



**1949**

**Stroncium és ólom izotóparányok alkalmazása  
élelmiszeripari termékek és régészeti leletek azonosításában**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

**Horváth Anikó**

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, 2024. szeptember 16.*

.....  
*Horváth Anikó*  
*doktorjelölt*

*Tanúsítom, hogy Horváth Anikó doktorjelölt 2019-2024 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programjának keretében irányításommal 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, 2024. szeptember 16.*

.....  
*Dr. Palcsu László*  
*témavezető*



**STRONCIUM ÉS ÓLOM IZOTÓPARÁNYOK  
ALKALMAZÁSA ÉLELMISZERIPARI TERMÉKEK ÉS  
RÉGÉSZETI LELETEK AZONOSÍTÁSÁBAN**

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

Írta: Horváth Anikó, 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: 2024. .... .

## Tartalom

1. Bevezetés .....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. Izotópok és az izotóparányok felhasználása természetes folyamatok vizsgálatában .....	3
2.2. A stroncium és az ólom izotóparány a környezet-geokémia, az élelmiszeripar és a mezőgazdaság területén .....	4
2.2.1 Italok eredetének vizsgálata.....	8
2.2.2 Stroncium izotóparány régészeti alkalmazása .....	15
2.2.3 Ólom izotóparány régészeti alkalmazása.....	18
2.3. Stroncium és ólom izotóparány mérés technikája .....	21
2.3.1 Elválasztástechnika .....	21
2.3.2. Mérés technikája .....	23
3. Anyagok és módszerek.....	26
3.1 Vegyszerek és oldatok .....	26
3.2 Minták gyűjtése .....	27
3.2.1 Élelmiszer eredetű minták gyűjtése .....	27
3.2.1.1 Eper és talajminták gyűjtése.....	27
3.2.1.2. Bor- és talajminták gyűjtése .....	28
3.2.2. Régészeti minták gyűjtése.....	34
3.2.2.1. Stroncium izotóparány meghatározás régészeti leleteken .....	34
3.2.2.2. Ólom izotóparány meghatározás régészeti leleteken .....	37
3.3 Minták előkészítése .....	41
3.3.1 Élelmiszer eredetű minták előkészítése .....	41
3.3.1.1 Eper minták előkészítése.....	41
3.3.1.2 Bor minták előkészítése .....	41
3.3.2 Egyéb nem élelmiszer eredetű minták előkészítése.....	42
3.4 Az előkészített minták tisztítása .....	44
3.5 Multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (MC-ICP-MS) mérés .....	49

3.5.1 Stroncium izotóparány mérés beállítási paraméterei .....	52
3.5.2 Ólom izotóparány mérés beállítási paraméterei.....	54
3.6 A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérések minőségbiztosítása .....	56
5. Eredmények és értelmezésük .....	59
5.1. Élelmiszer minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei.....	59
5.1.1. Eper minták és talajminták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei .....	59
5.1.1.1 Előkísérletek a minták feldolgozásának optimalizálására.....	59
5.1.1.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eredmények értelmezése .....	61
5.1.1.3. Adatbázis és webes alkalmazás fejlesztése .....	67
5.1.2. Bor minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei .....	69
5.2 Stroncium izotóparány mérések alkalmazása régészeti mintákon .....	75
5.3 Stroncium izotóparány mérések alkalmazása geológiai mintákon.....	81
5.4. Nagy ólomtartalmú mázak ólomizotóparány eredményei.....	82
6. Összefoglalás.....	94
7. Summary .....	97
8. Köszönetnyilvánítás .....	100
9. Irodalomjegyzék.....	101
Függelék .....	113

## Rövidítések jegyzéke

ATOMKI – HUN-REN Atommagkutató Intézet

DNS – deoxiribonukleinsav

ELKH – Eötvös Lóránd Kutatási Hálózat

ICP-MS – Inductively Coupled Mass Spectrometry (induktív csatolású plazmaionforrású tömegspektrométer)

IKER – Izotópklimatológiai és Környezetkutató Központ

IRMS – Isotope Ratio Mass Spectrometry (stabil izotóparány mérő tömegspektrométer)

NMR – mágneses magrezonancia spektroszkópia

PFA – perfluor-alkoxi alkán (fluor-polimer)

ppm – part per million, az egész milliomod része ( $10^{-6}$ )

ppb – part per billion, az egész milliárdod része ( $10^{-9}$ )

ppt – part per trillion, az egész billiomod része ( $10^{-12}$ )

QC – Quality Control (minőség ellenőrzés)

RPQ – Retarding Potencial Quadrupole

TIMS – termikus ionizációs tömegspektrométer

MC-ICP-MS – multikollektoros induktív csatolású plazmaionforrású tömegspektrométer

UTV – ultratiszta víz

## 1. Bevezetés

A stroncium (Sr) és ólom (Pb) izotóparány meghatározásának kulcsfontosságú szerepe jut a geológiában, geokémiában és a környezetkutatásban a kőzetek korának és eredetének meghatározása terén. Alkalmazásuk kiterjedt más alkalmazott tudományterületekre is, mint például az archeológia, a környezetvédelem, az igazságügyi szakértői feladatok és az élelmiszeripar. A módszer sikere abban rejlik, hogy az egyes földrajzi területeknek egyedi, ujjlenyomatra emlékeztető stroncium és ólom izotóparánya van, amely a helyi geológiai viszonyoknak megfelelően változik. A stroncium izotópok közül a 86-os tömegszámú stroncium izotóp mennyisége állandó, míg a 87-es tömegszámú izotóp mennyisége folyamatosan növekszik. Ez a változás annak köszönhető, hogy a  $^{87}\text{Rb}$  49,7 milliárd éves ([IAEA](#)) felezési idővel  $^{87}\text{Sr}$ -ra bomlik.

A stroncium és a rubídium a mikro- (0,1-1 m/m%), és nyomelemnyi (<0,1 m/m%) mennyiségben van jelen a talajokban és a kőzetekben. Amíg a Sr a kőzetalkotó szilikátokban (földpátok, csillámok, amfibolok, agyagásványok) a K helyére, a Rb a Ca helyére épül be a kristályrácsba.

A különböző korú, eltérő genetikájú, ezért eltérő Rb/Sr koncentráció aránnyal rendelkező kőzetekben a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány is változni fog, ezért a K-ban gazdag kőzetekben, mint például a gránit nagyobb lesz a Rb koncentrációja, így a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya is, mint a vele egyidős, de K-szegény bazaltok. A  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány egyaránt lehet indikátora a kőzetek korának és geokémiai eredetének is. A biológiai ciklusba belépve, a stroncium izotóp-összetétel nem csak a növényekben őrződik meg, hanem azon élő szervezetekben is, melyek ezeket fogyasztják. A vázszövetekben, a csontokban és fogakban a kalcium helyére beépülve, egyedi ujjlenyomatot képez, így lehetővé téve a népszerűmozgások rekonstrukcióját, valamint a különbség tétel helyi és nem-helyi születésű egyének között.

A stroncium mellett az ólom izotóparánya is felhasználható a földrajzi eredet meghatározásában. Az alapkőzettől függően az egyes földrajzi területekre egyedi ólomizotóparány értékek jellemzőek. Ezeket az izotóparányokat az ólom négy izotópjának aránya adja. Stabil izotópjai közül a  $^{204}\text{Pb}$  primordális, azaz nem keletkezik radioaktív bomlás révén, a másik három, vagyis a  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  és  $^{208}\text{Pb}$  rendre az  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  és a  $^{232}\text{Th}$  radioaktív bomlási sorok végtermékei. Egy terület ólom izotóparánya a kőzetek kezdeti U, Th koncentrációjának és keletkezési korának a függvénye. Különböző területek között jelentős különbségek léphetnek fel ólom izotóparányukat tekintve, így alkalmasak lehetnek régészeti leletek, például ólom tartalmú kerámia mázak származási helyének meghatározására.

A Doktori munkámhoz kapcsolódó méréseket a HUN-REN Atommagkutató Intézet (ATOMKI), Izotópklimatológiai és Környezetkutató Központjában (IKER) 2019 decemberében üzembe helyezett Thermo Scientific Neptune Plus multikollektoros induktív csatolású plazmaionforrású tömegspektrométerrel (MC-ICP-MS) végeztem. Kutatómunkám célja volt, hogy hazánkban elsőként alkalmaztam saját mérőberendezésen mért stroncium és ólom izotóparány eredményeket régészeti leletek és élelmiszeripari termékek azonosítása céljából. Célom volt az izotóparányok mérésére szolgáló analitikai módszerek kidolgozása és optimalizálása mellett roncsolási és mintatisztítási eljárások fejlesztése is eltérő mintatípusok (karbonát, talaj, élelmiszer és archeológiai lelet – kerámia tárgy, csont, fog) esetén. Magyarország teljes területéről vizsgáltam eper és hozzájuk tartozó talajmintákat stroncium izotóparányuk alapján. A feldolgozott eper és talajminták könnyebb átláthatósága céljából készült egy POC (Proof of Concept) webes alkalmazás, amely adatbázis az eredmények könnyebb átláthatósága, összesítése és a különböző területekről származó minták stroncium izotóparány eredményeinek összehasonlíthatósága céljából készült. Továbbá elemeztem hat magyarországi borvidék, mint a pannonhalmi, villányi, tokaji, egri, kunsági és hajós-bajai borvidék borait, hogy feltérképezsem Magyarország borvidégeinek stroncium izotóparányát. Sikeresen alkalmaztam a stroncium izotóparány módszert régészeti leleteken (fog és csont) és geológiai (karbonát) mintákon. Elemeztem nagy ólom tartalmú kályhacsempék kerámiamázában az ólom izotóparányt, melyre kidolgoztam egy olyan minta-előkészítési módszert, mely nem roncsolja a leletet, egyszerű, gyors, eszköz és vegyszer igénye minimális és a kapott ólom izotóparányok alapján megállapítottam a felhasznált ólom ércforrásának eredetét.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Izotópok és az izotóparányok felhasználása természetes folyamatok vizsgálatában

Az izotópok fogalmát Frederick Soddy vezette be, mely szerint ugyanazon elem azonos protonszámú, de eltérő neutronszámú atomjait izotópoknak nevezzük. Mivel a periódusos rendszeren belül pontosan ugyanabban a pozícióban foglalnak helyet, így ugyanazon kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Az egyes izotópok tömegét az atommagban található protonok és neutronok számának összege adja. Az atomtömeg a különböző izotópok százalékos arányától függ. Mértékegysége a Dalton (Da vagy u), mely a 12-es tömegszámú szénizotóp atomtömegének 1/12 része, vagyis  $1,6604 \cdot 10^{-27}$  kg. A kémiai elemek egynegyedének csak egy stabil izotópja létezik, ezek a monoizotópos elemek. Közéjük tartozik a Be, F, Na, Al, P, I, Cs, Pr, Pm, Tb, Ho, Tm, Au, Bi és a Pa. Ezek az elemek korlátozottan alkalmasak a környezettel kapcsolatos –izotóparányon alapuló– kutatásokban, ellentétben azon elemekkel, melyeknek a természetben kettő vagy több stabil izotópja is előfordul. Ilyenek a könnyű elemek közül a hidrogén ( $^1\text{H}$  és  $^2\text{H}$ ), az oxigén ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ), a szén ( $^{12}\text{C}$  és  $^{13}\text{C}$ ), a nitrogén ( $^{14}\text{N}$  és  $^{15}\text{N}$ ) és a kén ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ). A hidrogén és oxigén izotópokat leggyakrabban paleoklíma kutatásokban alkalmazzák, de használatuk elterjedt a légköri kutatásokban, valamint élelmiszer eredet meghatározásban is (Rummel et al., 2010; Nakatsuka et al., 2020). A nehéz izotópok közül a hafnium, ólom, réz, stroncium, tórium, urán és vas izotóparányok alkalmazása terjedt el a hidrológiai, geológiai és régészeti kutatásokban, valamint a geomedicina és eredetmeghatározás területén (Paces et al., 2014; Samuelsen et al., 2020; Toubhans et al., 2020).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány meghatározást a hidrológiában víztestek keveredésére, a geológiában kőzetek eredetének és korának, a régészetben pedig népmozgások felderítésében alkalmazzák (Lyons et al., 1995; Haas et al., 2022; Depaermentier et al., 2020; Depaermentier et al., 2021). A stroncium és ólom izotóparány meghatározás jól alkalmazható származási helymeghatározás kapcsán a régészet, a törvényszéki orvostudomány, a paleoökológia és a természettudomány területén is. A stronciumhoz hasonló alkalmazási területtel bír a neodímium és ólom izotóparány meghatározás, mely ásványok és régészeti leletek színezőanyagához felhasznált nyersanyagok eredetének meghatározására szolgál (De Bonis et al., 2018). A  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  izotóparány mérést a geomedicina a rákos szövetekben a normálistól (egészséges szövetből) eltérő elválások kimutatására használja, ugyanis a rákos szövetekben megnő a nagyobb tömegszámú izotóp aránya (Toubhans et al., 2020). Az  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  izotóparány

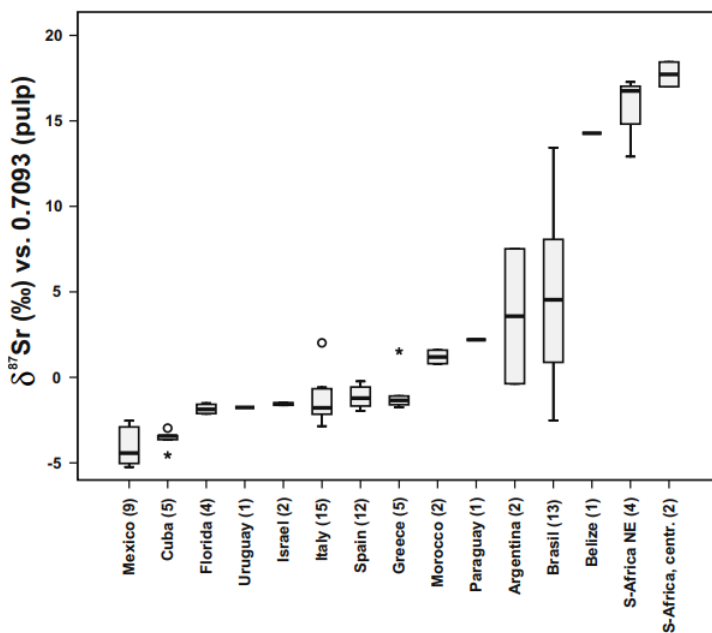
meghatározást harmadidőszaki mészköveken alkalmazzák (Somlyay et al. 2022).

## **2.2. A stroncium és az ólom izotóparány a környezet-geokémia, az élelmiszeripar és a mezőgazdaság területén**

A természetben a stronciumnak négy természetes izotópjja fordul elő, a  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  és  $^{84}\text{Sr}$ , természetes relatív gyakoriságuk rendre 82,53%, 7,04%, 9,87% és 0,56%. Mind a négy izotóp stabil, a 87-es tömegszámú kivételével mennyiségük a Földön állandó. Egy adott kőzet esetén a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arány a kőzet Rb/Sr tartalmától, valamint korától függ, a  $^{87}\text{Sr}$  mennyisége ugyanis a  $^{87}\text{Rb}$  bomlásának köszönhetően folyamatosan nő. A  $^{87}\text{Sr}$  a  $^{87}\text{Rb}$  radioaktív  $\beta$ -bomlásából származik, melynek felezési ideje  $49,7 \cdot 10^9$  év. Ez a folyamat a Rb-Sr kormeghatározási módszer alapja (Faure et al., 1972; Perraju et al., 1979; Kovács et al., 1986; Capo et al., 1998). A nagy K tartalmú savanyú kőzeteknek (gránitnak, gneisznek) nagy (0,710-0,750), míg a kis K tartalmú bázisos kőzeteknek (bazalt, gabbró) kicsi (0,702-0,706) a stroncium izotóparánya. A mészkövek stroncium izotópösszetétele pedig e kettő között helyezkedik el (0,706-0,709). Ezeket, a kőzet minőségéből vagy korából származó rendkívül kis koncentrációkat és tömegszámban megjelenő eltéréseket csak érzékeny és nagy tömegfelbontású detektorokkal rendelkező tömegspektrométerekkel lehet mérni. A nagyfelbontású tömegspektrométerek (MC-ICP-MS, TIMS) az izotóparányokra kapott érték negyedik, ötödik tizedesjegyében történő változásokat is ki tudják mutatni. Az ólom izotóparány meghatározás ugyancsak kiváló indikátora a földrajzi eredet meghatározásnak. Az ólomnak négy stabil izotópjja ismert. A  $^{204}\text{Pb}$  primordiális, azaz nem keletkezik radioaktív bomlás révén. A másik három, vagyis a  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  és  $^{208}\text{Pb}$  rendre az  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  és a  $^{232}\text{Th}$  radioaktív bomlási sorok végtermékei. Egy terület ólom izotóparánya a kőzetek kezdeti U és Th koncentrációjának, valamint keletkezési korának a függvénye. Hasonlóan a Sr-hoz, különböző területek között jelentős különbségek léphetnek fel ólom izotóparányukat tekintve, így alkalmasak lehetnek például régészeti leletek, köztük ólom tartalmú kályhacsempék mázának (Gale et al., 2000; Stos-Gale et al., 2009), vagy réz és ezüst tárgyak (Siklósi et al., 2022; Mozgai et al., 2023) származási helyének meghatározására.

Miután a Sr a talajból a növényekbe, azon keresztül pedig az állatokba is bekerül, az izotóparánybeli eltérések a különböző területről származó élelmiszerekben is megjelennek. Az elmúlt években az élelmiszerek nyomunkövetésére, a termelőtől a fogyasztóig, valamint az élelmiszerek eredetének a vizsgálata reflektorfénybe került az élelmiszerek országhatárokon keresztül történő szabad áramlásának köszönhetően. A nemzetközi piacok megnyitásával több a lehetőség az olcsó termékek jó minőségű terméként

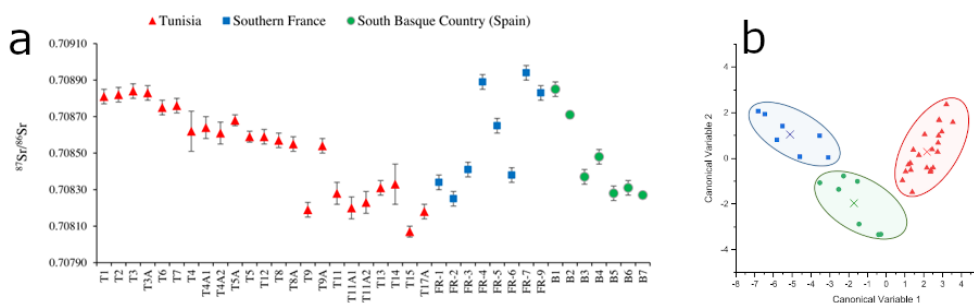
való forgalmazására. Az Európai Élelmiszerbiztonsági Hivatal 178/2002 rendeletében megtalálhatók azon elvek és kritériumok, melyek a mezőgazdasági termékek és élelmiszerek földrajzi jelzéseinek és eredetvédelmének az oltalmát (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/?uri=CELEX%3A32002R0178>). szolgálják. Mára már számos módszer és analitikai technika áll rendelkezésre az eredetvédelem igazolására. Ilyen például a DNS alapú módszerek, spektroszkópiai módszerek, NMR vizsgálatok, elem és izotópanalitikai meghatározások (ICP-MS, IRMS, TIMS, MC-ICP-MS) (Luykx et al., 2008). Az izotópanalitikai vizsgálati módszereket két csoportra bonthatjuk, attól függően, hogy könnyű (H, C, O, N, S) vagy nehéz elemeket (Sr, Pb stb.) tanulmányozunk. Mindkét vizsgálati módszer alkalmazása teret hódított az élelmiszeripar és mezőgazdaság területén is. Rummel és munkatársai (2010) narancslevek hagyományos H, C, N könnyű izotóparányainak meghatározása mellett a kén izotóparány és a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  együttes kombinációját alkalmazták eredetük meghatározása érdekében. Több mint 150 gyümölcslevet elemeztek Észak- és Közép-Amerika, Afrika és Európa számos régiójából, feltérképezve azok stroncium izotóparányát. (1. ábra, Rummel et al., 2010).



1. ábra: Narancs levek  $\delta^{87}\text{Sr}$  boxplot diagrammjai (Rummel et al., 2010).

Mások különböző kontinensekről származó (Amerika, Ázsia, Ausztrália) rizsminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányát vizsgálták, mely egyértelműen bizonyította a módszer használhatóságát a származási hely meghatározásában

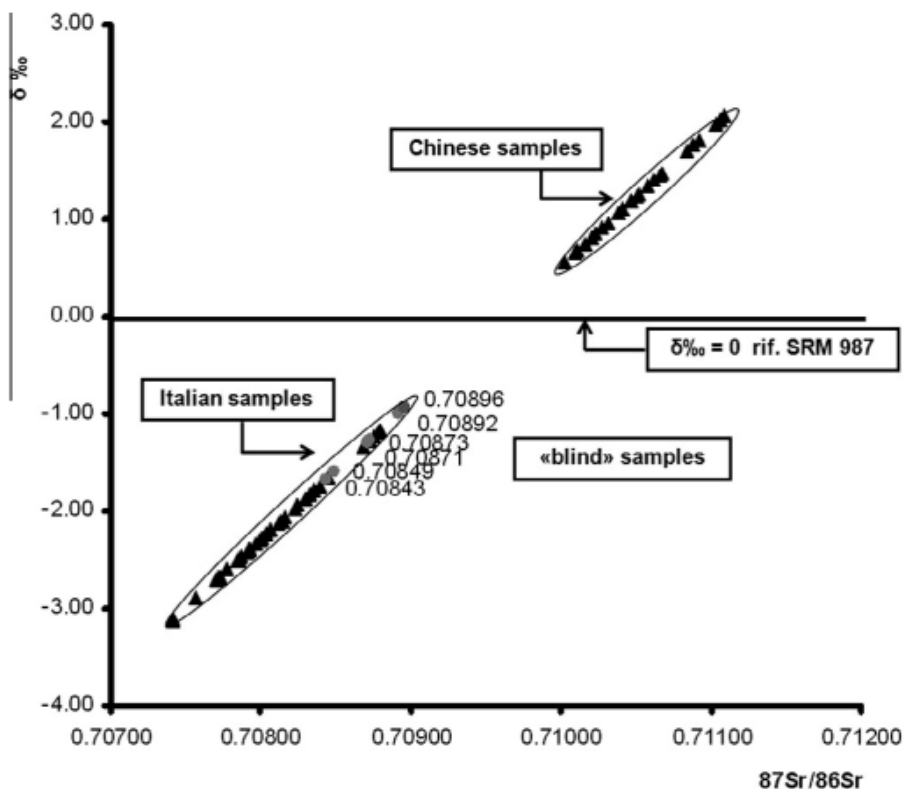
(Kawasaki et al., 2002). Egy másik tanulmányban Kína és Korea területéről kiválasztott káposztákat vizsgáltak stroncium izotóparányukat tekintve, hogy megkülönböztessék földrajzi eredetüket. A két terület geológiai szempontok alapján egymáshoz nagyon hasonló, csak a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányukat elemezve nem különíthetők el egymástól a minták. Viszont, multielemes analízissel kombinálva az izotóparány mérést a földrajzi eredetük megkülönböztethetővé vált (Bong et al., 2012). Legújabb kutatásokban az olíva olajok stroncium izotóparányát vizsgálták tunéziai, spanyol és francia termékekben (2. ábra a).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányokat kombinálták  $\delta^{13}\text{C}$  és négy kiválasztott nyomelem a Fe, Mn, V és Cr koncentrációját alapul véve, mivel csak stroncium izotóparányukat tekintve nagy varianciát mutatnak, és nem különböztethető meg eredetük. A lineáris diszkriminancia analízis alapján három csoportba sorolhatóak származási helyük szerint (2. ábra b, Nasr et al., 2023).



2. ábra: a) Tunéziai, francia és spanyol olíva olaj minták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya b) olívaolajok LDA diagramja a  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  és az elemkoncentrációk (Fe, Mn, V és Cr) alapján (Nasr et al., 2023).

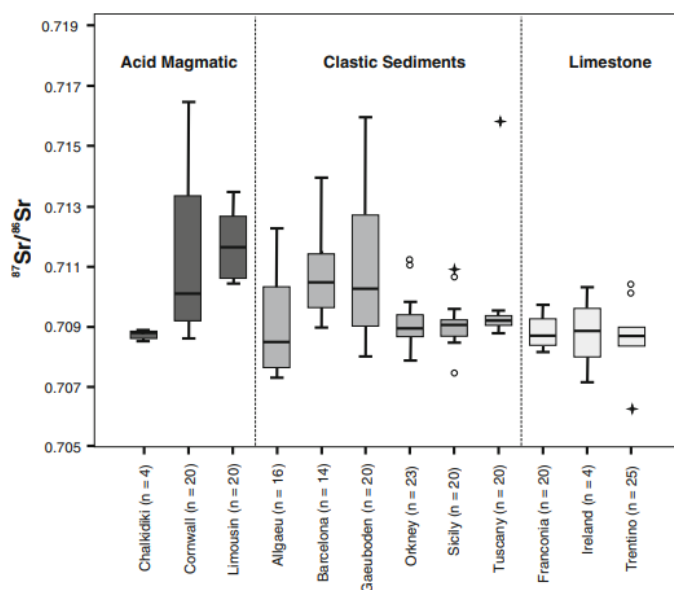
Őszi kínai búza földrajzi eredetének a megkülönböztetésére könnyű (H, C, N) stabilizotópos vizsgálati módszert kombináltak stroncium izotóparány méréssel. Az egyazon régióból származó búza és talajminták stroncium izotóparány eredményei korreláltak egymással (Liu et al., 2016). Szintén stroncium izotóparány és multielemes analízis kapcsolt módszerét alkalmazta Brunner és munkatársai, hogy a szegei fűszerpaprika egyedi ujjlenyomatát megállapítsa (Brunner et al., 2010). A fűszerpaprika egy feldolgozott termék, mely stroncium izotóparányát az egész feldolgozás folyamán keresztül megőrzi és tükrözi a termőtalaj stroncium izotóparányát. Ennek következtében a paprika földrajzi eredete a feldolgozás után is nyomon követhető marad. Feldolgozott és feldolgozatlan paradicsom mintákat (bogyós, püré, konzerv, koncentrátum) elemzett Trinchieri és munkatársai (2014) két különböző országból, Kínából és Olaszországból. A minták stroncium izotóparányuk szerint két csoportot alkotnak, így származási helyük szerint elkülöníthetők. A feldolgozás folyamata nem befolyásolta az

izotóparányt (3. ábra). Ismeretlen származási helyű mintákat is elemeztek, melyek stroncium izotóparány értékük alapján az olasz csoportba estek (3. ábra).



3. ábra: Olasz és kínai paradicsom minták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  és  $\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰}$  értékének ábrázolása és ismeretlen minták azonosítása (Trincherini et al., 2014).

Európa különböző régiójából elemeztek francia, német, görög, ír, olasz, spanyol és angol helyben tenyésztett szarvasmarha húst  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányukat vizsgálva (4. ábra). Habár a minták nagy része átfedést mutat egymással izotóparányukat nézve, a Limousin és Barcelona terület mintái jól elkülönülnek a Chalkidiki-félsziget, az Orkney-szigetek, Szicília, Toszkána, Franciaország, Írország és Trentin mintáitól (Rummel et al., 2012).

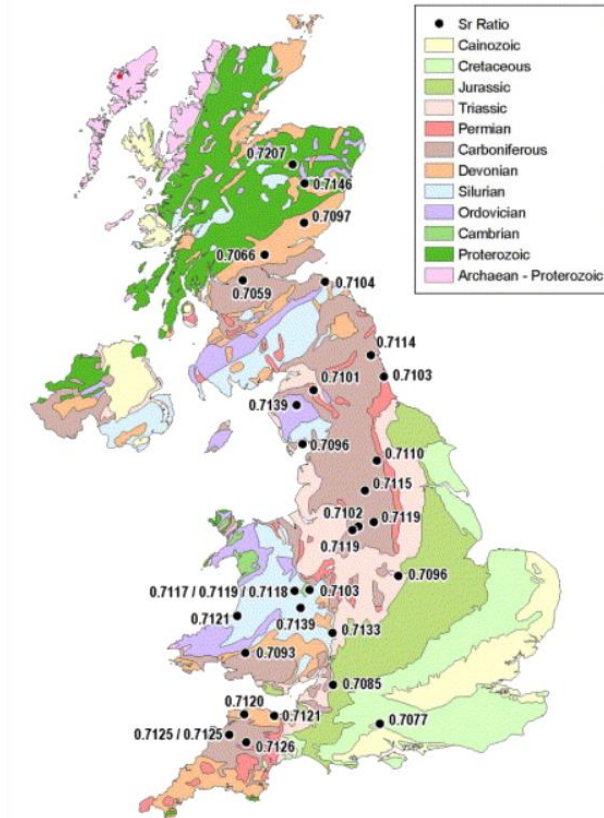


4. ábra: Fajta szerinti szarvasmarha hús minták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány boxplot diagrammja a helyi geológiai viszonyok szerint csoportosítva (Rummel et al., 2012).

### 2.2.1 Italok eredetének vizsgálata

Az italok eredetének vizsgálata egyre nagyobb érdeklődésnek örvend, ugyanis az eredetük ismerete növeli értéküket. Az áruk növekvő mobilitása és drága szállítási költsége miatt megnőtt a hamisításuk mértéke. Az átcímkezett termékek leleplezésére különböző analitikai módszereket fejlesztettek ki. Például polyfenolos összetételükkel jellemezhetjük a cidereket (almabor), mely alapján eredetük meghatározható (Alonso-Salces et al., 2005). Nagyon elterjedt analitikai módszer a hamisítás kiszűrésére a fő és nyomelemanalitika (Coetzee et al., 2005; Thiel et al., 2004), valamint az izotópanalitika is (Voerkelius et al., 2010; Marchionni et al., 2013).

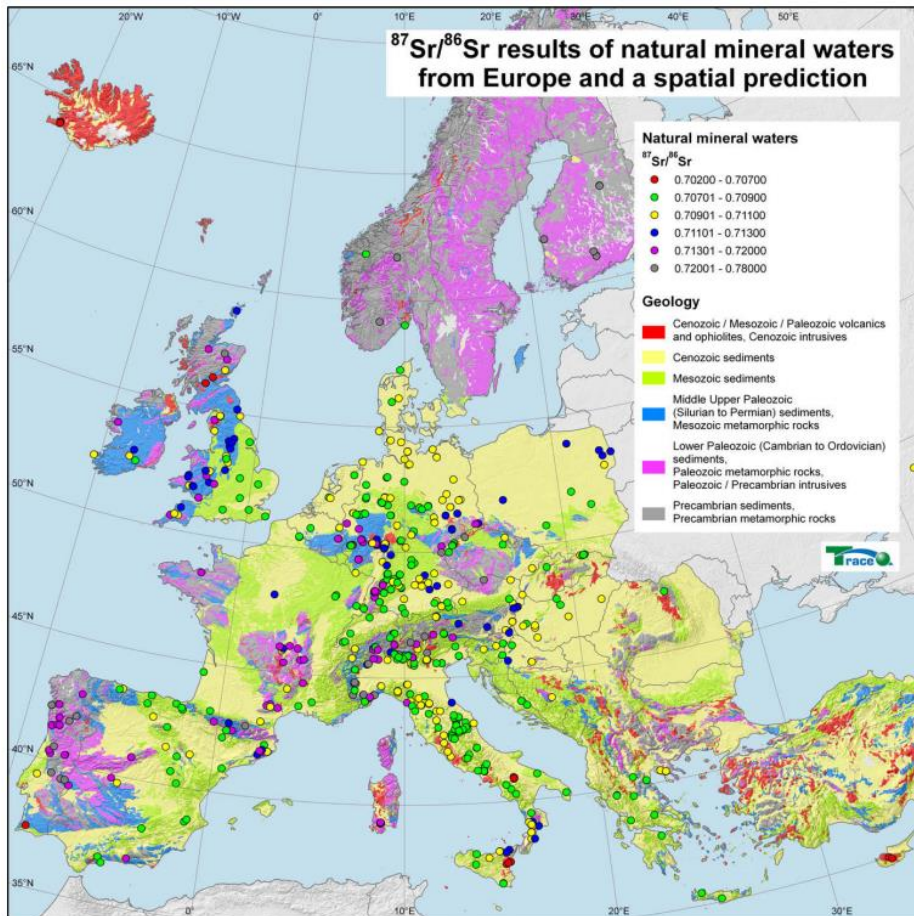
Nagy-Britanniában ásványvizeket vizsgáltak  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányuk szerint. A kapott eredmények széles skálán mozognak a 0,7059-től a 0,7207-ig terjedő tartományban (5. ábra). A vizek izotóppösszetétele a víztartó kőzet összetételével korrelál, így idősebb képződményeknél nagyobb, radiogénebb, míg fiatal képződményeknél kisebb értéket képvisel a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányuk (Montgomery et al., 2006).



5. ábra: Ásványvizek stroncium izotóparányának változása az Egyesült Királyság területén különböző földtörténeti korok földtani képződményein (Montgomery et al., 2006).

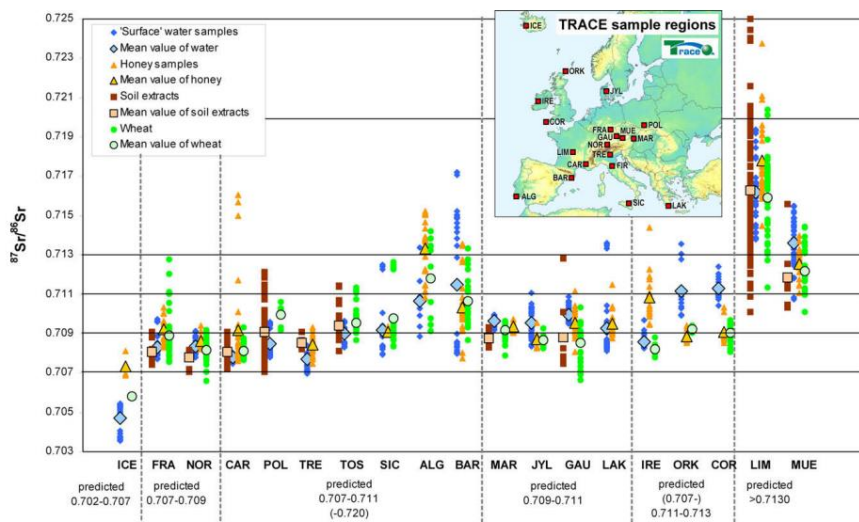
Természetes ásványvizek és a felszín alatti geológiai egységek stroncium izotóparánya közötti összefüggést vizsgálták Voerkelius és munkatársai (2010) (6. ábra). Az összehasonlítás során figyelembe vették a termelés helyének geológiai tulajdonságait, valamint az egész vízgyűjtő területre vonatkozó információkat, beleértve a lehetséges geológiai átmeneti zónákat is. A felhasznált európai geológiai térkép GIS-alapú, amelyet Pawlewicz, Steinshouer és Gautier (2003) bocsátott rendelkezésünkre. A térkép különbséget tesz a geokronológia és a litológia (magma, metamorf és üledékes kőzetek) között. A 6. ábrán látható térképen a különböző geológiai egységek hat különböző csoportba vannak sorolva, amelyeket a jelmagyarázatban hat különböző színnel jelölik. A természetes ásványvízminták származási helyének a 6. ábrán körrel van jelölve. Az ásványvízminták színei azt az intervallumot jelölik, amelybe a mért stronciumizotóp arányuk szerint besorolták őket. Az ásványvizek stronciumizotóp arányuk szerint hat csoportba lettek sorolva, hogy

reprezentálják a térképen feltüntetett geológiai csoportokat. Az ásványvizek stronciumizotóp aránya összehasonlítható a felszín alatti geológia egységekkel. Több esetben az is nyilvánvalóvá válik, hogy nem minden esetben lehet megbecsülni a geológiai viszonyok alapján a stroncium izotóparány értékeket. A 6. ábra arra is felhívja a figyelmet, hogy Magyarországról kevés adat került be ebbe a tanulmányba.



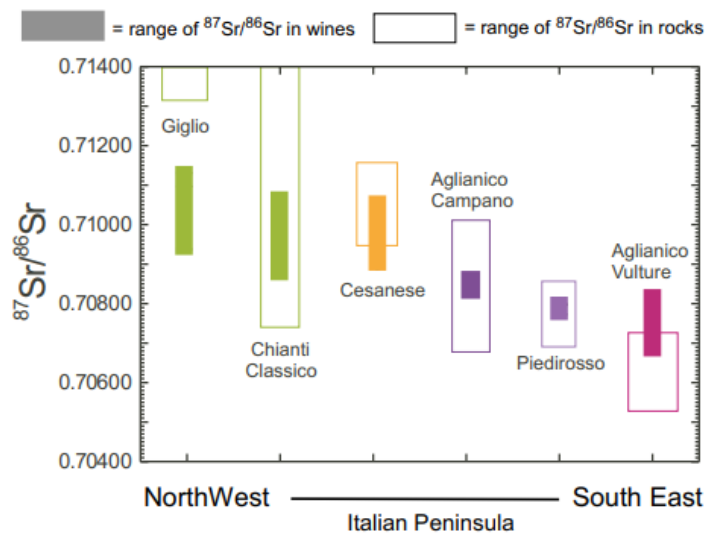
6. ábra: Európai természetes ásványvizek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eredményei és azok térbeli előrejelzése (Voerkelius et al., 2010).

A kidolgozott térkép alkalmazhatóságát más mezőgazdasági termékek és élelmiszerek stroncium izotóparányának előrejelzésére is sikeresen tesztelték. Összehasonlításra került természetes ásványvizek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  elemzésekből származó adatai meghatározott mintaterületekről származó talaj, méz- és búzamintákkal a TRACE projekt keretén belül (7. ábra). Az eredmények azt mutatják, hogy az ásványvízminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányából keletkezett adatbázis használható a területről származó mezőgazdasági termékek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópprofiljának előrejelzésére.



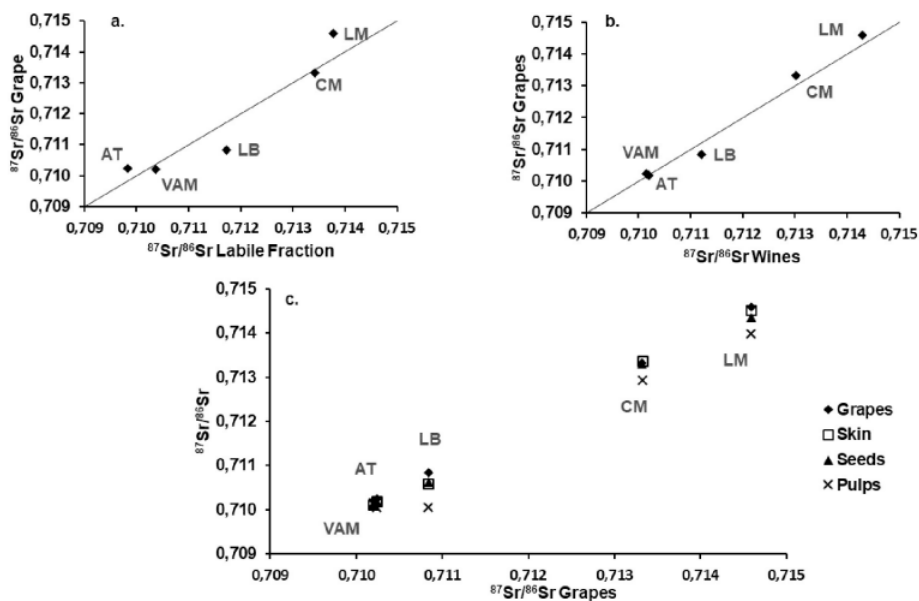
7. ábra: Különböző régiókból származó mezőgazdasági vizek, talajnedvesség, méz és búza minták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eredményei ICE = Izland, FRA = Németország (Franconia), NOR = Németország (Allgaeu), GAU = Németország (Gaeuboden), CAR = Franciaország (Carpentras), LIM = Franciaország (Limousin), POL = Lengyelország, TRE = Olaszország (Trentino), TOS = Olaszország (Toszkána), SIC = Olaszország (Szcília), ALG = Portugália (Algarve), BAR = Spanyolország (Barcelona), MAR = Ausztria (Marchfeld), MUE = Ausztria (Muehlviertel), JYL = Dánia (Jydland), LAK = Görögország (Lakonia), IRE = Írország, ORK = Orkney-szigetek és COR = Anglia (Cornwall) (Voerkelius et al., 2010).

Az oltalom alatt álló eredet megjelöléssel (OEM) rendelkező italok, mint az almabor (cider) és jónéhány bor esetén különösen fontos, hogy biztosak lehessünk a címkén feltüntetett származási hely eredetiségében. Mivel a cider készítés egy fontos agrár-élelmiszeripari ágazat, így nagy hangsúly helyeződik az italok eredetének a vizsgálatára is. Legnagyobb termelők közé tartozik az Egyesült Királyság, melyet Írország, Franciaország és Spanyolország követ. Spanyolországban az almaborgyártás két ősi hagyományokkal rendelkező régiója Asztúria és Baszkföld. Ebből a két régióból származó cidereket vizsgált García-Ruiz és munkatársai (2007). A ciderek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány értéke 0,70860 és 0,71401 között mozgott. A két területről származó minták egymással átfedést mutattak. Továbbá a vizsgálat tárgyát képezte Svájcban és Angliából származó ciderek is. A svájci cidereket két csoportra lehetett különíteni: keleti (0,70831-0,70834) és közép-nyugati (0,70889-0,70927) régióra. Az angol ciderek egy szűk intervallumba estek (0,70951-0,70958), ami a kis mintaszámmal is értelmezhető (Gracia-Ruiz et al., 2007).



