis of noble gas excess is recommended, the prerequisite of which is the acquisition of various types of carbonate samples (Palcsu et al., 2010).

By applying the separation of noble gases dissolved in the fluid inclusions of carbonates, as developed during my doctoral work, and by the measurement of these noble gases, reliable results were obtained for carbonatite and fluorite samples where the origin of crust or mantle generation was analysed on the basis of the ratios of helium and argon isotopes (Czuppon et al., 2014).

Exploitability of the results

With my researches detailed in my dissertation, I contributed to the Hungarian introduction and to the improvement of the noble gas mass spectrometry developments and the novel sample preparation methods. The results of this dissertation serve as a stable foundation for the measurement methods of noble gases dissolved in the fluid inclusions of carbonates and for the palaeoclimatological application of the results, however, further researches and analyses are necessary for the reliable and routine application of the method for the calculation of noble gas temperatures. On the other hand, if the crust or rock origin of a given mineral or rock is of interest, origin can be determined on the basis of the method described in the dissertation.

Az értekezés témakörében megjelent tudományos közlemények
Scientific papers related to the dissertation

Referált folyóiratban megjelent publikációk
Publications in peer-reviewed journals

1. **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Rinyu L, Tóth I: A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in the range of microlitres and millilitres. **Isotopes in Environmental and Health Studies** 2012; 48: 494-511./IF.:**0.767**²⁰¹²
2. Czuppon Gy, Ramsay R. R, Özgenc I, Demény A, Gwalani L. G, Rogers K, Eves A, **Papp L**, Palcsu L, Berkesi M, Downes P. J: Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region Western Australia: implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing. **Mineralogy and Petrology** 2014; 108: 759-775./IF.:**1.349**²⁰¹⁴
3. Palcsu L, **Papp L**, Major Z: Recent status on measuring noble gases in fluid inclusions of speleothems – a summary. **Karst Development** 2010; 1: 12-16./IF.:**0,000**²⁰¹⁰

Egyéb publikációk
Other publications

4. **Papp L**, Palcsu L, Bak O: Fluid inclusions in different carbonates. **Acta Physica Debrecina** 2010; 44: 97-107./IF.:**0.000**⁰
5. **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Bak O: Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérés technikája In: Szabó Béla, Tóth Csilla (szerk.) VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 583 p. Konferencia helye, ideje: Nyíregyháza, Magyarország, 2010.04.22-2010.04.24. Nyíregyháza: Bessenyei Könyvkiadó, 2010. pp. 271-276./IF.:**0.000**⁰
6. **Papp L**, Palcsu L, Major Z: Advancing the use of noble gases in fluid inclusions of speleothems as a paleoclimate proxy: method and standardization. **Acta Physica Debrecina** 2011; 45: 126-155./IF.:**0.000**⁰

Egyéb a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó publikációk
Other papers

Referált folyóiratban megjelent publikációk
Publications in peer-reviewed journals

7. Palcsu L, Kompár L, Deák J, Szűcs P, **Papp L**: Estimation of the natural groundwater recharge using tritium-peak and tritium/helium-3 dating techniques in Hungary **Geochemical Journal** 2017; 51: 439-448./IF.:**0.660**²⁰¹⁵
8. Túri M, Palcsu L, **Papp L**, Horváth A, Futó I, Molnár M, Rinyu L, Janovics R, Braun M, Hubay K, Kis B M, Koltai G: Isotope characteristics of the water and sediment in volcanic lake Saint Ana, East-Carpathians, Romania **Carpatian Journal of Earth and Environmental Sciences** 2016 11 (2): pp. 475-484./IF.:**0.880**²⁰¹⁶
9. Povinec PP, Liong Wee Kwot L, Kaizer J, Molnár M, Nies H, Palcsu L, **Papp L**, Pham MK, Jean-Baptiste P: Impact of the Fukushima accident on tritium, radiocarbon and radiocesium levels in seawater of the western North Pacific Ocean: A comparison with pre-Fukushima situation. **Journal of Environmental Radioactivity** 2016; 166: 56-66./IF.:**2.310**²⁰¹⁶
10. **Papp L**, Palcsu L, Veres M, Pintér T: A new dissolved gas sampling method from primary water of the Paks Nuclear Power Plant, Hungary. **Nuclear Engineering and Design** 2016; 300: 536-540./IF.:**1.142**²⁰¹⁶
11. Janovics R, Bihari Á, **Papp L**, Dezső Z, Major Z, Sárkány K E, Bujtás T, Veres M, Palcsu L: Monitoring of tritium, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in the vicinity of the warm water outlet of The Paks Nuclear Power Plant, Hungary. **Journal of Environmental Radioactivity** 2014; 128: 20-26./IF.:**2.483**²⁰¹⁴
12. Palcsu L, Vető I, Futó I, Vodila G, **Papp L**, Major Z: In-reservoir mixing of mantle-derived CO₂ and metasedimentary CH₄-N₂ fluids – Noble gas and stable isotope study of two multistacked fields (Pannonian Basin System, W-Hungary). **Marine and Petroleum Geology** 2014; 54: 216-227./IF.:**2.639**²⁰¹⁴

