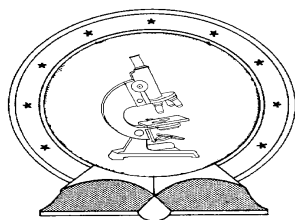


**DE TTK**



**1949**

**Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok paleoklimatológiai alkalmazhatóságának vizsgálata**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Papp László

témavezetők:

Dr. Svingor Éva, Dr. Palcsu László

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Debrecen, 2018.

**Készült**

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

**Made in**

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

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának 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, 2018. május 30.*

.....  
*doktorjelölt*

*Tanúsítom, hogy Papp László doktorjelölt 2008-2011 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja 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 javasolom.*

*Debrecen, 2018. május 30.*

.....  
*témavezető*



## AZ ÉRTEKEZÉS CÍME

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

Írta: Papp László okleveles környezetkutató fizikus, geográfus

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

Témavezetők: Dr. Palcsu László, Dr. Svingor Éva

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Sailer Kornél  
tagok: Dr. Horváth Ákos  
Dr. Erdélyiné dr. Baradács Eszter

A doktori szigorlat időpontja: 2017. 05. 03.

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

elnök: Dr. ....  
tagok: Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 201... ..

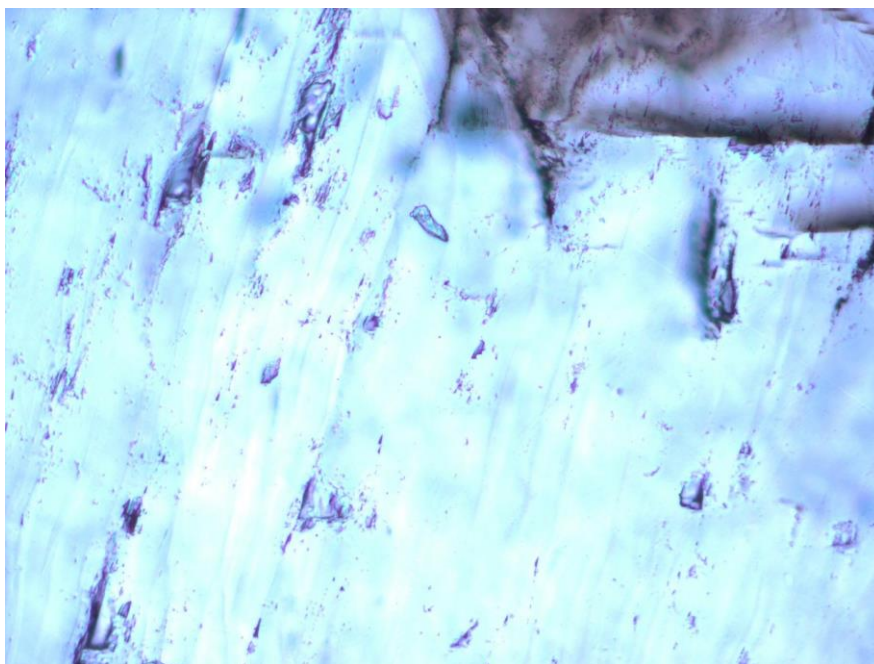


## Tartalom

1. Bevezetés, célkitűzés.....	1
2. Múltbeli klímalenyomatok cseppkövekben (Szakirodalmi áttekintés) .....	4
2.1 Cseppkövekből nyert múltbeli klímainformációk.....	4
2.2. A nemesgáz-termométer paleoklimatológiai alkalmazása .....	9
3. Módszer, módszerfejlesztés.....	25
3.1 Mintabeeresztő-szeperáló rendszeren végrehajtott fejlesztések.....	26
3.1.1 Karbonáttörő berendezés installálása .....	26
3.1.2. Cseppkőkalibrációs-tartály .....	27
3.1.3. Vízmennyiség-meghatározás vízgőznyomás alapján.....	28
3.1.4. A belső felületek csökkentése és további mintacsatlakoztatási lehetőségek kiépítése.....	29
3.2 A tömegspektrométer (VG 5400 Fisons Instruments) leírása és a mérési eredmények kiértékelésének folyamata .....	31
3.3 Méréstechnikai megfontolások .....	36
3.3.1. A héliummérés kérdésköreinek tisztázása.....	36
3.3.2. A neon-, az argon-, a kripton- és a xenonmérések kérdésköreinek tisztázása .....	37
4. Módszerfejlesztés eredményei .....	39
4.1. Vízmennyiség-meghatározás .....	39
4.2. Maradék-gáz-mérés kérdésköre.....	44
4.3. A kalibráció leírása és annak eredményei .....	47
4.4. A nemesgáz-termométer megbízhatóságának ellenőrzése standard mintákon végzett mérésekkel.....	58
4.5. A karbonát minták előkészítése és tömegspektrométeres mérése.....	72
5. A kifejlesztett méréstechnika további alkalmazása.....	79
6. Összefoglalás.....	82
7. Summary .....	84
8. Köszönetnyilvánítás .....	86
Mellékletek.....	87
Irodalomjegyzék.....	88
Függelék .....	94

## 1. Bevezetés, célkitűzés

A mészkő alkotta alapkőzetű területeken igen nagy számban alakulhatnak ki cseppkőbarlangok. A barlangokban képződött cseppkövek híven tükrözik a kialakulás ideje alatt uralkodott klimatikus viszonyokat. A felszín alatti oldásos üregekben kialakult karbonátok abból a csapadékvízből képződtek, amelyek egykoron az adott karsztvidékre hulltak, tehát az akkori csapadék, alapkőzet, talaj és légkör bizonyos tulajdonságairól és értékeiről szerezhetünk információt, ha ezeket a képződményeket vizsgáljuk. A földtörténeti múlt éghajlati viszonyainak kutatását a paleoklimatológia tudományterülete fedi le. Az ilyen jellegű kutatások egy újabb irányvonala a szárazföldi karbonátok fluidumzárványainak (víz és gázzárványok) vizsgálata, amely – többek között – az egykori barlanghőmérsékletről is információt szolgáltat (1. ábra).



**1. ábra:** A Baradla-barlangból származó, hatezer éves cseppkő vastagsziszolati képe (Palcsu L, Papp L. közös felvétel)

A fluidumzárványokból nyert, hőmérsékletinformációt tartalmazó eredmények a regionális klímarekonstrukciós modellek esetén bemenő adatok lehetnek, mivel a felszínközeli cseppkőbarlangok éves átlaghőmérséklete az esetek döntő többségében megegyezik a talajfelszín éves átlagos hőmérsékletével. Ez a felismerés azért kiemelt fontosságú, mert újabb lehetőséget nyújt a regionális paleoklimatológiai kutatások más módszerekkel nyert eredményivel való összehasonlításra. A fluidumzárványokból, illetve a karbonátból nyert

hőmérsékletadatokat, koradatokat össze lehet vetni az adott régióból származó egyéb múltbeli klímakutatási eredményekkel, ami nagyban segítheti a regionális klíma előrejelzések megbízhatóságát. Ezen túl, léteznek olyan területek, ahol csupán a szárazföldi karbonátokra (cseppkövekre) támaszkodhatunk, ha paleoklimatológiai lenyomatokat kívánunk vizsgálni, mivel nem áll rendelkezésre a jelenleg alkalmazott paleoklimatológiai kutatások módszereivel potenciálisan nyerhető klímainformáció.

A cseppkövek folyadékzárványait többféle módon és módszerrel vizsgálták már. Úgy tűnik, hogy az egyetlen közvetlen módszer, amely során hőmérsékletadat nyerhető az a *folyadékzárványokban oldott nemesgázok koncentrációinak meghatározása*, amelyekből nemesgáz-hőmérséklet számolható. A Henry-féle oldódási törvény létesít kapcsolatot a folyadékokban oldott különféle gázok koncentrációja és a folyadék hőmérséklete között. Következésképpen a barlangi léghőmérsékletnek megfelelő koncentrációban oldódnak a különféle gázok abban a vízben, amelyből a cseppkő kiválik, mivel a lecseppenő víz hőmérséklete rövid időn belül egyenértékűvé válik a barlangi léghőmérséklettel. A fent leírt folyamat elméletileg igaz a cseppköve záródó vízre is, azaz a vízzárványokban oldott gázok koncentrációi a barlanghőmérsékletnek megfelelően alakulnak. Amennyiben a folyadékzárvány bezáródása után nem változnak a vízben oldott különféle gázok koncentrációi, potenciálisan lehetőség nyílik ezek meghatározására, majd a Henry-féle oldódási törvényt alkalmazva a cseppkő képződése alatt uralkodó releváns barlanghőmérséklet számítására.

Amennyiben a Henry-féle oldódási törvényt kívánjuk alkalmazni a vízzárványok bezáródási hőmérsékletének megállapítására, célszerű a periódusos rendszer nyolcadik főcsoportját alkotó kémiai elemek (nemesgázok) koncentrációit vizsgálni. A nemesgázok nem vesznek részt kémiai és biológiai folyamatokban, így ez az egyik nagy előnye a fejleszteni kívánt módszernek. Először szükség van a vízben oldott nemesgázok koncentrációinak meghatározására, majd ezután a Henry-féle oldódási törvényt felhasználva számíthatjuk ki, hogy az adott vízzárvány milyen hőmérsékleten záródott a vizsgált cseppköve. A nemesgázok koncentrációjából számolt hőmérsékletet, nevezzük nemesgáz-hőmérsékletnek. Amennyiben ismert az adott cseppkő kialakulásakor ténylegesen uralkodó barlanghőmérséklet, ezt összevethetjük a Henry-féle oldódási törvényből számolt nemesgáz-hőmérséklettel. Ha a tényleges barlanghőmérséklet és a nemesgázok koncentrációjából számolt nemesgáz-hőmérséklet azonos, akkor ez a módszer valószínűleg sikerrel alkalmazható múltbeli barlanghőmérsékletek megállapítására.

A barlangi karbonátok folyadékzárványainak vizsgálatánál igen komoly zavarótényező lehet a cseppkövek gázzárványainak jelenléte. Adott térfogatú levegő nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben tartalmaz nemesgázokat, mint amit egyensúlyi oldódással képes magába oldani azonos térfogatú, bármilyen hőmérsékletű víz. Ez azt jelenti, hogy a gázzárványok formájában jelenlévő többletlevegőt csak akkor lehetséges korrekcióba venni, ha a levegő és a víz térfogataránya kisebb, mint 1/10 (Kluge, 2008).

További nehézsége a fejleszteni kívánt módszereknek, és egyben ez a legjelentősebb kihívás is benne, hogy rendkívül kis mennyiségű víz (1-3  $\mu$ l), illetve nemesgáz mintákkal kell dolgozni, ezért kiemelt figyelem illeti meg a maradékgázok kérdéskörét.

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetben, a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumban 2008 szeptemberében indult a bemutatásra kerülő doktori (PhD) munka, amelynek legfőbb célkitűzése, hogy az intézetben kidolgozzam a kis mennyiségű nemesgázmérések módszerét. A módszer meghonosításához az első mérés technikai lépés a kalibrációs mérések kidolgozása. Ezután a standard vízmintákban (adott nyomáson és hőmérsékleten, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő víz, Air-saturated water, ASW) oldott nemesgázok koncentrációinak meghatározása volt szükséges, mivel minden újonnan fejlesztett mérési módszert standard mintákon, esetleg etalonokon szükséges ellenőrizni, hogy valóban betölti-e a kívánt funkciót. Később valódi karbonát minták előkészítési-, mérési-, mintakezelési-módszerén dolgoztam. További célom volt, hogy megvizsgáljam milyen egyéb alkalmazási lehetőségeket rejt magában a kis mennyiségű nemesgázmérések kellő pontossággal és kimutatási határral való fejlesztése, és amennyiben lehetőség adódik, valódi mintákon alkalmazzam a módszert. A fent leírt célkitűzések megvalósításához pedig az alábbi lépések megtételére volt szükség:

- A mintabeeresztő-szeperáló rendszer újjáépítése, amely már alkalmas a cseppkövek folyadékzárványaiban oldott nemesgázok kalibrációs méréseinek kivitelezésére, a vízzárványokban oldott gázok feltárására és mérésére.
- Vízmennyiség meghatározásának kifejlesztése.
- Kis mennyiségű nemesgázok egymástól való elválasztásának-, illetve tömegspektrométeres méréseinek kifejlesztése, a mérések által szolgáltatott eredmények kiértékelésének megvalósítása.
- Valódi minták (ASW, kőzet) gyűjtése, előkészítése, tömegspektrométeres mérése és azok kiértékelése.

## 2. Múltbeli klímalenyomatok cseppkövekben (Szakirodalmi áttekintés)

### 2.1 Cseppkövekből nyert múltbeli klímainformációk

A cseppkövek igen reprezentatívan jellemzik a múltbeli klíma egyes paramétereit. A barlangi karbonátokban fellelhető izotópok, illetve nyomelemek vizsgálatával kimutathatók a hideg-meleg időszakok változásai, továbbá a gázzárványokban a múltbeli barlanglevegő megőrződhet, amely információt szolgáltat a múltbeli barlanglevegő CO<sub>2</sub> koncentrációról. Rendkívüli események, mint a földrengések, illetve vulkánkitörések nyomait is potenciálisan vizsgálhatjuk a cseppkövekben, de a barlangi ventiláció és az adott barlang fölötti vegetáció megváltozása is kimutatható bizonyos esetekben. Ennek okát a cseppkövek kialakulásában közrejátszó folyamatokban kell keresni. A talajfelszínre hulló csapadék bizonyos része a talaj pórusaiba szivárog, ahol magába oldja a légkörinél jóval magasabb koncentrációban jelen lévő szén-dioxid gázt. Ennek köszönhetően a talajnedvesség, talajvíz kémhatása savas irányba tolódik el. Amint ez a víz eléri a karbonát tartalmú alapkőzetet, oldani kezdi azt. A leszivárgási terület telített zónájában, az alapkőzet repedésein keresztül lefelé haladó savas kémhatású talajvíz a szivárgási útvonalon megtett pályája során újonnan magába oldott karbonátot is oldatban tudja tartani. Ez az oldásos folyamat akkor szakadhat meg, amikor a víz a repedéseken keresztül eléri az alapkőzetben jelen lévő barlang, üreg mennyezetét, majd lecseppen. A lecseppenéskor kigázosodik belőle az oldott szén-dioxid, abban az esetben, ha a barlang levegőjében kisebb a szén-dioxid koncentrációja, mint a vízben oldott koncentráció, ezért már nem tudja oldatban tartani a karbonátot, ami kiválik.



A kiválás történhet a mennyezetén függőcseppkő (sztalaktit) és/vagy a lecseppenés alatt, a barlang talajszintén, állócseppkő (sztalagmit) formájában.

A barlangok levegője a talajgáztól nagyobb koncentrációban is tartalmazhat szén-dioxidot, továbbá olyan gáz-halmazállapotú kémiai anyagokat, amelyek ha vízzel reakcióba lépnek savas kémhatásúvá válnak, aminek következménye lehet a barlangban lévő karbonátformációk oldásos pusztulása (2. ábra).

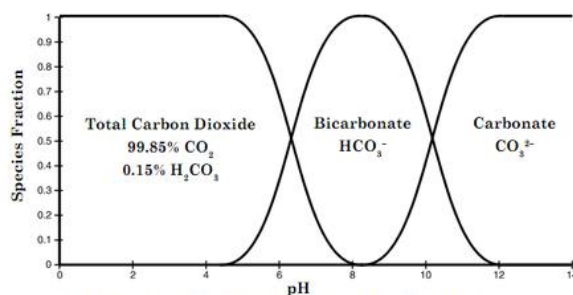


Figure 1 – Distribution of Total Carbon Dioxide, Bicarbonate, and Carbonate vs. pH

John A. Wojtowicz – Chapter 1.1

**2. ábra:** A vízben oldott CO<sub>2</sub> kémiai formái a pH függvényében (Wojtowicz, 2001)

A fent említett folyamatokból jól látszik, hogy a kőzet repedésein átszivárgó egykori csapadékvíz, amelyből a cseppkő kiválik, kölcsönhatásba kerül a légkörrel, a talajjal, a talajgázzal, a talajnedvességgel, a talajvízzel és az alapkőzettel, továbbá a barlang levegőjével is. Ennek köszönhetően a cseppkővet alkotó kémiai elemek és az azokból felépülő molekulák koncentrációi a képződési idő során változhatnak. Az elemeket alkotó izotópok  $\delta$  értéke [ $\delta = (R_{\text{minta}}/R_{\text{standard}} - 1) \cdot 1000$ , ahol  $R = \text{izotóparány}$ ] is pozitív vagy negatív irányba tolódhat. Ennek az oka, hogy időben és térben nem állandó a légkör, talaj, talajgáz, talajnedvesség, talajvíz és az alapkőzet elemösszetétele és izotóparánya, illetve az fent leírt környezettel való különböző reakciók is izotóparány eltolódást okoznak. A továbbiakban felsorolok néhány vizsgálati módszert, amelyek segítségével cseppkővek karbonátjaiból és/vagy zárványaiból kimutathatóak egyes múltbeli éghajlati változások, illetve bemutatom a cseppkővek datálására legalkalmasabb kormeghatározási módszert.

Karbonát esetén a  $\delta^{18}\text{O}$  változása általában hőmérsékletváltozásra utal. Melegebb időszakban magasabb a lehulló-, majd beszivárgó csapadékvíz és így a csepegő víz  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  aránya is. Napjainkban, kontinentális éghajlaton ennek az értéknek az átlaga  $+0,59 \text{‰}/^\circ\text{C}$  (Rozanski et al., 1993). Magyarországon, az Atomkiban is végeztek hasonló kutatásokat, ahol a fent említett átlagtól kisebb értékek adódtak, tehát a hőmérséklet függvényében lokálisan változik a csapadékvíz  $\delta^{18}\text{O}$  értéke (Vodila et al., 2011; Varsányi et al., 2011). Természetesen korábbi földtörténeti időszakokra ez az érték nem feltétlenül helytálló. A fent leírtakkal ellentétes irányú izotóparány-eltolódást okozó folyamat a karbonát kicsapódása. Ekkor alacsonyabb hőmérsékleten a csepegő víz és a kicsapódó karbonát oxigénje között fokozódik az izotóp frakcionáció. Kísérletileg meghatározták az izotóparány-eltolódás mértékét, amely szobahőmérséklet környékén  $-0,24 \text{‰}/^\circ\text{C}$  – nak adódott (O'Neill et al., 1969). A két effektus tehát egymás ellen hat, pedig mindkettőt a hőmérséklet változása vezérli. Abban az esetben,

ha a két érték átlagát összességében nézem, akkor 1 °C hőmérséklet emelkedés esetén +0,35 ‰ a  $\delta^{18}\text{O}$  változása a csepegő vízből kiváló kalcitban. A fent leírt  $\delta^{18}\text{O}$  változásokat csak nagyon óvatosan és körültekintően szabad hőmérséklet rekonstrukcióra használni, mivel teljes biztonsággal nem lehet megállapítani a múltbeli csapadék  $\delta^{18}\text{O}$  arányát adott hőmérsékleten, csak a kalcit, illetve folyadékzárvány  $\delta^{18}\text{O}$  értékét vizsgálva. Ráadásul a folyamatot tovább bonyolítja, hogy a csepegő vízből kiváló kalcit eleinte többnyire amorf kalcitként jelenik meg, majd az idő során újrakristályosodás következik be. Az amorf kalcit – kristályos kalcit átmenet során további izotópcserével kell számolni a víz, illetve a kalcit oxigén izotópjai között (Demény et al., 2016). Ez azt jelenti, hogy a folyadékzárványokban mért  $\delta^{18}\text{O}$  sok esetben nem egyezik meg a csepegő víz  $\delta^{18}\text{O}$  arányával. Ez az izotóparány-eltolódási folyamat is jobban érvényesül a hidegebb barlangokban, mint a melegebbekben (Demény et al., 2016). Ezek ellenére járható útnak tűnik, ha a folyadékzárványok stabilizotópjait vizsgálva, a  $\delta\text{D}$  arányt mérik, majd ebből számítják az adott értékhez tartozó  $\delta^{18}\text{O}$  arányt, abban az esetben, ha ismerik, vagy feltételezik a LMWL-t (LMWL: Local Meteoric Water Line, Lokális Csapadékvíz Vonal). Így az oxigénre vonatkozó izotópeltolódás nem változtatja a számított hőmérsékletet, bár ebben az esetben kevesebb mért kémiai elem izotóparányára szükséges építeni magát a hőmérséklet-számítást. Ez természetesen nincs olyan bizonyító erejű, mint ha két, egymástól független kémiai elem (O, H) stabilizotóp-arányára alapozva határoznák meg a múltbeli hőmérsékletet. Összességében, azonban megállapítható, hogy kontinentális területen a hőmérsékletváltozás hatására, a folyadékzárványok stabilizotóparányainak változása, illetve a kalcitban mért  $\delta^{18}\text{O}$  érték eltolódása között pozitív a korreláció (Breukelen et al., 2008).

A csapadék mennyiségének, a hőmérséklet, illetve a vegetáció változásának együttes kimutatására igen alkalmas a karbonát  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arányának vizsgálata. Meleg, csapadékos időszakban fokozódik a talaj biológiai aktivitása, aminek köszönhetően a leszivárgó vízben csökken a  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arány, így a víz által magába oldott karbonát kiválásakor alacsonyabb lesz annak  $\delta^{13}\text{C}$  értéke (Dienes et al., 1974), míg a száraz klíma, vagy az erős lehűlés a  $\delta^{13}\text{C}$  értékét az ellentétes irányba tolja el (Brook et al., 1990, McDermott 2004.).

A *cseppkövek nyomelem-koncentrációinak változása* egyes esetekben hőmérsékletváltozást jelenthet. Ha a talajvízben, vagy a barlangok vizében megnövekedett foszfortartalmat mérünk, az azt jelzi, hogy a talaj biológiai aktivitása fokozódott (Borsato A, et al., 2007). Az alumínium és a szilícium mennyiségének a növekedése a csepegő vízben, illetve az ebből kiváló karbonátban is (Siklósy et al., 2009) a szilikát tartalmú ásványok mállásának a fokozódását jelzi, ami egyértelműen a talajhőmérséklet emelkedésének a

számlájára írható. A karbonátban lévő magnézium- és stronciumtartalom pedig a hőmérsékletnek, a csapadék mennyiségének, a csöpögő vizes oldat párolgásának, és az infiltrációs útvonalon történő karbonát kicsapódásának függvénye (Huang, Fairchild, 2001). A ritka földfémek: La, Ce, Pr, Nd és az Y, amelyek bizonyos fokig hasonlóan viselkednek, mint a nehéz ritka földfémek, (az európiumtól a lutéciumig) nagy vulkáni kitörésekről árulkodhatnak (Siklósy Z et al., 2009).

A cseppkövek kormeghatározására a  $^{238}\text{U}$  bomlási sorának nem-egyensúlyi állapotán alapuló  $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$  módszert elterjedten alkalmazzák, amely kiváló időbeli felbontást tesz lehetővé (Svingor et al., 2003). A természetben három bomlási sor fordul elő, amelyek első anyaelemei az  $^{238}\text{U}$ , az  $^{235}\text{U}$ , és a  $^{232}\text{Th}$  izotópok. Jelen esetben az  $^{238}\text{U}$  bomlási sora az, amelyre a módszer támaszkodik. Mivel az őselem  $^{238}\text{U}$  felezési ideje  $4,468 \cdot 10^9$  év és a bomlási sorban az ezt követő két leányelem ( $^{234}\text{Th}$  és  $^{234}\text{Pa}$ ) felezési ideje sok nagyságrenddel rövidebb ( $^{234}\text{Th}$   $T_{1/2} = 24,1$  nap és  $^{234}\text{Pa}$   $T_{1/2} = 6,7$  óra), ezért az  $^{238}\text{U}$  bomlási sorának első három eleme között, a földtörténeti időléptékekhez képest nagyon hamar beáll a szekuláris egyensúly, abban az esetben, ha zárt rendszerről beszélünk. Az  $^{238}\text{U}$  bomlási sorának harmadik leányeleme az  $^{234}\text{U}$ , aminek  $2,456 \cdot 10^5$  év a felezési ideje. Ez az időintervallum több nagyságrenddel hosszabb, mint az előtte lévő két elem felezési ideje. Ennek köszönhetően az  $^{234}\text{U}$  és  $^{230}\text{Th}$  között a szekuláris egyensúly beállításához sokkal hosszabb időre van szükség (kb. 800 ezer év), mint a bomlási sor korábbi tagjai esetében. Ezért fennáll a lehetősége annak, hogy a bomlási sor e részét kb. 800 ezer évnél fiatalabb karbonátok kormeghatározására használjuk (ugyanakkor az anyakőzet, amelyből az urán kioldódik természetesen idősebb, mint 2 millió év). Ez úgy történik, hogy a  $^{230}\text{Th}$  aktivitását mérik az  $^{234}\text{U}$  aktivitásához képest (Zhang et al., 2008). Az urán sokkal jobban oldódik vízben, mint az tórium. Ez azt jelenti, hogy a mészkőben lefelé szivárgó csapadékvíz uránt old magába, így az ebből a vízből kicsapódó karbonát elméletileg nem tartalmaz tóriumot, gyakorlatilag pedig csak nyomokban. A módszer alkalmazásakor két korrekciós faktort szoktak figyelembe venni. Az egyik zavaró tényező lehet az, ha a kicsapódó karbonát mégis tartalmazott valamennyi tóriumot. Ez úgy állapítható meg, ha megméri a  $^{230}\text{Th}$  és a  $^{232}\text{Th}$  arányát (Zhang et al., 2008). Minél nagyobb ez a szám, annál kevesebb szennyező tórium került a kicsapódó karbonátba. A kormeghatározás bizonytalanságát növelheti még az a jelenség, ha az  $^{238}\text{U}$  és az  $^{234}\text{U}$  aktivitása nem egyenlő. Ez akkor történik, ha a szekuláris egyensúly nem alakult ki, vagy valamikor megbomlott. A szekuláris egyensúly megbomlása úgy következhet be, hogy a radioaktív bomlás során keletkező  $^{234}\text{U}$  gyengébben kötődik az ásványokban, és nagyobb valószínűséggel megy oldatba, mint az  $^{238}\text{U}$ . Ennek az oka az, hogy az  $^{234}\text{U}$  primordiális

anyaeleme az  $^{238}\text{U}$ , ami  $\alpha$  bomlással  $^{234}\text{Th}$ -é, majd két  $\beta^-$  bomlást követően  $^{234}\text{U}$  alakul. Az  $\alpha$  részecske magból való kiszabadulásának köszönhetően visszalökődés tapasztalható, így a kristályrácsból kiszabadulhat az atom, aminek környezetében a rácshibák koncentrációja nagyobb lesz. A megbomlás mértékét vagy a szekuláris egyensúly kialakulásának hiányát úgy lehet megállapítani, hogy megmérjük az  $^{238}\text{U}$  és az  $^{234}\text{U}$  aktivitásának arányát (Zhang et al., 2008). Ha ez az arány, mérési hibán belül egynek adódik, akkor szekuláris egyensúlyról beszélünk, viszont ha kisebb, mint egy, akkor korrekciós faktorként kell alkalmazni ezt a hányadost (Svingor et al., 2003).

## 2.2. A nemesgáz-termométer paleoklimatológiai alkalmazása

Az 1. fejezetben már kitértem a folyadékokban oldott nemesgázok koncentrációi és a folyadék hőmérséklete közötti kapcsolatra. Ebben a fejezetben részletesen bemutatom a Henry-féle oldódási törvény paleoklimatológiai alkalmazását, illetve a törvényt felhasználva, de további jelenségeket figyelembe véve a releváns nemesgáz-hőmérséklet számításának elméleti hátterét.

A felszín alatti vizek esetében rutineljárásnak tekinthető a nemesgázok koncentrációinak mérése, ami a paleoklimatológiai kutatások egyik eszköze. Mint azt az 1. fejezetben írtam, azért érdemes a folyadékokban, jelen esetben, a vízben oldott gázok közül a nemesgázokat vizsgálni, mert nem vesznek részt kémiai és biológiai folyamatokban, tehát csak fizikai törvények határozzák meg az oldódási koncentrációjukat. A Henry-féle oldódási törvény, a paleoklimatológiai vizsgálatok során használt egyik formulája:

$$C_i = p_i \cdot k_H(T, S)$$

Ahol  $C_i$  az adott (i) gáz koncentrációja a folyadékban ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $p_i$  az adott (i) gáz parciális nyomása, a folyadék felszínnel érintkező gáztérben (Pa),  $k_H(T, S)$  pedig a hőmérséklet és az adott folyadék sótartalmától függő Henry-féle oldódási tényező ( $\text{mol}/(\text{m}^3\text{Pa})$ ) (Wieland et al., 2015).

Az 1. táblázatban a különböző nemesgázok levegőbeli koncentrációi láthatók. Amikor a víz adott hőmérsékleten egyensúlyi oldódásban van a környező talajgázzal (ami nemesgáz-összetétel szempontjából megfelel a levegőnek), akkor az a 2. táblázatban lévő koncentrációknak megfelelően oldja magába a gázokat.

**1. táblázat:** A nemesgázok légköri koncentrációja

Nemesgázok	Levegőbeli koncentráció (ppm)
Hélium	5,24
Neon	18,18
Argon	9340
Kripton	1,14
Xenon	0,087

(Ozima and Podosek, 2002)

**2. táblázat:** A nemesgázok egyensúlyi oldódása desztillált vízben, 1 fizikai atmoszféra nyomáson

[ahol a ccSTP/g az 1 gramm vízben lévő nemesgázok mennyiségét mutatja standard hőmérsékleten (0 °C), illetve nyomáson (1 atm), köbcéntiméterben]

Hőmérséklet	Hélium	Neon	Argon	Kripton	Xenon
°C	ccSTP/g				
0	$5,00 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
5	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$
10	$4,75 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-8}$
15	$4,68 \cdot 10^{-8}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-8}$
20	$4,62 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$7,16 \cdot 10^{-8}$	$9,79 \cdot 10^{-9}$
25	$4,59 \cdot 10^{-8}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$6,41 \cdot 10^{-8}$	$8,54 \cdot 10^{-9}$
30	$4,58 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-8}$	$7,55 \cdot 10^{-9}$

(Kipfer et al., 2002)

Miután a talajfelszínre hullott csapadék a felszín alá történő szivárgása során a 2. táblázatban szereplő értékeknek megfelelő koncentrációban oldott magába nemesgázokat, az infiltrációs útvonalon haladó víztömegben az esetek döntő többségében megőrződik az a gázkoncentráció, amely a beszivárgás kezdetén egyensúlyi folyamatként kialakult, tehát múltbéli hőmérsékletinformációt hordoz a vízben oldott nemesgáz-koncentráció.

Azonban nem elég csupán a Henry-féle oldódási törvényt alkalmazni, ha a beszivárgási hőmérsékletet kívánjuk meghatározni, mivel a felszín alatti vízben mindig jelenlévő többletlevegő megváltoztatja az egyensúlyi oldódás során kialakult koncentrációkat, amelyet feltétlenül figyelembe kell venni (Papp, 2008). Amennyiben eltekintենk a többletlevegő jelenlététől, az egyes nemesgáz-koncentrációk sokkal alacsonyabb nemesgáz-hőmérsékletet adnának, mert a levegőben nagyságrendekkel magasabbak a nemesgázok koncentrációi, mint oldott állapotban, bármilyen hőmérsékletű vízben. Több többletlevegő-modell létezik, viszont a legújabb, és széles körben alkalmazott az „Egyensúly kialakulása zárt rendszerben” (Closed-system equilibration) (Aeschbach-Herig, 1999; Aeschbach-Herig, 2000), amelyet én is használtam jelenlegi és korábbi munkáim során (Papp, 2008). További problémát okozhat a felszín alatti vizek esetében a bizonyos gázok fejlődésével szoros összefüggésben lévő kigázosodás folyamata, amely hatására, a vízben oldott állapotban jelenlévő, vizsgálni kívánt nemesgázok egy része eltávozhat. Amint a fenti két zavaró tényező kiküszöbölésre kerül, a Henry-féle oldódási törvényt felhasználva számítható a múltbéli talajhőmérséklet. A fent megnevezett többletlevegő-modell kiválóan alkalmazható felszín alatti vizek beszivárgási hőmérsékleteinek megállapítására. Ezt a modellt felhasználva sikerült

bizonyítani a dél-alföldi régióban végzett kutatás során, hogy ezen a területen, a pleisztocén és a holocén határán több, mint 9 °C hőmérsékletemelkedés történt (Varsányi et al., 2011) a talajhőmérséklet tekintetében. Természetesen egyéb más helyszíneken is sikerrel alkalmazták a fent említett módszert (Kulongski et al., 2004; Beyerle et al., 2003; Stute et al., 1995; Edmunds et al., 2006; Kreuzer et al. 2009). Bár az 1. fejezetben már leírtam, hogy miért célszerű a vízben oldott gázok közül a nemesgázokat választani ilyen jellegű kutatások kivitelezéséhez, azonban szükséges megjegyezni, hogy a hélium mennyiségét az infiltrációs útvonal során történt alfa-bomlások növelhetik, tehát ezt figyelembe kell venni.

Mivel a nemesgáz-hőmérséklet meghatározásnál figyelembe kell venni a fent említett zavaró tényezőket, így a Noblebook nevezetű Excel számolótáblát használtam (Werner-Aeschbach, 1999), melynek segítségével lehetőség nyílik az „Egyensúly kialakulása zárt rendszerben” többletlevegő-modellt alkalmazni. Az Excel fájlba épített modell az alábbi összefüggést használja az egyes nemesgázok vízben oldott koncentrációjának meghatározásához:

$$C_i(T, S, P, A, F) = C^*i(T, S, P) + \frac{(1 - F) \cdot A \cdot z_i}{1 + F \cdot A \cdot z_i / C^*i(T, S, P)}$$

Ahol  $C_i$  az adott (i) gáz koncentrációja a vízben, ami függvénye a víz hőmérsékletének (T), a víz sótartalmának (S), a légnyomásnak (P), a vízben csapdázott buborékok koncentrációjának (A), illetve a frakcionációra jellemző faktornak (F). A frakcionációra jellemző faktor mértéke arra utal, hogy a végső állapotban lévő rendszerben található becsapdázott buborékok térfogat-koncentrációja, hogyan viszonyul a kezdeti állapothoz. Ha  $F=0$ , akkor teljes beoldódás valósul meg, ha  $F=1$ , akkor nincs a vízben többletlevegő. Abban az esetben, ha az „F” értéke 0 és 1 közé esik, akkor részleges beoldódás történik. Létezik olyan állapot is, hogy az „F” értéke nagyobb, mint 1, ekkor pedig a kigázosodás esete állt fenn. A „ $C^*i$ ” az oldódási egyensúlyi koncentráció, ami szintén függvénye a víz hőmérsékletének (T), a víz sótartalmának (S) és a légnyomásnak (P). Végül a „ $z_i$ ”, az adott (i) gáz levegőbeli térfogataránya (Papp, 2008).

