

Módszerfejlesztés az  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  izotóparány mérésén alapuló  
urán-soros kormeghatározás terén

Doktori értekezés

Surányi Gergely

MTA-ELTE Geofizikai és Környezetfizikai Kutatócsoport

Témavezető:

Dr. Meskó Attila

egyetemi tanár

az MTA rendes tagja

ELTE TTK Földtudományi Doktori

Iskola

Vezető:

Dr. Monostori Miklós

Földtan-Geofizika Program

Programvezető:

Dr. Monostori Miklós

Budapest

2005

<b>BEVEZETÉS</b>	<b>3</b>
A dolgozat célkitűzése	3
Jelölések és konvenciók	5
<b>ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ</b>	<b>6</b>
Radioaktív izotópok mérésén alapuló kormeghatározási módszerek rövid áttekintése	6
Az urán-soros kormeghatározási módszer fejlődéstörténete	7
Az urán-soros kormeghatározás terén elért hazai eredmények	9
Az urán-soros kormeghatározás elmélete	11
Az alfa-spektrometriás mérések elmélete	16
Az urán- és tórium-tartalom méréséhez szükséges alfa forrás készítésére általánosan alkalmazott módszerek	21
<b>KÍSÉRLETI MUNKA</b>	<b>24</b>
Az urán-soros kormeghatározás hazai megvalósítása során alkalmazott modern radiokémiai módszerek	24
A különböző geológiai mintákra kidolgozott új eljárások	30
Karbonátok (kalcit, aragonit)	30
Szulfátok (gipsz, barit)	38
Foszfátok (hidroxil-apatit)	42
Az alfa-spektrometriás mérés, a spektrumok kiértékelése és a kor meghatározása	44
A hibaszámítás, az alkalmazható korrekciók, a mérés pontossága és a módszer korlátai	52
Alkalmazási példák	68
<b>ÖSSZEFOGLALÁS</b>	<b>76</b>
<b>FÜGGELÉK</b>	<b>79</b>
<b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS</b>	<b>86</b>
<b>IRODALOM</b>	<b>87</b>

## Bevezetés

### ***A dolgozat célkitűzése***

Dolgozatom témája, és az ehhez kapcsolódó kutatásaim célja az  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  izotópok arányán alapuló urán-soros kormeghatározási módszer első hazai megvalósítása, valamint az eljárás továbbfejlesztése a Magyarországon rendelkezésre álló mérési lehetőségek figyelembevételével.

Az urán-soros kormeghatározási módszerek a földtörténet utolsó félmillió évének legjobb korjelzői, melyek kitöltik a magasabb korokra és az egészen fiatal korokra alkalmazható módszerek közötti űrt (Bard et al., 1990b). Az átfogott időintervallum tekintetében csak a fission-track módszer kelhet versenyre velük (Faure, 1977; Ivanovich & Harmon, 1982; Osmond, 2003).

Mind a magas, mind a fiatal korok meghatározására van hazai lehetőség. A debreceni ATOMKI évtizedek óta végez K-Ar vizsgálatokat (Balogh, 2001) több millió éves mintákon valamint  $^{14}\text{C}$  (Hertelendi, 1989) és trícium vizsgálatokat fiatal mintákon (Hertelendi, 1998). Az urán-soros kormeghatározási módszer eredményeit felhasználó magyarországi vizsgálatok laboratóriumi méréseit – hazai mérési lehetőség híján – eddig csak külföldi intézetek tudták elvégezni (pl.: Ford & Takács, 1991; Lauritzen & Leél-Őssy, 1994; Zámbó et al., 2002; Bosák et al., 2004).

Emellett az elmúlt egy-másfél évtizedben az alfa-spektrometria terén jelentős eredmények születtek, az urán és a tórium elválasztására és az alfa forrás készítésére új módszereket dolgoztak ki (Sill, 1987; Horwitz et al., 1992). Ezeket az eljárásokat elsősorban a mesterséges eredetű radioaktív minták vizsgálatára alkalmazták (Horwitz, 1995), az alkalmazásukban mutatkozó előnyök alapján azonban valószínűsíthető volt, hogy az igen kis fajlagos aktivitású természetes geológiai minták feldolgozásánál is kiválthatják a hagyományos, sok tekintetben nehézkes módszereket.

Vizsgálataim fő célja az volt, hogy ezeket az új eljárásokat felhasználva módszereket dolgozzak ki különböző ásványok és kőzetek alfa-spektrometriás,  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  izotóparány mérésén alapuló urán-soros kormeghatározására. A dolgozat első része az egyes ásványok feldolgozási eljárását külön fejezetekben tárgyalja.

Az eljárások kidolgozásánál nagy hangsúlyt fektettem arra, hogy a mérések viszonylag egyszerűen és minél nagyobb pontossággal legyenek végrehajthatók. Ezzel egyrészt a

módszer jelenleg elfogadott 350.000 éves felső határát kívántam megnövelni, másrészt kis tömegű minták korának meghatározását is lehetővé kívántam tenni.

Mindkét cél elérésének előfeltétele a precíz mintafeldolgozás és mérés, valamint a teljes körű hibaszámítás, ezért a dolgozat második részében ezt a témakört vizsgálom.

Végül a kidolgozott eljárásokkal végzett kormeghatározások néhány eredményét mutatom be különböző geológiai mintákon.



## **Jelölések és konvenciók**

### *Jelölések, rövidítések*

CPS	Másodpercenkénti beütésszám (Counts per second)
CPM	Percenkénti beütésszám (Counts per minute)
FWHM	Félérték-szélesség, csúcsszélesség a maximum 1/2-énél (Full width at half maximum)
FWTM	Csúcsszélesség a maximum 1/10-énél (Full width at tenth maximum)
NAÜ	Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA)
ROI	Csúcsterület-számításra kijelölt tartomány (Region of Interest)

### *Konvenciók*

- Kormeghatározási módszer alatt mindig radioaktív elemek mennyiségének mérésén alapuló abszolútkor-meghatározási módszert értek.
- Urán-soros kormeghatározás alatt általában az  $^{234}\text{U}$  és a  $^{230}\text{Th}$  izotópok arányán alapuló mérési módszert értem. Ahol nem ilyen értelemben használom, ott azt külön megemlítem.
- Bomlási sorok tagjainak egyensúlya alatt szekuláris egyensúlyt értek.
- Izotópokkal összefüggő indexelt mennyiségek esetén az index csak az adott izotóp tömegszámát jelöli ( $238 = ^{238}\text{U}$ ,  $234 = ^{234}\text{U}$ ,  $232 = ^{232}\text{U}$ ,  $230 = ^{230}\text{Th}$ ,  $228 = ^{228}\text{Th}$ )
- Orosz nevek átírásánál az angol irodalomban szereplő formát alkalmaztam.

## Elméleti összefoglaló

### ***Radioaktív izotópok mérésén alapuló kormeghatározási módszerek rövid áttekintése***

Geológiai minták abszolút korát – néhány kivételtől eltekintve – csak a radioaktív izotópjaik mérésével lehet meghatározni (Faure, 1977). Radioaktív izotópokat, ha csak nyomokban is, gyakorlatilag minden geológiai minta tartalmaz, így elvben abszolút kora meghatározható. A méréstechnika korlátai valamint a kormérési eljárások elvi és gyakorlati hibaforrásai miatt azonban az egyes kormeghatározási módszerek alkalmazási területe erősen behatárolt.

Az abszolútkor-meghatározási módszerek a vizsgált radioaktív izotóp(ok) felezési ideje alapján három csoportba sorolhatók:

- hosszú, pl.: K-Ar, U-Pb, Rb-Sr (millió-milliárd év)
- közepes, pl.: U-soros módszerek (néhány ezer - néhány százezer év)
- rövid, pl.:  $^{14}\text{C}$ , trícium módszer (néhány év - néhány tízezer év).

Az abszolút – vagy radiometriai – kormeghatározás elve egyszerű. Radioaktív kőzetalkotó anyaelemek és a leányelemeik arányából vagy egy elem radioaktív és stabil izotópjának arányából, a felezési idő ismeretében, számítható a kőzet (kőzetalkotó ásvány) kora.

Feltételek:

- Ismerni kell az eredeti izotóparányt
- A kőzetnek (ásványnak) „élete során” az adott elemekre nézve zárt rendszernek kell lennie.

A kormeghatározási módszerek a gyakorlatban azokra a geológiai mintákra alkalmazhatók, ahol a fenti feltételek fennállnak, valamint a mérendő izotópok koncentrációi meghaladják a felhasznált mérőeszköz detektálási küszöbét.

A kormeghatározási módszerekhez általánosan alkalmazható eszköz a tömegspektrométer (Beauchemin, 2004). A tömegspektrometriás mérések mellett, vagy azokkal párhuzamosan más magspektroszkópiai mérések és neutronaktiváció is felhasználható. Néhány esetben – mint a dolgozat tárgyát képező urán-soros módszer esetében is – a tömegspektrometriás mérési lehetőség hiánya, túl költséges volta vagy kisebb érzékenysége miatt alfa-spektrometriás mérést is alkalmazhatunk.

### **Az urán-soros kormeghatározási módszer fejlődéstörténete**

Az urán-sor egyensúlyának megbomlásán alapuló vizsgálatot először mélytengeri üledékek kutatásánál alkalmaztak (Schwarcz, 1989). Joly (1908) magasabb Ra koncentrációt észlelt a mélytengeri üledékeknél, mint a kontinentális selfeken, és arra a következtetésre jutott, hogy a törmelékes üledékszemcsék kiválasztják a rádiumot a tengervízből. Piggot és Urry (1942) Pettersson (1937) munkáját követve megmutatta, hogy a  $^{226}\text{Ra}$  többlet összhangban van a megfelelő  $^{230}\text{Th}$  többlettel. A második világháború alatt az urán katonai célú alkalmazása miatt jelentősen fejlődtek a radiokémiai és a detektálási módszerek. A háború után ezeket az eredményeket felhasználva eljárásokat dolgoztak ki a mélytengeri üledékek kormeghatározására (Ku, 1965; Goldberg & Bruland, 1974).

Cherdyntsev az ötvenes években felismerte, hogy a természetes vizekben az  $^{238}\text{U}$  és a  $^{234}\text{U}$  általában nincs egyensúlyban. Uranium-234 (1971) c. korszakalkotó könyvében tanulmányokat közölt a szárazföldi karbonátok, foszfátok és más anyagok urán- és leányizotóp-tartalmáról. Több szovjet kutató (Starik et al., 1958; Baranov et al., 1958), majd később amerikaiak is (Thurber, 1962) foglalkoztak az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  arány vizsgálatával különböző szárazföldi környezetekben, a vizsgálatokat szintén Cherdyntsev foglalta össze. Az 1950-es és 60-as években fordult a figyelem az urán szárazföldi üledékekből történő kimosódására, Rosholt (1959) kimutatta az összefüggést az urán-sor egyensúlyának természetes megbomlásával. Az uránizotóp-egyensúly megbomlásának okai a visszalökött mag roncsolása, oxidációs állapotának változása, és a direkt kilökődés a kristályból a környező fluidumba (Kigoshi, 1971; Kronfeld, 1974). Az óceánok vizének vizsgálatával megállapították, hogy az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány a tengervízben viszonylag állandó érték: 1,15 (Koide & Goldberg, 1965; Miyake et al., 1966).

Az urán-soros kormeghatározás első szárazföldi alkalmazása karbonátok (szpeleotémák és édesvízi mészkő) datálására irányult (Rosholt & Antal, 1962). Az 1960-as évek elején kidolgozták a „Ionium” módszert, a  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  izotóparány mérésén alapuló korhatározást. Erről Goldberg és Koide (1962) adott általános áttekintést. Broecker és munkatársai (1968) korallak urán-soros datálásával kapcsolatot mutattak ki a globális tengerszint-változás és a Milankovics ciklusok között. Miután a mélytengeri üledékeknél felismerték az összefüggést a jégkorszakok és interglaciálisok valamint az oxigén-izotóp arányok között, az üledék rétegek és a hozzájuk kapcsolódó földtani események korát urán-soros kormeghatározással állapították meg (Bloom et al., 1974).

Az elmúlt két évtizedben a kormeghatározás pontossága jelentősen megnőtt a tömegspektrometriás mérések alkalmazásával (Edwards et al., 1987a, 1987b). Új radiokémiai módszerek megjelenésével a munkaigényes mintafeldolgozás egyszerűsödött (Goldstein & Stirling, 2003), az ICPMS mérési lehetőség pedig tovább növelte az elérhető pontosságot, és az ezzel szorosan összefüggő méréshatárt.

## **Az urán-soros kormeghatározás terén elért hazai eredmények**

A témával kapcsolatos kutatásaim megkezdése előtt Magyarországon nem történt urán-soros kormeghatározás. Az alábbiakban ismertetett hazai alkalmazások esetében valamennyi koradatot külföldi laboratóriumokban határozták meg.

Az urán-soros módszerrel korolt első hazai minták Tata-Vértesszöllős környékéről származó édesvízi mészkövek voltak, a mérések célja a paleo-dunateraszok kutatása mellett elsődlegesen a paleolit lelőhely korának meghatározása volt (Pécsi, 1973; Schwarz & Skoflek, 1982; Schwarz & Latham, 1984). A méréseket egyesült államokbeli és kanadai intézetekben végezték.

A hazai irodalomban az urán-soros kormeghatározás barlangi ásványokra és kőzetekre való alkalmazásának lehetőségét először Kordos (1976) tárgyalja. Az urán-soros módszerek ( $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$  és  $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ ) mellett a  $^{14}\text{C}$  és a fission-track módszereket említi. Az  $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$  módszer alkalmazhatóságára – Rosholt és Antal(1963) vizsgálataira hivatkozva – a 40.000 és 250.000 év közötti időintervallumot adja meg.

A hazai édesvízi mészkövek kutatásával Scheuer Gyula és Schweitzer Ferenc foglalkozott részletesen. Az urán-soros koradatokat Pécsi Márton korábbi kutatásai alatt határozták meg (Scheuer & Schweitzer 1988).

Takácsné Bolner Katalin és Derek Ford a budai termálkarszt barlangjait vizsgálta (Ford & Takácsné Bolner, 1991). Rövid leírást adnak a módszerről, vizsgálva az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  arányon alapuló korbecslés lehetőségét is. A 12 mért minta közül csak egy volt fiatalabb a 350.000 évben meghatározott felső korhatárnál. A korhatározást a kanadai McMaster Egyetemen végezték.

Az urán-soros kormeghatározással legbehatóbban Leél-Őssy Szabolcs foglalkozott. Fő kutatási területe szintén a budai barlangok, elsősorban a József-hegyi-barlang volt (Leél-Őssy, 1997a), emellett elsőként vizsgált cseppkőkorokat a Baradla-barlangból (Lauritzen & Leél-Őssy, 1994). Kandidátusi értekezésében a József-hegyi-barlang ásványkiválásainak korhatározása alapján felvázolta a budai termálkarszt késő-pleisztocén karsztvízszint-változásait (Leél-Őssy, 1997b). Korhatározásait államközi ösztöndíj keretében S.E. Lauritzen bergeni laboratóriumában végezte.

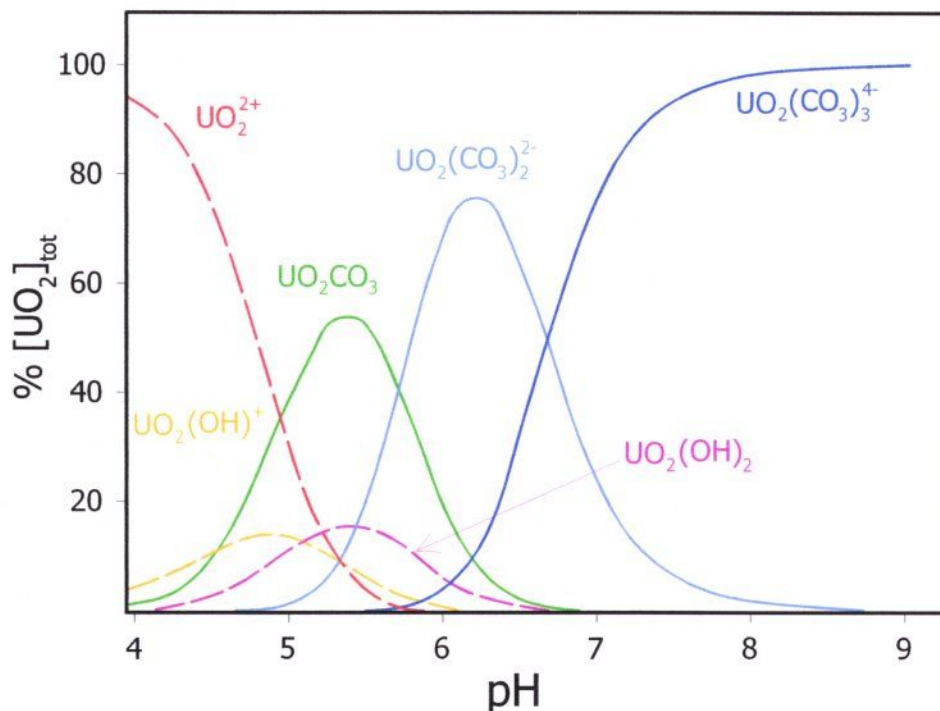
A Baradla-barlang az urán-soros kormeghatározások legfontosabb célterülete. A közelmúlt geológiai kutatásai közül az egyik fő irány a cseppkövek vizsgálata volt

paleoklimatológiai információszerzés céljából (Zámbó, Ford & Telbisz, 2002). A barlang egyes részein agyagos üledéksorban kalcitzárványok találhatóak, ezek korhatározásából nyert információt üledékföldtani kutatásban hasznosították (Bosák, Hertzman, Kadlec, Móga & Pruner, 2004). Itt a kormeghatározást lengyel laboratórium végezte alfa-spektometriás méréssel. A barlangban Leél-Őssy Szabolcs irányításával jelenleg is folynak kormeghatározással kapcsolatos kutatások.





A járulékos elegyrészként szinte mindenütt jelenlévő urán és leányelemei az anyakőzet oldódásakor a pórusteret kitöltő vízbe kerülnek. Az urán oxidatív talajvíz, karsztvíz és a tengervíz közegében jól oldódik, a pH valamint a  $\text{CO}_2$  parciális nyomásának függvényében uranil ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) vagy karbonát komplex (pl.  $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ) formában oldatban marad (Clark et al., 1995; Elzinga et al., 2004).



2. ábra. Uranil-ion megoszlások egy természetes karbonátos oldatban (Clark et al. 1995)

Az  $^{238}\text{U}$  alfa-bomlásakor létrejövő  $^{234}\text{Th}$ , majd a  $^{234}\text{Pa}$  felezési ideje túl rövid, hogy a tanulmányozott folyamatban szerepet játsszon, a negyedik tag, az  $^{234}\text{U}$  pedig kémiaiilag azonos a sor anyaelemével.

A leányelemek közül a sor második leghosszabb életű tagja a  $^{230}\text{Th}$ . A tórium a természetben csak négyes oxidációs állapotban stabil. Vízben, normál pH viszonyok között nagyon rosszul oldódik, vizes oldatban igen rövid időn belül hidrolizálódik és adszorbeálódik a szilárd kőzetfelszínen, nagyon hamar megkötődik olyan ásványok felületén mint a zeolitok vagy a barit (Picciotto & Wilgain, 1954; Nozaki, 1987; Smith et al., 2004).



Ennek következtében az urán elválk a leányelemétől, a radioaktív egyensúly megbomlik. Az urán jelenléti ideje az óceánokban kb. 500.000 év, míg a tóriumnak csak 300 év (Faure, 1977). A jelenléti időt ( $t$ ) a következő egyenlet definiálja:

$$t = \frac{A}{\frac{dA}{dt}} \quad (1)$$

ahol  $A$  az adott elem teljes oldott tömege az óceánokban,  $dA/dt$  pedig az adott elem évenként az óceánokba bekerülő vagy onnan kiváló mennyisége.

Ez a különbség a talaj- és karsztvízre is érvényes. Jelentős mennyiségű urán van oldott állapotban, míg a tórium csak törmelékes elegyrészekhez kötődve tud mozogni. Így bármely, tiszta oldatból kivált új ásványba csak az urán tud beépülni (Reeder et al., 2001), a tórium csak törmelékes szennyeződésként, például agyagásványok felületéhez kötődve épülhet be a kristályba. A kristály ill. közet kialakulása után a rendszer „bezáródik”, a belső elemarány megváltozása csak a radioaktív átalakulás következménye. Így egy minta  $^{230}\text{Th}$  tartalma csak a kristályba annak képződésekor bekerült urán-izotópok bomlásterméke lehet. Mennyiségének (aktivitásának) mérésével a radioaktív bomlási sor egyensúlyától való eltérés meghatározható, a minta keletkezési ideje kiszámítható.

Ez az urán-soros korhatározás alapja.

Ha a kristály mentes volt a törmelékes fázistól, tehát eredeti tórium-tartalma nincs, és az oldatban, amelyből a kristály képződött, az urán-izotópok egyensúlyban voltak, akkor  $t$  idő elteltével a  $^{230}\text{Th}$  aktivitása az alábbi egyenlettel határozható meg:

$$^{230}\text{Th}_A = ^{238}\text{U}_A (1 - e^{-\lambda_{230}t}) \quad (2)$$

ahol  $^{238}\text{U}_A$  az  $^{238}\text{U}$  aktivitása,  $\lambda_{230}$  a  $^{230}\text{Th}$  bomlási állandója. A

$$\left( \frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \right)_A$$

aktivitás arány mérésével a minta „ $t$ ” képződési kora számítható.

Cherdyntsev korszakalkotó kutatásai azonban már az ötvenes években kimutatták (lásd pl.: Ivanovich-Harmon, 1982), hogy az  $^{238}\text{U}$  és az  $^{234}\text{U}$  a természetes vizekben rendszerint nincs egyensúlyban (Klinkhammer, 1991; Henderson, 1993), a  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitás arány általában nagyobb egynél.

Ennek okai a következők:

- Az  $^{238}\text{U}$  alfa bomlásakor, valamint kisebb mértékben az ezt követő béta bomlásokkor a visszalökődő mag a kristályrácsot helyileg jelentősen roncsolja, így a keletkező  $^{234}\text{U}$  könnyebben oldatba megy, mint az anyaelem.
- Az eredetileg IV-es oxidációs állapotban kötött, így kevésbé oldható urán a bomlásokkor feloxidálódhat, a VI-os oxidációs állapotú  $^{234}\text{U}$  sokkal oldhatóbb.
- Az eredeti kristály felülethez közel lévő  $^{238}\text{U}$  bomlásakor a visszalökött mag közvetlenül az oldatba kerülhet.

Így az anyakőzet  $^{234}\text{U}$ -ban szegényedik, míg a pórusteret kitöltő vizes oldat dúsul.

Az oldatból kivált új ásvány képződésekor így az U-Th egyensúly mellett az uránizotópok közötti egyensúly sem áll fenn. Ezért a kormeghatározásra használható egyenlet is bonyolultabb:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right)_A = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} \right] \left( 1 - e^{\lambda_{234}t} e^{-\lambda_{230}t} \right) \right\} \quad (3)$$

Az egyenlet levezetését lásd a Függelékben. Az egyenlet a  $\lambda_{238} \approx 0$  közelítéssel érvényes. Ez megengedhető, mert az  $^{238}\text{U}$  felezési ideje ( $4,468 \cdot 10^9$  év) több, mint négy nagyságrenddel nagyobb az urán-soros korhatározás alkalmazási idejénél ( $< 350.000$  év). Az egyenlet transzcendens, megoldani szukcesszív approximációval vagy numerikusan lehet.

A korhatározási egyenlet igen lényeges tulajdonsága, hogy az egyes izotópok aktivitása helyett elegendő az aktivitások arányát meghatározni. Alfa-spektrometriás méréseknél minden mérendő elemet kémiaiilag el kell választani egymástól, a minta urán- és tóriumizotóp-tartalmát külön-külön határozzuk meg. Az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány nagy pontossággal meghatározható közvetlenül az urán-spektrumból (lásd *Az alfa-spektrometriás mérések elmélete* c. fejezetet), értékét csak a csúcsterületek bizonytalanságából származó hiba terheli.

A  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  aktivitásarányt nyomjelző izotóp alkalmazásával számíthatjuk a legpontosabban (részletesen lásd *A különböző geológiai mintákra kidolgozott új eljárások* c. fejezetet). Esetünkben legcélszerűbb az  $^{232}\text{U}$  nyomjelző izotóp használata. Az  $^{232}\text{U}$  szintén alfabomló, leányeleme a  $^{228}\text{Th}$ . A  $^{228}\text{Th}$  felezési ideje 1,913 év, így a  $^{232}\text{U}$  nyomjelző vegyület gyakorlatilag mindig tartalmaz  $^{228}\text{Th}$ -ot is. Az aktivitásarány a nyomjelző gyártási

idejének (utolsó elválasztás dátuma) ismeretében pontosan számítható. Legjobb, ha olyan öreg nyomjelzőt használunk, amelyben a  $^{232}\text{U}$  és a  $^{228}\text{Th}$  közötti egyensúly már beállt. Ehhez gyakorlatilag elegendő, ha a nyomjelző legalább 10 éves.

A tórium fentebb ismertetett tulajdonsága miatt a minta nem tartalmazhat  $^{228}\text{Th}$ -ot, így a tórium-spektrumban csak az általunk hozzáadott nyomjelzőben lévő  $^{228}\text{Th}$  csúcsa látható. A tórium-spektrumból az uránhoz hasonlóan nagy pontossággal meghatározható a  $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  aktivitásarány, az urán-spektrumból pedig a  $^{232}\text{U}/^{238}\text{U}$  arány. Ezekből a  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány is pontosan számítható. Ezzel a módszerrel végeredményben jóval kisebb hibával határozhatjuk meg a kort, mintha az egyes abszolút aktivitásokat külön-külön mérnénk.

Az esetleges törmelékes eredetű tórium-szennyezés a tórium-frakció mérésekor jól látszik, hiszen a spektrumban megjelenik a  $^{232}\text{Th}$  csúcsa is. Ha a szennyeződés mértéke nem túl nagy (a  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  aktivitásarány nagyobb, mint 20), akkor a kor kompenzációs számítással viszonylag pontosan meghatározható. Ha a szennyezés jelentős, akkor egyedi minta a maratás/teljes feloldás módszerével korolható (Schwarcz, 1989). Ilyenkor külön kell elemezni a minta gyenge savban oldható részét és az oldási maradékot. A frakciók  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  aktivitásarányát az  $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$  aktivitásarány függvényében ábrázolva a kapott pontokra egyenest illeszthetünk, melynek meredekségéből a  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  arány, így a kor számítható (izokron módszer /Bischoff & Fitzpatrick, 1991; Ludwig & Titterington, 1994/). Megbízható eredmény eléréséhez a mintát több részletben, különböző erősségű savakban oldva célszerű feldolgozni, így az egyenes illesztését több pontra tudjuk elvégezni. Ez sok többletmunkát jelent, és ilyen esetekben a mérési hiba természetesen jóval nagyobb, mint a szennyezetlen mintáknál. A legnagyobb probléma, hogy az oldási maradék tömege kicsi, rendszerint nem éri el az alfa-spektrometriához szükséges minimumot (1-2g). Ezért ezt a módszert az eddigi méréseim során nem tudtam kipróbálni.

A törmelékes szennyeződés okozta hiba korrigálására és a nyílt rendszerek problematikájának kezelésére több más módszert is kidolgoztak (Gascoyne és Schwarcz in: Ivanovich, Harmon, 1982). A tórium-szennyezés indikátora más, a vízben nem oldódó elem is lehet (Henderson et al., 2001).

Az urán-soros korhatározás manapság egyik leginkább kutatott területe a nyílt rendszerek, például a víz számára átjárható üledékek problematikája. Szintén nehezen korolható a csontminták, ahol az urán nagy része nem az élet során épül be, hanem a betemetődés után a környező üledékekből migrál csontba és kötődik meg a foszfátokon (Pike et al., 2002).