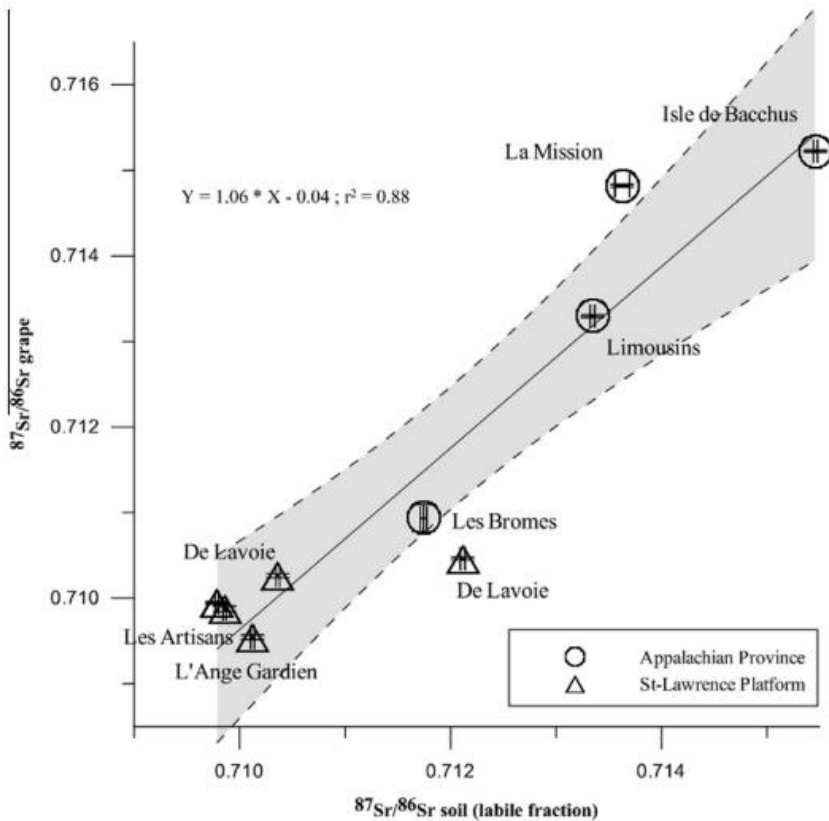
8. ábra: Különböző Olaszországi területekről származó borok és kőzetek stroncium izotóparánya (Marchionni et al., 2013).

A borokat 1990-es évek elején kezdték el tanulmányozni stroncium izotóparányukat tekintve (Horn et al., 1993). Kimutatták, hogy mérhető különbségek vannak a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányban különböző földrajzi területről származó borokat vizsgálva. Marchionni és munkatársai (2013) Olaszország négy különböző régióját vizsgálta (8. ábra). Az eredmények azt mutatták, hogy  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányuk alapján a különböző területekről származó borok egymástól jól elkülöníthetőek. Azt is bizonyították, hogy ugyanazon bor különböző évjárataiban a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány az idő függvényében, vagyis az évjárásban nem változik. (Marchionni et al., 2013). Mások a borkészítés során alkalmazott technológiák hatását vizsgálták. Catarino és munkatársai (2016) a nanofiltrációt és a tölgyfahordóban történő érlelést hasonlította össze portugál, fehér és vörös borok esetében. A tanulmányból kiderül, hogy az alkalmazott technológiák a szőlő feldolgozása során nem tolják el az elkészült bor  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányát, így a stroncium izotóparány indikátora lehet a bor földrajzi eredetének meghatározásában (Catarino et al., 2016). Guibourdenche és munkatársai (2020) is megerősítették, hogy az általunk tanulmányozott kanadai területről származó szőlő és a bor minták stroncium izotóparánya erős korrelációt mutat (9. ábra).



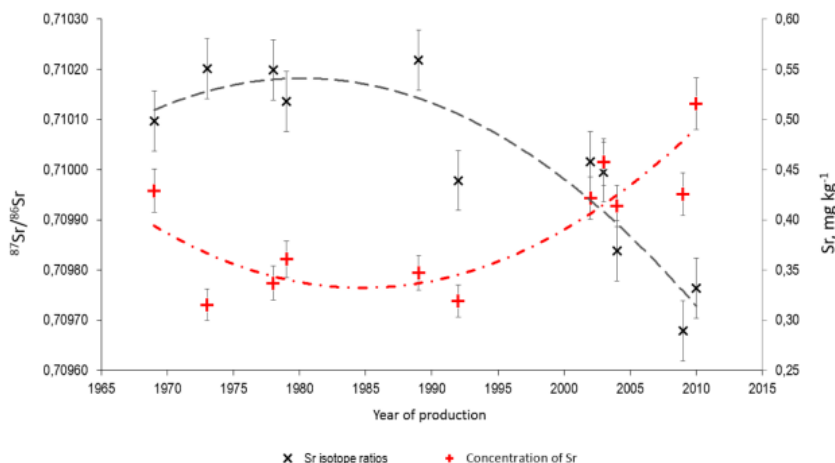
9. ábra: A  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópösszetétel összehasonlítása a) a szőlő és talajból biológiailag felvehető stroncium esetében; b) a szőlő és bor esetében; c) a teljes szőlő és az azt alkotó komponensek, héj, mag és szőlőhús esetében AT: Artisans du Terroir, VAM: Vitic. (Guibourdenche et al., 2020).

A vizsgált stroncium izotóparány a talajból biológiailag felvehető, az élő szervezetek számára könnyen hozzáférhető frakcióra vonatkozik, melyet a gyökérzetten keresztül a talajoldatból asszimilálnak. Három fő geológiailag eltérő bortermelő vidék borait vizsgálták stroncium izotóparányuk tekintetében Quebec, Kanada területéről. A területek eltérő geológiai viszonyai miatt a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányukban is eltérések mutatkoztak. Szintén bizonyították, hogy a borkészítési eljárások nem befolyásolják a stroncium izotóparány értékét. Valamint, hogy a szőlő és a bor stroncium izotóparánya a talajból biológiailag felvehető stroncium izotóparányát tükrözi a teljes talaj stroncium izotóparánya helyett (10. ábra; Vinciguerra et al. 2016).



10. ábra: A szőlő  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  aránya a talaj biológiailag felvevett  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arányának függvényében (a szaggatott vonal a 95%-os konfidencia intervallumot jelöli) (Vinciguerra et al., 2016).

Franciaországból származó Pomerol-i borok  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányát és stroncium koncentrációját vizsgálták az évszámok függvényében 1969-2010 periódusban (Epova et al., 2019). A borokat egy kisebb helyi borászat állította elő, ahol ugyanazt a technológiát alkalmazták több évtizede. A 11. ábrán a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány és stroncium koncentráció látható az évszám függvényében. Az izotóparányban az 1990-es évektől egy csökkenés, a koncentrációban pedig növekedés figyelhető meg. Valószínűsíthető, hogy ez a változékonyság az évszám minőségétől függhet, amit az éves meteorológiai viszonyok befolyásolnak. Habár ezt megcáfolni hivatott az a tény, hogy a bortermelők által leggyengébbnek (1969) és legjobbnak (2009) mondott évszám között sem koncentrációban, sem izotóparányban számottevő különbség nem volt mérhető ( $0,429 \pm 0,011$  mg/kg és  $0,425 \pm 0,012$  mg/kg;  $0,71010 \pm 0,00002$  és  $0,70976 \pm 0,00005$ ).



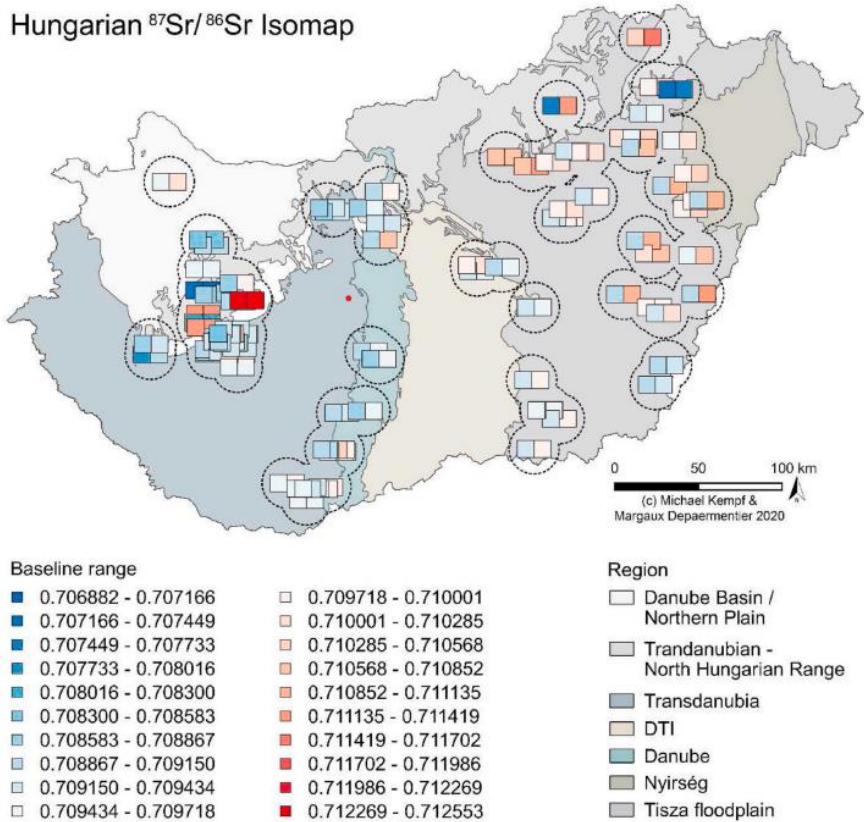
11. ábra: Francia borok stroncium koncentrációjának és  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányának ábrázolása az évjárat (1969-2010) függvényében (Epova et al., 2019).

Valószínűsíthető, hogy a szőlőtermesztés és a borkészítés során alkalmazott művelési és technológiai folyamatok sem az izotóparányban, sem a koncentrációban nem okoznak eltérést. Mivel kereskedelmi titoktartás miatt a szőlő- és borkészítéssel kapcsolatos információk titkosak, ezért csak hipotéziseket lehet felállítani a miértekkel kapcsolatban. A szerzők szerint egy lehetséges magyarázat lehet az 1990-es évek magasabb izotóparány értékeire az, hogy tengeri eredetű stroncium tartalmú anyagokat használtak a talaj pH szabályozásában. A tengervíz  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  átlagos izotóparánya 0,70918 (Faure et al., 1972) így ez magasabb tartományba tolhatta el a borok izotóparányát (Epova et al., 2019).

### 2.2.2 Stroncium izotóparány régészeti alkalmazása

A különböző stabilizotópos (C, N, S, O, Sr) vizsgálatok alkalmazása a régészeti kutatásokban jól bevált módszer akár a klimatikus, érendi vagy mobilitásbeli kérdéseket szeretnék tanulmányozni (Schwarcz et al. 2010). A régészetben a stroncium izotópos vizsgálatokat az emberi fog és csont mintákon végzik, hogy rekonstruálni tudják az ősi migrációs útvonalakat vagy, hogy különbséget tudjanak tenni egy archeológiai területen belül a helyi és nem helyi egyének között. A stroncium egy nyomelem, amely megtalálható a vulkáni, üledékes és metamorf kőzetekben, valamint a folyóvízben, talajvízben, talajban, növényekben és állatokban is. Különböző típusú kőzetek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya ujjenyomatszerű mintázatot ad egy adott földrajzi

területre. A stroncium a kőzetek fizikai, kémiai és biológiai mállási folyamatain keresztül jut a talajba, onnan a biológiailag oldható frakciót a talajoldaton keresztül felveszik a növények és bekerül a bioszféra körforgásába. Ezek a biológiai folyamatok nem okoznak frakcionációt (izotóparány eltolódást) a stroncium nagy tömegszámának köszönhetően (Wakabayashi et al., 2007, Halicz et al., 2008, Ruggeberg et al., 2008). Azok az eltolódások a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányban, melyek a biogeokémiai folyamatok révén bekövetkezhetnek, a tömegspektrométeres mérés során a  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  konstans értékkel normalizálva vannak (Beard and Johnson 2000). Ennek megfelelően a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány a talajban, talajfolyadékban, növényzetben és az állatokban javarészt az alapkőzet  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  értékeit tükrözi (Capo et al., 1998). Szervezetünk a stronciumot 99,1%-ban a csontokban halmozza fel, amely a kalcium helyére épül be. Mivel a csontszövetbe főként a növényeken keresztül épül be, a növényi táplálkozást folytató élőlényekben a mennyisége nagyobb, mint a ragadozó életmódot folytató társaiké (Smrčka et al., 2005). A stroncium koncentrációja a csontszövetekben az életkor előrehaladtával nő, valamint várandósság idején is mutathat magasabb értéket. A csecsemő és kisgyerekkorban előtörő maradandó fogak kémiai összetétele megőrződik, míg az emberi csontszövet állandó átépülésben van, újra képződik (Hillson et al., 1996; Parfitt et al., 1983). Ha az adott személy csak helyben természetesen ételt és italt fogyasztott az élete során, a gyermekkorát és felnőtt korát pedig eltérő földrajzi helyen töltötte, akkor a fogzománc  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a gyerekkori táplálkozást és lokalitást, míg a csont  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a felnőttkori táplálkozást és tartózkodási helyet fogja tükrözni. Ha a fog és a csont  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópösszetétele különbözik egymástól, akkor vagy táplálkozásbeli változást, vagy tartózkodási hely változást feltételezhetünk a vizsgált egyén életében (Ericson et al., 1985). Ahhoz, hogy  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányt tartózkodási hely változásának kimutatására tudjunk használni az szükséges, hogy detektálható legyen a különbség a két földrajzi hely  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya között. Az adott területnek kellő geológiai homogenitással kell rendelkeznie ahhoz, hogy a terület  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányát csupán a geológiai adatokra támaszkodva próbáljuk meg rekonstruálni. Éppen ezért más típusú, például állati kis rágcsáló és gyerek fog mintákat, melyek bizonyosan helyinek tekinthetők felhasználhatunk a helyi stroncium izotóparány háttér adatbázisaként (Price et al., 2002; Bentley et al., 2006, Depaermentier et al., 2021). Egy ilyen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány térkép látható a 12. ábrán, amit Depaermentier és munkatársai készítettek Magyarország területéről gyűjtött háttérminták (emberi csont, állati fog és csigahéj) stroncium izotóparány eredményeinek feldolgozásából.

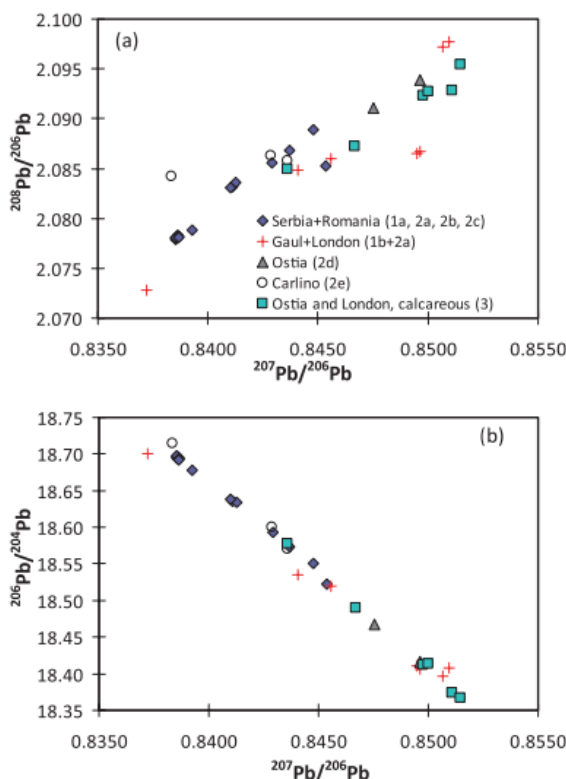


12. ábra: Magyarország  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány térképe (Depaermentier et al., 2021).

A tengerparti területek közötti mozgás megkülönböztetésére, ha a területek lakói kizárólag tengeri táplálékot fogyasztottak a stroncium izotópos elemzés módszere nem elég hatékony (Wright et al. 2005). Más területekről származó importált élelmiszerek (nagy Ca és Sr tartalmúak: tejtermékek, hüvelyesek és hal) és stronciumban gazdag élelmiszer adalékok, mint a tengeri só jelentősen megváltoztathatják  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arányt az emberi csontokban és fogakban a vizsgált területhez képest (Burton et al., 1995).

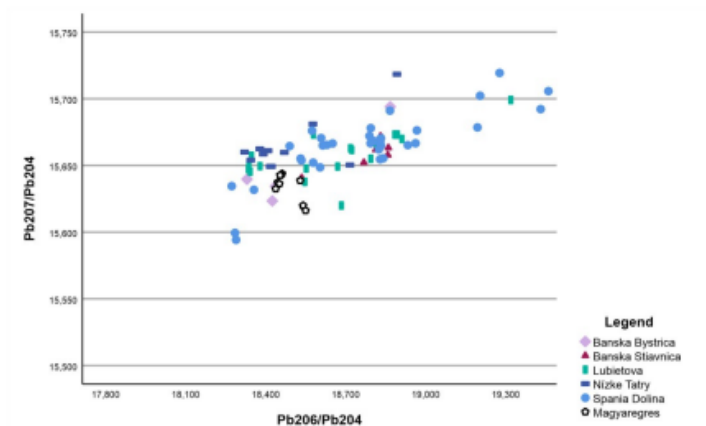
### 2.2.3 Ólom izotóparány régészeti alkalmazása

A régészeti kerámiákat borító mázakat a technológiai folyamatok és hagyományok rekonstruálása, valamint a felhasznált nyersanyagok jellegének és eredetének meghatározása céljából tanulmányozzák. Nagyon fontos kérdés annak eldöntése, hogy honnan származnak a kerámia mázakhoz felhasznált ólom-oxid nyersanyagainak forrásai. Az ólom tartalmú mázakat, azaz az ólom vegyületekből (túlnyomórészt ólom-oxidból) és esetenként szilícium-dioxiddal keverve készült mázakat már az i. e. első évszázad óta használják (Walton et al. 2010). Az így készült mázak ólom-oxid tartalmú vegyületeinek izotóparány mérései lehetőséget nyújtanak a felhasznált érc származási helyének ólom izotópelemzéssel történő meghatározására (pl. Cui et al. 2010, Habicht-Mauche et al. 2000, Collerson et al. 2002, Habicht-Mauche et al. 2002, Huntley et al. 2007, Klesner et al. 2021, Marzo et al. 2009, Medeghini et al. 2020, Métreau et al. 2021, Santarelli et al. 2019, Shen et al. 2019, Walton et al. 2010, Wolf et al. 2003).

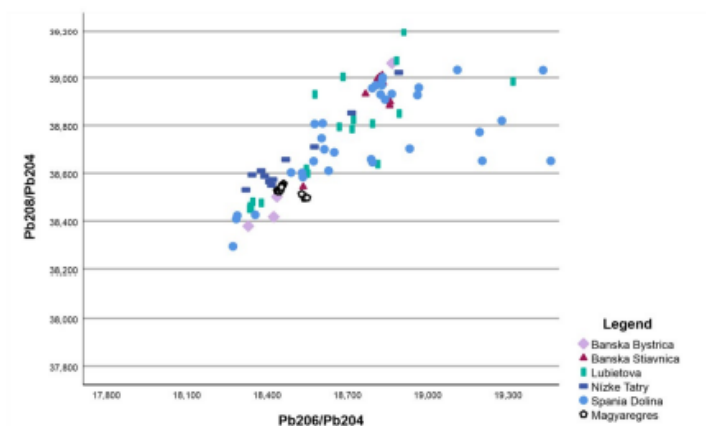


13. ábra: Ólom izotóparányok csoportosítása a lelőhely azonosítás céljából (Walton et al. 2010).

A 13. ábrán látható, hogy a Szerbiából (Diana és Singidunum) és Romániából (Apulum Partos) származó mázak három különböző klaszterbe sorolhatók, amelyek átlagos  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  aránya 0,8390, 0,8410 és 0,8440. Mindhárom csoport esetében a legközelebbi egyezést a Rodope-hegységből és a szomszédos bolgár területekről származó ércek ólom izotóparányaival találtak (Stos-Gale et al. 1998). Ezzel szemben a legtöbb galliai, londoni és olaszországi máz nagyobb  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  arányt mutat (0,8460-0,8520), ami a franciaországi közép-hegységből vagy Nagy-Britanniából származó érceknek tulajdonítható.

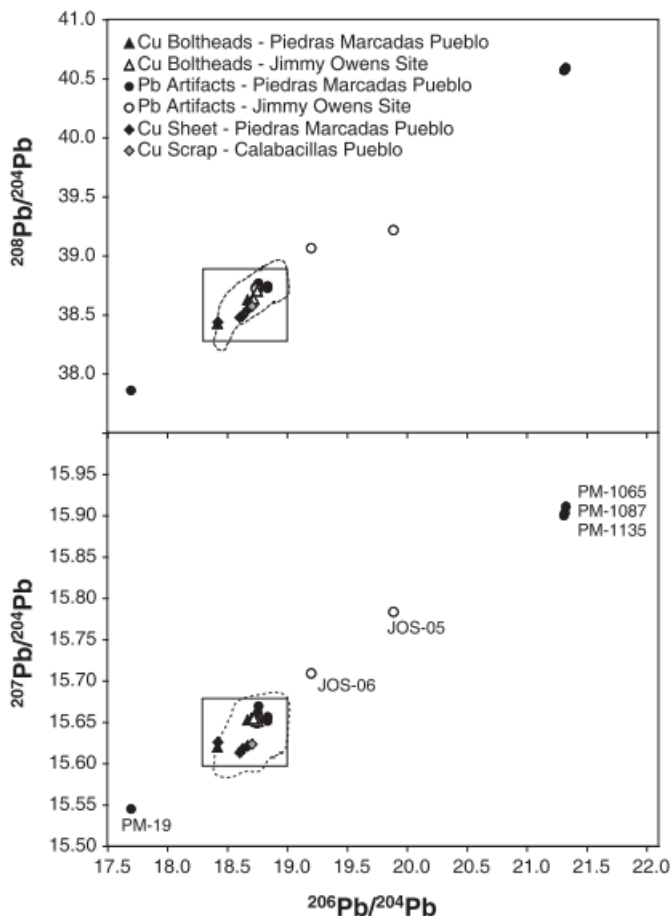


A



14. ábra: A magyaregresi réztárgyak lehetséges nyersanyagforrásainak azonosítása az ólomizotópos elemzések alapján (Siklósi et al. 2022).

Ólomizotóp vizsgálatokat végeztek a Magyaregresen feltárt rézből készült dísztárgyakon, hogy megállapítsák a felhasznált nyersanyag eredetét. A mérési eredmények alapján a készítéshez felhasznált nyersanyagok a szlovákiai érchegységből származnak, mivel a réztárgyak ólom izotóparánya és az érchegységből származó ércek ólom izotóparánya megegyezett (14. ábra).



15. ábra: Texas, Coronado expedícióhoz kapcsolódó ólomlövedékek, réz nyílpuskák hegyeinek és rézlemezeinek ólomizotópos összetétele (Thibodeau et al. 2012).

Értékes lelelték esetén a lelet megőrzésére fektetnek nagy hangsúlyt, így a mintavételezést kíméletes felületi mintavételezéssel végzik, úgynevezett tamponálással (Klesner et al., 2021; Santarelli et al., 2015; Santarelli et al., 2019; Thibodeau et al., 2012). A 15. ábrán látható ólomlövedékek, réz nyílpuskák hegyeinek és réz lemezeinek mintaelőkészítését ólom izotóparány mérésre szintén ezzel a mintavételezési módszerrel oldották meg. Ez az eljárás nagy ólom tartalmú mintákon jól alkalmazható, egyszerű és gyors. Ebben a

tanulmányban nagy ólom tartalmú oldatok ólom tartalmának extrakciós kromatográfiás elválasztása nélkül, a mintaoldat hígításával, majd annak közvetlen mérésével határozták meg az ólom izotóparányt. Mátrixinterferenciát nem tapasztaltak, mivel a meghígított mintaoldatban mátrixelemek koncentrációja az ólomhoz képest alacsony volt.

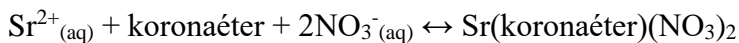
Több tanulmány is foglalkozott régészeti ezüst és réz fém tárgyak és ólom mázas kerámia minták ólom izotóparány meghatározásával, az ólom frakció extrakciós kromatográfiás elválasztása, tisztítása nélkül (Baker et al., 2006; Carroll et al., 2021; Cui et al., 2010; Walton et al., 2010). Baker és munkatársai (2006) réz és ezüst tárgyak ólom izotóparányának meghatározását végezte el TIMS, lézeres MC-ICP-MS és MC-ICP-MS módszerrel. A nagy-ólmotartalmú minták lézeres MC-ICP-MS eredményei és a feloldott, tisztítatlan minták MC-ICP-MS eredményei megegyeztek a TIMS módszerrel mért eredményekkel. Kis ólmotartalmú minták esetén viszont a lézeres mérések pontatlanok, mivel nem lehet a mintákat dópolni, tömegdiszkriminációs korrekciójukat elvégezni. A tisztítási, vagyis az extrakciós kromatográfiás elválasztás elhagyásával azonban sokkal gyorsabban beszennyeződik az MC-ICP-MS fáklya, kónusz és egyéb az ionnyaláb útját övező részek, melyek folyamatos tisztítást fognak igényelni és a nem megfelelő tisztítás következménye nagyobb mérési hibát is okozhat.

## **2.3. Stroncium és ólom izotóparány mérés technikája**

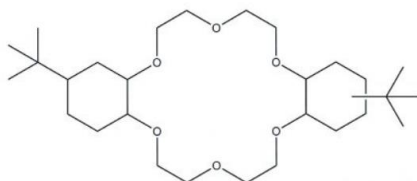
### ***2.3.1 Elválasztástechnika***

Ahhoz, hogy az izotópok arányait pontosan tudjuk mérni, meg kell szabadulni a zavaró hatásoktól, melyek jelintenzitás növekedést okoznak a mérni kívánt izotóp tömegszámán. Ezt okozhatják izobár (azonos tömegszámú) izotópok, kétszeresen töltött ionok és molekulaionok is. Mivel a feltárt minták (eper, bor, csont, fog, karbonát és mázak) anyagában megtalálhatóak más elemek is a meghatározandón kívül a minta típusától függően, ezért a meghatározandó elem elválasztása a műszeres mérés pontosságának növelése miatt elengedhetetlen. Stroncium esetében izobár interferenciát a  $^{87}\text{Rb}$  okoz, mivel  $^{87}\text{Sr}$ -hoz ad hozzá intenzitás növekedést detektáláskor a nagyon közeli tömegüknek köszönhetően. Az  $^{87}\text{Rb}$  izotóp atomtömege 86,909186 g, míg a  $^{87}\text{Sr}$  izotóp atomtömege 86,908882 g. Tömegspektrometriás elválasztásukhoz nagyon nagy felbontást ( $m/\Delta m$ ) igényelne, viszont hatékony kémiai, extrakciós kromatográfiás elválasztással ez az hatás kivédhető, csökkenthető. Az extrakciós kromatográfiához használt gyanta a francia Triskem cég által gyártott oktanolban oldott koronaéter [4,4'(5')-di-t-butilciklohexano-korona-6 éter] állófázisú (16. ábra) inert

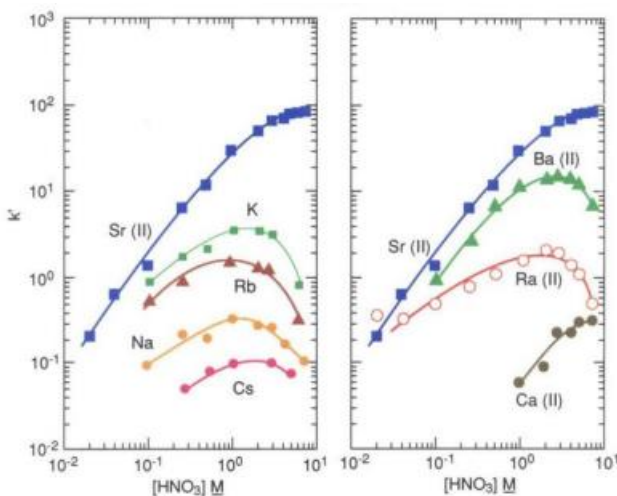
kromatográfias hordozóra felvitt kelátképző folyadék. A stroncium elválasztásra leggyakrabban használt gyanta szemcsemérete a 100-150  $\mu\text{m}$  közötti tartományba esik. A stroncium megoszlása az álló és mozgó fázis között az alábbiak szerint írható le:



A gyanta sűrűsége 0,33 g/ml; kapacitása pedig 27 mg Sr/g gyanta.



16. ábra: [4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-korona-6 éter] állófázis szerkezete.



17. ábra: A stroncium és egyéb mátrixalkotó elemek kapacitásfaktora a mozgófázis salétromsav koncentrációjának függvényében (<https://www.triskem-international.com> 2024).

Az 17. ábra bemutatja, hogy a bárium a stronciumhoz hasonló retenciót követ a gyantán, ám a mozgófázis, salétromsav helyes koncentrációjának megválasztásával ez a zavarás elkerülhető. Az elválasztáshoz használt oszlopokat meg lehet vásárolni előre töltötten legkisebb 2 ml térfogatú kiszerelésben vagy házilag is elkészíthetők. Ilyenkor a gyantát előzetesen ultratiszta vízben hidratálják, majd frittel ellátott műanyag oszlopokba töltik. A gyanta mosása ultratiszta vízzel, aktiválása pedig salétromsavval érhető el. A mátrix elemek eluálására mosófolyadékként salétromsavat használnak. Ilyenkor a mátrixelemek eluálódnak az oszlopról, a stroncium pedig

megkötődik rajta. A stroncium lemosása az oszlopról ultratiszta vízzel történik.

### **2.3.2. Méréstechnika**

A kutatókat mindig foglalkoztatta az elemek izotóparányának minél pontosabb és precízebb meghatározása. Ez azért is van így, mert nagyon sok kutatási területen belül hódít az izotóparányok alkalmazása, úgy, mint a földtudományok, orvostudományok, bölcsész és környezettudományok. Klasszikusan alkalmazott módszer szilárd minták izotóparányainak meghatározására a termikus ionizációs tömegspektrometria (Termal Ionization Mass Spectrometry - TIMS). Amint a neve is mutatja, ez egy tömegspektrometrián alapuló módszer, ahol a mérni kívánt izotópok ionizálása termikusan történik, azaz a mintát egy vezető fémszállra helyezik, melyen áramot folytatnak keresztül. A magas hőmérsékletű szállról a minta elpárolog, miközben az izzószállból kilépő elektronok ionizálják a ledobott anyagot. A korai TIMS-ekben egy szállat használtak, az újabb verziókban két szállat alkalmaznak, egyikre a minta van felhordva, a másik pedig az ionizációt biztosítja. Legtöbbször használt fűtőszáll anyag a rémium és az indium. Noha ez az ionforrás rendkívül érzékeny, a létrehozott ionnyalábok intenzitása időben nem állandó. Az ionizáció elején nő, majd csökken az ionintenzitás. A multikollektoros detektálás rendkívül pontos izotóparány mérést tesz lehetővé (<0,01% relatív szórás) még rendkívül kis anyagmennyiség esetén is (<1 ng). A módszer hátránya a hosszadalmas minta-előkészítés, hosszú mérési idő. A multikollektoros induktív csatolású plazmaionforrású tömegspektrométerek (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - MC-ICP-MS) térnyerésével új lehetőségek nyíltak a méréstechnika területén. A mintabevitel és minta-előkészítés jóval egyszerűbb, mint a TIMS esetén, miközben hasonló érzékenység és pontosság érhető el. (Albare'de et al., 2004). Számos körülmény, műszerbeállítás befolyásolja a mért izotóparány értékek pontosságát. Ilyen például az izotópok szimultán detektálása, gyorsan felfutó és lapos platócsúcsokban, a mérni kívánt elem izotópjainak maximális és stabil jelintenzitás elérése, a háttér (3%-os HNO<sub>3</sub>-as savas mosófolyadék) alacsonyan tartása. Az mérni kívánt elem izotópjait legtöbbször Faraday-detektorok vagy elektronsokszorozó segítségével detektáljuk. Fontos a megfelelő felbontás, a szomszédos csúcsok intenzitás hozzájárulásának elkerülése érdekében, továbbá a szükséges mérési idő megválasztása és a mosási protokoll kidolgozása a memóriaeffektusok elkerülése miatt. Az első publikációk megjelenése óta (Walder et al., 1993) számuk exponenciálisan nő. Számos elem izotóparányát, köztük a Mg, Si, Ca, Fe, Cu, Sr, Hf, Nd, Pb, Th és U, izotóparányát vizsgáljuk mi is a saját laboratóriumunkban MC-ICP-MS módszerrel (Somlyay et al., 2022; Horváth et al., 2023; Sipos et al., 2023).

Акár TIMS, акár MC-ICP-MS módszerrel kívánunk elérni nagy pontosságú izotóparány méréseket a tömegtorzítással (tömegdiszkriminációval) korrigálni szükséges. Ez azt jelenti, hogy a mért ionarám intenzitások aránya nem egyezik meg az abszolút izotóparányokkal. Az izotóparány torzulást szenved el, amely esetén a könnyebb izotópból kevesebb detektálódik. A két műszert összehasonlítva az MC-ICP-MS-ben nagyobb mértékű tömegtorzulás figyelhető meg, mint a TIMS-ben, valamint értéke nem feltétlenül marad konstans, az idő múlásával eltolódhat. Többféle tömegdiszkriminációs korrekciót alkalmaznak sikeresen az izotóparányok nagy pontosságú meghatározására, melyek közül néhány általánosan használt módszert említünk meg (Albare'de et al., 2004).

A leggyakrabban alkalmazott belső (internal) standardizációs technikák a következők: korrekció saját izotóppárral, egy másik elem izotóppárjával vagy az úgynevezett „regressziós” belső standardizáció egy másik elemmel, melyre belső standardként tekintünk.

Saját izotóppárral történő belső standardizációs korrekciót alkalmaznak leggyakrabban a stroncium (Vance et al., 2002; Yang et al., 2008a), neodímium, hafnium és az ozmium esetén (Norman et al. 2002; Nowell et al., 2008). Stronciumnál a  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arány állandónak tekinthető a tömegdiszkrimináció  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  arány korrekciójának számolásában. Viszont kisebb változások kimérhetőek a  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  nézve, ahol a „ $\delta$ ” az ezrelékben megadott relatív  $88/86$  izotóparánykülönbség a NIST SRM 987 nemzetközi referenciaanyaghoz képest. Azokban az esetekben, ha a mérés megkívánja a nagyon pontos és precíz izotóparány mérést, ahol ezen kis változások már eltolhatják a valós értékeket, korrekcióba kell venni a hőmérsékletfüggő frakcionációt is (Fietzke et al., 2006). A stroncium izotópok kapcsán észlelt a  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  nézve  $0,381 \pm 0,010\%$  (2 SD) eltérést a NIST SRM 987-hez képest az IAPSO standard tengervízre pedig (Yang et al., 2008b)  $\delta^{88/86}\text{Sr}$   $0,207 \pm 0,012\%$  (1 SD) eltérést mért ki a standardhoz képest halak májuszövetében. Ezek a megfigyelések arra engednek következtetni, hogy a  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  kismértékű változékonyságot mutat a természetben így csak fenntartásokkal alkalmazható, mint belső standard, mely állandó értéket képvisel, ha pontos és precíz izotóparány mérést szeretnénk elérni.

Külső (external) tömegdiszkriminációs korrekció a standard-minta-standard „szendvics” mérési elrendezés. Széles körben alkalmazott technika (Mason et al. 2004, Petit et al. 2008, Pietruszka et al. 2008) egyszerűsége miatt. A korrekciós faktort először az ismert izotóparányú mintát közrefogó két standard mérésre határozzuk meg, aztán ezzel korrigáljuk a mintában mért izotóparányt. Hogy ezt a technikát megfelelően tudjuk alkalmazni, néhány kritériumnak meg kell felelni. Például a minta és a standard koncentrációjának közel azonosnak kell lennie a mérendő oldatokban, illetve hatékony mátrix szeparálás szükséges. Természetesen a két standard közötti mérési időben

jelentkezhet kis mértékű tömegeltolódás, de ez elhanyagolható a mérési időtartam függvényében vagy korrekcióba vehető.

Egy másik népszerű belső standardizációs módszer, amikor egy másik elem izotóppárját adják a mintához, mint például a talliumot az ólom izotóparány mérés esetében (Baker et al. 2004, Nagashi et al. 2021). Ezt nevezik dópolásnak. Dópolásnál ismert izotópösszetételű, de eltérő tömegszámú, külön detektálható elemet adunk az oldathoz, amely tömegtorzítás hatására hasonlóan viselkedik a meghatározandó elemmel (Weiss et al., 2004). Ilyen hozzáadott elem lehet a Cu izotóparány mérésnél a Zn, a Sr izotóparány mérésekor a Zr (Yang et al., 2008b). Yang és munkatársai elegyítették a fent említett korrekciós módszert a standard/minta/standard „szendvics” külső tömegdiszkriminációs korrekciós módszerrel, melynek következtében 2,5-szeres javulást figyeltek meg a precizitásban. A módszer sikerességének feltétele, hogy a minta és standard oldatban a Sr és Zr koncentrációjának azonosnak kell lennie. Azonban azt fontos megemlíteni, hogy ezen módszert alkalmazva a mátrix elemek okozta tömegtorzulást nem lehet kiküszöbölni, azt csak a meghatározni kívánt elem extrakciós kromatográfiás elválasztásával lehet elérni.

A kettős spike-olásos technikát olyan elemek esetében alkalmazzák, melynek négy vagy több izotópja ismert, és amelyek közül kettőt mesterségesen dúsítva adnak hozzá a mintához. Ezt a technikát az ólom izotóparány mérések kapcsán fejlesztették ki a TIMS módszernél (Thirlwall, 2000; Fletcher, 2007). Ennél a módszernél két tömegspekrométeres mérést indítanak, az egyiket a spike-olatlan mintával, a másikat a spike-olt mintával, melyben két ismert koncentrációjú és izotóparányú izotóppal dúsítanak. Számos hátránnyal is rendelkezik a kettős spike-olásos technika. Például a keresztzennyezések elkerülése végett két mérés között mindig fontos lépés a rendszer tisztítása mosófolyadékkal.

### 3. Anyagok és módszerek

#### 3.1 Vegyszerek és oldatok

Oldatkészítéshez és mosogathoz is ultratiszta vizet használtam (18 M $\Omega$ \*cm), amit egy Merck Synergy UV (Ultrapure Type 1) tisztítóberendezés állított elő. Mintaelőkészítés részeként végzett feltárásokhoz és extrakciós kromatográfiás elválasztásokhoz, valamint mérőoldat készítéshez nagy tisztaságú vegyszereket használtam fel, amik a következők voltak: sósav (Ultrapure for trace metal analyses, 32-35%, VWR); salétromsav (Ultrapure for trace metal analyses 67-69%, VWR); perklórsav (Ultrapure for trace metal analyses 65-71%, VWR); hidrogén-peroxid (Ultrapure for trace metal analyses, 30-32%, VWR). A sósavat és salétromsavat Savillex DST 1000 savdesztilláló készülékkel kétszer átdestilláltam felhasználás előtt (18. ábra). A desztillálásra azért van szükség, hogy biztosak legyünk abban, hogy a felhasznált savak stronciumtól mentesek.



18. ábra: Savillex savdesztilláló készülék DST 1000 (HCl, HNO<sub>3</sub>).

Kromatográfiás elválasztáshoz használt gyanták a következők voltak: Triskem, 50-100  $\mu$ m szemcseméretű Sr specifikus gyanta és 100-150  $\mu$ m szemcseméretű Sr specifikus gyanta.

## 3.2 Minták gyűjtése

### 3.2.1 Élelmiszereredetű minták gyűjtése

Napjainkban igen fontos a fogyasztók számára a jó minőségű termékek vásárlása, ezek földrajzi eredetére vonatkozó jelölése, mely a megfelelő fizikai és kémiai jellemzők mérésével igazolható. Munkám során két élelmiszereredetű terméket, a feldolgozatlan epret és a feldolgozott bort vizsgáltam meg stroncium izotópos-összetételük szerint. Az eper és hozzájuk tartozó talajmintákat 2022 május végi, június eleji szezonkezddéssel a „szedd magad” programok által országsszerte gyűjtöttem munkatársaim Benkó Zsolt, Faragó Alexandra és Puskás-Preszner Anita segítségével. A mintavételek helyszínei a 19. ábrán láthatóak. A bor mintákat hat borrégió területéről vizsgáltam, úgymint a tokaji, egri, pannonhalmi, villányi, hajós-bajai és kunsági (20. ábra). Ebből három borrégió esetén idősorokat is elemeztem, így a stroncium izotóparány időbeli állandóságáról is képet kaptam.

#### 3.2.1.1 Eper és talajminták gyűjtése

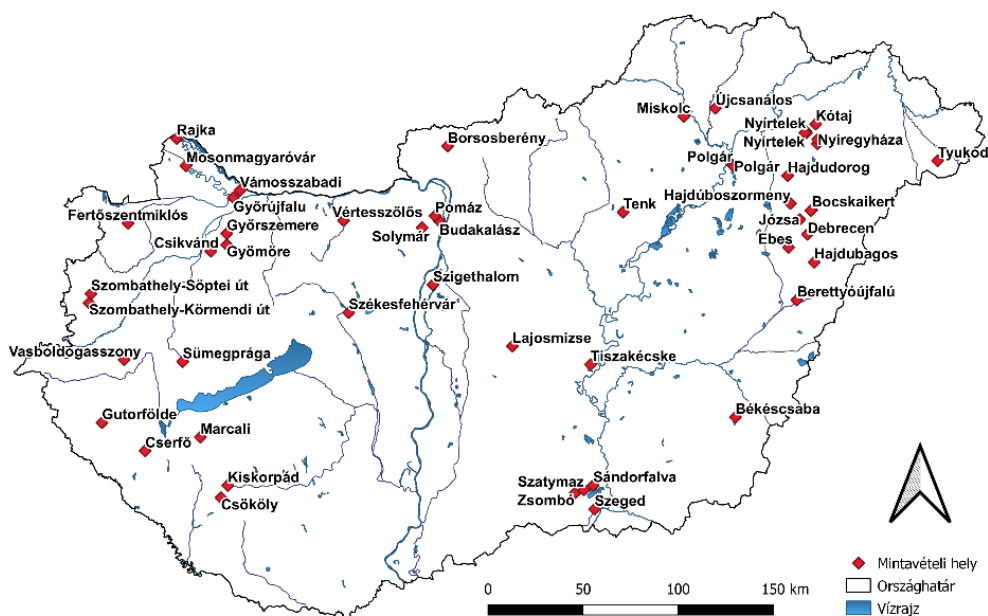
2020-ban kezdtem el eper mintákat gyűjteni debreceni bevásárló központokból és a helyi piacokról. Kilenc magyarnak jelölt eper mintát és tizenegy külföldiként jelölt eper mintát készítettem elő stroncium izotóparány mérésre. Magyar minták esetében a származási helyet, míg a külföldi mintáknál a csomagolási címkén feltüntetett országot jelöltem, mely az 1. táblázatban van összefoglalva.

1. táblázat: Magyar és külföldi eper minták gyűjtése 2020-ban.