A Noblebook az Excel Solver-bővítményének segítségével keresi meg az „Egyensúly kialakulása zárt rendszerben” modell (T, S, P, A, F közül) tetszőlegesen kiválasztott paraméterértékeit, melyek mellett a nemesgázok modell szerinti és mért koncentráció értékeinek  $\chi^2$ -tel mért eltérése minimális. A keresett paraméterértékekre korlátozó feltételek is megadhatók (Aeschbach-Herig, 2000).

A dolgozatomban, és a nemesgáz-hőmérsékletek számításánál általánosan a „ $\chi^2$ ” használata a következők szerint értendő:

$$(Mo-Mé)^2/(Mb)^2 \cdot N$$

Ahol  $Mo$  a modellezett érték,  $Mé$  a mért érték,  $Mb$  a mérési bizonytalanság és  $N$  a mért nemesgázok száma. A fent leírt összefüggés  $\chi^2$  eloszlást követ. Amennyiben a modellezett értékek és a mért értékek teljesen megegyeznek, akkor az illesztés megfelelőségét jellemző  $\chi^2$  minimális, azaz zérus. Természetesen minél nagyobb a különbség a modellezett és a mért értékek között, annál nagyobb lesz a  $\chi^2$  értéke is.

A Noblebook számológépet saját számításaim során a víz hőmérséklet ( $T$ ) értékek meghatározására alkalmaztam, úgy, hogy a futtatás során a program a légnyomást ( $P$ ) (bizonyos releváns értékek között), a becsapódott buborékok koncentrációját ( $A$ ), illetve frakcionációra jellemző faktort ( $F$ ) változtathatta.

A szoftver működése úgy foglalkozhat össze, hogy bizonyos feltételeknek, szélsőértékeknek és függvényeknek megfelelően, numerikus számolás során minimalizálja a különbséget a modellezett és a mért értékek között.

A fent bemutatott, a Noblebook Excel fájlba épített többletlevégő-modell, azonban nem csak a felszín alatti vizeknél használható kiválóan. Mivel ilyen kifinomultan tudja kezelni a többletlevégő problémáját, így elméletileg potenciálisan alkalmas a szoftver a cseppkövek folyadékzárvaiban oldott nemesgázok koncentrációiból releváns nemesgáz-hőmérsékletek számítására is. Az az ötlet, hogy cseppkövek esetében is alkalmazni lehetne a nemesgáz-hőmérséklet számítást először 2005-ben vetődött fel. Európában ekkor két helyen, Heidelbergben és Zürichben foglalkoztak cseppkövek folyadékzárvaiban oldott nemesgáz-koncentrációk meghatározásával és ez alapján nemesgáz-hőmérséklet számítással. A debreceni Atommagkutató Intézetben 2008-ban indult a kis mennyiségű nemesgázmérések kutatás-fejlesztése, amelyet jelen dolgozatom foglal össze. A tudományterület rendkívül fiatal és mivel csak csekély számú kutatóhely foglalkozik a témával, így nem áll rendelkezésre jelentős számú publikáció. A következőkben bemutatom, hogy Heidelbergben és Zürichben milyen módszerekkel végezték a vizsgálatokat.

Tobias Kluge a Heidelbergben írt PhD disszertációjában foglalkozott kimerítően a témával, amelynek összefoglalása, néhány újdonság bemutatásával kiegészítve, 2008-ban jelent meg tudományos cikk formájában (Kluge et al., 2008). A fent említett cikkben mutattak be először valódi cseppkőminták folyadékzárvaiban oldott nemesgázok koncentrációjából

számított nemesgáz-hőmérséklet. A cseppkőminták a németországi Bunker-barlangból származtak. A minták nemesgázmérésre való előkészítésére több módszert használtak. Itt fontos megjegyezni, hogy mennyire kiemelt kérdéskör a cseppkőmintákban jelenlévő víz-, illetve gázzárványok aránya. A gázzárványok jelenléte többletanyagként értelmezhető, de van egy fizikai határ, amit ha elér a kétféle zárvány aránya, akkor alkalmatlan nemesgáz-hőmérséklet számításra a minta, mivel a levegőzárványokban jelenlévő nemesgázok „elfedik” az egyensúlyi oldódás során kialakult hőmérsékletinformációt. A levegő- és vízzárvány maximális arányát Tobias Kluge a doktori disszertációjában határozta meg, ami 1/10 lehet, de minél közelebb van az adott mintában a levegő- és vízzárványok aránya az 1/10 értékhez, a nemesgáz-hőmérséklet meghatározása annál nagyobb bizonytalansággal lehetséges (Kluge, 2008). A fent leírt megfontolás miatt használtak többféle mintafeltárási módszert. Az egyik módszer, hogy egy lefenekelt rozsdamentes acél csőbe helyezték a cseppkőmintát, illetve egy polírozott, kopásálló, mágnesezhető golyót, majd legalább nyolc órán keresztül vákuumszivattyúzták a szükséges vákuumtereket, amíg el nem érték a  $2-5 \cdot 10^{-8}$  mbar értéket. Ezután a lefenekelt rozsdamentes csövön kívülről egy állandó mágnes segítségével tudták mozgatni a cső belsejében lévő golyót, aminek segítségével már vákuumban tudták törni a cseppkőmintát. Hatvan alkalommal ütöttek a cseppkőmintára, aminek következtében a minta összetört és az eredeti tömegének 80%-a kisebb szemcseméretű lett, mint  $630 \mu\text{m}$ , 40%-a pedig kisebb, mint  $200 \mu\text{m}$ .

A másik feltárási módszer, hogy egy lefenekelt rézcsőbe helyezték a cseppkőmintát, amelyet előzetesen vákuumrendszerre csatlakoztattak, majd szintén legalább nyolc órán át vákuumszivattyúzták a szükséges vákuumtereket, amíg el nem érték a  $2-5 \cdot 10^{-8}$  mbar értéket. Ezek után satu segítségével összeszorították a rézcsövet, aminek a belsejében lévő minta darabokra tört. Ez a fajta mintakezelés nagyon változó szemcseméretű darabokat eredményezett, a finom portól, a mm átmérőjű darabokig. További probléma volt, hogy a minták mérése előtt kivitelezett maradékgáz-mérés eredménye is nagyon magasnak adódott, legfőképp akkor, amikor a rézcsövet fűtötték is.

A harmadik mintakezelési mód hasonló volt, mint az első, csak a lefenekelt rozsdamentes acél csövet, a korábban a golyó segítségével összetört mintával, illetve a golyóval együtt  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékletre melegítették, hogy a belső felületekről, illetve a cseppkőminta felszínéről eltávolítsák az esetlegesen adszorbeálódott vizet.

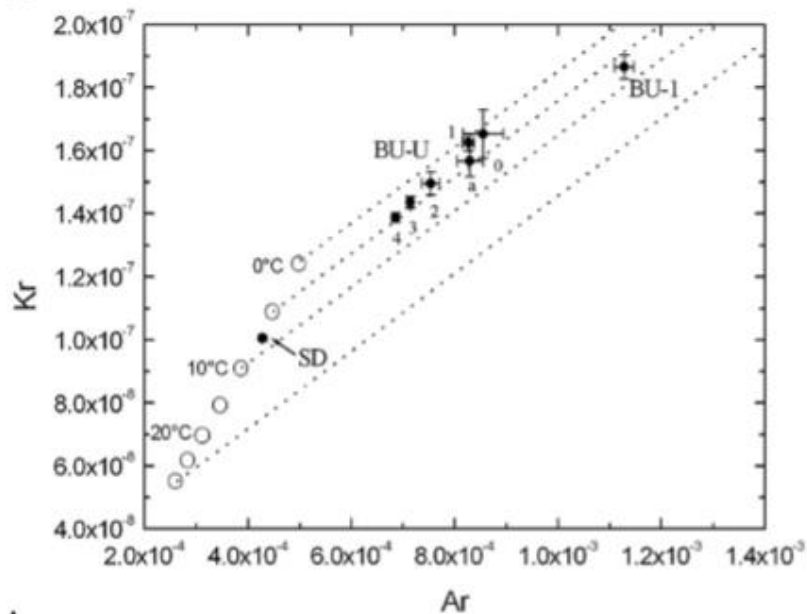
A vízmennyiség meghatározására egyetlen módszert dolgoztak ki, miszerint a különböző módszerekkel felszabadított vizet húsz percen át, szárazjég hőmérsékleten fagyasztották egy hidegüjba, majd a megfelelő vákuumszelepek bezárása után  $22,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

hőmérsékletűre melegítették. A vízmennyiség-meghatározása egy CMR 263 típusú, Pfeiffer által gyártott, a vízmennyiség-meghatározáshoz szükséges vákuumtérfogatokra előzetesen kalibrált nyomásmérővel történt.

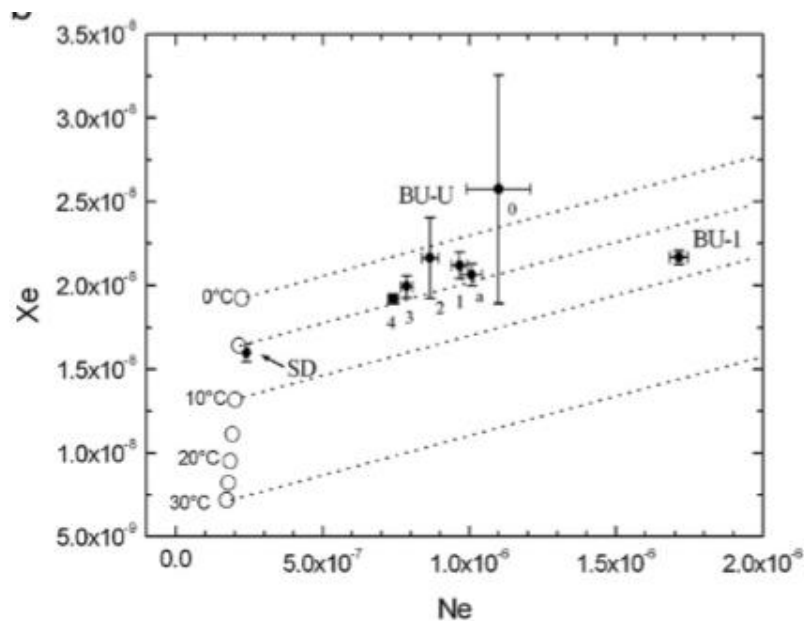
Miután elválasztották egymástól a felszabadított különféle gázokat, a nemesgázok tomegspektrométeres mérése következett. Itt a  $^4\text{He}$ , illetve a  $^{20}\text{Ne}$  és a  $^{22}\text{Ne}$  izotópok mérése elemenként történt, de minden esetben elektronsokszorozó volt a detektor, ionszámlálásos üzemmódban. Az argon-, kripton-, illetve a xenon-frakciót egyszerre mérték, ahol az  $^{40}\text{Ar}$  és az  $^{36}\text{Ar}$  detektálását Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérővel, míg a  $^{84}\text{Kr}$  és a  $^{132}\text{Xe}$  detektálását elektronsokszorozóval végezték, ionszámlálásos üzemmódban. Előzetesen végeztek kalibrációs méréseket is, négy jól meghatározott mintamennyiségre. A kalibrációs minta minden esetben levegő volt. Minden cseppkőminta mérése előtt maradékgáz-méréseket is folytattak, amelyek eredményeit minden alkalommal levonták a soron következő minta mérési eredményeiből.

A mérési eredmények interpretálása során kiemelik, hogy mennyire fontos a levegő- és vízzárvány aránya és emiatt nem alkalmas bármilyen cseppkő a nemesgáz-hőmérséklet számítására. A Bunker-barlangból származó cseppkőmintákat három csoportba osztották. A „BU-U” jelű cseppkőmintát hat darab kisebb mintára osztották. A hat darab kisebb mintából hármat a rézcsöves módszerrel tártak fel (2. feltárási mód), hármat pedig a rozsdamentes acél csőbe helyezték, a golyó segítségével összetörték, majd fűtötték (3. feltárási mód). A minták korát U-Th kormeghatározás során sikerült megállapítani. Mivel egy nagyobb darab cseppkőből indultak ki, így annak az egyik vége  $11700 \pm 400$ , míg a másik  $10800 \pm 300$  évesnek adódott. A nemesgáz-koncentrációkból jelen esetben  $0\text{ }^\circ\text{C}$  és  $5\text{ }^\circ\text{C}$  közé eső nemesgáz-hőmérsékleteket számoltak, amelyek átlaga  $2,9 \pm 0,7\text{ }^\circ\text{C}$  volt (3. és 4. ábrák). Mivel a Pleisztocén és a Holocén határán történt hőmérsékletemelkedés Közép- és Észak-Európában  $5\text{ }^\circ\text{C}$  és  $9\text{ }^\circ\text{C}$  közé tehető (Andrews, Lee, 1979; Stute, Deák 1989; Beyerle et al., 1998), így reálisnak tűnik a jelenlegi barlanghőmérséklettől ( $10\text{ }^\circ\text{C}$ )  $7,1\text{ }^\circ\text{C}$ -al való eltérés. A második mintacsoport „BU-1”, ami valójában egy darab cseppkőminta, mérési eredményeiből  $7,1 \pm 0,8\text{ }^\circ\text{C}$  nemesgáz-hőmérsékletet számoltak (3. és 4. ábrák). Az adott mintán szintén alkalmazták az U-Th kormeghatározási módszert, aminek az eredménye 1300 év lett. Végül a harmadik mintacsoport, ami szintén egy darab, de recens szalmacseppkő nemesgáz-hőmérséklete  $6,4 \pm 0,4\text{ }^\circ\text{C}$  – nak számolták (3. és 4. ábrák). Itt jegyzem meg, hogy problémái akadtak a kutatóknak a nemesgáz-hőmérséklet számításnál, mivel jelentős mennyiségű xenon maradékgázt detektáltak, illetve a minták mérése esetén pedig jelentős xenon hiányt, az általuk alkalmazott modellhez képest. Összefoglalásul megállapítható, hogy jelentős

mértékben hozzájárult az adott kutatócsoport a módszer fejlesztéséhez, de mivel a recens szalmacseppkő esetében  $6,4 \pm 0,4$  °C nemesgáz-hőmérsékletet számoltak, míg jelenleg a barlang éves átlaghőmérséklete 10°C, így megkérdőjelezhető a többi számított nemesgáz-hőmérsékletek megbízhatósága is. A szerzők is kiemelik, hogy további recens cseppkőminták mérésére lenne szükség ahhoz, hogy megbizonyosodhassanak a módszer alkalmazhatóságáról, megbízhatóságáról.



**3. ábra:** A heidelbergi kutatócsoport által vizsgált karbonátok folyadékzárvaiban oldott kripton és argon koncentrációi (Kluge et al., 2008)



**4. ábra:** A heidelbergi kutatócsoport által vizsgált karbonátok folyadékzárvaiban oldott xenon és neon koncentrációi (Kluge et al., 2008)

A svájci kutatócsoport is átfogóan vizsgálta a cseppkövek folyadékzárványaiban oldott nemesgázok koncentrációjából számítható nemesgáz-hőmérsékletek nehézségeit (Scheidegger et al., 2010). Ők is azt emelték ki, hogy az egyik legfontosabb korlátozó tényező a nemesgáz-hőmérsékletek számításánál a gázzárványok jelenléte. Számos cseppkőminta vastagszisolati (100-150  $\mu\text{m}$ ) képét vizsgálták, amiből azt a következtetést vonták le, hogy a gázzárványok mérete sokkal nagyobb, mint a vízzárványoké és leginkább a kalcitkristályokon kívül, illetve a kalcitkristályok között helyezkednek el (Scheidegger et al., 2007). A vízzárványok tipikus méretét 1-50  $\mu\text{m}$  közöttinek találták és rendszerint a kalcitkristályokon belül helyezkedtek el. Volt olyan eset is, hogy a kalcitkristályokon belül találtak gázzárványokat, amelyek mérete megegyezett a vízzárványokéval, de ezek szögletes alakúak voltak, szemben a vízzárványok kerekded, ovális formájával. A vastagszisolatokról készített fényképek alapján megállapították, hogy a kalcitkristályok között és mellett elhelyezkedő gázzárványok térfogataránya a cseppkő térfogatához képest 2-3 V/V % és ezek reprezentálják a gázzárványok 90%-át.

A cseppkövek gázzárványainak csökkentésére két mintakezelési módszert alkalmaztak. Az első mintakezelésnek a lényege, hogy mozsárban előtörik a mintákat, hogy a nagyobb méretű gázzárványoktól megszabaduljanak. A minták törését addig végezték, amíg a teljes mintamennyiség 300  $\mu\text{m}$ -nél kisebb szemcseméretű nem lett. Az előtöréseket tizenkét minta esetében levegőn végezték (5. A ábra), míg további hat mintát 99,9999% tisztaságú nitrogén atmoszférában, kesztyűdobozban (5. B ábra). A 99,9999% tisztaságú nitrogéngázt nemesgáz tömegspektrométerrel vizsgálták, hogy megállapítsák milyen esetleges nemesgáz „szennyezők” lehetnek benne. Héliumot, neont, kriptonot és xenont nem tudtak kimutatni, viszont 200 ppm argon volt a gázban. Az előtört cseppkő mintákat ezután ezüst mintatartóba helyezték és a nemesgáz tömegspektrométer gázkezelő rendszerébe juttatták. A vízzárványok feltárását melegítéssel oldották meg, olyan módon, hogy egy órán át melegítették 300 °C hőmérsékletre 600 °C hőmérsékletre.

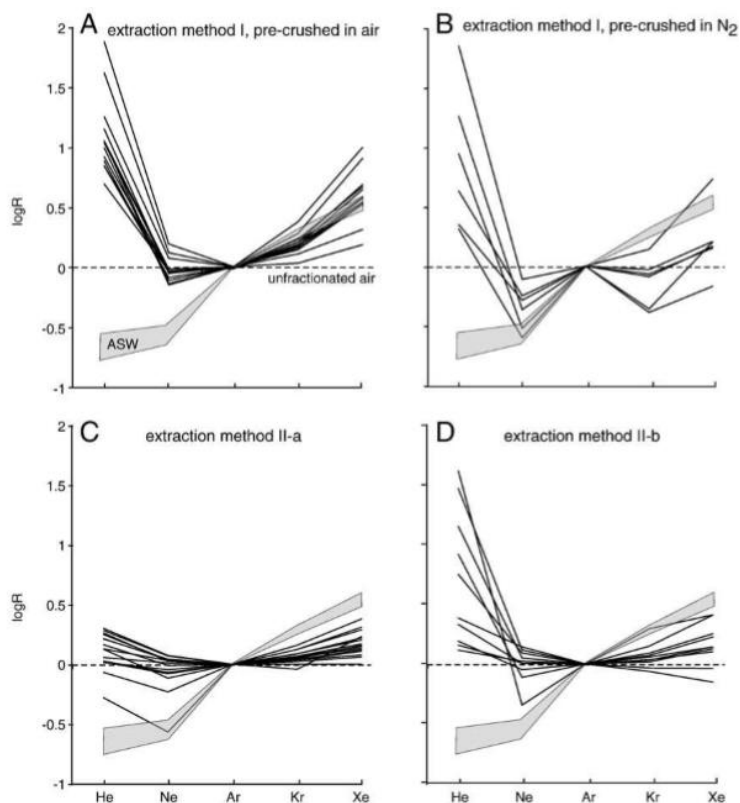
Másik mintakezelési módszerként építettek egy cseppkőtörő berendezést, amely vákuumban is működik, így el tudták kerülni, hogy a minta a törés során érintkezzen a levegővel. A berendezésüket speciális módon használták. A cseppkőmintákban jelenlévő zárványokat egy (5. C ábra), vagy több lépésben tárták fel (5. D ábra), olyan módon, hogy egy lépésben 10-50 alkalommal ütötték a rozsdamentes acél mozsárban lévő cseppkőmintát, amely továbbra is vákuumban volt, majd utolsó lépésként 280 °C hőmérsékletre melegítették, aminek következtében felszabadultak a vízzárványok.

A felszabadított víz vákuumrendszerben való összegyűjtését egy kriotechnikai módszerrel oldották meg. Folyékony nitrogén hőmérsékleten egy hidegujjba fagyasztották a felszabadított vizet, majd a víz mennyiségi meghatározására kalibrált (250 cm<sup>3</sup> űrtartalmú) vákuumtérfogatot használtak. Ezek a vákuumalkatrészek egy 40 °C hőmérsékleten tartott vízfürdőbe merültek, ezzel biztosították az állandó hőmérsékletet, illetve, hogy a vízgőz ne kondenzálódjon a felületeken. Egy pontos nyomásmérővel határozták meg a víz gőznyomását, majd az ideális gáztörvényt használva számolták a víz mennyiségét. A vízmennyiség meghatározásának mérési bizonytalansága így 1,5 % volt. Ahhoz, hogy a számított és a tényleges vízmennyiség azonos legyen két feltételnek kellett teljesülnie. Az egyik, hogy a felszabadított víz teljes mennyisége összegyűljön a hidegujjban, illetve, hogy a kalibrált térfogatban, ahol a nyomást is mérték, egyedül a víz gőznyomását mérték, más gázok, esetleg gőzök ne adjanak jelet a nyomásmérőnek.

A nemesgázok tömegspektrométeres mérését két féle módon kalibrálták. Az egyik módszer, hogy 0,6 cm<sup>3</sup> ccSTP száraz levegőt juttattak a mintakezelő rendszerükbe, majd a nemesgázokat elválasztva mérték azok mennyiségét. A másik módszer, hogy ehhez a levegőmennyiséghez 2-3 mg vizet adtak, így próbáltak hasonló körülményeket biztosítani, mint a minták esetében. Ekkor a mintatartót egy órán át tartották 600 °C hőmérsékleten. Mindét kalibrációs módszer eredményei egyezést mutattak a várt értékekkel. A valódi cseppkőminták mérésénél levonták a korábban mért maradékgáz mennyiségeket, amelyek a hélium, a neon, az argon és a kripton esetében a minta által adott jelek 1,5 %-a volt, viszont a xenon méréseknél ez az érték 30%-nak adódott.

A nemesgáz-hőmérsékletek számításánál a hélium nem szerepelt az adatok között, tehát csak a neon, az argon, a kripton és a xenon mérési eredményeire támaszkodtak, illetve nem a Noblebook Exel számológépet használták, hanem a „Matlab noble90” programot. Minden cseppkőminta esetében túlságosan nagy  $\chi^2$  értékek adódtak, így nem tudtak elfogadható nemesgáz-hőmérsékleteket számolni. Azt feltételezték, hogy a mért nemesgázok nem csupán az egyensúlyi oldódásból és a gázzárványként jelenlévő többletlevégőből erednek, hanem van még legalább egy, de lehet, hogy több forrásuk is, amelyet a „Matlab noble90” program már nem tud kezelni. Ezért egy speciális adatkezelési módszert kezdtek használni, aminek a lényege az volt, hogy az argon mennyiségéhez képest vizsgálták a többi nemesgáz mennyiségét, azaz az elemarányokat tanulmányozták. Azt vizsgálták, hogy ha két komponensből származnak a nemesgázok (ASW és levegő) milyen aránybeli eltéréseket tapasztalnak a mért elemek esetében. A mintában mért argon mennyisége alapján meghatározták, hogy a folyadékokban jobban oldódó, nehezebb nemesgázoknak (kripton és

xenon) milyen mennyiségben kellene jelen lenniük, ha azok eredete csakis az ASW. Ugyanakkor a héliumot és a neont, amelyeket bizonyos esetekben a többletlevegő becslésére is használják, levegő eredetűnek feltételezték és az argon levegőbeli mennyiségéhez képest határozták meg a mennyiségüket. Ennek köszönhetően lehetőségük nyílt bármilyen nemesgáz-összetételű mintát összehasonlítani olyan nemesgáz-összetételű mintával, amelyben a nemesgázok csupán levegő és ASW eredetűek. A „Matlab noble90” program ugyanis csak az ASW és a levegő eredetű elemarányokkal tud számolni. Ezek után azt állapították meg, hogy a mintákból származó hélium és neon nem csupán ASW és levegő eredetű, hanem van egy harmadik forrás is. A harmadik forrásra az volt a feltételezésük, hogy a kalcit kristályrácsból származhat a többlet hélium és neon, amelyek a cseppkő növekedése során csapdázódtak a kristályrácsban. A kripton, illetve a xenon többlet eredetéről pedig azt feltételezték, hogy a szabadlevegőn előtört kalcit, a felületén kötötte meg ezeket a gázokat, majd a mintafeltárás során hozzáadódott a levegő-, illetve ASW eredetű komponensekhez. Ezt a feltételezést támasztja alá, hogy, amikor a 99,9999% tisztaságú nitrogén atmoszférában törték elő a mintákat, akkor jóval kisebb kripton és xenon többleteket tapasztaltak. Mivel az argont használták referencia elemként, amely mennyiségéhez képest adták meg a többi nemesgáz mennyiségét, továbbá a 99,9999% tisztaságú nitrogén 200 ppm argont tartalmaz, így továbbra sem tudtak elfogadható nemesgáz-hőmérsékleteket számolni, mert ebből a 200 ppm argontartalomtól is kötött meg valamennyit a frissen tört kalcit felülete. A számítások során viszont sikerült bizonyítani, hogy a levegőből képes a frissen tört kalcit nehezebb nemesgázokat megkötni (Scheidegger et al., 2010).



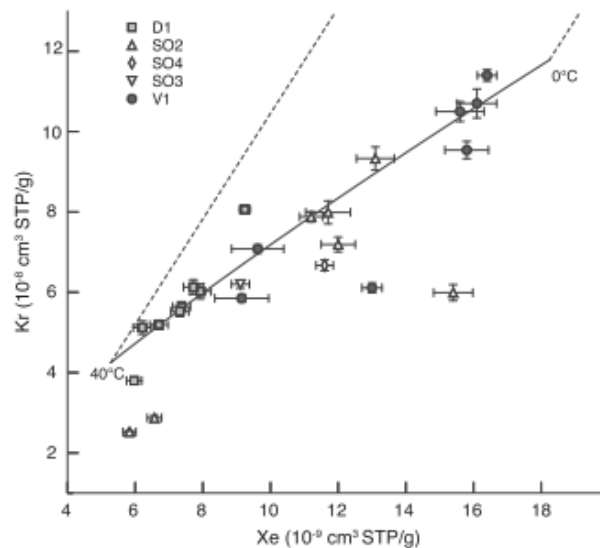
**5. ábra:** A svájci kutatócsoport által vizsgált cseppkövek folyadékzárányaiban oldott nemesgázok értékei, amelyeket különböző minta-előkészítési módszerekkel tártak fel  $((R=N_{g_i}/Ar)_{minta}/(N_{g_i}/Ar)_{levegő})$  (Scheidegger et al., 2010)

A fent bemutatott kutatás tapasztalatait levonták és 2011-ben már egy újabb mintakezelési módszert használtak (Scheidegger et al., 2011). Azonban itt is felhívják a figyelmet, hogy mennyire lényeges az alacsony levegőzárány/vízzárvány arány, ami limitálja a nemesgáz-hőmérsékletek számítását. Ezt a nehézséget a 2010-ben (Scheidegger et al., 2010) használt mintakezelési módszer változtatásával kívánták megoldani. Szintén kesztyűdoboz szolgált a minták előtörési helyszínékként, de már nem a 99,9999% tisztaságú nitrogén gázt használták, hanem 99,9999% tisztaságú héliumot, amiben nem volt jelen kimutatható mennyiségű neon, argon, kripton és xenon. Miután a kesztyűdobozt átöblítették a 99,9999% tisztaságú héliummal, mintát vételeztek a kesztyűdoboz belsejében lévő gázból, majd ezt is nemesgáz méréseknek vetették alá. Azt találták, hogy az argon, a kripton és a xenon a levegőbeli koncentrációjuk csupán tizedét éri el a kesztyűdobozban. További gáztisztítási eljárásaként folyékony nitrogén hőmérsékleten tartott zeolitot is helyeztek a kesztyűdoboz belsejébe, majd négy óra elteltével ismét mintát vételeztek a kesztyűdoboz belsejében lévő gázból. Ebben az esetben már nem volt kimutatható mennyiségű kripton és xenon, de továbbra is maradt 200 ppm argon a kesztyűdoboz belsejében. A cseppkőmintákat tehát ebben

a kesztyűdobozban törték elő mozsár segítségével, majd szitálást követően 350-700 µm szemcseátmérőt kaptak. Az előtört cseppkőmintákat ezután lefenekelt végű rozsdamentes acél csövekbe helyezték és vákuumszeleppel zárták le, majd a mintabeeresztő rendszerükre helyezték, miközben a minta nem érintkezett levegővel. A vízzárványok felszabadítása céljából 300-400 °C hőmérsékleten tartották a mintatartót egy órán át, a vízgőz kifagyasztására és a vízmennyiség meghatározására a korábban használt módszert alkalmazták (Scheidegger et al., 2010). A minták mérése előtt maradékgáz-méréseket végeztek, de közben nem melegítették a mintatartót, illetve minden minta mérése után kalibrációs mintát is mértek. A mintákból mért nemesgázok koncentrációiból minden esetben levonták a maradékgáz-mérések eredményeit. A nemesgáz-koncentrációk meghatározásának bizonytalansága a neon, az argon és a kripton esetében 2-3 %, míg a xenon esetében ez az érték 3-5 % volt. Továbbra is azt feltételezték, hogy a neon nem csupán levegő, illetve ASW eredetű, hanem a kalcit kristályrácsból is származhat, éppen ezért a neon mért koncentrációját nem használták a nemesgáz-hőmérséklet számításánál. Mivel a minták előtörése során a kesztyűdobozban hélium atmoszféra uralkodott, illetve 200 ppm argon koncentrációt mértek, szintén a kesztyűdobozban, így mind a hélium-koncentrációt, mind az argon-koncentrációt nélkülözték a nemesgáz-hőmérsékletek számításánál.

A jemeni Szokotra szigeten lévő Dimarshim-barlang 27 °C, a törökországi Sofular-barlang 12 °C, míg a svájci Vallorbe-barlang 8 °C éves átlaghőmérséklettel rendelkezik. A fent említett három helyszínről származó cseppkőmintákat vizsgáltak. Hozzávetőlegesen a minták felét találták alkalmasnak nemesgáz-hőmérsékletek számítására, de ezeknél is csak a kripton, illetve a xenon koncentrációkat használták. A továbbiakban csak a kutatócsoport által alkalmasnak vélt minták eredményeiről írok. A jemeni Dimarshim-barlangból (D1) származó minták kora 2000 évestől napjainkig terjedt és a minták mérési eredményeiből számolt nemesgáz-hőmérséklet átlaga  $29 \pm 3,7$  °C – nak adódott. Azonban volt olyan minta, amelynek nemesgáz-hőmérséklete  $36,4 \pm 3,9$  °C volt, de olyan is, amelynek  $27,3 \pm 2,6$  °C (6. ábra). Az 5000-6000 éves törökországi minták (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) nemesgáz-hőmérsékletének átlaga  $11,2 \pm 1,9$  °C volt, míg a jelenkorinak feltételezett vallorbe-barlangi (V1) cseppkőmintáknál ez az érték  $3,0 \pm 0,5$  °C. Itt jegyzem meg, hogy a Svájcban származó minták átlagát csupán három mintából számolták, mert a további negyedik mintát később, kiugró értékre ( $17,4 \pm 5,3$  °C) hivatkozva nem vették figyelembe. Ezen túl a Vallorbe-barlang éves átlaghőmérséklete 8 °C, míg a nemesgáz-hőmérsékletek átlaga  $3,0 \pm 0,5$  °C volt. Összességében úgy lehet összefoglalni a nemesgáz-hőmérséklet számítására használt minták kiválasztásának folyamatát, hogy egyrészt vizsgálták a levegőzárvány/vízzárvány arányokat, ez volt az első szűrő, majd ha a

nemesgáz-mérések eredményei nem a számukra elfogadható adatokat adták, akkor azt kiugró értéknek tekintették és nem vették figyelembe. A publikáció végén azt a következtetést vonták le, hogy mennyire lényeges a karbonátok vékonycsiszolati képének tanulmányozása és csak ez alapján érdemes a nemesgáz-hőmérséklet számítására szánt mintákat kiválasztani. Mivel csak kripton- és xenon-mérések eredményeiből számították a nemesgáz-hőmérsékleteket, így, ebben az esetben értelmezhetetlen volt a  $\chi^2$ .



**6. ábra:** A svájci kutatócsoport által vizsgált cseppkövek kripton és xenon koncentrációi (Scheidegger et al., 2011)

A svájci kutatócsoport további fejlesztéseket hozott létre a cseppkövek megfelelő szemcseátmérőre való törésére (Vogel et al., 2013). Fő problémának továbbra is a levegő- és gázzárványok arányát tekintették, amelynek optimalizálására egy új eljárást dolgoztak ki. A céljuk az volt, hogy rutineljárást fejlesszenek a karbonátok folyadékzárványaiban oldott gázok feltárására, illetve a folyadékzárványokban lévő víz mennyiségi meghatározására. Az volt az elképzelés, hogy a nemesgáz-hőmérséklet számítására szánt karbonátokból vékonycsiszolatokat készítenek, amelyek tanulmányozásával megállapítják az optimális szemcseméretet, amely kisebb a gázzárványok méretétől, viszont nagyobb, mint vízzárványok mérete. A berendezés, vákuumban történő cseppkötörést követően, szintén vákuumban megfelelő lyukátmérőjű szitákon szitálja át az előtört karbonátot, majd szemcseméret szerint csoportosítja a cseppkövekből törés során előállt szemcséket. A berendezés a cseppkövek törése, és a szitálás alatt is folyamatosan vákuumszivattyúzás alatt áll, ahol a jellemző vákuumérték  $10^{-6}$  mbar nagyságrendű. A törést és szitálást követően a különböző szemcseátmérőjű frakciókat külön mintatartókba helyezi, amelyeket a mintabeeresztő

rendszerhez csatlakoztatnak. A szükséges cseppkőminta mennyisége 2 gramm és az előtörés 35-40 percet vesz igénybe (Vogel et al., 2013).