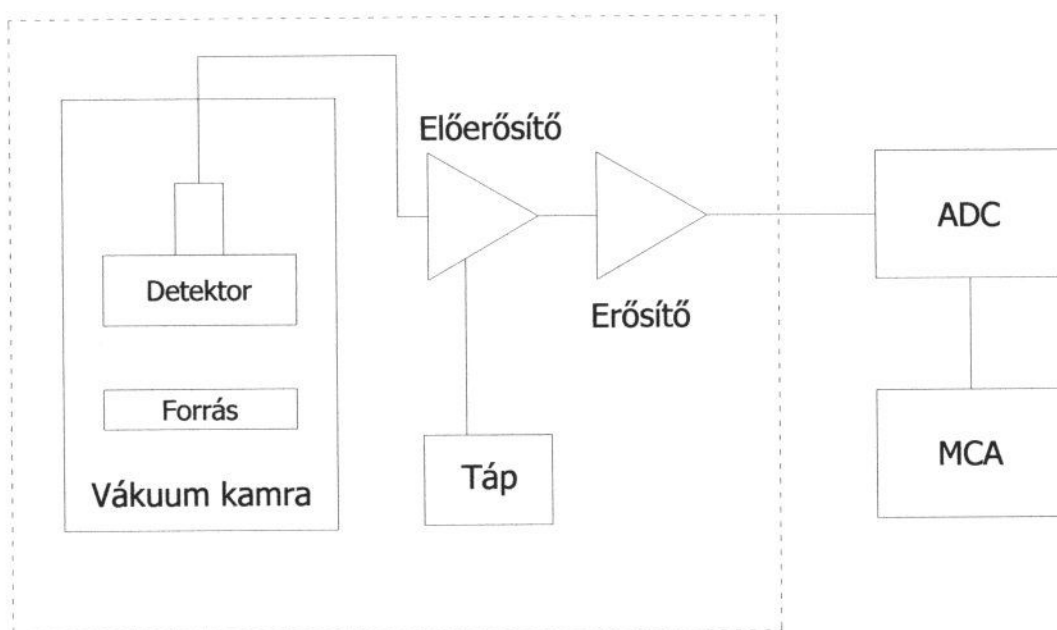
### Az alfa-spektrometriás mérések elmélete

Alfa-spektrometriánál a radioaktív átalakulás során keletkező alfa-részecskét detektáljuk. A mért alfa-spektrum a detektált alfa-részecskék mennyiségének energia szerinti eloszlása. Az elbomló mag az alfa-részecskét diszkrét energiával bocsátja ki. Az energia függ a bomlás teljes energiájától, a visszalökött mag által elvitt energiától, valamint attól, hogy a leánymag melyik energiaszintjére történik a bomlás. Természetes alfa-bomló nuklidokra ez az érték 4-9 MeV közötti, az urán-soros korhatározás szempontjából legfontosabb izotópok  $\alpha$ -energiáit az 1. táblázat tartalmazza. Részletesebb magfizikai adatok a Függelékben találhatóak.

Izotóp	Főbb $\alpha$ -energiák (MeV)
U-sor	
$^{238}\text{U}$	4,196 4,147
$^{234}\text{U}$	4,776 4,724
$^{230}\text{Th}$	4,688 4,621
Th-sor	
$^{232}\text{Th}$	4,012 3,950
$^{228}\text{Th}$	5,423 5,341
$^{224}\text{Ra}$	5,685 5,447
Nyomjelző	
$^{232}\text{U}$	5,320 5,264

1. táblázat

Az alfa-részecskék erősen ionizáló részecskék, a detektorok néhány kivételtől eltekintve ionizációs elven működnek. A szilícium félvezető detektorok megjelenése óta (1970-es évek) a mérések döntő többségét ilyen műszerekkel végzik, ezért a továbbiakban ezek működését ismertetem. A félvezető detektoros alfa-spektrométer vázolata a 3. ábrán látható.



3. ábra. A félvezető detektoros alfa-spektrométer vázlata

Az alfa-forrás az előzetesen kémiai elválasztott és tisztított mérendő elemet és egy inaktív hordozót tartalmazó, korong geometriájú, 15-25mm átmérőjű forrás. Az alfa-részecskék hatótávolsága normál állapotú levegőben néhány cm, szilárd anyagban csak néhány  $\mu\text{m}$ , ezért az alfa-források alapkövetelménye az igen kis rétegvastagság. Ehhez szükséges, hogy a forrás a mérendő elemen kívül ne tartalmazzon más, vastagságot növelő anyagot, és az alfa-bomló elem a hordozó anyag felületén egyenletesen vékony rétegben legyen elosztatva. A forráskészítés hagyományos módja az elektrolízis, amikor a mérendő elemet vizes elektrolitos oldatából polírozott rozsdamentes acél korongra elektrolizáljuk (Hallstadius, 1984). Az utóbbi évtizedben kezd teret hódítani a mikroszapadékos forráskészítés, melyet *Az urán-soros korhatározás hazai megvalósítása során alkalmazott modern radiokémiai módszerek c.* részben ismertetek.

A félvezető detektorok legáltalánosabban használt típusa a felületi záróréteges implantált szilícium detektor (PIPS detektor). A becsapódó alfa-részecske a detektor érzékeny rétegében ionizációval töltéshordozókat hoz létre, amelyek a külső elektromos tér hatására az elektródok felé mozognak, ezt a detektor elektronikája áramimpulzusként érzékeli. Az impulzus nagysága az alfa-részecske energiájával arányos. Nagy előnye ezeknek a detektoroknak, hogy hatásfokuk független az alfa-részecske energiájától, ezért a gamma-spektrométereknél megszokott hatásfok-kalibrációra itt nincs szükség. Az érzékeny réteg méretét (140-160 $\mu\text{m}$ , CANBERRA) úgy választják meg, hogy az alfa-részecskéket

gyakorlatilag 100%-os hatásfokkal detektálják, így az abszolút hatásfok csak a geometria függvénye. Egy szokásos 15-25mm átmérőjű forrásnál,  $450\text{mm}^2$ -es detektornál és néhány mm forrás-detektor távolságnál ez 20-30%. A detektorban béta elektronok csak kis hatásfokkal, gamma-fotonok és neutronok pedig egyáltalán nem keltenek jelet, ezért a háttér igen alacsony, jellemző értéke szennyezetlen detektornál kisebb, mint  $0,05$  beütés/óra/ $\text{cm}^2$  detektor felület (CANBERRA).

A detektor belépő ablaka nagyon vékony, így kis forrás detektor távolságnál is jó felbontás érhető el. Az elméleti érték (a csúcs félérték-szélessége) 18-20 keV, ezt a valóságban azonban csak kisátmérőjű, nagyon gondosan elkészített elektrolizált forrással lehet elérni nagyobb, néhány centis forrás-detektor távolságnál. A felbontás normál mérési körülmények között elektrolizált forrásokra 30-40 keV, mikrocsapadékos forrásokra 50-60 keV (Sill, 1987). Az alfa-spektrumok jellegzetessége a csúcsok „farka” az alacsony-energiájú oldalon, valamint páratlan tömegszámú magoknál a csúcsok „válla” a nagy-energiájú oldalon. Főképp az első miatt a csúcsok talpszélessége (FWTM) akár 100 keV is lehet. Ez nem okoz problémát egyes szeparált elemek alfa-bomló izotópjainak mérésénél, mert a csúcsok közötti távolság, kevés kivételtől eltekintve nagyobb, mint 200 keV. Különböző elemeknek azonban gyakran van olyan izotópjuk, melyek alfa-energiája közeli, így a csúcsuk átfed. Léteznek ugyan korrekciós programok, melyek az átfedő (multipllett) csúcsokat szétválasztják, de ezek csak olyan nagy beütésszámoknál működőképesek, ami a gyakorlatban rendszerint elérhetetlen. Ezért a mérés előtti gondos radiokémiai elválasztás elkerülhetetlen.

Az alfa-részecskék útjuk során ionizálják a közeget, amin áthaladnak. Ez energiaveszteséget okoz, ami a csúcsok kiszélesedéséhez vezet. Ennek elkerülésére, de legalábbis a hatás minimalizálására a detektor és a forrástartó kis méretű vákuumkamrában van, a spektrométerhez kapcsolt vákuumszivattyú biztosítja, hogy az alfa-részecskék levegő-ionizációs energiaveszteség nélkül érijék el a detektort. A felbontás tovább javítható, ha a forrás távolabb van a detektortól. Ekkor az alfa-részecskék merőlegeshez közeli szög alatt érik el a detektort, így rövidebb úton haladnak át a detektor aranyozott belépő ablakán, valamint a forrás-rétegben megtett útjuk is kisebb. A geometriai hatásfok viszont a távolság négyzetével arányosan csökken, ezért a minimálisnál nagyobb forrás-detektor távolság csak akkor alkalmazható, ha a forrás aktivitása elegendően nagy. Geológiai mintáknál az aktivitás néhányszor tíz mBq, ezért rendszerint csak a legkisebb forrás-detektor távolság



használható. Az átlagos mérési idő így is több napos, de nem ritka az egy-két hetes, sőt az egyhónapos mérés sem.

A detektor jelét erősítés után az ADC egység digitalizálja, majd sokcsatornás analízátor (MCA) regisztrálja a spektrumot (3. ábra). Az alkalmazott csatornaszám 256 és 4096 közötti.

Az alfa-spektrumok feldolgozására több gyári program is rendelkezésre áll, de eddigi tapasztalatom szerint kis aktivitásokra egyik sem használható jól, még olyan jelentős kutatóhelyen, mint a NAÜ Radiokémiai Laboratóriuma is a „kézi” kiértékelést használják (J. Gastaud, szóbeli közlés), ami gyakorlatilag a spektrum csúcsainak tapasztalat alapján történő kijelölése. Ez az eljárás első hallásra furcsának tűnhet, de az alfa-spektrumok tulajdonságai miatt járható útnak bizonyult. A magyarázat az, hogy kis beütésszámoknál (<3-4000), jó felbontás esetén, a csúcs „valós” alakját közelítő függvények illesztése nagyobb hibát okoz, mint a teljes csúcsterület statisztikus hibája (Bernyiscsek, 1998). Az illesztés problémakörének részletesebb tárgyalása nem célja dolgozatomnak.

Szólni kell még a detektor szennyeződéséről, amely az urán-soros méréseknél igen jelentős probléma. A detektor két módon szennyeződhet: egyrészt közvetlenül a forrásból kerülhet rá radioaktív izotóp, másrészt a forrásban történő alfa-bomlás során a visszalökött, sokszor szintén radioaktív leánymag a detektorba csapódhat.

Az első eset ellen gondos munkával, és a detektor időnkénti izopropil-alkoholos tisztításával könnyű védekezni. A második eset jóval bonyolultabb. A detektorba csapódó visszalökött mag eltávolítására már semmilyen lehetőség nincs. A probléma akkor jelentős, ha a forráson lévő izotópok valamelyikének leányeleme egy-két nap és néhány hét közötti felezési idejű. Ekkor ugyanis a becsapódott magok bomlása miatti háttérnövekedés nagy és nehezen számítható, mert már egy átlagos egy-két napos mérési időnél is jelentősen változik. Ez nem csak a szennyeződés utáni mérésnél probléma, hanem már a szennyező forrás mérésénél is, hiszen a háttér a mérés alatt folyamatosan nő. Ha a felezési idő kisebb, akkor a detektor „hűtésével”, azaz megfelelő ideig történő pihentetéssel megvárható, amíg a becsapódott magok lebomlanak. Ez azonban csak az óras nagyságrendbe eső felezési időkhöz járható út. Ha a szennyező mag felezési ideje hosszú, akkor pedig a háttér időnkénti ellenőrzése elegendő, egy mérés alatt jelentősen nem változik.

Az urán-soros mérésnél egy urán- és egy tórium-forrást mérünk (6. ábra, 7. ábra). Az urán-forrást a készítés után a lehető legrövidebb időn belül mérni kell, hogy a  $^{228}\text{Th}$  felszaporodása elhanyagolható legyen, így méréskor a forrás csak U izotópokat tartalmaz.

A forráson lévő izotópok közül az  $^{238}\text{U}$  és a  $^{234}\text{U}$  egyáltalán nem okoz problémát, mert mindkét izotóp alfa-bomló leányai hosszú felezési idejűek. Az  $^{232}\text{U}$  hosszútávon komoly szennyezést okoz, mert a leány  $^{228}\text{Th}$  felezési ideje 1,9 év. Ez elég nagy ahhoz, hogy egy mérés alatt a háttér ne változzon számottevően, a lassú folyamatos háttérnövekedés miatt azonban az 5 MeV környékén detektálható legkisebb aktivitás a detektor „élete” során többszörösére nő.

Még súlyosabb a probléma a tórium-forrásnál. A  $^{230}\text{Th}$  leánya a  $^{226}\text{Ra}$  felezési ideje hosszú (1600 év), így gondot nem okoz. De a  $^{228}\text{Th}$  leánya a 3,6 nap felezési idejű  $^{224}\text{Ra}$  által okozott háttér igen nagy, aktívabb minta mérése után a detektor napokig használhatatlan, mert a  $^{224}\text{Ra}$  csúcsának alacsony energiás része átfed a  $^{228}\text{Th}$  csúcsával. A további leányelemek még rövidebb felezési idejűek, ezért a tórium-spektrumban mindig látható a  $^{228}\text{Th}$  összes alfa-bomló leánya. Ezek a leánymagok rendszerint már a mérés idejére jelentősen belenőnek a forrásba, a mérés ideje alatt pedig aktivitásuk még tovább nő. Szerencsére a rövid felezési idő miatt ezek magas alfa-energiájúak, így nem zavarják a mérést, és hamar kibomlanak a detektorból. A forráson esetlegesen jelenlévő  $^{232}\text{Th}$  pedig az  $^{232}\text{U}$ -vel azonos hatású, hiszen leányeleme szintén a  $^{228}\text{Th}$ .

Általános szabály, hogy egy detektort lehetőleg csak egyféle elem izotópjainak mérésére célszerű használni. A tórium mérésénél alkalmazható az „egy kamra két detektor” módszer, azaz a szennyezett detektort a hűtés idejére egy már kitisztult detektorral cserélünk le, így csökkentve az alfa-kamra állásidejét. Ez az eljárás azonban nem igazán használ a detektoroknak, és a cserekor az energia-kalibráció is rendszerint elromlik.

Meg kell tehát akadályozni, hogy a visszalökött mag elérje a detektort. Erre két módszer használatos: le kell rontani a vákuumot olyan mértékűre, hogy az alfa-részek még jelentős veszteség nélkül elérjék a detektort, de a kisebb hatótávolságú magok már nem, valamint a forrást a detektorhoz képest néhány voltos negatív feszültségre kell kapcsolni, hogy a lelassult pozitív töltésű magok visszajussanak a forrásba. Ideális beállítással elérhető, hogy a spektrum csúcsai csak elhanyagolható mértékben szélesedjenek ki, a visszalökött magok viszont nagy valószínűséggel nem jutnak a detektorba (Sill és Olson, 1970). Hátrány, hogy költséges vákuumszabályozó rendszert kell alkalmazni.



### ***Az urán- és tórium-tartalom méréséhez szükséges alfa forrás készítésére általánosan alkalmazott módszerek***

A radiokémiai műveletsor célja, hogy a minta mátrixában többé-kevésbé homogén eloszlású mérendő aktinidát a mátrix elemeitől, főképp a többi alfa-bomló izotóptól a lehető legnagyobb mértékben elválassza, és az alfa-spektrometriához szükséges formában valamilyen szilárd hordozóra egyenletesen vékony rétegben felvigye.

Az urán-soros méréseknél az általános radiokémiai folyamat a következő lépésekből áll:

- minta előkészítés,
- feltárás,
- előkoncentráció,
- urán-tórium elválasztás,
- forráskészítés.

A minta előkészítés során a begyűjtött mintát vagy annak egy részét meg kell tisztítani az esetleges szennyeződésektől, majd a minta típusától függően elő kell készíteni a feltáráshoz (szárítás, ha van szervesanyag-tartalom: hamvasztás, törés, porítás, tömegmérés, stb.).

A feltárás két módon történhet: maratásos oldással vagy teljes, maradék nélküli oldással. Az első esetben az oldás a feltárni kívánt elegyrészt jól, a maradékot kevésbé oldó, hígított savakkal történik. Ilyenkor lényeges, hogy az anyag meddig érintkezik az oldószerrel.

A teljes feltáráskor forró, tömény savakat alkalmazunk, nagyobb szilikát tartalmú mintáknál HF, HNO<sub>3</sub>, HCl sorrendben (Lee et al., 2004). Ha az oldás végén jelentős mennyiségű a maradék, akkor azzal a feltárási folyamatot még egyszer, vagy akár többször is végig kell csinálni. A szerves maradványokat forró salétromsavba adagolt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vel, esetleg tömény perklórsavval roncsoljuk. Savakban nagyon rosszul oldódó alkáliföldfém-szulfátokat nátrium-karbonátos konverzióval vagy megömllesztéssel visszük oldatba. A feltárás végén a mintaoldatnak tisztának, fel nem oldott részeketől mentesnek kell lennie. Az esetleges oldási maradékot (pl.: agyagásványok) membránszűréssel vagy centrifugálással eltávolítjuk.

Aktinidáknál az előkoncentrációs lépés általában vas-hidroxidos (esetenként kalcium-oxalátos) együttleválasztás (Duff, et al., 2002; Lee et al. 2004.). Mindkét módszer lényege, hogy megfelelő pH esetén az oldatban lévő aktinidák (a legtöbb fémionnal együtt) a jóval nagyobb tömegben jelenlévő vas ill. kalcium ionokkal együtt válnak ki az oldatból. A csapadékot szűréssel vagy centrifugálással elválasztjuk az oldattól, majd hígított savban

(pl. 8M HNO<sub>3</sub>) feloldjuk. Az előkoncentrációval az alkálifém-ionok teljesen elválaszthatók, ezért ez a lépés különösen fontos tengeri eredetű mintáknál. Az urán-soros méréseknél általában vas-hidroxidos eljárást alkalmazunk, amely során a kálium és nátrium ionok mellett a kalcium és magnézium ionok jelentős része is elválasztható, ez a karbonátok (kalcit, aragonit, dolomit) és a szulfátok (gipsz, barit) feldolgozásánál jelentős.

Az urán és a tórium szeparálására a következő eljárások használatosak:

- oldószeres extrakció,
- ioncserés kromatográfia,
- extrakciós kromatográfia.

Az oldószeres extrakció ilyen feladatra ma már ritkán használatos. Főbb hátrányai, hogy vegyszer igénye nagy, így sok a keletkező hulladék is, valamint az, hogy a másik két eljárásnál nehezkesebb, és kevésbé szelektív (Sill, 1974).

Az urán-tórium elválasztás „hagyományos” módja az ioncsere. Történetileg az urán elválasztására először erősen savas kationcserélőket alkalmaztak, amin az urán uranyl ion (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) formában kötődött meg. Az urán mellett azonban sok más elem kationja is megkötődött, és nem lehetett szelektíven eluálni sem (Inczédy, 1980). Később kimutatták, hogy az urán a feltárási oldatokban nátrium-karbonát vagy kénsav komplex anionként van jelen. Anioncserélő gyantákon ezek a komplexek jó hatásfokkal és szelektíven megköthetők, az oldatban lévő urán gyakorlatilag teljes mennyisége – a feltárási oldattól függően – szulfát- vagy karbonát-komplex anion formában megkötődik. Az urán képez továbbá anionos klorid komplexeket is. A tórium anionos komplex formában főleg nitrátként anioncserélőn szintén jól megkötődik. Az urán-soros korhatározás mintáinál az urán és a tórium elválasztására és az elválasztott frakciók tisztítására legtöbbször a Dowex 1x8 vagy az AG-1x8 erősen bázisos anioncserélő gyantát használják, melyek kvaterner amin csoportot tartalmazó polimerek. A közelmúltban az aktinidák elválasztására speciális ioncserélőket is kifejlesztettek (Burnett, et al., 1997). Urán-soros minták feltárási oldata általában nitrátos vagy kloridos. Ezekben a gyantákon az urán kloridos, míg a tórium nitrátos közegben kötődik meg. Így a teljes elválasztáshoz két ioncserét kell végezni, és a kettő között az oldatot kloridosból nitrátosba vagy vissza kell alakítani. Az ioncserés elválasztást általában ioncserélő oszlopon kromatográfiásan végzik. Az oszlop átmérője kb. 1 cm, a gyanta töltet magassága 8-10 cm, így a teljes, kétoszlopos elválasztáshoz mintegy 15 cm<sup>3</sup> nedves gyanta szükséges. Ennek száraz tömege kb. 8 g.

Az extrakciós kromatográfia a legmodernebb elválasztási eljárás, amely ötvözi az oldószeres extrakció és a kromatográfias technika jó tulajdonságait, és emellett még több előnnyel is rendelkezik. Az extrakciós kromatográfiát az ioncseréhez hasonlóan oszlopon lehet végezni, melynek mérete azonban jóval kisebb: a 8 mm átmérőjű oszlopot 3-4 cm magasságig kell megtölteni kb. 0,5 g száraz tömegű szilárd extraháló szerrel. Az urán-tórium elválasztásra a legalkalmasabb az UTEVA nevű anyag. Ezzel a teljes elválasztási folyamat egy lépésben, igen jó, gyakorlatilag 100 %-os kitermeléssel elvégezhető. Ez a legnagyobb előnye az ioncserével szemben, amellett a mosáshoz és az elúcióhoz szükséges savmennyiség is jelentősen kisebb. A kis oszloptérfogat miatt a terhelő oldat is csak 20-30 ml lehet, de ez az urán-soros minták esetén általában nem probléma. Sajnos az anyag igen drága, ára több mint hatszorosa az ioncserélő gyantának. Azonban az egy elválasztáshoz szükséges gyantamennyiség még mindig olcsóbb, mint a többi eljárás anyagszükséglete.

Az utolsó lépés az elválasztott és tisztított urán és tórium frakcióból alfa-spektrometriás mérésre alkalmas forrást készítése. Ez a közelmúltig szinte kizárólag elektrolízissel történt. Az uránt ill. a tóriumot az őket tartalmazó oldatból a megfelelő paraméterek, főképp a pH gondos beállítása után katódként kapcsolt polírozott, rozsdamentes acélkorongra elektrolizáljuk. Az anód platina, az áramerősség  $\sim 1\text{A}$ , az elektrolízis ideje kb. egy óra. Elektrolízissel nagyon vékony, így jó felbontású, és stabil forrást lehet készíteni. Probléma, hogy a művelet bonyolult, és az alfa-forrás készítésénél alkalmazott cellafeszültségnél nem szelektív, azaz a szennyező fémionok ugyanúgy leválnak, mint az urán vagy a tórium.

Az utóbbi évtizedben kezd teret hódítani a mikrocsapadékos forráskészítés. Itt az elútumokhoz megfelelő mikrocsapadékot képző, rendkívül kis oldhatóságú anyagot, ritkaföldfém (Ce, Nd) fluoridot adunk, és a csapadékot, melyhez az urán ill. a tórium ionjai hozzátapadnak, sima felületű membránszűrőre szűrjük. Előny az egyszerűség, az igen jó hatásfok és az, hogy a csapadékképzéskor fennálló paraméterek változtatásával (redox viszony) szelektivitás is lehetséges. Így a forráskészítés egyben egy újabb tisztító lépés is. Hátrány a rosszabb felbontás és a sérülékenység.

## Kísérleti munka

### ***Az urán-soros korhatározás hazai megvalósítása során alkalmazott modern radiokémiai módszerek***

A korhatározási eljárás első hazai megvalósítása során a két legfontosabb lépésnél, az urán-tórium elválasztásnál és az alfa forrás készítésénél modern, egy-másfél évtizede kidolgozott módszereket alkalmaztam. Ezeket a módszereket kis és közepes aktivitású minták feldolgozására fejlesztették ki, hazai alkalmazásukra eddig csak a BMGE Nukleáris Technikai Intézetében és a Paksi Atomerőműben került sor (Vajda et al., 2002). Az irodalmi leírások (pl.: Horwitz et al., 1992; La Rosa et al., 2001) és a BMGE NTI tapasztalatai alapján feltételezhető volt, hogy ezek a módszerek kisebb módosításokkal alkalmazhatók lesznek az urán-soros kormeghatározás mintáinak feldolgozására is. A kísérleti mérések ezt a feltételezést teljes mértékben igazolták.

#### Urán-tórium elválasztás

Az urán és a tórium elválasztását szilárd bázisú extrakciós kromatográfiával végeztem. A felhasznált kromatográfiás anyag neve UTEVA, melyet a kilencvenes évek elején fejlesztettek ki (Horwitz et al., 1992; Horwitz et al., 1995).

Az UTEVA gyanta inert polimer hordozóra impregnált dipentil-pentil-foszfónát. A dipentil-pentil-foszfónát eredetileg folyadék, amely a szilárd hordozóhoz a pentil-csoportokon keresztül kapcsolódik. Az UTEVA használatával elkerülhetők a folyadék-folyadék extrakció nehézségei. A hordozó a szemcsemérettől függően Amberchrom CG-71 (50-100  $\mu\text{m}$ ), vagy Amberlite XAD-7 (100-125  $\mu\text{m}$ ) műgyanta. Az UTEVA gyanta további tulajdonságait a 2. táblázat tartalmazza.

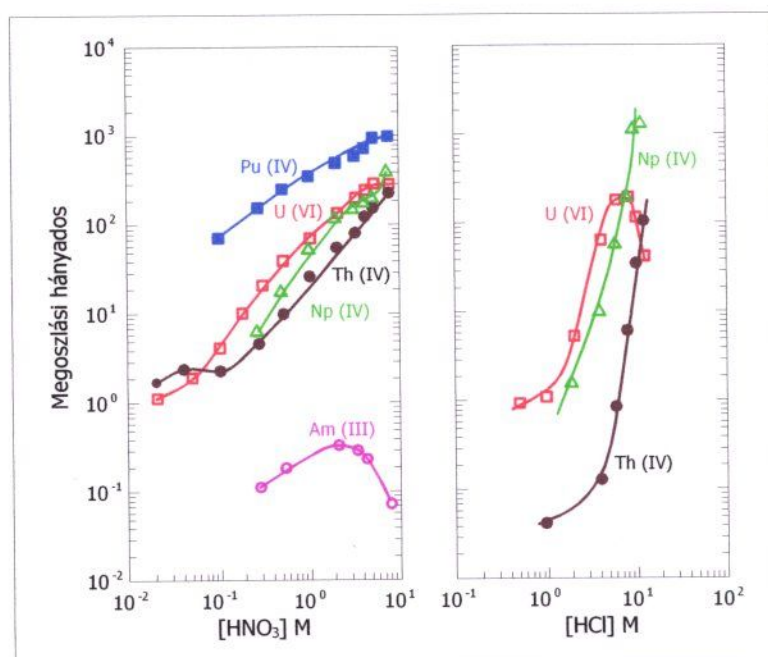
Extrakciós anyagtartalom	40 tömeg%
Ágysűrűség	0,386 g/ml
Stabil fázis térfogat	0,167 ml / ágytérfogat ml
Mobil fázis térfogat	0,65 ml / ágytérfogat ml
Kapacitás	37 mg U / ágytérfogat ml

2. táblázat. Az UTEVA gyanta lényegesebb tulajdonságai



Az UTEVA gyanta a négyértékű aktinidák mellett az urán megkötésére is képes. Az UTEVA kloridos és nitrátos közegben is működik, ez nagy előnye az ioncserélő gyantákkal szemben, amelyeknél a kloridos közegben kötődő urán és a nitrátos közegben kötődő tórium csak két külön oszlopon választható el. Lényeges szempont, hogy az UTEVA gyantával töltött 8 mm átmérőjű oszlop magassága csak 34 mm, így az elválasztáshoz kis mennyiségű gyanta szükséges, és a felvitt oldatok gyorsan átfolynak. A teljes elválasztás időszükséglete általában 2-3 óra, ezt némely mintánál előforduló eltömődés – melyet valószínűleg cirkónium-tartalmú gél képződése okoz – megnövelheti.

Az UTEVA uránra és négyértékű aktinidákra vonatkoztatott megoszlási hányadosait kloridos és nitrátos közegben a 4. ábra mutatja.



4. ábra. Az UTEVA megoszlási hányadosai nitrátos és kloridos közegben

A megoszlási hányadosok alapján az urán és a tórium a legjobban 8M HNO<sub>3</sub>-as közegben kötődik, ezért az elválasztásra előkészített mintát 8M HNO<sub>3</sub>-ban oldva vittem az oszlopra. Az uránra és a tóriumra vonatkoztatott megoszlási hányadosok különbsége viszont kloridos közegben nagyobb, ezért az elúció előtt az oszlopot 5 ml 9M HCl-val klorid formájúvá alakítottam.

A felvitt terhelőoldat térfogata általában 20 ml volt, de néhány mintánál (pl. csontminták) ennél jóval nagyobb, 50-80 ml oldatot is az oszlopra vittem.

Az extrakciós kromatográfia a következő folyamatok szerint történik:



Az UTEVA a négyértékű aktinidákat, valamint a VI oxidációs állapotú uránt nitrát vagy klorid komplex formában köti meg.