Magyar eper	Külföldi eper
Sáránd	Görögország (1-3)
Szamosszeg	Spanyolország (1-4)
Fehérgyarmat	Legyelország
Jászfényszaru	Olaszország
Debrecen	Egyiptom
Vajszló	Szlovénia
Lajosmizse	
Fegyvernek	
Józsa	

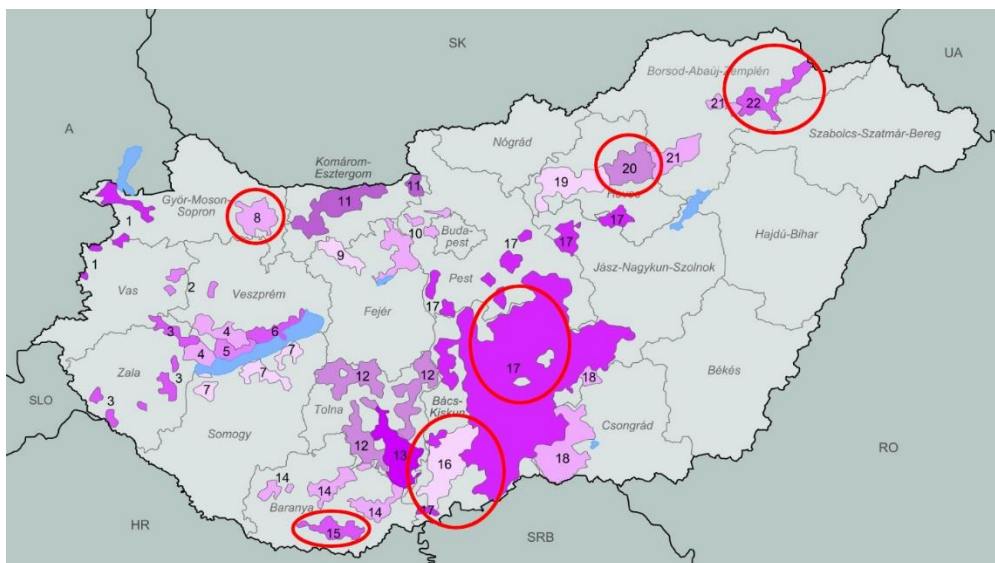
2022 nyarán bővítésre került a mintaszám. A „szedd magad” programok ideje alatt munkatársaimmal mintát vettünk 40 magyarországi helységben. Ebben a kampányban az eper minták mellett talajmintákat is gyűjtöttünk. A talajminták közvetlenül a növény mellől 10 cm mélységből származnak. A mintavételezés helyszíneit a 19. ábra mutatja be. Négy helységnél (Polgár, Budakalász, Nyírtelek és Sándorfalva) nem sikerült talajmintát venni. Az eper mintákat ultratiszta vízzel való mosás után fagyaszttva tároltam.

### 3.2.1.2. Bor- és talajminták gyűjtése



19. ábra: Magyarországi eper és talajminták mintavételi helyei.

A borminták egy részét kollégámmal, László Elemérrel közösen gyűjtöttük, ill. korábbi gyűjteményéből kaptam. Ő a borban lévő víz trícium összetételét vizsgálja. Úgy gondoltam kutatásomnak nagyon jó alanyai lesznek azok a borok, melyek idősorok is egyben és Magyarország három nevezetes borvidékéről származnak: a Pannonhalmi, Villányi és Tokaji borvidékekről. Ezeken kívül egyedi mintázások is megvalósultak, ahonnan bor- és talajmintákat, néhány esetben még növényi, szőlőlevél mintákat is gyűjtöttem. Az egyedi mintázások öt borvidék, a Villányi, a Kunsági, az Egri, a Tokaji és a Hajós-bajai borvidékekről származnak. Így összesen hat borvidéket sikerült megmintázni, melyek a 20. ábrán piros karikával vannak jelölve.



20. ábra: Magyarország borvidékei.

1. Soproni borvidék
2. Nagy-Somlói borvidék
3. Zalai borvidék
4. Balaton-felvidéki borvidék
5. Badacsonyi borvidék
6. Balatonfüred-Csupaki borvidék
7. Balatonboglári borvidék
8. Pannonhalmi borvidék
9. Móri borvidék
10. Etyek-Budai-borvidék
11. Neszmélyi borvidék
12. Tolnai borvidék
13. Szekszárdi borvidék
14. Pécsi borvidék
15. Villányi borvidék
16. Hajós-Bajai borvidék
17. Kunsági borvidék
18. Csongrádi borvidék
19. Mátrai borvidék
20. Egri borvidék
21. Bükki borvidék
22. Tokaji borvidék (127/2009. (IX. 29.) FVM rendelet 1. számú melléklete).

Ezekben belül is a Pannonhalmi borvidékről 16 darab minta, a Villányi borvidékről 25 darab minta és a Tokaji borvidékről 48 darab minta származik (lásd 2-4. táblázatok). A Tokaji borvidékről fehér, nagy cukortartalmú borokat (5, 6 puttonyos aszú, aszú eszencia) vizsgáltam. A borok a Hétszőlő szőlőbirtokról (2006-2021) és a Tolcsvai Bormúzeumból (1934-1950) és a mádi szőlőbirtokokról (2015-2020) származnak. A Villányi borvidékről a Gere Pincészet (Gere Tamás és Zsolt) jóvoltából vörös borokat vizsgáltam (1997-2021). Ezek fajtái: Cabernet Sauvignon, Cuvée, Pinot Noir, Portugieser és Kékfrankos. A Pannonhalmi borvidékről a Pannonhalmi Apátság bortrezeorja jóvoltából vegyesen vörös és fehér borokat is vizsgáltam (2006-2020). Eseti mintázások történtek az egri, mádi, kunsági és hajós-bajai borvidékekről, ahonnan növényi és talajminták is feldolgozásra kerültek. Valamint három mélységi talajfúrásból származó minták is feldolgozásra kerültek. Egy a Hétszőlő szőlőbirtok dűlőjéről általam ásott talajszelvény 120 cm mélységig terjedő szakaszából 10 cm-ként lett megmintázva. A másik két fúrásanyagát a Mádi Borakadémia bocsájtotta rendelkezésemre korábbi,

geológusok által fűrt talajmagok elemzésének a lehetősége kapcsán. Az F13 jelölésű fűrasmag 9,3 m-ig terjed le és 13 almintát tartalmaz, a másik, az F8 jelölésű fűrasmag 19 m mélyéig és 23 almintát tartalmaz. A bormintákat 15 ml-es centrifuga csövekbe töltöttem és előkészítésig hűtőben tároltam. A talajmintákat szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam, majd szitálással eltávolítottam a növényi maradványokat és a 2 mm alatti frakciót simítózáras zacskóban tároltam a minták előkészítéséig.

*2. táblázat: Villányi borvidék bor fajtái.*

<b>Villányi borvidék bor fajtái</b>	<b>Kiszereles</b>	<b>Évjárat</b>
Gere -Cabernet Sauvignon	0,75 l üveges	1997
Gere-Cuvée	0,75 l üveges	1999
Gere-Cuvée	0,75 l üveges	2000
Gere-Pinot Noir	0,75 l üveges	2002
Gere-Aureus, Cabenet Sauvignon	0,75 l üveges	2003
Gere-Aureus, Cabenet Sauvignon	0,75 l üveges	2006
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2007
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2008
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2009
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2010
Gere-Aureus, Cabenet Sauvignon	0,75 l üveges	2011
Gere-Aureus, Cabenet Sauvignon	0,75 l üveges	2012
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2014
Gere-Meridus	0,75 l üveges	2015
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2016
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2017
Gere-Portugiser	0,75 l üveges	2018
Gere Cabernet Sauvignon	0,75 l üveges	2019
Gere Kékfrankos	0,75 l üveges	2020
Gere- Portugiser	0,75 l üveges	2021

*3. táblázat: Pannonhalmi borvidék bor fajtái.*

<b>Pannonhalmi borvidék bor fajtái</b>	<b>Kiszereles</b>	<b>Évjárat</b>
BT Pannonhalmi Hemina Fehér	0,75 l üveges	2014
BT Pannonhalmi Infusio	0,75 l üveges	2006
BT Pannonhalmi Infusio	0,75 l üveges	2007
BT Pannonhalmi Olaszrizling	0,75 l üveges	2011

*3. táblázat: Pannonhalmi borvidék bor fajtái (folytatás).*

<b>Pannonhalmi borvidék bor fajtái</b>	<b>Kiszerezés</b>	<b>Évjárat</b>
BT Pannonhalmi Pinot Noir	0,75 l üveges	2009
BT Pannonhalmi Pinot Noir	0,75 l üveges	2010
BT Pannonhalmi Pinot Noir	0,75 l üveges	2013
BT Pannonhalmi Pinot Noir	0,75 l üveges	2017
BT Pannonhalmi Pinot Noir	0,75 l üveges	2015
BT Pannonhalmi Pinot Noir Válogatás	0,75 l üveges	2016
BT Pannonhalmi Rajnai Rizling	0,75 l üveges	2018
BT Pannonhalmi Rajnai Rizling	0,75 l üveges	2019
BT Pannonhalmi Rajnai Rizling	0,75 l üveges	2020
BT Pannonhalmi Sauvignon Blanc Válogatás	0,75 l üveges	2012

*4. táblázat: Tokaji borvidék bor fajtái.*

<b>Tokaji borvidék bor fajtái</b>	<b>Kiszerezés</b>	<b>Évjárat</b>
Furmint	0,75 l üveges	1946
Aszú párlat	0,75 l üveges	1942
5 puttonyos aszú párlat	0,75 l üveges	1942
Aszú párlat	0,75 l üveges	1940
6 puttonyos aszú párlat	0,75 l üveges	1940
5 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1934
6 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1936
Száraz szamorodni	0,75 l üveges	1950
Száraz szamorodni	0,75 l üveges	1947
Furmint	0,75 l üveges	1947
4 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1947
3 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1947
Aszú eszencia	0,75 l üveges	1937
4 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1947
5 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1949
5 puttonyos aszú	0,75 l üveges	1937
3 puttonyos aszú párlat	0,75 l üveges	1950
Aszú eszencia	0,75 l üveges	1937
Király Furmint	0,75 l üveges	2019
Király Furmint	0,75 l üveges	2017
Király Furmint	0,75 l üveges	2017

4. táblázat: Tokaji borvidék bor fajtái (folytatás)

<b>Tokaji borvidék bor fajtái</b>	<b>Kiszerezés</b>	<b>Évjárat</b>
Betsek Furmint	0,75 l üveges	2018
Király Furmint	0,75 l üveges	2018
Betsek Furmint	0,75 l üveges	2019
Betsek Furmint	0,75 l üveges	2017
Bomboly Furmint	0,75 l üveges	2017
Bomboly Furmint	0,75 l üveges	2018
Bomboly Furmint	0,75 l üveges	2019
Birtok Furmint	0,75 l üveges	2017
Birtok Furmint	0,75 l üveges	2019
Szamorodni	0,75 l üveges	2016
Szamorodni	0,75 l üveges	2017
Nyulászó Furmint	0,75 l üveges	2016
Nyulászó Furmint	0,75 l üveges	2018
SZENT Tamás Furmint	0,75 l üveges	2016
SZENT Tamás Furmint	0,75 l üveges	2018
Öreg Király Furmint	0,75 l üveges	2018
Öreg Király Furmint	0,75 l üveges	2019
Öreg Király Furmint	0,75 l üveges	2019
Tokaj Dry cuvee	0,75 l üveges	2015
Tokaj Dry cuvee	0,75 l üveges	2016
Tokaj Dry cuvee	0,75 l üveges	2017
Úrágya 63	0,75 l üveges	2020
6P aszú	0,75 l üveges	2013
6P aszú	0,75 l üveges	2015
5P aszú	0,75 l üveges	2017
Betsek Furmint	0,75 l üveges	2015

Az egyedi mintázások esetében összesen 28 darab bor, növény és talajmintát gyűjtöttem az Egri, Tokaji, Villányi és a Hajós-Bajai borvidék területeiről. A minták összesítése az 5. táblázatban találhatóak meg.

5. táblázat: *Egyedi mintázások mintáinak összesítése.*

<b>Borvidék</b>	<b>Minta neve/típusa</b>
Villányi	Hegyoldal teteje, talaj
Villányi	Hegyoldal közepe, talaj
Villányi	Hegyoldal alja, talaj
Villányi	Ősi Gábor Portugieser 2020 vörös száraz
Villányi	Ősi Gábor Kékfrankos szőlőlé, Villány 2021
Villányi	Villányi kékfrankos 2019, Gere száraz vörös
Villányi	Ősi Gábor Cabernet Savignon 2017 száraz vörös
Villányi	Gere pinceszet szőlőlé
Egri	Eger, Szépasszony völgye 1, talaj
Egri	Eger, Szépasszony völgye 2, talaj
Egri	Eger, Szépasszony völgye 3, talaj
Egri	Olaszrizling must, Ostoros 2021
Egri	Olaszrizling, Ostros félszáraz 2020
Egri	Olaszrizling, Ostros 2020 száraz félédes
Tokaji	Mádi hegy, szőlő közul, talaj
Tokaji	Mádi hegy, szőlő út mellől, talaj
Tokaji	Mádi hegy, kőzet
Tokaji	Tokaji száraz furmint
Tokaji	Tokaji száraz szamorodni
Tokaji	Félédes furmint 2019 Mád Kovács M. Tamás
Tokaji	Édes furmint 2019 Mád Kovács M. Tamás
Hajós-Bajai	Kiskőrös 1, talaj
Hajós-Bajai	Kiskőrös 2, talaj
Hajós-Bajai	Hajós 2021 Kovács Borház Nero Rose
Hajós-Bajai	Hajós 2021 Kovács Borház Cserszegi fűszeres
Hajós-Bajai	Kiskőrös 2018 Szentpéteri Borház Cabernet Savignon
Hajós-Bajai	Kiskőrös 2020 Szentpéteri Borház Cserszegi fűszeres
Hajós-Bajai	Kiskőrös 2021 Irsai Olivér Szentpéteri Borház

### ***3.2.2. Régészeti minták gyűjtése***

Az általam vizsgált régészeti minták két csoportra bonthatóak annak megfelelően, hogy stroncium vagy ólomizotóparány meghatározást végeztem rajtuk.

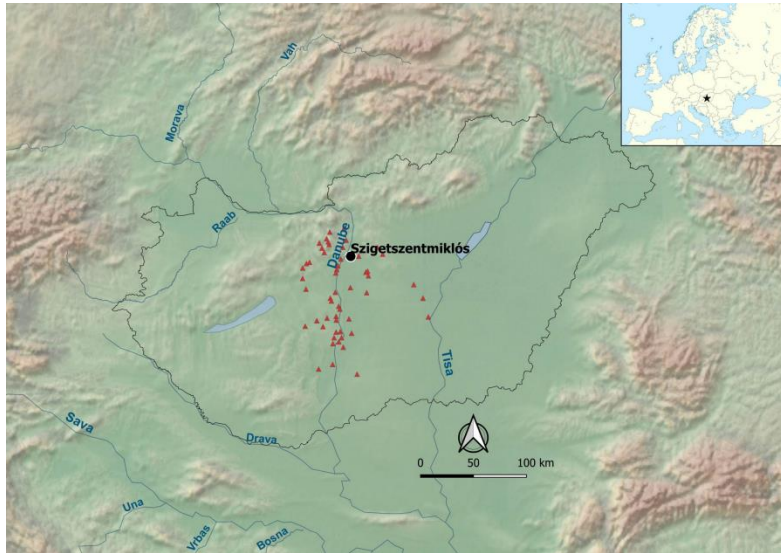
#### ***3.2.2.1. Stroncium izotóparány meghatározás régészeti leleteken***

Stroncium izotóparány meghatározást végeztem régészeti csont, fog és hozzájuk tartozó háttérmintákon (talaj, növény, víz, kagyló). Elsőnek Kerényt, a kagán lovasát mutatnám be (21. ábra), akinek a sírja Derecske, Bikás-dűlő (61790-es azonosítójú) lelőhelyen 2017. májusában az M35-ös autópálya ezen szakaszának kivitelezése előtt a Déri Múzeum munkatársai által került feltárássra. Ez a temetkezés a 1341.obj. számot kapta, de a nagyközönség számára „Kerény” sírjaként ismert. A Kárpát-medencében eddig feltárt sok ezer avar temetkezés közül a koporsóban talált teljes egészében megőrződött vas lamellákból készült testpáncél és maga a – magas talajvízszint miatt kivételes állapotban konzerválódott rengeteg szervesanyag- és egyéb maradványt tartalmazó – bolygatatlan leletegyüttes miatt tűnik ki. Az avar lovas teljes rekonstrukciója a 21. ábrán látható a lovával és teljes felszerelésével együtt. Az avar lovas eredetének vizsgálata során összesen 8 mintát elemeztem, két fogmintát (Molaris 1 és Molaris 3) és a temetkezés területéről származó háttérmintákat (talajok, fű, vizek és kagyló) stroncium izotóparány méréssel. A mintákat Dani Jánostól a Déri Múzeum munkatársától kaptam elemzésre.



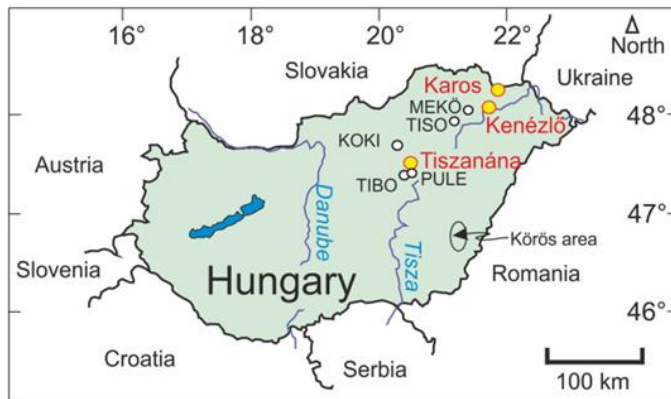
*21. ábra: Kerény, a kagán lovasa teljes rekonstrukciója (kiállítva a debreceni Déri Múzeumban).*

A következő általam elemzett leletek a Duna mentén néhány kilométerre délre Budapestről, Szigetszentmiklós-Ürgehegyről egy szupermarket építése előtti ásatás során kerültek elő (22. ábra). A temetkezési hely egy urnás bronzkori (időszámításunk előtt 2150-1500) temetkezési hely, ahonnan a 525 sírból egy asszony és iker magzatjainak maradványa is előkerült. Ezek a temetkezések az úgynevezett Vátya-kultúra idejéből származnak, amely egy középső bronzkori régészeti kultúra volt a Duna két partján a Szentendrei- és a Mohácsi-sziget között. A kultúra elnevezése az Újhartyán melletti Vátyapusztáról ered, amely időszámításunk előtt körülbelül 2200-tól egészen 1450-ig virágzott. Összesen huszonkilenc leletet elemeztem, melyből 26 hamvasztásos maradvány, 3 pedig hagyományos temetkezés maradványai közül került ki. A mintákat Kiss Viktóriától a HUN-REN Bölcsészettudományi Kutatóintézet, Régészeti Intézet munkatársától kaptam elemzésre.



22. ábra: Középső bronzkori Vatya települések a Duna mentén Közép-Magyarországon.

Az általam stroncium izotóparány elemzés alá vetett utolsó minták egy időszámításunk előtti tizedik századi temetőkből kerültek elő Karos, Kenézlő és Tiszanána térségekből, melyek végig a Tisza északi partján helyezkednek el. Elhelyezkedésüket a 23. ábra jelöli. Összesen 78 darab fog és csont mintát elemeztem, melyeket Ariana Gugorától a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézetének munkatársától kaptam elemzésre.



23. ábra: Időszámításunk előtti tizedik századi temetők elhelyezkedése: Karos, Kenézlő és Tiszanána.

### ***3.2.2.2. Ólom izotóparány meghatározás régészeti leleteken***

Az elemzett minták Besztercebánya/Banská Bystrica (magyar neve/szlovák neve) típusú kályhacsempék egy egyedülálló késő középkori (Kr. u. 15-16. század) gyűjteményt alkotnak, amely több mint 200 mázas és máztalan darabot tartalmaz. A különleges gyűjteményhez kapcsolódó töredékek a Kárpát-medence északi részén és környékén, a mai Magyarország, Szlovákia és Csehország területén számos lelőhelyen kerültek feltárássra. Az elmúlt évtizedekben számos régészeti és művészettörténeti tanulmány vizsgálta hasonló motívumokkal jellemezhető kályhacsempék közötti kapcsolatokat, valamint a lehetséges gyártóműhelyek számát és helyét (Anderko et al., 2023; Bodnár et al., 1988; Gruia et al., 2007; Hoššo et al., 2005; Jančiová et al., 2020; Kviatok et al., 2013; László et al., 2012; Mácelová et al., 2005; Mácelová et al., 2006; Mácelová et al., 2009; Mezei et al., 2013; Mezei et al., 2016; Mordovin et al., 2015; Parádi et al., 1984; Rakonczay et al., 2018; Rakonczay et al., 2020). Ezeket a vizsgálatokat a közelmúltban szisztematikus régészeti kutatások egészítették ki, amelyek a különböző régészeti lelőhelyeken talált kályhacsempék nyersanyagainak és gyártási technológiájának, valamint mázának meghatározására irányultak, többféle analitikai módszer alkalmazásával (Györkös et al., 2018; Györkös et al., 2019; Györkös et al., 2020; Györkös et al., 2022). A felhasznált anyagok és gyártási technológiai hasonlóságok és különbségek alapján a hét lelőhelyről származó kályhacsempéket három csoportba sorolhatjuk: (1) Besztercebánya/Banská Bystrica (Szlovákia) kályhacsempéi; (2) Eger, Salgó, Szécsény (Észak-Magyarország) és Fülek/Fil'akovo (Szlovákia) kályhacsempéi; és (3) Csábrág/Čabrad' várának és Ipolyság/Šahy kolostorának (Szlovákia) kályhacsempéi. A kályhacsempéket legalább három különböző műhelyben gyártották a régióban, ahonnan kikerültek a kereskedelembe (Györkös et al., 2018; Györkös et al., 2019; Györkös et al., 2020; Györkös et al., 2022).

A mázak többsége egyrétegű, átlátszó, nagy (> 40 m/m% PbO) és nagyon nagy (> 60 m/m% PbO) ólomtartalmú máz, a zöld és ritkábban a sárga szín különböző árnyalatait felvonultatva. A Csábrág/Čabrad' és Ipolyság/Šahy lelőhelyről származó polikróm csempék, valamint három észak-magyarországi csempe ónozott, nagy és nagyon nagy ólomtartalommal rendelkeznek és különböző színű, fehér, kék, zöld, sárga és barna mázakkal vonták be őket. Technológiai különbséget a Besztercebánya/Banská Bystrica-i zöld mázas kályhacsempe mázában található szögletes-romboédes ólom-antimonát kristályszerkezet miatt figyeltek meg (Györkös et al., 2020). A Besztercebánya/Banská Bystrica-i kályhacsempék elkészítésénél szándékosan használhattak ólom-antimonátot színezőanyagként, ami sárgás árnyalatot eredményezett, vagy más antimon tartalmú nyersanyaghoz is hozzáférhettek.

Összesen 24 kályhacsempét elemeztem, az alábbi lelőhelyekről: Besztercebánya/Banská Bystrica, Csábrág/Čabrad', Ipolyság/Šahy és Füleky/Fil'akovo Szlovákiából, valamint Salgó, Eger és Szécsény Magyarországról (24. ábra). Az elemzett minták az Iparművészeti Múzeum (Budapest, Magyarország), a Magyar Nemzeti Múzeum (Budapest, Magyarország), a Dobó István Vármúzeum (Eger, Magyarország), a Kubinyi Ferenc Vármúzeum (Szécsény, Magyarország), a Szlovák Nemzeti Múzeum (Pozsony, Szlovákia), a Szlovák Tudományos Akadémia Régészeti Intézete (Nyitra, Szlovákia) és a Ludovít Simonyi Honty Múzeum és Galéria (Šahy, Szlovákia) tulajdonában vannak.



24. ábra: Kályhacsempék lelőhelyei.

A csempék kerámiatestét és mázát korábban Györkös et al., 2018; Györkös et al., 2019; Györkös et al., 2020 és Györkös et al., 2022 részletesen jellemezte. A polikróm csempék minden színe elemezve lett, így összesen 32 mázmintát vizsgáltam meg. A színekre néhány példa látható a 25. ábrán.



25. ábra: 'Besztercebánya/Banská Bystrica' típusú kályhacsempék: a) Besztercebánya/Banská Bystrica (zöld színű); b) Csábrág/Čabrad' (zöld és sárga színű); c) Eger (zöld és sárga színű); d) Csábrág/Čabrad' (sárga, kék, és fehér); e) Fülek/Fil'akovo (zöld, barna és barnás fehér színű).

Összesen 15 kályhacsempét (rajtuk 22 mázmintát) vizsgáltam mindhárom előkészítési módszerrel. A vizsgált csempék mázainak ólom-oxid tartalma 45 és 71 tömegszázalék között változott pásztázó elektronmikroszkópos, energiadiszipatív röntgenspektrometriás (SEM-EDX) mérések alapján (Györkös et al., 2020; Györkös et al., 2022) (6. táblázat).

6. táblázat: Részletes információk az elemzett máz mintákról.

Minta neve és a máz színe	Lelőhelyek	PbO (m/m%)*
BB_314_zöld	Besztercebánya/Banská Bystrica (Slovakia)	65,8
BB_6549_zöld	Besztercebánya/Banská Bystrica (Slovakia)	64,0
BB_Ádám és Éva_zöld	Besztercebánya/Banská Bystrica (Slovakia)	62,9
BB_St. Péter_zöld	Besztercebánya/Banská Bystrica (Slovakia)	61,3
E1_zöld	Eger (Hungary)	62,4
E1_sárga	Eger (Hungary)	66,2
E2_zöld	Eger (Hungary)	64,1
E2_sárga	Eger (Hungary)	69,9
E7_zöld	Eger (Hungary)	52,8
E10_zöld	Eger (Hungary)	67,2
F12_zöld	Fülek/Fil'akovo (Slovakia)	63,4

6. táblázat: Részletes információk az elemzett máz mintákról (folytatás).

Minta neve és a máz színe	Lelőhelyek	PbO (m/m%)*
I_68_ zöld	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	63,4
I_69_ zöld	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	59,3
I_70_ zöld	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	60,3
I_70_sárga	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	65,1
I_70_fehér	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	45,5
I_70_kék	Ipolyság/Šahy (Slovakia)	52,3
F12_sárga	Fülek/Fiľakovo (Slovakia)	68,5
F14_1_ zöld	Fülek/Fiľakovo (Slovakia)	58,3
SZ_Cloak_ zöld	Szécsény (Hungary)	67,1
SZ_Figure of a Saint_ zöld	Szécsény (Hungary)	63,7
S_2012.1.83.5_ zöld	Salgó (Hungary)	63,1
S_2012.1.85.2_ zöld	Salgó (Hungary)	52,8
S_2012.1.88.2_ zöld	Salgó (Hungary)	–
S_2012.1.83.13_ zöld	Salgó (Hungary)	70,4
CS_2016.117.3_sárga	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	71,2
CS_2016.117.3_ zöld	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	56,2
CS_2016.117.3_ fehér	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	46,7
CS_2016.163.12_fehér	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	45,1
CS_2016.163.12_ zöld	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	58,6
CS_2016.204.1_sárga	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	67,5
CS_3_ zöld	Csábrág/Čabrad' (Slovakia)	69,0

\* átlagos PbO koncentráció a SEM-EDX mérések által (Györkös et al., 2020, 2022)

### 3.3 Minták előkészítése

#### 3.3.1 Élelmiszer eredetű minták előkészítése

A minták előkészítő műveleteit HUN-REN, Atommagkutató Intézet (ATOMKI), Izotópklimatológiai és Környezetkutató Központjában (IKER) végeztem. Az fizikai előkészítő műveletek, szárítás, porítás, szitálás és passzírozás hagyományos kémiai laboratóriumban végeztem. Az kémiai előkészítő műveleteket (minták roncsolása) 1000-es tisztasági osztályú tisztatéri laboratóriumban végeztem.

##### 3.3.1.1 Eper minták előkészítése

A 2020-ban a debreceni piacról és bevásárlóközpontokból gyűjtött eper mintákat elsődlegesen szűrőn passzíroztam át és az így kapott lét és pürét egyaránt feldolgoztam. Atmoszférikusan 67 % salétromsav és 30-32 % hidrogén-peroxid elegyében tártam fel őket 120 °C-os főzőlapon PFA edényben fülke alatt. Össze akartam hasonlítani, hogy a püré és a lé egyforma stroncium izotópösszetételt mutat-e. Ha igen, akkor a jövőben érdekesebb a kisebb szervesanyag-tartalmú lével dolgozni.

A 2022-es évben a „szedd magad” mintázás során az ország területéről gyűjtött eper mintákat ultratiszta vízzel történő mosás után fagyasztva tároltam. Feldolgozásukat a fentebb említett módszerrel végeztem, passzírozás után az eperlével dolgoztam tovább. Az eperlé mintákat tisztatérben roncsoltam 120°C-os hőmérsékletre állított főzőlapon. A roncsolás nyílt edényben, atmoszférikus nyomáson történt. A minta térfogata 1 ml volt és 4 ml 67-69 % salétromsav és 0,5 ml 30-32 % hidrogén-peroxid elegyében roncsoltam. Ha szükséges volt a roncsolást kétszer, háromszor megismételtem. Az elroncsolt minta oldatokat 4 ml 8 M HNO<sub>3</sub> oldatban vettem fel, majd 1 ml-t tízszeresére hígítva stroncium koncentráció meghatározást végeztem Agilent 4210 MP-AES mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométerrel. Erre azért volt szükség, hogy tudjam hány ml oldatot vigyek fel az extrakciós kromatográfiás oszlopra, így mindig azonos mennyiségű (1 µg) stroncium kerül elválasztásra.

##### 3.3.1.2 Bor minták előkészítése

A bor mintákból 5 ml-t vettem ki. Tisztatérben atmoszférikusan roncsoltam 120 °C-os főzőlapon tömény salétromsavval. Az elroncsolt mintaoldatokból stroncium koncentráció meghatározást végeztem Agilent 4210 MP-AES mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométerrel, hogy a

bor minták esetében is tudjam hány ml oldatot vigyek fel az extrakciós kromatográfiás oszlopra, így mindig azonos mennyiségű (1 µg) stroncium került elválasztásra. A készülék robosztus, mikrohullámú plazmaforrásnak köszönhetően összetett mátrixokkal, nagy oldott anyagmennyiség esetén is hatékonyan működött.

### ***3.3.2 Egyéb nem élelmiszer eredetű minták előkészítése***

Nem élelmiszer eredetű minták közé tartoznak dolgozatomban a geológiai és régészeti leletek, valamint az eperföldek területéről gyűjtött talajminták. A geológiai mintákból stroncium izotóparány meghatározást végeztem. A régészeti leleteket két külön csoportra bonthatjuk, a mért izotópra nézve. Stroncium izotóparány meghatározás mérés technikáját alkalmaztam csont és fog mintákon, melyek eredménye könyvfejezetben és társszerzős cikkekben jelent meg (Gugora et al., 2022; Cavazzuti et al., 2021; Horváth et al., 2021). Ólom izotóparány meghatározást végeztem három különböző minta előkészítési módszert összehasonlítva nagy ólomtartalmú kerámia mázak ólom-oxid tartalmú színanyagán, mely eredménye saját közleményben jelent meg (Horváth et al., 2023).

Geológiai mintaként a dolomit került feldolgozásra karbonát szedimentológia témakörben (Haas et al., 2022). A mintákat 0,6 mm-es fejtámrőjű fűrészállal fűrtam meg. A porított dolomit mintákat ezután 1 M ecetsavban oldottam fel Rieder et al., (2019) módszerének megfelelően. A feloldott mintákat kétszer 1 ml 67 %-os salétromsavban roncsoltam és a bepárolt maradékot 8 M-os salétromsavban vettem fel, előkészítve az extrakciós kromatográfiás elválasztásra.

Régészeti leletekként, csont és fog mintákon alkalmaztam a stroncium izotóparány módszert (Gasparik et al., 2023; Gugora et al., 2022; Cavazzuti et al., 2021; Horváth et al., 2021). A csont és fog mintákat először fizikailag tisztítottam meg egy Dremel 4000 multifunkciós szerszám gép segítségével a külső szennyeződésektől, valamint fogak esetében a belső dentin rétegtől. A belső dentin rétegtől, azért kell megszabadulni, mivel ez eltolhatja a stroncium izotóparányt, ugyanis a dentinbe nem ugyanabban az ütemben épül be a stroncium, mint a külső kemény apatit tartalmú zománcba és az eltemetődés után nem őrzi meg a stroncium tartalmát. Csontok esetében az eltemetődés utáni másodlagos karbonát mentesítésre enyhe, 1 M-os ecetsavas kezelést alkalmaztam. Ezután ultratiszta vízzel semlegesre mostam a mintát és egy éjszakán át szárítószekrényben száradt tömegállandóságig. Ezután a csont mintákat achát mozsárban porítottam, majd 20-50 mg közötti mennyiséget mértem be PFA edénybe. Fogak esetében 5-20 mg mintát mértem be. A bemért mintákat tisztatérben tártam fel, a fog mintákat tömény salétromsavval, a csont

mintákat pedig tömény salétromsav és perklórsav keverékével. A feltárt oldatokat bepároltam és 8 M HNO<sub>3</sub> oldatban vettem fel.

Régészeti leletek, nagy ólom tartalmú mázas kerámia kályhacsempéken ólom izotóparányt mérést végeztem (Horváth et al. 2023). A kályhacsempék mázának előállításához használt ólom eredetét kívántam meghatározni és ehhez kapcsolódóan kidolgozni egy gyors és költséghatékony módszert az ólom izotóparányok mérésére a nagy ólomtartalmú mázakban. Ezért három különböző előkészítési módszert hasonlítottam össze. Az 1. módszer a máz lepattintott darabjainak feloldásából, az oldat hígításából és az ólom kromatográfiás elválasztás nélküli tömegspektrometriai méréséből állt. A 2. módszerben az ólmot a máz felületéről savval impregnált tamponnal mintáztam meg, majd ezt követően az oldatot hígítottam és mértem közvetlenül. A 3. módszernél az 1. módszerből származó minta oldatokat használtam, hogy az ólom tartalmukat extrakciós kromatográfiával elválasszam és a tisztított ólom oldatokat mérjem tömegspektrométerrel.

A minták előkészítése - kivéve az 1. módszernél használt máz darab lepattintását - 1000-es tisztaságú osztályú laborban történt. A minták feltárásához és tisztításához ultratiszta vizet (UTV) (Merck, 18 MΩ.cm) és kétszer desztillált 14 M salétromsavat használtam. Három különböző eljárást alkalmaztam a mázminták előkészítésére, melyeket már korábban röviden említettem. A mázak nagy (~45 m/m%) ólom-oxid tartalma miatt néhány mg minta feloldása is elegendő volt a vizsgálathoz. Az 1. módszernél a lepattintott máz darabot salétromsav (3%) és hidrogén-flourid (20%) elegyében oldottam fel, majd 3%-os salétromsavban 50 ppb-re hígítottam az oldatokat ólom tartalmukat tekintve. A 2. módszernél a mintát közvetlenül a máz felületéről vettem néhány óvatos mozdulattal áttörölve azt, 8 M HNO<sub>3</sub> oldatba áztatott poliészter anyagú mintázó tamponnal (Clean Tips Polyester Alpha Mini Swab), A 2. előkészítési módszer némileg eltér a Thibodeau et al. 2012 által bevezetett és Santarelli et al. 2019 és Klesner et al. 2021 által alkalmazott módszerektől. Ezekben 2%-os HNO<sub>3</sub> oldatot használtak a felülettisztításhoz, a mintavételi tamponozáshoz és annak tisztítási lépéseihez, míg a munkám során lényegesen nagyobb koncentrációjú salétromsavat használtam a mázfelület ólom-oxid tartalmának oldására. A tamponokat ezután kétszer desztillált salétromsavból készült 3%-os salétromsavban 5 percig áztattam, hogy a bennük lévő ólmot kinyerjem. A méréseket (megfelelő hígítást követően) közvetlenül az oldatokon, ioncserélő kromatográfia nélkül végeztem. Az elemzés teljes folyamatát vakminták mérésével követtem végig, ellenőrizve az ólom háttérrel. A vakmintákban 3-5 ppt ólom koncentráció mértem. A mért mintaoldatok koncentrációja 50 ppb-re volt beállítva. Annak bizonyítására, hogy az ioncserés kromatográfia ebben az esetben elhagyható, az 1. módszerből származó ólom frakciót tartalmazó oldatokat a 3. módszer szerinti extrakciós kromatográfiával is előkészítettem. Az extrakciós kromatográfiás

elválasztást Smet et al. 2010 szerint alkalmaztam és a következő fejezetben (lásd. 3.4) részletezem. A kísérlet eredményét az eredmények fejezetben tárgyalom.

A talajmintákat közvetlenül az eperföldeken mintázott növények mellől, 10 cm-es mélységből vettem. A talajmintákat szárítószekrényben 80 °C-on 24 h keresztül szárítottam. A szárított talajmintákat 2 mm szemcseátmérőjű szitán szitáltam át és a 2 mm alatti frakciót használtam fel a vizsgálatokhoz. Mivel a növény a könnyen oldható (biológiailag felvehető) stroncium frakciót veszi fel a talajoldatból, így ezt a stroncium frakciót céloztam meg kinyerni a talajmintákból. Kísérleteimben a könnyen oldható frakciót 0,05 M HNO<sub>3</sub> oldatban történő kioldással határoztam meg. Arra nézve, hogy mennyi ideig tartson ez a kioldásos folyamat egy kísérletet állítottam be, amelyet az eredmények fejezetben részletezek. A kísérletből azt kaptam, hogy legalább 24 órás áztatási folyamat szükséges, hogy a talajminták könnyen kioldható (biológiailag felvehető) stroncium-tartalma egyensúlyi koncentrációba kerüljön.

### 3.4 Az előkészített minták tisztítása

Az előkészített minták Sr és Pb tartalmának elválasztását a zavaró mátrixalkotóktól és izobár elemektől extrakciós kromatográfián alapuló gyantán végeztem el. A Sr elválasztáshoz a 100–150 µm szemcseméretű gyantát használtam, míg a Pb elválasztásához a 50–100 µm szemcseméretű típust választottam Smet et al. 2010 közleménye alapján.

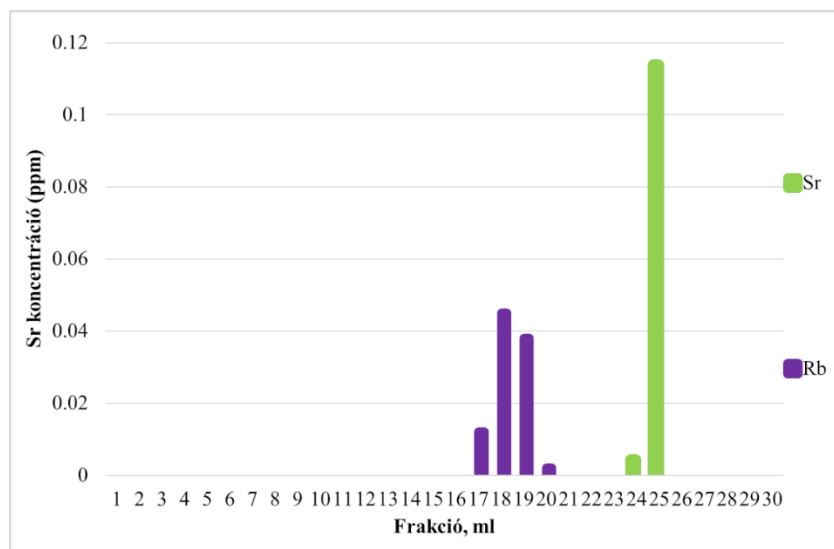


26. ábra: A minták extrakciós kromatográfiás elválasztása.

A gyanták mosása, aktiválása, mátrix és a stroncium ill. ólom tartalmú mintaoldatok eluálása az 7. táblázatban leírt protokollok szerint valósult meg és a 26. ábrán látható. A gyantákat használat előtt azért érdemes mosni, hogy stronciumtól teljesen mentesek legyenek az esetleges keresztszennyezések elkerülése végett. Aktiválásukat, jelen esetben 8 M HNO<sub>3</sub> oldattal végezzük, hogy a gyanta a stroncium komplexet befogadni alkalmas térszerkezetet vegyen fel. Miután a stroncium megkötődött minden egyéb eleme, köztük a rubídium eluálódik a gyantáról 8 M HNO<sub>3</sub> oldattal. Ezután következik a stroncium gyantáról való eluálása, ami az első 3 x 4 ml frakció szedését jelenti, azaz az összes stroncium tartalom az első 12 ml frakcióban lesz jelen. Ólom elválasztásánál összesen 24 ml oldatot tartalmazza az eluált ólomot.

7. táblázat: Sr és Pb extrakciós kromatográfiás elválasztásának lépései.

Sr elválasztás gyanta szemcseméret 100–150 µm	Megjegyzés	Pb elválasztás gyanta szemcseméret 50–100 µm	Megjegyzés
Oszlop mosás	5*4 ml UTV	Oszlop mosás	8*4 ml 6 M HCl
Oszlop mosás	2*4ml 8 M HNO <sub>3</sub>	Oszlop mosás	4*4ml UTV
Oszlop mosás	5*4ml UTV		
Kondicionálás	2*4ml 8 M HNO <sub>3</sub>	Kondicionálás	2*4ml 8 M HNO <sub>3</sub>
Minta felvitele	1*4 ml minta	Minta felvitele	1*4 ml minta
Mátrix eluálás	2*4ml 8 M HNO <sub>3</sub>	Mátrix eluálás	4*4 ml 8 M HNO <sub>3</sub>
<b>Sr frakció szedése</b>	5*4ml UTV	Konverzió	2*4ml 3 M HCl
		<b>Pb frakció szedése</b>	6*4ml 6 M HCl



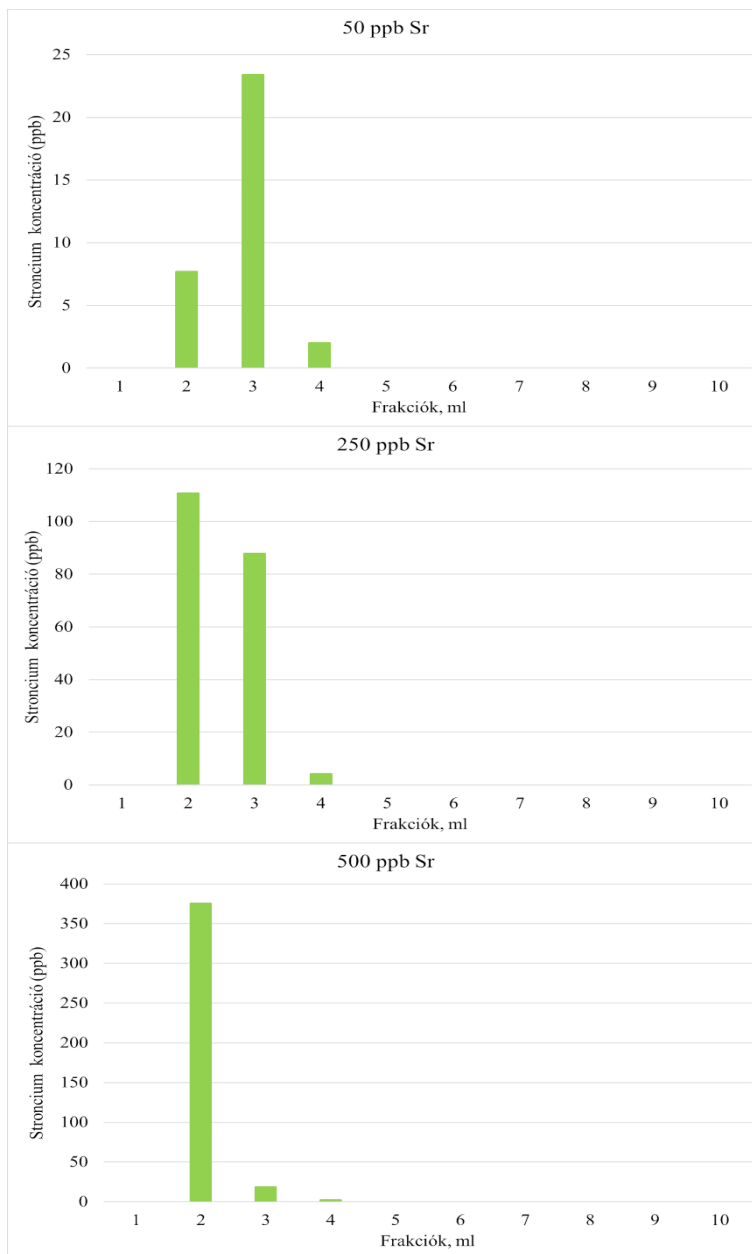
27. ábra: Izobár zavarást okozó Rb elválasztása a Sr-tól extrakciós kromatográfia segítségével a 100-150 µm szemcseméretű gyantán.