Az előtört cseppkőmintát tartalmazó mintatartót 200-300 °C hőmérsékletre melegítik, aminek hatására felszabadulnak a vízzárványok. A vízzárványokból felszabadított víz összegyűjtésére és mennyiségi meghatározására a korábban használt módszert alkalmazták (Scheidegger et al., 2010). A nemesgázok tömegspektrométeres mérését speciális módon végezték, mivel csak egy izotópot mértek a hélium, a neon, a kripton és a xenon esetében, amelyek rendre a  $^4\text{He}$ , a  $^{22}\text{Ne}$ , a  $^{86}\text{Kr}$  és a  $^{136}\text{Xe}$  izotópok voltak. Kivételt képezett az argon, amelynél, mind a 36-os, mind a 40-es tömegszámú izotóp koncentrációját is meghatározták. A hélium és a neon mennyiségét egyszerre, illetve az argon, a kripton és a xenon mennyiségét is egyszerre, egy mérési protokollal határozták meg. Faraday-kalitkára kapcsolt digitális feszültségmérőt használtak detektorként a  $^4\text{He}$ , a  $^{36}\text{Ar}$  és a  $^{40}\text{Ar}$  mérésekhez és elektronsokszorozóval végezték, ionszámlálásos üzemmódban a  $^{22}\text{Ne}$ , a  $^{86}\text{Kr}$  és a  $^{136}\text{Xe}$  detektálását. Ekkor is történtek maradékgáz-, illetve kalibrációs mérések is. A maradékgáz-mérések eredményeit itt is minden esetben levonták a minta által szolgáltatott jelekből.

A vizsgálatok tárgyául a továbbra is rendelkezésre álló, jemeni Dimarshim-barlangból származó minták szolgáltak (a barlang éves átlaghőmérséklete: 27 °C). Összesen három darab cseppkőmintát használtak a vizsgálataikhoz, majd az előtörés után mindhárom mintát három frakcióra osztottak, szemcseátmérő szerint. Így az eredeti három mintából összesen kilenc mintájuk keletkezett, amelyeket finom-, optimális- és durvafrakcióként azonosítottak a korábbi vékonycsiszolatos vizsgálatok alapján. A nemesgáz-hőmérsékletek számításához továbbra is a „Matlab noble90” nevezetű programot használták, de speciális módon. Azt feltételezték, hogy minden mintájuk azonos hőmérsékleten képződött, így a „Matlab noble90” nevezetű programban az együttes illesztés (ensemble fit) opcióját használták ki (a Noblebook Excel számolótáblában ilyen opció nem létezik), amely az összes minta mérési eredményeire egyszerre illeszti ugyanazt a nemesgáz-hőmérsékletet. Az együttes illesztést több variációban is használták. Első esetben csak az optimális szemcseösszetétel argon-, kripton- és xenon-koncentrációk mérési eredményeire támaszkodtak. Ekkor  $25,6 \pm 1,5$  °C nemesgáz-hőmérsékletet számolt a program, miközben a  $\chi^2$  értéke 4,1 volt. A második esetben már mindhárom frakció mérési eredményeit figyelembe vették, de csak az argon, a kripton és a xenon szolgált az illesztés alapjául. Így  $26,4 \pm 1,7$  °C nemesgáz-hőmérsékletet számolt a program, miközben a  $\chi^2$  értéke 17,0 volt, ami nagyon messze áll az elfogadható értéktől. Harmadik esetben már a neon koncentrációját is számba vették (az argon, a kripton és a xenon mellett), de csak az optimális szemcseméretű frakciót vizsgálták. Ebben az esetben  $26,3 \pm 3,6$

°C nemesgáz-hőmérsékletet számolt a program, miközben a  $\chi^2$  értéke 69 volt, ami hatalmas eltérést jelent a modellezett értéktől. Végül az utolsó esetben mindhárom frakció, mindegyik nemesgázmérési eredményét figyelembe vették a hőmérséklet illesztésnél. Ekkor  $29,3 \pm 3,0$  °C nemesgáz-hőmérsékletet számolt a program, miközben a  $\chi^2$  értéke 139 volt, ami teljességgel elfogadhatatlan. Fontos megjegyezni, hogy  $\chi^2$  tekintetében csupán az első esetben sikerült megfelelő értéket elérni, de a számított nemesgáz-hőmérsékletek igen közel állnak a valósághoz. Az eredmények megbízhatóságát azonban jelentős mértékben árnyalja a magas  $\chi^2$  értéke. Továbbá, ha az egyes minták különböző frakcióinak mérési eredményeit nézzük (amikor nem az együttes illesztést alkalmazták), akkor akad olyan, amelynél a nemesgáz-hőmérséklet  $2,3 \pm 3,3$  °C, de olyan is, amelynél  $43,6 \pm 8,4$  °C. Amennyiben az együttes illesztés használatától eltekintünk, és a mért neon-koncentrációkat nem vesszük figyelembe, akkor minden minta esetében kiváló  $\chi^2$  értékek (0,1-2,4) adódtak, amelyek igen közel állnak a modell értékekhez, így megbízható eredménynek számítanak.

A svájci kutatócsoport munkáját összefoglalva, megállapítható, hogy rendkívüli mértékben előmozdították a cseppkövek folyadékzárványaiban oldott nemesgázok koncentrációinak paleoklimatológiai alkalmazását, de az együttes illesztés használata, a magas  $\chi^2$  értékekkel egyetemben nem szolgáltat megfelelően stabil alapot a paleoklimatológiai kutatások eszköztárához.

Hazánkban 2008-ban hangzott el először annak a lehetősége, hogy cseppkövek folyadékzárványaiból múltbeli barlanghőmérsékleteket lehetne számolni (Palcsu, 2008). Bár az elmélet nagyon hasonló a felszín alatti vizekben oldott nemesgázok vizsgálatához, amelyet már kidolgoztak az Atomkiban (Varsányi et al., 2011), a gyakorlatban jelentős mértékben eltér a két alkalmazás, nemcsak a mintavétel és a minta mennyiség szempontjából, de a minta feltárási- és mérési módszer tekintetében is.

Egyrészt, míg a felszín alatti vizek esetében vízmintára van szükség, addig a cseppköveknél maga a cseppkő fog mintául szolgálni, aminek zárványaiból a vizet vákuumban kell felszabadítani.

Természetesen a vízminták mennyiségében is hatalmas különbség van. A rutinmérésként alkalmazott felszín alatti vízminták mennyisége 20-40 ml, míg a cseppkövek esetében ez csupán 1-3  $\mu$ l közötti érték. Nem tűnik járható útnak a mintamennyiség növelése, mivel a cseppkövek nagyon lassan nőnek, így a minták térfogatának minimalizálására szükséges törekedni, ha jó felbontást szeretnénk elérni a vizsgálni kívánt paraméterek időbeli változásának nyomon követésére.

Szintén mintafeltárási problémát okozhat, a potenciálisan nagy mennyiségben is megjelenő gázzárványok zavaró hatása, amelyek akár nagyságrendekkel is nagyobb térfogatot képviselhetnek a mintában, mint a kutatás tárgyát képező vízzárványok, ezért lehetőség szerint kerülni kell azokat, mivel adott térfogatú levegőzárvány nagyságrendekkel több nemesgázt tartalmaz, mint egy azonos méretű vízzárvány (Kluge, 2008; Scheidegger et al., 2010; Scheidegger et al., 2011; Vogel et al., 2013).

A mérési módszer is jelentősen eltér a felszín alatti vizekben oldott nemesgázok módszerétől. Mivel sokkal kevesebb a mérendő gáz mennyisége, kiemelt fontossággal bír a vákuumrendszer, illetve a tömegspektrométer maradékgáz mennyiségének meghatározása.

Ezen túl a kalibrációs mérések kivitelezéséhez szükséges gázok mennyisége is nagyságrendekkel kevesebb és a tömegspektrométer detektorainak használata is eltérő, illetve az ebből fakadó ionforrás beállításokat is úgy kell elvégezni, hogy egészen más ionizációs hatások érvényesüljen a berendezésben, mint a felszín alatti vizek esetében.

### 3. Módszer, módszerfejlesztés

2008 szeptemberében kezdődött a mintabeeresztő-szeparáló rendszer továbbfejlesztése. Ekkor a berendezés paramétereit lehetővé tették, hogy 20 milliliter felszín alatti vízben oldott nemesgázok koncentrációit mérni lehessen, a következő relatív standard deviációkkal:

- hélium: 1%
- neon: 2%
- argon: <1%
- kripton: 2%
- xenon: 2%

A mérési eredményekből pedig beszivárgási hőmérsékletet lehetett számolni 0,5 °C bizonytalansággal (Varsányi et al., 2011).

A fenti módszer kalibrálásához szükséges levegő mennyiségek hélium és neon esetében 0,12-0,25 ccSTP, az argonnál, a kriptonnál és a xenonnál pedig 0,4-3,3 ccSTP, amelyek nagyságrendekkel nagyobbak, mint a karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok tömegspektrométeres mérésének kalibrációjához szükségesek. Ezért a berendezés továbbfejlesztésére volt szükség. Itt jegyzem meg, hogy jelen dolgozatomban a karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok elválasztásához és tömegspektrométeres méréséhez szükséges módosításokat mutatom be, a rendszer egyéb, más okból történt átépítéseire nem térek ki. Azonban nem csak a mintabeeresztő-szeparáló rendszert volt szükséges átépíteni, hanem a tömegspektrométer ionforrásának beállításait, illetve a mérőfájlok változtatásait is végre kellett hajtani.

## 3.1 Mintabeeresztő-szeperáló rendszeren végrehajtott fejlesztések

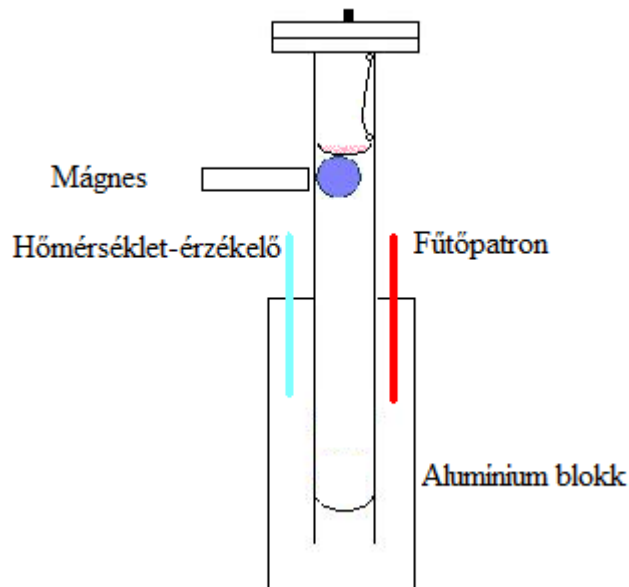
### 3.1.1 Karbonáttörő berendezés installálása

A cseppkövek folyadékzárvaiban oldott nemesgázok felszabadításához első lépésben egy olyan berendezésre volt szükség, amely biztosítja a minták ultranagy vákuumban történő törését. A berendezés 300 mm hosszú, 30 mm külső átmérőjű lefenekelt rozsdamentes acélcső, amelyhez réztömítéses rozsdamentes vágóélel (CF perem) rendelkező tető tartozik. A tetőn lévő Swagelok VCR csatlakozóval lehet a vákuumrendszerhez kapcsolódni. Az Atomki mechanikai műhelyében összesen hat ilyen paraméterekkel rendelkező karbonáttörő berendezés készült. Szintén az Atomki műhelyében készültek fűthető alumínium blokkok, amelyeket a karbonáttörő berendezések aljára lehetett húzni. Az alumínium blokkok falában három furat kapott helyet, kettőben fűtőpatron, míg a harmadikban egy hőmérséklet-érzékelő helyezkedett el. A hőmérséklet-érzékelő és a fűtőpatronok egy hőmérséklet-szabályzóban kapcsolódtak, biztosítva ezzel az állandó hőmérsékletet. A fűthető blokkokra azért volt szükség, hogy a karbonát törő berendezések falán megkötődött gázokat minél hamarabb el lehessen vákuum szivattyúzni és ezáltal elérni a kívánt  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar értéket. Ennek érdekében egy éjszakán át  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten kellett tartani az alumínium blokkokat. A karbonát törő berendezésen belül egy mágnesezhető, kopásálló, 20 mm átmérőjű csapágygolyó helyezkedett el, amely mozdulatlan helyzetét kívülről mágnessel biztosítottam, a törő tetejétől 30 mm távolságra. A golyó ennek köszönhetően stabilan állt és egy rozsdamentes acélból készült 20 mm átmérőjű félgömböt tartott, ami mintatartóként funkcionált (7. ábra). Erre a megoldásra azért volt szükség, mert ha fűtve volt a karbonát törő berendezés alja és benne minta helyezkedett el, fennállt annak a veszélye, hogy a folyadékzárvaiban lévő víz a hő tágulásnak köszönhetően szétrepesztí a karbonátot, ami által a vizsgálni kívánt minta megsemmisülhetett volna.

A mintatartó oldalára egy drótból hajlított karikát forrasztottak, amelybe egy vékony, 30 mm hosszú láncot fűztem, a lánc másik végét pedig a törő belső felületéhez, a vágóéleltől 3 mm távolságban rögzítettem.

A kőzetminta előtört állapotban került a mintatartóba. Amikor a mintabeeresztő-szeperáló rendszer vákuumszivattyúzása befejeződött és a mintafeltárást kezdtem, akkor

elvettem a mágneset, ekkor a csapágygolyó leesett a karbonát törő aljára és a mintatartó közel 90° -kal elfordult, amelyből kiborult az előtört kőzetminta, szintén a karbonát törő aljára.



**7. ábra:** A karbonáttörő berendezés, mágnessel, golyóval, mintatartóval és fűthető alumíniumblokkal szerelve

### 3.1.2. Cseppkőkalibrációs-tartály

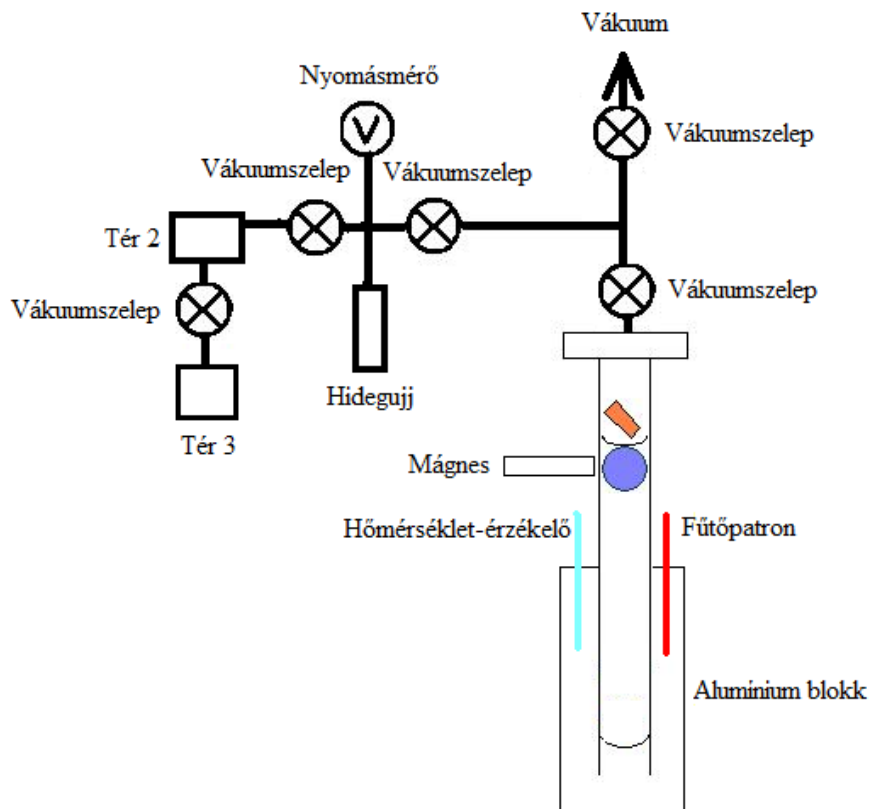
A minta beeresztő-szeperáló rendszer átépítésénél fontos mozzanat volt egy új kalibrációs tartály építése, a kis mennyiségű nemesgázok tömegspektrométeres méréseihez szükséges kalibrációs mérések kivitelezése miatt. Az új, rozsdamentes acélból készült tartály térfogata  $6370 \text{ cm}^3 \pm 0,1\%$ , amelyhez két nagyvákuum szelepből álló pipettát csatlakoztattam. A pipetta térfogata  $1,259 \text{ cm}^3 \pm 0,001$ . A 20-40 milliliter felszín alatti vízben oldott nemesgázok tömegspektrométeres méréséhez szükséges kalibrációs tartályból terjesztetem gázt az újonnan telepített kalibrációs tartályba. A régi kalibrációs tartály térfogata  $14105 \pm 1 \%$   $\text{cm}^3$ , amely vízpárától mentesített levegőt tartalmaz  $20010 \pm 2 \%$  Pa nyomáson. Ebből a rezervoárból terjesztetem  $0,1236 \pm 2 \%$  ccSTP mennyiségű levegőt az új tartályba, aminek a nyomása így  $2,0009 \pm 3 \%$  Pa lett. A most már cseppkőkalibrációs-tartálynak nevezett levegő rezervoárhoz épített pipetta lehetővé teszi, hogy  $2,48 \cdot 10^{-5}$  ccSTP mennyiségű levegőt vagy ennek többszörösét juttassam a minta beeresztő-szeperáló rendszerbe.

### *3.1.3. Vízmennyiség-meghatározás vízgőznyomás alapján*

A folyadékzárványok víztartalmának pontos meghatározása lényeges. Ennek érdekében szükséges volt megvizsgálni azt a kérdéskört, hogy milyen módon lehet a felszabadított vizet egy bizonyos térfogatba gyűjteni, majd ennek mennyiségét kellő pontossággal megállapítani. A felszabadított víz összegyűjtésére egy egyszerű kriotechnikai eljárást választottam, a fagyasztást. A víz gőznyomását alapul véve határoztam meg a felszabadított víz mennyiségét. A gőznyomás alapján történő vízmennyiség meghatározáshoz nagyon pontos nyomásmérésre és olyan térfogatokra volt szükség volt szükség, ahová adott hőmérsékleten ki lehetett terjeszteni a vízgőzt.

A nyomásmérésre egy kapacitív elven működő berendezést választottam (CMR 363 Pfeiffer Vacuum), amely  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar és 11 mbar nyomáshatárok között 0,2 % pontossággal mér.

A vákuumozható alkatrészeket pedig az Atomki mechanikai műhelyében készítették, amelyek belső térfogatai, egyenként  $\sim 70 \text{ cm}^3$ ,  $\sim 150 \text{ cm}^3$  és  $\sim 250 \text{ cm}^3$ . Ezek közül, a  $\sim 70 \text{ cm}^3$  térfogatú vákuum alkatrészt használtam hidegujjként, amelynek a tetején kapott helyet a kapacitív elven működő CMR 363 Pfeiffer Vacuum típusú nyomásmérő. A másik két tartályt pedig sorosan, szelepekkel határolva csatlakoztattam a hidegujjként használt vákuum alkatrészhez (8. ábra). Ebben az elrendezésben lehetőségem nyílt egy minta nyomását három térfogatban is megmérni. Első esetben csak a hidegujj, azaz  $\sim 70 \text{ cm}^3$  a térfogat. Második esetben, ha a  $\sim 150 \text{ cm}^3$  belső térfogatú vákuum alkatrész is hozzáadódik, akkor  $\sim 220 \text{ cm}^3$  lesz az ide vonatkozó űrtartalom. Végül  $\sim 470 \text{ cm}^3$  a vonatkoztatási alap. Ez azt jelenti, hogy három kalibrációs egyenes felvétele lehetséges, és valódi minták mérésekor a legideálisabbat fogom tudni használni. A karbonát törő berendezés és a hidegujj között két vákuumszelep kapott helyet. Az egyik magát a törő berendezést zárja le, hogy mintacsere alkalmával a többi tér ne kerüljön atmoszférikus nyomás alá, míg a másik a hidegujjat szeparálja. Egy harmadik szelep pedig a vákuum irányába tud nyitni és zárni (8. ábra).



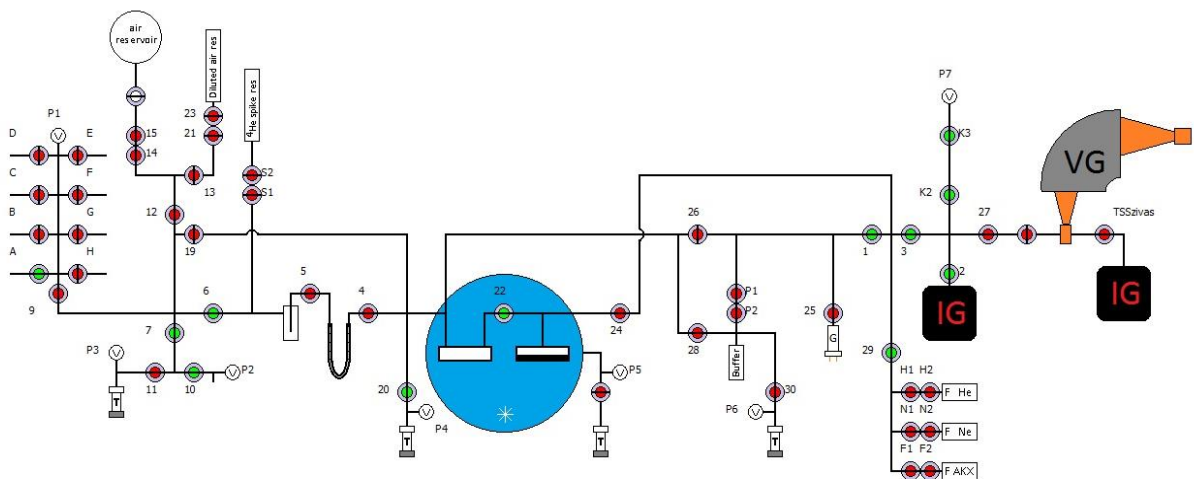
**8. ábra:** A karbonáttörő berendezés a hozzá csatlakoztatott szelepekkel, vákuummérővel és vákuum alkatrészekkel

### 3.1.4. A belső felületek csökkentése és további mintacsatlakoztatási lehetőségek kiépítése

Mivel a karbonátok folyadékzárányaiból kinyert nemesgázok áramlása molekuláris (csupán néhány femtomól nagyságrendűek lehetnek), ezért szükségét éreztem, hogy a korábban használt minta beeresztő-szeperáló rendszer két gáztisztító csapdját nélkülözzem. Az egyik rozsdamentes acél csapdát, amelyet a 6-os és az 5-ös szelepek határolnak (9. ábra) a víz megkötésére használtam, amikor jelentős mennyiségű vízgőz volt a rendszerben, miközben  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletűre hűtöttem folyékony nitrogénnel. A másik egy „U” alakú csapda, amelyet az 5-ös és a 4-es szelepek határolnak, szintén rozsdamentes acélból készült, viszont ez a MERCK által gyártott (K36524204 636) 0,3 nanométer pórus átmérőjű molekulaszitával van töltve. Ez utóbbit is folyékony nitrogén hőmérsékletén használtam nagyobb mennyiségű gázok megkötésére (9. ábra).

Azzal, hogy egy alternatív útvonalat építettem (a 19-es és 20-as szelepek közötti útvonal), amely kikerüli az előbb említett két csapdát sokkal kisebb ellenállást tudtam biztosítani, a gázok krio-rendszerbe vezető útján. Továbbá maga az út hossza is egynegyedére csökkent, ami egyértelműen redukálja a maradékgázok mennyiségét, mivel a minta beeresztő-szeperáló rendszer belső felülete így jelentősen kisebb lett és kevesebb lett a csatlakozások száma is (9. ábra).

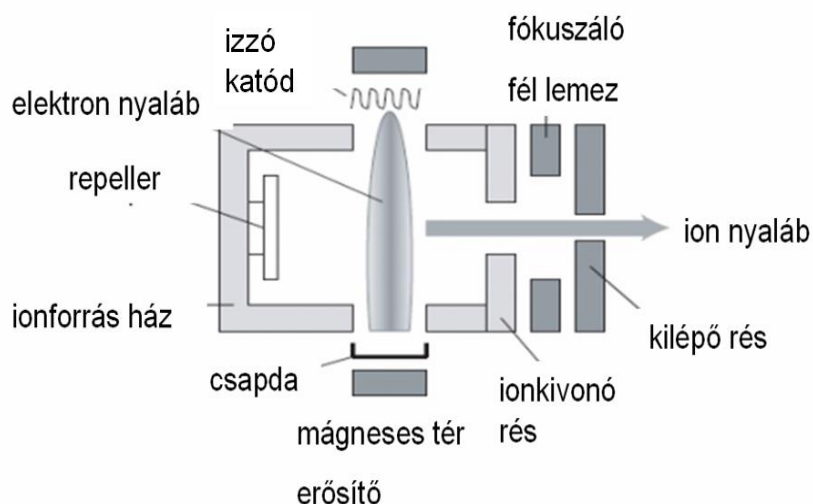
Ezen túl részt vettem az eredetileg három mintacsatlakoztatási lehetőség nyolcra növelésében (A, B, C, D, E, F, G, H szelepek), aminek köszönhetően egyszerre akár hat mintát is fel lehetett helyezni, ezáltal a mintacserék alkalmait csökkentettem, azaz sokkal ritkábban volt szükség a rendszer fellevegőzésére.



**9. ábra:** Az újjáépített minta beeresztő-szeperáló rendszer sematikus ábrája

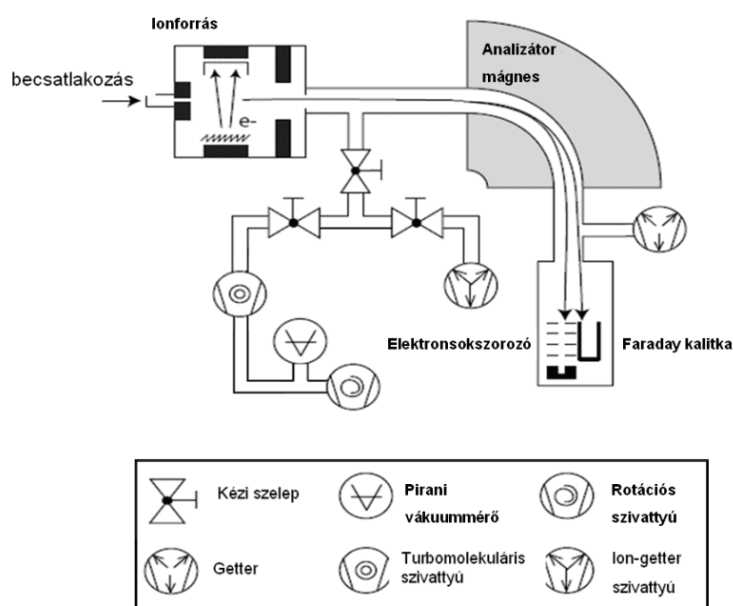
### 3.2 A tömegspektrométer (VG 5400 Fisons Instruments) leírása és a mérési eredmények kiértékelésének folyamata

Amint a mintabeeresztő-szeparáló rendszerből bejutottak a nemesgázok a tömegspektrométer Nier-típusú ionforrásába (10. ábra), azok az izzókatódból kilépő elektronáram az izzókatód és az elektroncsapda közé kapcsolt maximum 100 V-os potenciálkülönbség és a mágnesestér-erősítők által meghatározott elektromágneses térben spirális pályán jutnak az elektroncsapdába. Ezen elektronok ionizálják a bejuttatott nemesgáz atomokat. Ezek után az ionizált nemesgázok az ionkivonó-, a fókuszáló féllemezen és a kilépő résen keresztül ionnyaláb formájában hagyják el az ionforrást az ionforrásház és a kilépő rés közötti potenciálkülönbségnek köszönhetően (10. ábra).



**10. ábra:** A tömegspektrométer Nier-típusú ionforrása (Papp, 2008)

A tömegspektrométer egy statikus üzemmódban működő, azaz mérés alatt nem szivattyúzott, de folyamatosan getterezett nemesgázmérő berendezés, amely 90°-os eltérítésű, 27 cm sugarú, kiterjesztett geometriájú mágneses analízátorral rendelkezik (Palcsu, 2002). A berendezés két detektorral rendelkezik: az egyik elektronsokszorozó, a másik pedig Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérő (11. ábra). A mérést asztali számítógép vezérli, ami az idő függvényében regisztrálja a csúcsmagasságok értékeit (Palcsu, 2002; Papp et al., 2012).



**11. ábra:** Nemesgáz tömegspektrométer sematikus ábrája (Papp, 2008)

A nemesgázmérő tömegspektrométer szoftvere az egyes izotópokra jellemző csúcsmagasság értékekhez egy-egy mérési időpontot is társít. Az értékpárookra, amelyek statisztikus szórást mutatnak, legkisebb négyzetek módszerével egyenest illesztnek, és ezzel extrapolálják a tömegspektrométerbe eresztés kezdetének időpontjára. Tekintettel arra, hogy rövid időn belül, azonos körülmények között végzett automatikus mérésekről van szó, a berendezés stabilitásából adódóan az egyes értékek szórását azonosnak vettem, így az általam használt egyenesillesztés feltételei teljesülnek. A regressziónál az a cél, hogy találjak egy olyan  $a_1$  meredekségű,  $a_0$  y-tengelymetszetű egyenest, melynek az eredeti  $n$  darab értéktől való eltéréseinek négyzetösszege minimális (Angeli, 1997):

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 \cdot x_i)^2 = \text{minimális} ,$$

ahol  $x_i$   $y_i$  az  $n$  darab mért értékpár, jelen esetben  $x$  az idő ( $t$ ),  $y$  pedig a csúcsmagasság ( $h$ ).

Ez akkor teljesül, ha a következő parciális differenciálegyenletek teljesülnek a becsült egyenes  $a_0$  és  $a_1$  paramétereire:

$$0 = \frac{\partial S^2}{\partial a_0} = -2 \cdot \sum_{i=1}^n (h_i - a_0 - a_1 \cdot t_i)$$

$$0 = \frac{\partial S^2}{\partial a_1} = -2 \cdot \sum_{i=1}^n (h_i - a_0 - a_1 \cdot t_i) \cdot t_i$$

azaz átrendezve az egyenleteket

$$\sum_{i=1}^n 1 \cdot a_o + \sum_{i=1}^n t_i \cdot a_1 = \sum_{i=1}^n h_i$$

$$\sum_{i=1}^n t_i \cdot a_o + \sum_{i=1}^n t_i^2 \cdot a_1 = \sum_{i=1}^n h_i \cdot t_i$$

A fenti két egyenletet úgy is tekinthetem, mint egy kétismeretlenes inhomogén lineáris egyenletrendszer, melynek ismeretlenjei  $a_o$  és  $a_1$ . Az egyenletrendszer együtthatóit mátrix alakba írva a mátrix tagjai a következők:

$$T = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n 1 & \sum_{i=1}^n t_i \\ \sum_{i=1}^n t_i & \sum_{i=1}^n t_i^2 \end{pmatrix}$$

Oszlop mátrixba rendezve az egyenes y-tengelymetszetét és meredekségét, illetve az egyenletrendszer jobb oldalán lévő tagokat is:

$$A = \begin{pmatrix} a_o \\ a_1 \end{pmatrix} \quad H = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n h_i \\ \sum_{i=1}^n h_i \cdot t_i \end{pmatrix}$$

Ekkor az egyenletrendszer a következő alakban is felírható:

$$T \cdot A = H$$

amiből A értékei kiszámolhatók:

$$A = T^{-1} \cdot H = Q \cdot H$$

ha kiszámolom előtte a T mátrix inverzét, amit Q-val jelölök.

Az egyenes y-tengelymetszete tehát:  $a_o = Q_{11} \cdot H_1 + Q_{12} \cdot H_2$

Az egyenes meredeksége pedig:  $a_1 = Q_{21} \cdot H_1 + Q_{22} \cdot H_2$

Az irodalomban megtalálható levezetés alapján (Kemény, 1990) (Angeli, 1997) az egyenes előzőekben kiszámított paramétereinek a bizonytalansága is megadható. Ehhez a következő mennyiséget definiálok.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (h_i - a_o - a_1 \cdot t_i)^2}{n - 2}$$

Ekkor az y-tengelymetszet bizonytalansága:  $\Delta a_o = s \cdot \sqrt{Q_{11}}$

A meredekség bizonytalansága pedig:  $\Delta a_1 = s \cdot \sqrt{Q_{22}}$

(Palcsu, 2002)

Ezekkel a számításokkal megkapom a tömegspektrométeres méréshez rendelhető jelintenzitásokat, a mérési bizonytalanságokkal egyetemben. Ahhoz, hogy ezekből a jelintenzitásokból gázmennyiséget kapjak, a méréseket ismert mennyiségű gázmintákkal kalibrálni kellett. Az általam használt kalibráló gáz levegő volt, amely ismert nyomáson, hőmérsékleten és 0% páratartalommal található egy erre a célra épített  $6370 \text{ cm}^3$  űrtartalmú tartályban. A kalibráló mérések során ebből a tartályból vettem ismert mennyiségeket, amelyek mérése azonos módon történt a minták mérésével. A mintákból származó nemesgázok jelintenzitását ( $S$ ) hasonlítani kellett a kalibrációs levegőmérésekhez ( $C$ ), így kaptam meg a mintákhoz rendelhető gázmennyiségeket. Mivel hosszabb távon változhat a tömegspektrométer érzékenysége, ezért az érzékenységváltozás nyomon követésére gyorskalibrációs ( $F$ ) méréseket iktattam be a metódusba. Ez azt jelenti, hogy közvetlenül minden tömegspektrométeres mérés után, legyen az minta mérése vagy kalibrációs mérés, mindig közel azonos mennyiségű tiszta nemesgázmintát pipettáztam be a tömegspektrométerbe az erre a célra épített gyorskalibrációs tartályokból. A nemesgázok mérési elveinek meghatározásánál a tömegspektrométert vezérlő szoftverben olyan beállításokat választottam, hogy a neonfrakciót neonmérési protokollban mértem, míg az argon-, kripton- és xenonfrakciót egyszerre, egy mérési protokollban, tehát ezt a frakciót (argon, kripton, xenon) egyszerre juttattam a tömegspektrométerbe. Külön-külön is lehetett volna mérni ezeket a nemesgázokat, de a 20-40 ml felszín alatti vízből mért nemesgázok esetében a kellő pontosságot sikerült ezzel a mérési elvvel elérni, tehát nem indokolta semmi, hogy ezen gázok további szeparációját végezzem, növelve ezzel a mintaelőkészítéshez szükséges időt. A fenti megfontolások miatt a neonmérést neon-gyorskalibráció követte, ahol a neonizotópok aránya a levegőével megfelelő volt. Az argon-, kripton- és xenonfrakció mérése után pedig ennek megfelelő gyorskalibrációt végeztem. A nehezebb nemesgázok gyorskalibrációs tartályában a nemesgázok elemeinek és izotópjainak aránya megegyezik a szobahőmérsékletű vízben egyensúlyi oldódással oldódó levegő nemesgázainak elem- és izotóparányával. Mivel a gyorskalibrációs minta tömegspektrométerbe való injektálása nem igényelt minta-előkészítést, azaz öt-hét perccel a minta, kalibrációs minta mérése után jutott a berendezésbe, ezért feltételezhető volt, hogy nem változott számottevően a berendezés érzékenysége az előző mérés óta. Így minden mérést benormáltam a hozzá tartozó gyorskalibrációs méréssel. A gyorskalibrációs minták közel azonos mennyiségűeknek vehetők, azonban a folyamatos gázkivételek hatására mennyiségük, ha lassan is, de csökkent. Ezt a hígulást figyelembe kellett venni, amit egy hígulási faktorial ( $k$ ) fejezek ki. A hígulási

faktor a gyorskalibrációs tartály és a hozzá tartozó pipetta térfogatából számítható. A mintagáz mennyisége az alábbi képlettel számítható, ahol  $S$  a mintához tartozó jelintenzitás,  $C$  kalibrációs mintához tartozó jelintenzitás,  $F_n$  és  $F_m$  a mintához és a kalibrációs mintához tartozó  $n$ -edik, illetve  $m$ -edik gyorskalibrációs minta jelintenzitása,  $k$  pedig a hígulási faktor.

$$\frac{S/(F_n/k_n)}{C/(F_m/k_m)} \cdot V_{i,Cal} = V_{i,Sample} \quad i: {}^{20}\text{Ne}, {}^{21}\text{Ne}, {}^{22}\text{Ne}, {}^{36}\text{Ar}, {}^{40}\text{Ar}, {}^{84}\text{Kr}, {}^{86}\text{Kr}, {}^{129}\text{Xe}, {}^{132}\text{Xe}$$

$$k = \frac{V_t}{V_t + V_p} \quad ,\text{ ahol: } k \text{ a vizsgált nemesgáz hígulási faktora}$$

$V_t$  a gyorskalibrációs tartály térfogata

$V_p$  a gyorskalibrációs tartályhoz tartozó pipetta térfogata

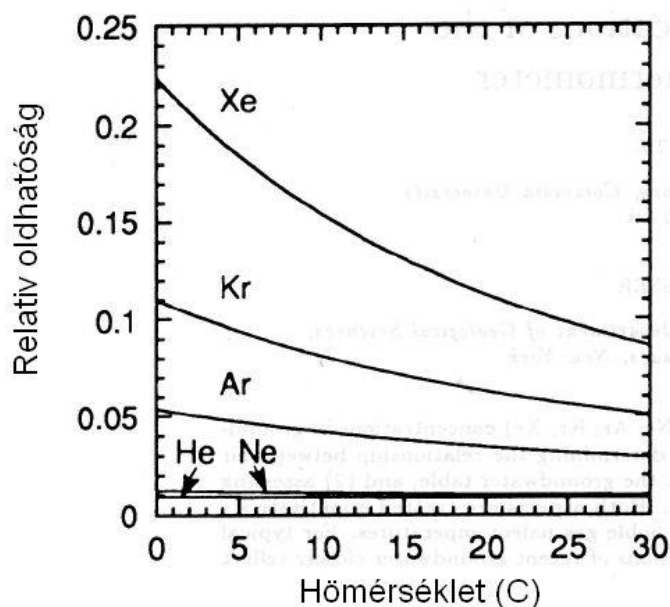
$$k(\text{Ne}) = \frac{2000\text{cm}^3}{2000\text{cm}^3 + 0,25\text{cm}^3} = 0,99987502$$

$$k(\text{AKX}) = \frac{2000\text{cm}^3}{2000\text{cm}^3 + 0,25\text{cm}^3} = 0,99987502$$

### 3.3 Méréstechnikai megfontolások

#### 3.3.1. A héliummérés kérdésköreinek tisztázása

Nemesgáz-hőmérséklet számításnál a mért nemesgáz-koncentrációk közül a hélium az a gáz, amely oldódása legkevésbé függ a hőmérséklettől, tehát a legkevesebb hőmérséklet információt hordozza (12. ábra).