Az UTEVA-n az ioncserélő gyantákkal szemben, melyek vasionok jelenlétében – főleg klorid tartalmú oldatokban – általában rossz hatásfokkal működnek, vas kiszózó ágens jelenlétében javul az aktinida-komplexek megkötődése, ezért a terhelő oldathoz vas-nitrátot adtam, és az oszlopból a megkötni nem kívánt összes iont 8M HNO<sub>3</sub>-ban oldott vas-nitráttal mostam ki. Az UTEVA salétromsavas mosásával olyan gyorsan és jó hatásfokkal eluálható gyakorlatilag minden zavaró ion, hogy kis tömegű mintáknál az extrakciós kromatográfia előkoncentráció nélkül is elvégezhető. A gyanta fejlesztői által elvégzett lemosási kísérlet néhány eredményét a 3. táblázat tartalmazza.

Elem	A szabad ágytérfogatnyi (itt 0,6 ml) eluáló oldat-adagok száma				
	2M HNO <sub>3</sub> -val eluált részarány (%)				0,02M HNO <sub>3</sub> -val eluált részarány (%)
	1-5	6-10	11-15	16-20	31-40
Li	99,4	-	-	-	-
Na	95,0	<1,2	-	-	-
Mg	101	-	-	-	-
Al	92	<5,8	-	-	-
K	<123	-	-	-	-
Ca	92,4	<13,3	-	-	-
Fe	94,0	<0,3	-	-	-
Rb	102	-	-	-	-
Sr	101	-	-	-	-
Zr	56,4	35,7	(1,4)	-	-
Ru	59,6	<19,2	<19,2	-	-
Ba	96,6	<14,4	-	-	-
Ce	96,3	<25	-	-	-
Pb	98,4	<5,8	-	-	-
U	-	-	-	-	>99

3. táblázat. A különböző elemek elúciójához szükséges mosóoldat-térfogatok

A felvitt vas-nitrát tartalmú mosóoldat térfogata 15-20 ml volt, majd 5 ml 8M HNO<sub>3</sub>-as mosással a visszamaradt vasionokat is eluáltam. Ezt követte az 5 ml 9M HCl felvitelével történő kloridos átformázás.

Az átformázás után először a tóriumot eluáltam 20 ml 4M HCl-val. Az urán és a tórium megoszlási hányadosának különbsége 4M HCl koncentrációnál a legnagyobb, és az uráné még elég nagy ahhoz, hogy számottevően ne mosódjon le az oszlopról. A tóriumot a 20 ml mosóoldat viszont teljesen eluálja. Ezt követően 20 ml 0,1M HCl-val az uránt is eluáltam az oszlopról. A szükséges oldat térfogatokat az irodalmi adatok és az NTI tapasztalatai alapján állapítottam meg.

Az alfa-spektrumok kiértékelése alapján megállapítható volt, hogy az elválasztás az összes feldolgozott minta esetében tökéletes volt (>99 %). Az extrakció kémiai kitermelését külön nem vizsgáltam, de az elvégzett kontrollméréseknél, amikor az egész mintafeldolgozási folyamatot csak a nyomjelzővel végeztem el, a teljes folyamat kitermelése is nagyobb volt, mint 95 %. Így joggal feltételezhető, hogy az irodalomban szereplő >99% hatásfokérték teljesült.

Összefoglalva, az UTEVA gyantával végzett extrakciós kromatográfia az ioncseréhez és az oldószeres extrakcióhoz képest a következő előnyökkel rendelkezik:

- közel 100 %-os hatásfok az elválasztásban és a kitermelésben szemben a rosszabb hatásfokú oldószeres extrakcióval,
- egy lépéses elválasztás szemben a kétlépéses ioncserével,
- kevesebb az anyagszükséglet, mint az ioncserénél a nagyobb megoszlási hányadosok miatt, illetve a folyadékos extrakciónál a hordozóra vitt extrahálószer alkalmazása miatt,
- egyszerűbb,
- gyorsabb eljárás az extrakciós kromatográfia kedvezőbb kinetikájú folyamatai miatt (a sebességet a filmben lejátszódó megkötődés határozza meg, nem a fázis belsejében lejátszódó diffúzió).

#### Alfa-forrás készítése

Az alfa-forrás elkészítése hagyományos elektrolízissel a mintafeldolgozás legnehezebb és legkevésbé kontrollálható/reprodukálható művelete. A szükséges pH érték és áramsűrűség pontos beállítása eleve nem könnyű, az induló állapot az elektrolízis során pedig csak nagyon nehézkesen vagy egyáltalán nem tartható fenn. Komoly probléma a platina elektród (anód) és az elektrolizáló cella megtisztítása az egyes használatok között. Az egyetlen hatékony megoldás, hogy minden minta után egy radioaktív izotópot nem tartalmazó, „vak” oldattal is elvégezzük az elektrolízist. Ez kétszeres munkát jelent.

Az elektrolízis során néha előfordul, hogy a teljes - nehezen előállított - tórium vagy urán frakció elvész (Ford & Takácsné Bolner 1991), például a nem megfelelő áramsűrűség, a katódfelem egyenetlensége vagy nem megfelelő előkezelése miatt (zsírszennyezés).

Az elmúlt másfél évtizedben az alfa-forrás készítésének teljesen új eljárását dolgozták ki (Sill, 1987). Az új módszer lényege, hogy a mintaoldatban az alfa-radioaktív izotópokat tartalmazó ionokat nagyon rosszul oldódó mikrocspadék felületén adszorbeálják, és az oldatot kis pórusméretű membránon átszűrik. Az alfa-forrás maga a szűrőmembrán lesz. Alkalmos mikrocspadék képző vegyületek nagyon kis oldhatóságú mikrokristályos csapadékok, melyeken –az azonos morfológia miatt- az urán és a tórium ionok felületi adszorpcióval vagy együttleválási mechanizmussal megkötődnek (pl. a cérium-fluorid, a cérium-hidroxid és a neodímium-fluorid). Kísérleteim során a neodímium-fluoridot használtam.

A neodímium nitrátos oldatát kell az 5ml 40%-os HF-ot tartalmazó, 20 ml 1M HNO<sub>3</sub>-as mintaoldatba adagolni, ahol néhány perc alatt a neodímium-nitrát oldhatatlan neodímium-fluoriddá alakul, és csapadékként kiválik. Ezen a csapadékon megkötődnek a jelen lévő három vagy négyértékű aktinidaionok, jelen esetben a tórium. A hatos oxidációs állapotú urán csak redukálás után kötődik meg, így a forráskészítés maga is egy újabb urán-tórium elválasztás, melynek során még az extrakciós kromatográfia után esetleg jelenlévő néhány tized százaléknyi keresztzennyezés is eltávolítható. A feldolgozott minták átlagos urántartalma (<sup>238</sup>U) néhány mikrogramm, a tórium izotópok tömege ennél több nagyságrenddel kisebb. Ekkora anyagmennyiség teljes megkötéséhez 100µl neodímium-nitrát oldat (50µg Nd/100 µl oldat) elegendő, és ez az anyagmennyiség a 25 mm átmérőjű szűrőmembránon az alfa-spektrometria számára még megfelelően vékony, néhány tized µm vastag réteget képez.

A szűrést 50 ml-es tölcsérrel rendelkező poliszulfon szűrőtölcsérrel végeztem, a membrán 0,2 µm pórusméretű PTFE anyagú membrán volt. Használat után a szűrőtölcsért bórsavas 4M HNO<sub>3</sub>-ban kell öblíteni. A bórsav bontja a fluoridokat, így a tölcsér a szokásos mosási eljárással megtisztítható.

A mikrocspadék kialakulására szánt fél órás várakozási idő ehhez a pórusmérethez igazodik, vagyis a kialakult csapadékszemcsék mérete nagyobb, mint 0,2 µm, ezért az alfa-forrás az elméleti néhány tized mikron vastagságú egyenletes réteg helyett a membrán pórusainál csoportosuló nagyobb szemcsékből áll. A nagyobb anyagvastagság miatt az így készített forrásokkal nem érhető el az elektrolízissel készített források 20-30 keV-es



felbontóképessége, de a pontos radiokémiai szeparáció után erre nincs is szükség, a membrán források 45-60 keV-es felbontóképessége általában tökéletesen elegendő. Ez igaz az urán-soros kormeghatározásban történő felhasználásra is, ahol a mérendő alfa-energiák között a legkisebb különbség is 570 keV. Jobb felbontást igénylő mérések esetén kisebb pórusméretű membrán használatával (és kisebb méretű mikrokristály növesztésével javítani lehetne a felbontóképességen, de az ilyen membránok beszerzésének körülményessége és főképp a membránok ára nem teszi lehetővé rutinszerű alkalmazásukat.

Összefoglalva a mikrocsapadékos membrán-forrás előnyeit az elektrodepozícióval szemben:

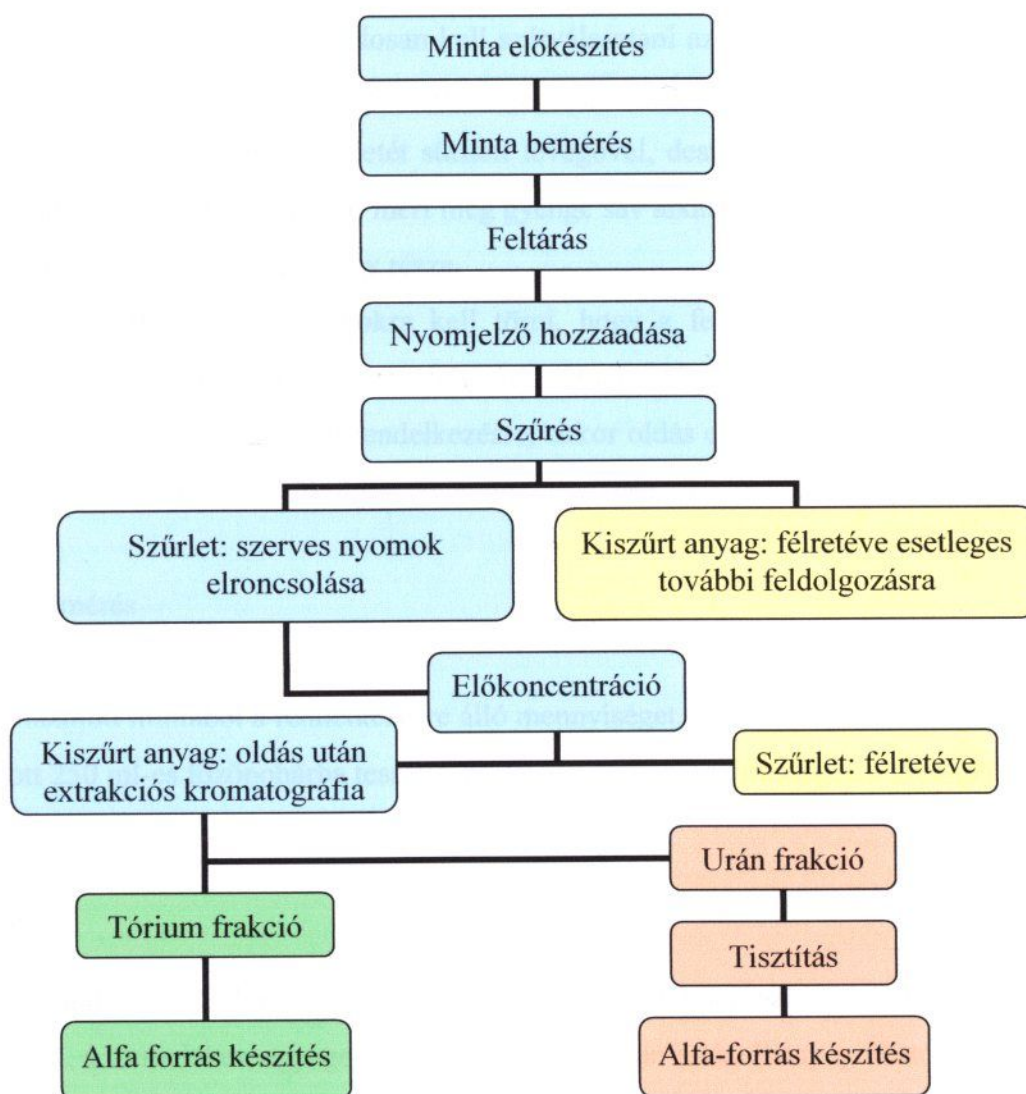
- lényegesen egyszerűbb és gyorsabb megoldás,
- izotópszelektív,
- a kitermelés reprodukálható, általában nagyobb, mint 95 %,
- a szűrő tisztítása jóval egyszerűbb, mint az elektrolizáló celláé,
- nincs különbség az urán és a tórium forrás elkészítése között.

Az egyetlen hátrány, a rosszabb felbontóképesség az urán-soros mérések esetében nem zavaró.

## A különböző geológiai mintákra kidolgozott új eljárások

### Karbonátok (kalcit, aragonit)

Az urán-soros kormeghatározás során a leggyakrabban vizsgált ásvány a kalcit és az aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ). A kidolgozott általános mintafeldolgozási eljárást a kalciton mutatom be, az aragonit feldolgozása a kalcitéval azonos módon történik. Az eljárás főbb lépései a következők:



5. ábra. Az alfa-források készítésének folyamata

A későbbiekben tárgyalt ásványoknál alkalmazott eljárások is ezen az általános sémán alapulnak, ezért a többi ásványnál csak a kalcit feldolgozásától eltérő műveleteket ismertettem.

## Minta előkészítés

A begyűjtött kőzetminta feldolgozása előtt célszerű a mintáról fényképfelvételt készíteni. A kőzetmintát vagy egészben dolgozzuk fel, vagy gyémántkoronggal megfelelő méretű darabokra kell vágni. Ügyelni kell a vágókorong tisztaságára. Ha a meghatározni kívánt minta túl kicsi (pl.: borsókövek, vékony cseppkőkérgék), akkor a korong helyett kisméretű fűrőgéppel vagy marófejjel kell dolgozni. Réteges mintáknál nagyon pontosan kell dolgozni, mert néhány szomszédos réteg együttes feldolgozása esetleg értelmezhetetlen átlagkört adhat. Különösen gondosan kell szétválasztani az agyagos felületeket közbezáró, akár több tízezer év korkülönbségű rétegeket.

A kivágott kőzetminták felületét sűrített levegővel, desztillált vízzel kell megtisztítani. Savak alkalmazása nem ajánlott, mert még gyenge sav alkalmazása esetében is kioldódhat a meghatározni kívánt izotópok egy része.

A kőzetet 0,5-1 g-os darabokra kell törni, hogy a feltáráskor gyorsabban oldódjon. Porítás nem ajánlott, mert a minta feltáráskor még 1M HCl alkalmazásánál is könnyen kihabzik. Ha csak porminta áll rendelkezésre, akkor oldás előtt a mintához 30-40 ml H<sub>2</sub>O-t kell adni, és az oldáshoz szükséges savmennyiséget csak fokozatosan szabad adagolni.

## Minta bemérés

A tisztított mintából a rendelkezésre álló mennyiséget, de maximum 35-40 g-ot, előzőleg tárazott 250 ml-es főzőpohárba tesszük, és 10 mg pontosságú mérlegen a tömegét lemérjük.

## Feltárás

A mintát 1M HCl-ban tárjuk fel. Ennél a savkoncentrációnál a karbonátok tökéletesen oldódnak, a törmelékes, agyagos szennyeződés azonban csak elhanyagolható mértékben. Az oldás során a savkoncentrációt végig fenn kell tartani, ezt 4M HCl fokozatos adagolásával érjük el. A sztöchiometrikusan szükséges savmennyiségeket a 4. táblázat tartalmazza. A táblázatban megadott mennyiségek a minta teljes tömegének feloldására vonatkoznak. A leggyakrabban előforduló 10-15g mintatömeg esetén 150 ml 1M HCl és 40-60 ml 4M HCl a szükséges mennyiség. Az oldás során a főzőpoharat óraüveggel kell lefedni.

Minta tömeg (g)	1M HCl (ml)	4M HCl (ml)	200 ml 1M HCl + x (ml) 4M HCl
5	100	25	0
10	200	50	0
15	300	75	25
20	400	100	50
25	500	125	75
30	600	150	100
50	1000	250	200

4. táblázat. Karbonátos minták feltárásához szükséges savmennyiségek

## Nyomjelző hozzáadása

A radiokémiai feldolgozások egyik legfontosabb lépése a nyomjelző hozzáadása. Jelen esetben a használt nyomjelző  $^{232}\text{U}$  oldat, melyben a  $^{228}\text{Th}$  leányelem az anyaelemmel egyensúlyban van. E nyomjelző használatának több előnye van:

- az  $^{232}\text{U}$  nem fordul elő a természetben,  $^{228}\text{Th}$  pedig a  $^{232}\text{Th}$  leányeleme, melyet a minta – *Az urán-soros kormeghatározás elmélete* c. fejezetben tárgyaltak miatt – nem tartalmazhat,
- egy nyomjelző oldat hozzáadásával egyszerre nyomjelezzük az U és a Th frakciót, és mivel csak az aktivitás arányokat mérjük, a térfogatmérési hiba kiküszöbölhető,
- az  $^{232}\text{U}$  és a  $^{228}\text{Th}$  alfaenergiái nem fednek át a mintában található  $^{234}\text{U}$  és  $^{238}\text{U}$ , illetve a  $^{230}\text{Th}$  alfavonalaival,
- az  $^{232}\text{U}$  felezési ideje (68,9 év) nagyon kedvező, mert az oldat aktivitása az idővel csak lassan változik, de elegendően rövid ahhoz, hogy kis mennyiségben is jól kimutatható legyen.

A szekuláris egyensúlyban lévő oldat alkalmazásával a gyártás időpontjának és a gyártáskor történt elválasztásnak a bizonytalansága elhanyagolható. Amennyiben az oldat nem egyensúlyi, úgy ezeknek az adatoknak pontos ismerete szükséges. Nem egyensúlyi, azaz  $^{228}\text{Th}$ -ban még szegényebb nyomjelző használata csak fiatal (<50.000 év) minták mérésénél lehet előnyös, mert itt a mérendő  $^{230}\text{Th}$  aktivitása még jelentősen kisebb, mint az uránizotópoké. Ilyen esetben azonban nagyon pontosan kell ismerni a nyomjelző gyártásának (utolsó elválasztás) idejét és a szennyező  $^{228}\text{Th}$  mennyiségét (lásd: *A hibaszámítás, az alkalmazható korrekciók, a mérés pontossága és a módszer korlátai* c. fejezetet).

A szükséges nyomjelző mennyiségének számításakor követendő általános elv, hogy a spektrumban a minta és a nyomjelző csúcsterületei közel egyenlők legyenek. Ez csak ismert

urántartalmú idősebb (>150.000 év) mintáknál valósítható meg. Ha a várható urántartalom közelítőleg sem ismert, akkor inkább kevés, tíz gramm mintatömegenként 40-60mBq nyomjelzőt kell adagolni. Fiatal mintáknál a nyomjelző mennyiségét a várható  $^{230}\text{Th}$  aktivitáshoz is méretezni kell. Túl sok nyomjelző használata mindenképpen kerülendő, mivel az U és a Th spektrumban is a nyomjelző csúcsai nagyobb energiájúak, mint a minta csúcsai, és a nagyobb energiájú, nagy beütésszámú csúcsok a kisebb energiákon jelentős háttérrel okozhatnak. Ha a nyomjelző mennyiségét jelentősen túlméreteztük, a minta kora csak nagy hibával, vagy egyáltalán nem számítható.

A nyomjelző szerepe kettős: egyrészt lehetővé teszi a kémiai kitermelés számítását, másrészt összemérhetővé teszi az U és a Th források spektrumait. Alkalmazásával a forráskészítés és mérés összes bizonytalan geometriai paraméteréből, valamint a detektorok határfokának pontatlanságából adódó hiba kiküszöbölhető.

### Szűrés

A feloldott és nyomjelzett mintát  $0,45\ \mu\text{m}$  pórusméretű cellulóz-nitrát (CN) membránszűrőn átszűrjük. Ezzel a szűrletet megtisztítjuk az 1M HCl-ban nem oldódó, általában agyagos szennyeződéstől. Az oldásnál használt főzőpoharat és a szűrőtölcsér falát 1M HCl-val mossuk. Az oldat átfolyása után a szűrletet 4-5 ml közepes töménységű (6-8 molos) HCl-val mossuk. Erre azért van szükség, mert a kiszűrt anyagban lehetnek olyan alkotórészek (pl. gipsz vagy barit), amelyek 1M HCl koncentrációnál meg tudják kötni a tóriumot, jelentős kitermelési veszteséget okozva. A sósavas mosás után rövid desztillált vizes öblítés is szükséges, hogy a membránból kimossuk a sav nagy részét, és így a membrán a kiszűrt anyaggal petricsészében károsodás nélkül tárolható. A szűrést a minta karbonáttartalmának teljes feloldódása után a törmelékes szennyeződés lassú oldódása miatt lehetőleg rövid időn belül el kell végezni. Nagy tömegű oldási maradék esetén a szűrés előtt érdemes centrifugálni a mintát, de az oldási maradékot ebben az esetben is mosni kell töményebb sávval.

### Szerves nyomok elroncsolása

Az oldatot közepes gyorsaságú keverés mellett teljesen bepároljuk, majd a bepárlást 5-10 ml cc.HNO<sub>3</sub>-val 3-szor, szükség esetén többször megismételjük. Ha a HNO<sub>3</sub> hozzáadásakor



sárga színű NO már nem képződik, a forró oldathoz 1-2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot adunk. A  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot nagyon óvatosan kell adagolni, mert az erős habzás miatt az oldat könnyen kifuthat az edényből. A szerves nyomok teljes elroncsolódását az oldat kifakulása, színtelenedése jelzi. Ha a kifakulás több  $\text{H}_2\text{O}_2$ -os roncsolás után sem következik be, akkor 2-3 ml  $\text{HClO}_4$ -val is próbálkozhatunk. Ilyenkor a  $\text{HNO}_3$ -as főzést a buborékképződés megszűnéséig kell folytatni. Az oxidálás után még egy  $\text{HNO}_3$ -as bepárlást kell végezni, hogy az oldat  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot és  $\text{HClO}_4$ -at ne tartalmazzon. Az utolsó  $\text{HNO}_3$ -as bepárlás után az oldatot 1M  $\text{HNO}_3$ -val 150-160 ml-re, nagy mintatömeg esetén (>30g) 200-250 ml-re hígítjuk.

### Előkoncentráció

Az oldatból az U és a Th ionokat vas-hidroxiddal ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) együtleválasztva előkoncentráljuk. Az oldathoz vashordozóként és redukálószerként 0,5 g Mohr-sót ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) adunk. A Mohr-só teljes oldódása után további redukálószerként 0,5-1,5 ml  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -ot adunk, amíg az oldat színe megváltozik (enyhén lilás árnyalatú lesz vagy kifakul). A redukált  $\text{Fe}^{2+}$  és a hidrazin hatására az U(VI) is U(IV)-é redukálódik, ami a leváló  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -on jól megkötődik. A tórium megkötésében a vas oxidációs állapota nem játszik szerepet.

Ezután gyors keverés mellett tömény ammónia oldattal ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) az oldat pH-ját 5-6-ra állítjuk be. Az ammónia adagolását eleinte gyorsabban lehet, később óvatosan kell végezni, mert néhány cseppnyi túladagolással az oldat pH-ja gyorsan 9-10-re nő. Ilyen esetben 8M  $\text{HNO}_3$ -val lehet a 5-6-os pH-t beállítani. A megfelelő pH tartomány elérését sötétszürke-rozsdabarna csapadék leválása mutatja. A csapadék leválása után a keverést fűtés nélkül még 10-15 percig folytatni kell. A lehűlt oldatot legalább 1 napig állni kell hagyni, hogy a vas-hidroxid csapadékon az aktinidák adszorbeálódjanak. Állás után a csapadékot 0,45  $\mu\text{m}$ -es CN membránszűrőn átszűrjük. A szűrletet a teljes mérési folyamat végéig, azaz a spektrumok kiértékeléséig félretesszük. A szűrőtölcsér falát nem szabad mosni, mert az a vas-hidroxid kismértékű visszaoldódását eredményezheti. Ha a szűrlet vas nyomokat tartalmaz (barnás vagy sárgás színű), akkor a szűrést egy új membránnal meg kell ismételni. A kiszűrt csapadékot hordozó membránt 50 ml-es főzőpohárba tesszük. A szűrőtölcsért 20-30 ml 8M  $\text{HNO}_3$ -val az eredeti 250 ml-es főzőpohárba mossuk. A szűrőn vas-hidroxid nyomok nem maradhatnak. A 8M  $\text{HNO}_3$ -at az óraüveggel letakart nagyobb főzőpohárban keverés mellett addig forraljuk, amíg a főzőpohár faláról minden vashidroxid nyom eltűnik.

Rövid hűtés után a salétromsavas oldatot a membránt tartalmazó főzőpohárba öntjük, és keverés mellett bepároljuk. A membránt az oldat kitisztulását követően néhány öblítés után kiemeljük, majd az edény felett 3-5 ml 8M HNO<sub>3</sub>-val lemossuk. Eldobni csak a teljesen kifehéredett membránt szabad. A membrán esetleges maradványait háromszori, 5 ml 65% HNO<sub>3</sub>-val való bepárlással, ha nagyobb darab is bekerült az oldatba, akkor további pár csepp HClO<sub>4</sub> hozzáadásával elroncsoljuk. Az utolsó bepárlás után az oldatot 20 ml 8M HNO<sub>3</sub>-val felöntjük. A szűrés mellett/helyett itt is alkalmazható a centrifugálás.

Bepárláskor gyakran fehéres csapadék válik ki. Ha ez a 20ml 8M HNO<sub>3</sub> hozzáadásakor nem oldódik fel teljesen, akkor a keverést melegítés mellett (60-80 °C) folytatni kell. Ha az oldat egy órán belül nem tisztul ki, akkor több lépésben további 5-10 ml 8M HNO<sub>3</sub> hozzáadásával kell próbálkozni, minden lépés között 10-15 perc keveréssel.

A vashidroxidos előkoncentrációval teljesen elválaszthatók a Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, és nagy részben a Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> ionok. Ha a minta kis tömegű (<5 g) és tiszta (pl. nagyméretű kristály), akkor az előkoncentrációs lépés elhagyható. Ilyenkor a szerves nyomok elroncsolását lezáró HNO<sub>3</sub>-as bepárlás után hígítjuk az oldatot 20 ml 8M HNO<sub>3</sub>-val.

#### Urán és tórium elválasztás

Az urán és a tórium elválasztása az előző fejezetben bemutatott UTEVA gyantán történik extrakciós kromatográfiával. A gyantát a felhasználás előtt legalább 2-3 napig desztillált vízben kell áztatni. A gyanta akkor használható, ha teljes tömegében az edény aljára süllyedt.

Az elválasztás 8 mm átmérőjű oszlopon történik, melyet 34 mm magasságig kell megtölteni a gyantával. A szükséges mennyiség 0,6-0,7 g száraz gyantára vonatkoztatva. A gyanta felúszásának megakadályozására 8M HNO<sub>3</sub>-ban áztatott kvarcgyapotot teszünk úgy, hogy az oldat átfolyását ne akadályozza. A minta oldatának felvitele előtt az oszlopot először 15 ml desztillált vízzel, majd 15 ml 8M HNO<sub>3</sub>-val átmoszuk. Minden oldat adagolását óvatosan kell végezni, mert a gyantaoszlop a kvarcgyapot fedő ellenére is könnyen felkeveredhet. A különböző oldatok felvitele előtt meg kell várni az előző oldat teljes átfolyását.

A mosóoldatok átfolyása után a gyűjtőedényt új edényre cseréljük (pl. 60 ml PP gyógyszeres doboz), majd a mintaoldatot öntjük az oszlopra. Ha az oldatból állás közben csapadék vált ki, akkor felöntés előtt enyhe melegítés mellett keverni kell a teljes

kítisztulásig, ha szükséges, további 8M HNO<sub>3</sub> hozzáadásával. Az oszlopra csak teljesen tiszta oldat vihető fel. Ha a csapadék makacsul oldhatatlannak bizonyul, akkor ülepítés után az oldat letisztult részét pipettával kell lemerni és az oszlopra vinni. Ha a csapadék szilikátos, akkor problémát nem jelent, de ha foszfát, barit vagy gipsz-tartalmú, akkor jelentős kitermelés veszteséget okozhat. Az átfolyás megfelelő sebessége kb. 1 csepp/s, ha túl gyors, akkor a mintaoldatot pipettával, 1-2 ml-es adagokban kell felvinni. Sokszor okoz gondot, hogy az átfolyás a gyantaoszlop tetején kialakuló géles réteg miatt jelentősen lelassul. E réteg kialakulásának nem teljesen tisztázott az oka, valószínűleg szerepet játszik a minta cirkónium-tartalma (Vajda N., J.J. La Rosa, szóbeli közlés). Kis vastagságú géles réteg okozta eltömődés az oszlop tetejének időnkénti óvatos felkeverésével csökkenthető, de csak a felső egy-két mm-t szabad megmozgatni. Szerencsétlen esetben ez a beavatkozás nem segít, és az elválasztási folyamat extrém hosszúságúra, akár több napra nyúlik. Tapasztalatom szerint az ilyen hosszú folyamat sem okoz kitermelés veszteséget. Ha a nagymértékű eltömődést egy azonos anyagú mintasorozat egyik tagjánál észleltük, akkor a többi tagnál az előkoncentráció és az azt követő oldás paramétereinek változtatásával, vagy ioncserés elválasztással érdemes próbálkozni, esetleg a minta a terhelés előtt centrifugálással tisztítható.