Hogy megbizonyosodjam róla, hogy az alkalmazott protokoll megfelelően elválasztja a Sr-ot a Rb-től egy stronciumot és rubídiumot tartalmazó (100-100 µg/l) minta oldatot készítettem ICP-MS standard oldatokból és ebből injektáltam 4 ml-t az oszlopra. A minta felvitelétől számítva ml-enként frakciókat szedtem az oszlopról, ötszörösére hígítottam és MP-AES-szel megmértem a Sr és Rb koncentrációt minden egyes frakcióból. Jól látható, hogy a Rb és a Sr csúcs teljesen elválik egymástól, a Rb a Sr előtt eluálódik az oszlopról (27. ábra). Ennek oka, hogy a Sr két nagyságrenddel nagyobb kötődési affinitást mutat a gyantán, mint a Rb (17. ábra).

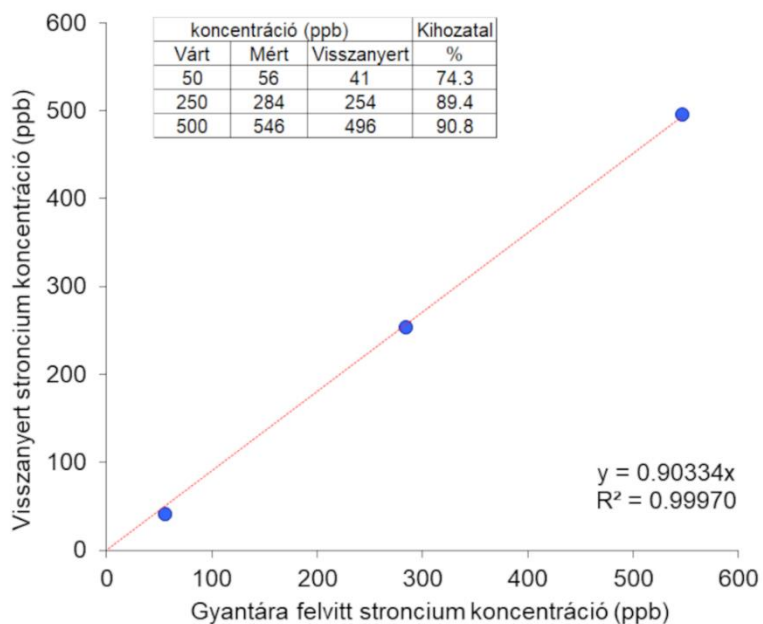
Megvizsgáltam a gyantán történő elválasztás hatékonyságát növekvő stroncium koncentráció függvényében (28. ábra). Ennek érdekében ismert, 50, 250 és 500 ppb stroncium koncentrációjú oldatokat készítettem, melyből 4 ml-t vittem fel a gyantára, majd milliliterenként frakciókat szedtem. Minden frakció koncentrációját MP-AES készülékkel mértem (28. ábra), illetve az eredeti oldat koncentrációját is megmértem (29. ábra). Ezekből számoltam ki a kihozatalt ( $\eta$ ), amit az alábbi képlet ír le:

$$\eta = \frac{C_{\text{feltárás után}}}{C_{\text{eredeti}}} \cdot 100$$

A kihozatal a koncentráció növekedésével nő a megadott tartományban. Vagyis minél nagyobb mennyiségű Sr-ot tartalmazott az oldat, annál jobbnak bizonyult a kihozatal. Az 500 ppb-es 4 ml oldat 2µg Sr tartalommal 90% feletti kihozatalt produkált. Az 50 ppb-es oldat esetén az elválasztása a kihozatala 75% alá esett. Valamint az eluálás során az 50 ppb Sr tartalmú oldatokat tartalmazó frakciókban megfigyelhető egy szétkenődés, míg a 500 ppb Sr tartalom esetén az ioncserélő gyantával töltött oszlopra injektált mintamennyiség nagy százaléka eluálódott, vagyis kevés mennyiségi veszteség jelentkezett az extrakció során. Kis koncentráció esetén az elválasztás hatásfoka csökkent.



28. ábra: Különböző koncentrációjú (50 ppb, 250 ppb, 500 ppb) stroncium oldatok eluciós oszlopdiagrammjai.



29. ábra: Extrakciós kromatográfia kihozatalának ellenőrzése különböző koncentrációjú (50 ppb, 250 ppb, 500 ppb) stroncium oldatokkal.

### 3.5 Multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (MC-ICP-MS) mérés

Az izotóparány meghatározásokhoz használt Neptune Plus MC-ICP-MS (Thermo Scientific, 30. ábra) készülék egy Nier-Johnson geometriájú kettős fókuszálású tömegspektrométer. Szerkezeti felépítése a 31. ábrán látható. A feltárt és extrakciós kromatográfiával mátrix-elemektől és zavaró izobár elemektől mentesített mintaoldatot az ionforrásba kell juttatni. A minta beviteli egység a porlasztóból és a ködkamrából áll. A készülék kétféle mintabeviteli üzemmódban használható, melyeket nedves és száraz plazma üzemmódnak neveznek. A mátrixhatást és izobár zavarást okozó elemek eltávolítása nem szünteti meg az összes zavaró tényezőt, mert a plazmában az argonból, és a mintaoldatban jelenlévő vízből és salétomsavból, többatomos ionok keletkezhetnek. Spektrális interferenciát a többatomos ionok ( $\text{ArO}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{OH}_3^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NOH}^+$ , stb.) okoznak, melyek a plazmagázból és a minta-előkészítés során használt oldószerből keletkeznek a plazmában és zavarást okozhatnak az azonos tömeg/töltéssel rendelkező ionok mérése során.

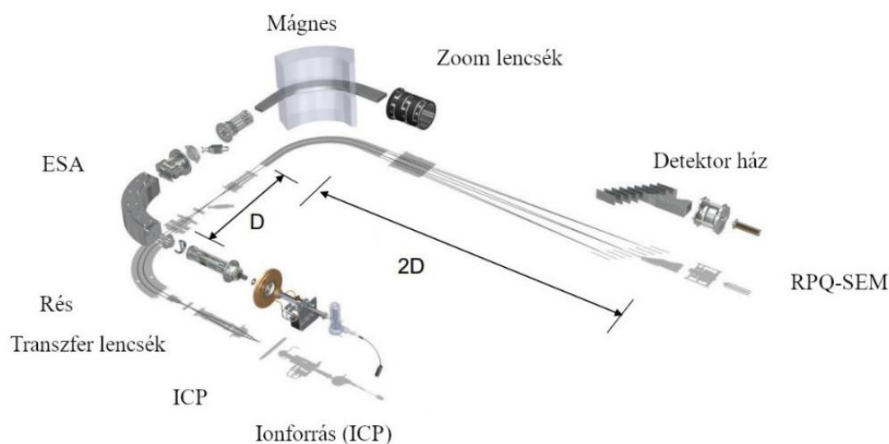


30. ábra: A Sr és Pb izotóparány mérésekre alkalmazott Neptune Plus MC-ICP-MS.

Ez utóbbit lehet jelentősen csökkenteni, ha az aeroszolt megszáritjuk, belőle a vizet egy deszolvatációs berendezés közbeiktatásával eltávolítjuk. Száraz plazma üzemmód esetén Aridus 3 deszolvatációs berendezést kapcsolunk a tömegspektrométerhez. Vizsgálataim során minden mintatípus esetén a száraz plazma üzemmódot alkalmaztam. Előnye az oldatból származó ionok spektrális interferenciáinak a megszüntetése. További előnye a száraz plazma üzemmódnak az érzékenysége, ami a nedves plazma üzemmódhoz

képest hússzorosára növelhető, így kis koncentrációjú (50 ppb alatti) oldatok esetén pontosabb mérés érhető el.

Az argon plazmát előállító generátor 27,12 MHz frekvencián működik, melynek teljesítménye az alkalmazott módszerektől függően jellemzően 1200-1600 W. Az aeroszol a plazma közepén kialakuló ún. plazmacsatornában halad át, ahol a hőmérséklet közel 8000-10000 K. Ezen a hőmérsékleten az elemek atomjai ionizálódnak. Mivel a legtöbb elemnél az első ionizációs potenciál 10 eV alatti érték, többnyire 50 % feletti ionizációra lehet számítani. Képződhetnek kettős töltésű ionok is, ezek az alacsony második ionizációs potenciállal rendelkező elemekre jellemzőek, melyek ionizációs potenciálja az argon első ionizációs potenciáljánál (15,76 eV) kisebb. A tekercs és a plazma között potenciálkülönbség van, ezért a tekercs és a plazma közé egy platinából készült „guard” elektródot helyeztek el, hogy megakadályozzák a másodlagos kisülések kialakulását. Ezzel növelni lehetett a műszer teljesítőképességét. A plazmát x, y, z irányban lehet mozgatni, pozícionálni, hogy a plazma csatornából az ionok az interfészbe juthassanak.



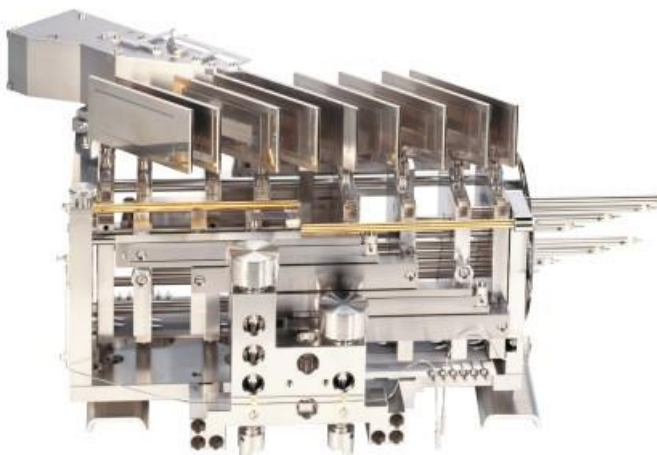
31. ábra: Neptune Plus MC-ICP-MS szerkezeti felépítése.

A plazmában keletkezett ionok kivonása az interfész régióan keresztül történik. A vákuumot egy booster szivattyú állítja elő. A vákuum nagysága a készülékben fokozatosan nő a plazma régiótól a detektorokig. Az interfész két koaxiálisan elhelyezett kónuszból áll, a mintakónuszból és a merítő (skimmer) kónuszból, melyeken az ionnyaláb szuperszonikus áramlási sebességgel halad át a két különböző nyomású tér között. A kónuszok általában nikkelből vagy platinából készülnek. A mintázó kónusz 0,8-1,2 mm nyílásátmérővel, míg a merítő kónusz ennél kisebb 0,4-0,8 mm átmérővel és hegyesebb szöggel rendelkezik. Az interfész vízhűtéssel van ellátva, hogy a forró plazma ne

károsítsa a kónuszokat. A mintakónuszon átjutó gáznak 1% jut tovább a merítő kónuszhoz. Ez a készülék legkritikusabb része. A merítő kónusz mögötti szakaszt már turbomolekuláris szivattyú szívja, itt a semleges gázok kidiffundálnak az ionnyalábból, az ionokat pedig ionoptikai lencsékkel fókuszálják, hogy a lehető legjobb hatásfokkal jussanak el a tömeganalizátorba a háttérrel alacsonyan tartva. A pozitív töltésű ionokat az kivonólencse vonja ki a fő argon gáz áramból a kónusz régióban és gyorsítja fel őket első lépésben. Az kivonólencse anyaga tiszta grafit. Az analitikai háttérben így megjelenhetnek a szén ionok is. Egy továbbfejlesztett üzemmódja a műszernek a jet interfész, mely az Aridus 3 deszolváló porlasztó rendszerből, a nagyteljesítményű interfész szivattyúból és a nagy érzékenyséű kónuszokból (Jet minta kónusz és X típusú merítő kónusz) áll össze. Ez az összeállítás mintegy 10-20 szorosára növeli az érzékenységet a teljes tömegtartományban.

A transzfer lencsék fókuszálják és gyorsítják fel az ionnyalábot a belépő rés felé. A belépő rés szélességének a változtatásával lehet a felbontást szabályozni. Kis ( $> 450$ ), közepes (3000-4000) és nagy ( $> 8000$ ) felbontás ( $m/\Delta m$ ) érhető el, melyet szoftveresen lehet kiválasztani. Azonban a felbontás növelése a transzmisszió csökkenésével jár. Az elektrosztatikus analizátor (ESA), mely az ionnyalábot az ionok kinetikus energiája alapján szűri, a mágnes előtt helyezkedik el. Az ionok körülbelül 20 eV kinetikus energia eloszlását 5 eV körüli értékre csökkenti, szűkebbre véve ezáltal a nyálábszélességet, javítva így a felbontást és a felbontóképességet.

A tömeganalizátor mágnes a műszer hátsó részében a manuálisan is lezárható kapu után foglal helyet. Ebben a térben a nagyvákuumot már iongetter szivattyúk tartják fent  $10^{-9}$  mbar-on. A mágneses tér 1,2 Tesla értékig állítható be, mely azt eredményezi, hogy 1 és 310 közötti tömegtartományban tudunk mérni 10 000 V gyorsítófeszültségen. A mágnes előtt és után helyezkednek el a zoom lencsék, vagyis a fókusz kvadrupól és diszperziós kvadrupól, melyekkel a csúcs alakját, felfutásának meredekségét és az ionnyalábok diszperzitását tudjuk befolyásolni. A detektor ház kilenc Faraday-detektorral van felszerelve (32. ábra). Középen egy centrális rögzített, nem mozgatható és négy-négy mozgatható detektor foglal helyet tőle jobb és bal oldalon. A mozgatható detektorokat motor hajtja a fókusz sík mentén, melybe az ionnyaláb  $45^\circ$ -os szögben érkezik be. A rögzített Faraday-detektor mögött egy elektronsokszorozó (SEM) foglal helyet, melyet további szűrővel (RPQ – Retarding Potencial Quadrupole) szoktak ellátni, mely nagy tömegszámoknál a szomszéd csúcs farokhatás csökkentésében játszik szerepet. Faraday-detektorok grafitból készültek, így a falról visszaszórt másodlagos részecskék nem tudnak megszökni a detektorból és nem befolyásolják a mért ionáramot.



32. ábra: Detektorház nélküli multikollektor.

Az erősítéseket szoftveresen lehet a detektorokra kapcsolni, nem szükséges azok fizikailag cserélni. Elérhető egy darab  $10^{10} \Omega$ -os, hat darab  $10^{11} \Omega$ -os és három darab  $10^{13} \Omega$ -os ellenállás, melyek rendre 500 V, 50 V és 0,5 V dinamikus méréstartományban használhatók.

### **3.5.1 Stroncium izotóparány mérés beállítási paramétere**

A stroncium izotóparány méréshez tartozó műszeres beállításokat, paramétereket a 8. táblázat tartalmazza. Egy mérésen belül 75 mérési pont került regisztrálásra, 4,194 s integrációs idővel és  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : 8,375209 tömegkorrekciós faktort alkalmazva. Minden három minta előtt és után NIST SRM 987 nemzetközi standard oldatot mértem. A méréseket alacsony felbontású üzemmódban végeztem. Elsősorban  $10^{11} \text{ Ohm}$  ellenállással történő erősítést alkalmaztam, csak a 82-es, 83-as tömegszámú kripton izotópok és a 85-ös tömegszámú rubídium izotóp monitorozására lett a Faraday-detektorokra  $10^{13} \text{ Ohm}$  ellenállás kapcsolva (lásd 9. táblázat). Így kerül korrigálásra a  $^{87}\text{Rb}^+$  és  $^{86}\text{Kr}^+$  hozzájárulása a  $^{85}\text{Rb}^+$  és  $^{83}\text{Kr}^+$  monitorozásával.

8. táblázat: A Neptune Plus MC-ICP-MS készülék paramétereit Sr mérés esetén száraz plazma üzemmódban.

<b>Műszeres beállítások (ICP ionforrás beállításai)</b>	
Hűtőgáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	15
Kiegészítő gáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	0,82
Minta gáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	0,950
Kónuszok	Jet Ni minta kónusz X Ni merítő kónusz
RF teljesítmény (W)	1200

<b>Mintabevitel Aridus-3 beállítások</b>	
Ködkamra hőmérséklete (°C)	110
Deszolvatáló hőmérséklete (°C)	140
Ar gáz (L min <sup>-1</sup> )	6,04
N <sub>2</sub> gáz (mL min <sup>-1</sup> )	3,0
Minta felszívás sebessége (μL min <sup>-1</sup> )	100

9. táblázat: Detektor beállítások és átlagos intenzitások a NIST SRM 987 standard 35 ppb oldatára száraz plazma üzemmódban.

Faraday detektor jelölése	Detektált komponens	Alkalmazott erősítés (Ω)	Jel intenzitás (V)
L4	<sup>82</sup> Kr <sup>+</sup>	10 <sup>13</sup>	0,00306
L3	<sup>83</sup> Kr <sup>++</sup>	10 <sup>13</sup>	0,00195
L2	<sup>84</sup> Sr <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	0,22205
L1	<sup>85</sup> Rb <sup>+</sup>	10 <sup>13</sup>	0,00069
C	<sup>86</sup> Sr <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	3,89
H1	<sup>87</sup> Sr <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	2,81
H2	<sup>88</sup> Sr <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	33,63

### 3.5.2 Ólom izotóparány mérés beállítási paramétereit

Az ólom izotóparányok meghatározására szolgáló oldatokat Neptune Plus multikollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométerhez (MC-ICP-MS (Thermo Scientific) kapcsolt Aridus-3 (CETAC)) deszolváló porlasztó rendszerrel (száraz plazma üzemmód) végeztem. A nyers mérési eredményeket a NIST SRM 981 hiteles nemzetközi ólom standardból (National Institute of Standards and Technology) készített 35 ppb standardoldattal normalizáltam. A standard oldathoz ismert izotóparányú talliumot adtam, hogy a  $^{208}\text{Pb}/^{205}\text{Tl}$  arány körülbelül 2 legyen. Erre a műszer által okozott tömegdiszkrimináció miatt van szükség, mivel a mért ionarám intenzitások aránya nem egyezik meg az abszolút izotóparányokkal (lásd 3.2.2). Minden minta oldathoz ismert izotóparányú tallium oldatot adtam az  $^{208}\text{Pb}/^{205}\text{Tl}$  arány 2,5-10 és 20 értékre állt be. Néhány tesztet végeztem annak megvizsgálása ügyében, hogyan befolyásolja az alul és felül dópolás a mért ólom izotóparányt (10. táblázat). A 10. táblázatban mért ólomizotóparányokból jól látszik, hogy a talliummal való alul- és felül dópolás nem változtatott az ólomizotóparány értékeken.

10. táblázat: Talliummal alul- és felül dópolt teszt minták Pb izotóparányainak összehasonlítása.

Kód	$^{208}\text{Pb}/^{205}\text{Tl}$	Hozzáadott Tl (V)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
8_1	19,38	2	38,475555	2,095195	0,852543
	2,35	16	38,477474	2,095200	0,852534
8_2	19,54	2	38,479444	2,095227	0,852541
	2,19	15	38,478724	2,095243	0,852538
9_1	18,85	2	37,499364	2,069790	0,849158
	2,95	12	37,434006	2,069197	0,849320
17_1	18,82	2	38,370426	2,084036	0,847889
	10,12	26	38,367261	2,084043	0,847894
17_2	18,79	2	38,366584	2,083909	0,847859
	3,89	9	38,367792	2,083968	0,847874

Az ólom izotóparányban okozott tömegdiszkriminációt a  $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$  mért és névleges értékével korrigáltam (Baker et al., 2004; Nagaishi et al., 2021). Az ólom izotóparány méréshez tartozó műszeres beállításokat, paramétereket 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat: A Neptune Plus MC-ICP-MS paramétereit száraz plazma üzemmódban ólom méréséhez.

<b>Műszeres beállítások (ICP ionforrás beállításai)</b>	
Hűtő gáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	15
Kiegészítő gáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	0,7
Minta gáz áramlási sebessége (L min <sup>-1</sup> )	0,885
Kónuszok	Jet minta kónusz X merítő kónusz
RF teljesítmény (W)	1200
<b>Mintabevétel Aridus-3 beállítások</b>	
Ködkamra hőmérséklete (°C)	110
Deszolváló hőmérséklete (°C)	140
Ar gáz (L min <sup>-1</sup> )	5,95
N <sub>2</sub> gáz (mL min <sup>-1</sup> )	3
Minta felszívás sebessége (μL min <sup>-1</sup> )	110

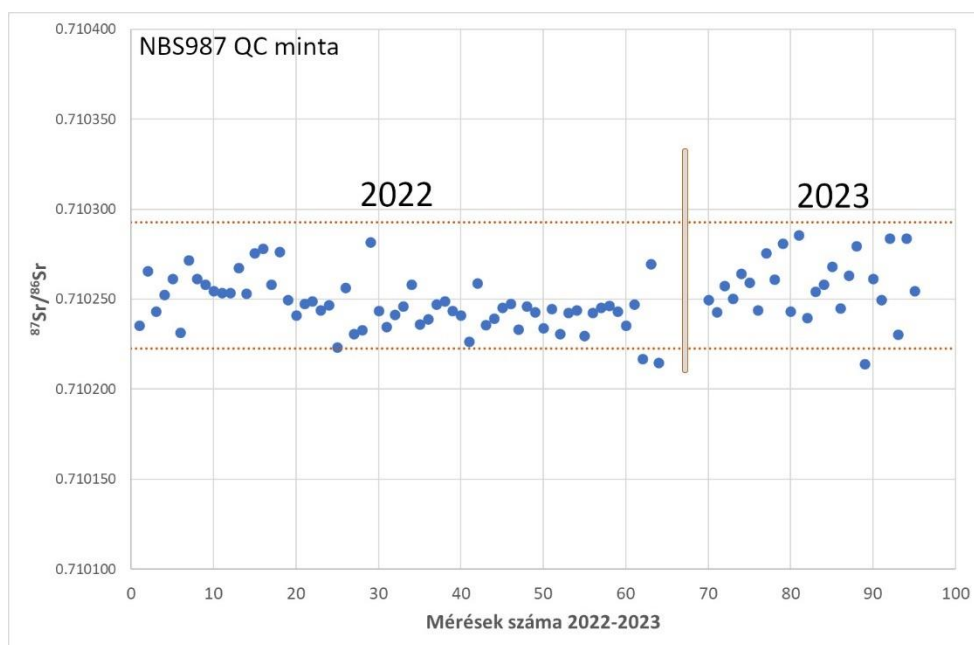
12. táblázat: Detektor beállítások és átlagos intenzitások a NIST SRM 981 standard 35 ppb oldatára száraz plazma üzemmódban.

Faraday detektor jelölése	Detektált komponens	Alkalmazott erősítés (Ω)	Jel intenzitás (V)
L3	<sup>202</sup> Hg <sup>+</sup>	10 <sup>13</sup>	0,000022
L2	<sup>203</sup> Tl <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	3,01
L1	<sup>204</sup> Pb <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	0,52
C	<sup>205</sup> Tl <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	8,93
H1	<sup>206</sup> Pb <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	8,21
H2	<sup>207</sup> Pb <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	8,92
H3	<sup>208</sup> Pb <sup>+</sup>	10 <sup>11</sup>	19,5

Egy mérésen belül 150 mérési pont került regisztrálásra, 2,097 s integrációs idővel. A tömegdiszkriminációt az ismert <sup>203</sup>Tl/<sup>205</sup>Tl = 0,41891 izotóparányú tallium standard mérésével vettük korrekcióba. Minden öt minta előtt és után NIST SRM 981 standard oldatot mértem. A méréseket alacsony felbontású üzemmódban végeztem. Elsősorban 10<sup>11</sup> Ohm ellenállással történő erősítést alkalmaztam, csak a 202-es tömegszámú Faraday-detektorra lett 10<sup>13</sup> Ohm ellenállás kapcsolva a <sup>202</sup>Hg monitorozására, hogy korigálni tudjam a <sup>204</sup>Pb-hez hozzájáruló <sup>204</sup>Hg interferenciát. Ez utóbbin csekély intenzitást mértem, a labor higany háttere alacsony (lásd 12. táblázat).

### 3.6 A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány mérések minőségbiztosítása

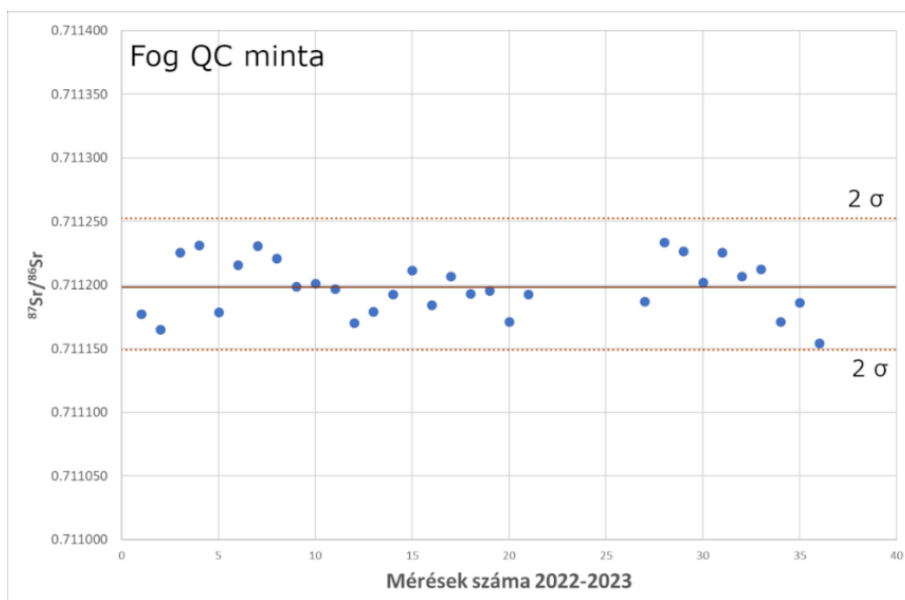
Minden laboratórium számára kiemelt fontosságú, hogy a mérések megfelelőségét igazolni tudja. A mérések során kapott eredményeknek, pontosnak és precíznek kell lennie. Ennek érdekében három belső standard mintával teszteltem a teljes módszert a minták feltárásától kezdődően, a mátrixelválasztáson át egészen a tömegspektrometriás mérésig. Az első belső standardként alkalmazott minta az NIST SRM 987 kalcium-karbonát. Ennek hiteles értéke a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópprofilra nézve  $0,71034 \pm 0,00026$ . Azonban az irodalomban leggyakrabban normalizációra használt értéke a  $0,710240$  (Wall et al. 2013) vagy  $0,710248$  (Mc Arthur et al. 2020). Méréseink során ez utóbbival ( $0,710248$ ) normalizálunk.



33. ábra: Belső standardként használt NIST SRM 987 oldat ( $n=89$ ,  $\sigma= 22$  ppm).

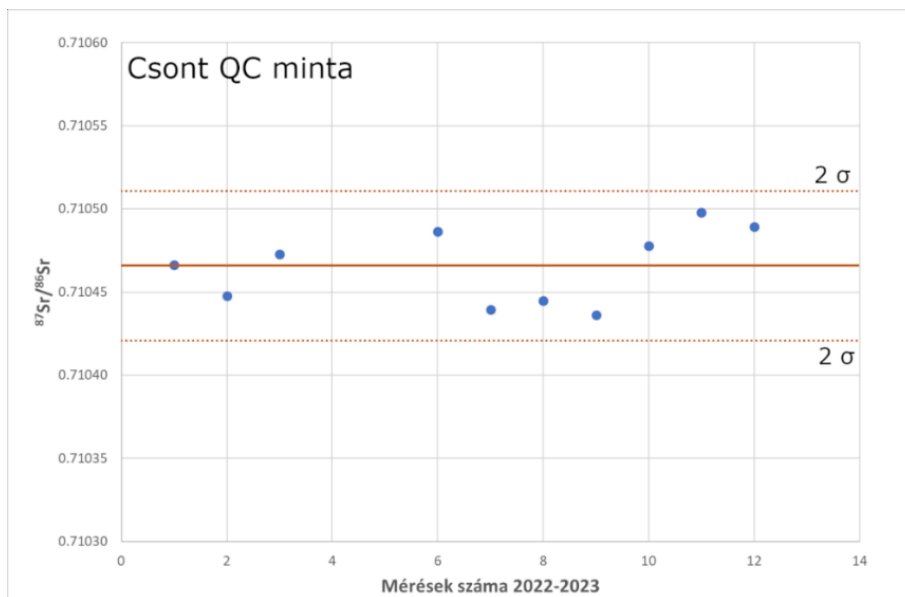
A 33. ábrán a NIST SRM 987 hitelesített referencia anyag  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eredményei szerepelnek, melyeket 2022-ben és 2023-ban mértem. Az összesen 89 darab mérési adatból számolt  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányok átlagértéke  $0,710250 \pm 0,000016$  ( $1\sigma$ ). Az ábrából látszik, hogy a 2022. évi mérések második fele stabilabbnak bizonyult, míg a 2023-as évben az értékek jobban szóródnak. A labort a rezsicsökentés miatt időszakosan leállítottuk. A leállási periódusok 1-2 hónap szünetet jelentettek. A leálláskor a labor, a tisztatér légtechnikája és az MC-ICP-MS készülék sem működött. Ez működtetési szempontból nem a legjobb megoldás. Az áramszámlán ugyan

spórolhatunk, de az újra indítások okozta meghibásodások miatt veszteséget termelhetünk. Folyamatos üzemelés esetén a mérések stabilitása jelentősen jobb.



34. ábra: Belső standardként használt fog minta 2022. és 2023. évi mérési eredményei ( $n=31$ ,  $\sigma=31,0$  ppm).

A második és harmadik ellenőrző minta a korábbi mérésekből megmaradt fog és csont mintákból készült. Ezek nagy mennyiségű minták, melyeket fizikailag előtisztítottam és homogenizáltam. Mivel nem állt rendelkezésre CRM anyag, az így elkészített mintát használtam a régészeti fog és csontleletek analízisének belső minőségellenőrző mintaként (QC). Ezeket a mintákat ugyanannak a teljes mérési protokollnak vetjük alá, mint a mérendő mintákat. Az analitikai feladattól függően a fog típusú QC minták gyakrabban voltak mérve ( $n=31$ ) mint a csont QC minták ( $n=10$ ). Fog mintára az átlagos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  érték  $0,711201 \pm 0,000052$  ( $2\sigma$ ), míg csont mintákra  $0,710465 \pm 0,000044$  ( $2\sigma$ ) volt (34. és 35. ábrák).



35. ábra: Belső standardként használt csont minta 2022. és 2023. évi mérési eredményei ( $n=10$ ,  $\sigma=31,6$  ppm).

## 5. Eredmények és értelmezésük

### 5.1. Élelmiszer minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei

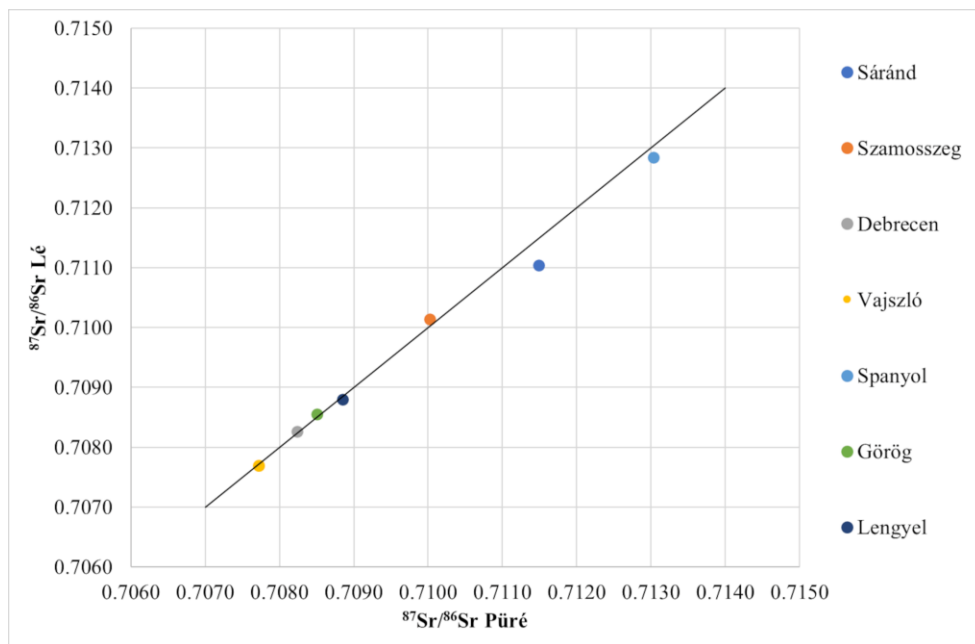
#### 5.1.1. Eper minták és talajminták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei

Az élelmiszeripar és mezőgazdaság területen megnövekedett igény alakult ki a termékek származási helyének azonosítására mind a termelők, mind a fogyasztók részéről. Az élelmiszerként szolgáló termékek (pl. bor, sajt, spárga) földrajzi termőterületének, eredetének azonosítására alkalmas a stroncium izotóparányok mérésén alapuló módszer. Ezt figyelembe véve célul tűztem ki Magyarország termőterületeiről származó eper, bor és a hozzájuk tartozó talajminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányának meghatározását az általam kidolgozott és optimalizált módszerrel. Célom az volt, hogy megállapítsam lehetséges-e a termékek földrajzi eredet szerinti azonosítása a mért értékek alapján. A  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány vizsgálata az irodalmi eredmények alapján többnyire sikeresen használható a termék földrajzi eredetének igazolásához, de ehhez összehasonlító adatok szükségesek. Az általam, Magyarország területének nagy részéről, gyűjtött eper mintákat összevettem a szupermarketekben és piacokon vásárolt külföldi eredetű eper mintákkal, hogy a lokális eltéréseket vizsgálhassam a bennük mért stroncium izotópösszetétel alapján.

##### 5.1.1.1 Előkísérletek a minták feldolgozásának optimalizálására

Néhány előkísérletet végeztem az eperminták feldolgozási folyamatának optimalizálására, valamint az eper mellől vett talajmintákból a növények számára biológiailag felvehető stroncium tartalom kioldásának vizsgálatára. Az eper feldolgozásának optimalizálására a következő kísérletet végeztem: kiválasztottam néhány kereskedelmi forgalomban kapható magyar és külföldi epermintát, majd ezeket szűrőn átpasszíroztam. Mind a szűrőn átfolyt lé, mind a szűrőn fennmaradt püré stroncium koncentrációját és izotóparányát megvizsgáltam. A mérések alapján a püré átlagosan négyszer több stronciumot tartalmaz, mint a lé. A 36. ábra szemlélteti az eperlé és a püré stroncium izotóparányait. Mindkét frakció jól mérhető és azonos stroncium izotóparány

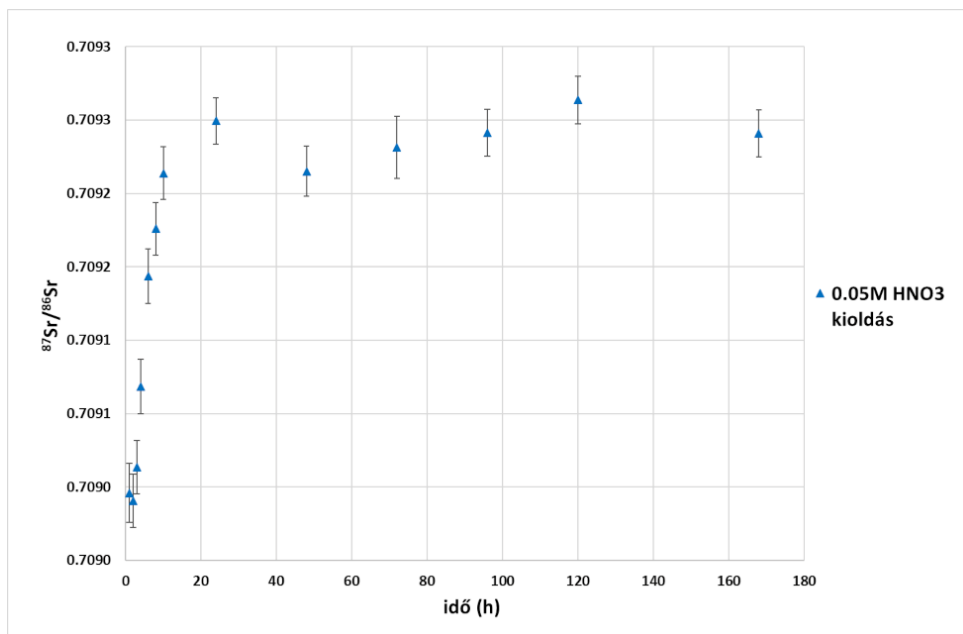
értékeket mutatott, ezért a továbbiakban a könnyebben kezelhető és kevesebb szilárdanyag tartalmú eperlével fogok dolgozni.



36. ábra: Eperlé és eper püré stroncium izotóparányai (a mérés hibája a jelölésnél kisebb).

A talajminták vizsgálatakor fontos volt meghatározni, mennyi ideig tartson a növények számára a talajoldatból felvehető stroncium kioldása. Ehhez kísérletet állítottam be, melyben az első nap óránként, aztán egy hétig naponként vizsgáltam a talajból kioldott stroncium koncentrációját és izotóparányát, hogy megbizonyosodjam mi az a minimum időtartam, ami izotópfractionáció nélkül kinyeri a talajból a stronciumot. Ehhez a kiszárított talajmintákat híg savban áztattam. A savas kioldáshoz 0,05 M HNO<sub>3</sub> oldatot használtam.

A talajminták könnyen kioldható  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóp arányának alakulását az idő függvényében a 37. ábrán mutatom be. Az eredményekből látható, hogy a stroncium izotóp arány 24 órán belül stabilizálódik. Egy napnyi áztatás elegendő idő a talajminták 0,05 M HNO<sub>3</sub> oldattal történő kioldásához. A talajmintákat ez alapján készítettem elő stroncium izotóparány mérésekhez.



37. ábra: Sr izotóparány időbeni változása a talajminta 0,05 M salétromsavas kivonatában.

### 5.1.1.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eredmények értelmezése

A Magyarországi eper és talajminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eredményei, mintavételi helyei és azok koordinátái a 13. táblázatban találhatóak.

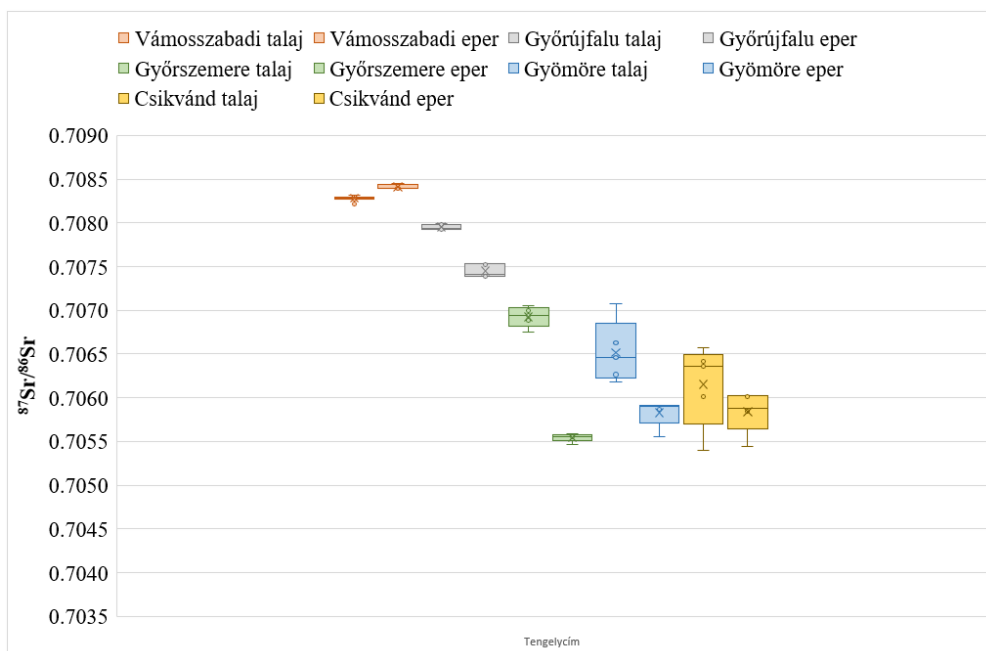
13. táblázat: Magyarországi eper és talajminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányai.

Sorszám	Helység	Földrajzi hosszúság	Földrajzi szélesség	Eper		Talaj	
				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$
1	Ebes	21,49045	47,47090	0,709545	0,000016	0,709719	0,000015
2	Bocskai kert	21,65987	47,64359	0,705244	0,000015	0,707308	0,000016
3	Polgár	21,11410	47,86793	0,709365	0,000016		
4	Budakalász /szedd magad eper/*	19,05086	47,62128	0,706262	0,000016		
5	Pomáz /szedd magad eper/*	19,02180	47,64563	0,708486	0,000016	0,708891	0,000015
6	Solymár /szedd magad eper/*	18,92960	47,58921	0,706537	0,000016	0,707658	0,000015
7	Nyírtelek	21,63835	48,01497	0,705967	0,000016		
8	Sándorfalva	20,10322	46,36359	0,706057	0,000016		
9	Kótaj	21,70871	48,04970	0,708852	0,000016	0,709347	0,000016
10	Tiszakécske	20,09692	46,93587	0,707248	0,000016	0,707562	0,000018

14. táblázat: Magyarországi eper és talajminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányai (folytatás).