**12. ábra:** A nemesgázok vízben való relatív oldhatósága a hőmérséklet függvényében (Stute and Schlosser 1993)

Azonban a héliumot elméletileg lehetne használni a többletvegő becslésére, de az a felszín alatti vizek esetében több okból is aggályos lenne. Egyrészt a  $^3\text{He}$  a trícium leányeleme, amely manapság a csapadékban, átlagosan 10 TU (Tritium Unit, 1 TU=0,117 Bq/l víz), másrészt a földkéregből, a földköpenyből és a többletvegőből is származhat a mért  $^3\text{He}$ , az egyensúlyi oldódáson túl. Ezek mellett a  $^4\text{He}$  alfa-bomlások során is keletkezik, de ez is származhat a földkéregből, a földköpenyből, a többletvegőből és egyensúlyi oldódásból is. A fent említett okok miatt nem alkalmas a többletvegő becslésére a hélium, még az izotópok arányát tekintve sem. Hasonló megfontolásokból a hélium mérésétől el is tekintetem a karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérésénél. Ráadásul a mészkőben (amelyből a karbonátok kiválnak) több-kevesebb alfabomló izotóp lehet jelen,

amely jelentős  ${}^4\text{He}$  termelést jelent, de semmilyen információt sem hordoz a kialakulási hőmérsékletről.

### 3.3.2. A neon-, az argon-, a kripton- és a xenonmérések kérdésköreinek tisztázása

A hőmérsékletváltozásra a második legkevésbé reagáló elem a neon (8. ábra), amelynek mégis kiemelt a szerepe a nemesgáz-hőmérsékletek számításánál. A felszín alatti vizek esetén mindig van valamennyi többletlevegő, amely mennyiségét a neon mért koncentrációjából szokás számítani, mert ez a gáz nem termelődik olyan mennyiségben a felszínen és a felszín alatt, amely érdemben befolyásolni tudná a többletlevegő számítását. Ez természetesen a karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérésénél is így van. Ráadásul a gázzárványok jelenléte miatt nagyon fontos szerephez jutott a többletlevegő, és így a neon is.

A neon tömegspektrométeres mérését ezért megfelelő körütekintéssel és szakmai jártassággal kellett kezelni. Eleinte a felszín alatti vizeknél alkalmazott mérés technikát használtam, azaz Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérő volt a detektor, de később, miután új szoftvert kapott a tömegspektrométer, lehetőségem nyílt elektronsokszorozót használni (Papp et. al. 2012), ami azért volt kardinális kérdés, mert neonból nagyságrendekkel kevesebb mennyiség állt rendelkezésre, mint a felszín alatti vizek esetében. Továbbá a gyorskalibrációs minták mennyiségét is jelentősen csökkenteni kellett.

A felszín alatti vizekben oldott argon, kripton és xenon mérésekor puffertartályt kellett használni (a 28-as, a 30-as és a P2 szelepek által határolt térrész), mert például, az argon estében, a 20-40 ml vízben  $8 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-2}$  ccSTP mennyiség van oldott állapotban, amely sok nagyságrenddel nagyobb, mint amit a tömegspektrométer mérni képes. Ezért a puffertartályba terjesztett argon-, kripton- és xenonfrakcióból, szelepek segítségével a teljes mennyiség 0,025% - át vettem ki (P1 és P2 szelepek), majd getteres tisztítást követően (25-ös szelep alatti térrész) juttattam a tömegspektrométerbe (9. ábra).

Mivel a folyadékzárványokban oldott argon, kripton és xenon mennyisége  $1/20000 - 1/40000$  része a 20-40 ml vízben oldottaknak, ezért itt a teljes argon, kripton, xenon frakciót engedtem be a tömegspektrométerbe. Így a gázok jeleinek intenzitásai összehasonlíthatóvá váltak, a 20-40 ml vízben oldott gázok 0,025%-ával.

Ekkor tehát a puffertartályt és a hozzá tartozó pipettát nem használtam a mintagázok argon-, kripton- és xenonfrakciójának redukálására (9. ábra). Ezt a tartályt így fel lehetett használni az elektronsokszorozóval történő neonmérés gyorskalibrációs méréséhez. A tartályt

levegőnek megfelelő izotóparányú neonnal töltöttem meg. A tartály és a hozzá tartozó pipetta térfogatait figyelembe véve, a gyorskalibrációhoz szükséges levegőt ( $0,1236 \pm 2 \text{ ‰ ccSTP}$ ) a 20-40 ml vízben oldott nemesgázok mérésénél használatos kalibrációs tartályból terjesztettem ki, majd a neon elválasztása után juttattam a neon gyorskalibrációs tartályba, amelyben így  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mbar lett a tiszta neon nyomása.

## 4. Módszerfejlesztés eredményei

### 4.1. Vízmennyiség-meghatározás

A karbonát törő berendezés átfagyasztási hatásfokának vizsgálata és annak pontos meghatározása kardinális kérdés. Ehhez a kísérlethez egy vákuummérővel szerelt nagyvákuum rendszer, karbonáttörő berendezés, illetve egy hidegujj szükséges, ahova a felszabadított víz kifagyasztható. A karbonát-törő berendezés tetején lévő szeleppel lehet a hidegujj felé csatlakozni. A hidegujjat egy üvegampulla képviseli, ami a cseppkötő rendszerhez Tygon csővel csatlakozik. A vákuumrendszerben az elővákuumot rotációs-, a nagyvákuumot diffúziós szivattyú biztosította. Mivel a karbonáttörő berendezést darabokra kell szedni a minta behelyezéséhez, így feltétlenül szükség van az adott tér vákuumozására. Annak megállapítására, hogy mennyi ideig szükséges vákuumszivattyúzni a rendszert, ahhoz, hogy az adott térben lévő levegő vízgőztartalma és a felületeken adszorbeálódott víz mennyisége elhanyagolhatóvá váljon, kísérleteket végeztem. A kísérletsorozatot úgy hajtottam végre, hogy az összeszerelt rendszert 30, 60, illetve 90 percen keresztül vákuumszivattyúztam, majd bezártam a vákuum felé eső szelepet és folyékony nitrogént tartalmazó termoszt húztam a hidegujjra. Ekkor a rendszerben maradt vízgőz kifagyott a hidegujjba, majd szúrólánggal forrasztottam le. A hidegujjat képviselő üvegampullát a kifagyasztás előtt és után is Sartorius LE26P típusú analitikai mérlegen mértem, amely hibája 0,002 mg. Az üvegampullák tömegének mérését úgy végeztem, hogy előzetesen acetonnal tisztítottam, majd szorosan alufóliába tekertem, és így helyeztem a mérlegre. Az alufóliával történő csomagolás célja az, hogy az üvegampulla sztatikus töltésfelépüléséből fakadó tömegmérési problémákat csökkentsem. Minden egyes tömegmérést legalább öt alkalommal ismételtam, amíg a tömegértékek szórása a mérleg hibájával egyenértékű nem lett. Ezek után fémcsipesszel távolítottam el az alufóliát az üvegkapillárisról és az alufóliát is minimum öt alkalommal helyeztem a mérlegre. A tömegmérések után a leforrasztott üvegampullák belső térfogatának megfelelő levegőtömegeket levontam a mért tömegből, majd ezek után megállapítottam, hogy 90 percig szükséges a rendszert vákuumszivattyúzni, ahhoz, hogy a maradék levegő, illetve a falakon megkötődött víz mennyisége elhanyagolható legyen.

A cseppkötő berendezés átfagyasztási hatásfokának vizsgálataként két vékony falú üvegkapillárisba ismert tömegű desztillált vizet szívattam, a két végét leforrasztottam és a törő berendezésbe helyeztem, majd a másfél órás vákuumozást követően a mágnesezhető

rozsdamentes acélgolyóval összetörtem a kapillárist, és az így felszabadított vizet fagyasztottam a hidegüjként jelenlévő üvegampullába.

Mind az üvegampulla, mind az üvegapillaris tömegmérését a fent említett eszközzel és módon hajtottam végre. Miután felszereltem az üvegampullát, mint hidegüjjat a karbonát törő berendezés és a nagyvákuum rendszer közé és legalább másfél órán át vákuumszivattyúztam a rendszert, az üvegampullára  $-78\text{ °C}$  hőmérsékletű izopropil alkohollal töltött termoszt húztam. Ezek után a mágnessel mozgatható rozsdamentes acélgolyót a cseppkötő külső felületén lévő mágnes elvételével ejtettem a törő belsejében lévő kapillárisra. Az így felszabadított víz átfagyasztása után szűrőlánggal forrasztottam le az üvegampullát, majd eltávolítottam a berendezésről. A leforrasztott üvegampullák tömegmérése ugyanúgy történt, mint az üreseké. A lezárt ampullák tömegmérése után a mért értékekből le kellett vonnom az üvegampulla belső térfogatának megfelelő levegő tömegét, így kaptam meg az átfagyasztott víz tömegét.

A cseppkötő átfagyasztási hatásfokát két alkalommal vizsgáltam. Első esetben, az üvegapillaris törése után öt percig fagyasztottam át a vizet, így  $97,99 \pm 0,17\%$  - nak adódott az átfagyasztási hatásfok. Következő alkalommal már húsz perces átfagyasztási időt alkalmaztam, aminek köszönhetően  $99,72 \pm 0,40\%$  volt az átfagyasztási hatásfok (Papp et al 2010), (3. táblázat).

**3. táblázat:** Az átfagyasztási hatásfok tesztheinek eredményei (Papp et al., 2010)

Minta neve	Bemért víz tömege (mg)	Átfagyasztott víz tömege (mg)	Átfagyasztási hatásfok (%)
Átfagyasztási hatásfok teszt 1. (5 perces átfagyasztással)	$3,380 \pm 0,004$	$3,312 \pm 0,004$	$97,99 \pm 0,17$
Átfagyasztási hatásfok teszt 2. (20 perces átfagyasztással)	$1,426 \pm 0,004$	$1,422 \pm 0,004$	$99,72 \pm 0,40$

Miután a kiderült, hogy húsz perces átfagyasztási időt alkalmazva a felszabadított víz teljes mennyisége átfagyasztható a hidegüjba, a fagyott állapotban lévő víz pontos mennyiségi meghatározását kellett végrehajtani. Ultranagyvákuum-rendszerben, erre az a legkézenfekvőbb megoldás, ha felolvasztom a jeget és a víz gőznyomását mérem egy adott hőmérsékleten egy pontos nyomásmérővel és ebből az értékből számítom a víz tömegét.

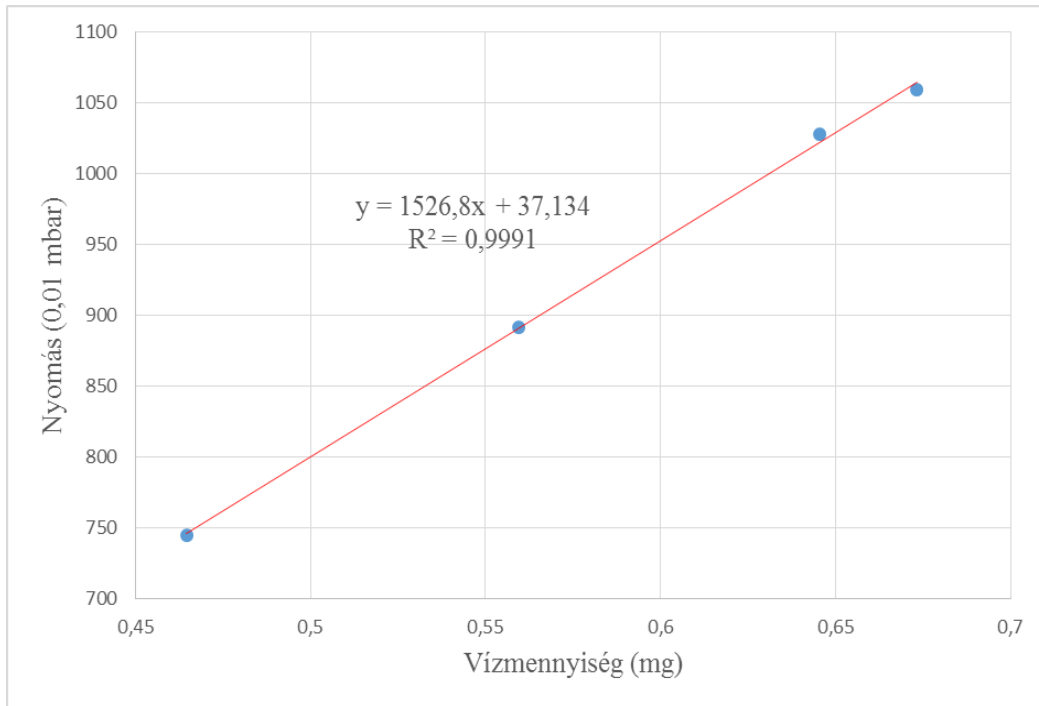
Ennek kivitelezését egy kapacitív elven működő nyomásmérővel (CMR 363 Pfeiffer Vacuum) végeztem, amely  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar és 11 mbar nyomáshatárok között 0,2 % pontossággal mér. A rendszert előzetesen kalibrálni kellett. A kalibrációs minták készítésekor hasonló módon jártam el, mint az átfagyasztási határfok vizsgálatánál használt minták esetén. Óraüvegre desztillált vizet cseppentettem és olyan vékony falú üvegapillárisba szívattam, amely tömegét előzetesen a Sartorius LE26P típusú analitikai mérlegen legalább öt alkalommal mértem le. A kapilláris mindkét végét leforrasztottam és ezek után szintén tömegmérés történt. Kilenc darab üvegapillárisba zárt vízmintám volt, amelyek különböző mennyiségű vizet tartalmaztak.

Ahhoz, hogy a víz gőznyomása alapján határozzam meg a víz mennyiségét, nemcsak a CMR 363 Pfeiffer Vacuum típusú nyomásmérőre, de vákuumozható belső térfogatú alkatrészekre is szükség volt, amelyeket a 3.1 fejezetben bemutatam.

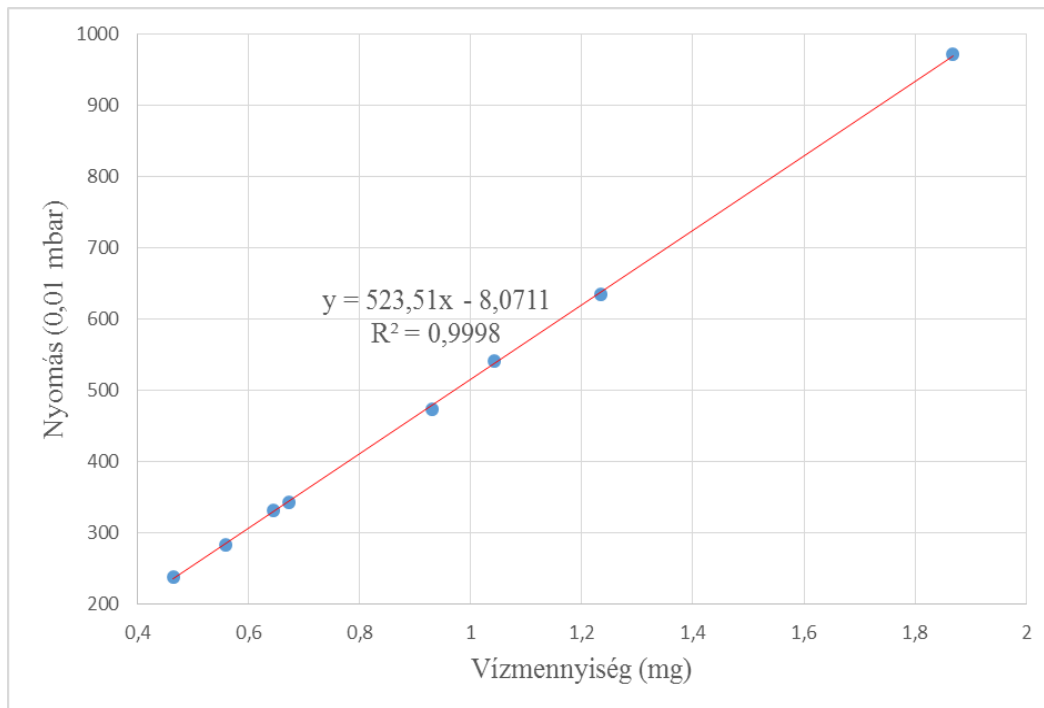
A kilenc darab üvegapillárisba zárt kalibrációs vízminták tömegei 0,466 mg és 3,143 mg értékek között változtak. A kapillárisokat egyenként helyeztem a karbonát törő berendezésbe, majd legalább 90 percen át vákuum szivattyúztam. Ezek után lezártam a vákuumszivattyúk fölött lévő szelepet és  $-78$  °C hőmérsékletű izopropil alkohollal töltött termoszt helyeztem a hidegújra, majd összenyitottam a törőberendezéssel. Ezek után a mágnes elvételével törtem össze a kalibrációs mintaként használt üvegapillárist. A húsz perces átfagyasztási időt követően lezártam a hidegújjat és egy  $27 \pm 0,3$  °C hőmérsékletű vizet tartalmazó termoszt húztam rá, ezzel olvasztottam fel az átfagyasztott vizet. Miután a hidegújj térfogatában ( $\sim 70$  cm<sup>3</sup>) állandósult a nyomás, ami tizenöt percet vesz igénybe, a vízgőzt kiterjesztettem a  $\sim 150$  cm<sup>3</sup> űrtartalmú térbe is. Ekkor két perc alatt stabilizálódott a gőznyomás. Végül a harmadik térfogatot is hozzányitottam az előző kettőhöz és ismét feljegyeztem a nyomás értékét. Mind a kilenc kalibrációs minta esetében a fent leírtak szerint jártam el, így három különböző térfogatra vonatkozó kalibrációs egyenest kaptam. Ez nem jelenti azt, hogy mind a három kalibrációs egyenest kilenc pontra illesztettem, mivel 11 mbar a felső nyomáshatár, amit mérni tudok, illetve 20 mbar fölött már kicsapódás is fellép.

A kalibrációs egyenest a  $\sim 70$  cm<sup>3</sup> térfogat esetén négy, a  $\sim 220$  cm<sup>3</sup> térfogat esetén nyolc, míg a  $\sim 470$  cm<sup>3</sup> térfogatra vonatkozót kilenc pontra illesztettem, 0,466 mg és 3,143 mg víztömegek között (13-15. ábrák). A kalibrációs egyenesek illesztésekor a mérési pontok hibáit annál nagyobb súllyal vettem figyelembe minél kisebb az adott mérési pont „X” és „Y” hibája. A kalibrációs egyenes illesztésére azért kell nagy hangsúlyt fektetni, mert ez alapján állapítható meg, hogy mennyi vízben oldódott a tömegspektrométerrel mért mennyiségű nemesgáz. Ez azt jelenti, hogy a kalibrációs egyenes tengelymetszetének és meredekségének a

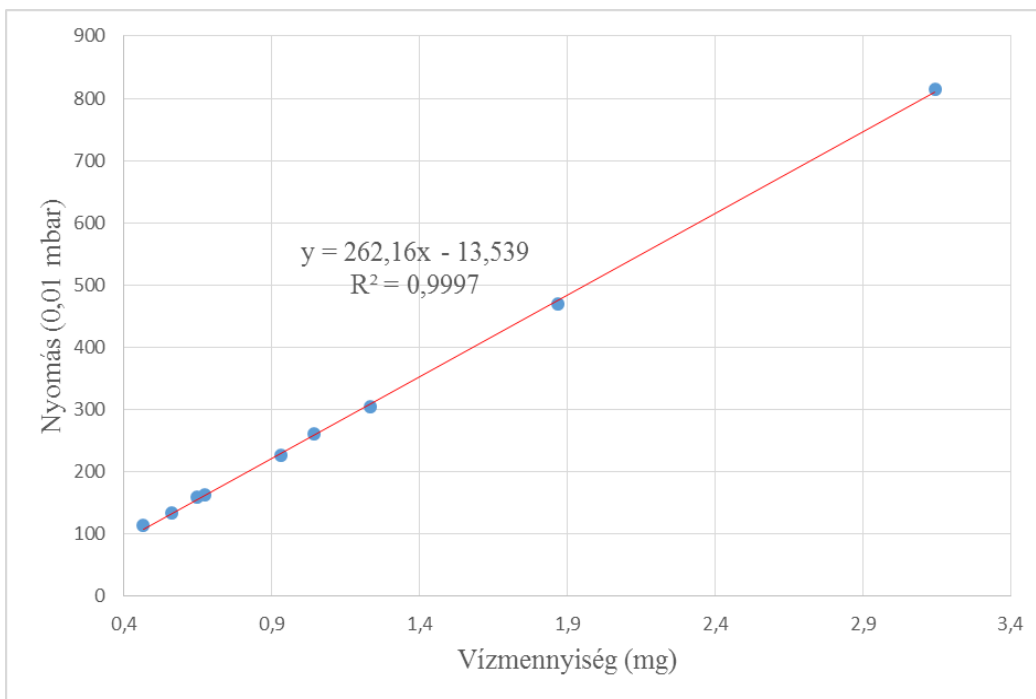
hibája végigterjed az egész mintafeltárási és mérési módszerrel, tehát ha ezeket a hibákat nem tudom megfelelő bizonyossággal meghatározni, akkor a nemesgázok mérési eredményeinek hibájaként nem a valós értékeket fogom kapni, ezért az ezekből számolt hőmérséklet hibája is valótlan lesz.



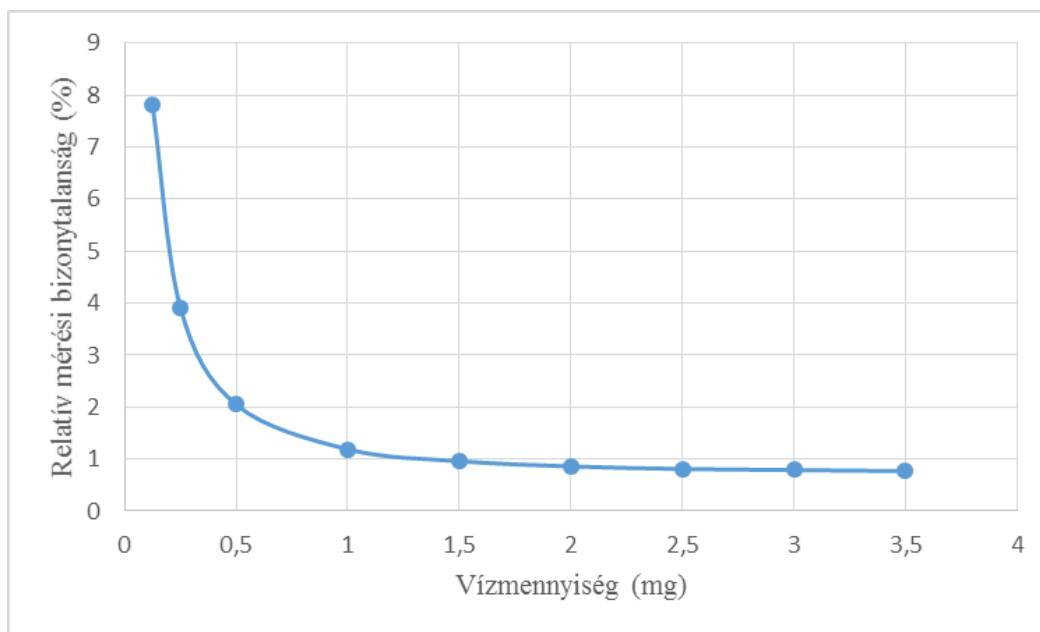
**13. ábra:** A 70 cm<sup>3</sup> térfogatú térrész kalibrációs egyenese



**14. ábra:** A 220 cm<sup>3</sup> térfogatú térrész kalibrációs egyenese



**15. ábra:** A 470 cm<sup>3</sup> térfogatú térrész kalibrációs egyenese



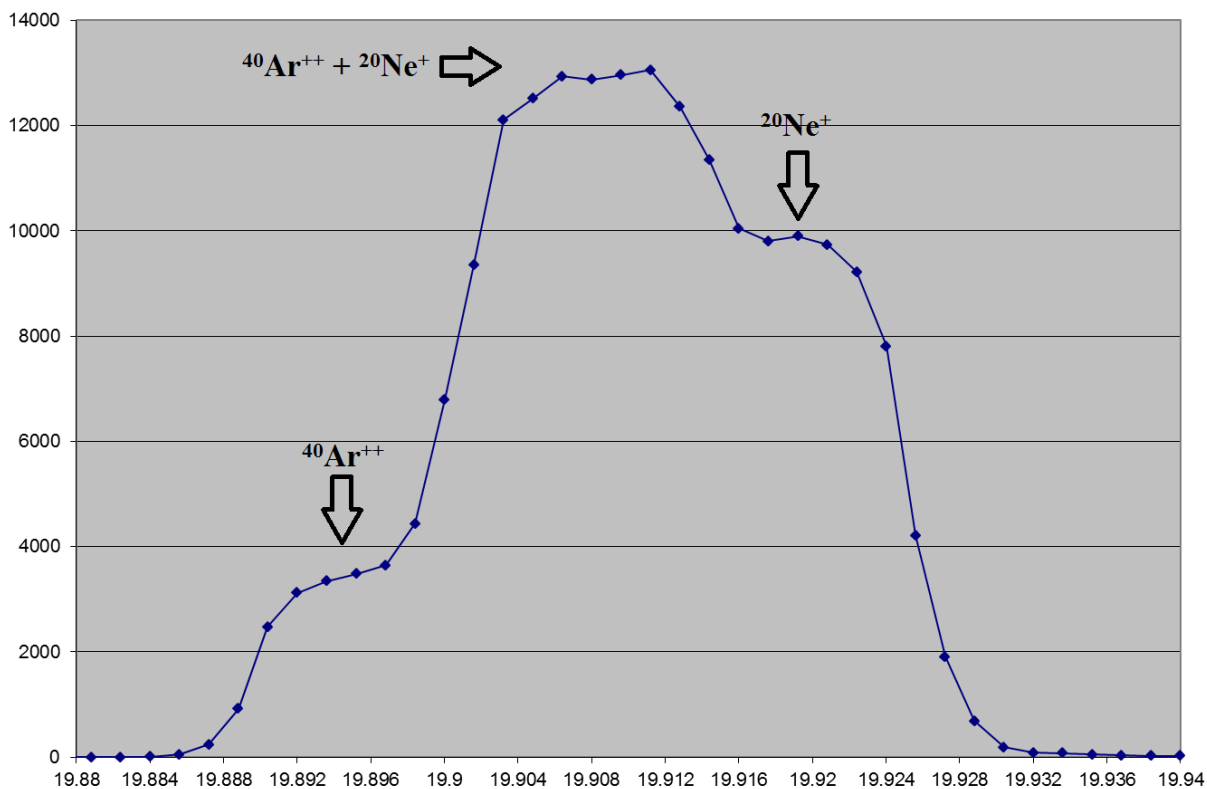
**16. ábra:** A relatív mérési bizonytalanság a vízmenyiség függvényében, a 470 cm<sup>3</sup> térfogatú térrészben

A 16. ábra jól mutatja, hogy milyen mértékben nő a vízmenyiség meghatározásának a relatív bizonytalansága, abban az esetben, ha a meghatározni kívánt vízmenyiség jelentős mértékben csökken.

## 4.2. Maradék-gáz-mérés kérdésköre

A rendkívül kis mennyiségű neon tömegspektrométeres mérése egyéb mérés-technikai fejlesztéseket feltételezett. Eleinte Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérő volt a neon méréseknél használt detektor. Egy 2013 áprilisában történt szoftverfejlesztést követően már lehetőségem nyílt elektronsokszorozót alkalmazni a neonizotópok detektálására. A szoftverfejlesztésnek köszönhetően, a csúskeresésnél olyan opciót is felkínált a szoftver, hogy kézi beállítással a mérést végző személy adja meg a mérni kívánt izotóp tömegét, azaz, nem automatikusan a csúcs legmagasabb pontjánál méri a berendezés az adott izotóp intenzitását.

Ezek után, mivel elektronsokszorozót használtam a neon izotópok ( $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ) detektálására, nagy figyelmet kellett fordítani a minta-beersztő-szeperáló rendszer, illetve maga a tömegspektrométer maradék-gázainak mennyiségi meghatározására, mert sokkal érzékenyebbé vált a berendezés. A levegőben, a nemesgázok közül az argon van jelen a legnagyobb mennyiségben, abból is az  $^{40}\text{Ar}$  izotóp. Egy vákuumrendszer mindig tartalmaz valamennyi maradék-gázt, azaz maradék-gázt, amelyek végső soron a környező levegőből, illetve a vákuumrendszer falairól jutnak a rendszerbe. A vízben oldott nemesgázok koncentrációjából számított nemesgáz-hőmérséklet esetén a vákuumrendszerben maradék-gázként jelen lévő  $^{40}\text{Ar}$  kardinális kérdés volt. Az egyszeresen ionizált  $^{20}\text{Ne}$  csúcsa, illetve a kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$  csúcsa átfedést mutatnak és a mérni kívánt  $^{20}\text{Ne}$  mennyisége, illetve a maradék-gázként jelen lévő  $^{40}\text{Ar}$  mennyisége nagyságrendileg nem térnek el. Ez a jelenség egy speciális tömegspektrometriai módszer alkalmazását vetítette előre. Az átfedésben lévő két csúcsnak három platója van. Balról jobbra haladva az első a kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$  intenzitását jelöli, a második a kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$  és az egyszeresen ionizált  $^{20}\text{Ne}$  intenzitásának az összegét, míg a harmadik, a  $^{20}\text{Ne}$ -hoz tartozó intenzitás (17. ábra).



**17. ábra:** A tömeg szerinti szkennelés során a kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$  és az egyszeresen ionizált  $^{20}\text{Ne}$  átfedett csúcsai.

Az 17. ábra tanulsága szerint, a mérni kívánt  $^{20}\text{Ne}$  izotóp a 19,92-es tömeg környékén helyezkedett el, pontosan 19,916-nál. Ez azt jelentette, hogy amikor a tömegspektrométeren mérést indítottam, akkor a szoftverben a kézi beállítást választottam, és én adtam meg, hogy pontosan milyen tömegnél mérje a  $^{20}\text{Ne}$  intenzitását. Természetesen nem csak ilyen kis  $^{20}\text{Ne}$  intenzitásnál áll fenn a fent bemutatott jelenség. Mindez nagyobb mennyiségeknél, példának okáért, a 20-40 ml felszín alatti vízben oldott nemesgázok vizsgálatánál is jelentkezik, de ott azért nem okoz problémát, mert a mérni kívánt  $^{20}\text{Ne}$  mennyisége több nagyságrenddel nagyobb, a maradékgázként jelen lévő  $^{40}\text{Ar}$ -nál, és így az ebből esetlegesen előforduló kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$ -nál is.

A maradékgáz méréseket tehát kiemelt fontossággal kezeltem. Minden egyes mérési időszak, minden esetben maradékgáz mérésekkel kezdődött. Először azt vizsgáltam, hogy megfelelően alacsony volt-e a maradékgáz mennyisége az ilyen kis mennyiségű gázmérések kivitelezéséhez. Mivel a maradékgázok mérésekor nem álltak rendelkezésemre kalibrációs mérési eredmények, így valódi gázmennyiségeket (pl.: ccSTP-ben kifejezve) nem volt lehetőségem számolni, csak a tömegspektrométer detektorai által mért jelek intenzitásait

tudtam meghatározni. Ahhoz, hogy eldöntsem, hogy a maradékgáz mérések jeleinek intenzitásai megfelelően alacsonyak-e a további mérések kivitelezéséhez, csak a korábbi tapasztalataimra tudtam támaszkodni. A maradékgáz-méréseket neon méréssel és argon, kripton és xenon mérésekkel végeztem.