Az átfolyás után az oszlopot először 15-20 ml 8M HNO<sub>3</sub>-ban oldott vasnitrát oldattal (5 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O feloldva 100 ml 8M HNO<sub>3</sub>-ban), majd 5 ml 8M HNO<sub>3</sub>-val átmoszuk, végül 5 ml 9M HCl-val kloridosra formáljuk. A mosás végén a gyűjtőedényt lezárjuk, és az előkoncentráció szűrletéhez hasonlóan a spektrumok kiértékeléséig félretesszük.

Az oszlopról először a tórium frakciót eluáljuk 20 ml 4M HCl-val, majd az urán frakciót 20 ml 0,1M HCl-val. Az elútumokat 50 ml-es főzőpohárba gyűjtjük. Végül az oszlopot 10 ml 0,1M HCl, 15 ml 0,1M EDTA végül 20 ml desztillált víz felöntésével átmoszuk, és desztillált víz alatt félretesszük egy esetleges későbbi felhasználás céljára.

Az elútumokat a szennyező gyantamaradványok elroncsolása érdekében 2-2 ml cc.HNO<sub>3</sub>-val háromszor bepároljuk. A bepárlásoknál fokozottan ügyelni kell arra, hogy a minta ne süljön be, mert az edény falára sült mintát már nagyon nehéz eltávolítani. Célszerű a bepárlás előtt az oldatokhoz 1-1 ml 5 %-os NaHSO<sub>4</sub> oldatot adni, ezzel az esetleges beszáradás miatti mintavesztést el lehet kerülni. Az utolsó bepárlás maradékát 20 ml 1M HNO<sub>3</sub>-val 60 ml-es PP edénybe mossuk.



Néhány esetben az elválasztás utáni bepárlásokat elhagytam, és a mikrocsapadék-képzést közvetlenül az elútumokban végeztem annyi kiegészítéssel, hogy a tórium frakció 20ml 4M HCl oldatához 15ml H<sub>2</sub>O-t, az urán frakció 20 ml 0,1M HCl oldatához pedig 1ml cc.HCl-t adtam. Az így készített forrásokkal 50-95%-os kémiai kitermelést értem el. Az eddigi kis mintaszám miatt nem volt eldönthető, hogy a bepárlási lépések elhagyásának van-e akkora hatása, hogy magyarázható lenne a kitermelések nagy szórása.

#### Alfa-forrás készítés

A mintaoldatokhoz keverés közben 5-5 ml cc.HF-ot, majd 100 µl Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-ot (50 µg Nd / 100 µl oldat) adunk. A mintákat 2-3 perc intenzív keverés után fél órára állni hagyjuk. Ennyi idő alatt a NdF<sub>3</sub> mikrocsapadék teljesen kialakul, és megköti a felületén a négyértékű aktinidákat. Természetes eredetű mintáknál az oldatokban a négyértékű aktinidák közül csak a tórium van jelen, mert az urán az adott közegben VI-os oxidációs állapotú. Így a csapadék a tórium frakció tórium tartalmát, az urán frakcióból pedig az extrakciós kromatográfia után esetelegesen visszamaradt szennyező tóriumot köti meg. A fél óra elteltevel mindkét frakciót 25 mm átmérőjű, 0,2 µm pórusméretű PTFE membránon átszűrjük, a szűrleteket ugyanolyan PP fiolába gyűjtjük. A hidrofób membránt előzőleg 96%-os etanollal nedvesítjük. A szűrés után a szűrőtölcsért és a mintatartó PP fiolát 3-4 ml 10%-os HF oldattal, majd néhány ml etanollal átöblítjük. A membránokat infralámpa alatt megszáritjuk. A tórium frakció membránját 25 mm átmérőjű, ~0,5 mm vastag fémkorongra ragasztjuk, a szűrletét és az urán-frakció membránját a korábbi maradékokhoz hasonlóan félretesszük.

Az urán frakció szűrletébe keverés mellett 0,5 g Mohr-sót rakunk, mely az uránt négyes oxidációs állapotúra redukálja. A Mohr-só oldódása után az oldathoz ismét 100µl Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-ot adunk, majd a fél óra várakozási idő elteltevel a szűrés eljárást megismételjük. Az urán frakció membránját a tóriuméhoz hasonlóan fémkorongra ragasztjuk, a szűrletet félretesszük.

Az elkészült források hátuljára fel kell írni a mintaszámot, a frakciót, és a forráskészítés időpontját. A forrásokat a szennyeződés elkerülésére a mérésig petricsészében tároljuk.

## Szulfátok (gipsz, barit)

### Gipsz

A gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1M HCl-ban nagyon rosszul oldódik, ezért itt nem lehet a szelektív oldáshoz szükséges alacsony savkoncentrációt alkalmazni. Szerencsére a gipszminták általában jóval tisztábbak a kalcitmintáknál, ezért a teljes feltárással feloldott törmelékes szennyezés miatti hiba elhanyagolható. Az alábbiakban 10-20g gipszminta feldolgozására alkalmas módszert mutatok be.

A mintát porítjuk, majd 1M HCl oldattal keverés mellett feloldjuk az esetleges karbonát tartalmat. A pezsgés megszűnése után 50 ml 6M HCl-val 150 °C-on 2-3 órát főzzük, majd bepároljuk. Újabb 200 ml 6M HCl- főzés után hozzáadunk még 100 ml 9M HCl-t. Rövid főzés után melegítés mellett (50 °C) az oldatot desztillált vízzel fokozatosan felöntjük addig, amíg teljesen kitisztul. Ezután újabb 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -t adunk hozzá, így az oldat térfogata kb. 1l lesz. A vas-hidroxidos előkoncentrációt ebből az oldatból végezzük, folyamatos melegítés és keverés mellett: hozzáadunk 0,5g Mohr-sót, majd további redukálószerként 1,5-2ml  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -t, végül a pH-t ammónia oldattal 4-5-re állítjuk be. Az oldatot a csapadékképzést követően csak pár percig szabad állni hagyni, mert hosszabb állás után ismét megkezdődik a gipszkristályok kiválása. A szűrést követően a folyamat megegyezik a kalcitnál ismertetettel.

### Barit

Az urán-soros kormeghatározásra alkalmas ásványok feldolgozási műveletei közül a barit ( $\text{BaSO}_4$ ) feltárása a legnehezebb lépés. A barit savakban nagyon rosszul oldódik, ezért a feltárását általában  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -os megömllesztéssel szokták elvégezni (Lee et al., 2004). A megömllesztés néhány hátrányos tulajdonsága (pl.: drága platina edény szükséges, melynek tisztítása is körülményes) miatt a feltárássra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vizes oldatával történő karbonát-konverziót alkalmaztam.

A kísérletek során először híg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldattal (10g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldva 150ml desztillált vízben) próbálkoztam, de kiderült, hogy töményebb oldattal a feltárás kevesebb lépésben,

gyorsabban elvégezhető. Több sikertelen kísérlet után az 50 sz. minta feldolgozását sikerült befejezni, az alkalmazott eljárást ennek a mintának a feldolgozásán mutatom be. A konverzió felhasznált vegyszerek mennyiségét a minta tömegével arányosan kell megválasztani.

Az 50 sz. minta tömege 22,89 g volt. Azért dolgoztam fel ilyen nagy tömeget, mert az előzetes neutronaktivációs vizsgálatnál kiderült, hogy az urántartalom kisebb, mint 0,1ppm. A mintát porrá törtem, mivel itt nem fenyegetett a gyors oldódás miatti kihabzás veszélye. 250 ml-es főzőpohárban 170 ml desztillált vízben 40 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot oldottam fel. A teljes oldódás után hozzáadtam a mintát, és a nyomjelzőt. A nyomjelző mennyisége 10 $\mu$ l (~30mBq) volt.

A baritot tartalmazó oldatot óraüveggel letakarva 150 °C-on több órán át főztem. A párolgási veszteséget időnként pótoltam. A főzés során a  $\text{BaSO}_4$  egy része  $\text{BaCO}_3$ -tá, a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  egy része pedig  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tá alakul. A főzés után a lehűlt oldatot 0,45 $\mu$ m pórusméretű CN membránszűrőn szűrtem. A szűrlet  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldat, míg a membránon kiszűrődött a  $\text{BaCO}_3$  és az át nem alakult  $\text{BaSO}_4$ . A szűrlet lecsöpögése után a gyűjtőedényt kicseréltem, majd a szűrőt újra levákuumozva a kiszűrt anyagot 3M HCl-val mostam. A sósav hatására a  $\text{BaCO}_3$  oldható  $\text{BaCl}_2$ -dá alakult, és a sósavas oldattal átfolyt a gyűjtőedénybe. A mosást a kiszűrt anyag pezségének megszűnte után még 20-30ml oldattal folytattam. A szűrőn visszamaradt  $\text{BaSO}_4$ -ot infralámpa alatt megszáritottam, majd tömegmérés után (5. táblázat) a maradékkal a főzési folyamatot változatlan paraméterekkel újrakezdtem. Három konverziós lépés elegendő volt a teljes baritmennyiség feloldásához.

Minta tömege:	22,89 g
Első lépcső oldási maradéka:	11,0 g
Második lépcső oldási maradéka:	2,69 g
Harmadik lépcső oldási maradéka:	0,06 g

5. táblázat. A barit minta konverziós lépcsők oldási maradékainak tömege

A harmadik lépcső oldási maradékának összetételét XRF és neutronaktivációs vizsgálatokkal tanulmányoztam. Az aktiváció eredményeit a 6. táblázat tartalmazza.

Elem	C [ppm]	Hiba [ppm]
Ba	80902	4066
Na	10353	394
Hg	8720	893
Fe	2830	305
Cr	453	18,0
Zn	94,6	11,5
Sb	3,71	0,65
La	3,70	0,19
Sb	3,25	0,12
As	2,69	0,23
Sc	2,67	0,08
Co	2,48	0,40
Th	0,99	0,27
Cs	0,90	0,15
Yb	0,46	0,11
Sm	0,37	0,04
Au	0,13	0,01

6. táblázat. A harmadik konverziós lépés oldási maradékából neutronaktivációval kimutatott elemek

Higanyt más Molnár János-barlangi minták oldási maradékában is ki lehetett mutatni, eredetére eddig nem sikerült magyarázatot találni. Az XRF vizsgálat – mennyiségi meghatározás nélkül – az alábbi elemeket mutatta ki:

Biztosan kimutatható	Bizonytalan
Ba	Cl
Fe	Cu
Hg	Cr
Rb	
Sr	
Zr	

7. táblázat. A harmadik konverziós lépés oldási maradékából röntgenfluoreszcencia-analízissel kimutatott elemek

Az eredményekből látható, hogy a baritot gyakorlatilag teljesen sikerült feloldani. Ezután külön-külön dolgoztam fel a BaCl<sub>2</sub>-os és a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-os frakciót.

A BaCl<sub>2</sub>-os frakció feldolgozása

Az oldatot 1 l-re hígítottam, a savkoncentrációt kb. 1M-ra állítottam be. Az oldathoz 1g Fe(III)Cl·4H<sub>2</sub>O-t adtam, majd a vasat 4ml N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O-tal redukáltam, végül NH<sub>4</sub>OH oldat hozzáadásával a pH-t 5 és 6 közé állítottam be. Fél óra meleg(60 °C) keverés után az

oldatot 1 órán át állni hagytam, majd  $0,45\mu\text{m}$  pórusméretű CN membránon átszűrtem. A kiszűrt anyagot 30 ml 8M  $\text{HNO}_3$ -ban feloldottam.

#### A $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$ -os frakció feldolgozása

Az oldathoz 1M-os savkoncentráció eléréséig cc. HCl-t adtam, ezzel a maradék  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  NaCl-á alakult. Ezután hozzáadtam 1,5 ml  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ -ot, 0,5g Mohr-sót ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), és a pH-t  $\text{NH}_4\text{OH}$  oldattal 7-8-ra állítottam be. Egy nap állás után az oldatot  $0,45\mu\text{m}$  pórusméretű CN membránon átszűrtem és a kiszűrt anyagot 50 ml 8M  $\text{HNO}_3$ -ban feloldottam.

Innen mindkét frakció további feldolgozása – U-Th elválasztás és forráskészítés – a calcitnál ismertetett eljárás szerint történt.

A kémiai kitermeléseket a 8. táblázat tartalmazza:

	Th	U
BaCl <sub>2</sub> -os frakció	132 %	30 %
$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$ -os frakció	2 %	56 %

8. táblázat. A barit minta feldolgozásának kémiai kitermelései

A spektrumok kiértékelésekor látszott, hogy a minta jelentős mennyiségben tartalmazott  $^{232}\text{Th}$ -t, így a látszólagos 100% feletti kitermelés a minta képződésekor is jelenlévő  $^{228}\text{Th}$  miatt lehetséges.

Megállapítható, hogy a tórium gyakorlatilag teljes mennyisége a Ba-os frakcióban volt, az urán pedig kb. egyenlően oszlott meg a két frakció között. Ez jól magyarázható a két elem kémiai tulajdonságaival: a tórium jól kötődik a Ba-tartalmú vegyületekhez, az urán ezzel szemben az oldatfázisban marad.

## Foszfátok (hidroxil-apatit)

A csontminták feldolgozásakor a fosszilis csontok fő tömegét adó hidroxil-apatitot kell feloldani. Az ilyen minták nagy tömegű szerves anyagot tartalmaznak, ezért a kiszáritott, porított mintát újabb szárítás után 600°C-on legalább 12 órán át kell kiizzítani.

A feltárást két módon végezhetjük el: vagy közepes töménységű savval (pl. 3M HNO<sub>3</sub>) nagy térfogatban oldjuk a mintát, vagy tömény savakban egymás után, kis térfogatban (Lee et al. 2004). Az első módszerrel nem mindig sikerül teljesen feloldani a mintát, ebből következik, hogy a törmelékes szennyező fázis nagy része sem megy oldatba. Az oldási maradék foszfáttartalma viszont komoly urán veszteséget okozhat. A második módszernél oldási maradék nincs, így nem lehet megvalósítani a törmelékes szennyező elkülönítését.

Kísérleteimben először technikai okokból az első módszert választottam. A feldolgozás menete egyezett a karbonátoknál ismertetettel. Itt azonban a sok problémát okozó csapadékképződési hajlam miatt nagyobb térfogatokkal kellett dolgozni. Így például a kromatográfiát 20 ml helyett 50-60 ml-rel végeztem. A folyamat időszükséglete több óra, néha egy-két nap volt. A kémiai kitermelések jóval elmaradtak a többi ásvány feldolgozásánál elért 60-90%-tól. Ennek oka lehet egyrészt, hogy a csapadékok kiválásakor urán és tórium veszteség is előfordul, másrészt a nagy oldattérfogatok miatt a kromatográfia hatékonysága is romlik. A vizsgált minták a magas <sup>232</sup>Th szennyezettség miatt nem adtak értelmezhető kort. Ebből látszik, hogy még alacsony savkoncentrációjú feltárással sem sikerült megakadályozni a szennyező törmelékes fázis oldódását.

Hasonló problémákat tapasztaltam egy nem korhatározási célú mérésben is, melyben kalcium-foszfát urántartalmát kellett meghatározni. A kitermelés itt is alacsony volt, alig érte el a 25%-ot.

Mindezen okok miatt a magas szerves anyag és/vagy foszfát tartalmú minták esetén különösen nagy mintatömegnél indokoltnak tartom a teljes feltárást és a „hagyományos”, ioncserés elválasztási módszer alkalmazását. A következőkben röviden ismertetett kombinált (ioncsere + extrakciós kromatográfia) eljárással az ilyen minták is jó hatásfokkal feldolgozhatók (La Rosa et al. 2001). A módszert egy új IAEA standard mintasorozat homogenitás vizsgálatánál teszteltem. A minták anyaga szárított, porított tengeri hal volt.

A 20g kiizzított mintát teflon főzőpohárban először 20 ml cc. HNO<sub>3</sub>-val, majd 20 ml cc. HF-dal, végül 30 ml cc. HCl-val 200°C-on 2-2 órát főztem, majd a főzések után bepároltam. A szerves nyomokat a sósavas bepárlás után 5 ml cc. HNO<sub>3</sub>-ba adagolt



5ml  $\text{HClO}_4$ -val elroncsoltam, ezt háromszori, 10ml  $\text{HNO}_3$ -vas bepárlás követte. A HF maradványokat 50 ml 1M  $\text{HNO}_3$  oldatban 0,5g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -val roncsoltam el. Újabb bepárlást követően, 10 ml 1M  $\text{HNO}_3$ , 0,5g  $\text{Fe}(\text{NO})_3$ , majd 60ml 8M  $\text{HNO}_3$  hozzáadása után az oldatot 8M  $\text{HNO}_3$ -val kondicionált 10 cm magasságig megtöltött anioncserélő oszlopra vittem (AG1-X8, 100-200 mesh). Az urán ilyen közegben nem kötődik, átfolyik az oszlopon. A teljes átfolyáshoz az oszlopot további 80ml 8M  $\text{HNO}_3$ -val mostam. A tóriumot 100 ml 10M  $\text{HCl}$ -val eluáltam. Az urán-frakciót bepárlás után 50ml 10M  $\text{HCl}$ -ban oldva egy újabb anioncserélő oszlopra vittem, melyet előzőleg 50 ml 10M  $\text{HCl}$ -val kondicionáltam. Az urán jó szelektivitással az oszlopon marad, ahonnan 50 ml 10M  $\text{HCl}$ -as mosás után 100 ml 0,01M  $\text{HCl}$ -val eluáltam. Az ioncsere után a frakciók tisztasága még nem volt kielégítő, ezért bepárlás után az urán és a tórium frakciót is a korábban ismertetett eljárás szerint extrakciós kromatográfiával, UTEVA gyantán tisztítottam. A forráskészítés menete szintén megegyezik a korábbiakkal.

Látható, hogy a folyamat jóval bonyolultabb, mint pl. a kalcitnál, de a magas kitermelések (>80%) igazolták használatának jogosságát. Kívánatos lenne azonban az extrakciós kromatográfia önálló alkalmazása, ezért ezen a területen további kísérleteket tervezek.

### **Az alfa-spektrometriás mérés, a spektrumok kiértékelése és a kor meghatározása**

Kísérleteimben a forrásokat mikroszapadék-képzést követő membránszűréssel készítettem. A kiszárított, fémlapra ragasztott membránt a spektrométer felülről az első vagy a második polcán lévő forrástartón mértem. Itt a forrás-detektor távolság ~2 ill. ~6mm. A vákuum beállítása után a források aktivitását 2-3 napos mérési idővel mértem. Mivel vákuumszabályozásra nem volt lehetőségem, a kamrákat a szivattyú kapacitásáig (100-300 Pa) leszívattam, és ezt a vákuumot folyamatosan fenntartottam. Néhány mérésnél, ha a kamra ajtaja jól szigetelt, a leszívás után kikapcsoltam a szivattyút. Ilyenkor nyomás a mérés alatt kb. 2-5000 Pa volt. A használt detektorok szennyezettsége miatt azonban itt nem tudtam a visszalökött magok okozta szennyeződés csökkenésének mértékét megállapítani.

A visszalökött magok okozta szennyeződés komoly probléma, ennek kiküszöbölésére két sorozat próbamérést végeztem. Az első esetben megpróbáltam 1,5 $\mu$ m vastagságú Mylar fóliával letakarni a forrást, de a spektrumcsúcsok megengedhetetlen mértékben torzulnak. Vékonyabb fóliával jobb eredményt lehetne elérni, de eddig ilyet nem sikerült beszerezni.

A második esetben az alfa-kamrát légköri nyomású héliummal töltöttem meg. Számításaim szerint kis forrás-detektor távolságoknál beállítható az ideálisnak tekintett 12-16  $\mu$ g/cm<sup>2</sup> érték (Sill, Olson 1970). A hélium és a levegő ionizációs energiája ugyan kb. egy kettes faktorial különbözik, de ettől itt eltekinthetünk. A belső nyomást 15-20 mbar-ral a külső nyomás felett tartottam, hogy levegő ne tudjon a kamrába kerülni. A vizsgálatokat mikroszapadékos urán- és elektrolizált <sup>242</sup>Pu-<sup>243</sup>Am-forrással végeztem. Megállapítható volt, hogy maximum 4 mm forrás-detektor távolságot beállítva a spektrumok torzulása minimális, az energiakalibráció csúszása csak néhányszor tíz keV. Az egyes csúcsok beütésszáma – a statisztikus szóráson belül – megegyezett a vákuumban mértekkel, alfa-részecske veszteség tehát nincs. A visszalökött magok okozta háttér csökkenése nagy intenzitású tórium forrás mérésével lenne pontosan mérhető, erre azonban a kísérlet kezdeti stádiuma miatt még nem volt lehetőségem. Kimondható, hogy lehetséges normál nyomású héliummal töltött kamrával mérni, és a próbákat az említett cikkben is ajánlott, a detektorhoz képest kis negatív egyenfeszültségre kapcsolt forrástartóval folytatni érdemes.

A minta berakásakor gondosan ügyeltem, hogy a membrán nehegy a detektorhoz érjen. Ha ez mégis megtörtént, akkor a detektort izopropil-alkohollal megtisztítottam. Ha volt rá

lehetőség, akkor minden minta mérése előtt legalább egy napos háttér mérést végeztem forrás helyett egy tiszta acélkoronggal, vagy üres forrástartóval.

A spektrumokat az Assayer nevű programmal értékeltem ki. Az alfa-spektrumok korábban leírt tulajdonsága miatt a kiértékelés a ROI-ok (region of interest), azaz a csúcsterület-számítás szempontjából érdekes területek kijelölése volt a minta, valamint a hozzá tartozó háttér spektrumán. A ROI-ok magasabb energiájú oldala könnyen kijelölhető, mert a csúcsok magasabb energiájú oldala meredek, és az alacsony háttér miatt a csúcs mellett ezen az oldalon kevés a beütés. A spektrumok energia-kalibrációját is rendszerint a csúcsok magas energiájú éléhez igazítottam a nehezebben meghatározható csúcsmaximum helyett. Az egyes detektoroknál – nem átfedő csúcsok esetén – tapasztalatból megállapított ROI szélességgel dolgoztam az alacsonyabb energiájú „él” megkeresése helyett. A ROI „kézi” definiálásával elkövetett hiba 2-3 beütés, amely elhanyagolható a csúcsok néhány száz, esetleg ezres területénél a Poisson-eloszlásból származó statisztikai szórás mellett.

A radiokémiai elválasztási folyamat végén, az akár elektrolízissel, akár mikrocspadék képzéssel készült forráson lévő alfa-bomló nuklidok aktivitását mérjük. A források még tökéletes elválasztás esetén is mindig több különböző elem izotópjait tartalmazzák, mert az extrakció (v. ioncsere), ill. a forráskészítés után a forrásban rögtön elkezdnek felszaporodni a leányelemek. Ez az urán-forrás esetében nem jelentős probléma, mivel a legrövidebb életű leány, a  $^{228}\text{Th}$  is elég hosszú felezési idejű (1,9 év) ahhoz, hogy a méréskor a felszaporodó leánymagok csúcsai még ne jelentkezzenek zavaróan a spektrumon. A tórium-forrásnál viszont a 3,6 nap felezési idejű  $^{224}\text{Ra}$ , valamint ennek leányai egészen a bomlási sor végéig, mindig láthatóak a spektrumban, hiszen már a mérési idő is összemérhető a  $^{224}\text{Ra}$  felezési idejével, a többi leánymag felezési ideje pedig még rövidebb. Szerencsére a leánymagok jóval kisebb felezési ideje miatt alfa-energiáik értéke elég magas ahhoz, hogy ne okozzon problémát a tórium-izotópok csúcsterületének megállapításánál.

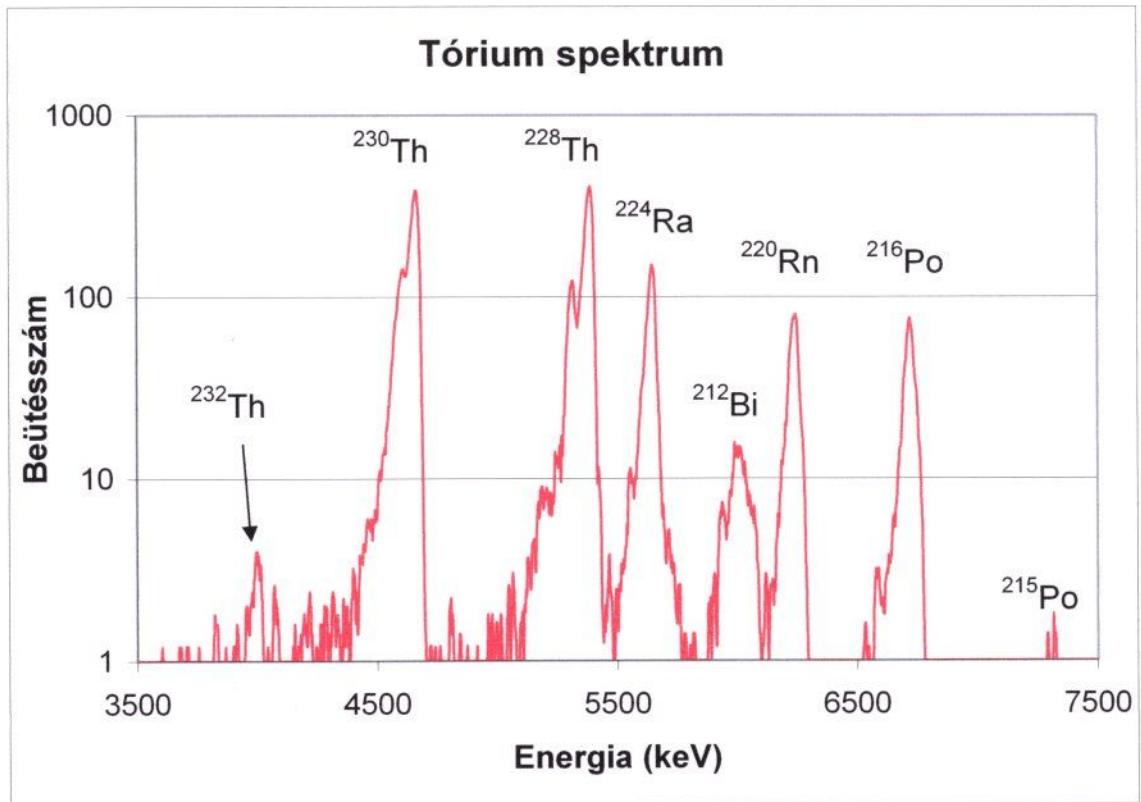
Egyetlen kivétel a  $^{224}\text{Ra}$  5,445 keV energiájú, 5%-os gyakoriságú vonala, amely átfed a  $^{228}\text{Th}$  5,430 keV-es vonalával (6. ábra). Ennek korigálására egyrészt a  $^{224}\text{Ra}$  5,681 keV-es csúcsterületének – mely már jól elkülönül a  $^{228}\text{Th}$  csúcstól valamint a  $^{212}\text{Bi}$  magasabb energiájú, 6,051 keV-es csúcsától – 1/19-edét levontam a  $^{228}\text{Th}$  csúcsterületéből. Másrészt a korrekciót vezettem be a  $^{224}\text{Ra}$  alacsony energiás „farka” miatt, amely viszont jelentősen a  $^{228}\text{Th}$  csúcs alá nyúlik. Abból indultam ki, hogy a  $^{224}\text{Ra}$  csúcs alakja az alfa gyakoriság megoszlás miatt nagyon hasonlít a  $^{216}\text{Po}$  6,778 MeV-es csúcsához. Ez a csúcs a spektrum

viszonylag zavartalan, nagyenergiás részén található, a legközelebbi jelentős, alacsonyabb energiájú csúcs ( $^{220}\text{Rn}$ , 6288 MeV) elég távol van ahhoz, hogy a  $^{216}\text{Po}$  alacsony energiájú farkával való átfedése elhanyagolható legyen. Segítségével elvégezhető egyfajta alak kalibráció a  $^{224}\text{Ra}$  95%-os gyakoriságú csúcsára a következő módon:

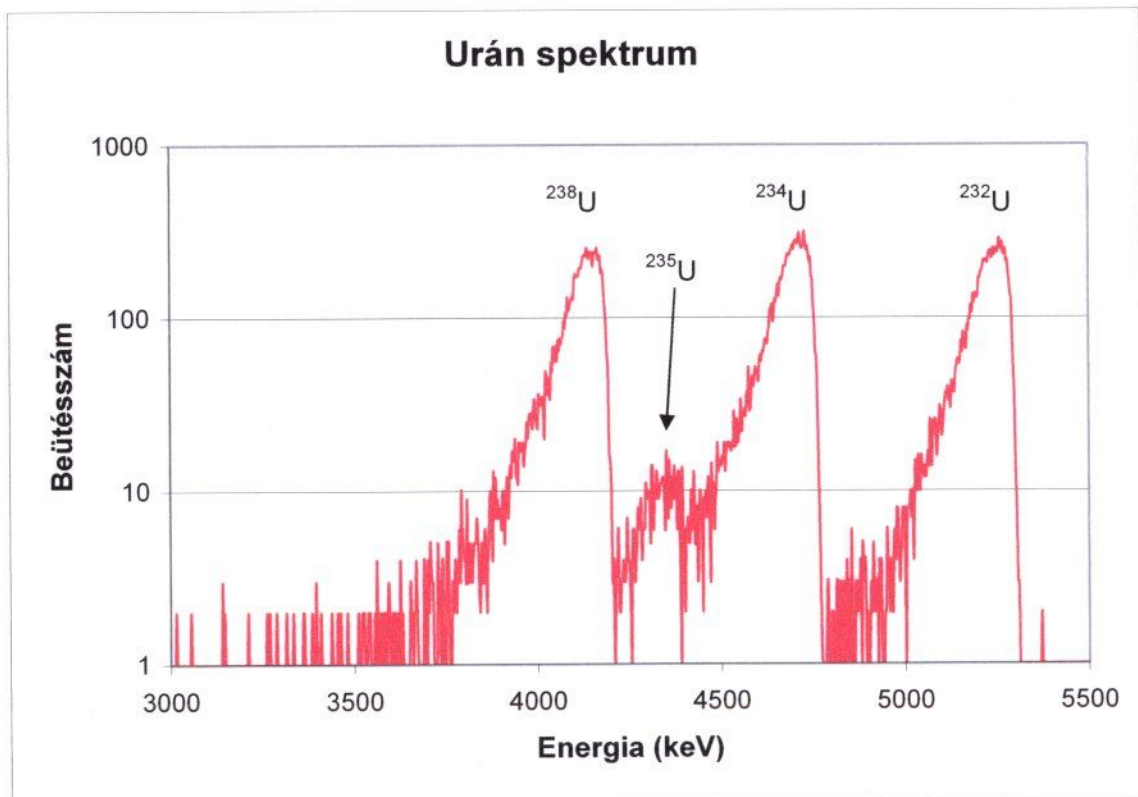
- A  $^{224}\text{Ra}$  csúcsainál megmérjük a 95%-os gyakoriságú, 5,686 MeV-es, és az 5%-os gyakoriságú, 5,449 MeV-es csúcs nagyenergiás válla közötti ablak csatornaszámát („n”) és területét (beütésszámát, „x”).
- Képezzük a  $^{216}\text{Po}$  csúcsánál a nagyenergiás válltól lefelé ezzel a „n” csatornaszámmal egyező szélességű ablakban mérhető, és a csúcs további, alacsony energiájú farkán nyitott ablakban mért beütésszámok hányadosát („y”).
- Az  $\frac{x}{1 - \frac{1}{y}}$  érték lesz a  $^{224}\text{Ra}$  95%-os gyakoriságú csúcsának „valós” csúcsterülete („z”).
- A  $^{228}\text{Th}$  és a  $^{224}\text{Ra}$  5%-os közös csúcsának területéből levonjuk a  $^{224}\text{Ra}$  95% csúcsának átfedő részére jellemző  $\frac{z}{y}$  értéket.