Sorszám	Helység	Földrajzi hosszúság	Földrajzi szélesség	Eper		Talaj	
				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$
11	Békéscsaba	21,08773	46,67359	0,708487	0,000016	0,708872	0,000015
12	Vértesszőlős	18,38041	47,62148	0,706637	0,000016	0,707448	0,000016
13	Vámosszabadi	17,65075	47,75714	0,708332	0,000016	0,708277	0,000015
14	Győrújfalu	17,60545	47,72219	0,707509	0,000016	0,707950	0,000016
15	Mosonmagyaróvár	17,26891	47,86814	0,706822	0,000016	0,707929	0,000016
16	Rajka	17,19839	47,99779	0,706116	0,000016	0,708062	0,000016
17	Fertőszentmiklós	16,87307	47,58955	0,707654	0,000016	0,707946	0,000016
18	Győrszemere	17,56356	47,55181	0,705517	0,000016	0,706776	0,000015
19	Gyömöre	17,56480	47,49828	0,705898	0,000016	0,706507	0,000016
20	Csikvánd	17,45463	47,46663	0,705784	0,000015	0,706390	0,000016
21	Szombathely 1, Söptei út	16,62827	47,25039	0,707604	0,000015	0,707299	0,000016
22	Szombathely 2, Körmendi út	16,61695	47,20704	0,706848	0,000016	0,706336	0,000015
23	Vasboldogasszony	16,87127	46,94268	0,706211	0,000015	0,706640	0,000015
24	Gutorfölde	16,73120	46,64248	0,711572	0,000016	0,710312	0,000016
25	Cserfő	17,03294	46,51457	0,708548	0,000016	0,709223	0,000016
26	Marcali	17,40999	46,58519	0,705286	0,000015	0,705806	0,000016
27	Csököly	17,55887	46,29988	0,707108	0,000015	0,705671	0,000016
28	Kiskorpád	17,60379	46,35871	0,708062	0,000015	0,708760	0,000016
29	Székesfehérvár	18,42213	47,18602	0,705649	0,000016	0,707602	0,000016
30	Miskolc	20,77843	48,10347	0,709345	0,000015	0,709946	0,000016
31	Tyukod	22,55682	47,85303	0,709580	0,000015	0,709386	0,000016
32	Berettyóújfalu	21,53628	47,21964	0,710591	0,000015	0,710549	0,000016
33	Malna - Berettyóújfalu	21,53628	47,21964	0,710602	0,000016	0,710549	0,000016
34	Borsosberény	19,10964	47,97503	0,710081	0,000016	0,710480	0,000016
35	Újcsanáros	21,00369	48,13804	0,710885	0,000016	0,711554	0,000016
36	Szigethalom	19,00667	47,31842	0,708902	0,000015	0,709022	0,000016
37	Tenk	20,33910	47,65531	0,708630	0,000015	0,708259	0,000016
38	Sümeprága	17,27638	46,94103	0,708435	0,000015	0,708524	0,000017
39	Eper level - Bocskai kert*	21,65987	47,64359	0,709378	0,000016	0,707192	0,000017
40	Eper level - Polgár*	21,11410	47,86793	0,709386	0,000016	0,709723	0,000016

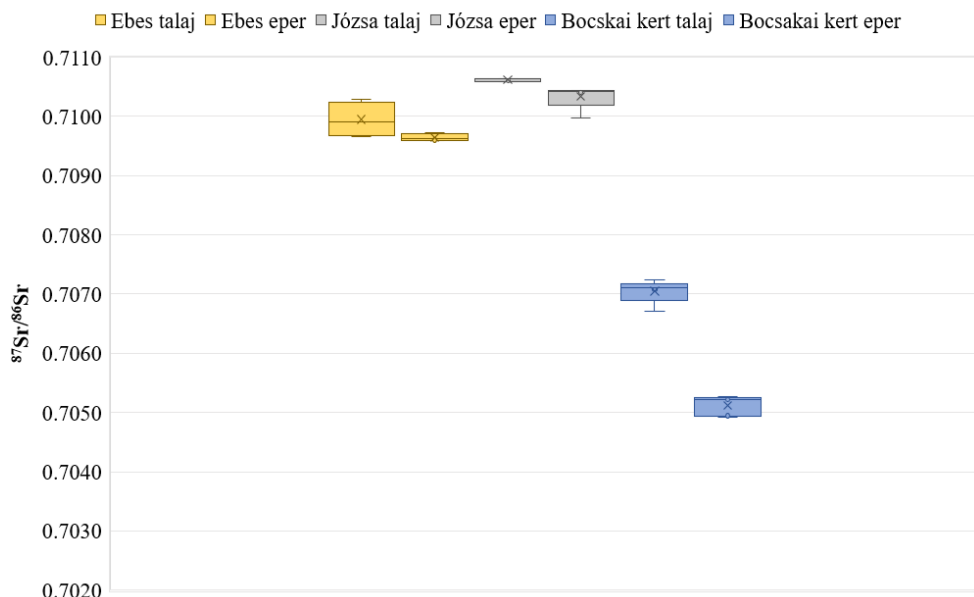
Megvizsgáltam, hogy az egyszeri stroncium izotóparány mérés reprezentálja-e az adott területet. Ehhez az általam mintázott magyarországi eperföldek közül tíz helységet választottam ki, ahonnan öt-öt párhuzamos mérést végeztem. A területek kiválasztásakor arra törekedtem, hogy egy adott térségen belül több helység is szerepeljen, így a tíz mintavételi hely két csoportra osztható. Az egyik csoportba a Dunántúli települések - Vámoszabadi, Győrújfalú, Győrszemere, Gyömöre és Csikvánd - tartoznak, míg a másik csoportba az Alföldi települések - Debrecen, Ebes és Józsa - kerültek.



38. ábra: Párhuzamos mérések eredményei Dunántúl.

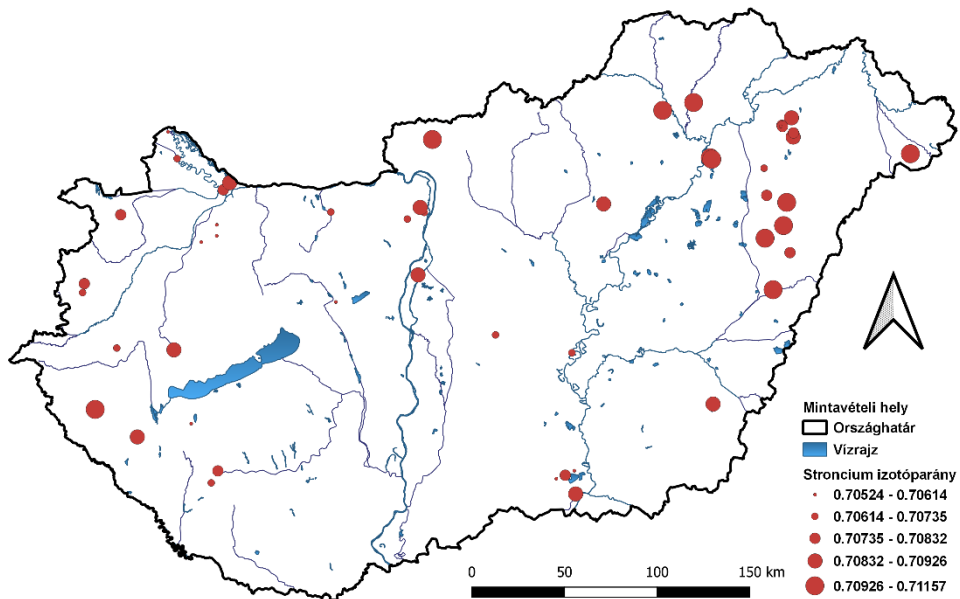
Az adatok négyzetes (doboz) ábrákon szerepelnek, amelyek a minta mediánját, interkvartilis tartományát, valamint a teljes tartományt mutatják be (38. és 39. ábrák). Minden térségből öt epermintát elemeztem, amelyek az adott eperföldet szolgálják reprezentálni. Gyömöre és Csikvánd esetében a stroncium izotóparányok nagyobb szórást mutatnak, mint Vámoszabadinál, Győrújfalúnál és Győrszemerénél. Elmondható, hogy a stroncium izotóparány eredmények alapján a területek elkülöníthetők egymástól. Vámoszabadi és Győrújfalú epermintái magasabb, radiogénebb izotóparányokat 0,7080 adnak. Mindkét helységre a réti talaj a jellemző. Ezzel szemben Győrszemere, Gyömöre és Csikvánd epermintái alacsonyabb stroncium izotóparányokat 0,7060 mutatnak, és ezeken a területeken a jellemző talajtípus a humuszos homoktalaj. Hasonló trend figyelhető meg a másik csoport esetében is: Ebes

és Józsa réti talajon termesztett eprei szintén magasabb stroncium izotóparányokat 0,7101 mutatnak, míg Debrecen Bocskaikert humuszos homoktalajon termesztett epermintái alacsonyabb izotóparányokat 0,7050 adnak.



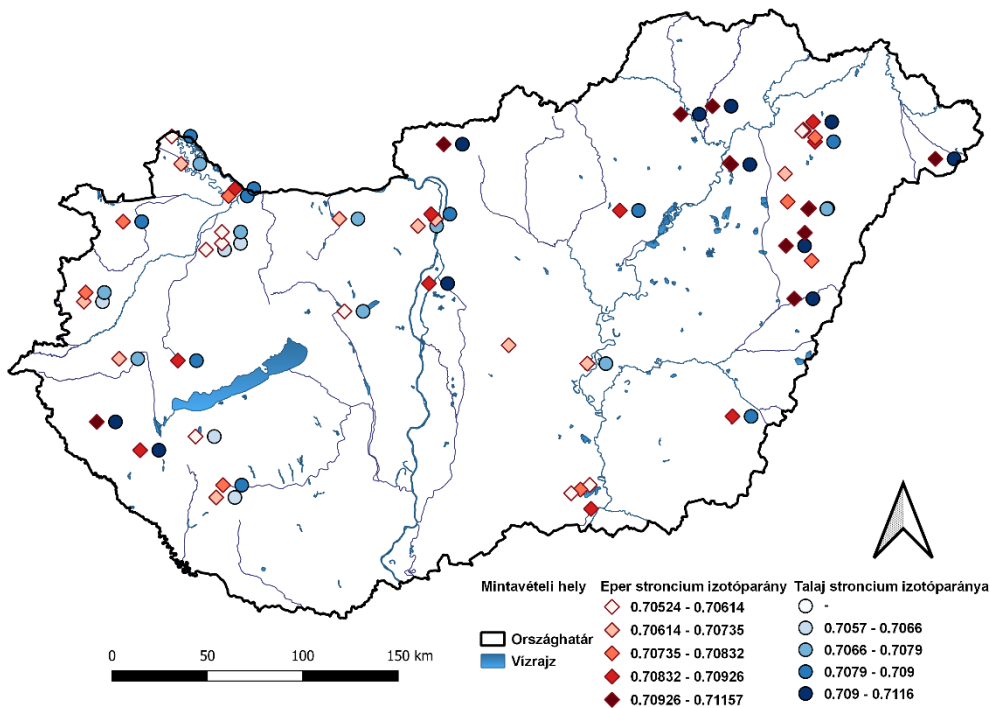
39. ábra: Párhuzamos mérések eredményei Alföld.

Az eper es talajminták stroncium izotóparány eredményeinek térképes ábrázolására QGIS földrajzi információs rendszer szoftvert alkalmaztam. A 40. ábrán piros színnel vannak jelölve az eper minták izotóparány értékei. Összesen öt csoport lett létrehozva az eredmények alapján. A jelölések mérete az izotóparány értékének nagyságával arányos. Minél kisebb a kör az izotóparány annál alacsonyabb értéket vesz fel, s minél nagyobb a kör az izotóparány annál nagyobb értéket ad. Az elemzett minták alapján elmondható, hogy Magyarország keleti és középső régiójára túlnyomó többségben a magasabb izotóparány értékek jellemzőek, míg a nyugati régió alacsonyabb értékeket mutat. Alacsony stroncium izotóparányú vagyis 0,70735 alatti értéket képvisel Bocskaikert, Marcali, Gyórszemere, Székesfehérvár, Csikvánd, Gyömöre, Nyírtelek, Sándorfalva, Rajka, Vasboldogasszony, Budakalász, Solymár, Vérteszőlő, Mosonmagyaróvár, Szombathely, Csököly és Tiszakecske. A közepes 0,70735 – 0,70832 tartományba esik Győrújfalú és Fertőszentmiklós, Kiskorpád. A 0,70832 feletti tartományba Vámoszabadi, Sümegprága, Pomáz, Békéscsaba, Cserfő, Tenk, Kótaj, Szigethalom, Miskolc, Polgár, Bocskaikert, Polgár, Ebes, Tyukod, Borsosberény, Józsa, Berettyóújfalú, Újcsanáros és Gutorföldre.

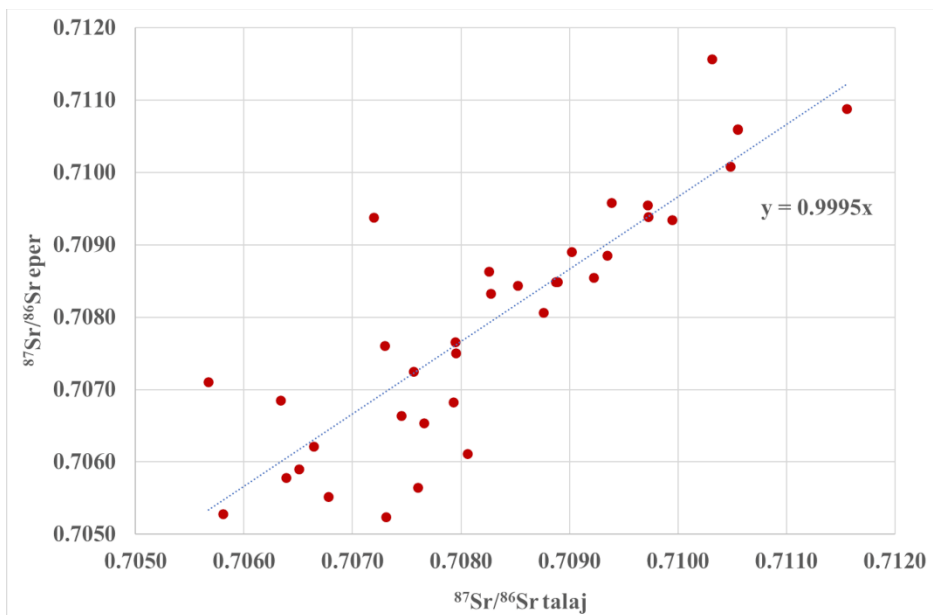


40. ábra: Eper minták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eloszlása Magyarországon.

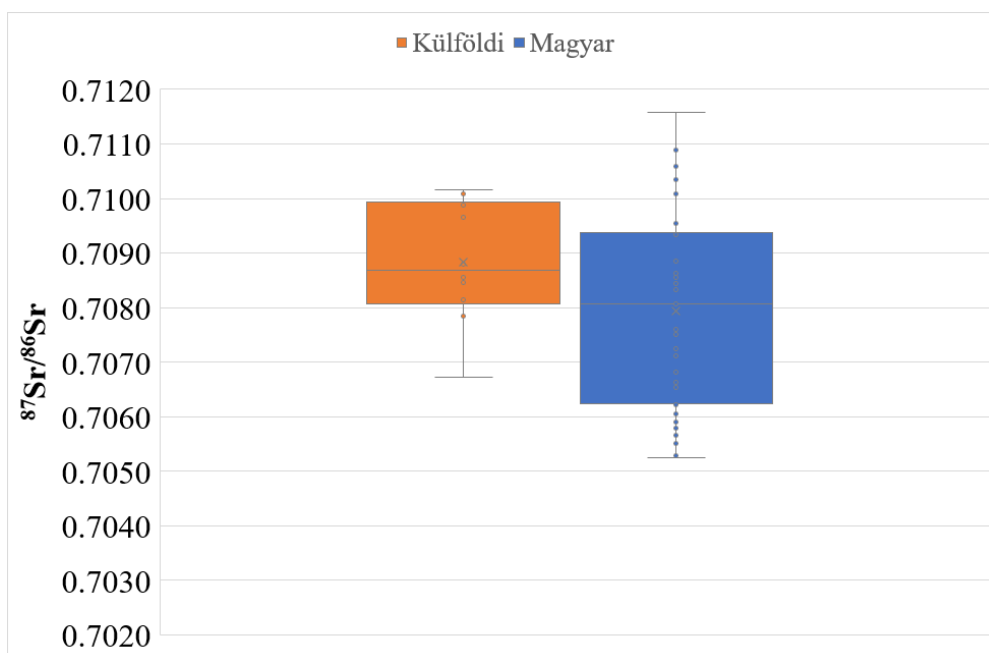
A 41. ábrán az eper minták mellett a talajminták izotóparány értékei is szerepelnek szintén öt csoportot képezve. A színskála intenzitása jelzi az izotóparány értékének változását, nagy értékeknél mélyül, kis értékeknél halványul. Az eper minták stroncium izotóparánya 0,7052 – 0,7116 tartományt ölel fel, míg a talajminták esetében 0,7057 – 0,7115. A talajminták stroncium izotóparány értéke 85 %-on belül korrelál az ugyanarról a földrajzi helyről származó eper minták stroncium izotóparány értékeivel (42. ábra). A fennmaradó részben a talajminták nagyobb stroncium izotóparány értéket képviselnek a hozzájuk tartozó eper mintákhoz képest és egy kis hányadnál figyelhető meg kisebb stroncium izotóparány érték az eper minta párjukhoz viszonyítva. Ezen mintáknál, vagyis ahol a talaj stroncium izotóparánya hibahatáron belül nem egyezik meg az eper minták stroncium izotóparányával ott valószínűsíthető a hozzáadott tápanyagok és talajjavító szerek használata miatt bevitt eltérő stroncium izotóparányú vegyszerek használata. Továbbá magyarázata lehet a növények gyökérzónája körül kialakuló eltérő kémiai környezet, ahol az aktív tápanyagfelvétel történik és a mikrobiális tevékenység, a gyökérkiválások és a helyi talajképződési folyamatok megváltoztathatják a stronciumizotóp-összetételt. További befolyásoló tényező lehet a légkörből való lerakódás, beleértve a port és az esőt is, mely más területről származó eltérő izotópösszetételű stronciumot juttathat a növényi levelekbe.



41. ábra: Eper és talajminták  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány eloszlása Magyarországon.



42. ábra: Eper és talajminták stroncium izotóparányának összefüggése.



43. ábra: Szupermarketben és piacon vásárolt külföldi eperminták magyar ismert eredetű epermintákkal való összevetése.

Végül a szupermarketekből és piacon vásárolt külföldi jelzésű, spanyol, egyiptomi, olasz, görög, lengyel és szlovén eper mintákat hasonlítottam össze ismert eredetű magyarországi eper mintákkal. Az eredmények boxplot diagrammja a 43. ábrán látható. A külföldi minták stroncium izotóparány eredményei 0,70671 – 0,71015 tartományban mozognak. Legalacsonyabb értéke a görög 1. jelölésű eper mintának van, legmagasabb pedig a szlovén jelölésű eper mintának. A magyar ismert eredetű eper minták a 0,70524 – 0,71157 tartományt fednek le. Tehát van olyan magyar eredetű eper minta, amely a külföldi jelölésű eper mintáktól bizonyosan megkülönböztethető. Alacsonyabb stroncium izotóparánnyal ezek Bocskai kert, Marcali, Györszemere, Székesfehérvár, Csikvánd, Gyömöre, Nyírtelek, Sándorfalva, Rajka, Vasboldogasszony, Budakalász, Solymár és Vértesszőlő. Magasabb stroncium izotóparánnyal pedig Józsa, Berettyóújfalu, Újcsanáros és Gutorfölde.

### 5.1.1.3. Adatbázis és webes alkalmazás fejlesztése

A feldolgozott eper és talajminták könnyebb átláthatósága céljából készült egy POC (Proof of Concept) webes alkalmazás. Telepíteni nem szükséges, használatához egy modern böngészőre van mindösszesen szükség.

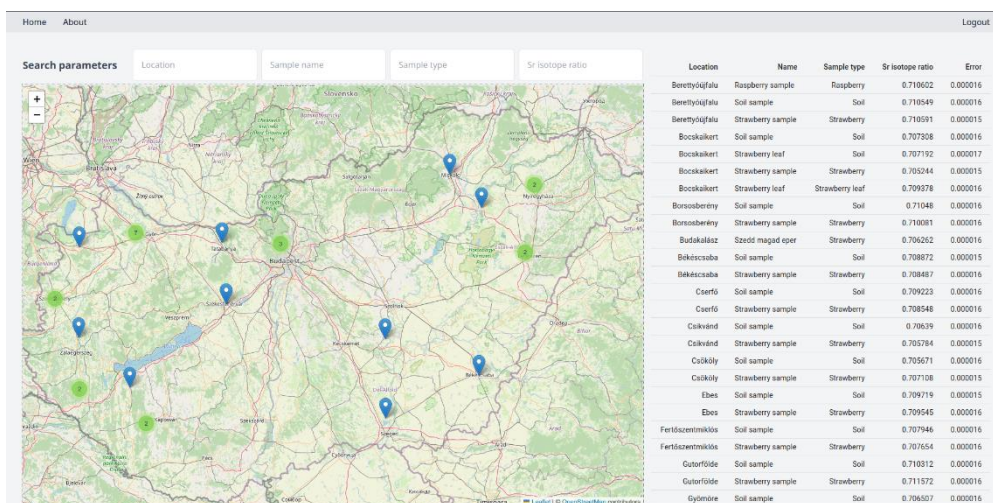
Az adatbázis létrehozásának ötlete az eredmények könnyebb átláthatósága, összesítése és a különböző területekről származó minták stroncium izotóparány eredményeinek összehasonlíthatósága céljából született. Jelenleg csak az élelmiszer eredetű minták szerepelnek az adatbázisban, de a későbbiekben a minta típusának változtatásával bővíteni kívánom a listát régészeti leletek felvételével.

Az alkalmazás az alábbi technológiákat használja:

1. PocketBase egy nyílt forráskódú (open source) backend, amely tartalmaz egy beágyazott adatbázist (SQLite), továbbá rendelkezik hitelesítés-kezeléssel, kényelmes irányítópult-kezelőfelülettel és egyszerű REST API-val. A 3. ábrán látható a felhasználói felülete amint a mérési eredmények kollekción jeleníti meg.

2. OpenStreetMap közösségi szerkesztésű térkép, amely szabadon felhasználható.

3. SolidJS deklaratív, hatékony, rugalmas és gyors nyílt forráskódú JavaScript-könyvtár, aminek segítségével webes felhasználói felületek hozhatók létre.

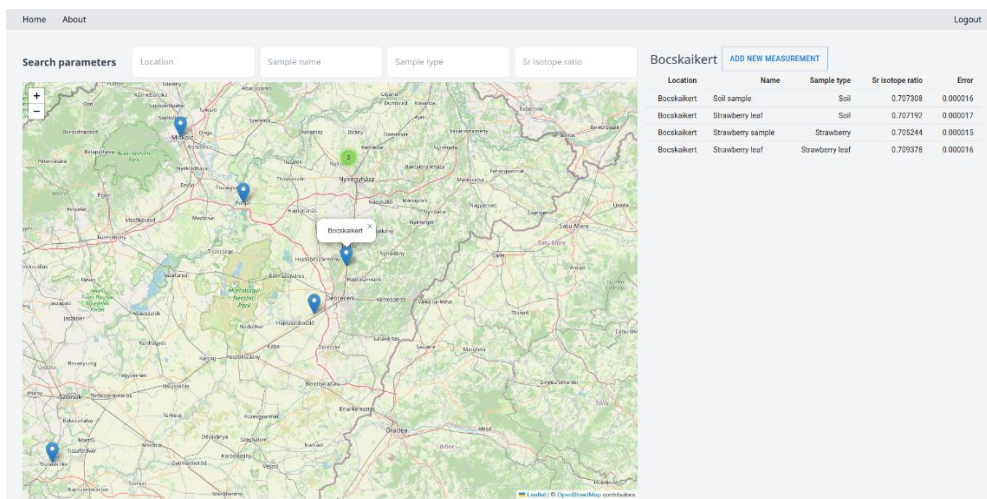


44. ábra: Adatbázis felhasználói interfészének nézete.

Az 44. ábrán látható módon a felhasználói interfész egy térképes nézetből és egy táblázatból áll. A térképes nézet felett található a kereső sáv. A térképen csoportosítva (klaszterekbe szervezve) jelennek meg a mérési helyek. Egy csoport az egymáshoz közel eső mérési pontokból jön létre, rákattintva (45. ábra) a térkép ráközelít a csoportban lévő pontokra, ahonnan ki lehet választani a kívánt helyet.

A térkép mellett jobb oldalon találhatóak a mérések eredményei, amennyiben nincs kiválasztva mérési hely és nincs beállítva szűrő akkor az

összes megjelenítésre kerül. Egy helyet kiválasztva az alkalmazás megjeleníti a helyhez tartozó mérési eredményeket (45. ábra).



45. ábra: Részletesebb mérési eredmények megjelenítése az adott helysrege nagyítva.

Az alkalmazásban rengeteg továbbfejlesztési lehetőség rejlik. Az adatokat megjelenítő táblázatos részen átlag, szórás megjelenítése, szűrt adatokból diagramm készítésére is lenne lehetőség lesz a jövőben, sőt más minőségű minták stroncium izotóparány értékeit is fel szeretném majd venni az adatbázisba, így egy komplex rendszert létre hozva.

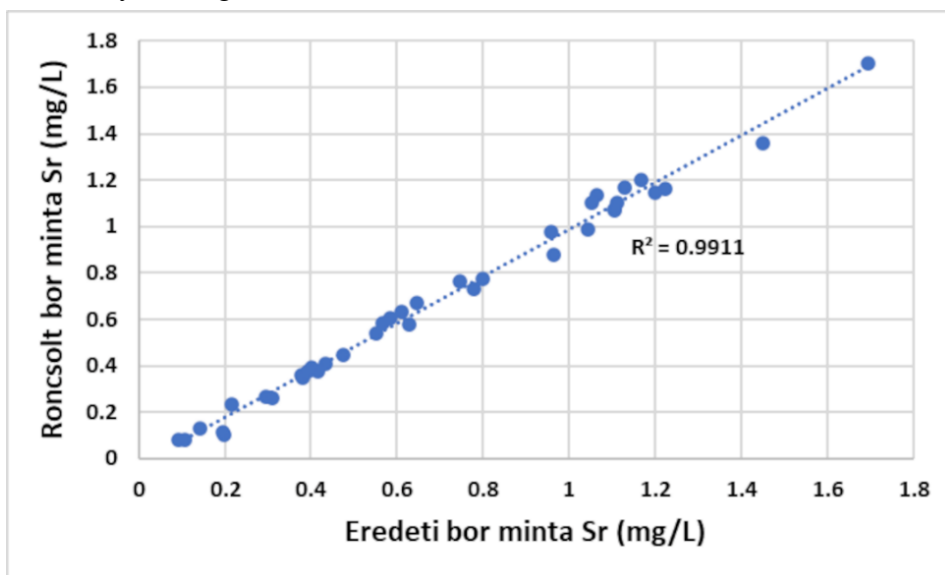
### 5.1.2. Bor minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ eredményei

Kifejlesztettem egy nagy pontosságú analitikai eljárást borok stroncium izotóparányának meghatározására azzal a céllal, hogy igazolni tudjam a borban lévő stroncium izotóparány-összetétel megbízható nyomjelzőként használható a borok földrajzi származásának azonosításában.

Elsőként tanulmányoztam hat magyarországi borvidéket stroncium izotóparányuk jellemzésével. A pannonhalmi, villányi, tokaji, egri, hajós-bajai és kunsági borvidék borait vizsgáltam. A pannonhalmi, tokaji, mádi és villányi borvidékekről idősorokat is vizsgálhattam, a kunsági és egri borvidékről egyedi mintázások történtek, melyek kisebb mintaszámú bor mintát tartalmaztak.

A stroncium izotóparány méréseket megelőzendő stroncium koncentráció mérésekre volt szükségem ahhoz, hogy az extrakciós kromatográfiás elválasztás során egyforma mennyiségű stronciumot ( $1\mu\text{g}$ ) vigyek fel az oszlopra (lásd 3.3.2.1 fejezet). A koncentráció meghatározáshoz a mintákat el kell roncsolni, viszont az Agilent 4210 MP-AES mikrohullámú

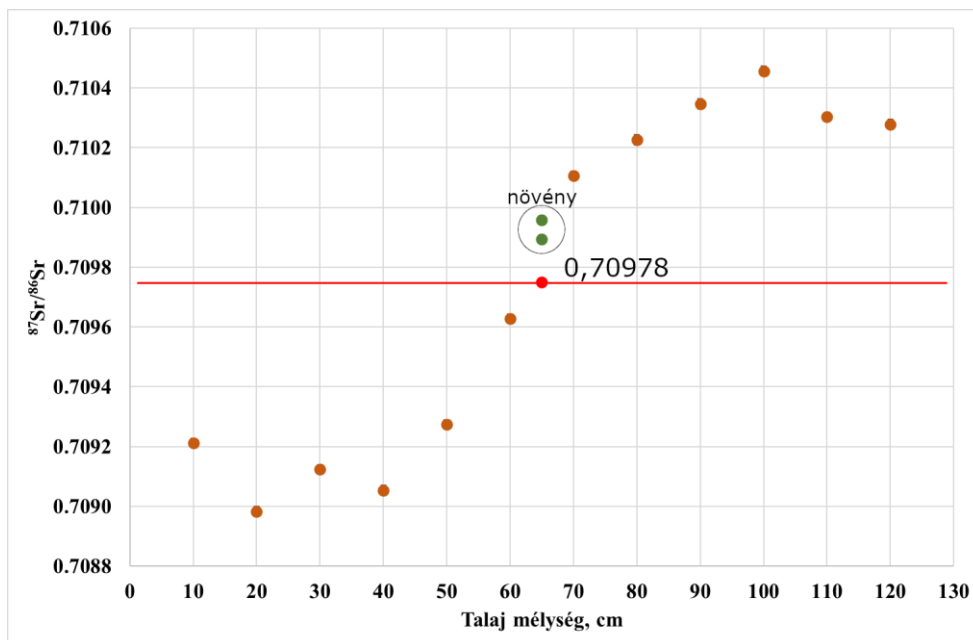
plazma atomemissziós spektrométer egy olyan robusztus készülék, mely összetett mátrixokkal, nagy oldott anyagmennyiség esetén is hatékonyan működik, így az eredeti roncsolatlan bor mintákon is elvégeztem a koncentráció meghatározást. A roncsolt és roncsolatlan minták stroncium koncentráció eredményei a 46. ábrán láthatóak. A roncsolt és roncsolatlan minták koncentráció eredményei jól korrelálnak egymással ( $R^2 = 0,9911$ ), így, ha gyors koncentráció mérésre van szükség, nem kell a minták roncsolásával tölteni az időt, mivel a roncsolatlan minták is megbízható vizsgálati eredménnyel szolgálnak.



46. ábra: Roncsolt és roncsolatlan bor minták Sr koncentrációjának meghatározása MP-AES készülékkel.

Az előző fejezetben a földieper esetén a talajmintavétel közvetlenül a földieper gyökérszónájának megfelelő 10-15 cm mélységből történt. A szőlőtőkénél viszont esetenként már mélyebbre is érdemes menni. A főgyökérzet a szőlő korának előre haladtával lenyúlhat akár tíz-tízanhat méter mélységig is. A szőlő főgyökérzete a talajszerkezet függvényében egész mélyre is hatolhat. Magas vízszintű talaj esetében csak 1-2 méter mélységig, kötött talajon vagy homoktalajon akár a 12-13 méterig is lehatolhat. Az oldalirányú gyökerek általában a forgatás mélységében helyezkednek el és 6-8 méter távolságban is terjedhetnek. A 46. ábra a Tokaji borvidék Hétszőlő szőlőbirtokán fűrt fűrészmag mélység szerinti stroncium izotóparány eredményeit ábrázolja. A fűrés 120 cm mélységig terjed le és 10 cm-ként lett minta vételezve, így összesen tizenkét mintát elemeztem. A mintavételezést László Elemér kollégámmal közösen végeztem. A fűrészmag a dülő lankásabb részéről származik. A talajminták mellett növényi, szőlőlevél mintát is

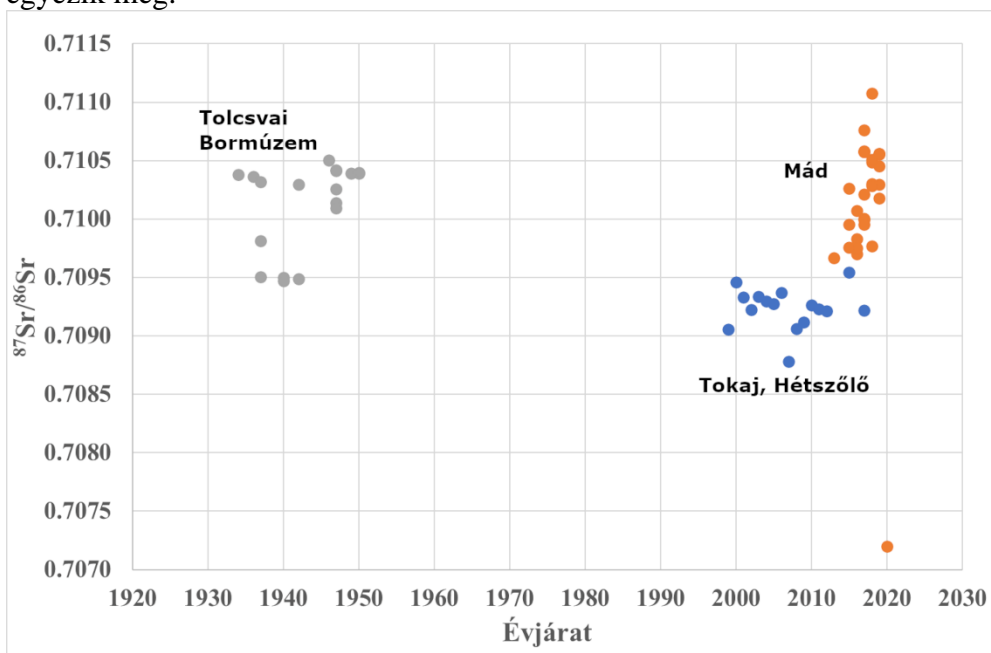
gyűjtöttem és vizsgáltam. Az ábrán látható, hogy 50 cm mélyéig 0,7091 átlag körüli stroncium izotóparány érték a jellemző, 50-70 cm tartományban az izotóparányban egy felfutó tendencia következik be, majd 70 cm után 0,7103 körüli értéknél telítődik a görbe. A görbe átlag értéke 0,70978. Az ábrán zöld körrel van jelölve a két szőlőlevélben mért izotóparány érték, ami 0,7099 átlaggal jellemezhető és a görbe azon részére illeszttem be, amilyen mélységből felveheti/tükrözi a rá jellemző stroncium izotóparány értéket.



47. ábra: Tokaji fúrás mag a Hétszőlő szőlőbirtokon  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány változása a talajmélység függvényében, zöld kör – növény, szőlő, piros kör – a fúrasmag átlag értéke.

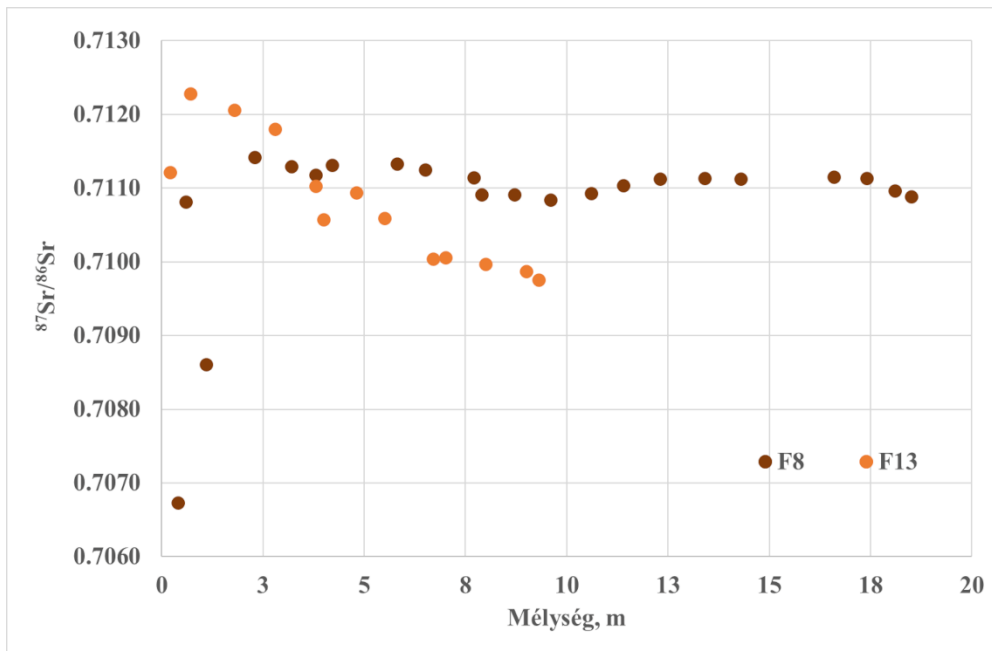
A Hétszőlő Szőlőbirtokról bor idősort is vizsgáltam az 1999-2017 évek intervallumában, mely eredményei a 48. ábrán láthatóak. Ezeket lehetőségem volt összevetni régi a Tolcsvai Bormúzeumból és a mádi dűlőkről származó mintákkal. Az eredményekből látszik, hogy a tokaji Hétszőlő Szőlőbirtokról mintázott borok jó egyezést mutatnak a 47. ábra fúrasmagjának alsó, alacsonyabb izotóparányú tartományával, míg a tolcsvai bormúzeum „öreg” borai ugyanezen fúrás mag felső magasabb izotóparányú tartományával korrelálnak. Hogy mi lehet ennek a magyarázata, azt megtudhatjuk, ha utána járunk kicsit az ültetvény történetének. Az 1950-es évektől a rendszerváltásig a területen nem folyt szőlőművelés, 1991-ben az egész ültetvény újratelepítették. Azóta tudatosan kerülnek a vegyszerek használatát és az organikus gazdálkodás lett az alapfelfogás. Az ábrából az látszik, hogy az újonnan telepített ültetvény gyökérszónájának túlnyomó része a 70 cm alatti

talajmélységből veszi fel az alacsonyabb izotóparányú stronciumot. A 1934 és 1950 között vizsgált borok esetén az ültetvény idős kora miatt gyökérzete mélyebbre nyúlik le, így a borok  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a 0,7100 átlag körül mozog, ami a fűrsmag magasabb  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányú tartományával egyezik meg.



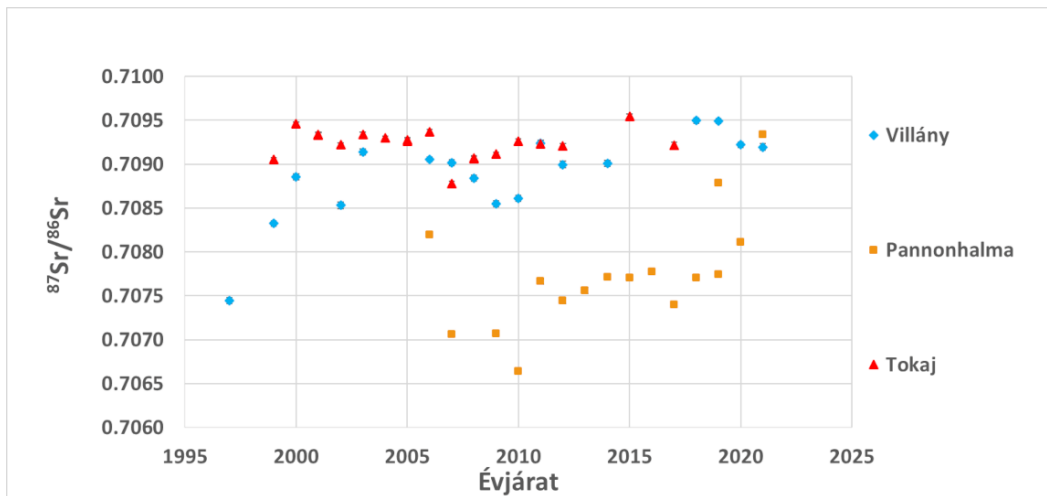
48. ábra: Tokaji borvidék jellemzése fiatal és régi borok idősorai esetén.

A mádi dűlőkről származó borminták 2013-2020 közötti időszakot fednek le és stroncium izotóp-összetételüket tekintve a Tolcsvai bormúzeum boraival mutatnak átfedést, viszont stroncium izotóp-összetételük magasabb stroncium izotóparányt is felvesz. Az átfedés a két csoport között magyarázható azzal, hogy a mádi dűlő szőlőültetvényei is régebben lettek telepítve, gyökérzónájuk mélyebbre nyúlik le, így egyazon talajmélységből építik be növényi szövetekbe a stronciumot és a területek is hasonló stroncium izotóparánnyal jellemezhetőek. A Mádi Borakadémiának köszönhetően lehetőségem volt a mádi dűlőkről két mélységi fűrsmagot feldolgozni. A két fűrsmag az F8 és F13, 9,3 m és 19 m mélységűek. Stroncium izotóp-összetételük a mélység függvényében a 49. ábrán látható. A mádi F13-as fűrés a tokaji fűrés magasabb izotóparányú tartományával egyezik meg, amit a tolcsvai bormúzeum és mádi dűlőkről származó borok egy része jellemez. A 48. ábrán jól látható, hogy a mádi borok másik része 0,7105 izotóparány feletti értéket feszi fel, ami a F8 fűrés stroncium izotóparányával egyezik meg. Ezek a borok nagy valószínűséggel az F8 fűrés területéről származnak. A tokaji borvidék stroncium izotópos-összetétele a 0,7087 – 0,7112 tartománnyal jellemezhető.