Amennyiben megfelelőnek találtam a maradékgáz mérések eredményeit kalibrációs méréseket hajtottam végre a rendszeren. A kalibrációs mérések előtt is végeztem olyan speciális maradékgáz méréseket, amelyek kivitelezése teljesen megegyezett a kalibrációs mérések lépéseivel, azonban ekkor nem vételeztem a kalibrációs tartályból gázokat. Amint végrehajtottam a kalibrációs méréseket, lehetőségem nyílt a maradékgázok mennyiségi meghatározására, és ccSTP-ben való kifejezésére. A kalibrációs méréseket már valódi minták mérése követte, ahol szintén végeztem maradékgáz méréseket, olyan lépésekkel, mint később azt a minták esetében tettem.

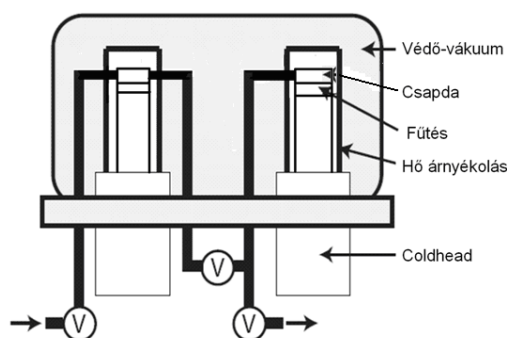
Természetesen előfordult olyan eset is, hogy soknak ítéltam a maradékgázok mennyiségét. Ekkor a különböző térrészeket „kiszakaszolva” vizsgáltam. Ekkor az volt a cél, hogy megtaláljam a vákuumrendszerben azt a csatlakozási pontot és/vagy csőszakaszt, ami a problémát, a magas maradékgáz mennyiséget okozta. Ekkor a probléma gyors megoldása érdekében csak neon méréseket végeztem, nem hajtottam végre a teljes mérési módszert. Amint a „kiszakaszolások” segítségével beazonosítottam a problémás csatlakozást, vagy csőszakaszt, kicseréltem a csatlakozási pontokon lévő tömítéseket és/vagy az adott csőszakaszt. Ezek után szintén leellenőriztem a vákuumrendszer tömörségét, azaz maradékgáz méréseket végeztem, először csak neon mérésekkel, majd, amennyiben ezek értéke megfelelően alacsony volt argon, kripton és xenon mérési protokollal folytattam a műveletet. Ha megfelelőnek ítéltam a maradékgázok mennyiségét, kalibrációs mérésekbe kezdtem, a fent leírt módszernek megfelelően. Ha továbbra is túlságosan magasnak ítéltam a maradékgázok mennyiségét, addig folytattam a „szakaszolások” segítségével történő tömítetlenséget okozó csatlakozási pontok és/vagy csőszakaszok keresését, amíg azok cseréjével el nem értem a megfelelően alacsony maradékgáz értékeket.

Végül, a rendelkezésemre álló kalibrációs mérésekre támaszkodva, minden esetben levontam a maradékgázok mennyiségét a kalibrációs mérések és a valódi minták mérési eredményeiből, illetve kifejeztem azok mennyiségét ccSTP-ben, minden mérendő nemesgáz, minden egyes izotópjára vonatkoztatva.

### 4.3. A kalibráció leírása és annak eredményei

Miután minden egyes mérési kampány előtt elvégeztem a maradékgáz vizsgálatokat, kalibrációs mérésekbe kezdtem. A kalibrációs méréseket a minta beeresztő-szeperáló rendszeren hajtottam végre, így a kalibráció a teljes mintakezelésre vonatkozik, a tömegspektrométeres mérésekkel egyetemben, viszont a víz felszabadítást, illetve a vízmennyiség meghatározást nem veszi számításba. Összesen hat mérési kampány volt, amelyekre minden alkalommal elvégeztem a kalibrációs méréseket. A mérések az alábbiak szerint történtek. A  $6370 \pm 1\% \text{ cm}^3$  űrtartalmú cseppkökalibrációs-tartályból, a hozzá csatlakoztatott  $1,259 \pm 1\% \text{ cm}^3$  térfogatú pipetta (21-es és 23-as szelepek közötti térrész) segítségével  $2,48 \cdot 10^{-5}$  ccSTP,  $4,96 \cdot 10^{-5}$  ccSTP,  $7,42 \cdot 10^{-5}$  ccSTP és  $9,87 \cdot 10^{-5}$  ccSTP mennyiségű levegőt juttattam a minta beeresztő-szeperáló rendszerbe (a 13-as, a 12-es és a 19-es szelepeken keresztül).

A levegőt alkotó gázokat egy üres, rozsdamentes acél (19-es, 4-es, 20-as és 22-es szelepek közötti térrész) és egy aktív szénrel töltött csapdával (22-es és 24-es szelepek közötti térrész) ellátott krio-rendszerrel választottam el egymástól (9. és 18. ábrák).



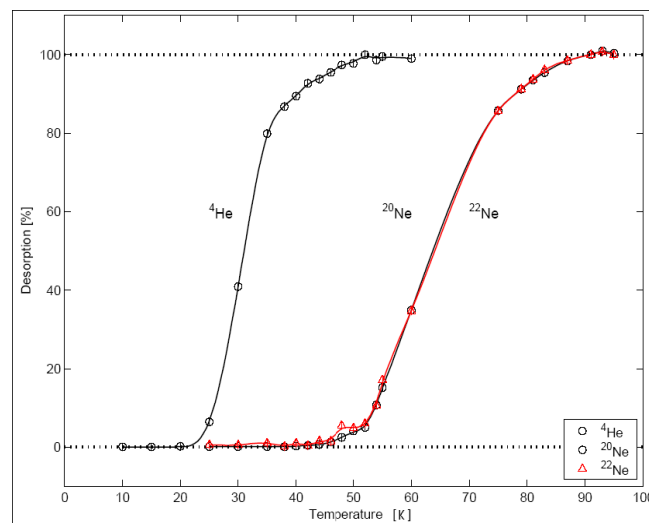
**18. ábra:** A krio-rendszer vázlatos felépítése (Papp, 2008)

Mivel a levegőben a neon mennyiségéhez képest az egyéb gázok jóval nagyobb térfogatszázalékban vannak jelen, feltétlenül figyelembe kell venni a krio-rendszerekben fellépő folyamatokat:

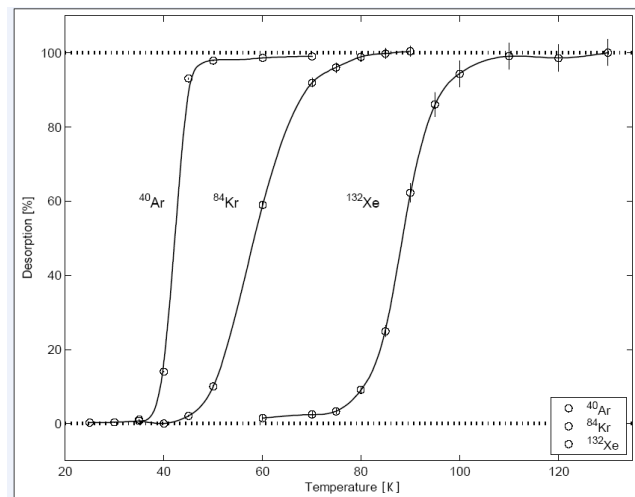
1. kriokondenzáció: Adott hőmérsékleten az adott gáz eléri a telítési gőznyomást és kondenzáció, kicsapódás alakul ki. Ezt a folyamatot bármilyen felület vagy szilárd anyag gyorsítja.
2. krioadsorpció: Adott hőmérsékleten az adott gáz valamilyen felületaktív anyagon kötődik meg.

3. kriocspadázás: Azok a gázok, amelyek adott hőmérsékleten megkötődnek vagy kondenzálódnak, más olyan gázokat „temetnek be”, amelyek az adott hőmérsékleten nem kötődnek vagy kondenzálódnak.

Az argon, kripton, xenon és az egyéb gázokat ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , stb.) a krio-rendszer rozsdamentes acél csapdájában kötöttem meg 25 K hőmérsékleten, míg a hélium és neon izotópokat az aktív szénnel töltött részében, 10 K hőmérsékleten. Ebben az esetben előfordulhat, bár a kis gázmennyiségek miatt nem valószínű, hogy a neon kriocspadázódik az üres, rozsdamentes acélcsapdában. Ezért az első kalibrációs mérések kezdetekor megvizsgáltam, hogy a fenti folyamat milyen mértékben befolyásolja a kalibrációs méréseket. Így miután 25 K hőmérsékleten megkötöttem a krio-rendszer üres csapdájában a héliumot és a neonon kívül a többi gázt, az aktív szenes csapdában pedig a héliumot és a neont, 50 K hőmérsékletre fűtöttem fel a krio-rendszer üres csapdáját, majd 25 K hőmérsékletre hűtöttem vissza. Ezek után az esetlegesen kriocspadázódott neont az aktív szénnel töltött csapdába fagyasztottam, (a 22-es szelepen keresztül) 10 K hőmérsékleten. A hélium izotópok mennyiségét nem mértem, mivel az esetlegesen jelenlévő radiogén hélium nagymértékben befolyásolhatja a hélium koncentrációját, ezért ez a nemesgáz a hőmérséklet-meghatározásban nem szerepel. Ez utóbbi miatt az aktív szénnel töltött csapdát 38 K- re fűtöttem, és az ide épített turbomolekuláris szivattyúval evakuáltam a csapda által leadott héliumot (a 20-as és 22-es szelepeken keresztül) (9. és 19. ábra).



**19. ábra:** A krio-rendszer aktív szénnel töltött csapdájának deszorpciós görbéje (Friedrich, 2007)



**20. ábra:** A krio-rendszer rozsdamentes acél csapdájának deszorpciós görbéje (Friedrich, 2007)

Ezután a 90 K-re fűtött aktív szenes csapda által leadott neont a nemesgázmérő tömegspektrométerbe vezettem (a 24-es, a 3-as és a 27-es szelepeken keresztül), majd bezártam a berendezés beeresztő szelepét (20. ábra). A gázok mérésakor a tömegspektrométer ionforrásának ionizációs határfoka xenonra volt optimalizálva. A neon izotópok detektálása 2013 áprilisa után Balzers SEV217 típusú elektronsokszorozóval történt, ionszámlálási módban, míg korábban Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérővel.

Ahhoz, hogy csak argon, kripton és xenon jusson a berendezésbe, tizenöt percen át kellett getteres tisztításnak alávetni (25-ös szelep alatti térrész) az üres csapda által, 150 K hőmérsékleten leadott gázokat, amelyek a 26-os szelepen keresztül jutnak a fent említett térrészbe. A felszín alatti vizekben oldott nemesgázok méréséhez képest jelentős változás volt, hogy jelen esetben a teljes gázmennyiséget juttattam be a tömegspektrométerbe. Az argon izotópok mérése Faraday-kalitrára kapcsolt digitális feszültségmérővel történt, míg a kripton és a xenon izotópoké Balzers SEV217 típusú elektronsokszorozóval, ionszámlálási módban. Minden egyes tömegspektrométeres mérés után gyorskalibrációt végeztem. Ekkor csak tiszta nemesgáz mintát engedtem a tömegspektrométerbe, úgy, hogy a gyorskalibrációs tartály gázainak hígulását figyelembe vettem (Beyerle et al., 2000). A kalibrációs minta beeresztés és szeparálás lépései között eltelt időintervallumokat nagyon pontosan kellett betartani, mivel ez a tényező jelentősen befolyásolhatta a rendszerbe jutó maradékgázok mennyiségét.

A neon mérést esetlegesen érintő kriocspadázást vizsgálva megállapítottam, hogy a kalibrációs mérések eredményében nem tapasztalható különbség a fent leírt hőmérséklet emelés, majd visszahűtés alkalmazása, illetve ennek a lépéssorozatnak az elhagyása között, függetlenül attól, hogy egy, kettő, három, vagy négy alkalommal történt gázkivétel a kalibrációs tartályból. Ezért a továbbiakban nem alkalmaztam a korábban leírt hőmérséklet emelést, majd visszahűtést.

A kalibrációs mérések lépéseit a 4. táblázat mutatja. Egy, kettő, három, végül négy alkalommal vételeztem kalibrációs gázokat a kalibrációs tartályból, a hozzá csatlakoztatott pipetta segítségével és azokat ugyanolyan lépések sorozatával kezeltem. A 4. táblázat esetében az egy pipetta vételezése és az azon a gázmennyiségen végzett lépéseket mutatom be. Azonban ez teljes egészében megegyezik a kettő, három, illetve négy alkalommal történő gázkivételezésekkel, csak a 4. táblázatban szereplő 3. és 4. lépéseket nem egyszer, hanem kétszer, háromszor, illetve négyszer hajtottam végre.

**4. táblázat:** A kalibrációs mérések lépései, céljai és a lépések között eltelt időtartamok

Lépés száma	Időtartam (perc)	Lépés célja	Szelep zár	Szelep nyit
0	0	Megfelelő kezdeti állapotba hozni a vákuumrendszert és a krio-rendszer csapdáit (üres csapda: 150 K, szenes csapda: 90 K).	9, 6, 4, 23, 26, 29, K2	21, 13, 12, 25, 7, 20, 22
1	0	Az üres csapda hőmérsékletét 25 K-re állítani, hogy megkösse a He és a Ne gázokon kívül az egyéb gázokat.	-	-
2	4	A szenes csapda hőmérsékletét 10 K-re állítani, hogy egy későbbi lépésben képes legyen megkötni a He és Ne gázokat. A vákuumszivattyúk szeparálása a vákuumrendszertől. Szabaddá tenni a kalibrációs minták számára az üres csapda felé vezető utat.	22, 7, 20	19
3	0	Egy pipetta kalibrációs gáz vételezése a kalibrációs tartályból és annak a vákuumrendszerbe való juttatása.	21, 23	23, 21
4	1	A kalibrációs tartályt mindkét szeleppel szeparálni a vákuumrendszer többi részétől.	21	-
5	15	Egy pipetta kalibrációs gáz megkötése az üres csapdában 25 K hőmérsékleten (a He és a Ne kivételével).	22	-
6	12	Egy pipetta kalibrációs gázból a He és a Ne megkötése a szenes csapdában.	-	22
7	5	A szenes csapdát 38 K hőmérsékletre emelve vákuumszivattyúzni a mérni nem kívánt He-t.	19	20, 7, 21

8	5	A szenes csapdát 90 K hőmérsékletre emelve deszorbeálni a korábban megkötött Ne-t.	22	-
9	1	A tömegspektrométeren beállítani a Ne mérést. A szenes csapdában deszorbeált Ne-t a tömegspektrométerbe juttatni és elindítani a mérést.	1, 2, TS szívás	24, 27
10	8	A tömegspektrométerbe juttatott Ne mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ne-t és a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27, 24, 25	2, 1, 22
11	4	Az üres csapdában megkötött egyéb gázokat (többek között: Ar, Kr, Xe) 150 K hőmérsékleten deszorbeálni. A tömegspektrométeres mérés után a tömegspektrométerben maradt Ne-t vákuumszivattyúzni.	22, 20	TS szívás
12	1	Egy pipetta Ne-t vételezni a Ne gyorskalibrációs tartályból és a tömegspektrométerbe juttatni. A Ne gyorskalibrációs mérést elindítani.	2, P2, P1, TS szívás	P2, P1, 27
13	5	A tömegspektrométerbe juttatott Ne mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ne-t és a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	2, 25
14	1	A tömegspektrométerben maradt Ne gyorskalibrációs minta vákuumszivattyúzása.	-	TS szívás
15	4	Az üres csapdában deszorbeált gázokat (többek között: Ar, Kr, Xe) kiterjeszteni a getter irányába.	1	26
16	10	Az üres csapdából kiterjesztett gázok getteres tisztítása, aminek az eredménye a tiszta Ar, Kr, Xe frakció. Az üres csapdában maradt gázok vákuumszivattyúzása.	26	20
17	5	A tiszta Ar, Kr, Xe frakció tömegspektrométerbe való juttatása. A mérés elindítása.	2, TS szívás	1, 27
18	10	A tömegspektrométerbe juttatott Ar, Kr, Xe mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t, illetve a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	2, 22
19	6	A tömegspektrométeres mérés után a tömegspektrométerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t vákuumszivattyúzni. Az Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs tartályból a hozzá tartozó pipetta segítségével gázt vételezni és getteres tisztítás alá vetni.	3, F2, F1	TS szívás, F2, F1
20	1	Az egyéb gázoktól megtisztított Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs mintát a tömegspektrométer irányába terjeszteni.	2	3
21	5	Az Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs minta egy részét a	TS	27

		tömegspektrométerbe juttatni, elindítani a mérést.	szívás, 1	
22		A tömegspektrométerbe juttatott Ar, Kr, Xe mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t, illetve a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	1, 2

A kalibrációs mérések sorozatának több célja is volt. Az első és egyben legfontosabb, hogy abszolút mértékegységekben (ccSTP és ccSTP/g víz) is ki tudjam fejezni a mért maradékgáz mennyiségeket, illetve az utána következő egyéb mérések eredményeit. A maradékgázok mennyiségét a kalibrációs mérések eredményeiből levonva megkaptam azon tényleges gázmennyiségeket, amelyek a kalibrációs minták maradékgázzal korrigált mennyiségét jelentik.

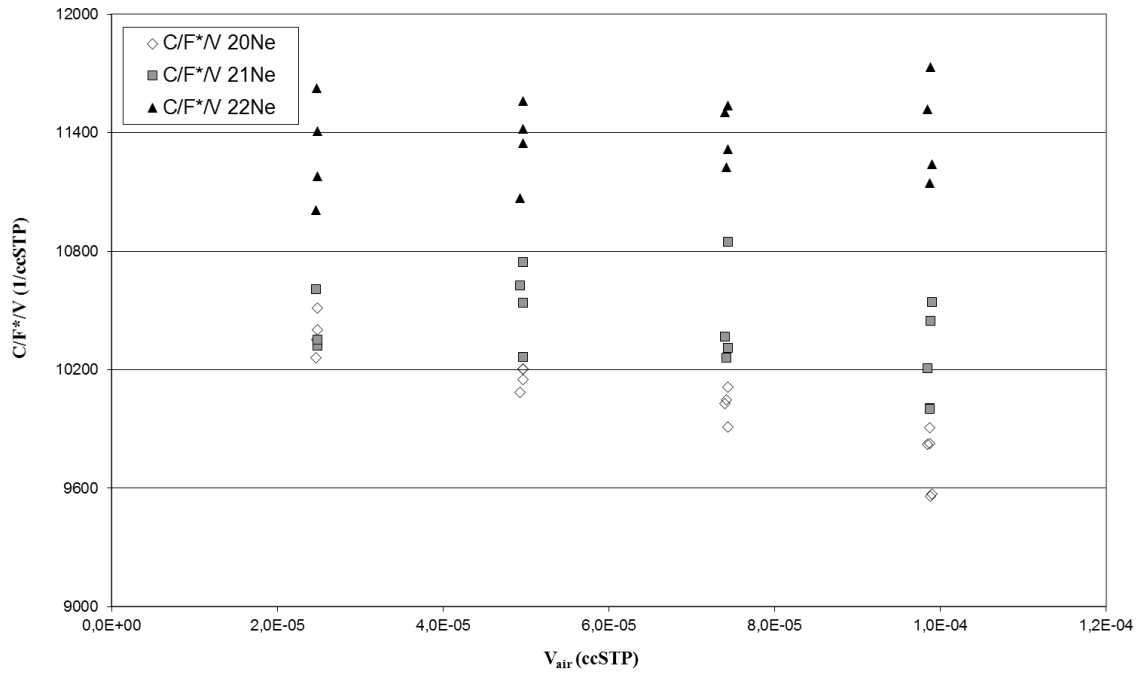
Ezen túl szintén fontos cél volt a kalibrációs minták reprodukálhatóságának vizsgálata. A vizsgálatok elvégzéséhez a cseppkökalibrációs-tartályból öt alkalommal, egy, kettő, három majd négy pipettányi kalibrációs mintát juttattam a tömegspektrométerbe, miután a gázok szeparációját, illetve tisztítását elvégeztem. Az első mérési kampány kalibrációs méréseinek eredményeit az 5. táblázat mutatja. Az  $^{40}\text{Ar}$  standard deviációja 0,6%, míg ez az érték a kripton és a xenon esetében 0,9-2,2% és 0,8-2,0% (5. táblázat) volt (Papp et al., 2010). A kalibrációs mérések pontossága a várt értékeknek megfelel. Ez azt jelenti, hogy ha valódi minták esetében is ugyanezt pontosságot érem el, akkor a nemesgáz hőmérséklet megállapításának bizonytalansága elméletileg 1 °C alatt marad.

**5. táblázat:** A kalibrációs mérésorozat standard deviációi a különböző nemesgáz izotópokra vonatkoztatva, %-ban kifejezve (2010 március, április), (Papp et al., 2010; Papp et al., 2012)

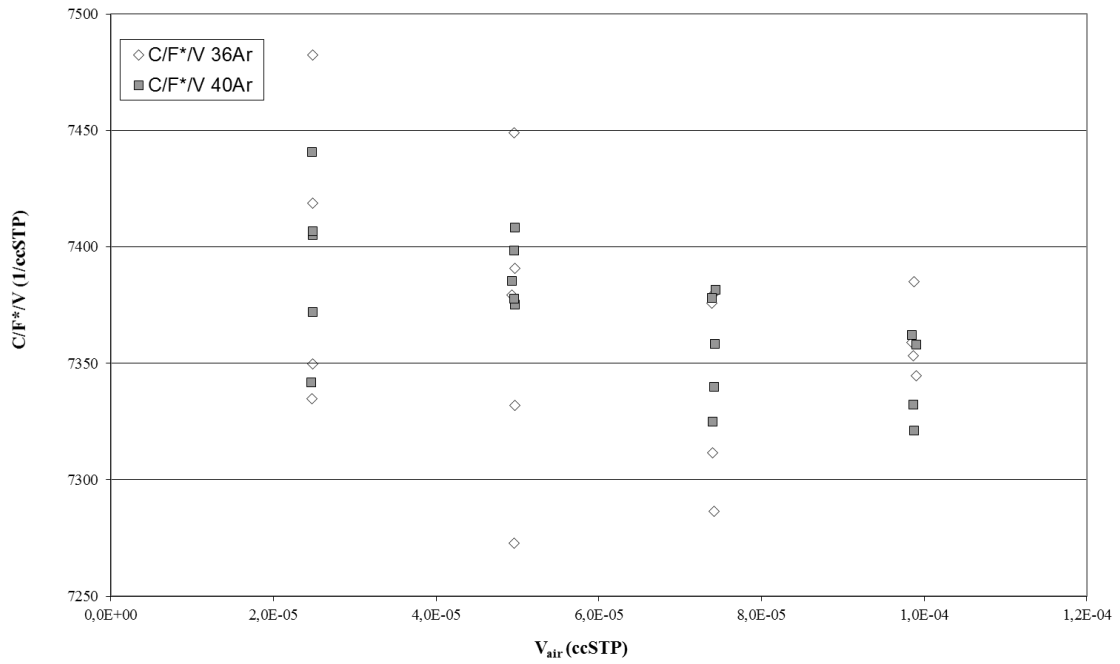
	$2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$4,96 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$7,43 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$9,88 \cdot 10^{-5}$ ccSTP
$^{20}\text{Ne}$	1,02	0,56	0,84	1,65
$^{21}\text{Ne}$	1,50	1,94	2,60	2,43
$^{22}\text{Ne}$	2,38	1,82	1,31	2,35
$^{36}\text{Ar}$	0,92	0,90	0,64	0,24
$^{40}\text{Ar}$	0,51	0,19	0,33	0,27
$^{84}\text{Kr}$	2,18	0,84	2,02	0,98
$^{86}\text{Kr}$	2,13	1,17	1,87	1,23
$^{129}\text{Xe}$	1,94	1,30	0,72	1,01
$^{132}\text{Xe}$	2,00	1,12	1,03	0,66

(Ekkor még Faraday-kalitka volt a neon-méréseknél használt detektor)

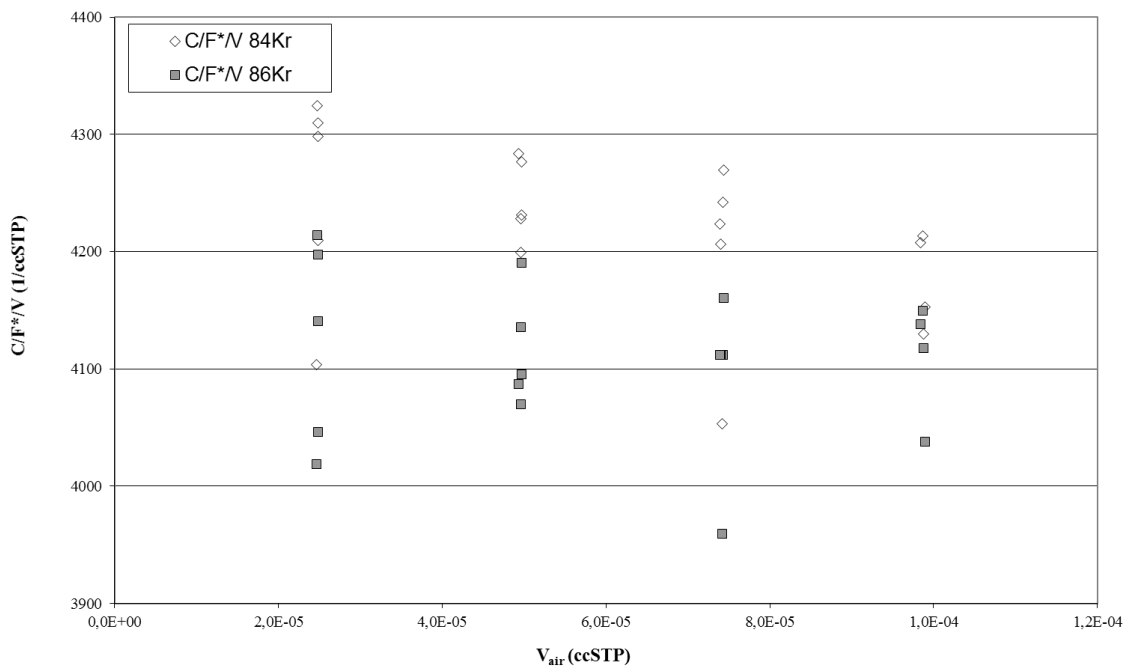
A reprodukálhatóság vizsgálata mellett kiemelt fontossággal bírt még a kalibrációs mintákon végzett mérések linearitásának vizsgálata is. Ezt úgy lehet a legszemléletesebben ábrázolni, ha a kalibrációs minták jelmagasságait korrigálom a gyorskalibrációs minták jelmagasságaival, és ezeket az értékeket osztom el a kalibrációs minták térfogataival (21-24. ábrák). A rendszer akkor lineáris, ha a mérési pontokra vízszintes egyenest tudok illeszteni (Papp et al., 2010).



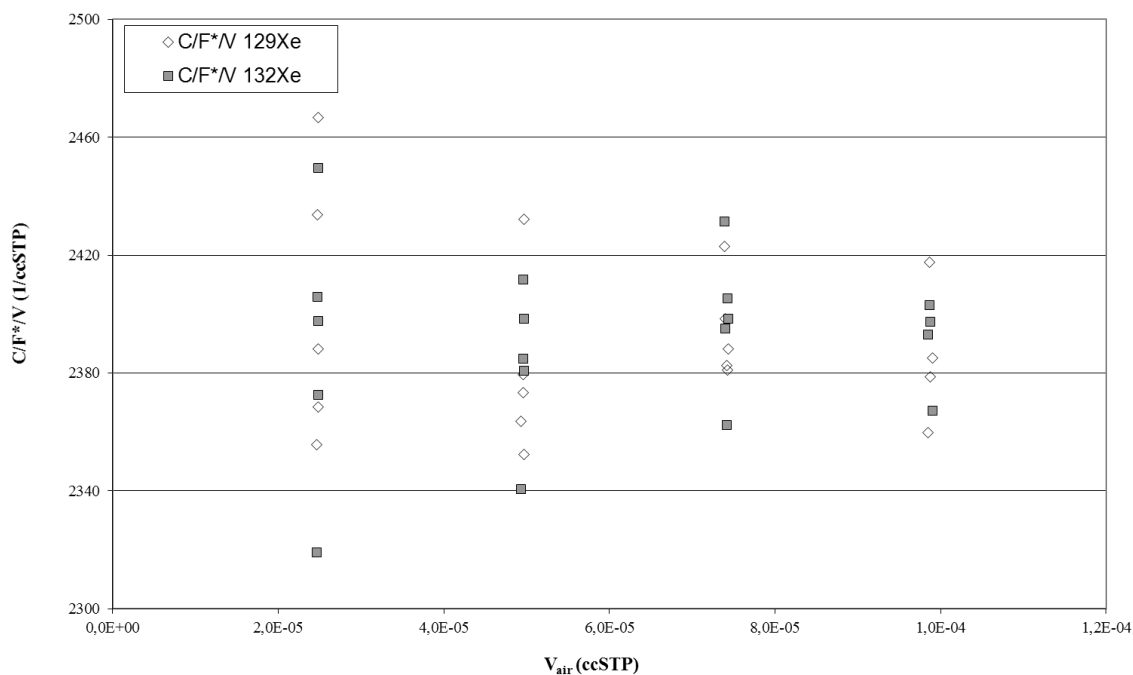
**21. ábra:** Az első kalibrációs mérésorozat neon izotópjainak linearitásvizsgálatának szemléltetése (Papp et al., 2012)



**22. ábra:** Az első kalibrációs mérésorozat argon izotópjainak linearitásvizsgálatának szemléltetése (Papp et al., 2012)



**23. ábra:** Az első kalibrációs mérésorozat kripton izotópjainak linearitásvizsgálatának szemléltetése (Papp et al., 2012)



**24. ábra:** Az első kalibrációs mérésorozat xenon izotópjainak linearitásvizsgálatának szemléltetése (Papp et al., 2012)

A 21-24. ábrák, illetve az 5. táblázat alapján megállapítottam, hogy a kalibrációs mérések linearitása, illetve azok standard deviációi megfelelnek az elvárásaimnak. Ez azt jelenti, hogy ezek az adatok biztos alapot jelentenek a módszer további fejlesztésére. Ezen túlmenően bizonyítottam, hogy a rendkívül kis mennyiségű gázok mérésére sikerült megfelelő módszerfejlesztéseket végrehajtani és nagy valószínűséggel az 1-3  $\mu$ l vízben oldott gázok esetén is hasonló mérési eredményeket lehet elérni.

Mivel minden mérési kampány, a maradékgáz méréseket követően kalibrációs mérési sorozattal folytatódott, ezek eredményeit is ebben a fejezetben mutatom be, időbeli sorrendben, táblázatos formában. A továbbiakban a kalibrációs tartályból egy, illetve négy pipettányi gázt vételeztem, a kettő és három pipettányi mennyiségeket elhagytam, hogy rövidebb idő alatt lehessen végrehajtani a kalibrációs méréseket (6-9. táblázatok).

**6. táblázat:** A kalibrációs mérésorozat standard deviációi a különböző nemesgáz izotópokra vonatkoztatva, %-ban kifejezve (2010 június)

	$2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$9,88 \cdot 10^{-5}$ ccSTP
$^{20}\text{Ne}$	1,64	0,54
$^{21}\text{Ne}$	4,07	3,10
$^{22}\text{Ne}$	5,25	4,55
$^{36}\text{Ar}$	3,53	2,56
$^{40}\text{Ar}$	0,80	0,50
$^{84}\text{Kr}$	1,66	0,89
$^{86}\text{Kr}$	2,11	1,52
$^{129}\text{Xe}$	3,43	2,11
$^{132}\text{Xe}$	2,71	0,91

(Ekkor még Faraday-kalitka volt a neon-méréseknél használt detektor)

**7. táblázat:** A kalibrációs mérésorozat standard deviációi a különböző nemesgáz izotópokra vonatkoztatva, %-ban kifejezve (2011 április)

	$2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$9,88 \cdot 10^{-5}$ ccSTP
$^{20}\text{Ne}$	4,09	2,13
$^{21}\text{Ne}$	3,48	1,83
$^{22}\text{Ne}$	1,54	1,86
$^{36}\text{Ar}$	3,61	1,41
$^{40}\text{Ar}$	2,05	1,50
$^{84}\text{Kr}$	3,23	2,26
$^{86}\text{Kr}$	1,70	2,41
$^{129}\text{Xe}$	2,70	2,17
$^{132}\text{Xe}$	2,67	1,67

(Ekkor még Faraday-kalitka volt a neon-méréseknél használt detektor)

**8. táblázat:** A kalibrációs mérésorozat standard deviációi a különböző nemesgáz izotópokra vonatkoztatva, %-ban kifejezve (2013 március)

	$2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$9,88 \cdot 10^{-5}$ ccSTP
$^{20}\text{Ne}$	0,64	0,41
$^{22}\text{Ne}$	1,23	1,65
$^{36}\text{Ar}$	0,40	0,21
$^{40}\text{Ar}$	0,08	0,06
$^{84}\text{Kr}$	1,32	0,42
$^{86}\text{Kr}$	1,31	1,03
$^{129}\text{Xe}$	2,56	1,17
$^{132}\text{Xe}$	1,34	0,90

(Ekkor már elektronsokszorozó volt a neon-méréseknél használt detektor)

**9. táblázat:** A kalibrációs mérésorozat standard deviációi a különböző nemesgáz izotópokra vonatkoztatva, %-ban kifejezve (2013 szeptember)

	$2,48 \cdot 10^{-5}$ ccSTP	$9,88 \cdot 10^{-5}$ ccSTP
$^{20}\text{Ne}$	2,30	0,68
$^{22}\text{Ne}$	1,99	0,65
$^{36}\text{Ar}$	0,88	0,63
$^{40}\text{Ar}$	0,07	0,21
$^{84}\text{Kr}$	1,39	1,40
$^{86}\text{Kr}$	1,19	1,52
$^{129}\text{Xe}$	3,03	1,60
$^{132}\text{Xe}$	3,13	1,74

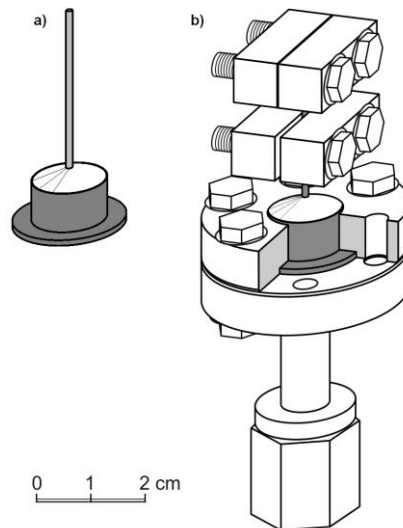
(Ekkor már elektronsokszorozó volt a neon-méréseknél használt detektor)

A fent bemutatott kalibrációs mérések eredményeivel bizonyítottam, hogy a mérési módszer reprodukálhatósága a célértéknek megfelel, illetve a tömegspektrométer által szolgáltatott jelek is lineárisnak mondhatók. A standard deviációkra vonatkozóan 4% alattiak voltak a célértékek így alkalmasnak minősítettem a kalibrációs módszert, mivel ez lehetővé teszi a 1,5 °C bizonytalansággal való hőmérséklet számítást.