Abban az esetben, ha magas a minta urántartalma, akkor az „y” érték megállapításánál az aktínium-sor tagjainak csúcsai miatt további korrekciók szükségesek. A tórium spektrumon a forráskészítéskor jelenlévő  $^{227}\text{Th}$  mellett a felezési idők rövidege miatt – több napos mérés esetén – az összes alfabomló leányelem csúcsai láthatóak. Ezekből a  $^{216}\text{Po}$  csúccsal átfedő energiájú a  $^{211}\text{Bi}$  6,623 MeV-es, 83,5%-os gyakoriságú, valamint a  $^{219}\text{Rn}$  6,819 MeV-es, 80% gyakoriságú, és 6,553 MeV-es, 13%-os gyakoriságú csúcsa. A korrekciókat, vagyis az említett, páratlan tömegszámú izotópok csúcsterületeinek levonását az teszi lehetővé, hogy a  $^{215}\text{Po}$ , mely a  $^{219}\text{Rn}$ -cel és a  $^{211}\text{Bi}$ -gyel mindig egyensúlyban lévő izotóp, a spektrum zavartalan részén látható, 7,386 MeV energiájú, gyakorlatilag monoenergiás alfa sugárzó, ezért csúcsterülete pontosan és könnyen számítható.

A  $^{224}\text{Ra}$  5445 keV-es csúcsa a háttér levonásánál is kivétel. Célszerűbb a méréskor a  $^{228}\text{Th}$  csúcsterületéből a teljes mért 5681 keV-es  $^{224}\text{Ra}$  csúcs területének 5 %-át levonni, függetlenül attól, hogy a mintából vagy a háttérből származik. Ekkor viszont a  $^{228}\text{Th}$  csúcsából háttérként csak a  $^{224}\text{Ra}$ -tól független beütéseket szabad levonni, ellenkező esetben a  $^{224}\text{Ra}$  5%-os háttércsúcsát kétszer vonnánk le, és a  $^{224}\text{Ra}$  csúcsból pedig nem szabad háttérrel levonni.



6. ábra. Egy kalcit minta tórium spektruma



7. ábra. Egy kalcit minta urán spektruma



Az urán spektrumban nagy beütésszámoknál problémát jelent, hogy az  $^{235}\text{U}$  „csúcsa” átfed az  $^{234}\text{U}$  csúcsának alacsony energiás, és az  $^{238}\text{U}$  csúcs nagyenergiás részével (7. ábra). Az  $^{235}\text{U}$  alfaenergia-eloszlása a páratlan tömegszám miatt jóval összetettebb, mint a többi mért uránizotópé. A 4,5 MeV-nél nagyobb energiájú alfa-részek gyakorisága kb. 11%, és  $\text{NdF}_3$  forrás esetén itt már előfordul átfedés a 4722 keV-es  $^{234}\text{U}$  csúccsal. Az ilyen esetekben a  $^{238}\text{U}$  és a  $^{234}\text{U}$  csúcs területének meghatározásához a 9. táblázat szerinti energiaintervallumokban határoztam meg a beütésszámot. Ezekhez a táblázat második oszlopában szereplő mennyiségeket rendeltem.

Energia- tartomány (keV)	U-izotópok járuléka
3700-4775	Szumma természetes urán ( $^{238}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U}$ )
4215-4775	$0,97 \times ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U}$
4423-4775	$0,1 \times ^{235}\text{U} + ^{234}\text{U}$
3700-4215	$0,03 \times ^{235}\text{U} + ^{238}\text{U}$

9. táblázat. Az urán spektrum kiértékeléséhez nyitott energia-ablakok adatai

Az így létrejött túlhatározott lineáris egyenletrendszerhez ötödiknek hozzátettem a természetes  $\text{U}^{235}/\text{U}^{238}$  aktivitásarányt leíró

$$^{235}\text{U} = 0,046 \times ^{238}\text{U}$$

egyenletet. Az egyenletrendszert a legkisebb négyzetek módszerével megoldva (a gyakorlatban a MathCAD program „minerr” függvényét felhasználva) számítottam a keresett  $^{234}\text{U}$  és  $^{238}\text{U}$  csúcsterületeket. E módszer alkalmazásához pontos, a csúcsok nagyenergiás élére vonatkoztatott energiakalibráció szükséges, és csak alacsony háttérű detektorok esetén célszerű elvégezni.

Vizsgálataim szerint a tórium és az urán spektrum átfedő csúcsaira vonatkozó, fent leírt korrekciós eljárások elvégzése a kor számításánál akár 20-30% különbséget is jelenthet a korrigálatlan csúcsterületekkel való számításhoz képest.

A csúcsterületek kiszámítása után az adatok rögzítését és a kor kiszámításához szükséges izotóparányok, valamint szórásaik kiszámítását egy általam írott Excel programmal végeztem (lásd Függelék). A program rögzíti a minta alapadatait (név, tömeg stb.), a mérési idők arányában levonja az egyes csúcsok területéből a háttérspektrum azonos helyen lévő ROI-ának beütésszámát, kiszámolja a kémiai kitermeléseket és a nyomjelző aktivitásarányát felhasználva összemérhetővé teszi a tórium és az urán spektrumot. Így előáll a



korhatározási egyenletben (3), (4) szereplő  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  és a  $^{232}\text{Th}/^{234}\text{U}$  aktivitás arány. A transzcendens egyenletből a „t” kort a Mathematica és a MathCAD nevű programokkal számítottam ki. A két program együttes használatával ellenőrizni lehet, hogy a transzcendens koregyenlet megoldása során nem történ-e numerikus hiba. A hibaszámítást a MathCAD programmal végeztem.

A kor kiszámításához nem szükséges meghatározni a spektrumok egyes csúcsterületeinek, vagyis az urán és tórium izotópok aktivitásának abszolút értékét, csak a természetes izotópok és a nyomjelző izotópjainak aktivitás aránya szükséges. A kémiai kitermelések számításához azonban fontos a nyomjelző izotópok abszolút aktivitásának ismerete is. Ehhez egyrészt tudnunk kell, hogy pontosan mennyi nyomjelző került a mintába, másrészt ismernünk kell az adott mérési elrendezésre vonatkozó abszolút hatásfokot.

Az első feltétel teljesítése látszólag egyszerű, a valóságban azonban gyakorlatilag kivitelezhetetlen. Az elméletileg elérhető legnagyobb pontosság az adott nyomjelzőre gyárilag megállapított aktivitásérték pontossága akkor, ha a nyomjelzőt frissen bontott ampullából analitikai mérleggel mérjük a mintába. A gyakorlatban azonban rendszerint hígított nyomjelzővel dolgozunk, amelyet valamilyen jól záródó edényben tárolunk, és a nyomjelző bemérése is általában térfogat alapján történik. Így az adagolt nyomjelző aktivitásértékét több hiba is terheli, melyeket a hibaszámításnál figyelembe kell venni:

- hígítási hiba,
- használat során, már a többszöri nyitás miatt is folyamatos a bepárlódás,
- térfogatmérés hibája.

Ezek közül főleg a bepárlódás miatti hiba számít a nehézkes, csak rendszeres ellenőrző mérésekkel lehetséges.

Az abszolút hatásfok számítását jelentősen leegyszerűsíti, hogy az alfa-PIPS detektorok hatásfoka az alfa-részecske energiájától függetlenül 100% (CANBERRA), így az abszolút hatásfok egyenlő a geometriai faktoral, azaz a forrás területére átlagolt, 1-re normált „detektor-láthatósági” térszöggel. Ezt az átlagos térszöget analitikusan és numerikusan is meg lehet határozni. Az első módszert követi C.J.Bland (Bland 1984). Kísérleti méréseimnél azonban kiderült, hogy a cikkben közölt táblázatok részben hibásak. Ennek oka, hogy már a számításhoz használt képlet is hibás, ami abból is látszik, hogy ezzel számolva a geometriai faktor a forrás-detektor távolságot növelve egyre érzékenyebb a forrás átmérőjének változására. Ez nyilván nem lehetséges. Ezért saját számításokkal is

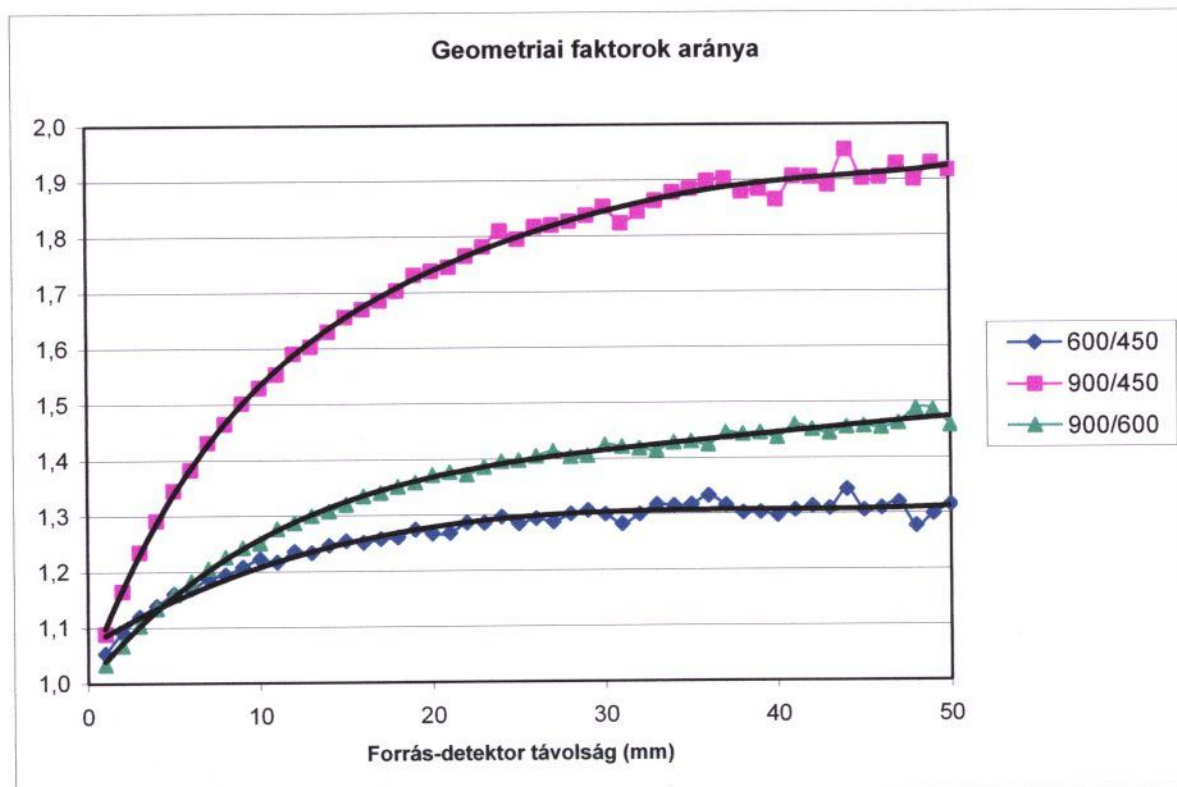
meghatároztam a geometriai faktorokat a mérésekkor alkalmazott forrás-detektor elrendezésekre. Analitikus számítás helyett a hibaszámításnál (lásd köv. fejezet) már jól bevált Monte Carlo módszert használtam. A kapott eredményeket összevettem az általam készített, a mikrocsapadékos forrásokkal megegyező átmérőjű, elektrolizált,  $^{242}\text{Pu}$ - $^{243}\text{Am}$  kalibráló forrással végzett mérésekkel. Amint az a 10. táblázatból látszik, a számítás és a mérések között a 450 mm<sup>2</sup>-es és a 900 mm<sup>2</sup>-es detektornál nagyon jó, a 600 mm<sup>2</sup>-esnél pedig gyakorlatilag tökéletes az egyezés.

forrás átmérő: 22mm								
detektor terület:		450 mm <sup>2</sup>		600 mm <sup>2</sup>		900 mm <sup>2</sup>		
forrás-detektor távolság (mm)	spektrométer polc	geometriai faktor		geometriai faktor		geometriai faktor		
		számított	mért	számított	mért	számított	mért	
1		0,426		0,449		0,464		
2	1	0,368	0,386	0,402	0,405	0,429		
3		0,320		0,358		0,396		
4		0,282		0,321	0,334	0,364		
5		0,249		0,289		0,335		
6	2	0,222	0,237	0,260	0,266	0,307	0,317	
7		0,198		0,235		0,283		
8		0,178		0,213		0,261		
9		0,160		0,194		0,241		
10	3	0,145	0,153	0,177	0,178	0,221	0,227	
11		0,132		0,161		0,205		
12		0,119		0,148		0,190		
13		0,110		0,135		0,176		
14	4	0,101		0,125	0,126	0,164		
18	5	0,073	0,075	0,092		0,124		
22	6	0,054		0,069	0,070	0,095	0,098	
26	7	0,042		0,054		0,076		
30	8	0,033		0,043	0,043	0,061		
34	9	0,027		0,035		0,050		
38	10	0,022	0,022	0,029	0,029	0,041		
42	11	0,018		0,024		0,035		
46	12	0,016		0,021	0,020	0,030		
50	13	0,013		0,018	0,017	0,026		

10. táblázat. Geometriai faktorok a méréshez használt detektorokra ill. forrásátmérőre

A különböző felületű detektorokra számított értékek összehasonlításával megállapítható, hogy adott forrás-detektor távolságoknál mekkora a geometriai faktor növekedése, ha nagyobb detektort használunk. A 8. ábrán látható arányokat a 10. táblázat értékei alapján ábrázoltam, a numerikus bizonytalanságból fakadó ugrálás miatt az értékekre polinomot illesztettem.

Látható, hogy az általában használatos kis (<6mm) forrás-detektor távolságoknál a különböző területű detektorok geometriai faktora között kicsi a különbség, még kétszer akkora detektor használata esetén is csak 20-35%. Tekintve, hogy a detektorok ára lineárisnál is gyorsabban növekszik a területtel, valamint a nagyobb detektorok felbontása is rosszabb, 450 mm<sup>2</sup>-nél, azaz a mikrosapadékos forrásokkal körülbelül egyező területűnél nagyobb detektor alkalmazása ritkán indokolt.



8. ábra. A geometriai faktorok aránya a három használt detektorméret esetén

A Monte Carlo számítás helyességét bizonyítja az is, hogy a görbék növekvő forrás-detektor távolságnál aszimptotikusan közelítenek a detektorok területarányához, azaz az 1,33-as, az 1,5-ös és a 2-es értékhez.

## ***A hibaszámítás, az alkalmazható korrekciók, a mérés pontossága és a módszer korlátai***

Egy mérésnél alapvető fontosságú, hogy az eredmény mellett ismerjük a mérési hibát, és információnk legyen a mérés megbízhatóságáról. Ezt a témát a korhatározással foglalkozó irodalom rendszerint csak érintőlegesen tárgyalja, a megadott koradatok hibája kiszámításának módja sokszor homályos ködbe vész, pedig a hibaszámítás és eredménye alapvetően befolyásolja a kapott kor értelmezhetőségét. Fontossága miatt dolgozatomban ezzel a témakörrel részletesen foglalkozom.

Az urán-soros korhatározásnál az alábbi tényezők adhatnak járulékot a mérési hibához:

- mintavételi hiba,
- a minta törmelékes eredetű szennyeződése miatti hiba,
- az alkalmazott nyomjelző pontatlanságából eredő hiba,
- szennyeződés a kémiai feldolgozás során,
- az alfa-spektrométer szennyeződése,
- az alfa-spektrum kiértékelésénél fellépő statisztikai hiba.

### *Mintavételi hiba*

A feldolgozott minta véges, a minták finomszerkezetéhez képest olykor meglehetősen nagy méretéből adódóan általában még a geológiai értelemben pillanatszerű események (pl. kristályképződés, üledékréteg felhalmozódása) időpontját sem tudjuk pontosan meghatározni. A minták rendszerint egy eseménysor egy szakaszát reprezentálják, a meghatározott kor ezen szakasz „átlagkora”. Ez nem okoz problémát, ha az esemény időtartama a vizsgált geológiai folyamat karakterisztikus idejénél jóval rövidebb. Előfordul azonban, hogy a minta képződése akár a teljes vizsgált időtartomány alatt zajlott (pl. egy cseppkő növekedése), így értelmezhető eredményt csak a minta kis részeinek feldolgozásával kapunk. A megfelelően kis részekre történő feldarabolás azonban sokszor technikailag nem kivitelezhető (pl. barlangi borsókövek vagy más szférikus geometriájú képződmények), vagy az egyes darabok anyagmennyisége nem elég az alfa-spektrometriás méréshez. Ilyen esetben az egyes mintákon belüli korszakok különbségeket csak az adott minta képződési folyamatának ismeretében tudjuk becsülni.

Ha a minta feldarabolása megoldható, akkor nagy gondot kell fordítani a megfelelő helyen történő vágásra. Legcélszerűbb a természetes elválási vagy határfelületek mentén darabolni a mintát. Ilyenek például a cseppköveken vagy kalcitrétegeken belüli agyagosabb felületek, amelyek akár több tízezer év korkülönbségű rétegeket is elválaszthatnak egymástól.

### *Törmelékes szennyeződés hibája*

Az urán-soros korhatározás – az izokron módszerektől eltekintve – csak olyan mintákra alkalmazható, amelyek valamilyen tórium-mentes fluidumból képződtek. Minden, a mintába már a képződéskor bekerült tóriumot illetve a tóriumot tartalmazó anyagokat szennyeződésnek tekintünk. Ilyenek például az agyagásványok, melyek a legtöbb mintában megtalálhatóak. Különösen problematikus az édesvízi mészkövek korolása, mert a porózus karbonát mátrix nagy mennyiségű szingenetikus vagy utólagos szennyeződést tartalmazhat. A törmelékes eredetű anyagok urán- és tórium-tartalma befolyásolja a mérési eredményt, meghamisíthatja a minta képződési korát. Ez ellen a minta gondos megtisztításával, és ha van rá mód, szelektív (híg savakban történő) oldásával védekezhetünk.

A szennyeződés mértékére a  $^{232}\text{Th}$  tartalom utal. Ezt azonban rendszerint már csak a spektrumok kiértékelése után ismerjük, amikor már csak korrekciós számítások elvégzésével van lehetőség a hiba csökkentésére. Ennek egyik módja, hogy ugyanabból a mintából több részt is feldolgozunk (lásd *Az urán-soros korhatározás elmélete c. fejezetet*).

A mért  $^{232}\text{Th}$  mennyiség gyakorlatilag egyenlő a minta keletkezésekor bekerült  $^{232}\text{Th}$  mennyiségével, mert a felezési ideje több nagyságrenddel nagyobb a vizsgált koroknál. Így ha ismernénk a szennyező törmelékes frakció forrását, akkor meg tudnánk határozni, hogy adott mennyiségű  $^{232}\text{Th}$  mellett mennyi  $^{230}\text{Th}$  épült be a mintába. Karbonátoknál az egyik lehetőség, hogy megmérjük a híg savban nem oldható rész – jelen esetben a törmelékes szennyező –  $^{238}\text{U}$  és  $^{232}\text{Th}$  tartalmát, és a törmelékben az urán-sort egyensúlyinak feltételezve határozzuk meg a kezdeti  $^{230}\text{Th}$  tartalmat (Schwarcz és Ku in: Ivanovich-Harmon, 1982; Ludwig & Titterington, 1994). Ezt azonban ritkán tudjuk megtenni, mert a feloldatlan rész általában csak néhány százalék, ami normál mintatömeg esetén alfa-spektrometriás méréshez nem elég. Emellett hibát okoz az is, hogy a feltáráskor még



igen híg sav alkalmazásakor is oldatba megy a törmelékes fázis egy része, és nem elhanyagolható probléma, hogy ez az eljárás sok plusz munkát jelent.

A kis  $^{232}\text{Th}$  szennyezettségű mintáimnál ennél egyszerűbb módszert alkalmaztam. Feltételeztem, hogy a törmelékes fázis urán és tórium tartalma a vizsgált minta környezetében lévő nemkarbonátos kőzetekre, illetve a karbonátos kőzet agyagtartalmára jellemző, és megbecsültem, hogy mekkora lehet ezekben az átlagos  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  aktivitás arány. Szintén feltételeztem a törmelékes fázis egyensúlyát, így ezt az aktivitásarányt használtam a kezdeti  $^{230}\text{Th}$  szennyezés becslésére. Ezzel további mérés nélkül korrigálható a kor. Mivel ez a becslés elég bizonytalan, a módszert csak alacsony szennyezettség esetén alkalmaztam. A becslés bizonytalanságát a hibaszámításnál figyelembe vettem.

A mintavételi helyek közelében lévő nemkarbonátos kőzetek urán és tórium tartalmának becsléséhez felhasználtam a korábbi gamma-spektrometriás méréseim adatait is (Surányi, 2000).

A kezdeti  $^{230}\text{Th}$  tartalmat ( $^{230}\text{Th}_0$ ) figyelembe vevő módosított koregyenlet aktivitásokra felírva a következő:

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) = \frac{^{230}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}} + \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{^{234}\text{U}/^{238}\text{U}} \right] \left( 1 - e^{\lambda_{234}t} e^{-\lambda_{230}t} \right) \right\} \quad (4)$$

### *Nyomjelző hibája*

A minta kémiai feldolgozásánál kulcsszerepe van az alkalmazott nyomjelzőnek. Ez az urán-soros gyakorlatban – alfa-spektrometriás mérés esetén – rendszerint  $^{228}\text{Th}$  leányelemet is tartalmazó  $^{232}\text{U}$  nyomjelző. Az urán-soros korhatározáshoz felírt koregyenlet (4) „legjobb” tulajdonsága, hogy a kor meghatározásához nem kell abszolút aktivitásokat mérni, elég az aktivitások arányát ismerni. Ez sokkal pontosabban megtehető, mert az egyes aktivitások aránya a spektrumokból – elvben tetszőleges pontossággal – kiolvasható, az aktivitások pontos abszolút értéke viszont csak a nyomjelző pontos aktivitásának ismeretében lenne meghatározható. Ez viszont nem lehetséges, mert a legjobb, friss nyomjelzők aktivitás-koncentráció értéke sem pontosabb 1,5-2 %-nál, ráadásul a használat során ez az érték tovább romlik. Az  $^{232}\text{U}$  és a  $^{228}\text{Th}$  aktivitásának aránya viszont a gyártás időpontjának ismeretében pontosan számítható. Különösen igaz ez a régi, legalább tíz éves



nyomjelzőre, ahol a szekuláris egyensúly már beállt. E nyomjelző használatával a térfogatmérési hibát sem kell figyelembe venni. A nyomjelzőben lévő izotópok aktivitásának abszolút értéke, valamint a térfogatmérés hibája csak a kémiai kitermelés számításánál szerepel. Ez azonban csak tájékoztató jellegű adat, a meghatározott kort nem befolyásolja.

A fentiekből már világos, hogy – az egyéb előnyök mellett – miért sokkal célszerűbb egy nyomjelzőt használni, mint külön nyomjelezni az urán-frakciót (pl. tiszta/új/  $^{232}\text{U}$  izotóppal), és külön a tóriumot  $^{229}\text{Th}$  izotóppal.

A nyomjelző aktivitás-arányának hibáját a feldolgozó program statisztikus hibaszámítási részébe beépítettem.

#### *Szennyeződés a kémiai feldolgozás során*

A minta kémiai feldolgozása során külső és keresztzennyeződés fordulhat elő. Külső eredetű szennyeződés veszélye az alkalmazott vegyszerek minősége (analitikai reagens vagy tisztább) miatt minimális. Az általános laboratóriumi tisztaságot természetesen fenn kell tartani.

A keresztzennyeződés veszélye viszont fennáll. Védekezni az edények és eszközök igen gondos tisztításával lehet. A mintával közvetlenül érintkező eszközöket általános mosogatószeres tisztítás után legalább egy-egy napig 1M HCl-ban, majd 0,1M EDTA-ban kell áztatni, melyet újabb csapvizés, végül desztillált vagy ioncserélt vizes öblítés követ. A forráskészítésre használt poliszulfon szűrőtölcsért először a fluoridok feloldására néhány percig 10-12 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -at tartalmazó 3-4M  $\text{HNO}_3$ -ban kell öblíteni. Itt a sósavas áztatás elmarad.

A kereszt-szennyezésből adódó hibát matematikailag egzaktul kezelni nem lehet. Mértékét jóval a többi hibaforrásból adódó hiba nagyságrendje alatt kell tartani.

A keresztzennyeződés ellenőrzésére minden tíz-tizenkettedik minta után vak mintát mértem, azaz minta nélküli teljes kémiai folyamat végén ellenőriztem a spektrumokat. A háttértől való szignifikáns eltérést nem tapasztaltam.