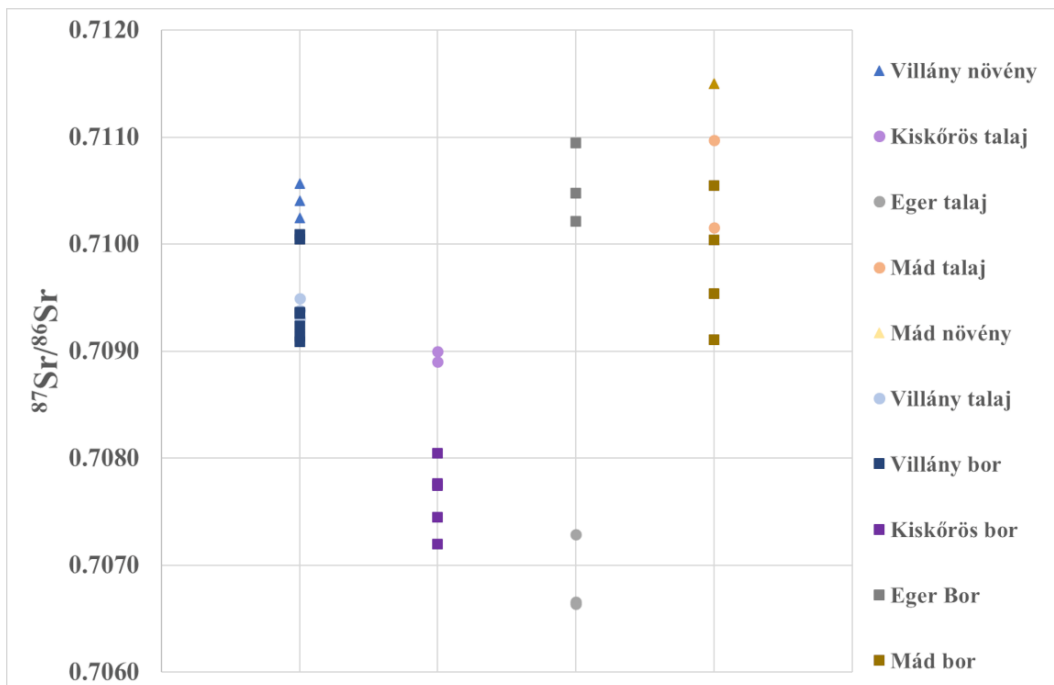
49. ábra: Mádi talaj fúrások stroncium izotóparány változása a mélység függvényében.

A tokaji borvidéken felül a villányi és pannonhalmi borvidékről is lehetőségem nyílt idősorokat vizsgálni. Az eredmények az 50. ábrán láthatóak. A villányi borvidék, Gere pincészetéből származó idősor bormintái átfedést mutatnak a tokaji borvidék bormintáival. A villányi borvidék borainak  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a 0,7075 – 0,7095 tartományban mozog. Bár a termőterületek alapkőzete a villányi borvidék esetén mészkő-dolomit, a tokaji borvidéken pedig vulkanikus (dácit) mindkettőt vastag löszréteg fedí. A stroncium izotópos-összetételük alapján pedig a löszrétegek genetikailag azonos területről származhatnak, így a két borvidék borainak stroncium izotópos-összetétele is hasonló. Az 50. ábra alapján a pannonhalmi borvidék, Pannonhalmi Apátság borai egyértelműen megkülönböztethető a villányi és tokaji borvidék boraitól. A pannonhalmi borvidék borainak átlagos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a 0,7075 körül mozog. Két borminta esetében volt magasabb 0,7088 és 0,7094 stroncium izotóparány mérve. Összeségében ez alacsonyabb, mint a tokaji és villányi borminták esetében mért átlag érték. Az eltérés oka, hogy itt a szőlőművelés löszön és homokon kialakult barna erdőtalajon történik, melyek kémhatása lúgos, a talajok meszesek.



50. ábra: Tokaji, Pannonhalmi és Villányi borvidékek stroncium izotóparány jellemzése.

Az idősorok mellett egyedi, kis mintaszámú, de növényi, talaj és bormintákat tartalmazó kampányok is megvalósultak. Az egyedi mintázások mintái a villányi, tokaji, egeri és kunsági borvidékről származnak.

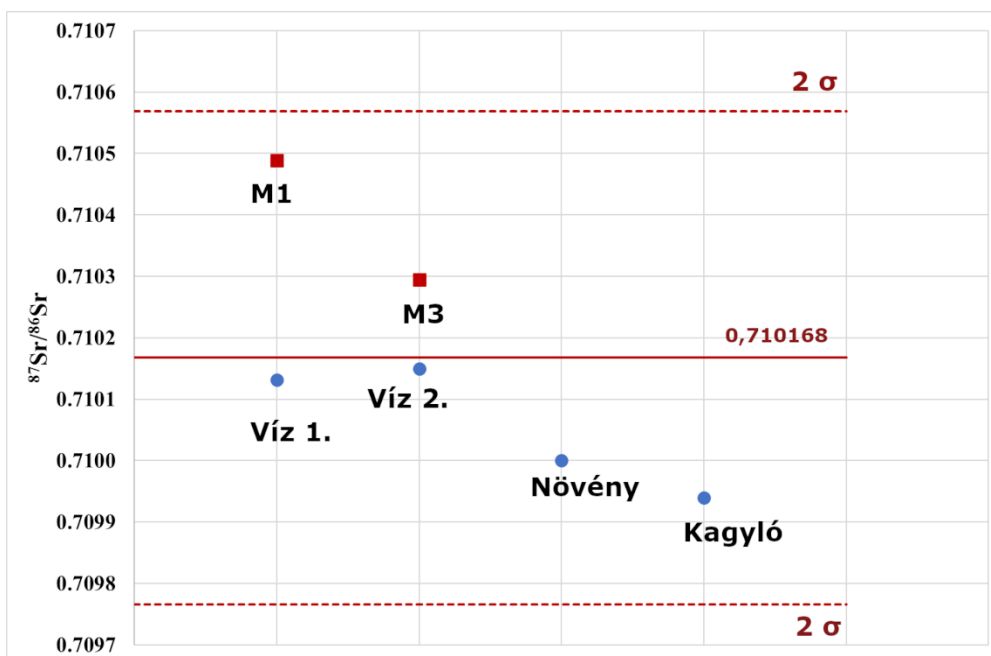


51. ábra: Egyedi mintázások növény, talaj és bor stroncium izotóparányának eredményei.

A Mádról és Villányból származó bor minták, a mádi és tokaji idősorok stroncium izotóparány tartományába esnek, amely bizonyítja a módszer alkalmasságát a földrajzi származási hely meghatározásában. Az egri borok 0,7100 - 0,7110 tartománnyal a mádi borokhoz hasonló stroncium izotóparánnyal rendelkeznek, míg a kiskőrösi borminták a 0,7070 – 0,7081 tartományba esnek. Ez a pannonhalmi borvidék boraival mutat hasonlóságot. A növényi, szőlőlevél minták magasabb izotóparánnyal jellemezhetőek, mint a borminták és talajminták. Egy esetben, az egri talajminta mutatott kivételt, ahol a talajmintában alacsonyabb izotóparány volt mérhető, mint a bormintában. A magyarázat további kutatást igényel.

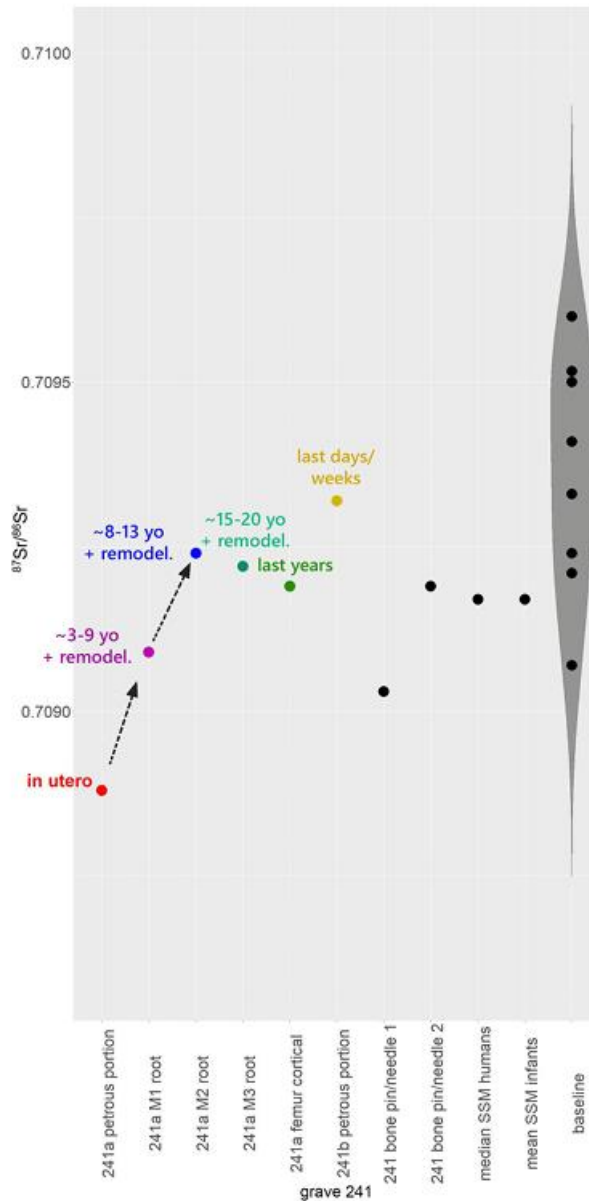
## 5.2 Stroncium izotóparány mérések alkalmazása régészeti mintákon

A  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány meghatározást sikerrel alkalmaztam régészeti vizsgálatokban, melyek a következők voltak: Derecske, Bikás-dűlő lelőhelyről feltárt Kagán lovasa fog és háttérmintáin, a késő bronzkori Vanya-kultúra idejéből származó középkorú nő és ikermagzatjainak fog és csont mintáin, valamint a lelőhelyről előkerült hamvasztásos maradványokon, továbbá a Tisza északi partján elhelyezkedő Karos, Kenézlő és Tiszanána lelőhelyekről feltárt egyének fog és csont mintáin.



52. ábra: Az avar lovas M1 és M3 fogainak és Bikás-Dűlő környezeti háttérmintáinak stroncium izotóparány értékei.

A 30-35 éves korában elhunyt avar harcos M1 és M3 őrlőfogából vett mintákat és a lelőhelyről származó háttérmintákat (talaj, fű, víz és kagyló) vizsgáltam stroncium izotóparány meghatározással. Az eredmények a 52. ábrán vannak szemléltetve. Az M1 őrlőfog kifejlődésének (kalcifikációjának) kezdete már a születéstől nyomon követhető, a zománcfejlődés befejeződése 3-4 éves korban történik meg, de a fog áttörése csak 6 éves korban következik be. Ezzel szemben az M3 őrlőfog (bölcességfog) kalcifikációjának kezdete csak 7-9 éves korban indul meg, a zománcfejlődés befejeződése 12-16 éves korra történik meg, áttörésére általában 17-21 éves korban kerül sor. A maradandó fogak fejlődésben meglévő időbeli eltérés lehetőséget ad arra, hogy a különböző időpontokban fejlődő és áttörő őrlőfogokban mért  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányok, valamint a lelőhely környezete  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányának összehasonlításával következtetni lehet arra, hogy az egyén az eltemetésének helyén, vagyis ugyanazon a helyen töltötte-e az életét felnőtt koráig, esetleg más, a lelőhelytől eltérő  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánnyal rendelkező területen született és onnan költözött be. A két őrlőfog stroncium izotóparánya számottevően nem különbözik, független attól, hogy az egyik fog még a gyerekkor elején nőtt ki, míg a másik már felnőttkor kezdetén. Ez azt valószínűsíti, hogy gyermekkorát (Molaris 1) és felnőttkorát (Molaris 3) is valószínűleg ugyanazon a helyen töltötte. A fogminták stroncium izotóparány eredményeihez nagyon hasonló eredményt kaptunk a vizek, a fű és a kagyló estén is. Mindez azt erősíti meg, hogy az avar lovas ezen a területen, vagyis a Kálló-folyó vidékén, a mai Derecske nyugati határában nöhetett fel. A talaj stroncium izotóparánya teljesen eltér az előbbi eredményektől, mely azzal magyarázható, hogy jelen esetben a teljes talaj (minden talajalkotó) stroncium tartalmát vizsgáltuk, nem pedig csak az élőlények számára felvehető formákat. Archeológiai vizsgálatoknál éppen ezért kerülendő a teljes talaj elemzése, ehelyett inkább a könnyen kioldható, növények által felvehető frakciót célszerű vizsgálni. A kapott eredmények alapján elmondható (52. ábra), hogy az avar lovasunk helybeli volt, mivel a háttérmintákkal összehasonlítva 95%-os határon, vagyis  $2\sigma$  belülre esnek az értékek.



53. ábra:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparány értékei a 241-es temetkezés különböző elemeinek és a helyi háttérminták összehasonlításával (Cavazzuti et al. 2021).

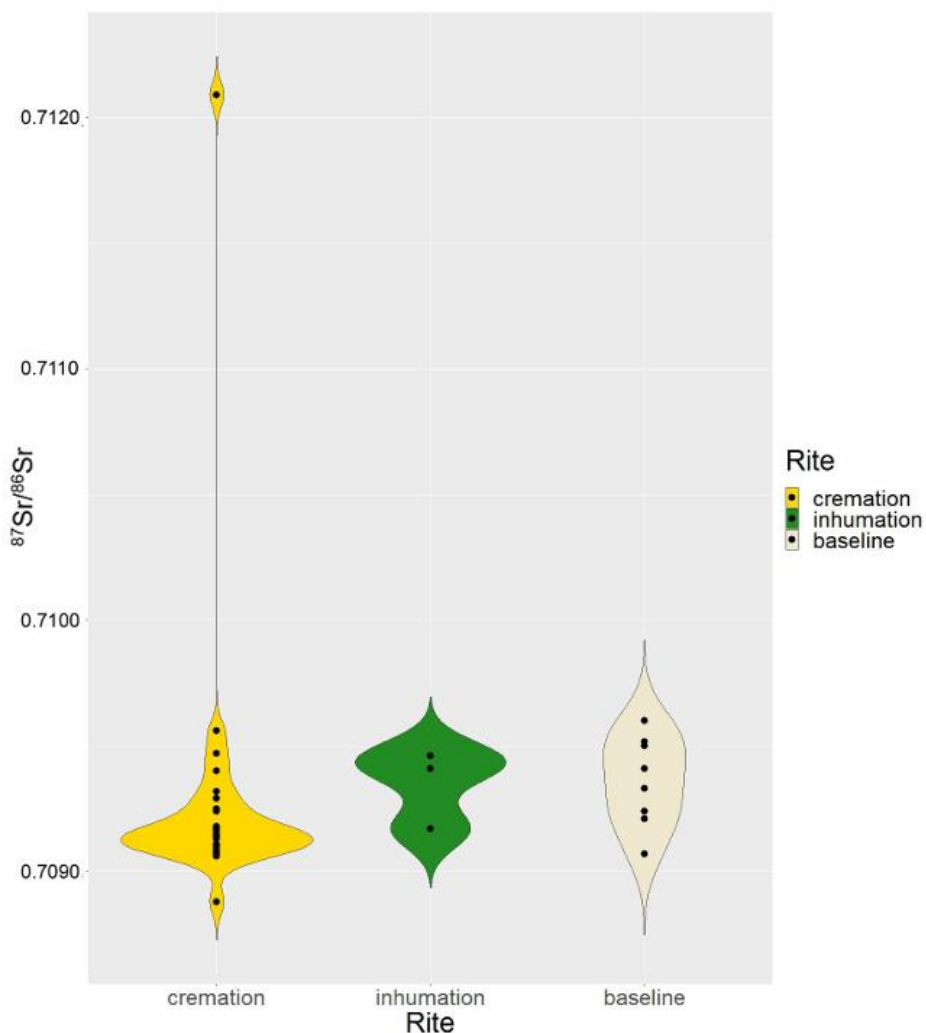
A késő bronzkori Vatya-kultúra idejéből származó középkorú nő és ikermagzatja fog és csont mintáin végzett stroncium izotóparány meghatározás lehetővé tette a nő életében bekövetkező helyváltoztatás kimutatását. Az 53.

ábrán a 241 urnában feltárt magas státuszú nő (241a) és egyik ikermagzatja (241b) hamvasztott csont és fog maradványainak stroncium izotóparány eredményei vannak ábrázolva a helyi, szigetszentmiklósi egyének átlagának és a helyi háttérnek az összehasonlításával.

A 241a esetében a petrous csont stroncium izotóparánya értéke (0,70888) kívül esik a helyi tartományon; a korai és késői gyermekkorban képződő és a későbbi életszakaszokban részben átépülő M1 és M2 fogazat radiogénebbnek tűnik, és fokozatosan jobban illeszkedik a helyi tartományhoz. Az M2 és M3 fogazat, a combcsont kérgi és a 241b magzat petrous csontja, amelyek a késő gyermekkor/korai serdülőkor és a felnőttkor közötti halál előtti időszakot fedik le összeegyeztethetőek a helyi izotóparány értékekkel. Az adatok tehát arra utalnak, hogy a 241a jelű egyén (felnőtt nő) a késő gyermekkorban, olyan 8-13 évesen költözhetett Szigetszentmiklósrá. Az izotóparány enyhe növekedése, amely a combcsont kérgi átalakulása és a 241b femur cortical csontjának kialakulása között történt, életének utolsó hónapjaiban vagy heteiben helyváltoztatásra utalhat, vagy - ami még valószínűbb - a táplálkozás enyhe változására, a bevitt táplálék jellege vagy eredete tekintetében, amely nyilvánvalóan szintén szezonálisan változott a bronzkori földművelő közösségek körében.

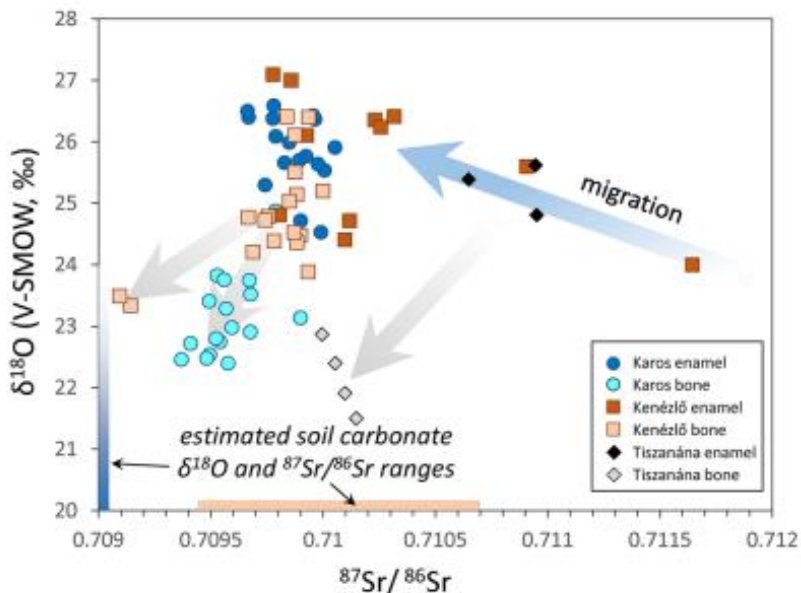
Továbbá elsőként alkalmaztam stroncium izotóparány vizsgálatot hamvasztásos temetkezés maradványain. A 26 hamvasztásos egyén stroncium izotóparány eredményei 0,70888 és 0,71209 között mozognak, míg a 3 hagyományos temetkezésből származó egyén fogzománc elemzése 0,70917 és 0,70941 közötti értékeket mutatott (54. ábra). A hamvasztások többnyire a 0,70906-0,70918, és kisebb mértékben a 0,70924 és 0,70956 közötti tartományban koncentrálnak. Két temetkezés (476. és 489. sz.) ebbe a második tartományba esik, míg csak egy (190. sz.) illeszkedik jobban a hamvasztások többségéhez. Két egyén tekinthető kívülállónak a csoportból, a 215 és 243 urnából feltártak 0,70956 és 0,71209 stroncium izotóparány értékekkel.

A stroncium izotóparány tekintetében (kétmintás t-próba,  $p = 0,75$ ) nem észlelhető szignifikáns különbség a hamvasztott és a hagyományosan temetett egyedek között.



54. ábra: A Szigetszentmiklósi hamvasztásos és hagyományos temetkezésből származó csont és fog minták, valamint a helyi háttérminták stroncium izotóparány értékei (Cavazzuti et al. 2021).

Megvizsgáltam a Tisza északi partján elhelyezkedő Karos, Kenézlő és Tiszanána temetkezésekből feltárt egyének fog és csont mintáinak stroncium izotóparányát, hogy kiderítsem megőrizték-e eredeti összetételüket. Ugyanis az eltemetődés után diagenetikus változásokat szenvedhetnek el a talajban való tartózkodási idő, a környezet és a klíma függvényében. A másodlagos karbonátok eltávolítása szükségeszerű különben a bennük jelenlévő stronciumtartalomnak köszönhetően megváltoztathatják a stroncium izotóparány értéket, ezzel az eredeti arányt elmaszkolva. Éppen ezért a mintákat előkezelttem fizikai és kémiai úton, hogy a másodlagos karbonátokat a lehető leghatékonyabban eltávolítsam a mintákból (lásd 3.3.2 fejezet).



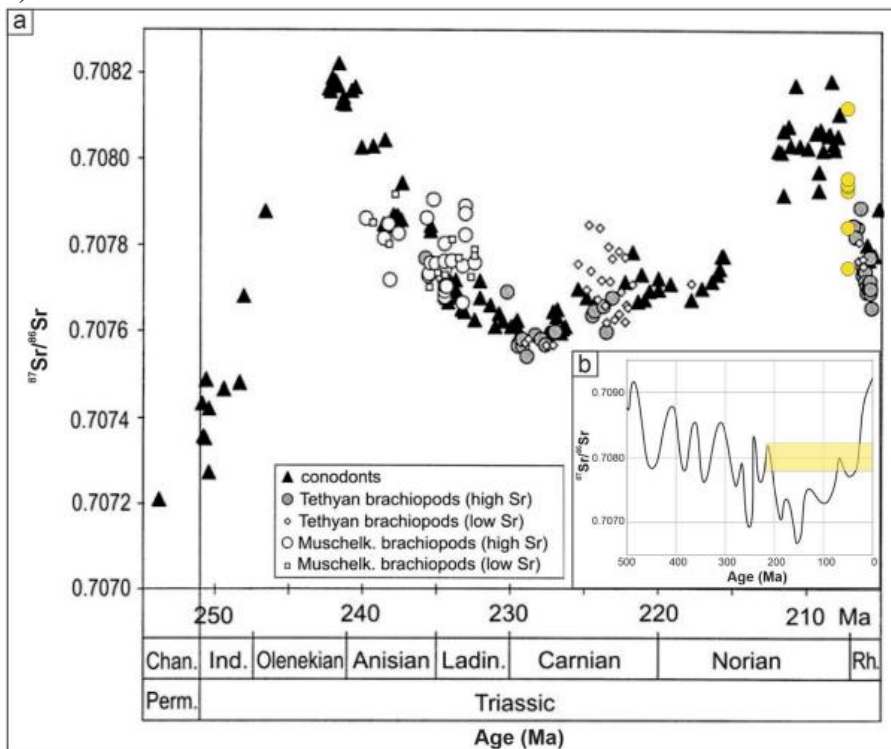
55. ábra: Stabil oxigénizotóp-összetétel a stroncium izotóparány függvényében. A kék nyíl jelöli a migráció miatti  $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  kapcsolt változást, a szürke nyilak a zománcadatoktól származó eltolódásokat jelzik a csontösszetételek felé. Becsült talajkarbonát  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -tartomány és  $\delta^{18}\text{O}$  értékek Depaermentier et al. (2021) és a karbonát-víz oxigénizotóp frakcionálási számításokból származnak (Gugora et al. 2022).

Csontok esetén ez nehezebbnek bizonyult a csont porózus szerkezetének köszönhetően. A fog minták sokkal ellenállóbbak ezen változásokkal szemben a tömör hidroxipatit szerkezetüknek köszönhetően.

Az 55. ábrán az oxigén izotóparány függvényében van ábrázolva a stroncium izotóparány. Az oxigén összetétel adatok szerzőtársam Ariana Gugora eredményei. A két izotóparány együttes alkalmazása hatékonyabb segítséget nyújt az archeológiai minták étrendi és vándorlásbeli tanulmányozásában. Az ábrából látható, hogy néhány Kenézlii, valamint a karosi csont minták többségénél és a tiszánánai csont mintáknál tapasztalható a másodlagos karbonátok okozta kitettségből oxigén izotóparány eltolódás, míg mindhárom csoport fog mintái esetében ez a jelenség nem befolyásoló tényező stroncium izotóparány eredményeik az eredeti állapotukat képviselik. A temetkezések területéről vizsgált egyének közül egy (Kenézli temetkezés) tekinthető kívülállónak, akit a Kenézlii temetkezés helyén tártak és aki magasabb stroncium izotóparány értéket képvisel, így helyinek nem mondható.

### 5.3 Stroncium izotóparány mérések alkalmazása geológiai mintákon

A  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópösszetétel meghatározást sikerrel alkalmaztam a karbonát szedimentológiai vizsgálatokban. A karbonátos üledékek diagenetikus dolomitizációja komplex folyamat, melynek megismeréséhez hozzájárul  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparányuk tanulmányozása is. A mért izotóparányok 0,707738 és 0,708128 közötti tartományba estek és jól illeszkednek a Korte et al (2003) által a Tethysi- és Germán-medencéből származó triász kori brachiopódák és conodonták által mért értékekhez. Az eredmények a 41. ábrán sárga színű körökkel vannak jelölve. Eredményeim szépen illeszkednek a Korte által mért izotóparány görbére, alátámasztva azt a globális dolomitizációs trendet, mely világszinten zajlott ebben az időszakban (56. ábra).



56. ábra: a) A Keszthelyi-hegységből származó felső-triász dolomitminták (sárga pöttyök, saját mérési eredmények)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotópösszetételének összehasonlítása a Tethys- és Germán-medencéből származó, Korte et al. (2003) által mért triász kori brachiopodák és conodonták izotópösszetételével. b) A tengeri Sr izotóparány szekuláris változásainak fanerozoikumi referencia görbéje (Haas et al. 2022).

## 5.4. Nagy ólomtartalmú mázak ólomizotóparány eredményei

A mázak ólom izotópos elemzése segít majd kideríteni, hogy az ólom ugyanabból vagy különböző ércforrásból származott-e, ami megerősítheti, hogy a térségben több műhely is létezett. További célom volt az ólom eredetének meghatározása, vagyis, hogy a mesterek a régióból származó ólomércet használták-e alapanyagként, például a közeli Selmebánya/Banská Štiavnica(/Schemnitz) a Szlovák Érchegységből vagy távolabbról importáltak azt.

Doktori kutatásom során az elsődleges célom az volt, hogy megtaláljam azt a legegyszerűbb és leggyorsabb módszert mellyel meghatározható nagy ólom tartalmú kályhacsempék kerámiamázában az ólom izotópos összetétele. Ezért három preparálási módszert hasonlítottam össze egymással. Elsőnek a máz felületéről egy darabka mázat lepattintottam és 3%-os HNO<sub>3</sub> és 20%-os HF keverékében oldottam fel, majd 50 ppb ólom tartalomra állítottam be a minták koncentrációját hígítással. (1. módszer). Az 1-es módszerrel mért Pb izotóparányok eredményei az 14. táblázatban olvashatók. A méréseket x párhuzamosban végeztem el, így a mért értékek mellett a szórást is feltüntettem. Másodszer, A 2. módszernél az ólmot közvetlenül a máz felületéről vettem néhány óvatos mozdulattal érintve azt egy annak felületét poliészter anyagú 8 M salétromsavba mártott mintázó tamponnal. A mintázó tamponokról az ólmot 3%-os kétszer desztillált salétromsavban 5 percig történő áztatással oldottam le és ezerszeresére hígítottam, mivel itt nem volt fogalmam a minta ólom tartalmát illetően. Extrakciós kromatográfiás elválasztást nem alkalmaztam közvetlenül a hígított mintákból mértem. A 3. módszernél az 1. módszer során preparált mintákat extrakciós kromatográfiás elválasztás segítségével tisztítottam meg a lehetséges szennyező anyagoktól, majd a megtisztított oldatból mértem.

15. táblázat: 1. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.

Minta neve	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb b	± 1σ	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb b	± 1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb b	± 1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 1σ
E1 zöld	2,09778	0,00016	38,5372	0,0082	0,852858	0,000043	18,3705	0,0042
E1 sárga	2,09594	0,00018	38,5175	0,0078	0,852088	0,000050	18,3772	0,0040
E2 zöld	2,08619	0,00021	38,4130	0,0082	0,848355	0,000053	18,4130	0,0043
E2 sárga	2,08629	0,00017	38,4156	0,0079	0,848410	0,000047	18,4134	0,0040
E7 zöld	2,08574	0,00019	38,4382	0,0077	0,847488	0,000050	18,4291	0,0040
E10 zöld	2,09727	0,00019	38,5311	0,0082	0,852677	0,000047	18,3721	0,0043
F12 zöld	2,08466	0,00019	38,4534	0,0075	0,846712	0,000046	18,4459	0,0040
F12 sárga	2,08513	0,00021	38,4388	0,0085	0,847225	0,000052	18,4347	0,0044
F14_1 zöld	2,08603	0,00021	38,4196	0,0087	0,847952	0,000052	18,4175	0,0046
SZ_Palást zöld	2,08562	0,00020	38,4160	0,0089	0,847767	0,000051	18,4195	0,0046
SZ_Szent alak zöld	2,08590	0,00017	38,4148	0,0076	0,848109	0,000043	18,4164	0,0039
S_2012.1. 83.5 zöld	2,08554	0,00020	38,4310	0,0076	0,847474	0,000053	18,4273	0,0040

Minta neve	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$
S_2012.1. 85.2 zöld	2,08606	0,00021	38,4177	0,0083	0,848209	0,000050	18,4163	0,0044
S_2012.1. 88.2 zöld	2,08588	0,00018	38,4154	0,0073	0,848139	0,000046	18,4168	0,0038
CS_2016.1 17.3 sárga	2,08602	0,00020	38,4195	0,0079	0,848172	0,000051	18,4176	0,0042
CS_2016.1 17.3 zöld	2,08143	0,00020	38,7147	0,0086	0,841348	0,000054	18,6000	0,0045
CS_2016.1 17.3 fehér	2,08565	0,00019	38,4652	0,0084	0,847260	0,000051	18,4428	0,0043
CS_2016.1 63.12_ fehér	2,08459	0,00018	38,4319	0,0082	0,847026	0,000044	18,4362	0,0042
I 68 zöld	2,08016	0,00014	38,7337	0,0069	0,840266	0,000130	18,6205	0,0035
I 69 zöld	2,07973	0,00013	38,7448	0,0068	0,839848	0,000113	18,6297	0,0035
I 70 kék	2,08609	0,00010	38,4772	0,0064	0,847360	0,000077	18,4446	0,0032
I 70 fehér	2,08598	0,00008	38,4804	0,0053	0,847313	0,000045	18,4471	0,0026

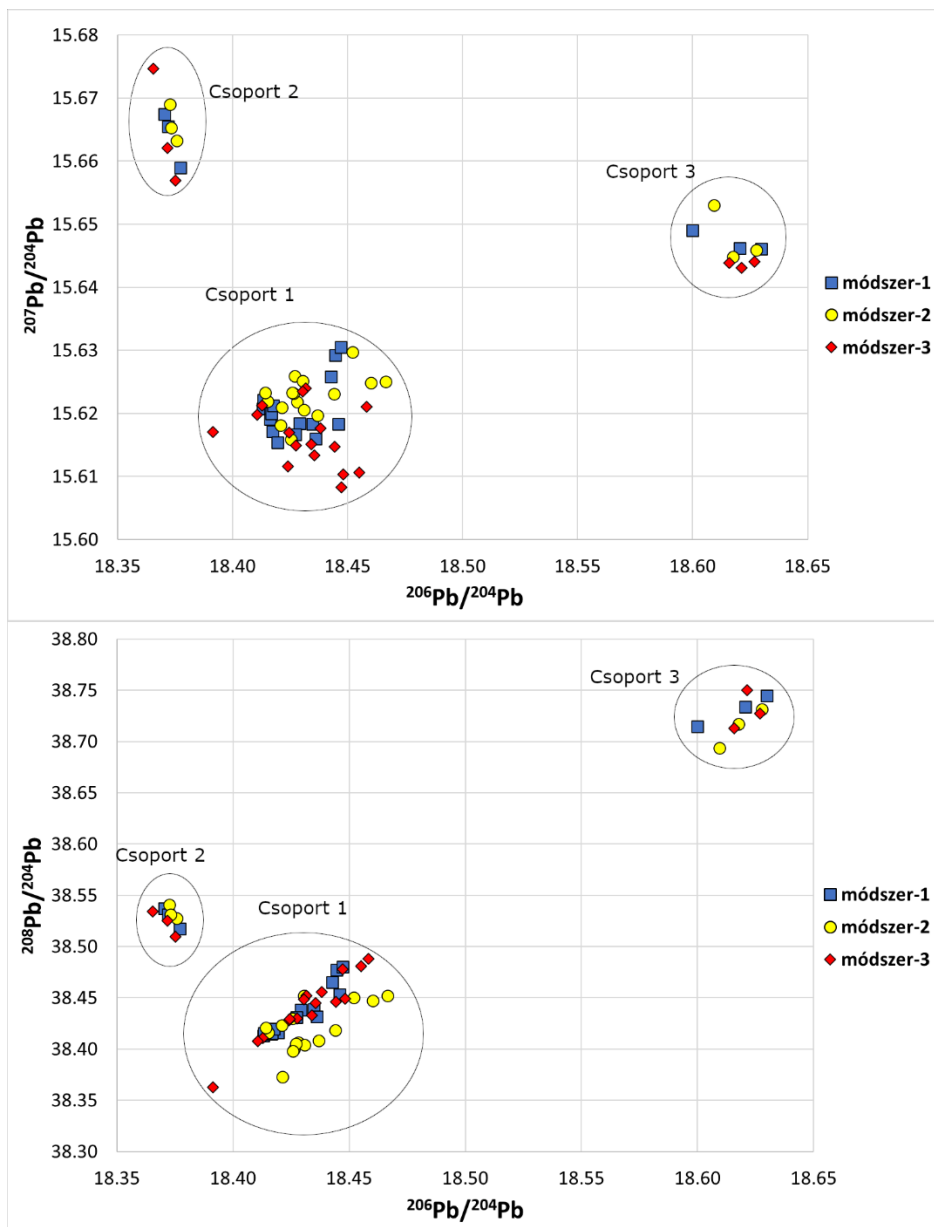
16. táblázat: 2. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.

Minta neve	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$
E1 zöld	2,09772	0,00019	38,5410	0,0066	0,852842	0,000047	18,3727	0,0036
E1 sárga	2,09664	0,00022	38,5275	0,0098	0,852388	0,000053	18,3758	0,0051
E2 zöld	2,08610	0,00024	38,4160	0,0093	0,848319	0,000051	18,4152	0,0049
E2 sárga	2,08647	0,00031	38,4209	0,0234	0,848438	0,000061	18,4142	0,0115
E7 zöld	2,08571	0,00057	38,4302	0,0502	0,847519	0,000066	18,4254	0,0246
E10 zöld	2,09712	0,00022	38,5310	0,0083	0,852620	0,000041	18,3732	0,0044
F12 zöld	2,08272	0,00024	38,4475	0,0090	0,846409	0,000052	18,4602	0,0048
F12 sárga	2,08297	0,00092	38,4187	0,0331	0,847052	0,000115	18,4441	0,0179
F14_1_ zöld	2,08410	0,00026	38,4063	0,0104	0,847713	0,000057	18,4282	0,0055
SZ_Palást zöld	2,08366	0,00023	38,4039	0,0089	0,847520	0,000046	18,4309	0,0047
SZ_Szent alak zöld	2,08397	0,00025	38,4002	0,0103	0,847870	0,000053	18,4264	0,0054
S_2012.1. 83.5 zöld	2,08324	0,00054	38,4084	0,0127	0,847202	0,000047	18,4368	0,0077
S_2012.1. 85.2 zöld	2,08419	0,01442	38,4056	0,0285	0,847989	0,006441	18,4271	0,1282
S_2012.1. 88.2 zöld	2,08390	0,00022	38,3980	0,0086	0,847901	0,000052	18,4259	0,0046
CS_2016.1 17.3 sárga	2,08305	0,00136	38,3727	0,0503	0,847985	0,000134	18,4213	0,0270
CS_2016.1 17.3 zöld	2,07925	0,00089	38,6935	0,0275	0,841140	0,000074	18,6093	0,0155
CS_2016.1 17.3 fehér	2,08378	0,00023	38,4501	0,0085	0,847047	0,000049	18,4520	0,0046
CS_2016.1 63.12_ fehér	2,08225	0,00032	38,4521	0,0162	0,846124	0,000069	18,4666	0,0083
I 68 zöld	2,07959	0,00006	38,7172	0,0030	0,840325	0,000021	18,6176	0,0016
I 69 zöld	2,07926	0,00012	38,7316	0,0054	0,839931	0,000038	18,6276	0,0028
I 70 kék	2,08585	0,00012	38,4233	0,0104	0,847850	0,000043	18,4209	0,0051
I 70 fehér	2,08632	0,00007	38,4522	0,0038	0,847781	0,000022	18,4306	0,0019

17. táblázat: 3. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.

Minta neve	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ b	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$
E1 zöld	2,098193	0,000046	38,534367	0,086	0,853483	0,000007	18,3655	0,0411
E1 sárga	2,095746	0,000011	38,509769	0,017	0,852067	0,000002	18,3752	0,0079
E2 zöld	2,086087	0,000017	38,410925	0,020	0,848388	0,000002	18,4129	0,0095
E2 sárga	2,086159	0,000011	38,407796	0,015	0,848408	0,000001	18,4107	0,0071

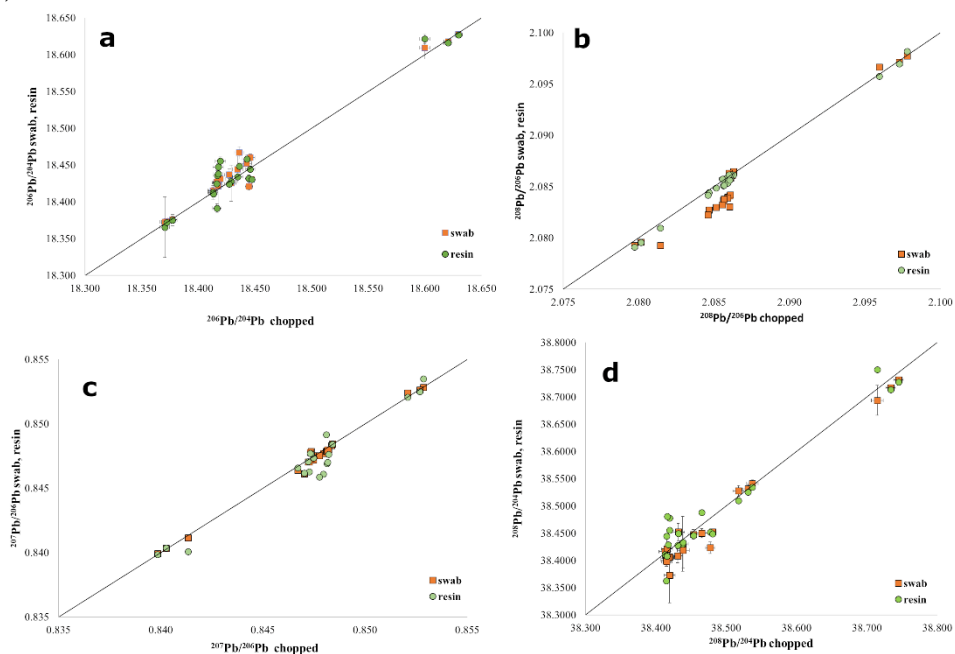
Minta neve	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$
E7 zöld	2,085456	0,000010	38,430084	0,010	0,847368	0,000002	18,4276	0,0050
E10 zöld	2,096973	0,000010	38,525141	0,010	0,852513	0,000001	18,3717	0,0049
F12 zöld	2,084407	0,000009	38,445819	0,009	0,846584	0,000001	18,4444	0,0042
F12 sárga	2,084874	0,000008	38,432906	0,007	0,847080	0,000001	18,4341	0,0035
F14_1 zöld	2,085832	0,000009	38,477892	0,010	0,846107	0,000001	18,4472	0,0049
SZ_Palást zöld	2,085086	0,000011	38,480858	0,012	0,845867	0,000001	18,4552	0,0059
SZ_Szent alak zöld	2,085914	0,000006	38,362883	0,012	0,849151	0,000006	18,3914	0,0059
S_2012.1.83.5 zöld	2,085740	0,000010	38,427941	0,015	0,847346	0,000005	18,4241	0,0073
S_2012.1.85.2 zöld	2,085757	0,000009	38,429134	0,015	0,847618	0,000005	18,4245	0,0072
S_2012.1.88.2 zöld	2,085349	0,000021	38,444763	0,014	0,846916	0,000004	18,4356	0,0067
CS_2016.1 17.3 sárga	2,085633	0,000011	38,455402	0,014	0,847025	0,000005	18,4382	0,0067
CS_2016.1 17.3 zöld	2,080961	0,000012	38,750169	0,013	0,840067	0,000005	18,6212	0,0061
CS_2016.1 17.3 fehér	2,085139	0,000012	38,488132	0,012	0,846288	0,000006	18,4583	0,0057
CS_2016.1 63.12_fehér	2,084163	0,000012	38,449216	0,011	0,846170	0,000004	18,4482	0,0053
I 68 zöld	2,079565	0,000012	38,713155	0,006	0,840349	0,000004	18,6159	0,0031
I 69 zöld	2,079103	0,000017	38,727461	0,008	0,839857	0,000005	18,6270	0,0040
I 70 kék	2,086193	0,000020	38,452105	0,010	0,847671	0,000006	18,4317	0,0049
I 70 fehér	2,086144	0,000010	38,448508	0,004	0,847703	0,000003	18,4304	0,0023



57. ábra: A három preparálási módszer összehasonlítása (1 módszer lepattintott minta; 2 módszer felületi mintázó tamponok használata; 3 módszer 1 módszerből származó oldat + extrakciós kromatográfiás tisztítás).

A mázak három különböző csoportba sorolhatók az ólom izotóparányuk alapján. A 3. és 2. módszert az 1. módszerrel összehasonlítva (lásd a 5-7. táblázatok) enyhe eltérésen kívül hasonló eredményeket kaptam mind a három

módszerrel (57. ábra). Megjegyzésül írom le, hogy a mérés hibája csak kicsivel nagyobb, mint a szimbólumok jelölése. A különbségek abból adódhatnak, hogy a tamponálásos mintázási technika csak a máz felületéről vett ólmot (2. módszer), míg az 1. módszer (lepattintott minta) a mázban lévő ólmot jellemzi. Az 1. módszer mintavételi technikája homogénebb mintavételt eredményez, mint a mintavételi tamponálás a 2. módszernél, mely a felületet mintázza meg. Viszont az 1. módszernél számolni kell azzal is, hogy a máz alatti kerámia alapanyagából is kerülhet a mintaoldalba, így növelve a mátrixhatást. Az 1. csoportban a  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  izotóparányban mutatkozó kisebb különbséget a máz felületének inhomogenitásának tulajdonítom, amely a kerámiatestből történő szennyeződését eredményezi. Újbóli átnézés és ártértékelés után is ezeket az eredményeket kaptuk, az eltérésnek műszeres okát nem tapasztaltam. Jelentős eltérés a három preparálási módszer (1-3. módszer) között nem tapasztalható. Az 56. ábrán az 1. és 2. módszer van ábrázolva a 3. módszer függvényében. A feltüntetett izotóparányok a következők:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .



58. ábra: A 1. és 2. módszer ábrázolása a 3. módszer függvényében a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (a),  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (b),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (c),  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (d) izotóparányokat tekintve.

A mázoknak egyértelműen ugyanaz a három csoportja különböztethető meg mindhárom előkészítési módszer alkalmazása esetén (58. ábra). Az eredmények függvényében 2. módszert javaslom nagy ólom tartalmú kerámia mázak ólom izotóparányának meghatározására, mivel roncsolás mentes, a

méretkizárásos kromatográfia elhagyható, így időt és vegyszert, valamint labormunkaidőt is spórolunk meg az alkalmazásával. Mivel kromatográfias elválasztás nem szükséges, ezért a csak az 1. módszerrel elemzett minták is megbízható ólom izotópos adatokat szolgáltatnak, azonban ez a módszer nem őrzi meg a lelet eredeti állapotát. Az oszlopkémia alkalmazása viszont segít az MC-ICP-MS tisztán tartásában, hatékony és eredményes működtetésében. Az extrakciós kromatográfias tisztítás nélkül a műszer ionforrása, a ködkamra tisztítására gyakrabban van szükség.

A felhasznált ólom eredetének a meghatározásához az 1. módszerrel nyert ólom izotópos adatokat használtam, mivel az összes mázmintánál csak ezzel a módszerrel mért adatok voltak adottak. (lásd a 17. táblázat).

18. táblázat: 1. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok a felhasznált ólom eredetének a vizsgálatában.

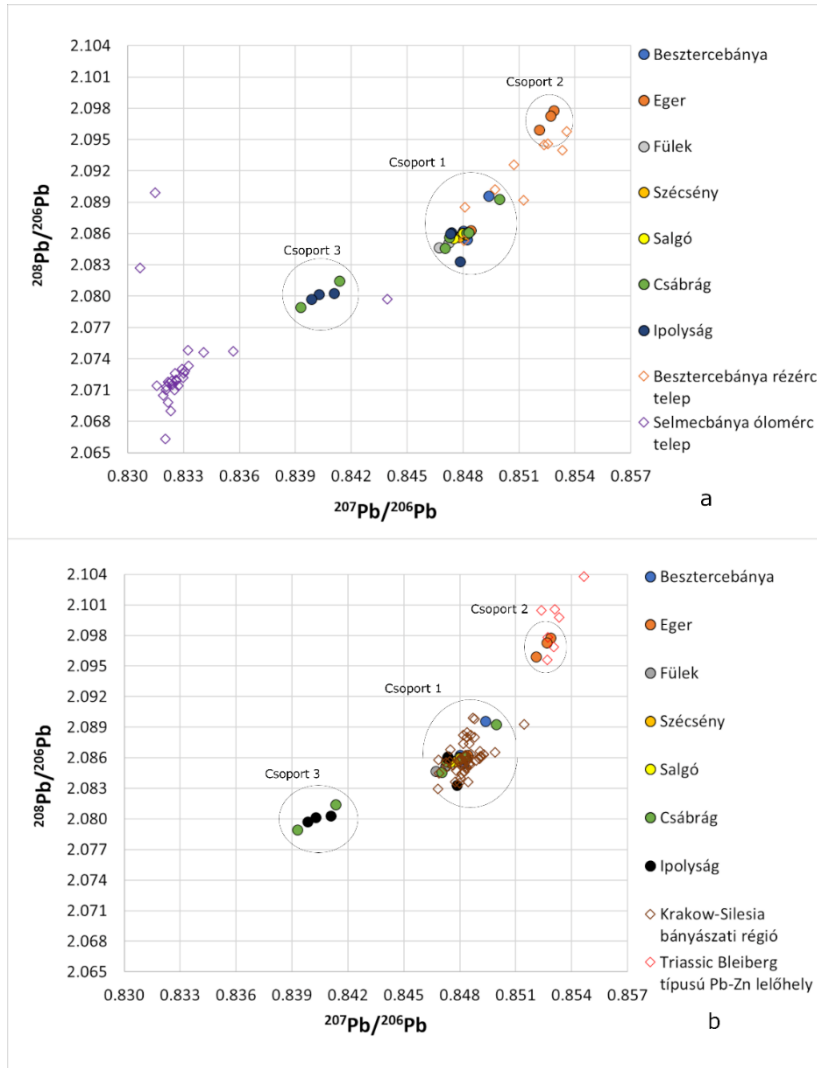
Minta neve	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	± 1σ	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	± 1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	± 1σ
BB_314 zöld	2.0895	0.0037	38.4647	0.008	0.84936	0.00078	18.4078	0.0328	15.635	0.031
BB_654 9 zöld	2.0859	0.0066	38.4078	0.019	0.84810	0.00160	18.4128	0.0587	15.616	0.058
BB_Adam and Eve_green	2.0862	0.0019	38.4267	0.0053	0.84800	0.00045	18.4189	0.0165	15.619	0.016
BB_St. Peter_green	2.0854	0.0101	38.3964	0.0230	0.84821	0.00314	18.4115	0.0902	15.617	0.096
E1_green	2.0977	0.0002	38.5372	0.0082	0.85285	0.00001	18.3704	0.0042	15.667	0.004
E1_yellow	2.0959	0.0002	38.517	0.0078	0.85208	0.00005	18.3772	0.0040	15.659	0.004
E2_green	2.0861	0.0002	38.413	0.0082	0.84835	0.00005	18.4129	0.0043	15.621	0.004
E2_yellow	2.0862	0.0002	38.4156	0.0079	0.84841	0.00005	18.4133	0.0041	15.622	0.004
E7_green	2.0857	0.0002	38.4382	0.0077	0.84748	0.00005	18.4290	0.0040	15.618	0.004
E10_green	2.0972	0.0002	38.5311	0.0082	0.85267	0.00005	18.3720	0.0043	15.665	0.004
F12_green	2.0846	0.0002	38.4534	0.0075	0.84671	0.00005	18.4458	0.0039	15.618	0.003
F12_yellow	2.0851	0.0002	38.4388	0.0084	0.84722	0.00005	18.4347	0.0045	15.618	0.004
F14_1_green	2.0860	0.0002	38.4196	0.0087	0.84795	0.00005	18.4175	0.0046	15.617	0.004
SZ_Clock_green	2.0856	0.0002	38.4160	0.0089	0.84776	0.00001	18.4194	0.0046	15.615	0.004
SZ_Figure of a Saint_green	2.0859	0.0002	38.4148	0.0076	0.84810	0.00004	18.4164	0.0039	15.619	0.003
S_2012.1.83.5_green	2.0855	0.0002	38.4310	0.0076	0.84747	0.00005	18.4273	0.0041	15.617	0.004
S_2012.1.85.2_green	2.0860	0.0002	38.4177	0.0083	0.84820	0.00005	18.4163	0.0044	15.621	0.004

S_2012.1.88.2_green	2.0858	0.0002	38.4154	0.0073	0.84813	0.00005	18.4168	0.0039	15.620	0.003
S_2012.1.83.13_green	2.0860	0.0004	38.4198	0.0011	0.84800	0.00032	18.4177	0.0033	15.618	0.007
CS_2016.117.3_yellow	2.0860	0.0002	38.4195	0.0079	0.84817	0.00005	18.4175	0.0042	15.621	0.004
CS_2016.117.3_green	2.0814	0.0002	38.7147	0.0086	0.84134	0.00005	18.5999	0.0045	15.649	0.004
CS_2016.117.3_white	2.0856	0.0002	38.4652	0.0084	0.84726	0.00005	18.4427	0.0043	15.626	0.004
CS_2016.163.1_2_green	2.0789	0.0003	38.7624	0.0157	0.83928	0.00001	18.6451	0.0081	15.649	0.007
CS_2016.163.1_2_white	2.0845	0.0002	38.4319	0.0082	0.84702	0.00004	18.4361	0.0042	15.616	0.004
CS_2016.204.1_yellow	2.0892	0.0150	38.3791	0.0575	0.84995	0.00502	18.3696	0.1355	15.613	0.147
CS_3_green	2.0860	0.0001	38.4104	0.0009	0.84829	0.00028	18.4126	0.0037	15.619	0.006
L_68_green	2.0801	0.0001	38.7337	0.0069	0.84026	0.00013	18.6205	0.0035	15.646	0.004
L_69_green	2.0797	0.0001	38.7448	0.0068	0.83984	0.00011	18.6297	0.0035	15.646	0.004
L_70_blue	2.0860	0.0001	38.4772	0.0064	0.84736	0.00008	18.4446	0.0032	15.629	0.003
L_70_white	2.0859	0.0001	38.4804	0.0053	0.84731	0.00005	18.4471	0.0026	15.631	0.002
L_70_green	2.0803	0.0003	38.7002	0.0074	0.84107	0.00006	18.6032	0.0046	15.647	0.004
L_70_yellow	2.0833	0.0027	38.3102	0.1865	0.84784	0.00035	18.3889	0.0927	15.591	0.079

A régió geológiája alapján a Szlovák Érchegeység potenciálisan szolgáltatója lehetett a színes Pb-mázak előállításához szükséges nyersanyagoknak. A zöld mázak színezéséhez használt rezet Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl környékén a középkorban intenzíven bányászták (Batizi et al., 2018). A szlovákiai Érchegeység területén az ezüst tartalmú rézércből az ezüst leválasztására a Kr. u. 15-16. század végén vezettek be új technológiai innovációt. A cseppfolyósítási eljárást (Saigerhüttenprozess vagy Saigerprozess) az első cseppfolyósító üzem Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl közelében létesítették (Hauptmann et al., 2016, passim). A rézércből történő ezüst kivonásához a réz mellé ólmot vagy ólom-oxidot adtak. A Thurzó-Fugger cég tulajdonában lévő Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl rézbányák a Kr. u. 16. század első felében több mint 10 160 469 kg rezet és több mint 100 000 kg ezüstöt termeltek (Hauptmann et al., 2016). A cseppfolyósításhoz tehát hatalmas mennyiségű Pb felhasználására volt szükség. A Szlovák Érchegeység területén Selmecebányán/Banská Štiavnica/Schemnitzben ólombányászat is folyt (Batizi et al., 2018), azonban a termelés valószínűleg nem fedezte a ténylegesen szükséges mennyiséget. Írásos források dokumentálják, hogy a

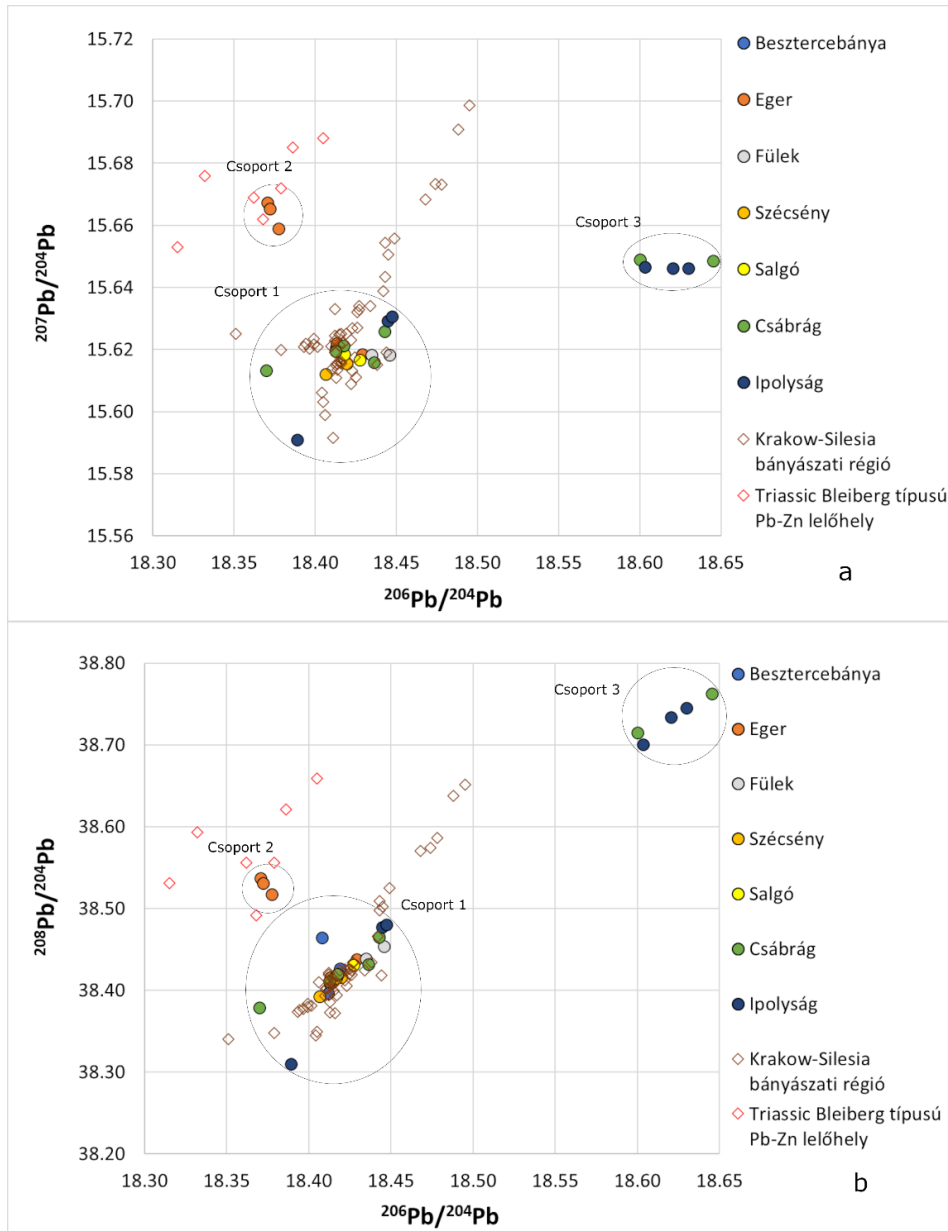
cseppfolyósítási folyamathoz a ólmot kb. 200 km távolságból, a lengyelországi Krakkó-Szilézia bányavidékről importálták (Bánki & Molnár, 1997; Składany, 1997; Westermann & Denzel, 2011). Továbbá a Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl rézből készült rézrudak ólom izotóparányai, amelyeket a Bom Jesus kereskedelmi hajó roncsában találtak (1533-ban a dél-namíbiai partoknál süllyedt el, útban Portugáliából Indiába) szintén igazolták a lengyel ólom, pontosabban a krakkó-sziléziai érclelőhelyek ólom felhasználását (Hauptmann et al., 2016). A lengyelországi ólomérceken kívül valószínűleg Ausztriából (Bleiberg) és Angliából származó ólomérceket is felhasználtak a cseppfolyósításhoz (Składany, 1997, Westermann & Denzel, 2011).

A kályhacsempe mázak ólom izotóparányai a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 2,079 és 2,098, a  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  esetében 38,310 és 38,762, a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 0,839 és 0,853, a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  esetében pedig 18,370 és 18,645 között változnak. A mázak három különböző csoportba sorolhatók az ólom izotóparányuk alapján (59. ábra, a). A régészeti lelőhelytől függetlenül a mázak többsége egy csoportot alkot (1. csoport, ahol a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  izotópok értéke 0,847-0,850, a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  izotópoké pedig 2,083-2,089). Három egri máz (az E\_1 csempe zöld és sárga színű máza és az E\_10 csempe zöld színű máza) a 2. csoportba sorolható (a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 0,852-0,853, a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 2,096-2,098) és magasabb értékeket mutatnak. Öt zöld máz Csábrág/Čabrad'ból és Ipolyságról/Šahyból (a CS\_2016\_117\_3, CS\_2016. 163.12, I\_70; monokróm csempék I\_68 és I\_69) a 3. csoportba sorolható (a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 0,840-0,841, a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  esetében 2,080-2,081) és az 1. csoporthoz képest alacsonyabb Pb izotóparányokat ad (59. ábra, a).



59. ábra:  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  izotóparányok a cserépmázak izotóparányai összehasonlítva a) a Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl bányászott rézércel és a Selmecebánya/Banská Štiavnica/Schemnitz bányászott ólomércel (az ércek izotópadatai Schreiner, 2007-ből származnak; megjegyzendő, hogy a  $^{204}\text{Pb}$ -t csak a két helyszínről származó ércek egyharmadában mérték, ezért a szlovákiai ércekkel való összehasonlításhoz csak a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  és  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  arányokat használtam); b) a Krakkó-Szilézia bányavidéken (Lengyelország) bányászott ólomérc és a triász kori, Bleiberg-típusú Pb-Zn-lelőhelyről (Ausztria) származó ólomérc (az ércek izotópadatai Zartman et al., 1979; Church & Vaughn, 1992; De Vleeschouwer et al., 2009; Stos-Gale et al., 2012; Miazga et al., 2022; Köppel & Schroll, 1985; Schroll et al., 2006; és lásd a).

Bár az 1. és 2. csoport mázainak ólom izotóparánya közel áll a Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl rézérccek ólom izotóparányához (Schreiner, 2007) (59. ábra). Ezenkívül az 1. és 2. csoport ólom izotóparánya és a Selmecebánya/Banská Štiavnica/Schemnitz ércben Schreiner (2007) által a galén, kalcopirit és szfalerit ásványokon mért ólom izotóparánya között nincs pontos egyezés (59. ábra, a). Következésképpen Selmecebánya/Banská Štiavnica/Schemnitz kizárható az 1. és 2. csoport mázainak potenciális ólom forrásaként. Két máz kivételével (az egyik Csábrág/Čabrad': a CS\_2016.117.3 fehér máza és a Besztercebánya/Banská Bystrica: a BB\_314 cserép zöld máza), az 1. csoport mázainak ólom izotóparánya és a krakkó-sziléziai bányászati régió Pb-Zn-lelőhelyeinek ólom izotóparánya között erős átfedés mutatnak (Church & Vaughn, 1992; De Vleeschouwer et al, 2009; Miazga et al., 2022; Stos-Gale et al., 2012; Zartman et al., 1979) (59. ábra, b és 60. ábra). Ezenkívül erős átfedés van az 1. csoport mázainak ólom izotóparánya és a Bom Jesus hajóroncsból származó réz rudak ólom izotóparánya között, amelyek Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl rézből készültek, és a cseppfolyósítási eljárás során lengyel ólommal kezeltek (2,0846 és 2,0864 a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , 0,8478 és 0,8481 a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , illetve 18,416-18,423 a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  esetében; Hauptmann et al, 2016). Az 1. csoport mázainak ólom izotóparánya és a Wrocławban és Krakkóban talált két középkori ólomrúd ólom izotóparánya között is erős átfedés van, az utóbbi olkuszi pecsétet viselt, és mindkettő a krakkó-sziléziai bányavidékről származik (Wrocław rúd:  $2,08576 \pm 0,00026$  (2SD) a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $0,84807 \pm 0,00012$  (2SD) a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  és  $18,4200 \pm 0,0025$  (2SD) a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , krakkói rúd: 2,08544 a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -re, 0,84838 a  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -re, 18,4177 a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ -re, Stos-Gale et al., 2012, Miazga et al., 2022). Ezért feltételezzük azt, hogy a szlovákiai Érchegység területén nemcsak a cseppfolyósítási eljárás során használtak import ólmot, hanem a legtöbb kályhacsempe mázáinak elkészítési folyamatában is lengyel ólmot használtak. A régió cserépgyártó műhelyei tehát főként ugyanabból az ércforrásból származó ólmot használtak. Krakkó és Szilézia felvidéki területe a kora középkor óta, valószínűleg a 11-12. századtól a kora újkorig termelt ólmot és ezüstöt, és az ólommal intenzíven kereskedtek Közép- és Kelet-Európában (Boroń & Rozmus, 2014; Miazga et al., 2022).



60. ábra: (a)  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  és (b)  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  és a cserépmázak ólom izotóparányai a krakkó-szilésiai bányavidéken (Lengyelország) bányászott ólomérczel és a triász, Bleiberg-típusú Pb-Zn lelőhelyről (Ausztria) származó ólomérczel összehasonlítva (az ércek izotópadatait Zartman et al. alapján, 1979; Church & Vaughn, 1992; De Vleeschouwer et al., 2009; Stos-Gale et al., 2012; Miazga et al., 2022; Köppel & Schroll, 1985; Schroll et al., 2006;).

A két egri csempe (2. csoport: E\_1 csempe zöld és sárga máza, E\_10 csempe zöld máza) ólom izotóp adatai hasonlóak a triász kori Bleiberg-típusú Pb-Zn ércezedések ólom izotóp adataihoz a Keleti-Alpokban (Köppel & Schroll, 1985; Schroll et al., 2006) (59. ábra, b. és 60. ábra), ami Ausztriából származó ólom importra és az osztrák ólom felhasználására utalhat a cserépmázak egy részének előállításánál. A 2. csoportba tartozó mázakhoz használt ólom eltérő eredete összhangban van a technológiai különbségekkel, amelyeket Györkös és munkatársai (2020) mutattak ki. Bár a két egri kályhacsempe külső megjelenése hasonló a magyarországi és füleki/füleki kályhacsempe megjelenéséhez, mázaik különböző színezőanyagok felhasználásával készültek (az E\_1 csempe sárga mázában vas helyett ólom-antimonát, az E\_10 csempe zöld mázához pedig ólom-ón-antimonát használtak a réz színezőanyag mellett; Györkös et al., 2020). A két egri csempét különböző mesterek készíthették ugyanabban a műhelyben, ahol a többi magyarországi és Fülek/Fil'akovo kályhacsempe is készült, vagy pedig egy teljesen más műhelyben gyártották őket.

A Csábrág/Čabrad' és Ipolyság/Šahy (3. csoport) zöld mázai izotóposan a krakkó-sziléziai bányavidékről importált ólomból és a selmecbányai/banská Štiavnica/Schemnitz ólomércekből készült 1. csoportba tartozó mázak között helyezkednek el (59. és 60. ábra). Ezeknél a zöld mázaknál a Lengyelországból származó ólom és a helyben bányászott ólom keverékét használhatták. Érdekes módon a ólom izotóparányok alapján a Csábrág/Čabrad' és Ipolyság/Šahy (CS\_2016\_117\_3, CS\_2016.163.12 és I\_70) polikróm kályhacsempék zöld mázai a 3. csoportba tartoznak, míg ugyanezen csempék más színű mázai (fehér, sárga és kék) az 1. csoportba. Nem meghatározott, hogy miért használtak különböző eredetű ólom érceket ugyanazon kályhacsempék mázainak az előállításához ugyanabban a műhelyben. A különböző forrásokból származó ólom ércek felhasználása összefügghet például a Lengyelországból importált ólom (átmeneti) hiányával vagy pénzügyi okokkal.

Ezen feltételezések mellett nem zárható ki teljesen a maradék fém ólom felhasználása a kályhacsempe mázak előállításánál, bár a gyártás idején bőségesen rendelkezésre álló elsődleges ércforrásokból származó ólom felhasználása a valószínűbb.

## 6. Összefoglalás

Kidolgoztam stroncium és ólom izotóparány meghatározásra szolgáló analitikai módszereket, melyek optimalizálása mellett roncsolási és mintatisztítási eljárásukat is kifejlesztettem eltérő mintatípusokon (karbonát, talaj, élelmiszer és archeológiai lelet – kerámia tárgy, csont, fog). Sikerült elérni régészeti fog és csont minták, élelmiszeripari termékek, bor és eper, valamint geológiai karbonát minták, környezeti talajminták esetén 1 µg mennyiségű stronciumból történő nagy pontosságú <0,003% stroncium izotóparány méréstechnikát. Továbbá sikerült megvalósítani régészeti kerámia mázak 1 µg mennyiségű ólomból történő 0,01-0,2% ólom izotóparány méréstechnikáját.

Magyarország teljes területéről vizsgáltam eper és hozzájuk tartozó talajmintákat stroncium izotóparányuk jellemzésével. Az eper minták stroncium izotóparánya 0,7052 – 0,7116 tartományt ölel fel, míg a talajminták esetében 0,7057 – 0,7115. A talajminták stroncium izotóparány értéke 85 %-on belül korrelál az ugyanarról a földrajzi helyről származó eper minták stroncium izotóparány értékeivel. A külföldi minták stroncium izotóparány eredményei 0,70671 – 0,71015 tartományban mozognak. Legalacsonyabb értéke a görög 1. jelölésű eper mintának van, legmagasabb pedig a szlovén jelölésű eper mintának. A magyar ismert eredetű eper minták a 0,70524 – 0,71157 tartományt fednek le. Tehát van olyan magyar eredetű eper minta, amely a külföldi jelölésű eper mintáktól bizonyosan megkülönböztethető. Alacsonyabb stroncium izotóparánnyal ezek Bocskai kert, Marcali, Györszemere, Székesfehérvár, Csikvánd, Gyömöre, Nyírtelek, Sándorfalva, Rajka, Vasboldogasszony, Budakalász, Solymár és Vértesszőlő. Magasabb stroncium izotóparánnyal pedig Józsa, Berettyóújfalu, Újcsanáros és Gutorfölde. A feldolgozott eper és talajminták könnyebb átláthatósága céljából készült egy POC (Proof of Concept) webes alkalmazás, amely adatbázis az eredmények könnyebb átláthatósága, összesítése és a különböző területekről származó minták stroncium izotóparány eredményeinek összehasonlíthatósága képen.

Továbbá elemeztem hat magyarországi borvidék, mint a pannonhalmi, villányi, tokaji, egri, kunsági és hajós-bajai borvidék borait, feltérképezve Magyarország borvidékeinek stroncium izotóparányát. A tokaji borvidékről tokaji és mádi borok idősorait vizsgáltam az 1999 évektől egészen 2020 évekig és lehetőségem volt összevetni őket a tocsvai bormúzeum 1934 – 1951 boraival. A mádi és tocsvai bormúzeum borai azonos stroncium izotóparány-összetétellel jellemezhetőek, idős ültetvények révén gyökérszónájuk a mélyebb 70 cm feletti, magasabb izotóparányú tartományból veszi fel a stronciumot, míg a tokaji borok, fiatal, 1991 után telepített ültetvényének gyökérzónája a sekély, 70 cm alatti mélységből veszi fel az alacsonyabb izotóparányú

stronciumot. Összeségében tokaji borvidék stroncium izotópos-összetétele a 0,7087 – 0,7112 tartománnyal jellemezhető.

A tokaji borvidéken felül a villányi és pannonhalmi borvidékről is lehetőségem nyílt idősorokat vizsgálni. A villányi borvidék bormintái átfedést mutatnak a tokaji borvidék bormintáival. A villányi borvidék borainak  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a 0,7075 – 0,7095 tartományban mozog. Bár a termőterületek alapkőzete a villányi borvidék esetén mészkő-dolomit, a tokaji borvidéken pedig vulkanikus (dácit) mindkettőt vastag löszréteg fedi. A stroncium izotópos-összetételük alapján pedig a löszrétegek genetikailag azonos területről származhatnak, így a két borvidék borainak stroncium izotópos-összetétele is hasonló. A pannonhalmi borvidék borai egyértelműen megkülönböztethető a villányi és tokaji borvidék boraitól. A pannonhalmi borvidék borainak átlagos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  izotóparánya a 0,7075 körül mozog. Összeségében ez alacsonyabb, mint a tokaji és villányi borminták esetében mért átlag érték. Az eltérés oka, hogy itt a szőlőművelés löszön és homokon kialakult barna erdőtalajon történik, melyek kémhatása lúgos, a talajok meszesek.

Sikeresen alkalmaztam a stroncium izotóparány meghatározást régészeti leleteken. Elsőként alkalmaztam a mérés technikát egy avarkori harcos, a kagán lovasa fog anyagán, aki a vizsgált háttérmintáktól eltérést nem mutatott, így származását tekintve helyinek mondható. Ezt a mérés technikát sikerrel alkalmaztam a Szigetszentmiklóson előkerült urnás temetkezés hamvasztott maradványain is. A stroncium izotóparány elemzéseknek köszönhetően kiderült, hogy a 241. urnából feltárt magas státuszú nő keső gyermekkorában, 8-13 éves kora körül költözött Szigetszentmiklóásra. Szintén sikeresen alkalmaztam a módszert olyan régészeti leleteken, melyek az időszámításunk előtti tizedik századi Tisza északi partján elhelyezkedő Karos, Kenézlő és Tiszanána temetkezésekből feltárt eltemetődés okozta diagenetikus változásokon átesett csont és fog mintákon, mellyel lehetőségünk van kideríteni megőrizték-e a minták eredeti stroncium izotóparány értéküket. A módszer alkalmazhatóságát karbonát mintákon is megvizsgáltam. A keszthelyi hegységből származó triász kori mészkövek stroncium izotóparány eredményei a globális dolomitizációs trendet követik, mely világszinten zajlott ebben az időszakban.

Három különböző minta-előkészítési módszert (1-3. módszer) hasonlítottam össze a Kárpát-medence északi részéből származó egyedi, jó minőségű késő középkori Besztercebánya/Banská Bystrica típusú kályhacsempék nagy ólom tartalmú mázának előállításához használt ólom földrajzi származásának azonosítására. Összesen 24 kályhacsempét elemeztem hét régészeti lelőhelyről a mai Magyarország és Szlovákia területéről. Az eredmények azt mutatják, hogy az ólom izotóparányok függetlenek az alkalmazott preparálási módszertől. Ezért a legegyszerűbb, mintázási

tamponnal történő felületi mintavételezés (2. módszer) alkalmazását javaslom. Ez egy gyors eljárás, amelynek eszköz és vegyszer igénye minimális és további előnye a minta fizikai megőrzése. A régészeti lelőhelytől függetlenül a legtöbb kályhacsempe az ólom izotóparányok alapján egy csoportot alkot (1 csoport). A kályhacsempék ólom izotóparányainak az ércek ólom izotóparányaival való összehasonlítása során erős átfedést mutattak a krakkó-sziléziai bányavidék ólomérc lelőhelyeivel. Az importált ólmot tehát nemcsak a Szlovák Érchegység területén bányászott rézércből az ezüst leválasztására szolgáló cseppfolyósítási folyamat során használták, hanem a legtöbb vizsgált kályhacsempe mázában gyártási folyamatához is. A Szlovák Érchegységben bányászott ólomércet - Lengyelországból származó ólommal keverve - csak néhány csábrági/Čabrad'i és ipolysági/Šahy-i kályhacsempe zöld mázában mutattam ki. Az Egerben feltárt kályhacsempék ólom izotóparánya hasonló a triász Bleiberg-típusú Pb-Zn ércelelőhelyek ólom izotópadataihoz, ami az Ausztriából importált ólom lehetséges felhasználására utal.

## 7. Summary

I have developed analytical methods for strontium and lead isotope ratio determination, optimizing their destruction and sample cleaning procedures on different sample types (carbonate, soil, food and archaeological artefacts - ceramic, bone, tooth). High accuracy  $<0.003\%$  strontium isotopic ratio measurements of  $1\ \mu\text{g}$  of strontium from archaeological tooth and bone samples, food products, wine and strawberry, geological carbonate samples, environmental soil samples have been achieved. In addition, a  $0.01\text{-}0.2\%$  lead isotope ratio measurement technique from  $1\ \mu\text{g}$  of lead in archaeological ceramic glazes has been achieved.

Strawberry and related soil samples from the whole area of Hungary were investigated by strontium isotope ratio characterization. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios of strawberry samples range from 0.7052 to 0.7116, while those of soil samples range from 0.7057 to 0.7115. The strontium isotope ratios of soil samples correlate within 85% with the strontium isotope ratios of strawberry samples from the same geographical location. The strontium isotope ratio results of the foreign samples range from 0,70671 to 0,71015. The lowest value is for the Greek strawberry sample and the highest for the Slovenian strawberry sample. The known Hungarian strawberry samples cover the range 0.70524 - 0.71157. Thus, there are strawberry samples of Hungarian origin that can be distinguished with certainty from foreign-marked strawberry samples. With lower strontium isotope ratios, these are Bocskai kert, Marcali, Győrszemere, Székesfehérvár, Csíkvánd, Gyömöre, Nyírtelek, Sándorfalva, Rajka, Vasboldogasszony, Budakalász, Solymár and Vértesszőlő. A PoC (Proof of concept) web application was developed to facilitate the transparency of the processed strawberry and soil samples, which is a database for easier transparency, aggregation of results and comparison of strontium isotope ratio results of samples from different areas.

Furthermore, I analysed the wines of six Hungarian wine regions, such as Pannonhalmi, Villány, Tokaj, Eger, Kunság and Hajós-Baja, mapping the strontium isotope ratios of Hungary's wine regions. From the Tokaj wine region, I examined the time series of Tokaj and Mád wines from 1999 to 2020 and had the opportunity to compare them with the 1934 - 1951 wines of the Tokaj Wine Museum in Tokaj. The wines from the wine museums of Mád and Tolcsava have the same strontium isotopic composition, with older plantations, the root zone of which takes up strontium from the deeper, higher isotopic range above 70 cm, while the root zone of the young plantations of Tokaj wines, planted after 1991, takes up strontium from the shallow, lower isotopic range below 70 cm. Overall, the strontium isotopic composition of Tokaj wine-growing area is characterised by a range of 0.7087 - 0.7112. In addition to the Tokaj wine region, I also had the opportunity to examine time series from the

Villány and Pannonhalma wine regions. The wine samples from the Villány wine region overlap with the wine samples from the Tokaj wine region. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios of the wines from the Villány wine region are in the range 0.7075 - 0.7095. Although the bedrock of the production areas is limestone-dolomite in the case of the Villány wine region and volcanic (dacite) in the Tokaj wine region, both are covered by a thick layer of lava. Their strontium isotopic composition suggests that the layers of lysine are genetically identical and that the strontium isotopic composition of the wines of the two wine regions is therefore similar. The wines of the Pannonhalma wine region are clearly distinguishable from those of the Villány and Tokaj wine regions. The average  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio of the wines of the Pannonhalma wine region is around 0,7075. Overall, this is lower than the average value for Tokaj and Villány wine samples. The reason for this difference is that the vines are cultivated on loess and sandy brown forest soils with alkaline chemistry and calcareous soils.

I have successfully applied strontium isotope ratio determination to archaeological finds. I first applied the technique to the tooth material of an Avarkorian warrior, the Rider of Kagan, who showed no deviations from the background samples examined and can therefore be considered local in origin. I have also successfully applied this measurement technique to the cremated remains of an urn burial found at Szigetszentmiklós. The strontium isotope ratio analyses revealed that the high-status woman recovered from urn 241 had moved to Szigetszentmiklós in her early childhood, around the age of 8-13. I have also successfully applied the method to archaeological finds of bone and tooth samples that underwent diagenetic changes due to burial from the Karos, Kenézlő and Tiszanána burial sites on the northern bank of the Tisza in the 10th century BC, which allows us to determine whether the samples have preserved their original strontium isotope ratios. The applicability of the method was also tested on carbonate samples. The strontium isotopic ratio results of Triassic limestones from the Keszthely Mountains follow the global trend of dolomitization that took place worldwide during this period.

Three different sample preparation methods (Methods 1-3) have been combined to identify the geographical origin of the lead used for the production of high lead glazes for the production of high lead glazes for stove tiles of the Banská Bystrica/Banská Bystrica type from the northern part of the Carpathian Basin. A total of 24 stove tiles from seven archaeological sites in present-day Hungary and Slovakia were analysed. The results show that lead isotope ratios are independent of the preparation method used. Therefore, I suggest the use of the simplest surface sampling method (Method 2), which is based on a sampling swab. This is a rapid procedure with minimal instrument and chemical requirements and has the added advantage of physical preservation of the sample. Regardless of the archaeological site, most stove tiles form a

group based on lead isotope ratios (Group 1). A comparison of the lead isotope ratios of the stove tiles with the lead isotope ratios of the ores showed a strong overlap with the lead ore deposits of the Krakow-Silesian mining district. The imported lead ore was therefore used not only in the liquefaction process for the separation of silver from copper ore mined in the Slovak Ore District, but also in the production process of the glazes for most of the stove tiles examined. Lead ore mined in the Slovak Ore Mines, mixed with lead from Poland, was only detected in the green glazes of some stove tiles from Čabrad'i/Čabrad'i and Ipolyság/Šahy. Lead isotope ratios of the stove tiles excavated in Eger are similar to the lead isotope ratios of the Triassic Bleiberg-type Pb-Zn ore deposits, suggesting a possible use of lead imported from Austria.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek Dr. Palcsu Lászlónak a lehetőséget, a támogatását és legfőképpen a türelmét, amellyel hozzájárult kutatómunkám elvégzéséhez és dolgozatom elkészítéséhez. Köszönöm kollégáimnak, Dr. Benkó Zsoltnak és Dr. Braun Mihálynak a támogatást és hasznos tanácsokat. Köszönöm bírálóimnak, Dr. Üveges Mártának és Dr. Kiss Árpád Zoltánnak az elővétel után nyújtott értékes tanácsokat a dolgozat javításában.

Köszönöm Dr. László Elemér kollégámnak az együttműködési lehetőséget mind a megosztott minták, mind pedig a közös mintázás kapcsán.

Köszönöm Dr. Benkő Zsoltnak, Puskás-Preszner Anitának és Faragó Alexandrának a magyarországi eper földek megmintázásában nyújtott rendkívüli segítségét, nélkülük ez a mintázási kampány nem jöhetett volna létre.

Köszönöm Dr. Bajnóczi Bernadettnek és Dr. Györkös Dorottyának, hogy az ólom mázas kerámiákat rendelkezésemre bocsátották. Köszönöm nekik a közös munkát, hasznos tanácsokat és segítséget.

Köszönöm Dr. Dani Jánosnak, Dr. Ariana Gugorának, Dr. Kiss Viktóriának, Dr. Haas Jánosnak, hogy a régészeti és geológiai mintákat a rendelkezésemre bocsátották, valamint a közös munkát.

Köszönöm az ATOMKI Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ és az Isotoptech Zrt. Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium minden dolgozójának, kiváltképpen a környezetkutató csoport technikusainak, Hornyákné Telki Andreának, Guba Dórának, Kállai Mariannak, Barta Juditnak, Kathi Tamarának és Fodor Andrásnak a támogatást és segítséget a laboratóriumi munkában.

Szívből köszönöm férjemnek, családomnak és barátaimnak a kitartó támogatásukat, segítségüket és türelmüket. Nélkülük ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

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. Irodalomjegyzék

Albare`de, F., Te`louk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson B. (2004). Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochim Cosmochim Acta* 68:2725–2744.

Almeida, C., M., Vasconcelos, T., S., D. (2004). Does the winemaking process influence the wine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ? A case study. *Food Chemistry* 85, 7-12. doi:10.1016/j.foodchem.2003.05.003

Alonso-Salces, R., Guyot, S., Herrero, C., Berrueta, L., A., Drilleau, J-F., Gallo, B., Vincente, F. (2005). Chemometric classification of Basque and French ciders based on their total polyphenol contents and CIELab parameters. *Food Chemistry* 91, 1, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.05.049>

Alt, K.W., Knipper, C., Peters, D., Müller, W., Maurer, A-F., Kollig, I., Nicklisch, N., Müller, C., Karimnia, S., Brandt, G., Roth, C., Rosner, M., Mende, B., Schöne, B.R., Vida, T., von Freeden. U. (2014). Lombards on the move - an integrative study of the migration period cemetery at Szólád Hungary. *PLoS ONE* 9:e110793. <https://doi.org/10.1371/journal.pone0110793>

Anderko, A. (in press). A „besztercebányai kör” kályhacsempéi Fülek várában [Stove tiles of the “Besztercebánya collection” in the castle of Fülek]. In: *Fiatal Középkoros Régészek 9. Konferenciájának Tanulmánykötete* (Proceedings of the IX. Young Medieval Archaeologists Conference).

Baker, J., Peate, D., Waight, T., & Meyzen, C. (2004). Pb analysis of standards and samples using a 207Pb–204Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 211, 275–303. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.030>

Baker, J., Stos, S., & Waight T. (2006). Lead isotope analyses of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Archaeometry*, 48(1), 45–56. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00242>

Bánki, I., & Molnár, L. (1997). Magyarország nemesércbányászatának virágkora (1301-1550) [The heyday of noble metal mining in Hungary (1301-1550)]. In: Faller, G., Kun, B., & Zsámboki, L. (eds.): *A magyar bányászat évezredek története* [A thousand-year history of mining in Hungary]. vol. I., Országos Magyar Kohászati és Bányászati Egyesület, Budapest, 72–135.

Batizi, I. (2018). Mining in Medieval Hungary. In: Laszlovszky, J., Nagy, B., Szabó, P., & Vadas, A. (eds.): *The economy of medieval Hungary*. Brill, Leiden, 166–181.

Bentley, R.A. (2006). Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: a review. *J Archaeol Meth Theor* 13:135–187

Bodnár, K. (1988). Kályhacsempék Nógrád megyéből I. Szécsény mezőváros XV–XVI. századi kályhacsempéi [Stove tiles from Nógrád county I.]. *Nógrád Megyei Múzeumok Évkönyve*, 14, 9–25.

Boroń, P., & Rozmus D. (2014). Silver and lead production centre in southern Poland - between Bytom, Olkusz and Tarnowskie Góry in the Middle Ages. *Research Problems. Acta Rerum Naturalium*, 16, 51–60.

Burton, J., Wright, L. (1995). Nonlinearity in the relationship between bone Sr/Ca and diet: paleodietary implications. *Am J Phys Anthropol* 96:273–282

Capo R.C., Stewart B.W., Cadwick O.A., (1998). Strontium isotopes tracers of ecosystems processes: theory and methods. *Geoderma*, 82,197-225.

Carroll, M., Evans, J., Pashley, V., & Prowse, T. (2021). Tracking Roman lead sources using lead isotope analysis. A case study from the imperial rural estate at Vagnari (Puglia, Italy). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 36, 102821. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102821>

Cavazzuti, C., Hajdu, T., Lugli, F., Sperduti, A., Vicze, M., Horváth, A., Major, I., Molnár, M., Palcsu, L., & Kiss, V. (2021). Human mobility in a Bronze Age Vatia ‘urnfield’ and the life history of a high-status woman. *PLOS ONE*, 16(7), e0254360. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254360>

Church, S. E., & Vaughn, R. B. (1992). Lead-isotopic characteristics of the Cracow-Silesia Zn-Pb ores, southern Poland. U.S. Geological Survey Open-File Report 92-393.