#### 4.4. A nemesgáz-termométer megbízhatóságának ellenőrzése standard mintákon végzett mérésekkel

A nemesgáz-termométer megbízható használatának szükséges feltétele a standard vízmintákkal való ellenőrzés, ezért olyan vízmintákat készítettem, amelyek ismert hőmérsékleten, ismert nyomáson a levegővel egyensúlyi oldódásnak megfelelő koncentrációban tartalmazták a légköri gázokat. A minták előállítása laboratóriumi körülmények között történt.

Egy liter ioncserélt vizet öntöttem főzőpohárba, majd kalibrált hőmérőt helyeztem bele. Az ioncserélt vizet egy direkt laboratóriumi alkalmazásokra kifejlesztett keverőgéppel kevertetem, legalább négy napon át. A keverőgép mellett állandó légnyomásmérést is végeztem. Arra törekedtem, hogy az utolsó 24 órában minimális legyen a hőmérséklet és légnyomás ingadozása, tehát a vízminta kevertetését akkor fejeztem be, mikor a fent említett paraméterek kellően stabilak voltak. A standard vízmintából csupán egy-két mikroliter mennyiséget szándékoztam a vákuumrendszerbe juttatni. Ezt úgy hajtottam végre, hogy a Goodfellow által gyártott, 99,999% tisztaságú, oxigénmentes elektrolit réz kapillárisba zártam a standard mintát. A rézkapilláris, a gyártás során speciális körülmények között, vákuumban szilárdult, ami jelentősen megemeli a termék árát egy normál körülmények között gyártott réz kapillárishoz képest. A kapilláris külső átmérője 1,23 mm, míg a falvastagsága 0,36 mm. A kapillárisok lezáráshoz az Atomki mechanikai műhelyében gyártott, rozsdamentes acél szorítópofákat használtam (amelyek, a 20-40 ml vízben oldott gázok mintavételezésekor használatos szorítópofákhoz teljesen hasonlóan néznek ki, csak azoktól sokkal kisebbek.) Amennyiben 10 mm távolságra helyeztem a kapillárison a két szorítópofát, akkor  $2,04 \text{ mm}^3$  volt a közrezárt térfogat, ha nem veszem figyelembe a szorítópofáknál lévő hajlatokat. Ahhoz, hogy a standard vízmintával töltött és szorítópofákkal lezárt réz kapillárist a vákuumrendszerhez tudjam csatlakoztatni további műhely munkára volt szükség. A réz kapillárist kétkomponensű vákuumragasztóval (Araldite, AW 134, HY 994) ragasztottam egy olyan, szintén az Atomki műhelyében készült réztömbbe, amely tökéletesen illeszkedik az általam használt CF perembe. Ez a CF perem pedig Swagelok VCR fitting segítségével csatlakozik a vákuumrendszerhez (Papp et al., 2012), (25. ábra).



**25. ábra:** A standard vízminta-tartó (Papp et al., 2012)

Az ábrán látható módon összeszerelt vízminta-tartót úgy töltöttem meg, hogy fejjel lefelé fordítottam és a fitting felől juttattam bele a standard mintát. Miután legalább  $2 \text{ cm}^3$  mennyiségű levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vizet folyattam át a mintatartón, előbb az alsó, majd a felső szorítópofát zártam össze, és a tömegspektrométer beeresztő rendszeréhez csatlakoztattam a Swagelok VCR fitting segítségével. Ezek után egy éjszakán át vákuumszivattyúztam a rendszert, majd maradékgáz-méréseket végeztem a beeresztő rendszeren és a tömegspektrométeren. A tapasztalat az volt, hogy a maradékgáz-mérések eredménye független attól, hogy van-e réz kapilláris felhelyezve a rendszerre vagy nincs, tehát a réz kapilláris alkalmas levegővel egyensúlyi oldódásban lévő víz tárolására és a vákuumrendszer nincs hatással a standard mintára.

A standard minták méréseinek lépéseit a 10. táblázat mutatja. Ez a mérési protokoll bő harminc perccel hosszabb, mint a kalibrációs mérések, illetve a vákuumrendszer olyan térrészeit is használtam, amelyeket a kalibrációs mérések esetében nem. Ezért a standard minták mérésével azonos protokoll szerinti maradékgáz méréseket végeztem, mielőtt a valódi standard mintákat vizsgáltam volna.

**10. táblázat:** A standard- és karbonát minták méréseinek lépései, céljai és a lépések között eltelt időtartamok (a karbonát mérések estén a 3. lépés a karbonát minta törése)

Lépés száma	Időtartam (perc)	Lépés célja	Szelep zár	Szelep nyit
0	0	Megfelelő kezdeti állapotba hozni a vákuumrendszert és a krio-rendszer csapdáit (üres csapda: 150 K, szenes csapda: 90 K).	21, 23, 26, 29, K2, 13, 12	9, 25, D, 6, 5, 7, 20, 22
1	0	A vákuumrendszer azon térrészeit, amelyeket ekkor nem használok, elszeparálni a minta-előkészítés során használt térrészekről.	6, 5, (A, B, C, E, F, G, H közül, amit nem mérek)	-
2	2	Hidegujjat -78 °C hőmérsékletre hűteni.	-	-
3	0	ASW mintát kinyitni.	9	-
4	20	Az üres csapda hőmérsékletét 25 K-re állítani, hogy megkösse a He és a Ne gázokon kívül az egyéb gázokat. Az ASW minta 150 °C hőmérsékletre fűtve, ezzel segítve a vízminta átfagyasztását a hidegujjba.	-	-
5	20	A szenes csapda hőmérsékletét 10 K-re állítani, hogy egy későbbi lépésben képes legyen megkötni a He és Ne gázokat. A vákuumszivattyúk szeparálása a vákuumrendszertől. Szabaddá tenni a mintában oldott gázok számára az üres csapda felé vezető utat.	22, 7, 20	9, 19
6	20	A vízmintában oldott gázok közül a He és a Ne megkötése a szenes csapdában.	-	22
7	5	A szenes csapdát 38 K hőmérsékletre emelve vákuumszivattyúzni a mérni nem kívánt He-t és a maradékgázokat. A D szelep mögött található vízmennyiség meghatározó berendezést 27 °C hőmérsékletre emelni és meghatározni a vízminta mennyiségét.	19, D	20, 7, 21
8	5	A szenes csapdát 90 K hőmérsékletre emelve deszorbeálni a korábban megkötött Ne-t	22	-
9	1	A tömegspektrométeren beállítani a Ne mérést. A szenes csapdából deszorbeált Ne-t a tömegspektrométerbe juttatni és elindítani a mérést.	1, 2, TS szívás	24, 27
10	8	A tömegspektrométerbe juttatott Ne mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ne-t és a maradékgázokat	27, 24, 25	2, 1, 22

		vákuumszivattyúzni.		
11	4	Az üres csapdában megkötött egyéb gázokat (többek között: Ar, Kr, Xe) 150 K hőmérsékleten deszorbeálni. A tömegspektrométeres mérés után a tömegspektrométerben maradt Ne-t vákuumszivattyúzni.	22, 20	TS szívás
12	1	Egy pipetta Ne-t vételezni a Ne-gyorskalibrációs tartályból és a tömegspektrométerbe juttatni. A Ne gyorskalibrációs mérést elindítani.	2, P2, TS szívás	P2, P1, 27
13	5	A tömegspektrométerbe juttatott Ne mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ne-t és a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	2, 25
14	1	Az üres csapdában megkötött egyéb gázokat (többek között: Ar, Kr, Xe) 150 K hőmérsékleten deszorbeálni. A tömegspektrométeres mérés után a tömegspektrométerben maradt Ne-t vákuumszivattyúzni.	22, 20	TS szívás
15	1	Egy pipetta Ne-t vételezni a Ne gyorskalibrációs tartályból és a tömegspektrométerbe juttatni. A Ne gyorskalibrációs mérést elindítani.	25, 2, P2, P1, TS szívás	P2, P1, 27
16	1	A tömegspektrométerbe juttatott Ne mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ne-t és a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	2, 25
17	4	A tömegspektrométerben maradt Ne gyorskalibrációs minta vákuumszivattyúzása.	-	TS szívás
18	4	Az üres csapdában deszorbeált gázokat (többek között: Ar, Kr, Xe) kiterjeszteni a getter irányába.	1	26
19	10	Az üres csapdából kiterjesztett gázok getteres tisztítása, aminek az eredménye a tiszta Ar, Kr, Xe frakció. Az üres csapdában maradt gázok vákuumszivattyúzása.	26	20
20	5	A tiszta Ar, Kr, Xe frakció tömegspektrométerbe való juttatása. A mérés elindítása.	2, TS szívás	1, 27
21	10	A tömegspektrométerbe juttatott Ar, Kr, Xe mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t, illetve a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	2, 22
22	10	A tömegspektrométeres mérés után a tömegspektrométerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t vákuumszivattyúzni. Az Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs tartályból a hozzá tartozó pipetta segítségével gázt vételezni és getteres tisztítás alá vetni.	3, F2, F1	TS szívás, F2, F1

23	1	Az egyéb gázoktól megtisztított Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs mintát a tömegspektrométer irányába terjeszteni.	2	3
24	5	Az Ar, Kr, Xe gyorskalibrációs minta egy részét a tömegspektrométerbe juttatni, elindítani a mérést.	TS szívás 1	27
25		A tömegspektrométerbe juttatott Ar, Kr, Xe mennyiségét megmérni, elszeparálni a tömegspektrométert a minta beeresztő-szeparáló rendszertől. A rendszerben maradt Ar-t, Kr-t, Xe-t, illetve a maradékgázokat vákuumszivattyúzni.	27	1, 2

A standard minták mérési eredményeiből is levontam a megfelelő maradékgáz mennyiségeket. Ahhoz, hogy a standard mintákban oldott nemesgázok koncentrációiból, a Henry-féle oldódási törvényt alkalmazva hőmérsékletet tudjak számolni, használnom kellett a Noblebook nevezetű Excel számolótáblát és a hozzá csatolt Excel Solver-bővítményt (Werner-Aeschbach, 1999). A programot úgy állítottam be, hogy az a hőmérsékletet (T), a becsapdázódott levegő mennyiségét (A) és a becsapdázódott levegő frakcionációit (F) úgy változtatja a Solver bővítmény futtatása során, hogy a modellezett és a mért nemesgázok mennyiségei közötti különbség a lehető legkisebb legyen. A kettő különbsége annál kisebb, minél kisebb értékeket vesz fel a  $\chi^2$ .

A standard minták mérési eredményeire támaszkodva (11. táblázat, ASW rézkapilláris 1, ASW rézkapilláris 2) kijelenthető, hogy ígéretes adatokat sikerült produkálni, amelyek további bizakodásra adtak okot.

A karbonátminták előkészítése során több módszert próbáltam ki, már az első mérési kampány során. Első estben egy darabban helyeztem a karbonátmintákat a karbonáttörő berendezésekbe (Meteor 1, Meteor 2, Meteor 3, Meteor 4, Csodabogyós 1, Csodabogyós 2, Csodabogyós 3, Csodabogyós 4, Csodabogyós 5). Mivel minden minta egyedi, ezért nehézségeket okoz általános megállapításokat levonni, de a mérési eredményeiből az látszik, hogy jelentős mértékű volt a többletlevegő mennyisége (11. táblázat harmadik oszlopa, A-val jelölt oszlop) ebben az esetben. A Meteor-barlangból származó minták, egy kivételével (Meteor 1) nagyon magas többletlevegő értékeket mutattak, amelyeken az előtörést (Meteor 4 törve), és az 560  $\mu\text{m}$  lyukátmérőjű szitán történő átszitálást alkalmazva sikerült csökkenteni (Meteor 5 törve, szitálva és a Meteor 6 törve, szitálva nevű minták). Az eredményekből továbbá látszik, hogy a Meteor-barlangból származó minták jelentős mennyiségű többletlevegőt tartalmaztak, míg a Csodabogyós barlangból származók sokkal kevesebbet (Palcsu et al., 2010).

Összefoglalva nehéz általános minta-előkészítési receptúrát összeállítani, mert nagymértékű szórások tapasztalhatóak jelen mérési kampány eredményeiben. Az mindenesetre járható útnak tűnt, hogy a többletlevégő részaránya az előtöréssel, illetve az 560 µm lyukátmérőjű szitán történő átszitálással csökkenthető.

**11. táblázat:** A karbonát- és a standard minták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2010 március, április)

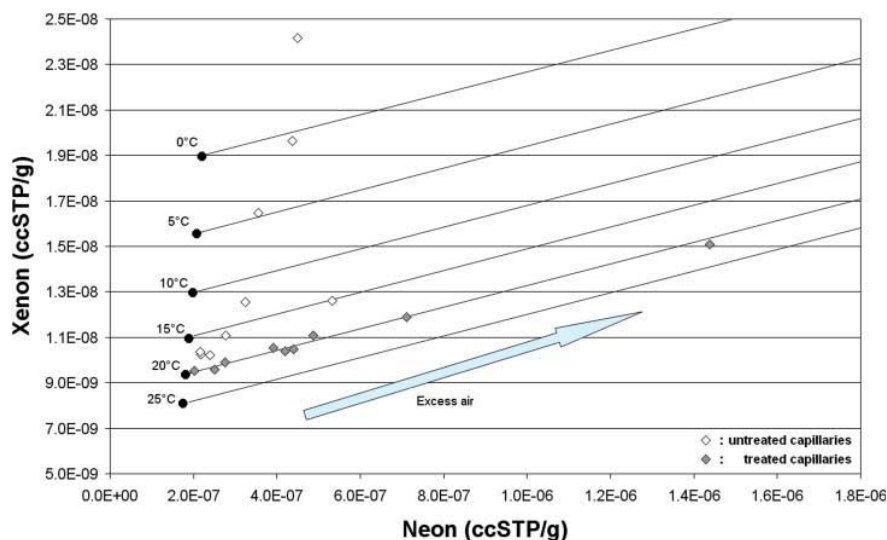
Minta neve	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
Meteor 1	6,1	5,79	0,57	0,967	2,40	-0,08	0,79	-2,56	1,39
Meteor 2	20,9	>1000	0,14	0,967	1366,17	28,05	-19,86	-1,14	63,05
Meteor 3	0	>1000	0,17	0,967	598,70	66,92	1,84	-22,67	43,30
Meteor 4	0	>1000	0,00	0,967	2044,66	-14,79	28,46	39,82	70,24
Meteor 4 törve	10,2	138,90	0,44	0,967	733,43	-11,59	37,70	-25,51	2,76
Meteor 5 törve, szitálva	0	145,87	0,29	0,967	674,43	7,60	-8,37	-7,53	49,59
Meteor 6 törve, szitálva	0	61,36	0,22	0,967	494,17	3,58	-9,10	3,55	42,47
Csodabogyós 1	0,9	27,71	0,13	0,959	6,03	-0,15	1,25	-4,12	2,09
Csodabogyós 2	0	163,61	0,00	0,959	106,61	13,43	-8,04	-4,88	10,36
Csodabogyós 4	7,43	809,42	0,07	0,959	1241,07	16,41	-14,08	-2,43	65,85
Csodabogyós 5	0	127,01	0,03	0,959	490,47	3,09	-9,03	1,08	42,51
ASW rézkapilláris 1	17,7	0,91	0,00	0,985	2,30	0,50	-0,68	-1,80	2,21
ASW rézkapilláris 2	19,0	0,00	0,00	0,985	3,72	-0,80	-1,31	-1,43	3,03

Az első, csakis standard minták mérési kampányának eredményeiből egyértelműen az látszódott, hogy a xenon többletben van az előzetesen számított értékekhez képest (26. ábra). Ez a többlet azonban nem magyarázható a többletlevégő modellekkel, mivel nem a levegőnek megfelelő arányban tartalmazta a nemesgázokat, tehát a problémát nem tömítetlenség vagy levegőbuborék okozta, hanem a kapilláris levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízzel való megtöltése során fellépő abszorpciós folyamat (26. ábra). Ekkor úgy döntöttem, hogy a standard minták készítési eljárását tovább kell fejleszteni.

A feltételezésem az volt, hogy a réz kapilláris felületén megkötődhetnek nehezebb nemesgázok, ezért a kapillárisokra előkezelési módszert találtam ki.

A kapillárist legalább fél órán keresztül 200 °C hőmérsékleten hőlégfúvóval melegítettem és közben neon és xenon mentes, 99,996% tisztaságú hélium gázt áramoltattam át rajta. Miután eltelt a fél óra kikapcsoltam a hőlégfúvót és hagytam kihűlni a kapillárist, viszont a lehűlés alatt is folyamatosan áramlott a gáz. A gáz áramoltatását közvetlenül a minta betöltése előtt fejeztem be. A minta betöltése során igyekeztem elkerülni a kapilláris belsejének levegővel történő érintkezését, olyan módon, hogy a réz kapilláris alsó végét befogtam, majd a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vizet felülről töltöttem bele. Amikor

megett a kapillárisokhoz épített csatlakozó, szabaddá tettem az utat a víz számára és miután legalább 2 cm<sup>3</sup> mennyiségű levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vizet folyattam át a kapillárison, előbb az alsó, majd a felső szorítópofát zártam össze, és a tömegspektrométer beeresztő rendszeréhez csatlakoztattam a Swagelok VCR fitting segítségével.



**26. ábra:** Az előkezelt és a nem előkezelt standard mintákban oldott xenon és neon koncentrációja (2010 március, április)

A 26. ábrán jól látható, hogy az előkezelt kapillárisokban lévő standard vízmintákban oldott xenon és neon koncentrációja a várt értékhez sokkal közelebb esnek, mint az előkezelés nélküli kapillárisokba zárt minták. Az eredményeken felbuzdulva tovább folytattam az előkezelt, illetve a nem előkezelt standard minták összehasonlítását 2010 júniusában (12. táblázat).

**12. táblázat:** A standard minták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2010 június)

Minta neve	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
ASW 1 (normál)	17,7	8,55	0,00	0,981	35,43	10,72	2,18	0,22	4,27
ASW 2 (normál)	19,5	2,3	0,00	0,984	7,02	0,19	-2,89	-1,26	3,41
ASW 3 (normál)	21,9	1,3	0,00	0,984	3,79	1,07	-1,52	-1,67	2,66
ASW 4 (átfűvós)	24,6	0	0,00	0,983	7,56	-4,25	1,31	2,19	2,06
ASW 5 (átfűvós)	25,5	10,58	0,00	0,984	0,52	-0,44	-0,02	1,31	0,40
ASW 6 (átfűvós)	24,5	11,56	0,00	0,981	119,89	-10,41	7,77	8,97	13,55
ASW 7 (átfűvós)	24,3	3,49	0,00	0,985	135,33	10,64	-4,96	-11,62	-15,79
ASW 8 (normál)	18,6	0	0,00	0,986	1,02	0,60	-0,65	-1,67	0,46

Bár kimondottan bizakodásra adott okot az előkezelés során, 2010 márciusában és áprilisában elért siker, mégis hosszadalmas, drága és körülményes volt a minták készítése, ráadásul a 2010 júniusában folytatott mérések nem hozták a várt eredményeket (12. táblázat). Továbbá még a 2010 márciusában és áprilisában mért standard minták mérési eredményeiből számított nemesgázhőmérséklet sem érte el a kívánt pontosságot (Papp et al. 2012).

A fenti okok miatt olyan megoldásokat és egyszerűsítéseket kerestem, amivel a mintákban oldott nemesgázok koncentrációi reprodukálhatóan közelebb esnek a modell értékekhez, valamint olcsóbb és egyszerűbb lehet a minták készítése.

Így egy másik előkezelési módszert választottam. Ekkor a kapilláris és a hozzáépített csatlakozás teljes egészében elmerült a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízben, miközben egy szivattyú legalább harminc percen keresztül áramoltatta át rajta a standard vízmintát. A harminc perc elteltével, a kapilláris bezárása szintén a rozsdamentes acél szorítópozákkal történt, alámerült állapotban, előbb a kifolyó, majd a szivattyú felőli végén. Ezt a minta-előkészítési módszert alkalmazva nem volt szükség a rendkívül drága neon és xenon mentes, 99,996% tisztaságú hélium gáz áramoltatására, ami nagyban csökkentette a standard minták előállítási költségét.

Mivel tíz hónap telt el a legutóbbi standard vízminta mérések és 2011 áprilisa között, a korábbi (gázáramoltatásos) módszerrel is készítettem mintákat, mert az volt a célom, hogy egy mérési kampányban is összehasonlítsam a minta-előkészítési módszerek sikerességét. A 13. táblázat mutatja a 2011 áprilisi mérési kampány eredményeit, ahol a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő standard vízminta hőmérséklete 20 °C volt. Itt a „normál” jelző a minta-előkészítés nélküli, azaz az eredeti mintabetöltést jelöli, az „átfúvós” a gázáramoltatásos módszert, míg a jelző nélküli mintanevek (pl.: ASW 15, ASW 16, ASW 17, stb.) az újfajta vízáramoltatásos módszert jelentik. A 13. táblázat adataiból látszik, hogy a három darab „normál”, azaz előkészítés nélküli minták esetében a  $\chi^2$  tekintetében két alkalommal volt az érték tíz alatt, ami a számomra elfogadható legnagyobb érték, viszont ebben a két esetben a hőmérséklet számítás pusztán egy alkalommal esett a valós hőmérséklet közelébe (ASW 1 normál). Az „átfúvós” mintákból összesen hét darab mérés történt ebben a mérési időszakban, amiből négy volt megfelelő a  $\chi^2$  tekintetében, viszont egyetlen eset volt, amikor a  $\chi^2$  értéke tíz alá esett és a hőmérséklet is a valósághoz közelített (ASW 9 átfúvós). A fentiekkel szemben az újfajta, vízáramoltatásos módszerrel előkészített mintákból összesen huszonhét mérés történt, amiből  $\chi^2$  tekintetében tizennégy esett a tízes érték alá és ebből hét volt olyan, ami a hőmérsékletet is a valós hőfok környékén adta (ASW 15, ASW 17, ASW 18, ASW 21, ASW 28, ASW 31, ASW 34).

**13. táblázat:** A standard minták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2011 április)

Minta neve	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
ASW 1 (normál)	17,7	1,94	0,00	0,964	2,64	0,93	-1,84	0,01	1,92
ASW 2 (normál)	23,8	12,11	0,00	0,964	121,83	10,71	-11,76	1,39	11,17
ASW 3 (átfúvós)	0,0	93,07	0,03	1,004	0,30	0,11	-0,45	0,36	0,84
ASW 4 (átfúvós)	0,0	112,4	0,12	1,004	105,95	3,40	-8,35	7,76	15,10
ASW 5 (normál)	2,4	112,8	0,04	0,985	0,06	-0,03	0,16	-0,42	0,16
ASW 6 (átfúvós)	22,6	3,550	0,00	0,985	23,07	3,19	-5,20	-0,27	5,83
ASW 7 (átfúvós)	0,0	>1000	0,38	0,985	430,04	-27,77	21,53	10,52	-3,82
ASW 8 (átfúvós)	1,8	33,09	0,31	0,985	0,04	-0,02	0,10	-0,33	0,15
ASW 9 (átfúvós)	18,4	1,580	0,00	0,985	7,25	1,50	-2,89	-0,39	3,44
ASW 10 (átfúvós)	0,0	131,4	0,44	0,985	0,05	0,11	-0,14	-0,11	0,35
ASW 15	20,5	28,98	0,00	0,985	0,51	0,76	-0,77	-0,11	0,61
ASW 16	23,3	10,05	0,00	0,985	85,84	8,19	-9,62	-0,52	10,56
ASW 17	21,9	66,87	0,00	0,985	7,72	3,44	-2,44	-1,73	2,35
ASW 18	21,3	12,82	0,00	0,985	3,72	1,67	-2,06	-0,42	2,08
ASW 19	4,9	33,70	0,09	0,985	0,02	0,01	-0,07	0,23	-0,11
ASW 21	17,6	45,69	0,00	0,985	0,76	No Ne	0,42	-1,48	0,72
ASW 22	2,8	116,3	0,02	0,985	0,07	-0,03	0,17	-0,45	0,17
ASW 23	0,0	236,5	0,01	0,985	9,78	0,86	-2,48	0,45	5,22
ASW 26	16,2	4,911	0,00	0,985	0,20	0,17	-0,18	-0,57	0,63
ASW 27	5,9	27,38	0,41	0,985	0,00	0,00	-0,01	0,04	-0,02
ASW 28	20,1	16,53	0,00	0,985	2,92	1,37	-1,36	-1,37	2,16
ASW 29	14,2	6,87	0,00	0,985	14,97	2,46	-3,55	-1,96	5,25
ASW 30	15,9	18,68	0,00	0,985	3,10	1,19	-0,99	-1,98	2,30
ASW 31	19,5	2,97	0,00	0,985	7,74	1,44	-2,20	-2,05	4,01
ASW 32	14,8	18,77	0,00	0,985	11,20	No Ne	1,45	-5,56	3,19
ASW 33	33,6	35,72	0,00	0,985	676,19	40,94	-19,02	-2,20	19,52
ASW 34	20,9	1,01	0,00	0,985	5,89	1,35	-2,70	-0,06	2,96
ASW 35	21,4	4,91	0,00	0,985	15,25	2,73	-4,36	0,08	4,44
ASW 36	20,4	2,68	0,00	0,985	19,97	2,78	-4,91	-0,04	5,41
ASW 37	19,7	3,05	0,00	0,985	58,35	4,65	-7,36	-2,09	10,54
ASW 38	19,7	11,80	0,00	0,985	78,39	7,86	-9,18	-0,70	10,08
ASW 39	21,9	7,29	0,00	0,985	32,00	4,36	-6,00	-0,62	6,68
ASW 40	20,1	10,72	0,00	0,985	86,74	8,10	-9,64	-0,62	10,76
ASW 41	34,0	56,26	0,00	0,985	206,09	19,09	-9,46	-9,73	14,37
ASW 42	12,1	0,00	0,00	0,985	113,15	-8,43	13,24	-3,09	-7,78
ASW 43	20,9	37,35	0,00	0,985	43,69	7,72	-6,06	-2,74	6,50
ASW 44	5,3	95,77	0,00	0,985	0,04	No Ne	0,10	-0,34	0,15

A kapillárisok két fajta előkészítése közül egyértelműen a második, azaz a vízáramoltatásos módszer bizonyult sikeresnek (13. táblázat). Bár sikerült csökkentenem a minták előállításának költségeit és egyre kecsegtetőbb eredményeket kaptam, mégis úgy gondoltam, hogy még mindig hosszadalmas és bonyolult a minta-előkészítés és ráadásul a rozsdamentes szorítópozákkal történő bezárást követően a mintabeeresztő-szeperáló rendszerre csatlakoztatás után a vízminta kinyitása nehézségeket okozott, mert több alkalommal is megrepedt a réz kapilláris, ami teljes mértékben megsemmisítette a mintát. Ezen túlmenően a Goodfellow által gyártott, vákuumban szilárdult réz kapilláris is igen borsos áron volt beszerezhető, illetve azok a réztömbök, amibe a két komponensű ragasztóval ezeket beragasztottam, egyszer használatosak voltak, azaz folyamatos műhelymunkára volt szükség. Ezért próbáltam még olcsóbb és egyszerűbb megoldást találni a standard minták vákuumba való helyezésére.

A megoldást a szikraforgácsoló elektróda jelentette (Sander et al., 2014). Sokkal olcsóbb volt maga a termék, könnyebben kezelhetőbb, mint a réz kapilláris és egyszerűbb volt a standard mintával való megtöltés is. A legnagyobb előnye mégis az volt, hogy hidegforgácsolással lehetett összezárni, azaz nem volt szükség szorítópozákra. A szikraforgácsoló elektróda levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízzel való megtöltése nagyon egyszerűen történt. A korábban használt szivattyú kimeneti oldalához csatlakoztattam az elektródát, és miután legalább harminc percen keresztül áramlott át rajta a standard vízminta, kombinált fogóval többször elcsíptem az elektródát a szabad végétől kezdve a szivattyú irányába, hozzávetőlegesen egy centiméteres távolságokra, alámerült állapotban. Az áramoltatások időtartamban és térfogatáramban is különböztek, de a 30 percet minden esetben elérték. Ezzel a módszerrel gyakorlatilag nagyon sok „párhuzamos” standard mintát lehetett előállítani, illetve nem volt szükség a drága műhelyórákra, hanem az elcsíptet elektródákat, amelyek tartalmazták a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő standard vízmintát, egyszerűen be lehetett helyezni a karbonát törő berendezésekbe. A karbonát törő berendezés tetejét, azaz a CF peremet sem kellett leszerelni, elég volt a Swagelok VCR fittingen keresztül bejuttatni a mintát a törőbe, ami így a fellevegőzött állapot időtartamát töredékére redukálta le. A törő berendezésekből összesen hat darab állt rendelkezésre, és mint azt korábban említettem a mintabeeresztő-szeperáló rendszer is úgy lett átépítve, hogy az összes törő berendezést, egyidejűleg fel lehetett rá helyezni. Ez azt eredményezte, hogy nem volt szükséges fellevegőzni a mintabeeresztő-szeperáló rendszer elejét, a minta csere elvégzése végett, hanem folyamatos nagyvákuumot lehetett tartani a rendszerben addig, amíg mind a hat standard minta mérése meg nem történt.

**14. táblázat:** A standard minták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2013 március)

Minta neve	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
ASW elcsípett 130514 1	15,4	1,29	0,00	0,984	9,93	0,97	-1,24	-3,81	4,64
ASW elcsípett 130514 2	0,0	161,0	1,52	0,984	681,59	19,67	-10,70	-13,62	44,16
ASW elcsípett 130514 3	18,9	0,62	0,00	0,984	4,67	0,90	-1,54	-1,84	3,20
ASW elcsípett 130515 1	16,9	0,63	0,00	0,984	5,02	0,20	0,33	-3,56	2,67
ASW elcsípett 130515 2	18,8	99,55	0,91	0,984	26,61	-3,45	5,76	-5,95	-0,19
ASW elcsípett 130515 3	16,4	122,8	0,86	0,984	285,44	-11,60	21,68	-12,10	-5,03
Szorítópfás ASW	0,0	60,29	0,36	0,984	1,32	0,35	-1,05	1,69	0,58
ASW elcsípett olcsó 1	7,4	32,02	0,57	0,984	42,93	-0,92	4,24	-10,55	5,26
ASW elcsípett 2 napos	20,6	1,34	0,00	0,984	4,55	1,11	-1,99	-1,03	2,97
ASW elcsípett olcsó 2	19,3	0,71	0,00	0,984	2,99	0,26	47,45	-2,65	2,21
ASW elcsípett olcsó He 1	19,5	0,71	0,00	0,984	8,48	1,22	-2,03	-2,48	4,35
ASW elcsípett olcsó He 2	21,3	0,72	0,00	0,984	13,50	1,25	-1,68	-4,16	5,49
ASW elcsípett olcsó napokig vízben 1	18,3	0,34	0,22	0,984	0,91	0,39	-0,81	-0,67	1,38
ASW elcsípett olcsó napokig vízben 2	19,1	2,58	0,00	0,984	4,99	0,58	-0,44	-3,14	3,07
ASW elcsípett olcsó napokig vízben 3	18,5	0,69	0,00	0,984	0,59	No Ne	0,27	-1,29	0,77
ASW hétvégén áramoltatva 1	21,3	0,74	0,00	0,984	4,53	0,96	-1,64	-1,63	3,12
ASW hétvégén áramoltatva 2	20,9	6,10	0,00	0,984	0,90	0,55	-0,71	-0,82	1,32
ASW hétvégén áramoltatva 3	19,3	0,56	0,19	0,984	1,80	0,00	0,50	-2,23	1,34
ASW 1 napig zúgatva 1	21,3	0,08	0,41	0,984	0,55	0,16	-0,13	-1,07	1,01
ASW 1 napig zúgatva 2	22,4	1,24	0,00	0,984	1,31	0,56	-0,95	-0,80	1,64
ASW 1 napig zúgatva 3	21,4	0,00	0,46	0,984	0,36	0,18	-0,23	-0,77	0,86
ASW 1 napig zúgatva 4	19,9	0,07	1,25	0,984	0,74	-0,23	0,80	-1,31	0,23
ASW 1 napig zúgatva 5	19,7	0,97	0,00	0,984	3,20	0,71	-1,09	-1,79	2,64

Az újfajta standard minta-előkészítési módszer sokkal hatékonyabbnak bizonyult, mint a korábbiak, amelyet a 14. táblázatban közölt eredmények támasztanak alá. Az ASW elcsípett 130514 1-3 és az ASW elcsípett 130515 1-3 minták esetében a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő víz hőmérséklete 18 °C volt, és pontosan 30 percig áramlott a szikraforgácsoló elektródákon a mintázandó víz. A hat darab mintából a  $\chi^2$  tekintetében három volt megfelelő, azaz tízes érték alatti, és ezek közül kettő (ASW elcsípett 130514 3 és ASW elcsípett 130515 1) volt a hőmérséklet szempontjából is releváns (14. táblázat).

A Szorítópfás ASW is szikraforgácsoló elektróda volt, de ebben az esetben nem hidegforrasztással lett összezárva, hanem a korábban használt szorítópfákkal. A 14 táblázatban látszik, hogy a hőmérséklet illesztés nagyon távol esett a valóságtól, ami a nem megfelelő összezárásnak volt köszönhető, tehát a szorítópfás összezárást el kellett vetni, mivel sokkal erősebb anyag volt a szikraforgácsoló elektróda, mint korábban használt réz kapillárisok.

A szikraforgácsoló elektródából két fajtát sikerült rendelni, az egyik olcsóbb volt, mint a másik. Az olcsóbbik fajtából két mintát készítettem, amelyekből az egyik (ASW elcsípett olcsó 1) kimondottan rossz eredményt adott, mind hőmérséklet, mind  $\chi^2$  tekintetében, míg a másik (ASW elcsípett olcsó 2) megfelelőnek adódott a fenti két érték alapján. Ebben az esetben 20,5 °C volt a mintázandó víz hőmérséklete és 36 órán át áramlott a mintatartókon keresztül (14. táblázat).