13. Povinec P. P, Aoyama M, Biddulph D, Breier R, Buessler K, Chang C. C, Golser R, Hou X. L, Jeskovsky M, Jull A. J. T, Kaizer J, Nakano M, Nies H, Palcsu L, **Papp L**, Pham M. K, Steier P, Zhang L. Y: Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters - a comparison of the Fukushima impact with global fallout. **Biogeosciences** 2013; 10:(8) 5481-5496./IF.:**3.753**²⁰¹³

14. Köllő Z, Palcsu L, Major Z, **Papp L**, Molnar M, Ranga T, Dombovari P, Manga L: Experimental investigation and modelling of tritium washout by precipitation in the area of the nuclear power plant of Paks, Hungary. **Journal of Environmental Radioactivity** 2011; 102:(1) 53-59./IF.:**1.339**²⁰¹¹

15. Palcsu L, Major Z, Köllő Z, Papp L: Using an ultrapure ⁴He spike in tritium measurements of environmental water samples by the ³He-ingrowth method. **Rapid Communications in Mass Spectrometry** 2010; 24: 698-704./IF.:**2.846**²⁰¹⁰

16. Szabó Sz, Szabó Gy, Fodor Cs, **Papp L**: An investigation of the environmental impacts on two sewage disposal sites on soil and groundwater conditions in the County of Hajdú-Bihar (Hungary). **Moravian Geographical Reports** 2008; 16:(1) 37-45./IF.:**0.000**²⁰⁰⁸

Egyéb publikációk
Other publications

17. Janovics R, Bihari Á, **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Sárkány K E, Bujtás T, Veres M: A Paksi Atomerőmű gamma-sugárzó izotóp és trícium kibocsátásának ellenőrzése folyóvízi és szárazföldi élőlényekben. In: Mócsy Ildikó, Szacsvai Kinga, Urák István, Zsigmond Andrea Rebeka, Szikszai Attila (szerk.) VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia 1-2.. 854 p. Konferencia helye, ideje: Kolozsvár, Románia, 2011.03.24-2011.03.27. Kolozsvár: Ábel Kiadó, pp. 85-90./IF.:**0.000**⁰

18. Janovics R, Major Z, **Papp L**, Veres M, Barnabás I, László Z: Az új magyarországi nemzeti radioaktív hulladék-tároló (NRHT) környezetének alapszint felmérése radioanalitikai módszerekkel. In: Szabó Béla, Tóth Csilla (szerk.) VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 583 p. Konferencia helye, ideje:

Nyíregyháza, Magyarország, 2010.04.22-2010.04.24. Nyíregyháza: Bessenyei Könyvkiadó, 2010. pp. 511-516./IF.:**0.000⁰**

19. **Papp L**, Palcsu L: A talajvízben lévő többletlevegő képződési mechanizmusának kapcsolata a vízszint-emelkedéssel. In: Orosz Zoltán, Szabó Valéria, Molnár Géza, Fazekas István (szerk.) IV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 385 p. Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2008.03.28-2008.03.29. Debrecen: Meridián Alapítvány, 2008. pp.242-248 1. kötet./IF.:**0.000⁰**

20. Szabó Sz, **Papp L**, Szabó Gy: Investigation of a communal sewage disposal site from the aspect of landscape protection. In: Boltížiar M (szerk.) Proceedings of the 14th International Symposium on Problems of Landscape Ecology Research. Konferencia helye, ideje: Stará Lesna, Szlovákia, 2006.10.04-2006.10.07. Nitra: Institute of Landscape Ecology, Slovak Academy of Sciences, 2008. pp. 415-420./IF.:**0.000⁰**

21. Szabó Sz, Szabó Gy, Fodor Cs, **Papp L**: Sewage disposal and its effects on groundwater and soil quality. In: Kallabova E, Frantal B, Klusáček P (szerk.) Regions, Localities and Landscapes. Enchanced full Texts of Lectures From the International Geographical Conference CONGEO '07. Konferencia helye, ideje: Brno, Csehország, 2007.08.27-2007.08.31. Brno: Institute of Geonics - Academy of Sciences of the Czech Republic, 2007. p. CD-ROM./IF.:**0.000⁰**