### *Az alfa-spektrométer szennyeződéséből származó hiba*

Az alfa-spektrométer detektorának a visszalökött magok okozta szennyeződéséről már említést tettem az *Az alfa-spektrometriás mérés és a spektrumok kiértékelése és a kor meghatározása* c. fejezetben.

Méréseim során a detektor direkt szennyeződése eddig nem fordult elő. A szűrőmembrán-források fémkorongra történő gondos felragasztásával elkerülhető, hogy a membrán a mérés alatt ne pöndörödjön fel, és ne érje el a detektort. Ezen kívül természetesen figyelemmel kell a forrást a kamrába behelyezni.

A visszalökött magok miatti szennyeződés viszont sokszor gondot okozott. Az urán-soros mérésnél mindkét frakció erősen szennyezi a detektort. Vákuumszabályozó rendszer valamint a forrástartó feszültségre kapcsolásának lehetősége egyik általam használt spektrométernél sem állt rendelkezésemre ráadásul az „egy detektor – egy elem” elv is csak ritkán volt betartható. Minden mérés előtt igyekeztem háttérrel is mérni, a tórium mérések után pedig, ha volt rá lehetőség, a szennyeződött detektornál néhány nap szünetet tartottam.

### *Az alfa-spektrum kiértékelésénél és a kor meghatározásánál fellépő statisztikai hiba*

A meghatározott kor hibájának döntő része az alfa-spektrumok csúcsterületeinek kiszámításakor fellépő véletlen hibák következménye. Ezek a hibák a kis beütésszámok miatt általában nagyok, ezért a korrekt hibaszámítás igen fontos. Ennek ellenére a korhatározással foglalkozó irodalomban erről a témáról kevés szó esik. Még az alapműnek számító Ivanovich-Harmon(1982) féle könyv is csak pár szót szól az általános nukleáris hibaszámításról, és az appendixben közöl egy elméletileg is kifogásolható Fortran programot az urán-soros korhatározás eredményének hibaszámítására. A témában leginkább K.L. Ludwig munkássága figyelemre méltó (Ludwig & Titterington, 1994; Ludwig, 2003).

Az alapvető probléma, hogy az alfa-spektrum csúcsterületei rendszerint kicsik (néhány száz - egy-két ezer beütés), ezért meghatározásuk relatív hibája nagy. Így a korhatározási egyenlet (4) bemenő paramétereinek, a két izotóparánynak a relatív hibája is nagy, emiatt az egyenlet nem linearizálható, és nem alkalmazható rá az általános hibaterjedés képlete. A koregyenlet bonyolultsága miatt az eredmény, a „t” kor  $\Delta t$  hibájának eloszlás- és sűrűségfüggvénye analitikusan csak nagyon nehezen számítható, így a hiba nem adható meg

egyszerűen az eredmény valahányszoros szórásaként. Bizonytalanságról csak az empirikus sűrűségfüggvény meghatározása után valamilyen konfidenciaszinten lehet beszélni.

Első közelítésként megoldást jelenthet, hogy szórás helyett hibakorlátot számolunk, vagyis az izotóparányok még könnyen számítható alsó és felső szórásértékét behelyettesítjük a koregyenletbe, és az így kijött korokat fogadjuk el „hibakorlátoknak”. Ez azonban matematikailag nem korrekt eljárás, és a „hibakorlátok” értelmezése sem egyértelmű, ráadásul csak a  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  arány hibáját tudja figyelembe venni.

Ezért a hibaterjedés számítását a koregyenlet bemenő paraméterei hibáinak meghatározásáig hagyományosan analitikusan, a nemlineáris koregyenletnél pedig numerikusan, Monte Carlo módszerrel végeztem el (Szatmáry Zoltán szóbeli közlés, 2005). Ehhez MathCAD környezetben rövid programot írtam (lásd Függelék).

A hibaterjedés számításánál a következő hibaforrásokat vettem számításba:

- a spektrumcsúcsok területének szórásai,
- a nyomjelző aktivitásarányának hibája,
- $^{232}\text{Th}$  szennyezés esetén a kezdeti  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  arány becslésének hibája
- a felezési idők hibája.

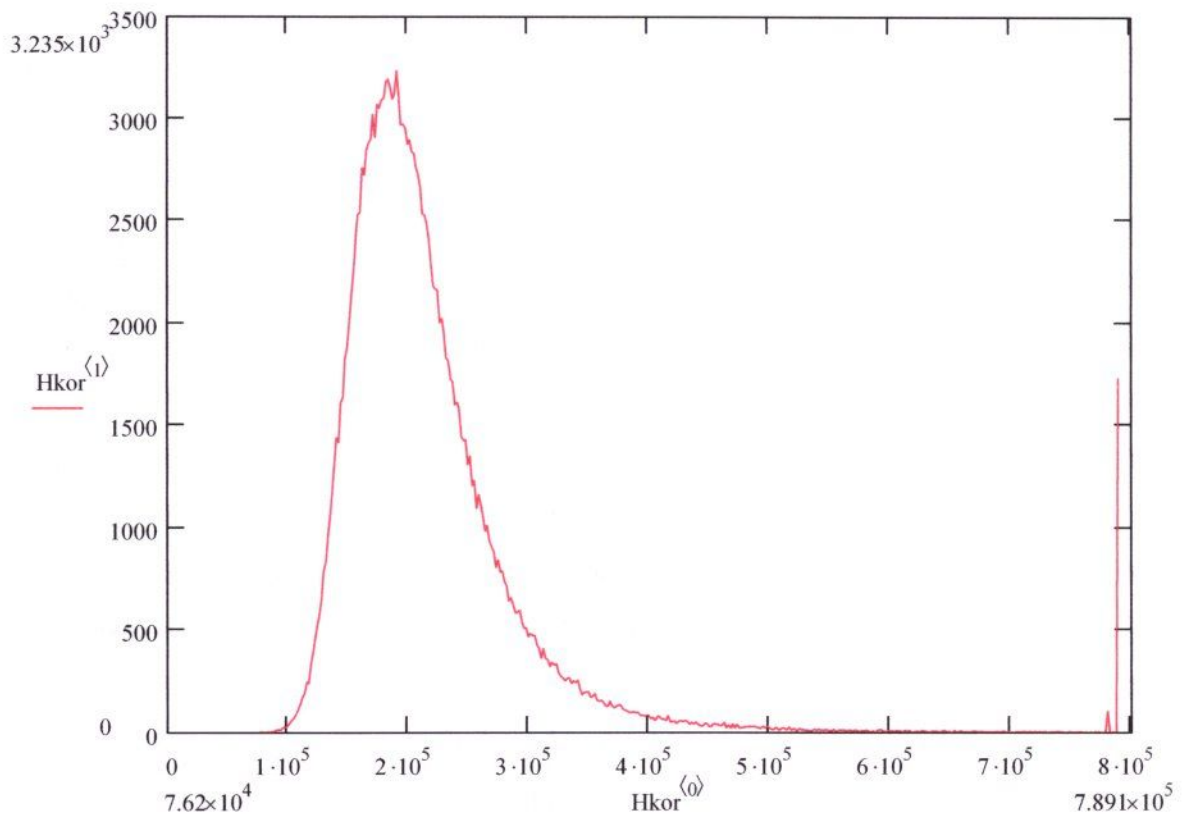
A hibaszámítás menete tehát a következő. A spektrum kiértékelésénél meghatározom a nettó, azaz a háttér levonásával korrigált csúcsterületek szórásait. A csúcsterületeket az adott beütésszámoknál a Poisson-eloszlás jellemzi, így a szórás a csúcsterület négyzetgyöke. A hibaterjedés általános,

$$\delta f(x_i) = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \delta x_i^2} \quad (5)$$

képlete szerint kiszámítom a  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány, a  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány, és ha van  $^{232}\text{Th}$  szennyezés, akkor a  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány szórását. Ezek az értékek, valamint maguk az aktivitásarányok a MathCAD program bemenő paraméterei.

A program véletlenszám-generátorral három,  $n$  elemű, normál eloszlású számhalmazt készít, melyek középértékei az adott aktivitás arányok, a szórásuk pedig az adott aktivitásarányok szórásai. Egy ciklusban a három halmaz egy-egy elemét sorra behelyettesíti a koregyenletbe. Az így kapott  $n$ -számú kor hisztogramját elkészítve

megkapjuk a korok halmazának empirikus sűrűségfüggvényét. A 9. ábra egy 200000 éves minta korhalmazának hisztogramját mutatja.



**9. ábra** Egy 200.000 éves minta koradatainak Monte Carlo módszerrel számított empirikus sűrűségfüggvénye

Jól látható, hogy az eloszlás nem szimmetrikus. Idősebb koroknál a sűrűségfüggvény alakja egyre jobban torzul.

A sűrűségfüggvény integrálja az eloszlásfüggvény, jelen esetben empirikus eloszlásfüggvény, amit itt a hisztogram elemeinek szummázásával kapunk. Végül az eloszlásfüggvényből – amely itt egy kétoszlopos mátrix, melynek első oszlopa a kumulatív gyakoriságot, második oszlopa pedig a korokat tartalmazza – a program kiválasztja a kívánt konfidenciaszintekhez tartozó korértékeket.

Az „n” értékét, vagyis azt, hogy hány véletlenszám-hármaszt generáljunk, úgy kell megválasztani, hogy a korok hisztogramját jó felbontással, „elég simára” lehessen elkészíteni, ugyanakkor a számítás tolerálható időn belül lefusson, és ne ütközzünk numerikus korlátokba. A gyakorlatban általában  $n=200.000$ -et választottam, a hisztogram felbontása pedig 2000 volt.

A hisztogramot csak 800.000 évig ábrázoltam, az ennél magasabb korokra is ezt az értéket adtam. Így egy intervallum szélessége maximum 500 év, ami elegendő a bizonytalanság meghatározásához.

Problémát jelent, hogy nagyon magas koroknál, vagyis ott, ahol a radioaktív egyensúly már gyakorlatilag beállt, a koregénylet numerikusan instabillá válik, vagy komplex értéket ad, vagy egyáltalán nincs megoldása. Ezeket az eseteket is kezelni kell, valamilyen korértéket kell hozzárendelni. Az egyszerűség kedvéért az ilyen esetekhez szintén 800.000 évhez közeli korokat rendeltem (790.000 komplex értékek helyett és 795.000 az „elszállt” értékek helyett, az ábrázolhatóság miatt). Ezeket láthatjuk a 9. ábra jobb oldalánál.

Abban az esetben, ha a vizsgált konfidenciaszinthez tartozó felső korérték csak az utolsó intervallumokban van, azaz 790.000 év feletti, akkor a minta korához nem rendelhető konfidenciaintervallum, csak annyit lehet mondani, hogy a minta – az adott konfidenciaszinten – valahány évnél idősebb.

A fentiekből világosan következik, hogy a korok és hibáik mellett mindig közölni kell, hogy a bizonytalanságok milyen konfidenciaszinthez tartoznak.

A dolgozat írásakor jelent meg egy, az urán-soros korhatározással foglalkozó mű, melyben röviden leírták a Monte Carlo módszerrel történő hibaszámítást (Ludwig, 2003). A figyelembe vett hibatagokról és a számítás részleteiről nincs említés. A szerző a módszert csak alfa-spektrometriával mért idős mintáknál ajánlja. Véleményem szerint a Monte Carlo módszeres hibaszámítás mindkét mérési módszernél (alfa- és tömegspektrometria), és a teljes kortartományon jobb eredményt ad, mint az analitikus.



## A módszer korlátai

Természetes az igény, hogy a módszert minél kisebb tömegű mintát feldolgozva minél nagyobb időintervallumra és minél pontosabban lehessen alkalmazni. Ez utóbbi két tényező szorosan összefügg, mert az időhatárok kitolása csak a pontosság növelésével lehetséges. Az irodalomban a módszer általánosan említett felső korhatára – alfa-spektrometriával – 350.000 év, a feldolgozható legkisebb mintatömeg néhány gramm. Tömegspektrométer alkalmazásával a felső korhatárt kb. 500.000 évig lehet kitolni, és a méréshez 100-200 mg mintatömeg is elég. Ezek a számok általános „ökölszabályként” elfogadottak, indoklással nemigen találkozunk.

Megvizsgáltam, hogy a hibaszámítás eredményeit figyelembe véve valójában mik a módszer korlátai.

Kulcsszerepe miatt elsőnek a nyomjelzővel kell foglalkozni. A korábbi fejezetekben többször esett szó arról, hogy a legpontosabb mérést a leányelemeivel egyensúlyban lévő  $^{232}\text{U}$  nyomjelző alkalmazásával lehet elérni, ezért a továbbiakban csak ezt vizsgálom. A kor meghatározása szempontjából nincs nagy jelentősége a nyomjelző aktivitása pontosságának, annál fontosabb a nyomjelző izotóparánya, ami viszont az utolsó elválasztás dátumától, és az elválasztás pontosságától függ. Ezt a gyártók megadják, de előfordulhat, hogy a bizonylat az évek során elvész, vagy eredetileg is rossz adatokat tartalmazott (tapasztalatom szerint ez bármely laboratóriumban előfordulhat).

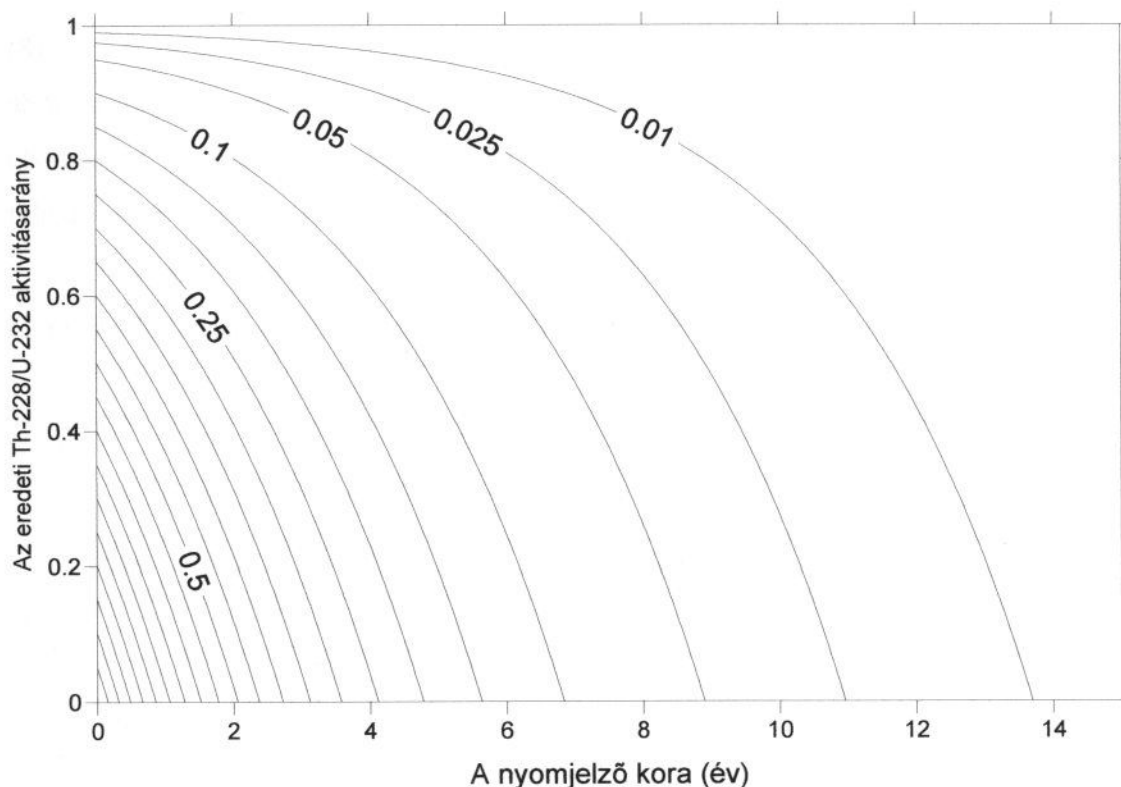
A nyomjelző aktivitás arányát az elválasztástól számított valamely  $t$  időben a következő összefüggés adja:

$$\frac{^{228}\text{Th}}{^{232}\text{U}} = \frac{^{232}\text{U}_0 \frac{\lambda_{228}}{\lambda_{228} - \lambda_{232}} (e^{-\lambda_{232}t} - e^{-\lambda_{228}t}) + ^{228}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{228}t}}{^{232}\text{U}_0 e^{-\lambda_{232}t}} \quad (6)$$

ahol  $^{232}\text{U}_0$  valamint a  $^{228}\text{Th}_0$  az adott izotópok aktivitása az elválasztáskor. Az utóbbi érték tökéletes elválasztás esetén elvileg 0, a gyakorlatban az  $^{232}\text{U}$  aktivitás néhány tized százalékánál kisebb (forrás: NIST, Isotrak minőségi tanúsítványok).



A 10. ábrán az izotóparány szekuláris egyensúlyát jelentő 1,03 értéktől való eltérését ábrázoltam a nyomjelző kora (az elválasztástól eltelt idő) és a kezdeti izotóparány függvényében.



10. ábra. Az  $^{232}\text{U}$  nyomjelző izotóparányának eltérése a szekuláris egyensúlytól

Látható, hogy urán-soros méréshez felesleges jól elválasztott nyomjelzőt használni, hiszen a cél, hogy minél hamarabb elérjük az egyensúlyi állapotot. Ha azonban csak teljesen elválasztott nyomjelző áll rendelkezésünkre, akkor 13-14 év után tekinthetjük ismét egyensúlyinak. Amíg az egyensúlyt biztonsággal nem érjük el, addig szükséges tudnunk, hogy a gyári adatok esetleges pontatlansága mekkora hibát jelent az izotóparánynál.

Az aktivitás arány hibája az általános hibaterjedési képlet (5) alapján számítható. A (6) egyenletet rendezve,

$$\frac{{}^{228}\text{Th}}{{}^{232}\text{U}} = \frac{\lambda_{228}}{\lambda_{228} - \lambda_{232}} (1 - e^{-(\lambda_{228} - \lambda_{232})t}) + \frac{{}^{228}\text{Th}_0}{{}^{232}\text{U}_0} e^{-(\lambda_{228} - \lambda_{232})t} \quad (7)$$

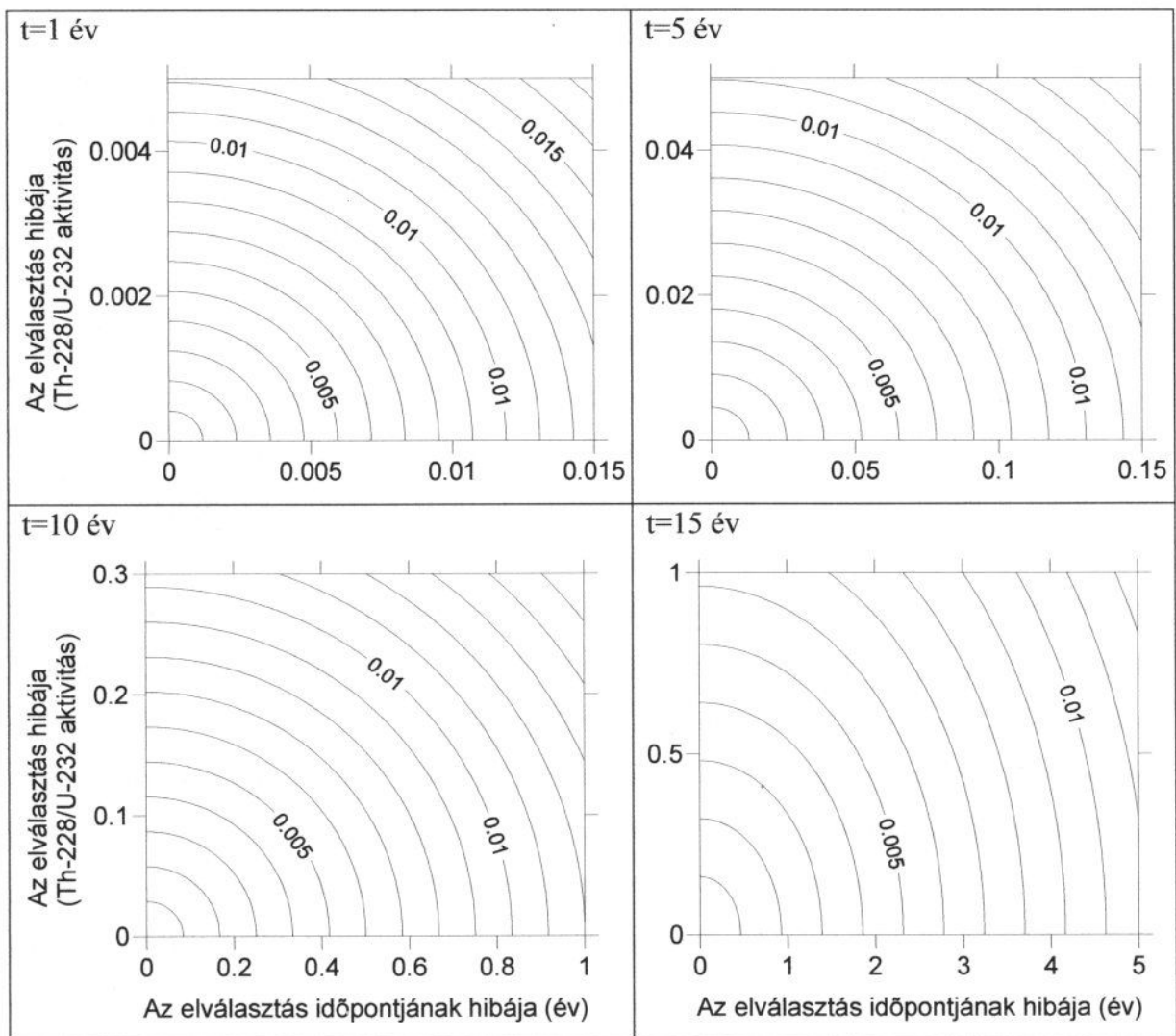
majd a deriválásokat elvégezve a hibára a következő összefüggést kapjuk:

$$\left(\delta \frac{{}^{228}\text{Th}}{{}^{232}\text{U}}\right)^2 = \left\{ \left[ \frac{{}^{228}\text{Th}_0}{{}^{232}\text{U}_0} (\lambda_{232} - \lambda_{228}) + \lambda_{228} \right] e^{-(\lambda_{228} - \lambda_{232})t} \right\}^2 (\delta t)^2 + \left[ e^{-(\lambda_{228} - \lambda_{232})t} \right]^2 \left( \delta \frac{{}^{228}\text{Th}_0}{{}^{232}\text{U}_0} \right)^2$$

(8)

ahol az első hibtag az elválasztás időpontjának bizonytalansága, a második pedig az elválasztás tökéletlenségének járuléka. Mivel csak a durva hibák hatását vizsgálom, a felezési idők tized százalékos nagyságrendű bizonytalanságát itt elhanyagoltam.

A 11. ábráson különböző korú nyomjelzőknél ábrázoltam az izotóparány hibáját a dátumpontatlanság és az elválasztás tökéletlensége függvényében.



11. ábra. Az izotóparány relatív hibája az elválasztási pontatlanság és az elválasztás időpontja bizonytalanságának függvényében 1, 5, 10 és 15 éves nyomjelzőnél

Az látható, hogy 1 éves nyomjelző esetén az 1%-os hiba eléréséhez gyakorlatilag tökéletes elválasztás szükséges, időpontját pedig szinte napra pontosan kell tudni. Ötéves nyomjelző esetében már megengedhető egy-két százalékos tévedés az elválasztásnál, illetve egy hónap az időpontnál. Ezek az értékek 10 évesnél már 15-20% illetve fél-háromnegyed év, 15 évnél pedig már – ahogy ez az egyensúly kialakulása miatt várható – már teljesen mindegy, mi volt a kezdeti arány, de biztosnak kell lennünk, hogy a nyomjelző tényleg legalább 12-13 éves.

A nyomjelző izotóparány hibája az, ahol az alfa-spektrometria biztosan versenyre kelhet a tömegspektrometriával. Az ott használt nyomjelzőknél ( $^{229}\text{Th}$ , és  $^{233}\text{U}$  vagy  $^{236}\text{U}$ ) ugyanis a hosszú felezési idők ill. a különböző bomlási sorok miatt nem áll rendelkezésre egyensúlyi nyomjelző, ezért az aktivitás arány helyett az abszolút aktivitásokat kell ismerni, ami viszont csak az aránynál jóval pontatlanabban mérhető.

A nyomjelző izotóparánya hibájának ismeretében már meghatározhatók a koregényletben szereplő izotóparányok hibái. Ha ezeket az arányokat abszolút pontosan ismernénk – amire tökéletes nyomjelzővel és „végtelen hosszú” mérési idővel elvileg van lehetőség – a kort akkor sem tudnánk tetszőleges pontossággal megadni, mert a felezési időket is csak valamilyen hibával ismerjük. Ez elvi korlátot ad a meghatározható legmagasabb korra és az elérhető pontosságra, ami természetesen a felezési idők pontosabb meghatározásával nő. A korlát számításakor már figyelembe kell venni a nyomjelző izotóparányának számításakor elhanyagolt felezési idő hibákat is. A jelenleg elfogadott felezési időkkel és hibáikkal (lásd: Függelék) számolva az adódik, hogy a tökéletesen elválasztott, és ismert kiindulási aktivitású  $^{232}\text{U}/^{228}\text{Th}$  nyomjelző izotóparányának relatív hibája akkor a legkisebb (kb. 0,00015), ha a nyomjelző kb. 10 éves. Ezzel az értékkel számolva, és figyelembe véve az  $^{234}\text{U}$  és a  $^{230}\text{Th}$  felezési idejének hibáját is, a felső korlát 900000 és 1000000 év között van, a kívánt konfidenciaszinttől függően. Az azonban pontosan számolható, hogy a felezési idők miatti hiba az alfa-spektrometriás mérések korlátjaként emlegetett 350.000 évnél csak  $\pm 2200$  év, 95%-os konfidenciaszinten. Vagyis „normál” körülmények között – alfa-spektrometriás mérésnél – a felezési idők pontatlansága miatti korhibát elhanyagolhatjuk. Nem hanyagolható el azonban a nagy pontosságú tömegspektrometriás méréseknél, ahol előfordulhat, hogy ez a faktor a legnagyobb hibaforrás. A szakirodalomban találkozhatunk olyan eredményekkel, ahol – valószínűleg az analitikus számítási módszer nehézségei miatt – ezt nem vették figyelembe, és egyes koradatok hibáját jelentősen alábecsülték (Haase-Schramm et al., 2004).