Coetzee, P., P., Steffens, F.E., Eiselen, R., J., Augustyn, O., P., Balcaen, L., Vanhaecke, F. (2005). Multi-element analysis of African Wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *Agricultural and food chemistry*, 53, 5060-5066. <https://doi.org/10.1021/jf048268n>

Collerson, K. D., Kamber, B. S., & Schoenberg, R. (2002). Applications of accurate, high precision Pb isotope ratio measurement by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 188, 65–83. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00059-1)

Cui, J., Lei, Y., Jin, Z. B., Huang, B. L., & Wu, X. H. (2010). Lead isotope analysis of Tang Sancai pottery glazes from Gongyi kiln, Henan Province and Huangbao kiln, Shaanxi Province. *Archaeometry*, 52(4), 597–604. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2009.00495.x>

De Bonis, A., Arienzo, I., Massimo, D., Franciosi, L., Germinario, C., Grifa, C., Guarino, V., Langella, A., Morra, V. (2018). Sr-Nd isotopic fingerprinting as a tool for ceramic provenience: Its application on raw materials, ceramic replicas and ancient pottery. *Journal of Archaeological Science*, 94, 51-59, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.04.002>

Depaermentier, M., L., C., Kempf, M., Bánffy, E., Alt, K., W. (2020). Tracing mobility patterns through the 6th-5th millennia BC in the Carpathian Basin with strontium and oxygen stable isotope analyses. *Plos One*, 15(12), e0242745, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0242745>

- Depaermentier, M., L., C., Kempf, M., Bánffy, E., Alt, K., W. (2021). Modelling a scale-based strontium isotope baseline for Hungary. *Journal of Archaeological Science*, 135, 105489 <https://doi.org/10.1016/j.jas.2021.105489>
- De Vleeschouwer, F., Fagel, N., Cheburkin, A., Pazdur, A., Sikorski, J., Mattioli, N., Renson, V., Fialkiewicz, B., Piotrowska, N., & Le Roux, G. (2009). Anthropogenic impacts in North Poland over the last 1300 years — A record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Science of the Total Environment*, 407, 5674–5684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.020>
- Epova, E., N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., Donard, O., F., X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>
- Ericson, J.E. (1985) Strontium isotope characterization in the study of prehistoric human ecology. *J Hum Evol* 14:503–514
- EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS 178/2002/EK RENDELETE (2002).
- Faure, G., Powell, J.L. (1972). *Strontium Isotope Geology*, Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, pp. 188
- Faure G. (1986). *Principles of isotope geology*. New York: Wiley
- Fietzke, J., Eisenhauer, A. (2006) Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. Volume 7, number 8, doi:10.1029/2006GC001243
- Fletcher IR. (2007). Using the common-Pb standards SRM-981 and SRM-982 as double spikes. *Int J Mass Spectrom* 261:234–238
- Gale, N. H., & Stos-Gale, Z. A. (2000). Lead isotope analyses applied to provenance studies. In: Ciliberto, E., & Spoto, G. (eds): *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. Chemical Analysis Series 155, John Wiley & Sons, Inc., New York, 503–584.
- García-Ruiz, S., Moldovan, M., Fortunato, G., Wunderli, S., Alonso, J., I., G. (2007). Evaluation of strontium isotope abundance ratios in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta* 590, 55–66. doi:10.1016/j.aca.2007.03.016
- Gerling, C., Heyd, V., Pike, A., Bánffy, E., Dani, J., Köhler, K., Kulcsár, G., Kaiser, E., & Schier, W. (2012). Identifying kurgan graves in Eastern Hungary: a burial mound in the light of strontium and oxygen isotope analysis. *de Gruyter, Berlin*, p 12. <https://doi.org/10.1515/9783110266306165>

Giblin, J.I. (2009). Strontium isotope analysis of Neolithic and Copper Age populations on the Great Hungarian Plain. *J Archaeol Sci* 36:491–497. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.09.034>

Giblin, J.I., Knudson, K.J., Bereczki, Zs., Pálf, Gy., Pap, I. (2013). Strontium isotope analysis and human mobility during the Neolithic and Copper Age: a case study from the Great Hungarian Plain. *J Archaeol Sci* 40:227–239. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.08.024>

Gruia, A.-M. (2007). Sex on the stove. A fifteen-century tile from Banská Bystrica. *Studia Patzinaka*, 4, 85–122.

Gugora, A., Demény, A., Fóthi, E., Horváth, A., Palcsu, L., Karlik, M. (2022). Detection of diagenetic alteration in bones and teeth for migration and dietary studies – a combined FTIR and C-N-O-Sr isotope study on tenth century CE cemeteries in northern and northeastern Hungary. *Archaeological and anthropological sciences*, 14: 4 paper 58. <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01532-3>

Györkös, D. (2022). Mázas kerámiák készítése technológiájának ásványtani, kőzettani és geokémiai vonatkozásai – Késő római és késő középkori kerámiák példáján [Mineralogical, petrological and geochemical aspects of production technology of glazed ceramics – Late Roman and late Medieval ceramics]. PhD thesis, Eötvös Loránd University, Budapest. DOI: 10.15476/ELTE.2021.205

Györkös, D., Bajnóczi, B., Szakmány, Gy., Balogh-László, E., Szabó, M., & Tóth, M. (2018). A besztercebányai (Banská Bystrica) típusú kályhacsempék archeometriai kutatásának előzetes eredményei [Preliminary results of the archeometric investigation on the so-called Besztercebánya/Banská Bystrica type stove tiles]. *Archeometriai Műhely*, 15(1), 45–56.

Györkös, D., Bajnóczi, B., Szakmány, Gy., Balogh-László, E., Szabó, M., & Tóth, M. (2019). Petrographic and XRD analyses of the ceramic body of late medieval Besztercebánya/Banská Bystrica-type stove tiles. *ArcheoSciences–Revue d’Archéométrie*, 43(2), 287–294. <https://doi.org/10.4000/archeosciences.7012>

Györkös, D., Bajnóczi, B., Szakmány, Gy., Szabó, M., Milke, R., Aradi, L. E., & Tóth, M. (2020). Provenance and production technology of late medieval ‘Besztercebánya/Banská Bystrica-type’ high-quality stove tiles. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12, 284. <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01221-z>

Haas, J., Budai, T., Hips, K., Czuppon, Gy., Győri, O., Horváth, A., & Héja, G. (2022). Dolomatization of Late Norian carbonate deposits of restricted basin facies in the Keszthely Mts., Transdanubian Range, Hungary. *International Journal of Earth Sciences*, 111, 245–268. <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02113-w>

Habicht-Mauche, J. A., Glenn, S. T., Milford, H., & Flegal, A. R. (2000). Isotopic tracing of prehistoric Rio Grande glaze-paint production and trade. *Journal of Archaeological Science*, 27, 709–713. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0495>

Habicht-Mauche, J. A., Glenn, S. T., Schmidt, M. P., Franks, R., Milford, H., & Flegal, A. R. (2002). Stable lead isotope analysis of Rio Grande glaze paints and ores using ICP-MS: a comparison of acid dissolution and laser ablation techniques. *Journal of Archaeological Science*, 29, 1043–1053. <https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0804>

Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N. (2008). Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? *Earth Planet Sci Lett* 272:406–411

Hauptmann, A., Schneider, G., & Bartels, C. (2016). The shipwreck of "Bom Jesus", AD 1533: Fugger copper in Namibia. *Journal of African Archaeology*, 14(2), 181–207. <https://doi.org/10.3213/2191-5784-10288>

Hillson, S. (1996). *Dental anthropology*. Cambridge University Press, Cambridge

Horn, P., Schaaf, P., Holbach, B., Holzl, S., Eschnauer, H., Lebensm Z., (1993). *Unters Forsch* 196, 407

Horváth, A., Bajnóczi, B., Györkös, D., Palcsu, L. et al. (2023). Comparison of rapid preparation methods for Pb isotope analysis of high-Pb ceramic glazes: A case study of late medieval Besztercebánya/Banská Bystrica-type stove tiles. *Archaeometry*.2023;65:1004–1017

Hoššo, J. (2005). Kachliarstvo v stredovekom meste Bratislava a v bratislavskom regióne. In: Chovanec, J. (ed.): *Gotické a renesančné kačlice v Karpatoch*. Trebišov, 131–148.

Huntley, D. L., Spielmann, K. A., Habicht-Mauche, J. A., Herhahn, C. L., & Flegal, A. R. (2007). Local recipes or distant commodities? Lead isotope and chemical compositional analysis of glaze paints from the Salinas Pueblos, New Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 34, 1135–1147. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.10.006>

Jančiová, B. (2020). Kachlice s motívom Svätej Margaréty z Oponického Hradu. *Študijné Zvesti Archeologického Ústavu Slovenskej Akadémie Vied*, 67(1), 141 – 158.

Johnson, A.R., Armstrong, W.D., Singer, L. (1968). The incorporation and removal of large amounts of strontium by physiologic mechanisms in mineralized tissues. *Calcif Tissue Res* 2:242–252

Klesner, C., Renson, V., Akymbek, Y., & Killick, D. (2021). Investigation of provenances of Early Islamic lead glazes from northern Central Asia using elemental and lead isotope analyses. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13, 203. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01444-8>

Knipper, C., Koncz, I., Ódor, J.G., Mende, B.G., Rácz, Z., Kraus, S., van Gyseghem, R., Friedrich, R., Vida, T. (2020). Coalescing traditions — coalescing people: community formation in Pannonia after the decline of the Roman Empire. *PLoS ONE* 15:e0231760. <https://doi.org/10.1371/journal.pone0231760>

Kováč, Á., Svingor, É., Grecula P. (1986) Rb-Sr isotopic ages of granitoid rocks from the Spissko-gemerské Rudohorie Mts, Western Carpathians, Eastern Slovakia. *Mineralia Slovaca*

Köppel, V., & Schroll, E. (1985). Herkunft des Pb der triassischen Pb-Zn-Vererzungen in den Ost- und Südalpen. *Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt*, 6, 215–222.

Kvietok, M., & Mácelová, M. (2013). Krása kachlíc [Beautiful tiles]. *Katalóg výstavy. Stredoslovenské múzeum, Banská Bystrica.*

László, E. (2012). A salgói vár kályhaszem- és kályhacsempe elemei [Stove Eye and Tile Finds in the Fortress of Salgó]. *Neograd 2011 – Nógrád Megyei Múzeumok Évkönyve*, 35, 179–206.

LeGeros, R.Z. 1990 Chemical and crystallographic events in the caries process. *J Dent Res* 69(suppl):567–574

Luykx, D. M. A. M., & van Ruth, S. M. (2008). An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chemistry*, 107, 897–911.

Lyons, W., B., Tyler, S., W., Gaudette, H., E., Long, D., T. (1995). The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrell, Australia. *Journal of Hydrology*, 167, 225–239, 0022-1694(94)02601-7

Mácelová, M. (2005). Ikonografia gotických kachlíc z banskobystrickej radnice. In: Chovanec, J. (ed.): *Gotické a renesančné kačlice Karpatoch*. Trebišov, 205–216.

Mácelová, M. (2006). Atribútý svätca na gotických kachliciach stredoslovenskej banskej oblasti. In: Kožiak, R., & Nemeš, J. (eds.): *Svätec a jeho funkcie v spoločnosti I*. Bratislava, 369–382.

Mácelová, M. (2009). Nepublikovaný súbor neskorogotických kachlíc z Dolnej ulice v Banskej Bystrici. *Archaeologia Historica*, 34, 399–443.

Marzo, P., Laborda, F., & Pérez-Arantegui, J. (2009). Medieval and postmedieval Hispano-Moresque glazed ceramics: new possibilities of characterization by means of lead isotope ratio determination by Quadrupole ICP-MS. In: Degryse, P., Henderson, J., & Hodgins, G. (eds.): *Isotopes in Vitreous Materials*. Leuven University Press, Leuven, 131–144.

Mason, T., F., D., Weiss, D., J., Horstwood, M., Parrish, R., R., Russell, S., S., Mullane, E., Coles, B., J. (2004). High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *J Anal At Spectrom* 19:218–226

McArthur, J., Howarth, R., Shields, G., & Zhou, Y. (2020). Strontium isotope stratigraphy. In 953 *Geologic Time Scale 2020* (pp. 211-238): Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-954824360-2.00007-3>

Medeghini, L., Fayek, M., Mignardi, S., Coletti, F., Contino, A., & De Vito, C. (2020). A provenance study of Roman lead-glazed ceramics using lead isotopes and secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Microchemical Journal*, 154, 104519. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104519>

Métreau, L., Cattin, F., Villa, I. M., André, P., & Chateau-Smith, C. (2021). Lead provenance for medieval decorated tile glazes from Brittany and Anjou (13th-14th c.). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 38, 103037. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103037>

Mezei, E. (2013). Az Ebner-csempék. Egy késő középkori kályháról [The Ebner stove tiles]. In: Újváry, Zs. J. (ed.): *Győzteseink szárnypróbálásai. A PPKE BTK bölcsészhallgatóinak győztes dolgozatai a XXXI. OTDK HUMÁN Szekcióban. Pázmány Péter Katolikus Egyetem Bölcsész- és Társadalomtudományi Kar, Piliscsaba*, 271–300.

Mezei, E. (2016). Késő középkori kályhacsempék Besztercebányáról [Late Medieval stove tiles from Besztercebánya]. In: Simonyi, E., & Tomka, G. (eds.): „A cserép igazat mond, ha helyette nem mi akarunk beszélni”. *Regionalitás a középkori és kora újkori kerámiában. A Magyar Nemzeti Múzeumban 2013. január 9–11. között rendezett konferencia előadásai. Opuscula Hungarica IX, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest*, 313–318.

Miazga, B., Duma, P., Cembrzyński, P., Matyszcak, M., & Piekalski, J. (2022). Analytical studies on medieval lead ingots from Wrocław and Kraków (Poland): a step towards understanding bulk trade of lead from Kraków and Silesia Upland Pb–Zn deposits. *Heritage Science*, 10, 184. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00819-x>

Mordovin, M. (2015). New results of the excavations at the Saint James' Pauline friary and at the Castle Čábrad'. *Dissertationes Archaeologicae Ser. 3 No. 3*, 269–283. <https://doi.org/10.17204/dissarch.2015.269>

Mozgai, V., Bajnóczi, B., Pernicka, E., Mráv, Zs. (2023). Composition, raw material provenance, and manufacture of a unique late Poman silver folding stand (quadripus) from Kőszárhegy, Hungary. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 15:99, <https://doi.org/10.1007/s12520-023-01800-w>

Nagaishi, K., Nakada, R., & Ishikawa, T. (2021). High-throughput isotope analysis of sub-nanogram sized lead using MC-ICP-MS with on-line thallium doping technique and desolvating nebulizer system. *Geochemical Journal*, 55, 1–9. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0612>

Nakatsuka, T., Sano, M., Li, Z., Xu, C., Tsushima, A., Shigeoka, Y., Sho, K., Ohnishi, K., Sakamoto, M., Ozaki, H., Higami, N., Nakao, N., Yokoyama, M., Mitsutani, T. (2020). A 2600-year summer climate

reconstruction in central Japan by integrating tree-ring stable oxygen and hydrogen isotopes . *Climate of the Past*, 16(6)

Nelson, D.G., Featherstone, J.D., Duncan, J.F., Cutress, T.W. (1982) Paracrystalline disorder of biological and synthetic carbonate substituted apatites. *J Dent Res* 61:1274–1281

Norman, M., Bennett, V., McCulloch, M., Kinsley, L. (2002). Osmium isotopic compositions by vapor phase sample introduction using a multi-collector ICP-MS. *J Anal At Spectrom* 21:734–742.

Nowell, G., M., Luguet, A., Pearson, D., G., Horstwood, M., S., A. (2008). Precise and accurate  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  measurements by multi-collector plasma ionisation mass spectrometry, Part II: Laser ablation and its application to single-grain Pt-Os and Re-Os geochronology. *Chem Geol* 248:363–393.

Paces, J., B., Wurster, F., C. (2014). Natural uranium and strontium isotope tracers of water sources and surface water-groundwater interactions in arid wetlands – Pahranaagat Valley, Neada, USA. *Journal of Hydrology*, 517, 213-225, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.011>

Parádi, N. (1984). A besztercebányai kályhacsempék lelőhelyéről [Über die Fundstelle der Ofenkacheln von Besztercebánya (Banská Bystrica)]. *Folia Archeologica*, 35, 175–184.

Parfitt, A., M. (1983) The physiologic and clinical significance of bone histomorphometric data. In: Recker RR (ed) *Bone histomorphometry: techniques and interpretation*. CRC Press, Boca Raton

Perraju, P., Kovách, Á., Svingor É. (1979) Rubidium-strontium ages of some rocks from the Eastern Ghats in Orissa and Andhra Pradesh, India. *Journal of Geological Society of India*

Petit, J., C., J., De Jong, J., Chou, L., Mattielli, N. (2008). Development of Cu and Zn isotope MC-ICP-MS measurements: Application to suspended particulate matter and sediments from the Scheldt Estuary. *Geostand Geoanal Res* 32:149–166.

Pietruszka, A., Reznik, A., D. (2008). Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum. *Int J Mass Spectrom* 270: 23–30

Price, T.D., Johnson, C.M., Ezzo, J.A., Ericson, J, and Burton, J.H, (1994) Residential mobility in the prehistoric Southwest United States: A preliminary study using strontium isotope analyses, *Journal of Archaeological Science* 21, (3):315-330

Price TD, Burton JH, Bentley RA (2002) The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry* 44:117–135

Rakonczay, R. (2018). “Der Kachelofen des Erzbischofs”. *Ofenkacheln aus der Burg Čabrad’ (Slowakei) und der Kachelkreis von Neusohl um 1500. Burgen und Schlösser*, 4, 216–225.

Rakonczay, R. (2020). “The Stove of the Archbishop”. *Figural stove tiles from the Castle of Csábrág (Čabrad’)*. *Hungarian Archaeology E-journal*, 9/2, 38–48. <https://doi.org/10.36338/ha.2020.2.1>

Rieder, M., Wegner, W., Horschinegg, M., Klackl, S., Preto, N., Breda, A., Gier, S., Klötzli, U., Bernasconi, S., M., Arp, G., Meister, P. (2019) *Pre cipitation of dolomite from seawater on a Carnian coastal plain (Dolomites, northern Italy): evidence from carbonate petrography and Sr isotopes*. *Solid Earth* 10:1243–1267

Rossmann, A., Haberhauer, G., Hölzl, S., Horn, P., Pinchlmayer, F., Voerkelius, S. (2000). *The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter*. *Eur Food Res Technol*, 211, 32–40

Ruggeberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V. (2008) *Stable strontium isotopes ( $d^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in cold-water corals – a new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures*. *Earth Planet Sci Lett* 269:570–575

Santarelli, B. (2015). *Technological analysis of Pueblo I lead glazed ceramics from the Upper San Juan Basin, Colorado (ca.700–850 CE)*. PhD thesis, University of Arizona. <http://hdl.handle.net/10150/578888>

Santarelli, B., Goff, S., Killick, D., Schleher, K., & Gonzales, D. (2019). *Lead isotope ratios of Pueblo I lead-glazed ceramics and galena from Colorado and Pueblo II galena from Chaco Canyon, New Mexico*. *Journal of Archaeological Science: Reports* 23, 634–645. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.11.027>

Schreiner, M. (2007). *Erzlagertstätten im Hronal, Slowakei: Genese und prähistorische Nutzung*. *Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft*, Band 3, Verlag Marie Leidorf GmbH., Rahden/Westf.

Schroll, E., Köppel, V., & Cerny, I. (2006). *Pb and Sr isotope and geochemical data from the Pb-Zn deposit Bleiberg (Austria): constraints on the age of mineralization*. *Mineralogy and Petrology*, 86, 129–156. <https://doi.org/10.1007/s00710-005-0107-3>

Schwarcz, H. P., White, C. D., & Longstaffe, F. J. 2010. *Stable and radiogenic isotopes in biological archaeology: Some applications*. In J. B. West, G. J. Bowen, T. E. Dawson, & K. P. Tu (Eds.), *Isoscapes: Understanding movement, pattern, and process on earth through isotope mapping* (pp. 335–356)

S. Cserey, É (1974). *Adatok a Besztercebányai (Banská Bystrica) kályhacsempékhez [Zu den Ofenkacheln von Besztercebánya (Banská Bystrica)]*. *Folia Archaeologica*, 25, 205–217.

Samuelsen, J., R., Potra, A. (2020). *Biologically available Pb: A method for ancient human sourcing using Pb isotopes from prehistoric animal*

tooth enamel. *Journal of Archaeological Science* 115, 105079, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2020.105079>

Shen, J. Y., Henderson, J., & Evans, J. (2019). A study of the glazing techniques and provenances of Tang sancai glazes using elemental and lead isotope analyses. *Archaeometry*, 61, 358–373. <https://doi.org/10.1111/arcm.12436>

Siklósi, Zs., Horváth, E., Villa, I., M., Nisi, S., Mozgai, V., Bajnóczi, B., Csippán, P., Hornok, P., Kiss, P. (2022). The provenance of the raw material and the manufacturing technology of copper artefacts from the Copper Age hoard from Magyaregres, Hungary. *PLOS ONE*, 17(11) e0278116. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0278116>

Sipos, P., Kovács, I., Barna, Gy., Tóth, A., Makó, A., Palcsu, L., Kiss, G., Horváth, A., Puskás-Presner, A. (2023). Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism, *Geoderma* 430 Paper: 116286

Składany, M. (1997). Die Versorgung des Neusohler Kupferbetriebes mit polnischem Blei zur Zeit des gemeinsamen Kupferhandels der Fugger und Thurzo (1494-1526). In: Westermann, E. (ed.): *Bergbaureviere als Verbraucherzentren im vorindustriellen Europa*. Vierteljahresschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte, Beiheft 130, 275–28.

Smet, I., Muynck, D. D., Vanhaecke, F., & Elburg, M. (2010). From volcanic rock powder to Sr and Pb isotope ratios: a fit-for-purpose procedure for multi-collector ICP-mass spectrometric analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(7), 1025–1032. <https://doi.org/10.1039/B926335G>

Smrčka, V. 2005. Trace elements in bone tissue, Charles University in Prague, The Karolinum Press, Prague

Somlyay, A., Palcsu, L., Kiss, G., I., Clarkson, M., O., Kovács, E., B., Vallner, Z., Zajzon, N., Pálffy, J. (2022) Uranium isotope evidence for extensive seafloor anoxia after the end Triassic mass extinction, *Earth Planet. Sci Lett.* 614, 1-12, 2023, <https://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2023.118190>

Stos-Gale, Z. A., & Gale, N. H. (2009). Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1(3), 195–213. <https://doi.org/10.1007/s12520-009-0011-6>

Stewart, B., W., Capo, R., C., Chadwick, O., A. (1998) Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma* 82, 173-195

Stos-Gale, Z. A., Degryse, P., & De Muynck, D. (2012). Metale z wykopalisk na Rynku krakowskim: pochodzenie geologiczne metali na podstawie pomiarów izotopów ołowiu. [Metals from the excavation at the Kraków Market Square: geological origins of the metals based on the measurements of lead isotopes]. In: Wardas-Lasoń, M. (ed.): *Nawarstwienia*

historyczne miast. Wydawnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, Kraków, 295–311.

Újváry, G., Klötzli, U. S., Horschinegg, M., Wegner, W., Hippler, D., Kiss, G. I., & Palcsu, L. (2021). Rapid decomposition of geological samples by ammonium bifluoride (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) for combined Hf-Nd-Sr isotopic analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 35(11), e9081. <https://doi.org/10.1002/rcm.9081>

Thibodeau, A. M., Chesley, J. T., & Ruiz, J. (2012). Lead isotope analysis as a new method for identifying material culture belonging to the Vázquez de Coronado expedition. *Journal of Archaeological Science*, 39, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.07.025>

Thiel, G., Geisler, G., Blechschmidt, I., Danzer, K. (2004) Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1630–1636. DOI 10.1007/s00216-003-2444-6

Thirlwall MF. 2000. High precision Pb isotope analyses using a 207Pb–204Pb double spike: Implications for inter-laboratory comparisons. *Chem Geol* 163:299–322.

Toubhans, B., Gouylan, A., T., Telouk, P., Lutchman-Singh, K., Francis, L., W., Conlan, R., S., Margarit, L., Gonzalez, D., Charlet, L. (2020). Cu isotope ratios are meaningful in ovarian cancer diagnosis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Health* and <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2020>.

Vance, D., Thirlwall, M. (2002). An assessment of mass discrimination in MC-ICP-MS using Nd isotopes. *Chem Geol* 185:227–240

Wakabayashi, T., Ohno, T., Fukushi, Y. (2007) Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of Sr in geochemical samples. *Geochim Cosmochim Acta* 71:A1079

Walder, A., J., Platzner, I., Freedman, P., A. (1993). Isotope ratio measurement of lead, neodymium and neodymium-samarium mixtures, hafnium and hafnium-lutetium mixtures with a double focusing multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J Anal At Spectrom* 8:19–23

Walton, M. S., & Tite, M. S. (2010). Production technology of Roman lead-glazed pottery and its continuance into Late Antiquity. *Archaeometry*, 52(5), 733–759. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2009.00506.x>

Weiss, D., J., Kover, B., Dolgoplova, A., Gallagher, K., Spiro, B., Roux, G., Mason, T., F., D., Kylander, M., Coles, B., J. (2004). Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in environmental samples by MC-ICP-MS. *Int J Mass Spectrom* 232:205–215.

Westermann, E., & Denzel, M. A. (2011). Das Kaufmannsnotizbuch des Matthäus Schwarz aus Augsburg von 1548. *Vierteljahresschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte*, Beiheft 215. Franz Steiner Verlag, Stuttgart.

Wolf, S., Stos, S., Mason, R., & Tite, M. S. (2003). Lead isotope analyses of Islamic pottery glazes from Fustat, Egypt. *Archaeometry*, 45(3), 405–420. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00118>

Wright, L., E. (2005). Identifying immigrants to Tikal, Guatemala: defining local variability in strontium, isotope ratios of human tooth enamel. *Journal of Archaeological Science*, 32, 555-566.

Yang, Y., Zhang, H., Xie, L., Wu, F. (2008a). Accurate measurement of neodymium isotopic composition using Neptune MC-ICP-MS. *Front Chem China* 3:94–98

Zartman, R. E., Pawlowska, J., & Rubinowski, Z. (1979): Lead isotopic composition of ore deposits from the Silesia-Cracow mining district. *Prace Instytutu Geologicznego*, 95, 133–150.

**Internetes hivatkozás:**

<https://www.triskem-international.com> (2024). SR RESIN (Resins and Accessories) (triskem-international.com )

<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

## Függelék

### Ábrajegyzék:

1. ábra: Narancs levek $\delta^{87}\text{Sr}$ boxplot diagrammjai (Rummel et al., 2010). .....	5
2. ábra: a) Tunéziai, francia és spanyol oliva olaj minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparánya b) olívaolajok LDA diagramja a $\delta^{13}\text{C}$ , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ és az elemkoncentrációk (Fe, Mn, V és Cr) alapján (Nasr et al., 2023). .....	6
3. ábra: Olasz és kínai paradicsom minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ és $\delta^{87}\text{Sr}$ ‰ értékének ábrázolása és ismeretlen minták azonosítása (Trincherini et al., 2014). .....	7
4. ábra: Fajta szerinti szarvasmarha hús minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány boxplot diagrammjai a helyi geológiai viszonyok szerint csoportosítva (Rummel et al., 2012). .....	8
5. ábra: Ásványvizek stroncium izotóparányának változása az Egyesült Királyság területén különböző földtörténeti korok földtani képződményein (Montgomery et al., 2006). .....	9
6. ábra: Európai természetes ásványvizek $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eredményei és azok térbeli előrejelzése (Voerkelius et al., 2010). .....	10
7. ábra: Különböző régiókból származó mezőgazdasági vizek, talajnedvesség, méz és búza minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eredményei ICE = Izland, FRA = Németország (Franconia), NOR = Németország (Allgaeu), GAU = Németország (Gaeuboden), CAR = Franciaország (Carpentras), LIM = Franciaország (Limousin), POL = Lengyelország, TRE = Olaszország (Trentino), TOS = Olaszország (Toszkána), SIC = Olaszország (Szicília), ALG = Portugália (Algarve), BAR = Spanyolország (Barcelona), MAR = Ausztria (Marchfeld), MUE = Ausztria (Muehlviertel), JYL = Dánia (Jydland), LAK = Görögország (Lakonia), IRE = Írország, ORK = Orkney-szigetek és COR = Anglia (Cornwall) (Voerkelius et al., 2010). .....	11
8. ábra: Különböző Olaszországi területekről származó borok és kőzetek stroncium izotóparánya (Marchionni et al., 2013). .....	12
9. ábra: A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotópösszetétel összehasonlítása a) a szőlő és talajból biológiailag felvehető stroncium esetében; b) a szőlő és bor esetében; c) a teljes szőlő és az azt alkotó komponensek, héj, mag és szőlőhús esetében AT: Artisans du Terroir, VAM: Vitic. (Guibourdenche et al., 2020). .....	13
10. ábra: A szőlő $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aránya a talaj biológiailag felfevető $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arányának függvényében (a szaggatott vonal a 95%-os konfidencia intervallumot jelöli) (Vinciguerra et al., 2016). .....	14
11. ábra: Francia borok stroncium koncentrációjának és $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányának ábrázolása az évjárat (1969-2010) függvényében (Epova et al., 2019). .....	15
12. ábra: Magyarország $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány térképe (Depaermentier et al., 2021). .....	17

13. ábra: Ólom izotóparányok csoportosítása a lelőhely azonosítás céljából (Walton et al. 2010).....	18
14. ábra: A magyaregresi réztárgyak lehetséges nyersanyagforrásainak megállapítása az ólomizotópelemzések alapján (Siklósi et al. 2022). ....	19
15. ábra: Texas, Coronado expedícióhoz kapcsolódó ólomlövedékek, réz nyílpuskák hegyeinek és rézlemezeinek ólomizotópos összetétele (Thibodeau et al. 2012).....	20
16. ábra: [4,4'(5')-di-t-butilciklohexano-korona-6 éter] állófázis szerkezete. ....	22
17. ábra: A stroncium és egyéb matrixalkotó elemek kapacitásfaktora a mozgófázis salétromsav koncentrációjának függvényében (https://www.triskem-international.com 2024). ....	22
18. ábra: Savillex savdesztilláló készülék DST 1000 (HCl, HNO <sub>3</sub> ). ....	26
19. ábra: Magyarországi eper és talajminták mintavételi helyei. ....	28
20. ábra: Magyarország borvidékei..... <b>Hiba! A könyvjelző nem létezik.</b>	
21. ábra: Kerény, a kagán lovasa teljes rekonstrukciója (kiállítva a debreceni Déri Múzeumban). ....	35
22. ábra: Középső bronzkori Vatya települések a Duna mentén Közép-Magyarországon. ....	36
23. ábra: Időszámításunk előtti tizedik századi temetők elhelyezkedése: Karos, Kenézlő és Tizanána. ....	36
24. ábra: Kályhacsempék lelőhelyei.....	38
25. ábra 'Besztercebánya/Banská Bystrica' típusú kályhacsempék: a)Besztercebánya/Banská Bystrica (zöld színű); b)Csábrág/Čabrad' (zöld és sárga színű);c)Eger (zöld és sárga színű); d)Csábrág/Čabrad' (sárga, kék, és fehér); e)Fülel/Fil'akovo (zöld, barna és barnás fehér színű). ....	39
26. ábra: A minták extrakciós kromatográfiás elválasztása. ....	44
27. ábra: Izobár zavarást okozó Rb elválasztása a Sr-tól extrakciós kromatográfia segítségével a 100-150 µm szemcseméretű gyantán. ....	45
28. ábra: Különböző koncentrációjú (50 ppb, 250 ppb, 500 ppb) stroncium oldatok eluciós oszlopdigrammjai. ....	47
29. ábra: Extrakciós kromatográfia kihozatalának ellenőrzése különböző koncentrációjú (50ppb, 250ppb, 500ppb) stroncium oldatokkal.....	48
30. ábra: A Sr és Pb izotóparány mérésekre alkalmazott Neptune Plus MC-ICP-MS.....	49
31. ábra: Neptune Plus MC-ICP-MS szerkezeti felépítése. ....	50
32. ábra: Detektorház nélküli multikollektor. ....	52
33. ábra: Belső standardként használt NIST SRM 987 oldat (n=89, σ= 22 ppm). ....	56
34. ábra: Belső standardként használt fog minta 2022. és 2023. évi mérési eredményei (n=31, σ= 31,0 ppm).....	57

35. ábra: Belső standardként használt csont minta 2022. és 2023. évi mérési eredményei (n=10, $\sigma= 31,6$ ppm).....	58
36. ábra: Eperlé és eper püre stroncium izotóparányai (a mérés hibája a jelölésnél kisebb).....	60
37. ábra Sr izotóparány időbeni változása a talajminta 0,05 M salétromsavas kivonatában .....	61
38. ábra: Párhuzamos mérések eredményei Dunántúl. ....	63
39. ábra: Párhuzamos mérések eredményei Alföld. ....	64
40. ábra: Eper minták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eloszlása Magyarországon .....	65
41. ábra: Eper és talajminták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány eloszlása Magyarországon .....	66
42. ábra Eper és talajminták stroncium izotóparányának .....	66
43. ábra Szupermarketben és piacon vásárolt külföldi eperminták magyar ismert eredetű epermintákkal való összevetése.....	67
44. ábra Adatbázis felhasználói interfészének nézete .....	68
45. ábra Részletesebb mérési eredmények megjelenítése az adott helysrege nagyítva .....	69
46. ábra: Roncsolt és roncsolatlan bor minták Sr koncentrációjának meghatározása MP-AES készülékkel.....	70
47. ábra: Tokaji fűrés mag a Hétszőlő szőlőbirtokon $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány változása a talajmélység függvényében, zöld kör – növény, piros kör – a fűrés mag átlag értéke.....	71
48. ábra: Tokaji borvidék jellemzése fiatal és régi borok idősorai esetén. ....	72
49. ábra: Mádi talaj fűrésok stroncium izotóparány változása a mélység függvényében. ....	73
50. ábra: Tokaji, Pannonhalmi és Villányi borvidékek stroncium izotóparány jellemzése.....	74
51. ábra Egyedi mintázások növény, talaj és bor stroncium izotóparányának eredményei .....	74
52. ábra Az avar lovas M1 és M3 fogainak és Bikás-Dülő környezeti háttérmintáinak stroncium izotóparány értékei. ....	75
53. ábra: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány értékei a 241-es temetkezés különböző elemeinek és a helyi háttérminták összehasonlításával (Cavazzuti et al. 2021). .....	77
54. ábra: A Szigetszentmiklósi hamvasztásos és hagyományos temetkezésből származó csont és fog minták, valamint a helyi háttérminták stroncium izotóparány értékei (Cavazzuti et al. 2021).....	79
55. ábra: Stabil oxigénizotóp-összetétel a stroncium izotóparány függvényében. A kék nyíl jelöli a migráció miatti $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ kapcsolt változást, a szürke nyilak a zománcadatoktól származó eltolódásokat jelzik a csontösszetételek felé. Becsült talajkarbonát $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -tartomány és $\delta^{18}\text{O}$	

értékek Depaermentier et al. (2021) és a karbonát-víz oxigénizotóp frakcionálási számításokból származnak (Gugora et al. 2020). .....	80
56. ábra: a) A Keszthelyi-hegységből származó felső-triász dolomitminták (sárga pöttyök, saját mérési eredmények) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóposzetételének összehasonlítása a Tethys- és Germán-medencéből származó, Korte et al. (2003) által mért triász kori brachiopodák és conodonták izotóposzetételével. b) A tengeri Sr izotóparány szekuláris változásainak fanerozoikum referenciac görbéje (Haas et al 2022). .....	81
57. ábra: A három preparálási módszer összehasonlítása (1 módszer lepattintott minta; 2 módszer felületi mintázó tamponok használata; 3 módszer 1 módszerből származó oldat + extrakciós kromatográfiás tisztítás). .....	85
58. ábra: A 1. és 2. módszer ábrázolása a 3. módszer függvényében a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a), $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (b), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (c), $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (d) izotóparányokat tekintve. ....	86
59. ábra $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ izotóparányok a cserépmázak izotóparányai összehasonlítva a) a Besztercebánya/Banská Bystrica/Neusohl bányászott rézércel és a Selmecebánya/Banská Štiavnica/Schemnitz bányászott ólomércel (az ércek izotópadatai Schreiner, 2007-ből származnak; megjegyzendő, hogy a $^{204}\text{Pb}$ -t csak a két helyszínről származó ércek egyharmadában mérték, ezért a szlovákiai ércekkel való összehasonlításhoz csak a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ és $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ arányokat használtam); b) a Krakkó-Szilézia bányavidéken (Lengyelország) bányászott ólomérc és a triász kori, Bleiberg-típusú Pb-Zn-lelőhelyről (Ausztria) származó ólomérc (az ércek izotópadatai Zartman et al. , 1979; Church & Vaughn, 1992; De Vleeschouwer et al., 2009; Stos-Gale et al., 2012; Miazga et al., 2022; Köppel & Schroll, 1985; Schroll et al., 2006; és lásd a). .....	90
60. ábra (a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ és (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ és a cserépmázak ólom izotóparányai a krakkó-sziléziai bányavidéken (Lengyelország) bányászott ólomércel és a triász, Bleiberg-típusú Pb-Zn lelőhelyről (Ausztria) származó ólomércel összehasonlítva (az ércek izotópadatait Zartman et al. alapján, 1979; Church & Vaughn, 1992; De Vleeschouwer et al., 2009; Stos-Gale et al., 2012; Miazga et al., 2022; Köppel & Schroll, 1985; Schroll et al., 2006;). .....	92

### Táblázatjegyzék:

1. táblázat: Magyar és külföldi eper minták gyűjtése 2020-ban. ....	27
2. táblázat: Villányi borvidék bor fajtái. ....	30
3. táblázat: Pannonhalmi borvidék bor fajtái. ....	30
4. táblázat: Tokaji borvidék bor fajtái. ....	31
5. táblázat: Egyedi mintázások mintáinak összesítése. ....	33
6. táblázat: Részletes információk az elemzett máz mintákról. ....	39

7. táblázat: Sr és Pb extrakciós kromatográfiás elválasztásának lépései.....	45
8. táblázat: A Neptune Plus MC-ICP-MS készülék paraméterei Sr mérés esetén száraz plazma üzemmódban.....	53
9. táblázat: Detektor beállítások és átlagos intenzitások a NIST SRM 987 standard 35 ppb oldatára száraz plazma üzemmódban.....	53
10. táblázat: Talliummal alul- és felül dópolt teszt minták Pb izotóparányainak összehasonlítása.....	54
11. táblázat: A Neptune Plus MC-ICP-MS paraméterei száraz plazma üzemmódban ólom méréséhez .....	55
12. táblázat: Detektor beállítások és átlagos intenzitások a NIST SRM 981 standard 35 ppb oldatára száraz plazma üzemmódban. ....	55
13. táblázat: Magyarországi eper és talajminták $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparányai. ...	61
15. táblázat: 1. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.....	82
16. táblázat: 2. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.....	83
17. táblázat: 3. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok.....	83
18. táblázat: 1. módszerrel meghatározott ólom izotóparányok a felhasznált ólom eredetének a vizsgálatában.....	87

## A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

**P1. Horváth, A.** Bajnóczi, B., Györkös, D., Palcsu, L. (2023). Comparison of rapid preparation methods for Pb isotope analysis of high-Pb ceramic glazes: A case study of late medieval Besztercebánya/Banská Bystrica-type stove tiles. *Archaeometry*.  
**IF: 1,915 D1**

**P2.** Gugora, A., Demény, A., Fóthi, E., **Horváth, A.**, Palcsu, L., Karlik, M. (2022). Detection of diagenetic alteration in bones and teeth for migration and dietary studies – a combined FTIR and C-N-O-Sr isotope study on tenth century CE cemeteries in northern and northeastern Hungary. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 14: 4 paper 58. <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01532-3>  
**IF: 2.213 Q1**

**P3.** Haas, J., Budai, T., Hips, K., Czuppon, Gy., Gyóri, O., **Horváth, A.**, Héja, G. (2022). Dolomitization of Late Norian carbonate deposits of restricted basin facies in the Keszthely Mts., Transdanubian Range, Hungary. *International Journal of Earth Sciences*, 111 pp, 245-268., 24p, <https://doi.org/10.1007/s00531-021-02113-w>  
**IF: 2,698 Q1**

**P4.** Cavazzuti, C., Hajdu, T., Lugli, F., Sperduti, A., Vicze, M., **Horvath, A.**, Major, I., Molnár, M., Palcsu, L., Kiss, V. (2021). Human mobility in a Bronze Age Vatya 'urnfield' and the life history of a high-status woman. *PLOS ONE*, 16:7 Paper e0254360, 32p <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0254360>  
**IF: 3,752 Q1**

### Magyar nyelvű tudományos közlemény könyvben (1)

**P5. Horváth, A.**, Palcsu, L. (2021). Az Avar lovas eredtének vizsgálata stroncium izotóparány méréssel. *A kagán lovasa Kiállítási katlógus*, Déri Múzeum Debrecen, 135-137, ISBN: 9786155560422

## További közlemények

### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (7)

1. Sipos, P., Kovács, I., Barna, Gy., Tóth, A., Makó, A., Palcsu, L., Kiss, G., **Horváth, A.**, Puskás-Presner, A. 2023, Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism, Geoderma 430 Paper: 116286

2. Vargas, D., Pucha-Cofrep, D., Serrani-Vincenti, S., Burneo, A., Carlosama, L., Herrera, M., Cerna, M., Molnár, M., Jull, A.J.T., **Horváth, A.**, Temovski, M., László, E., Futó, I., Palcsu, L. 2022, ITCZ precipitation and cloud cover excursions control Cedrela nebulosa tree-ring oxygen and carbon isotopes in the northwestern Amazon, Global and Planetary Change 211 p :103791

3. Major, I., Furu, E., Varga, T., **Horváth, A.**, Futó, I., Gyökös, B., Somodi, G., Lisztes-Szabó, Zs., Jull, A.J.T., Kerész, Zs., Molnár, M. 2021, Source identification of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol using combined carbon fraction, radiocarbon and stable carbon isotope analyses in Debrecen, Hungary, 2021, Science of the Total Environment 782p: 146520

4. van Gend, J., Francis, M.L., Watson, A.P., Palcsu, L., **Horváth, A.**, Macey, P.H., le Roux, P. Clarke, C.E., Miller, J.A. 2021, Saline groundwater in the Buffels River catchment, Namaqualand, South Africa: A new look at an old problem, Science of the Total Environment 762 p.: 143140

5. Turi, M., Molnár, M., Orehova, T., Hristov, V., Benderev, A., **Horváth, A.**, Palcsu, L. 2021, Tracing groundwater recharge conditions based on environmental isotopes and noble gases, Lom depression, Bulgaria, Journal of Hydrology: Regional Studies 24p.: 100611 <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100611>

6. Palcsu L., Koltai G., **Horváth A.**, Baran I., Halas S. 2017 Stable isotope and noble gas constrains on the genesis of therapeutic waters in southeast Poland, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 12: 1pp. 225-233., 9p.

7. Turi M., Palcsu L., Papp L., **Horváth A.**, Futó I., Molnár M., Rinyu L., Janovics R., Braun M., Hubay K. 2016, Isotope Characteristics of the water and sediment in volcanic lake Saint Ana, East-Carpathians, Romania, Carpathian Journal of the Earth nad Environmental Sciences 11., 2pp. 475-484., 10p.

**Az értekezés anyagához kapcsolódó hazai konferencia előadás (1)**

1. **Horváth A.**: A pátyi honfoglaláskori népesség mobilitása a stabilizotópos eredmények alapján, MNM és FMC, Szentendre, 2023. Április 13-15., **Meghívott előadó**