22. Szabó Sz, **Papp L**, Szabó Gy: A talajvíz veszélyeztetettségének vizsgálata egy települési szennyvízleürítő környezetében. **Acta Geographica ac Geologica et Meteorologica Debrecina** 2004; 37: 197-211./IF.:**0.000⁰**



Nyilvántartási szám: DEENK/241/2018.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Papp László
Neptun kód: UBARGJ
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10017028

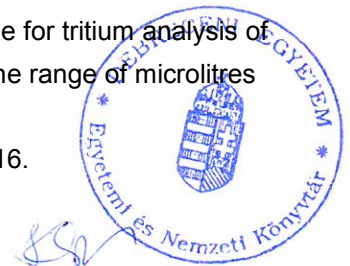
A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (3)

1. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z.: Advancing the use of noble gases in fluid inclusions of speleothems as a paleoclimate proxy: method and standardization.
Acta phys. Debr. 45, 126-155, 2011. ISSN: 1789-6088.
2. **Papp, L.**, Palcsu, L., Bak, O.: Fluid inclusions in different carbonates.
Acta phys. Debr. 44, 97-107, 2010. ISSN: 1789-6088.
3. Palcsu, L., **Papp, L.**, Major, Z.: Recent status on measuring noble gases in fluid inclusions of speleothems-A summary.
Karst Development. 1 (2), 12-16, 2010. ISSN: 1585-5473.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

4. Czuppon, G., Ramsay, R. R., Özgenc, I., Demény, A., Gwalani, L. G., Rogers, K., Eves, A., **Papp, L.**, Palcsu, L., Berkesi, M., Downes, P. J.: Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region, Western Australia: implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing.
Mineral. Petrol. 108 (6), 759-775, 2014. ISSN: 0930-0708.
DOI: <http://dx.doi.org/doi: 10.1007/s00710-014-0333-7>
IF: 1.349
5. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z., Rinyu, L., Tóth, I.: A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in the range of microlitres and millilitres.
Isotopes Environ Health Stud. 48 (4), 494-511, 2012. ISSN: 1025-6016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2012.679935>
IF: 0.767





Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)

6. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z., Bak, O.: Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérés technikája.

In: VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Szerk.: Szabó Béla, Tóth Csilla, Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 271-276, 2010. ISBN: 9789639909571

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 2,116

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 2,116

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, 2018.05.30.





Registry number: DEENK/241/2018.PL
Subject: PhD Publikációs Lista

Candidate: László Papp
Neptun ID: UBARGJ
Doctoral School: Doctoral School of Physics
MTMT ID: 10017028

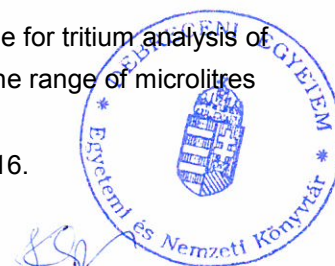
List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in Hungarian journals (3)

1. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z.: Advancing the use of noble gases in fluid inclusions of speleothems as a paleoclimate proxy: method and standardization.
Acta phys. Debr. 45, 126-155, 2011. ISSN: 1789-6088.
2. **Papp, L.**, Palcsu, L., Bak, O.: Fluid inclusions in different carbonates.
Acta phys. Debr. 44, 97-107, 2010. ISSN: 1789-6088.
3. Palcsu, L., **Papp, L.**, Major, Z.: Recent status on measuring noble gases in fluid inclusions of speleothems-A summary.
Karst Development. 1 (2), 12-16, 2010. ISSN: 1585-5473.

Foreign language scientific articles in international journals (2)

4. Czuppon, G., Ramsay, R. R., Özgenc, I., Demény, A., Gwalani, L. G., Rogers, K., Eves, A., **Papp, L.**, Palcsu, L., Berkesi, M., Downes, P. J.: Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region, Western Australia: implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing.
Mineral. Petrol. 108 (6), 759-775, 2014. ISSN: 0930-0708.
DOI: <http://dx.doi.org/doi: 10.1007/s00710-014-0333-7>
IF: 1.349
5. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z., Rinyu, L., Tóth, I.: A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in the range of microlitres and millilitres.
Isotopes Environ Health Stud. 48 (4), 494-511, 2012. ISSN: 1025-6016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10256016.2012.679935>
IF: 0.767





Hungarian conference proceedings (1)

6. **Papp, L.**, Palcsu, L., Major, Z., Bak, O.: Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérés technikája.

In: VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Szerk.: Szabó Béla, Tóth Csilla, Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 271-276, 2010. ISBN: 9789639909571

Total IF of journals (all publications): 2,116

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 2,116

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of Web of Science, Scopus and Journal Citation Report (Impact Factor) databases.

30 May, 2018