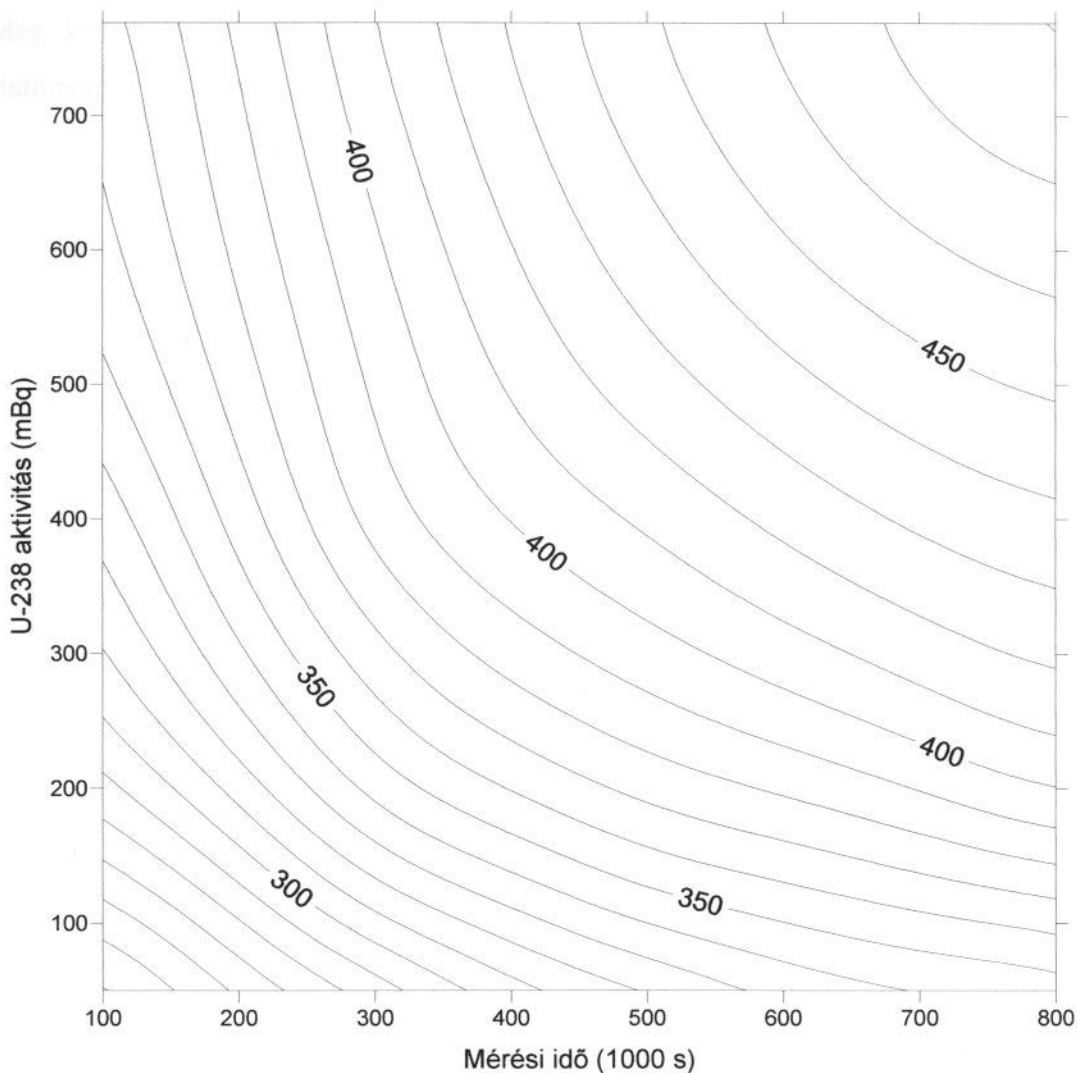
A reális korlátok számításához a következő tényezőket kell figyelembe venni:

- A feldolgozható mintatömeg behatárolt, a mintatömeg növelésével rendszerint nő a mintavételi hiba miatti átlagolt korintervallum. Ezért 35-40g-nál nagyobb tömeg homogén korú mintából gyakorlatilag nem áll rendelkezésre.
- A minták urántartalma szintén korlátos, 2-3 ppm-nél több  $^{238}\text{U}$ -at tartalmazó minta már ritkaságnak számít.
- A mérési időt a véges mérőkapacitás mellett a visszalökött magok bomlása miatti háttérnövekedés is korlátozza.

Feladat tehát, hogy a mintatömeg, az urán-tartalom, a használt detektor háttere és a mérés paraméterei, a feldolgozási módszer, a nyomjelző állapota valamint a mérésidő függvényében meghatározzuk a még elfogadható konfidenciaszinten mérhető minimális és maximális kort. A probléma teljesen általános tárgyalása a sok paraméter és a nemlineáris függvénykapcsolatok miatt nagyon bonyolult, ezért az alábbi, az alfa-pektrometriás gyakorlatban elfogadható közelítéseket alkalmazom:

- A kémiai feldolgozás kitermelése mindkét elemre legalább 80 %.
- A nyomjelző közel egyensúlyi, izotóparányát legalább 0,1%-os relatív hibával ismerjük.
- Az alfa-forrás minősége jó, vagyis a felbontás még a legkisebb forrás-detektor elrendezésnél is elég kicsi ahhoz, hogy az alfa-csúcsok átfedése (az  $^{235}\text{U}$  és a  $^{224}\text{Ra}$  kivételével) elhanyagolható legyen.
- A méréseket tiszta detektorral végezzük, a háttér maximum a gyári érték tízszerese.
- A nyomjelző aktivitása körülbelül egyenlő a mért izotópok aktivitásával.

Még ezekkel a korlátozó feltételekkel is sok a paraméterek száma, a méréshatárok vizsgálatát mindig az adott mérési körülmények függvényében lehet csak elvégezni. A méréshatár változásának trendje azonban jól látható egy kiragadott, de meglehetősen általános esetben is. A 12. ábrán látható a 95%-os konfidenciaszint melletti felső méréshatár egy minta  $^{238}\text{U}$ -tartalmának aktivitása és a mérési idő függvényében. Feltételeztem, hogy az urán és a tórium spektrum mérési ideje egyenlő. A felső méréshatárt gyakorlati okokból ott jelöltem ki, ahol a 95%-os konfidenciaszintű felső hibakorlát már nagyobb, mint 800.000 év.



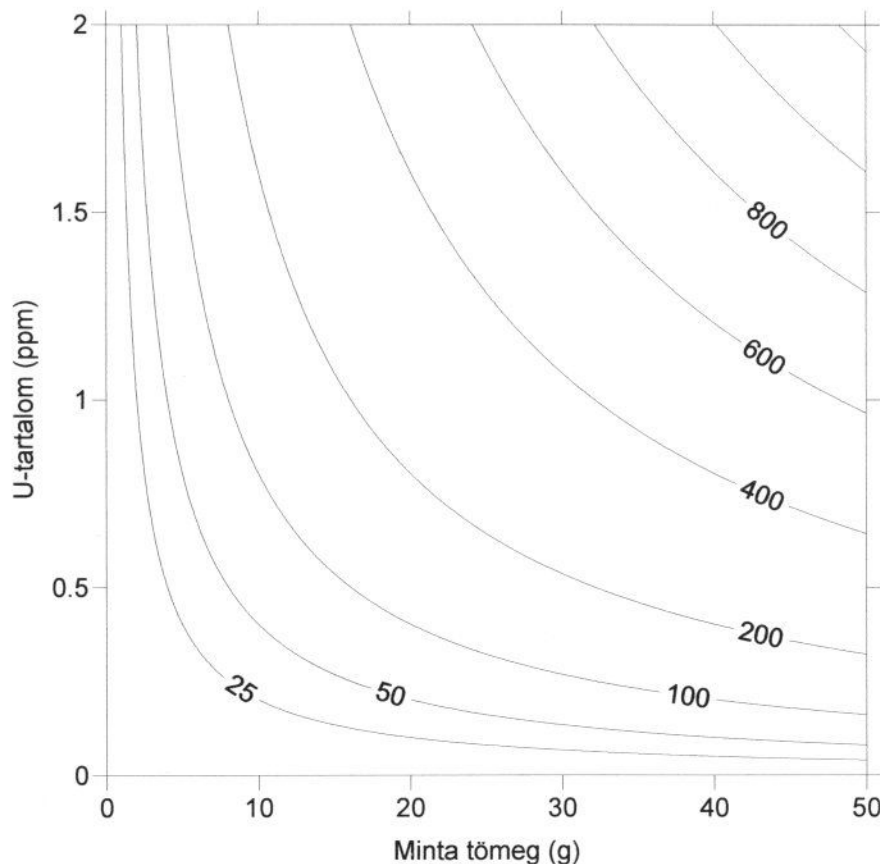
12. ábra. A felső méréshatár (ezer év) a minta aktivitása és a mérési idő függvényében

Látható, hogy a 350.000 év még a valós mérések esetén sem egy abszolút határpont, a minta és a mérés paramétereitől függően a méréshatár akár 400.000 év is lehet, de az is előfordulhat, hogy még 300.000 évet sem éri el.

Az alsó méréshatár meghatározása jóval bizonytalanabb, mert itt a háttér pontos ismeretének a  $^{230}\text{Th}$  energiatartományában már alapvető a jelentősége. Számításaim szerint nagyon jó háttérű detektorral az elérhető alsó méréshatár – szintén 95%-os konfidenciaszinten – az urántartalomtól függően 300-500 év. Ekkor a hibaintervallum szélessége kb. egyenlő a meghatározott korról. A relatív hiba a kor növekedésével gyorsan csökken, néhány ezer évnél már csak 15-20 %.

Az előzőekből következik, hogy a legkisebb relatív hibával a „középkorú”, néhány tízezer éves minták mérhetőek.

Meg kell még vizsgálni, hogyan függ az  $^{238}\text{U}$  aktivitása az urántartalomtól és a mintatömegetől (13. ábra).



13. ábra. A minta aktivitása (mBq) az urántartalom és a tömeg függvényében

Az látható, hogy magas korhatár ( $>400.000$  év) eléréséhez reális mérési időt feltételezve nagy tömegű mintára ( $>20\text{-}30\text{g}$ ), és magas urántartalomra ( $>1\text{ppm}$ ) van szükség. Az ilyen minta nem gyakori, de előfordul, ezért kimondható, hogy az „elvi”  $350.000$  éves felső mérési határ kitolható.

Végül érdemes megvizsgálni, hogy mit tudunk tenni abban az esetben, ha a minta öregebb, mint a  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  arány mérésével elérhető határ, de az  $^{234}\text{U}$  és  $^{238}\text{U}$  izotópok között még nem áll fenn az egyensúly. A kor ilyen esetben is számítható, ha ismert az eredeti  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  arány (Ludwig & Paces, 2002). Az óceánok vízében az aktivitás arány meglehetősen állandó, értéke  $1,14$  körüli (Ivanovich & Harmon, 1982; Henderson, 1993), így tengeri képződményekre ez a módszer jól alkalmazható. Szárazföldi minták esetén csak becslést adhatunk az eredeti urán-izotóp arányra, a becsült érték segítségével számítható a kor, de ha a becslés túl bizonytalan, a korra akkor is adható felső korlát.



Az  $^{234}\text{U}$  izotóp aktivitását (a béta-bomló tagok elhagyásával) a következő egyenlet írja le:

$$^{234}\text{U}(t) = ^{238}\text{U}_0 \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{234} - \lambda_{238}} (e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{234}t}) + ^{234}\text{U}_0 e^{-\lambda_{234}t} \quad (9)$$

Az  $^{238}\text{U}$  felezési ideje több mint négy nagyságrenddel nagyobb az  $^{234}\text{U}$  felezési idejénél, valamint a vizsgált kortartományánál, ezért megengedhető a

$$\frac{\lambda_{234}}{\lambda_{234} - \lambda_{238}} \approx 1 \quad \text{és az} \quad e^{-\lambda_{238}t} \approx 1$$

közelítés. Ezzel

$$^{234}\text{U}(t) = ^{238}\text{U}_0 (1 - e^{-\lambda_{234}t}) + ^{234}\text{U}_0 e^{-\lambda_{234}t} \quad \text{és} \quad ^{238}\text{U}_0 \approx ^{238}\text{U}(t),$$

majd  $^{238}\text{U}_0$ -val osztva és rendezve kapjuk, hogy

$$\frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)(t) - 1}{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_0 - 1} = e^{-\lambda_{234}t} \quad (10)$$

Látható, hogy adott mért aktivitás arány mellett az  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$  érték növekedésével a „t” kor is nő, ezért ha a kezdeti aktivitás arányra felső korlátot tudunk adni, az felső korlátot ad a korra is. Ezt szinte mindig meg tudjuk tenni, mert a talaj- és karsztvízben az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitás arány legtöbbször kisebb, mint 3, és csak nagyon ritkán nagyobb, mint 10 (Ivanovich & Harmon, 1982). A múltbeli aktivitás arányról információt adhat a jelenlegi is, ezért ha van lehetőség, akkor érdemes mérni a vízbéli izotóp arányokat. Természetesen segíti a becslést az azonos területről származó korolható kőzetek eredeti aktivitás arányának ismerete is.

### **Alkalmazási példák**

Ebben a fejezetben az elvégzett korhatározások közül néhány módszertanilag is fontos alkalmazást mutatok be.

#### József-hegyi-barlang

A korhatározási kísérleteket a József-hegyi-barlangból származó mintákkal kezdtem (Leél-Őssy & Surányi, 2003). Választásom oka, hogy ezen minták egy részének korát Leél-Őssy Szabolcs (ELTE Általános és Történeti Földtan Tsz.) korábban már meghatározta S-E. Lauritzen bergeni laboratóriumában, így jó lehetőség adódott az első eredmények ellenőrzésére. A minták anyaga a legkönnyebben feldolgozható kalcit, ez szintén szempont volt a mérések elején.



14. ábra. József-hegyi-barlang, Vár-terem, kalcit kéreg

Az eredményeket a 11. táblázat tartalmazza. A koradatok hibája 68%-os konfidenciaszinthez tartozik.

Mintaszám	Minta neve	Minta tömege (g)	„Saját” kor (e.év)	„Bergeni” kor (e.év)
SG-5	Vár-terem	10	249 (+161 / -61)	278 (+175 / -68)
SG-6	Vár-terem	16	267 (+65 / -39)	278 (+175 / -68)
SG-7A	Szolárium	45	413 (min.: 309)	106 (+3 / -3)
SG-7B	Szolárium	45	„∞” (min.: 358)	106 (+3 / -3)
SG-10	Üvegpalota	13	95 (+23 / -17)	86 (+4 / -4)

11. táblázat. A Józsf-hegyi-barlang mintáinak koradatai

Látható, hogy a Vár-terem és az Üvegpalota nevű minta esetén nagyon jó az egyezés. Néhány ezer év differencia a minták különbözőségéből is adódhat. A Szolárium nevű mintánál teljesen más eredmény jött ki, feltűnő volt azonban a két saját mérés azonossága. A minta helyének földtani környezetét megvizsgálva kiderült, hogy a 106 ezer éves kor semmiképpen nem illeszthető bele a barlang fejlődéséről kialakult képbe, és a hasonló szinten lévő minták valóban mind 350 ezer évhez közeli, vagy annál magasabb korokat adtak (Leél-Össy Sz. szóbeli közlés). Így elfogadhatjuk, hogy a norvégiai érték mérési hiba, és a hazai koradat jó eredmény.

#### Sárrét

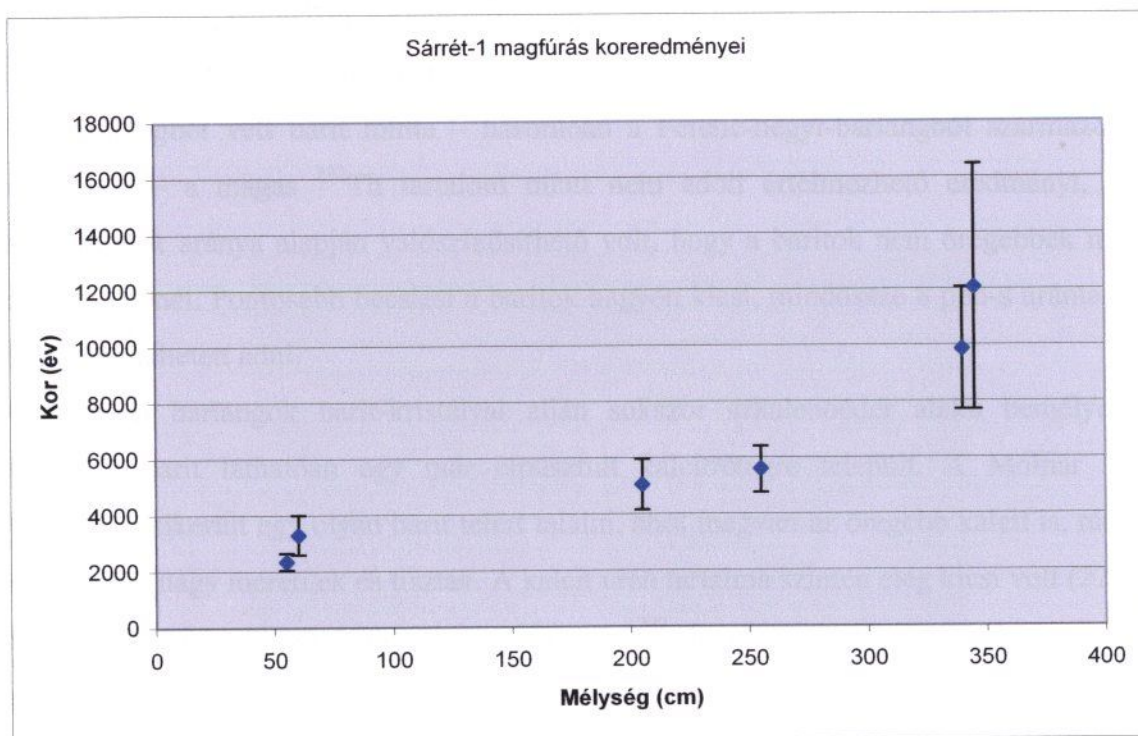
A mintasor a Sárréten, Dr. Kázmér Miklós (ELTE Őslénytani Tsz.) által végzett kutató magfúrásból származott. Korhatározásának módszertani jelentősége, hogy a minták a korábbi „tisza” oldat eredetű ásványkiválások helyett magas karbonát tartalmú, fiatal tavi üledékek voltak, melyeknél az urán-soros módszer alkalmazhatósága nem volt egyértelmű. Ezen felül rendelkezésre állt független módszerrel ( $^{14}\text{C}$ ) meghatározott koradat (Sümegei, 2003), így ismét mód nyílt az eredmények összevetésére. A két fúróluk közötti távolság ugyan nagyobb annál, hogy lehetőség legyen közvetlen összehasonlításra, de a 336 cm mélységben lévő réteg radiokarbon vizsgálattal kimutatott 11700 éves kora jól egyezik az urán-soros méréssel. Valószínűsíthető, hogy ez a réteg már a hajdani tó területének nagy részén egyező korú. A felsőbb rétegek eltérő kora a mintavételi helyek különbözőségéből adódhat.



A minták feldolgozása a tiszta kalcitmintákétól jelentősen nem különbözött, a spektrumokból a relatíve magas  $^{232}\text{Th}$ -tartalom ellenére elfogadható hibával számítható volt a kor. A  $^{232}\text{Th}$  szennyezés korrigálását a *Törmelékes szennyezés hibája* c. fejezetben ismertetett módszer szerint végeztem, a  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}_0$  korrekciós tag értéke  $1\pm 0,3$  volt. Az eredményeket a 12. táblázat és a 15. ábra mutatja. A hibák a 95%-os konfidenciaszinthez tartoznak. A gyakorlatban a  $^{232}\text{Th}$  szennyezést akkor tekinthetjük elhanyagolhatónak, ha a  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  aktivitás arány nagyobb, mint 20.

Mélység	Kor (év)	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ aktivitás arány
55	$2350\pm 300$	9,55
60	$3300\pm 700$	14,42
205	$5050\pm 900$	13,01
255	$5600\pm 800$	10,94
340	$9850\pm 2200$	6,08
345	$12050\pm 4200$	3,68

12. táblázat. A sárréti fúrómag szeleteinek koradatai



15. ábra. A sárréti fúrómag szeleteinek koradatai

## Molnár János-barlang

A Molnár János-barlang a világon csaknem egyedülállóan ember által is járható aktív hévforrás-barlang. A barlang új részeinek néhány éve kezdődött, jelenleg is zajló feltárása a hazai víz alatti barlangkutatók legnagyobb sikere. A barlang a budai Lukács- és Császár-fürdő vízellátója, bejárata a Frankel Leó úti Malom-tónál, a Rózsadomb tövéénél van. Forrásszintje csak néhány méterrel magasabb a Duna átlagos vízszintjénél, az elért legnagyobb mélység 72 m, a járatok hossza több mint 4 km. Ebből mindössze 30-40 m légtérrel járat. Ebben a barlangban élőben tanulmányozhatók azok a folyamatok, melyek a budai termálkarszt többi barlangját létrehozták, gyakorlatilag a recens melegvizes barlangképződés iskolapéldája.

A barlangban különleges tisztaságú ásványkiválások találhatóak, többek között a többi budai barlangban is gyakori barit telérek. Régóta nyitott kérdés, hogy ezek a barit telérek mikor képződtek. Keletkezésüket Kovács J. és Müller P. (1980) a középső miocén vulkanizmust kísérő hévizes tevékenységhez kötötte. A barit korhatározása, az ásvány oldatba vitelének kidolgozása módszertanilag is fontos feladat volt, külön eredmény, hogy a kísérleti példányok földtanilag is fontos információt adtak.

A barlangból vett barit minta – hasonlóan a Ferenc-hegyi-barlangból származó barit mintákhoz – a magas  $^{232}\text{Th}$  tartalom miatt nem adott értelmezhető eredményt, de az uránizotópok aránya alapján valószínűsíthető volt, hogy a baritok nem öregebbek másfél-kétmillió évnél. Pontosabb becslést a baritok nagyon kicsi, mindössze 8 ppb-s urántartalma miatt nem lehetett adni.

A budai barlangok barit-kristályai alján sokszor szkaloóéder alakú bemélyedések voltak, a barit láthatóan egy már elpusztult kalcitrétegre települt. A Molnár János-barlangban sikerült egy olyan barit telért találni, ahol megvan az öregebb kalcit is, ráadásul a kristályok nagy méretűek és tiszták. A kalcit urán tartalma szintén elég kicsi volt (22 ppb), de a mérés a nagyobb mintatömeg és az alacsony  $^{232}\text{Th}$  tartalom miatt így is jóval pontosabb eredményt adott. A minta a  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  módszer méréshatáránál öregebbnek bizonyult, így ez alapján csak annyit lehetett megállapítani, hogy 95%-os konfidenciaszint mellett idősebb, mint 450.000 év. Az uránizotóp arány segítségével azonban a korra felső becslés is adható. A mért  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  arány  $1,22 \pm 0,04$ . Esetleges urán kimosódás hatása az uránizotópok fentebb leírt szelektív oldódása miatt csökkentette volna az  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  arányt,



ezért ha ilyennel számolni kell, akkor a „valós” arány még nagyobb. A korra különböző  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$  értékek feltételezésével a (10) egyenlet szerint az alábbi értékek számíthatók:

$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$	Kor (ezer év)
20	$1577 \pm 64$
10	$1313 \pm 64$
5	$1026 \pm 64$
3	$781 \pm 64$

13. táblázat. A kalcitminta kora különböző becsült kezdeti  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  aktivitásarány esetén

Látható, hogy nagyon konzervatív, az adott földtani helyzetben már valószínűtlen becslés esetén is a maximális kor csak kb. másfélmillió év, így a kalcitnál fiatalabb baritok feltételezett miocén végi keletkezése kizárható. A pontosabb kezdeti uránizotóp arány becsléshez figyelembe lehet venni, hogy a legközelebbi (József-hegyi-barlang),  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  módszerrel még korolható, 250.000 évnél idősebb képződmények kezdeti  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  izotóp aktivitás aránya 1,3 és 2 közötti, és az értékek nem korrelálnak a korokkal. Így a 3-as érték reális felső becslésként elfogadható.

Végeredményben a Molnár János-barlangi kalcit képződési korára 95%-os biztonsággal a [450.000 év, 800.000 év] intervallum adható meg, amely közelítőleg érvényes a baritra is. A hasonló genetika miatt ez az érték valószínűleg alkalmazható a többi budai termálkarsztos barlangban található barit kiválásokra is.



16. ábra. A több négyzetméteres baritfal része a MolnárJános-barlangban (Kiss Gábor felv.)

## Abaliget

Az abaligeti minták egyikénél ismét lehetőség nyílt ellenőrzésre. Egy trió-barlangi cseppkő minta (Tr 7) korát Siklósy Zoltán (MTA Földtudományi Kutatóközpont) is meghatározta J. Kramers berni laboratóriumában (Berni Egyetem Institute of Geological Sciences). A mintafeldolgozást a hagyományos ioncserés eljárással, a mérést ICPMS-sel végezte. A 14. táblázatban látható, hogy az adatok a különböző feldolgozási eljárás és mérési módszer ellenére jó egyezést mutatnak. A megadott hibák a 95%-os konfidenciaszinthez tartoznak.

„Saját” kor (év)	„berni” kor
4850 ( $\pm$ 1410 )	4356 ( $\pm$ 76 )

14. táblázat. A Tr-7-es minta koradatai

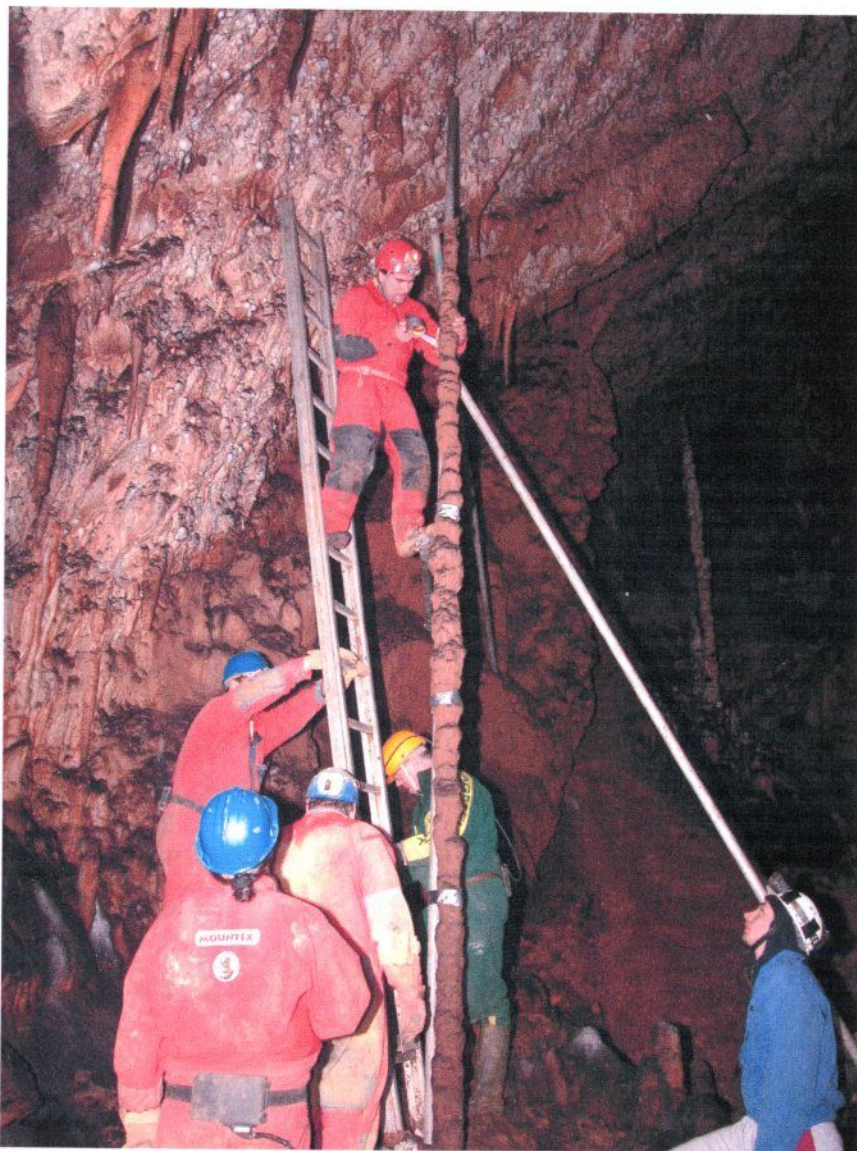
A tömegspektrometriás mérés rendkívül kis hibája itt megtévesztő, mert nem tartalmazza a  $^{232}\text{Th}$  kompenzáció hibáját.

## Baradla-barlang

Az urán-soros módszer egy nagyon érdekes alkalmazása a Baradla-barlang egyik különleges állócseppkővének a dolgozat írásakor zajló vizsgálata. A cseppkő méretei miatt (517 cm-es magasság, 8-11 cm átmérő) egyedülálló lehetőséget nyújt a térség paleo-szeizmicitásának becslésére. Dr. Szeidovitz Győző (MTA GGKI, Szeizmológiai Observatórium) és kollégái mérései szerint a cseppkő sajátfrekvenciája 1,4 Hz, ami a földrengések frekvencia-spektrumának maximuma közelében van. Statikai számításokkal és modellkísérletekkel meghatározható az a frekvencia és maximális gyorsulás, melynél a cseppkőnek el kellett volna törnie. A gyorsulás és frekvencia adatokból a földtani háttérismeretek birtokában számíthatók a földrengések fészekparaméterei, a korhatározással pedig az, hogy a cseppkő növekedésekor adott magassághoz milyen időpont tartozott, vagyis adott időpontban milyen maximális gyorsulást tudott törés nélkül elviselni. Így az idő függvényében meghatározható, hogy a területen legfeljebb mekkora energiájú földrengések pattanhattak ki. Az energiaértékek felső korlátjára a cseppkő pusztá léte a bizonyíték.



A korhatározást több tényező nehezítette. A cseppkő egy nemzeti park fokozottan védett objektumában van, így a mintavétellel csak a lehető legkisebb sérülés okozható. A pontos méréshez viszont a tengely közeléből kellett az alfa-spektrometriához szükséges 6-8 g mintát venni, ami ennél a statikailag rendkívül bizonytalan cseppkőnél igen problémás volt.