Az ASW elcsípett 2 napos nevezetű minta tartóján két napon keresztül áramlott a 20,5 °C hőmérsékletű, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízminta, az összezárás előtt. Ez a minta mind a  $\chi^2$ , mind a hőmérséklet tekintetében a várt értékek megfelelő értékeket adott (14. táblázat).

Az ASW elcsípett olcsó He 1 és az ASW elcsípett olcsó He 2 mintáknál megpróbáltam még a neon és xenon mentes, 99,996% tisztaságú hélium gáz áramoltatásával előkezelni a szikraforgácsoló elektródákat, olyan módon, mint azt korábban tettem a réz kapillárisoknál. Ekkor 20,5 °C volt a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő víz hőmérséklete. Az ASW elcsípett olcsó He 1 a  $\chi^2$  tekintetében megfelelő volt, de a hőmérséklet 1 °C-al alacsonyabbnak adódott a valóságtól. Az ASW elcsípett olcsó He 2 pedig 0,8 °C magasabb hőmérsékletűnek adódott, mint az valóban volt, de a  $\chi^2$  az általam elfogadható tízes értéket meghaladta. Bár nem számítottam a fentiekől jobb eredményekre, ezt sikerült is bizonyítani, ezért ezt a minta-előkészítési módszert is elvettem (14. táblázat).

Az ASW elcsípett olcsó napokig vízben 1-3 minták tartóján, négy napon keresztül áramlott a 18,7 °C hőmérsékletű, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízminta. E három minta mindegyike kiváló eredményt adott mind a hőmérséklet, mind a  $\chi^2$  tekintetében (14. táblázat), annak ellenére, hogy az olcsóbb szikraforgácsoló elektróda volt a mintatartó.

Az ASW hétvégén áramoltatva 1-3 minták tartói, már a drágább szikraforgácsoló elektródák voltak, illetve péntek estétől vasárnap estig, azaz két napon át áramlott át rajtuk a 20,5 °C hőmérsékletű, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízminta. Ekkor is mind a három minta kiváló eredményt adott a  $\chi^2$ -re és a hőmérsékletre egyaránt (14. táblázat).

Az ASW egy napig zúgatva 1-5 minták esetében egy napon át, de közel kétszeres térfogatárammal haladt át rajtuk a 21 °C hőmérsékletű, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízminta, mint a korábbi esetekben. A mérési eredményekből számolt értékek és a modell értékek közötti különbségek a célkitűzéseimnek megfelelő értékek alatt voltak  $\chi^2$  tekintetében, és a hőmérséklet is a várt értékek közelében volt (14. táblázat).

Ezt a mérési kampányt összefoglalva megállapítható, hogy mind az olcsóbb, mind a drágább szikraforgácsoló elektródák kiválóan megfeleltek az elvárásaimnak, abban az

esetben, ha legalább egy napon át jelentős térfogatárammal, illetve normál térfogatárammal két napon át áramlott át rajtuk a levegővel egyensúlyi oldódásban lévő vízminta és hidegforrasztással voltak összezárva. Ha csak az előző kritériumoknak megfelelő mintákat veszem figyelembe a 14. táblázatból, akkor a tizennégy darab mintából tizenhárom darab volt megfelelő  $\chi^2$  tekintetében és ebből a tizenhárom darabból nyolc darab volt 1 °C, és öt darab 1,3 °C hőmérsékletkülönbségen belül. Ezzel jelentős mértékű javulást sikerült elérni a standard minták mérési eredményeinek tekintetében.

A sikeres minta-előkészítésnek köszönhetően, két hőmérsékleten (21 °C és 3,5 °C), levegővel egyensúlyi oldódásban lévő standard vízmintákat állítottam elő, hogy megvizsgálhassam azt, hogy a hőmérsékletkülönbségek hatására fellépő nemesgáz-koncentrációk változásai a mérések során is kimutathatók-e. A 15. táblázat mutatja az eredményeket.

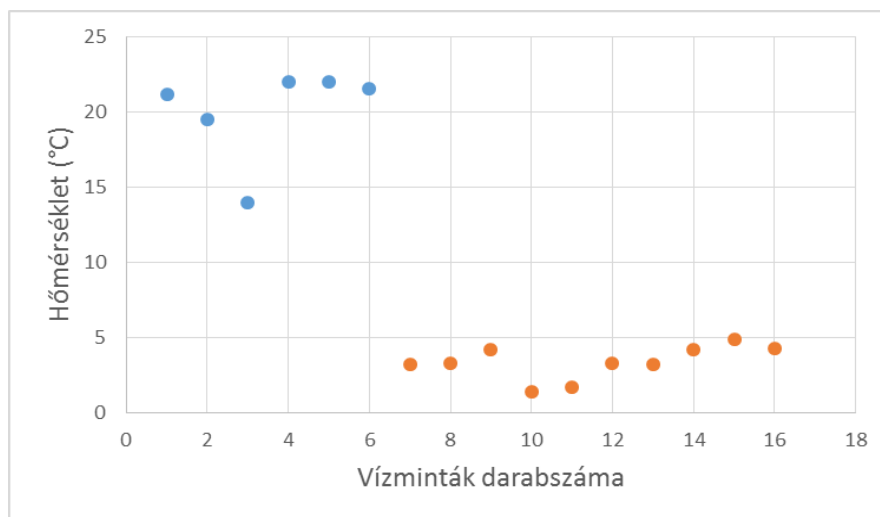
**15. táblázat:** A standard minták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2013 szeptember)

Minta neve	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
ASW meleg 2	21,2	1,13	0,00	0,975	3,71	1,77	-0,81	0,37	3,22
ASW meleg 4	19,5	0,43	0,00	0,975	9,64	2,24	-2,50	4,25	2,08
ASW meleg 7	14,0	6,85	0,00	0,975	8141,22	0,57	-127,62	0,86	60,10
ASW meleg 8	22,0	0,50	0,00	0,973	25,76	1,30	0,36	10,06	22,74
ASW meleg 10	22,0	8,64	0,00	0,973	2,76	No Ne	1,98	-0,19	-2,00
ASW meleg 11	21,6	0,21	0,00	0,973	10,83	2,74	-2,62	3,34	3,54
ASW hideg 1	3,2	0,26	0,00	0,978	8,93	1,90	-2,90	2,02	3,61
ASW hideg 2	3,3	0,00	0,00	0,978	9,66	1,65	-2,99	1,60	4,18
ASW hideg 4	4,2	0,66	0,00	0,978	5,73	1,65	-2,10	1,13	3,32
ASW hideg 6	1,4	11,78	0,00	0,978	1,59	1,10	-0,91	1,01	1,63
ASW hideg 8	1,7	10,06	0,00	0,978	2,29	1,28	-1,14	0,65	2,19
ASW hideg 9	3,3	9,81	0,00	0,978	11,00	2,49	-2,93	-0,18	4,75
ASW hideg 5	3,2	34,71	0,00	0,978	112,20	3,03	-4,74	-1,32	19,95
ASW hideg 10	4,2	0,89	0,00	0,978	23,83	2,64	-3,92	-1,22	7,72
ASW hideg 12	4,9	9,58	0,00	0,978	5,56	No Ne	1,40	-3,26	2,86
ASW hideg 13	4,3	0,31	0,00	0,978	3,28	1,38	-1,39	1,03	2,59

Összesen hat darab meleg, azaz 21 °C hőmérsékletű, levegővel egyensúlyi oldódásban lévő standard vízmintát sikerült előállítottam, amelyek a minta beeresztő-szeparáló rendszerre való felhelyezés után, a vákuumozási időszak alatt nem nyíltak ki. Ebből a hat darab mintából négy darab volt hőmérséklet tekintetében az 1 °C különbségen belül (ASW meleg 2, ASW meleg 8, ASW meleg 10, ASW meleg 11), egy darab 1,5 °C különbségen belül (ASW meleg

4) és szintén egy darab esett bőven a célértéken kívül (ASW meleg 7). A  $\chi^2$  tekintetében a hat darab mintából három volt a tízes érték alatt (ASW meleg 2, ASW meleg 4, ASW meleg 10) és egy darab 10,83 volt (ASW meleg 11). A további két minta közül az egyik esetében ez az érték 25,76-nak adódott (ASW meleg 8), míg a másikonál az érték 8141,22 volt (ASW meleg 7). Összefoglalásként megállapítható, hogy a hat darab 21 °C hőmérsékletű mintából négy darab volt megfelelő, amennyiben a 1,5 °C hőmérsékletkülönbséget, illetve a 10,83  $\chi^2$  értéket megfelelőnek ítélem (ASW meleg 2, ASW meleg 4, ASW meleg 10, ASW meleg 11) (15. táblázat) (27. ábra).

A hideg, azaz 3,5 °C hőmérsékletű mintából összesen tíz darabot sikerült előállítanom, amelyek a minta beeresztő-szeparáló rendszerre való felhelyezés után, a vákuumozási időszak alatt nem nyíltak ki. A hőmérséklet tekintetében a tíz mintából hét darab esett 1 °C hőmérsékletkülönbségen belül (ASW hideg 1, ASW hideg 2, ASW hideg 4, ASW hideg 5, ASW hideg 9, ASW hideg 10, ASW hideg 13). Ebből a hét darab mintából pedig négy esetén volt a  $\chi^2$  érték megfelelő, azaz tíz alatti (ASW hideg 1, ASW hideg 2, ASW hideg 4, ASW hideg 13). Amennyiben a tizenegyes  $\chi^2$  értéket elfogadhatónak ítélem (ASW hideg 9), akkor öt darab minta estében felelnek meg a valóságnak a mért értékek (ASW hideg 1, ASW hideg 2, ASW hideg 4, ASW hideg 9, ASW hideg 13) (27. ábra).



**27. ábra:** A standard minták nemesgáz-koncentrációiból számított nemesgáz-hőmérsékletek ábrázolása

Ebben a mérési kampányban összesen tizenhat darab minta mérését sikerült kiviteleznem, amelyekből, ha nem szigorúan tekintem a  $\chi^2$  értékét, tehát a tizenegyes értéket elfogadom, a hőmérsékletkülönbségnél pedig a 1,5 °C eltérést, akkor tíz minta eredménye fogadható el (ASW meleg 2, ASW meleg 4, ASW meleg 10, ASW meleg 11, ASW hideg 1, ASW hideg 2, ASW hideg 4, ASW hideg 9, ASW hideg 12, ASW hideg 13).

A 4.4. fejezet összegzésként megállapítom, hogy több mintaelőkészítési módszert kipróbálva, ezek tanulságait levonva sikerült egy megfelelő receptúrát létrehozni, a standard vízminták előállítására. Arra törekedtem, hogy a kontinentális éghajlaton előforduló éves átlaghőmérsékleteknek megfelelő hőmérsékleti tartományban állítsam elő a standard vízmintákat. Hideg (3,5 °C), illetve meleg (21 °C) vízmintákat készítettem, amelyek a fent említett hőmérsékleti tartomány alsó, illetve felső szakaszába esnek. A 1,5 °C hőmérsékleti bizonytalanság is megfelel a céljaimnak. A korábban általam használt standard mintaelőkészítési módszerekhez képest ez egy egyszerű és költséghatékony módszer, amely alkalmas a nemesgáz-termométer megbízhatóságának ellenőrzésére.

#### 4.5. A karbonát minták előkészítése és tömegspektrométeres mérése

Mint arra Tobias Kluge a doktori disszertációjában rámutatott, kiemelt jelentőséggel kell kezelni a cseppkövekben jelenlévő gázzárványokat, amelyeket három csoportra lehet osztani (Kluge, 2008).

1. Gázzárványok, vagy levegőzárványok, amelyek átmérője általában 500  $\mu\text{m}$  –nél nagyobbak,
2. Olyan zárványok, amelyek folyadékot és gázhalmazállapotú anyagokat egyaránt tartalmaznak,
3. Csak folyadékot tartalmazó zárványok, amelyek az esetek nagy részében kisebbek, mint 500  $\mu\text{m}$ .

A célom az volt, hogy az első két kategóriába tartozó zárványok mennyiségét a lehető legnagyobb arányban elimináljam a karbonát mintákból. Ennek kivitelezéséhez egy kesztyűdoboz (glovebox) tervezésébe kezdtem (28. ábra).



**28. ábra:** A karbonát minták előkészítésre épített kesztyűdoboz

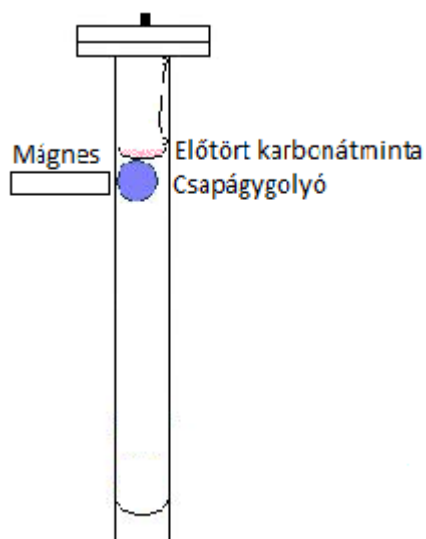
A frissen tört kalcit felületén különböző gázok kötődhetnek meg, amelyek később, a vákuumrendszerben deszorbeálódhatnak, zavaró hatást fejtve ki ezzel a folyadékzárványokban oldott nemesgázok vizsgálatára. A tervem az volt, hogy nemesgázmentes atmoszférában előtörjem a karbonát mintákat, majd megfelelő lyukátmérőjű szitán átszitáljam ( $X=500\ \mu\text{m}$ ) azokat. Így az esetlegesen jelenlévő gázzárványok felszabadulnak, de azok nem tudnak megkötödni a kalcit felületén, mivel a kesztyűdobozban a nemesgázmentes töltőgáz folyamatosan cserélődik. A kesztyűdoboz az Atomki mechanikai műhelyében készült, amelynek kivitelezésénél a méretek minimalizálása volt az egyik cél, a minél kevesebb töltőgáz felhasználás miatt. A berendezés űrtartalma hatvan liter, amelyhez oldalról egy tizenöt liter térfogatú, vákuumozható zsiliprendszer csatlakozik.

Eleinte 5.0 tisztaságú hélium gázt akartam használni, mert a QMS mérések bizonyították, hogy nincs kimutatható mennyiségű más nemesgáz benne. Mivel héliumot nem mértem a mintákból, ezért ha az megkötődik a frissen tört kalcit felületén, nem okoz problémát a mérés során. Azonban igencsak magas áron lehetett beszerezni az ilyen fajta gázt, ami egy minta-előkészítésnél nagyon drágának mondható. Ezért QMS mérésekkel más fajta gázokat is megvizsgáltam, aminek az volt a célja, hogy olcsóbb gáz találjak a minta-előkészítéshez. A választás végül a 99,999%-os tisztaságú  $\text{N}_2$  gázra esett, ami 1600 ppm argont tartalmaz, de a tapasztalatok szerint ez nem kötődik olyan mennyiségben a kalcit

felületére, hogy az problémát okozna. A kripton koncentrációja 1 ppb alatti, míg a xenoné nincs 0,5 ppb.

A minta-előkészítés a következő lépésekben történt:

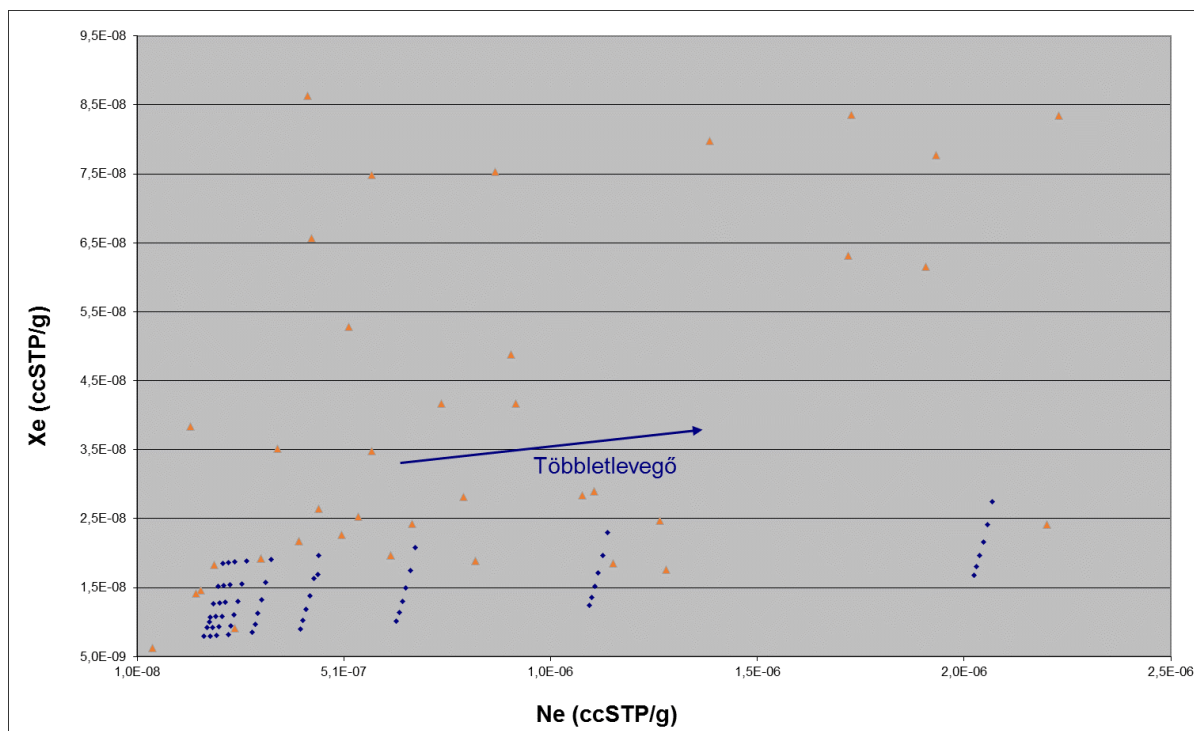
1. A kesztyűdoboz háromszoros térfogatának megfelelő mennyiségű 99,999%-os tisztaságú  $N_2$  gázzal öblítettem át a kesztyűdobozt.
2. A minta-előkészítéshez szükséges eszközöket behelyeztem a zsilipbe.
3. A zsilipet vákuumoztam, majd  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar értéknél kikapcsoltam a vákuumszivattyút és a belső zsilip ajtón lévő fellevegőző szelepet megnyitottam, aminek köszönhetően közel 1 bar lett a zsilipben a nyomás. Ezek után visszazártam a belső zsilip ajtón lévő fellevegőző szelepet és újra bekapcsoltam a vákuumszivattyút. A műveletet összesen három alkalommal végeztem el, így a zsilipben is olyan atmoszféra alakult ki, mint a kesztyűdoboz belsejében.
4. A zsilip belső ajtaját levettem és a kesztyűdobozba tettem az eszközöket, miközben a 99,999%-os tisztaságú  $N_2$  gáz folyamatosan áramlott a kesztyűdobozban, addig, amíg a 7. lépésig el nem jutottam.
5. Dörzsmozsárban előtörtem a karbonát mintákat, majd az 500  $\mu m$  lyukátmérőjű szitán átszitáltam azokat.
6. A mintatartó félgömbökbe helyeztem az előtört mintákat és a csapágygolyó, illetve a mágnes segítségével rögzítettem azokat a törő belsejében (29. ábra). Az egyszer használatos réztömítéseket a törőkön lévő CF perem vágóéleire tettem, majd felszereltem a törők tetejét.
7. A törők tetejét rögzítettem a hat darab csavarral és vaktömítéssel zártam le azokat, majd leállítottam a 99,999%-os tisztaságú  $N_2$  gáz áramlását.
8. Levettem a külső zsilip ajtaját és kivettem az előtört mintákat tartalmazó törőket.



**29. ábra:** A karbonát-törő berendezés sematikus rajza az előtört karbonátmintával

A fent leírt minta-előkészítés alkalmazása után felhelyeztem az előtört karbonátmintákat tartalmazó törőket a mintabeeresztő-szeperáló rendszerre és elkezdtem a rendszer vákuumozását. A karbonátminták további kezelése és mérése teljes egészében megegyezett a standard minták kezelésével és mérésével, amelyek leírását a 10. táblázat tartalmazza.

A karbonátminták mérési eredményei táblázatos formában, a mellékletekben található. A 30. ábrán a karbonátminták neon és xenon koncentrációi láthatóak, amelyekből néhányat kénytelen voltam nem ábrázolni, mert nagyon magas volt az adott minták xenon többlete. A mellékletekben viszont minden egyes karbonátminta eredményét feltüntettem. A 29. ábrát vizsgálva szembetűnő, hogy általánosságban jelentős xenon többletet adtak a minták.



**30. ábra:** A karbonátminták neon és xenon koncentrációi

A karbonátminták esetében a Noblebook Excel fájl Solver bővítményét speciális módon használtam. A hőmérsékletet 10°C-ra állítottam, a légnyomásokat az adott helyszíneknek megfelelő értékre, a frakcionációt pedig zérusra. Ezek után a  $\chi^2$  minimalizálása volt a cél, de olyan módon, hogy a mért és a modellezett neon különbséget zérusra állítottam, így az argon, a kripton és a xenon mért koncentrációi a modellezetthez képest százalékosan jelentek meg. Ezzel az volt a célom, hogy megvizsgáljam milyen mértékű többletek, esetleg hiányok alakultak ki az argon, a kripton és a xenon esetében, 10°C hőmérsékleten, amikor a neon koncentrációja optimális. Átlagokat számoltam a többletekből, így az argon többlet: 27,4%, a kripton többlet: 18,5%, a xenon pedig 45,3% lett.

Összesen harminchét darab karbonát mérés történt, ahol az argon esetében öt, a kriptonnál nyolc, a xenonnál pedig csak három alkalommal tapasztaltam hiányt a modellhez képest. Ha a hiányokat kiveszem az átlagszámításból, azaz csak a többleteket vizsgálom, akkor az argonnál 39,5%, a kriptonnál 33,4%, a xenonnál pedig 53,6% a többlet. Megjegyzem, hogy a xenon esetében a három darab negatív értékből kettő alkalommal a többi nemesgáz esetén is negatív értékek, azaz hiányok adódtak, egy alkalommal pedig a xenon mellett a kripton adott negatív értéket, az argonból pedig többlet volt tapasztalható (16. táblázat). A nemesgáztöbbletek mindegyik gáz esetén jelentős mértékűek voltak, de ezek közül is kiemelkedik a xenon, a maga 53,6%-ával. Ha azt feltételezem, hogy a többletek a

többletlevegő miatt ilyen magasak, ez akkor sem magyarázza a xenontöbbség mértékét. Feltételezésem szerint nem lehet kizárni, hogy az argonhoz és a kriptonhoz képest magasabb xenon többség legalább egy része a karbonát kristályrácsából származik, nem pedig a folyadékzárványokban van oldva (Fanale and Cannon 1971).

Összefoglalva a karbonátmérések tapasztalatait, valószínűleg a cseppkövekből készített vékonycsiszoltak vizsgálata segíthet a nemesgáz-hőmérsékletek számítására szánt, megfelelő karbonátminták kiválasztásában, illetve a karbonátok előtörése után alkalmazni kívánt szita lyukátmérőjének meghatározásában. Az előzetes mikroszkópos vizsgálatok fényt deríthetnek a levegő- és vízzárványok arányára, továbbá érdemes lehet a kesztyűdobozt kitöltő különböző gázok alkalmazása is (Kluge, 2008; Kluge et al., 2008; Scheidegger et al., 2010, Scheidegger et al., 2011; Vogel et al., 2013)

**16. táblázat:** A karbonátminták folyadékzárványaiban oldott nemesgázok többletei, a neonhoz képest

Minta neve	Megjegyzés	T (C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
Béke-barlang 28-as mp 1/1	100 ütés	10	19,23	0	0,964	599	0,00	17,3	0,82	43,2
Béke-barlang 28-as mp 1/2	újabb 100 ütés	10	39,59	0	0,964	1281	0,00	19,0	-2,02	66,9
Baradla-barlang 1/1	20 ütés	10	453,17	0	1,004	99	0,00	-1,93	3,77	19,4
Baradla-barlang 1/2	újabb 40 ütés	10	222,29	0	1,004	165	0,00	6,00	11,7	21,5
Baradla-barlang 1/3	újabb 60 ütés	10	182,16	0	0,985	198	0,00	3,83	13,4	24,3
Béke-barlang 1	100 ütés	10	112,24	0	0,985	5713	0,00	97,7	24,1	72,8
Alba Regia-barlang szalma csk.	100 ütés	10	26,15	0	0,985	549	0,00	18,0	15,2	37,3
Éticsigahéj	-	10	68,83	0	0,985	4677	0,00	58,2	69,6	88,6
Béke-barlang 28-as mp 2	100 ütés	10	560,03	0	0,985	8967	0,00	97,7	92,4	98,2
Nagyharsányi-barlang	100 ütés	10	52,94	0	0,985	2720	0,00	78,1	3,35	4,89
Baradla-barlang 2/1	60 ütés	10	48,84	0	0,985	1562	0,00	42,1	39,3	39,4
Baradla-barlang 2/2	újabb 60 ütés	10	32,99	0	0,985	1749	0,00	43,2	42,2	43,7
Baradla-barlang 3	100 ütés	10	40,00	0	0,985	2796	0,00	51,5	53,1	60,5
Béke-barlang 28-as mp/2	100 ütés	10	-1,98	0	0,985	7458	0,00	-109	-91,6	12,6
Csodabogyós-barlang szalma csk.	előtörés, szitalás 100 ütés	10	157,99	0	0,985	55,58	0,00	-1,48	-1,69	13,4
Seychelles korall	előtörés, szitalás 100 ütés	10	59,94	0	0,985	94,92	0,00	10,1	-13,7	-3,43
Meteor-barlang szalma csk. 1	előtörés, szitalás 100 ütés	10	-2,59	0	0,985	2308,5	0,00	71,4	8,59	9,86
Baradla-barlang 4	előtörés, szitalás 100 ütés	10	2,60	0	0,985	1506	0,00	-18,9	-58,3	-44,6
Meteor-barlang szalma csk. 2	100 ütés	10	59,14	0	0,985	392	0,00	22,0	-1,16	26,7
Béke barlang 28-as mp 3	100 ütés	10	17,81	0	0,985	5327	0,00	85,6	54,9	72,5
Meteor-barlang szalma csk. 3	100 ütés	10	-3,32	0	0,985	1192	0,00	11,1	8,13	67,0
Éti csiga héj	100 ütés elszívva, újabb 100 ütés mérve	10	37,21	0	0,985	2231	0,00	29,7	34,6	87,5
Éti csiga héj	100 ütés elszívva, újabb 100 ütés mérve	10	20,82	0	0,985	2022	0,00	18,8	32,0	80,2

Vizi csiga-1 m:3,81g	50 ütés	10	95,87	0	0,985	2564	0,00	40,2	46,0	72,6
Vizi csiga-1 m:3,81g	újabb 100 ütés	10	94,48	0	0,985	2134	0,00	37,9	41,1	65,5
Vizi csiga-2 m:3,92g	50 ütés	10	84,64	0	0,985	2160	0,00	21,9	45,5	75,7
Vizi csiga-2 m:3,92g	újabb 100 ütés	10	65,83	0	0,985	2251	0,00	31,7	36,9	76,6
Baradla-barlang 4	előtörés, szitálás 100 ütés	10	16,77	0	0,984	1200	0,00	37,2	32,1	36,3
Baradla-barlang 5	előtörés, szitálás 100 ütés	10	20,84	0	0,984	1851	0,00	39,9	35,6	57,5
Meteor-barlang 1	előtörés, szitálás 100 ütés	10	-8,35	0	0,984	1433	0,00	-119	-150	-97,1
Meteor-barlang 2	előtörés, szitálás 100 ütés	10	-0,17	0	0,984	1475	0,00	53,0	6,52	29,3
Vizi csiga m:3,31g	előtörés, szitálás 100 ütés	10	64,85	0	0,985	4384	0,00	42,9	74,2	93,6
Vizi csiga m:4,68g	előtörés, szitálás 100 ütés	10	84,22	0	0,985	1757	0,00	25,3	35,8	69,9
Éti csiga héj	előtörés, szitálás 100 ütés	10	12,27	0	0,985	2845	0,00	33,3	49,0	83,8
Csodabogyós-barlang (m:0,89g) 1	előtörés, szitálás 100 ütés	10	30,13	0	0,985	1739	0,00	36,1	27,0	62,6
Baradla-barlang 5	előtörés, szitálás 100 ütés	10	13,80	0	0,985	1638	0,00	42,5	34,5	46,4
Csodabogyós-barlang (m:1,28g) 2	előtörés, szitálás 100 ütés	10	8,31	0	0,985	1900	0,00	40,5	31,1	61,00

## 5. A kifejlesztett mérés technika további alkalmazása

Az 1. fejezetben célkitűzésként határoztam meg, hogy megvizsgáljam milyen egyéb alkalmazási lehetőségeket rejt magában a kis mennyiségű nemesgázmérések kellő pontossággal és kimutatási határral való fejlesztése. 2013-ban egy nemzetközi együttműködéshez volt szerencsém csatlakozni, témavezetőm, Palcsu László segítségével. Az együttműködésnek az volt a célja, hogy a Nyugat-ausztráliai Kimberley régióban található, a Speewah területéről származó karbonatit és fluorit ásványtársulásokat komplex izotópgeokémiai vizsgálatoknak vessük alá, amivel pontosítani kívántuk az Alvin és munkatársai, illetve Gwalani és munkatársai által végzett kutatások eredményeit (Alvin et al., 2004; Gwalani et al., 2010). A fő cél az adott ásványok földkéregi-, illetve földköpenyi eredetének tisztázása volt (Czuppon et al., 2014).

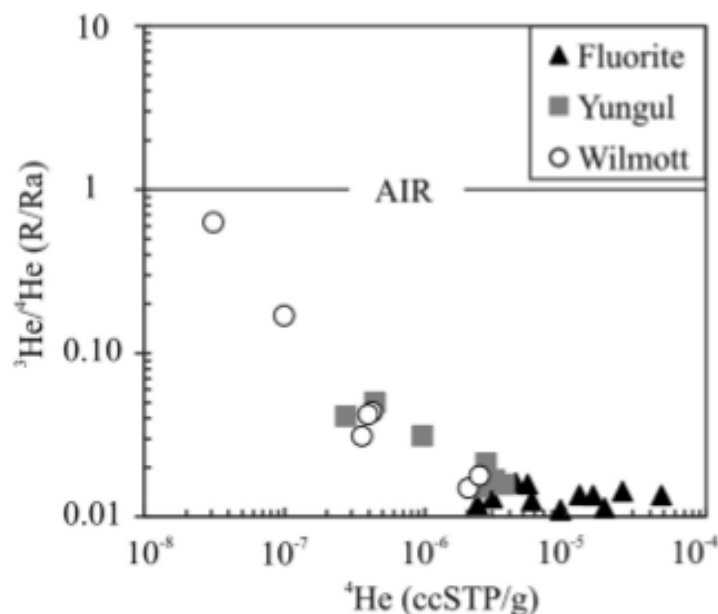
Mivel számos kutató és kutatócsoport vett részt a vizsgálatokban, így nem áll módomban az eredmények mindenre kiterjedő, részletes bemutatása. Az én feladatom az volt ebben a munkában, hogy a doktori dolgozatomban leírt, vízmennyiség-meghatározási módszert, illetve a kifejlesztett kis mennyiségű nemesgázmérések módszerét alkalmazzam a kapott mintákon, illetve a nyers mérési adatokat kiértékeljem.

Habár a cseppkövek folyadékzárvaiban oldott nemesgázok koncentrációi közül a hélium koncentrációját soha nem mértem, viszont jelen vizsgálatoknál ez kiemelt fontossággal bír, így a héliummérések kalibrációjához a 20-40 ml felszín alatti vízben oldott nemesgáz-koncentrációk megállapításakor használt kalibrációs levegőmennyiségeket választottam. Ezek a mennyiségek 0,12 ccSTP, illetve 0,25 ccSTP voltak (Papp et al., 2012). Az argonmérések kalibrációjához, viszont már a jelen dolgozatban is bemutatott levegőmennyiségeket használtam, amelyek  $2,5 \cdot 10^{-5}$  ccSTP, illetve  $1 \cdot 10^{-4}$  ccSTP voltak. A kalcit, illetve fluorit minták 2-3 mm szemcseátmérőjű darabokban érkeztek a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumba, etanolos, illetve acetonos tisztítást követően. A jellemző mintamennyiségek 0,6 gramm és 2,9 gramm közé estek. Miután a karbonáttörő berendezésbe helyeztem a mintákat, 50 °C hőmérsékleten, egy éjszakán át fűtöttem, hogy a minta és a karbonáttörő berendezés felületén esetlegesen megkötődött gázokat, illetve vizet eltávolítsam. A mintákban lévő vízmennyiség-meghatározását a 4.1 fejezetben leírtak szerint végeztem, majd üvegampullába fagyasztottam a felszabadított vizet, további vizsgálatok céljából, amelyeket nem a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumban végeztek. Minden minta mérése előtt maradékgáz-méréseket végeztem, amelyek értéke minden esetben

levonásra került a minta által adott jelekből. A maradékgáz mérések eredményei azt mutatták, hogy a hélium esetében  $1 \cdot 10^{-9}$  ccSTP, míg az argonnál ez az érték  $5 \cdot 10^{-8}$  ccSTP volt. A maradékgázok mennyisége a mintákból felszabadított gázok mennyiségéhez képest 1% alatti volt, mind a hélium-, mind az argon mérések esetében (Czuppon et al., 2014).

Miután a mérési eredményeket kiértékeltem, az én feladatom véget ért, azaz a kiértékelt adatok értelmezését már más kutatók végezték. Itt emelem ki, hogy a következőkben bemutatásra kerülő értelmezések, amelyek az általam fejlesztett mérés technika sikeres alkalmazását támasztják alá, nem az én munkám eredménye. Csupán azért mutatom be, mert nem találtam más lehetőséget a mérés technika eredményes alkalmazásának bizonyítására.

A kalcit és fluorit minták héliumméréseinek kiértékelt eredményeit vizsgálva megállapították, hogy egyik minta esetében sem bizonyított a földköpenyi eredet, mivel a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  arány minden esetben 0,01-0,6 Ra közötti értéket adott (Ra: a levegőbeli  $^3\text{He}/^4\text{He}$  arány), ami valószínűleg a földkéregben történő alfa bomlások következtében megnövekedett radiogén  $^4\text{He}$  eredménye (31. ábra). További észrevétel volt, hogy minél nagyobb a  $^4\text{He}$  mennyisége a mintában, annál inkább közelebb esik az  $^3\text{He}/^4\text{He}$  izotóparány a földkéregre jellemzőhöz (31. ábra) (Czuppon et al., 2014).



**31. ábra:** A  $^4\text{He}$  mennyisége, a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  arányhoz viszonyítva az ausztráliai kalcit és fluorit mintákban (Czuppon et al., 2014)

Az  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  izotóparányokat vizsgálván, pedig megállapították, hogy a minták által adott izotóparányok (309-427) meghaladják a levegőbeli izotóparányt (295,5). Eredetileg nagyobb értékeket vártak, mivel  $^{40}\text{K}$  bomlása  $^{40}\text{Ar}$ -t termel, de azt sem zárták ki, hogy mindez megtörtént, de valamilyen levegő összetételű „szennyezés” kerülhetett mintákba, amely így ismét csökkentette a  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  izotóparányokat a fent bemutatott értékeknek megfelelően (Czuppon et al., 2014).

Az argon, illetve a hélium izotóparányok értelmezése során azt a következtetést vonták le, hogy jelentős mennyiségű radiogén komponensek voltak a vizsgált mintákban, azaz a földkéregi eredet a jellemző, a földköpenyi hozzájárulások teljes hiánya mellett. Ugyanerre a következtetésre jutottak, amikor a szén, az oxigén és a hidrogén stabilizotóp-arányait értelmezték (Czuppon et al., 2014). Ennek köszönhetően, több független mérés technika alkalmazásával is bizonyítást nyert, hogy a doktori munkám során kifejlesztett mérés technika kiválóan megfelel a fent említett alkalmazásra.

## 6. Összefoglalás

A doktori dolgozatban leírtak alapján, sikerült hatékony módszert kifejlesztenem az 1-3  $\mu\text{l}$  nagyságrendű víz mennyiségi meghatározásához, amelyhez olyan vákuumozható alkatrészeket kellett gyártani, ahol a vízgőz nyomását két ezrelék relatív standard deviáció mellett lehet mérni (Papp et al., 2010).

A vízben oldott gázok elválasztásához, illetve az oldott gázokból kriotechnikai úton történő nemesgázok szeparációját is megoldottam, amelyhez szükséges volt a minta beeresztő-szeparáló rendszer átépítése. Az átépítés során külön szempont volt a kalibrációs tartály megfelelő elhelyezése, a gázok kriocsapdába vezető úthosszának rövidítése és a csatlakozási pontok minimalizálása, a lehető legalacsonyabb maradékgáz-koncentráció elérése végett. Ezen túlmenően, a mintacsatlakoztatási lehetőségek számát pedig növelni kellett, hogy a minta beeresztő-szeparáló rendszert minél ritkábban kelljen fellevegőzni (Papp et al., 2012).

A rendkívül kis mennyiségű nemesgázok tömegspektrométeres mérését is kiviteleztem, amely során több újítást is bevezettem, mint az elektronsokszorozóval történő neon izotópok detektálását, illetve a kétszeresen ionizált  $^{40}\text{Ar}$  és az egyszeresen ionizált  $^{20}\text{Ne}$  tömeg szerinti elválasztását szoftveres módszerek alkalmazásával (Papp et al., 2012).

Megoldottam a neon tömegspektrométeres méréseinek gyorskalibrációját, a minta beeresztő-szeparáló rendszer nem szokványos alkalmazásával (Papp et al., 2012).

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

A karbonátminták mérési eredményeit vizsgálva megállapítom, hogy az ilyen fajta minták előkészítése további kutatásokat igényel és a nemesgázok többleteinek átfogó vizsgálata is ajánlott, amelynek előfeltétele számos fajta karbonátminta beszerzése (Palcsu et al., 2010).

A doktori munkám során kifejlesztett karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok elválasztását, és tömegspektrométeres méréseit alkalmazva, megbízható eredményeket sikerült produkálni kalcit és fluorit mintákon, ahol a kéregi, illetve köpenyi képződés eredét vizsgáltuk, a hélium és argon izotópok arányai alapján (Czuppon et al., 2014). Így a fent említett alkalmazásra kiválóan megfelel a doktori munkám során kifejlesztett mérés technika.

Kimutattam, hogy a nemesgáz-hőmérsékletek számítását megalapozó maradékgáz-mérések, kalibrációs minták, vízmennyiség-meghatározási módszer, illetve az alkalmazott tömegspektrometriai eljárások, alkalmasak a célkitűzésben meghatározottaknak. Jelen dolgozat eredményei stabil alapot jelentenek a karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérési módszeréhez, illetve az eredmények paleoklimatológiai alkalmazásához, azonban további kutatások és vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy a módszert megbízhatóan és rutinszerűen lehessen alkalmazni.

## 7. Summary

On the basis of the ones described in the dissertation, I developed an efficient method for the quantitative determination of water of 1-3  $\mu\text{l}$ , for which vacuum parts had to be manufactured making possible the measurement of water vapour pressure with a relative standard deviation of two per mil (Papp et al., 2010).

I solved the separation of the gases dissolved in water and the separation of noble gases from the dissolved gases by cryotechnics, for which the reconstruction of the sample inlet and separation system was necessary. The appropriate location of the calibration tank, the shortening of the path of the gases to the cryo trap and the minimisation of the number of the connection points were separate points of view during the reconstruction to reach the lowest possible residual gas concentration. Additionally, the number of the sample connection possibilities had to be increased to let the need for the aeration of the system be the least frequent possible (Papp et al., 2012).

I also performed the mass spectrometry measurement of extremely low quantities of noble gases, during which multiple novel solutions were introduced, such as the detection of the neon isotopes by an electron multiplier and the mass-based separation of the doubly ionised  $^{40}\text{Ar}$  and the singly ionised  $^{20}\text{Ne}$  with the application of software technique (Papp et al., 2012).

I performed the rapid calibration of the neon mass spectrometry measurements with the unusual application of the sample inlet and separation system (Papp et al., 2012).

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

By analysing the measurement results of the carbonate samples I stated that the preparation of this kind of samples requires further research and the comprehensive analysis of noble gas excess is recommended, the prerequisite of which is the acquisition of various types of carbonate samples (Palcsu et al., 2010).

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

(Czuppon et al., 2014). In this way, the measurement technique developed during my doctoral work is perfectly suitable for the application above.

I showed that the residual gas measurements serving as the basis of the calculations of the noble gas temperatures, the calibration samples, the water quantity determination method and the applied mass spectrometry procedures are suitable for my aims. The results of this dissertation serve as a stable foundation for the measurement methods of noble gases dissolved in the fluid inclusions of carbonates and for the palaeoclimatological application of the results, however, further researches and analyses are necessary for the reliable and routine application of the method.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm témavezetőimnek Dr. Svingor Évának és Dr. Palcsu Lászlónak a kutatómunkámban nyújtott rendkívüli segítőkészséget, amellyel hozzájárultak tudományos gondolkodásmódom formálódásához.

Köszönöm Veres Mihálynak az Isotoptech ZRt. vezérigazgatójának, hogy jelentős mértékben hozzájárult ahhoz, hogy kutatásaimat ilyen magas színvonalú és modern körülmények között végezhettem.

Rendkívül nagy hálával tartozom Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, akinek hatására kezdtem el a fizikus szakirányt még az egyetemi éveim alatt, majd később emiatt volt lehetőségem bekapcsolódni számos környezetfizikai kutatásba.

A módszerek fejlesztéséhez jelentős számú egyedi gyártású alkatrészre volt szükségem, amely az Isotoptech ZRt. és az Atomki mechanikai műhelyének vezetője, Pintye Zoltán nélkül nem valósulhatott volna meg. Szintén köszönet illeti Karacs Norbertet, aki mindig az elvárásoknak megfelelően, időre elkészítette a szükséges munkadarabokat.

Köszönöm Major Zoltánnak és Ander Istvánnak, hogy a módszerek kidolgozásához szükséges elektronikai berendezéseket elkészítették. Köszönöm a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium minden dolgozójának, aki kicsit is hozzájárult a kutatásaim elvégzéséhez.

Külön köszönet illeti szüleimet, hogy gyermekkoromtól kezdve áldozatos munkával biztonságos és nyugodt családi háttérrel biztosítottak számomra. Köszönöm testvéremnek, hogy a nehéz időszakokban, pozitív hozzáállásával és nyitott gondolkodásmódjával lelki támogatást nyújtott.

# Mellékletek

**1. táblázat:** A karbonátminták mérési eredményeinek a Noblebook Excel fájl alkalmazásával történt modell eredményekkel való összehasonlítása (2013 március)

Minta neve	Megjegyzés	T (°C)	A (cc/kg)	F	P (atm)	$\chi^2$	Ne (%)	Ar (%)	Kr (%)	Xe (%)
Béke-barlang 28-as mp 1/1	100 ütés	0,8	17,69	0,00	0,964	281	1,41	4,78	-23,74	22,82
Béke-barlang 28-as mp 1/2	újabb 100 ütés	0,0	39,14	0,00	0,964	953	-0,64	7,85	-26,01	55,04
Baradla-barlang 1/1	20 ütés	0,0	452,50	0,00	1,004	33	1,33	-3,91	-1,19	10,22
Baradla-barlang 1/2	újabb 40 ütés	0,0	236,57	0,00	1,004	6	0,52	-1,66	-0,17	4,20
Baradla-barlang 1/3	újabb 60 ütés	0,0	190,69	0,00	0,985	18	0,98	-3,47	1,72	6,95
Béke-barlang 1	100 ütés	0,0	234,36	0,05	0,985	5027	0,56	96,54	-21,77	55,38
Alba Regia-barlang szalma csk.	100 ütés	43,7	1000,00	0,26	0,985	182	10,43	-5,02	-13,85	19,66
Éticsigahéj	-	0,0	1000,00	0,19	0,985	571	17,68	-8,02	-19,14	38,65
Béke-barlang 28-as mp 2	100 ütés	0,0	1000,00	0,02	0,985	5777	-31,83	98,52	21,35	66,22
Nagyharsányi-barlang	100 ütés	34,9	187,96	0,09	0,985	2318	-9,96	69,73	-22,99	0,54
Baradla-barlang 2/1	60 ütés	5,3	197,75	0,14	0,985	9	-1,10	2,73	-4,63	1,05
Baradla-barlang 2/2	újabb 60 ütés	0,1	155,94	0,22	0,985	6	-1,22	2,47	-3,27	0,29
Baradla-barlang 3	100 ütés	0,0	385,33	0,22	0,985	42	2,42	-0,37	-8,46	9,47
Béke-barlang 28-as mp/2	100 ütés	13,4	126,21	1,97	0,985	1042	37,58	-16,64	-10,23	46,48
Csodabogyós-barlang szalma csk.	előtörés, szitálás 100 ütés	5,6	151,89	0,00	0,985	44	8,46	-3,86	-6,49	6,05
Seychelles korall	előtörés, szitálás 100 ütés	17,8	78,91	0,03	0,985	62	-1,11	5,60	-12,57	5,97
Meteor-barlang szalma csk. 1	előtörés, szitálás 100 ütés	2,2	116,41	1,24	0,985	2191	-17,15	68,18	-6,40	-12,94
Baradla-barlang 4	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	1000,00	2,03	0,985	1145	55,42	27,60	-7,05	-10,28
Meteor-barlang szalma csk. 2	100 ütés	5,0	77,45	0,04	0,985	170	-1,48	9,26	-20,09	11,20
Béke barlang 28-as mp 3	100 ütés	0,0	1000,00	0,38	0,985	2232	-11,17	66,57	-28,51	10,62
Meteor-barlang szalma csk. 3	100 ütés	0,0	16,42	2,06	0,985	784	0,57	0,37	-14,59	54,08
Éti csiga héj	100 ütés elszívva, újabb 100 ütés mérve	0,0	113,94	0,19	0,985	1089	4,21	-7,01	-4,33	65,07
Éti csiga héj	100 ütés elszívva, újabb 100 ütés mérve	0,0	45,06	0,23	0,985	1287	2,35	-7,66	5,07	70,81
Vizi csiga-1 m:3,81g	50 ütés	0,0	362,26	0,10	0,985	566	9,26	-9,12	-9,55	44,05
Vizi csiga-1 m:3,81g	újabb 100 ütés	51,4	1000,00	0,09	0,985	288	13,06	-1,98	-21,08	23,04
Vizi csiga-2 m:3,92g	50 ütés	0,0	194,25	0,09	0,985	1089	9,46	-16,37	13,04	60,17
Vizi csiga-2 m:3,92g	újabb 100 ütés	0,0	179,94	0,11	0,985	951	5,33	-7,95	-5,66	60,29
Baradla-barlang 4	előtörés, szitálás 100 ütés	2,7	112,90	0,36	0,9845	17	-1,34	3,49	-6,37	1,88
Baradla-barlang 5	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	161,96	0,35	0,9845	202	2,95	-0,72	-13,98	24,58
Meteor-barlang 1	előtörés, szitálás 100 ütés	24,5	5,75	8,29	0,9845	68	-1,31	5,63	-13,03	6,82
Meteor-barlang 2	előtörés, szitálás 100 ütés	0,4	0,27	3,70	0,9845	905	-6,42	40,70	-25,13	-1,31
Vizi csiga m:3,31g	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	1000,00	0,23	0,985	1826	29,56	-24,51	15,53	71,56
Vizi csiga m:4,68g	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	182,84	0,08	0,985	640	5,86	-10,49	-0,88	48,26
Éti csiga héj	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	1000,00	0,58	0,985	1079	9,53	-13,85	-3,68	62,22
Csodabogyós-barlang (m:0,89g) 1	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	104,79	0,22	0,985	458	1,08	1,13	-17,28	39,11
Baradla-barlang 5	előtörés, szitálás 100 ütés	0,0	147,68	0,44	0,985	67	-1,93	5,75	-12,35	7,34
Csodabogyós-barlang (m:1,28g) 2	előtörés, szitálás 100 ütés	1,9	1000,00	0,64	0,985	290	3,58	5,76	-24,40	22,17

## Irodalomjegyzék

W. Aeschbach-Hertig, F. Peeters, U. Beyerle, R. Kipfer: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 1999; 35: 2779-2792.

W. Aeschbach-Hertig, F. Peeters, U. Beyerle, R. Kipfer: Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* 2000; 405:1040-1044.

M. P. Alvin, J. M. Dunphy, D. I. Groves: Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberley region, Western Australia. *Mineralogy and Petrology* 2014; 108: 759-775.

J. N. Andrews, D. J. Lee: Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *Journal of Hydrology* 1979; 41: 233-252.

U. Beyerle, R. Purtschert, W. Aeschbach-Herig, D. M. Imboden, H. H. Loosli, R. Wieler, R. Kipfer: Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region. *Science* 1998; 282: 731-734.

U. Beyerle, W. Aeschbach-Hertig, D. M. Imboden, H. Baur, T. Graf, R. Kipfer: A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environmental Science and Technology* 2000; 34: 2042-2050.

U. Beyerle, J. Rueedi, M. Leuenberger, W. Aeschbach-Hertig, F. Peeters, R. Kipfer, A. Dodo: Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater. *Geophysical Research Letters* 2003; 30: L016310

A. Borsato, S. Frisia, I. J. Fairchild, A. Somogyi, J. Susini: Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-Ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007; 71: 1494-1512.

G. A. Brook, D. A. Burney, J. B. Cowart: Desert paleoenvironmental data from cave speleothems with examples from the Chihuahuan, Somali-Chalbi, and Kalahari deserts. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 1990; 76: 311-329.

Gy. Czuppon, R. R. Ramsay, I. Özgenc, A. Demény, L. G. Gwalani, K. Rogers, A. Eves, L. Papp, L. Palcsu, M. Berkesi, P. J. Downes: Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region Western Australia: implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing. *Mineralogy and Petrology* 2014; 108: 759-775.

A. Demény, Gy. Czuppon, Z. Kern, Sz. Leél – Össy, A. Németh, M. Szabó, M. Tóth, W. Chung – Che, S. Chuan – Chou, M. Molnár, T. Németh, P. Németh, M. Óvári: Recrystallization-induced oxygen isotope changes in inclusion-hosted water of speleothems – Paloclimatological implications. *Quaternary International* 2016; 415: 25-32.

P. Dienes, D. Langmuir, R. S. Harmon: Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1974; 38: 1147-1167.

W. M. Edmunds, J. Ma, W. Aeschbach-Hertig, R. Kipfer, D. P. F. Darbyshire: Groundwater recharge history and hydrogeochemical evolution in the Minqin Basin, North West China. *Applied Geochemistry* 2006; 21: 2148-2170.

F. P. Fanale, W. A. Cannon: Physical adsorption of rare gas on terrigenous sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 1971; 11: 362-368.

R. Friedrich: Grundwasser charakterisierung mit Umweltracern: Erkundung des Grundwassers der Odenwald-Region sowie Implementierung eines neuen Edelgas-Massenspektrometersystems. *Doktori disszertáció (2007)*

L. G. Gwalani, K. A. Rogers, A. Demény, D. I. Groves, R. Ramsay, A. Beard, P. J. Downes, A. Eves: The Yungul carbonatite dykes associated with the epithermal fluorite deposit at

Speewah, Kimberley, Australia: carbon and oxygen isotope constraints on their origin. *Mineralogy and Petrology* 2010; 98: 123-141.

Y. Huang, I. J. Fairchild: Partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001; 65: 47-62.

S. Kemény, A. Deák: Mérések tervezése és eredményeik kiértékelése, Műszaki Könyvkiadó (1990)

R. Kipfer, W. Aeschbach-Hertig, F. Peeters, M. Stute: (2002). Noble gases in Lakes and Groundwaters, in D. Porcelli, C.J. Ballentine, R. Wieler, eds., *Noble gases in Geochemistry and Cosmochemistry* 2016; 47, Mineralogical Society of America.

T. Kluge: Fluid inclusions in speleothems as a new archive for the noble gas palaeothermometer. *Doktori disszertáció* (2008)

T. Kluge, T. Marx, D. Scholz, S. Niggemann, A. Mangini, W. Aeschbach-Hertig: A new tool for paleoclimate reconstruction: Noble gas temperatures from fluid inclusions in speleothems. *Earth and Planetary Science Letters* 2008; 269: 408-415.

A. M. Kreuzer, C. von Rohden, R. Friedrich, Z. Chen, J. Shi, I. Hajdas, R. Kipfer, W. Aeschbach-Hertig: A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. *Chemical Geology* 2009; 259: 168-180.

J. T. Kulongoski, D. R. Hilton, E. T. Selaolo: Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day. *Geophysical Research Letters* 2004; 31: L10204

Mérési adatok kiértékelése, Egyetemi előadás és jegyzet, Szerk.: Angeli István 1997

F. McDermott: Paleo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems. *Quaternary Science Reviews* 2004; 23: 901-918.

J. R. O'Neil, R. N. Clayton, T. K. Mayeda: Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* 1969; 51: 5547-5558.

M. Ozima, F. A. Podosek: Noble gas geochemistry, Cambridge University Press (2002).

L. Palcsu: A nemesgáz-tömegspektrometria hidrológiai és atomerőművi alkalmazásai. Doktori disszertáció (2002)

L. Palcsu: Cseppkövek folyadékzárvaiban oldott nemesgázok, mint a múltbeli klíma vizsgálatának új eszköze. 4. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Debrecen, 2008 március 28-29. Szerk.: Orosz Z., Szabó V., Molnár G. etc. Debrecen, REXPO Kft. 1 (2008) 242-248.

L. Palcsu, L. Papp, Z. Major: Recent status on measuring noble gases in fluid inclusions of speleothems – a summary. Karst Development 2010; 1: 12-16.

L. Papp: A talajvízben lévő többletlevegő képződési mechanizmusának vizsgálata nemesgáz-analitikai módszerekkel. Diplomamunka (2008)

L. Papp, L. Palcsu, Z. Major, O. Bak: Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérés technikája. VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Nyíregyháza (2010) 271-276.

L. Papp, L. Palcsu, Z. Major, L. Rinyu, I. Tóth: A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in the range of microlitres and millilitres. Isotopes in Environmental and Health Studies 2012; 48: 494-511.

K. Rozanski, L. Araguás – Araguás, R. Confiantini: Isotopic patterns in modern precipitation. Climate Change in Continental Isotopic Records 2013: 1-36.

T. Sander, T. Marx, J. Engel, W. Aeschbach-Hertig: Reproducibility and accuracy of noble gas measurements on water samples in the microlitre range. Rapid Communications in Mass Spectrometry 2014; 28: 42-48.

Y. Scheidegger, S. Badertscher, R. Wieler, V. Heber, R. Kipfer: Microscopical speleothemcalcite investigations proofing the existence of two different types of fluid inclusions. European Geosciences Union 2007, Vienna.

Y. Scheidegger, H. Baur, M. S. Brennwald, D. Fleitmann, R. Wieler, R. Kipfer: Accurate analysis of noble gas concentration in small water samples and its application to fluid inclusions in stalagmites. *Chemical Geology* 2010; 272: 31-39.

Y. Scheidegger, M. S. Brennwald, D. Fleitmann, P. Y. Jeannin, R. Wieler, R. Kipfer: Determination of Holocene cave temperatures from Kr and Xe concentrations in stalagmite fluid inclusions. *Chemical Geology* 2011; 288: 61-66.

Z. Siklósy, A. Demény, T. W. Vennemann, S. Pilet, J. Kramers, Sz. Leél – Óssy, M. Bodnár, C. C. Shen, E. Hegner: Bronze Age volcanic event recorded in stalagmites by combined isotope and trace element studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2009; 23: 801-808.

M. Stute, J. Deák: Environmental isotope study ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. *Radiocarbon* 1989; 31: 902-918.

M. Stute, P. Schlosser: Principles and applications of the noble gas paleothermometer. *Climate Change in Continental Isotopic Records*, könyvfejezet 1993

M. Stute, J. F. Clark, P. Schlosser, W. S. Broecker, G. Bonani: A 30,000 yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico. *Quaternary Research* 1995; 43: 209-220.

É. Svingor, Z. Dezső, K. Balogh: Mesterséges eredetű sugárzások a környezetben, Fejezetek a környezetfizikából, 7. fejezet, szerk.: Kiss Árpád Zoltán, Debrecen, 2003.

M.R. van Breukelen, H. B. Vonhof, J. C. Hellstrom, W. C. G. Wester, D. Kroon: Fossil dripwater in stalagmites reveals Holocene temperature and rainfall variation in Amazonia. *Earth and Planetary Science Letters* 2008; 275: 54-60.

I. Varsányi, L. Palcsu, L. Ó. Kovács: Groundwater flow system as an archive of palaeotemperature: Noble gas, radiocarbon, stable isotope and geochemical study in the Pannonia Basin, Hungary. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 91-104.

G. Vodila, L. Palcsu, I. Futó, Zs. Szántó: A 9-year record of stable isotope ratios of precipitation in Eastern Hungary: Implications on isotope hydrology and regional paleoclimatology. *Journal of Hydrology* 2011; 400 (1): 144-153.

N. Vogel, M. S. Brennwald, D. Fleitmann, R. Wieler, C. Maden, A. Süssli, R. Kipfer: A combined vacuum crushing and sieving (CVCS) system designed to determine noble gas paleotemperatures from stalagmite samples. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2013; 14, doi:10.1002/ggge.20164.

R. Zhang, H. P. Schwarcz, D. C. Ford, F. S. Schroeder, P. A. Beddows: An absolute paleotemperature record from 10 to 6 Ka inferred fluid inclusion D/H ratios of a stalagmite from Vancouver Island, British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008; 72: 1014- 1026.

H. Werner-Aeschbach, F. Peeters, U. Beyerle, R. Kipfer: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 1999; 35: 2779-2792.

F. Wieland, A. Neff, A. N. Gloess, L. Poisson, S. Atlan, D. Larrain, D. Prêtre, I. Blank, C. Yeretziyan: Temperature dependence of Henri's law constants: An automated, high-throughput gas stripping cell designed coupled to PTR-ToF-MS. *International Journal of Mass Spectrometry* 2015; 387: 69-77.

J. A. Wojtowicz: The carbonate system in swimming pool water. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*. 2001; Chapter 1.1: 1-9.

## Függelék

### Publikációs jegyzék

#### A disszertáció alapjául szolgáló referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Czuppon Gy, Ramsay RR, Özgenc I, Demény A, Gwalani L. G, Rogers K, Eves A, **Papp L**, Palcsu L, Berkesi M, Downes P. J.  
Stable (H, O, C) and noble-gas (He and Ar) isotopic compositions from calcite and fluorite in the Speewah Dome, Kimberley Region, Western Australia: implications for the conditions of crystallization and evidence for the influence of crustal-mantle fluid mixing  
**MINERALOGY AND PETROLOGY 108**:(6) pp. 759-775. (2014)  
Impakt Faktor:1,349 (2014)
2. **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Rinyu L, Tóth I.  
A mass spectrometric line for tritium analysis of water and noble gas measurements from different water amounts in a range of microlitres and millilitres  
**ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL AND HEALTH STUDIES 48**:(4) pp. 494-511. (2012)  
Impakt Faktor:0,767 (2012)
3. Palcsu L, **Papp L**, Major Z.  
Recent status on measuring noble gases in fluid inclusions of speleothems-a summary  
**KARST DEVELOPMENT 1**: pp. 12-17 (2010)  
Impakt Faktor:0,000 (2010)

#### A disszertáció alapjául szolgáló nem referált folyóiratban megjelent közlemények

4. **Papp L**, Palcsu L, Major Z.  
Advancing the use of noble gases in fluid inclusions of speleothems as a paleoclimate proxy: method and standardization  
**ACTA PHYSICA DEBRECINA 45**: pp. 126-155. (2011)  
Impakt Faktor:0,000 (2011)
5. **Papp L**, Palcsu L, Bak O.  
Fluid inclusions in different carbonates.  
**ACTA PHYSICA DEBRECINA 44**: pp. 97-107. (2010)  
Impakt Faktor:0,000 (2010)

## A disszertáció alapjául szolgáló könyvrészlet, konferencia kiadvány

6. **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Bak O.  
Karbonátok folyadékzárvaiban oldott nemesgázok mérés technikája  
In: Szabó Béla, Tóth Csilla (szerk.)  
VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 583 p.  
Konferencia helye, ideje: Nyíregyháza, Magyarország, 2010.04.22-2010.04.24.  
Nyíregyháza: Bessenyei Könyvkiadó, 2010. pp. 271-276.  
Impakt Faktor:0,000 (2010)

## A disszertáció alapjául nem szolgáló referált folyóiratban megjelent közlemények

7. Palcsu L, Kompár L, Deák J, Szűcs P, **Papp L**.  
Estimation of the natural groundwater recharge using tritium-peak and tritium/helium-3 dating techniques in Hungary  
**GEOCHEMICAL JOURNAL 51**: pp. 439-448 (2017)  
Impakt Faktor: 0,660 (2015)
8. Túri M, Palcsu L, **Papp L**, Horváth A, Futó I, Molnár M, Rinyu L, Janovics R, Braun M, Hubay K, Kis B M, Koltai G.  
Isotope characteristics of the water and sediment in volcanic lake Saint Ana, East-Carpathians, Romania  
**CARPATIAN JOURNAL OF EARTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 11 (2)**: pp. 475-484 (2016)  
Impakt Faktor: 0,880 (2016)
9. Povinec P, Liong Wee Kwong L, Kaiser J, Molnár M, Nies H, Palcsu L, **Papp L**, Pham M K, Jean-Baptiste P.  
Impact of the Fukushima accident on tritium, radiocarbon and radiocesium levels in seawater of the western North Pacific Ocean: A comparison with pre-Fukushima situation  
**JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY 166 (1)**: pp. 56-66 (2016)  
Impakt Faktor: 2,310 (2016)
10. **Papp L**, Palcsu L, Veres M, Pintér T.  
A new dissolved gas sampling method from primary water of the Paks Nuclear Power Plant, Hungary  
**NUCLEAR ENGINEERING AND DESIGN 300**: pp. 536-540 (2016)  
Impakt Faktor:1,142 (2016)
11. Palcsu L, Vetó I, Futó I, Vodila G, **Papp L**, Major Z.  
In-reservoir mixing of mantle-derived CO<sub>2</sub> and metasedimentary CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> fluids - Noble gas and stable isotope study of two multistacked fields (Pannonian Basin System, W-Hungary)  
**MARINE AND PETROLEUM GEOLOGY 54**: pp. 216-227. (2014)  
Impakt Faktor: 2,639 (2014)

12. Janovics R, Bihari Á, **Papp L**, Dezsó Z, Major Z, Sárkány K E, Bujtás T, Veres M, Palcsu L.  
Monitoring of tritium,  $^{60}\text{Co}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the vicinity of the warm water outlet of The Paks Nuclear Power Plant, Hungary  
**JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY 128**: pp. 20-26. (2014)  
Impakt Faktor:2,483 (2014)
13. Povinec P. P, Aoyama M, Biddulph D, Breier R, Buessler K, Chang C. C, Golser R, Hou X. L, Jeskovsky M, Jull A. J. T, Kaizer J, Nakano M, Nies H, Palcsu L, **Papp L**, Pham M. K, Steier P, Zhang L. Y.  
Cesium, iodine and tritium in NW Pacific waters - a comparison of the Fukushima impact with global fallout  
**BIOGEOSCIENCES 10 (8)**: pp. 5481-5496. (2013)  
Impakt Faktor:3,753 (2013)
14. Köllő Z, Palcsu L, Major Z, **Papp L**, Molnar M, Ranga T, Dombovari P, Manga L.  
Experimental investigation and modelling of tritium washout by precipitation in the area of the nuclear power plant of Paks, Hungary  
**JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY 102 (1)**: pp. 53-59. (2011)  
Impakt Faktor:1,339 (2011)
15. Palcsu L, Major Z, Köllő Z, **Papp L**.  
Using an ultrapure  $^4\text{He}$  spike in tritium measurements of environmental water samples by the  $^3\text{He}$ -ingrowth method  
**RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY 24**: pp. 698-704. (2010)  
Impakt Faktor:2,846 (2010)
16. Szabó Sz, Szabó Gy, Fodor Cs, **Papp L**.  
An investigation of the environmental impacts on two sewage disposal sites on soil and groundwater conditions in the County of Hajdú-Bihar (Hungary)  
**MORAVIAN GEOGRAPHICAL REPORTS 16 (1)**: pp. 37-45. (2008)  
Impakt Faktor:0,000 (2008)

**A disszertáció alapjául nem szolgáló nem referált folyóiratban megjelent közlemény**

17. Szabó Sz, **Papp L**, Szabó Gy .  
A talajvíz veszélyeztetettségének vizsgálata egy települési szennyvízleürítő környezetében  
**ACTA GEOGRAPHICA AC GEOLOGICA ET METEOROLOGICA DEBRECINA 37**: pp. 197-211. (2004)  
Impakt Faktor:0,000 (2004)

## A disszertáció alapjául nem szolgáló konferencia közlemények/könyvrészletek

18. Janovics R, Bihari Á, **Papp L**, Palcsu L, Major Z, Sárkány K. E, Bujtás T, Veres M.  
A Paksi Atomerőmű gamma-sugárzó izotóp és trícium kibocsátásának ellenőrzése folyóvízi és szárazföldi élőlényekben.  
In: Mócsy Ildikó, Szacsvai Kinga, Urák István, Zsigmond Andrea Rebeka, Szikszai Attila (szerk.)  
VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia 1-2.. 854 p.  
Konferencia helye, ideje: Kolozsvár, Románia, 2011.03.24-2011.03.27. Kolozsvár: Ábel Kiadó, pp. 85-90.  
Impakt Faktor:0,000 (2011)
19. Janovics R, Major Z, **Papp L**, Veres M, Barnabás I, László Z.  
Az új magyarországi nemzeti radioaktív hulladék-tároló (NRHT) környezetének alapszint felmérése radioanalitikai módszerekkel  
In: Szabó Béla, Tóth Csilla (szerk.)  
VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 583 p.  
Konferencia helye, ideje: Nyíregyháza, Magyarország, 2010.04.22-2010.04.24.  
Nyíregyháza: Bessenyei Könyvkiadó, 2010. pp. 511-516.  
Impakt Faktor:0,000 (2010)
20. **Papp L**, Palcsu L.  
A talajvízben lévő többletlevégő képződési mechanizmusának kapcsolata a vízszint-emelkedéssel  
In: Orosz Zoltán, Szabó Valéria, Molnár Géza, Fazekas István (szerk.)  
IV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. 385 p.  
Konferencia helye, ideje: Debrecen, Magyarország, 2008.03.28-2008.03.29.  
Debrecen: Meridián Alapítvány, 2008. pp.242-248 1. kötet.  
Impakt Faktor:0,000 (2008)
21. Szabó Sz, **Papp L**, Szabó Gy.  
Investigation of a communal sewage disposal site from the aspect of landscape protection  
In: Boltižiar M (szerk.)  
Proceedings of the 14th International Symposium on Problems of Landscape Ecology Research. Konferencia helye, ideje: Stará Lesna, Szlovákia, 2006.10.04-2006.10.07.  
Nitra: Institute of Landscape Ecology, Slovak Academy of Sciences, 2008. pp. 415-420.  
Impakt Faktor:0,000 (2008)
22. Szabó Sz, Szabó G, Fodor C, **Papp L**.  
Sewage disposal and its effects on groundwater and soil quality  
In: Kallabova E, Frantal B, Klusáček P. (szerk.)  
Regions, Localities and Landscapes. Enhanced full Texts of Lectures From the International Geographical Conference CONGEO '07. Konferencia helye, ideje: Brno, Csehország, 2007.08.27-2007.08.31. Brno: Institute of Geonics - Academy of Sciences of the Czech Republic, 2007. p. CD-ROM.  
Impakt Faktor:0,000 (2007)



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

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

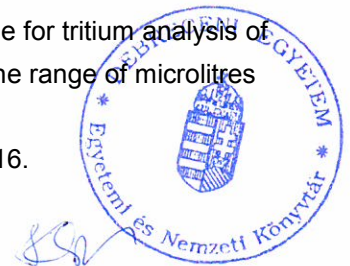
### **A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények**

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (3)

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

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (2)

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





Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)

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

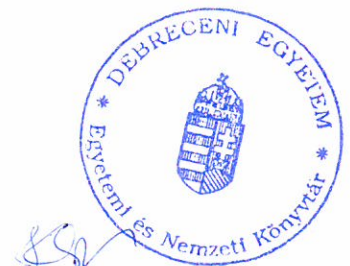
In: VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Szerk.: Szabó Béla, Tóth Csilla, Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 271-276, 2010. ISBN: 9789639909571

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 2,116**

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

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

Debrecen, 2018.05.30.





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

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

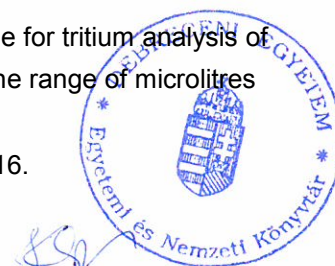
### List of publications related to the dissertation

#### Foreign language scientific articles in Hungarian journals (3)

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

#### Foreign language scientific articles in international journals (2)

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





Hungarian conference proceedings (1)

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

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

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

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

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

30 May, 2018