17. ábra. A cseppkő rögzítése a mellé épített állványzathoz

Előzetes mérésakor kiderült, hogy a relatíve kis mintatömeghez nagyon alacsony urántartalom társul, ezért a feldolgozást a maximális kémiai kitermelés érdekében különös gonddal végeztem. Az urán kitermelések mindegyike 95% felett volt, a tórium kitermelések 65 és 95% közöttiek voltak. A spektrumokat a legalacsonyabb háttérű detektorokkal vettem fel a lehető legkisebb forrás-detektor távolság mellett. A mérésidők még így is tíz nap és két

hét között voltak, amire elfogadható hibával terhelt kor számításához elegendő beütés gyűlt össze. Az eredmények 15. táblázatban láthatóak.

Mintavételi hely magassága (cm)	Kor (e.év)	Hiba (e.év, 68 %-os konfidencia)	Hiba (e.év, 95 %-os konfidencia)	U-tartalom (ppm)
287 (22-43mm)	102,5	+10,5 / -9,5	+22,5 / -19	0,020
287 (3-22mm)	102,5	+16,5 / -14,5	+36 / -28	0,019
390 (19-39mm)	138	+21 / -17	+45 / -32	0,021
476 (19-39mm)	140	+13 / -12	+29 / -24	0,034

15. táblázat

Az eredmények az alfa-spektrometriával elérhető maximumot tükrözik, a mérési idő további növelése látványos javulást már nem okoz. A cseppkő „korát” a nehéz körülmények ellenére sikerült meghatározni, az adatok ellentmondásosságának feloldásához és a növekedési ütem számításához azonban további mérés és több minta kellene, ami viszont csak jóval kisebb tömegben állna rendelkezésre. Ilyen esetben tömegspektrometriás mérésre van szükség, ahol az elérhető mérési pontosság nagyobb, a mérési idő sokkal rövidebb, és elegendő a 100-200mg mintatömeg is. A precíz kémiai előkészítés ebben az esetben is elkerülhetetlen.

Ebből a példából látszik, hogy még nagy mérési hibával terhelt eredmény is rendkívül fontos lehet. A térség paleoszeizmicitásáról eddig csak a történelmi idők bizonytalan feljegyzései adtak információt, legfeljebb az utolsó egy-kétezer évre. Ebből a vizsgálatból viszont az elmúlt százezer évre tudunk mérési adatokkal alátámasztott következtetéseket levonni, amiből már sokkal nagyobb biztonsággal lehet extrapolálni a következő évezredekre.

## Összefoglalás

### A kutatási téma előzményei és célkitűzései

Az  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  izotóparány mérésén alapuló urán-soros kormeghatározás a középső- és felső-pleisztocén legjobb abszolút-kormeghatározási módszere. Magyarországon eddig ilyen vizsgálatra nem volt lehetőség, a korábbi néhány hazai alkalmazás során a koradatokat külföldi laboratóriumok határozták meg.

A geológusok részéről régebben is a lehetőségeknél jóval nagyobb igény volt az ilyen típusú mérésekre, a pleisztocén és a holocén utóbbi időben történt "felértékelődésével" ez az igény tovább nőtt.

Kutatásaim és dolgozatom elsődleges célkitűzése volt, hogy az 1990-es évek új radiokémiai eredményeit felhasználva eljárásokat dolgozzak ki a módszer megvalósítására, figyelembe véve a hazai mérés-technikai lehetőségeket. Kutatásaimban hazai előzmények híján a nemzetközi szakirodalomra, magyar kollégák külföldi laboratóriumokban végzett méréseire és a Magyarországon más területeken alkalmazott radiokémiai eljárásokra támaszkodtam. Munkámban a kormeghatározás megvalósításán túl törekedtem arra, hogy az eddig alkalmazott módszereknél egyszerűbb és pontosabb, valamint szélesebb körben használható mintafeldolgozási eljárásokat dolgozzak ki. Nem volt mellékes szempont, hogy az új eljárások a korábban alkalmazottaknál olcsóbban megvalósíthatóak legyenek.

### Az elért eredmények

Kutatásaim során az elsődlegesen kitűzött célt maradéktalanul sikerült megvalósítani: az MTA Geofizikai és Környezetfizikai Kutatócsoportja és az ELTE Geofizikai Tanszékének, valamint a BMGE NTI Radiokémiai Csoportjának anyagi és szellemi támogatásával radiokémiai laboratóriumot hoztam létre, amely képes geológiai minták urán-soros kormeghatározására. A módszerrel leggyakrabban tanulmányozott ásványok, a kalcit, az aragonit és a gipsz esetében továbbfejlesztett minta-előkészítési és mérési eljárást dolgoztam ki, amely mára rutinszerű műveletté vált. A barit feltárására több lépéses karbonátkonverziót alkalmaztam, így lehetővé vált nagy tömegű (~25g) minta teljes feltárása is. Ioncserés eljárást mutattam be foszfátok, elsősorban csontminták feldolgozására.



Az alfa-forrás elkészítésére kidolgozott eljárásban a két legfontosabb lépésnél, az urán-tórium elválasztásnál és a forráskorong készítésénél új, az urán-soros korhatározásnál eddig nem alkalmazott módszert használtam.

Az elválasztást szilárd fázisú extrakciós kromatográfiával végeztem szemben az eddig általánosan alkalmazott ioncserével. Az extrakciós kromatográfia használatával a kémiai kitermelés nőtt, az elválasztási lépés pedig lényegesen egyszerűsödött. A kétoszlopos ioncserével szemben az extrakciós kromatográfia egy oszlopon történik, amely jelentősen csökkenti a felhasználandó gyanta mennyiségét.

A forráskorong készítése általában elektrolízissel történik. Ez a művelet nehézkes és rosszul reprodukálható. Az elektrolízist mikrocspadékos leválasztással és az azt követő membránszűréssel helyettesítettem, ahol az alfa-forrás maga a megszártított membránszűrő. Ez a forráskészítési eljárás jelentősen egyszerűbb, a kitermelés magas és állandó, és nincs különbség az urán- és a tórium-forrás elkészítése között. Emellett az urán oxidációs állapottól függő oldhatósága miatt a forráskészítés maga is egy urán-tórium elválasztás. A szűrőtölcsér mosása pedig könnyebb, mint az elektrolizáló cella, és főleg a platinaelektrod tisztítása.

Az egyszerűsítés és a pontosítás terén elért egyik fő eredmény, hogy az eddig szükséges 20-50g mintatömeg helyett 3-5g minta feldolgozása is tökéletes eredményt adott. Ezt elsősorban a kémiai kitermelés javításával értem el, mely pl. kalcit alapú mintáknál 75-95%. Emellett az új forráskészítési módszer alkalmazásával jóval egyszerűbben és biztosabban lehet az alfa-forrásokat elkészíteni.

Az eljárásokat több, korábban más laboratóriumban meghatározott korú kőzetminta újramérésével ellenőriztem. A kapott koradatok minden esetben egyeztek a külföldi intézetekben mértekkel.

A dolgozat második részében az urán-soros kormeghatározással összefüggő hibaszámítással foglalkoztam. Bemutattam, hogy a mintafeldolgozás és a számítások során milyen hibaforrásokkal kell számolni. Kidolgoztam a Monte Carlo módszerre alapozott statisztikus hibaszámítást, és segítségével megmutattam, hogy melyek a módszer jelenlegi reális korlátai. Részletesen foglalkoztam az alfa-spektrometriával történő urán-soros kormeghatározás egyik kulcsszereplőjével, az  $^{232}\text{U}$  nyomjelzővel.

A módszer alkalmazhatóságának előfeltétele, hogy a minta  $^{232}\text{Th}$  tartalma elhanyagolható legyen. Ez a kiválasztott mintáknál általában fennáll, de ha mégsem, akkor ez csak a teljes minta-előkészítési eljárás elvégzése után derül ki. A jelentős felesleges

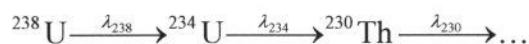
munka elkerülésére a bizonytalan mintákat neutron-aktivációs analízissel vizsgáltam. Így az alkalmatlan minták egyszerűen kiszűrhetőek voltak. Emellett az eljárások részfolyamatainak kidolgozásakor többször végeztem neutron-aktivációs és XRF vizsgálatokat. A kísérletek során felhasználtam a korábbi gamma-spektrometriai kutatásaim eredményeit is.

A kísérleti mérések egy része egyben hozzájárulás volt geológiai-geofizikai problémák megoldásához. Ezek egyik eredményeként kiderült, hogy az a korábban elfogadott nézet, mely a budai-hegységi baritok kialakulását a miocén vulkanizmushoz köti, nem helytálló, ezek a baritok lényegesen fiatalabb, középső pleisztocén korúak. Emellett sikerült olyan cseppkőkort meghatározni, amit fel lehet használni a minta környezete paleoszeizmicitásának meghatározásához.

## Függelék

### I. A kormeghatározási egyenlet (4) levezetése

Az urán-soros korhatározás szempontjából lényeges, egyszerűsített bomlási folyamat a következő:



Egy bomlási sor valamely közbenső tagjának változására az atomszámmra vonatkoztatott differenciálegyenlet:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1}\lambda_{i-1} - N_i\lambda_i$$

Az urán-sor tagjaira felírva:

$$\frac{dN_{238}}{dt} = -N_{238}\lambda_{238}$$

$$\frac{dN_{234}}{dt} = N_{238}\lambda_{238} - N_{234}\lambda_{234}$$

$$\frac{dN_{230}}{dt} = N_{234}\lambda_{234} - N_{230}\lambda_{230}$$

A differenciálegyenlet-rendszer megoldása általános tagra a Bateman-egyenlet. Esetünkben az aktivitásra átírt egyenletek:

$${}^{238}\text{U} = {}^{238}\text{U}_0 e^{-\lambda_{238}t}$$

$${}^{234}\text{U} = {}^{238}\text{U}_0 \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{234} - \lambda_{238}} (e^{-\lambda_{238}t} - e^{-\lambda_{234}t}) + {}^{234}\text{U}_0 e^{-\lambda_{234}t}$$

$${}^{230}\text{Th} = {}^{238}\text{U}_0 \frac{\lambda_{234}\lambda_{230} \left[ (\lambda_{238} - \lambda_{234})e^{(\lambda_{238} + \lambda_{234})t} + (\lambda_{230} - \lambda_{238})e^{(\lambda_{230} + \lambda_{238})t} + (\lambda_{234} - \lambda_{230})e^{(\lambda_{234} + \lambda_{230})t} \right]}{(\lambda_{238} - \lambda_{234})(\lambda_{230} - \lambda_{238})(\lambda_{230} - \lambda_{234})e^{(\lambda_{238} + \lambda_{234} + \lambda_{230})t}} +$$

$$+ {}^{234}\text{U}_0 \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) + {}^{230}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{230}t}$$

ahol a baloldali mennyiségek a mért aktivitások, a „0”-s indexűek az aktivitások a minta keletkezésekor. Az  ${}^{238}\text{U}$  felezési ideje több mint négy nagyságrenddel nagyobb, mint a többi izotópé, ezért megengedhetők az alábbi közelítések:

$$e^{-\lambda_{238}t} \approx 1, \quad (\lambda_{234} \pm \lambda_{238}) \approx \lambda_{234} \quad (\lambda_{230} \pm \lambda_{238}) \approx \lambda_{230}$$

A közelítésekkel az egyenletrendszer jelentősen egyszerűsödik:

$$\begin{aligned} {}^{238}\text{U} &= {}^{238}\text{U}_0 \\ {}^{234}\text{U} &= {}^{238}\text{U}_0(1 - e^{-\lambda_{234}t}) + {}^{234}\text{U}_0 e^{-\lambda_{234}t} \\ {}^{230}\text{Th} &= {}^{238}\text{U}_0 \frac{\lambda_{234}\lambda_{230} [(-\lambda_{234})e^{\lambda_{234}t} + \lambda_{230}e^{\lambda_{230}t} + (\lambda_{234} - \lambda_{230})e^{(\lambda_{234} + \lambda_{230})t}]}{(-\lambda_{234})(\lambda_{230})(\lambda_{230} - \lambda_{234})e^{(\lambda_{234} + \lambda_{230})t}} + \\ &+ {}^{234}\text{U}_0 \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) + {}^{230}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{230}t} \end{aligned}$$

A további egyszerűsítéseket és behelyettesítést elvégezve:

$$\begin{aligned} {}^{234}\text{U}_0 &= \frac{{}^{234}\text{U} - {}^{238}\text{U}(1 - e^{-\lambda_{234}t})}{e^{-\lambda_{234}t}} \\ {}^{230}\text{Th} &= {}^{238}\text{U} + {}^{238}\text{U} \frac{\lambda_{234}e^{\lambda_{234}t} - \lambda_{230}e^{\lambda_{230}t}}{(\lambda_{230} - \lambda_{234})e^{(\lambda_{234} + \lambda_{230})t}} + {}^{234}\text{U}_0 \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t}) + {}^{230}\text{Th}_0 e^{-\lambda_{230}t} \end{aligned}$$

A második behelyettesítést is elvégezve,  ${}^{238}\text{U}$ -cal osztva és egyszerűsítve kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}} &= 1 + \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} e^{-\lambda_{230}t} - \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} e^{-\lambda_{234}t} + \\ &+ \left[ \frac{{}^{234}\text{U}}{{}^{238}\text{U}} - 1 + e^{-\lambda_{234}t} \right] \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (1 - e^{-\lambda_{230}t} e^{\lambda_{234}t}) + \frac{{}^{230}\text{Th}_0}{{}^{238}\text{U}} e^{-\lambda_{230}t} \end{aligned}$$

A

$$\frac{\lambda_{234}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} e^{-\lambda_{230}t} - \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} e^{-\lambda_{234}t} + e^{-\lambda_{234}t} \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (1 - e^{-\lambda_{230}t} e^{\lambda_{234}t}) = -e^{-\lambda_{230}t}$$

helyettesítést elvégezve és  ${}^{238}\text{U}/{}^{234}\text{U}$ -gyel szorozva kapjuk a koregénylet ismert (4) alakját:

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}} \right] (1 - e^{\lambda_{234}t} e^{-\lambda_{230}t}) \right\} + \frac{{}^{230}\text{Th}_0}{{}^{234}\text{U}} e^{-\lambda_{230}t}$$

Törmelékes fázistól mentes mintáknál az egyenlet egyszerűsödik:

$$\frac{{}^{230}\text{Th}}{{}^{234}\text{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}} + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{{}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}} \right] (1 - e^{\lambda_{234}t} e^{-\lambda_{230}t}) \right\}$$





### III. A kort és hibáját kiszámító MathCAD program

Bemenő paraméterek (U-238-ra normálva):

$$\mu u4 := 0 \quad u4 := 1.2 \quad \sigma u4 := 0.04$$

$$\mu th := 0 \quad th := 1.05 \quad \sigma th := 0.04$$

$$\mu th0 := 0 \quad th0 := 0.01 \quad \sigma th0 := 0.001$$

A generált véletlenszám-mátrix sorainak száma:

$$M := 200000 \quad i := 0..M - 1$$

Használt felezési idők: (U-234:245250 +/- 490 Th-230: 75690 +/- 230)

$$\lambda 230 := 9.158 \cdot 10^{-6} \quad \mu \lambda 230 := 0 \quad \sigma \lambda 230 := 2.783 \cdot 10^{-8}$$

$$\lambda 234 := 2.826 \cdot 10^{-6} \quad \mu \lambda 234 := 0 \quad \sigma \lambda 234 := 5.647 \cdot 10^{-9}$$

A normál eloszlású felezési idők generálása:

$$\Delta \lambda 230 := \text{rnorm}(M, \mu \lambda 230, \sigma \lambda 230) \quad \Delta \lambda 234 := \text{rnorm}(M, \mu \lambda 234, \sigma \lambda 234)$$

$$A_{i,4} := \lambda 230 + \Delta \lambda 230_i \quad A_{i,5} := \lambda 234 + \Delta \lambda 234_i$$

A normál eloszlású aktivitáсарányok generálása:

$$\Delta th0 := \text{rnorm}(M, \mu th0, \sigma th0) \quad \Delta th := \text{rnorm}(M, \mu th, \sigma th) \quad \Delta u4 := \text{rnorm}(M, \mu u4, \sigma u4)$$

Ábrázolási segédszámítások:

$$A_{i,0} := (th0 + \Delta th0_i) \quad A_{i,1} := (th + \Delta th_i) \quad A_{i,2} := (u4 + \Delta u4_i) \quad A_{i,3} := \left[ \frac{(th + \Delta th_i)}{(u4 + \Delta u4_i)} \right]$$

$$B := \text{csort}(A, 3)$$

A kor kiszámítása (t=50000 év kezdeti érték a "root" függvénynek):

$$t := 50000$$

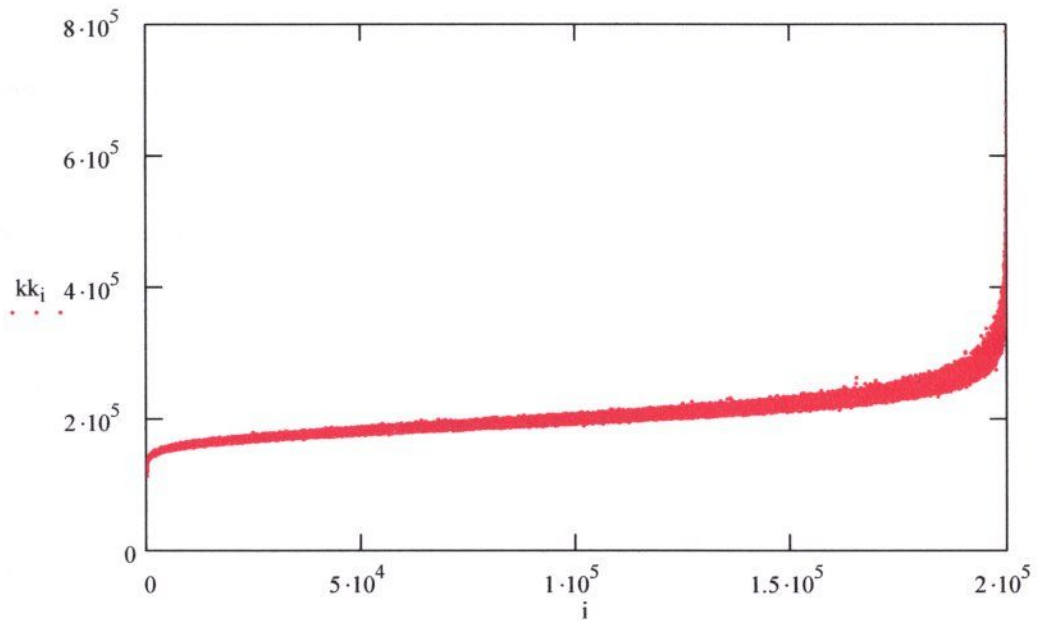
$$\text{kor}_0 := \text{root} \left[ th0 \cdot e^{-\lambda 230 \cdot t} - th + 1 - e^{-\lambda 230 \cdot t} + \frac{\lambda 230 \cdot (u4 - 1) \cdot (1 - e^{-\lambda 234 \cdot t} \cdot e^{-\lambda 230 \cdot t})}{\lambda 230 - \lambda 234}, t \right]$$

A véletlenszám- mátrix soraiból számolt korok (M db.):

$$\text{kk} := \left[ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..M - 1 \\ \left[ \begin{array}{l} \text{kor}_i \leftarrow 790000 \text{ on error } \text{kor}_i \leftarrow \text{root} \left[ B_{i,0} \cdot e^{-(B_{i,4}) \cdot t} - B_{i,1} + 1 - e^{-(B_{i,4}) \cdot t} + \frac{(B_{i,4}) \cdot (B_{i,2} - 1) \cdot [1 - e^{(B_{i,5}) \cdot t} \cdot e^{-(B_{i,4}) \cdot t}]}{(B_{i,4}) - (B_{i,5})}, t \right] \\ \text{if} [\text{Im}(\text{kor}_i) \neq 0, (\text{kor}_i \leftarrow 785000), g \leftarrow 1] \\ \text{if} [\text{kor}_i > 790001, (\text{kor}_i \leftarrow 780000), g \leftarrow 1] \end{array} \right] \\ \text{kor} \end{array} \right]$$

## A korok eloszlása:

A korok eloszlása:



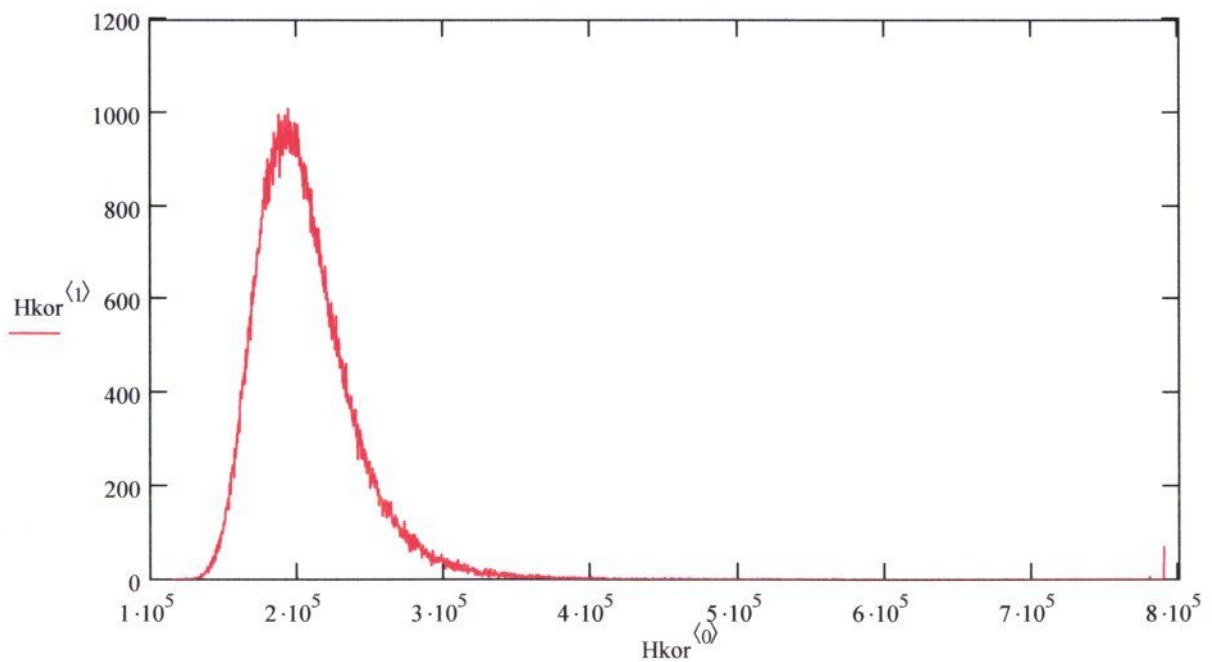
A kor-hisztogram oszlopainak száma:  $OSZLOP := \frac{M}{100}$

$Hkor := \text{histogram}(OSZLOP, kk)$

$L := 0..OSZLOP - 1$

$Hkor2_{L,0} := \begin{cases} s \leftarrow 0 \\ \text{for } x \in 0..L \\ s \leftarrow s + Hkor_{x,1} \end{cases}$

A korok empirikus sűrűségfüggvénye:



A konfidencia-intervallumokhoz tartozó értékek megkeresése:

	Egy_szórás_alsó := M-0.1585	68,3%
	Egy_szórás_felső := M-0.8415	
Hkor2 <sub>L,1</sub> := Hkor <sub>L,0</sub>	Két_szórás_alsó := M-0.023	
Hkor3 <sub>L,1</sub> := Hkor2 <sub>L,0</sub>	Két_szórás_felső := M-0.977	95,4%
Hkor4 <sub>L,1</sub> := Hkor2 <sub>L,0</sub>	Egy_szórás_alsó = ■	
Hkor5 <sub>L,1</sub> := Hkor2 <sub>L,0</sub>	Egy_szórás_felső = ■	
Hkor6 <sub>L,1</sub> := Hkor2 <sub>L,0</sub>	Két_szórás_alsó = ■	
	Két_szórás_felső = ■	
Hkor3 <sub>L,2</sub> := Hkor2 <sub>L,1</sub>	Hkor3 <sub>L,0</sub> :=  Hkor2 <sub>L,0</sub> - Egy_szórás_alsó	
Hkor4 <sub>L,2</sub> := Hkor2 <sub>L,1</sub>	Hkor4 <sub>L,0</sub> :=  Hkor2 <sub>L,0</sub> - Egy_szórás_felső	
Hkor5 <sub>L,2</sub> := Hkor2 <sub>L,1</sub>	Hkor5 <sub>L,0</sub> :=  Hkor2 <sub>L,0</sub> - Két_szórás_alsó	
Hkor6 <sub>L,2</sub> := Hkor2 <sub>L,1</sub>	Hkor6 <sub>L,0</sub> :=  Hkor2 <sub>L,0</sub> - Két_szórás_felső	
E_68_lower_place := min(Hkor3 <sup>(0)</sup> )	E_68_upper_place := min(Hkor4 <sup>(0)</sup> )	
E_95_lower_place := min(Hkor5 <sup>(0)</sup> )	E_95_upper_place := min(Hkor6 <sup>(0)</sup> )	
E_68_lower := vlookup(E_68_lower_place, Hkor3, 2)		
E_68_upper := vlookup(E_68_upper_place, Hkor4, 2)		
E_95_lower := vlookup(E_95_lower_place, Hkor5, 2)		
E_95_upper := vlookup(E_95_upper_place, Hkor6, 2)		

A számított kor és a konfidenciákhoz tartozó hiba-értékek:

	kor_0 = ■	
E_68_upper = ■		E_68_lower = ■
E_95_upper = ■		E_95_lower = ■

## IV. A számításokban felhasznált magfizikai adatok

Felezési idők:

Izotóp	$T_{1/2}$ (a)	$\sigma T_{1/2}$ (a)	Ref.
$^{238}\text{U}$	$4,468 \cdot 10^9$	$0,003 \cdot 10^9$	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)
$^{234}\text{U}$	245500	600	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)
	245250	490	Cheng et al. (2000)
$^{232}\text{U}$	68,9	0,4	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)
$^{232}\text{Th}$	$1,405 \cdot 10^{10}$	$0,006 \cdot 10^{10}$	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)
$^{230}\text{Th}$	75380	300	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)
	75690	230	Cheng et al. (2000)
$^{228}\text{Th}$	1,9131	0,0009	Table of Isotopes Wiley-Interscience (1996)

Bomlási sorok (elágazásnál csak a lényeges folyamatok):

Izotópok	Bomlási mód	Felezési idő	Főbb $\alpha$ energiák (keV) és gyakoriságuk( [%])
<b>Urán-sor</b>			
$^{238}\text{U}$	$\alpha$	$4,468 \cdot 10^9$ a	4198 (79,0); 4151 (20,9); 4038 (0,08)
$^{234}\text{Th}$	$\beta$	24,1 d	
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	$\beta$	1,17 m	
$^{234}\text{U}$	$\alpha$	245250 a	4774,6 (71,38); 4722,4 (28,42); 4603,5 (0,20)
$^{230}\text{Th}$	$\alpha$	75690 a	4687,7 (76,3); 4621,2 (23,4); 4479,8 (0,12)
$^{226}\text{Ra}$	$\alpha$	1600 a	4784,38 (94,45); 4601,7 (5,55)
<b>Tórium-sor</b>			
$^{232}\text{Th}$	$\alpha$	$1,405 \cdot 10^{10}$ a	4013 (77,9); 3954 (22,1); 3830 (0,06)
$^{228}\text{Ra}$	$\beta$	5,75 a	
$^{228}\text{Ac}$	$\beta$	6,13 h	
$^{228}\text{Th}$	$\alpha$	1,913 a	5423,2 (71,1); 5340,3 (28,2); 5211 (0,435)
$^{224}\text{Ra}$	$\alpha$	3,66 d	5,685,4 (94,94); 5448,7 (5,06)
$^{220}\text{Rn}$	$\alpha$	55,6 s	6288,1 (99,89); 5747 (0,11)
$^{216}\text{Po}$	$\alpha$	0,15 s	6778,3 (99,998); 5985 (0,002)
$^{212}\text{Bb}$	$\beta$	10,64 h	
$^{212}\text{Bi}$	$\alpha$ (35,94%)	60,6 m	6089,88 (9,747); 6050,78 (25,126); 5768 (0,64); 5626 (0,06); 5607 (0,43)
	$\beta$ (64,06%)		
$^{212}\text{Po}$	$\alpha$	0,3 $\mu\text{s}$	8784,37 (100)
<b>Aktínium-sor</b>			
$^{235}\text{U}$	$\alpha$	$7,038 \cdot 10^8$ a	4596,4 (5,0); 4556 (4,2); 4502 (1,7) 4397,8 (55); 4366,1 (17); 4214,7 (5,7)
$^{231}\text{Th}$	$\beta$	25,5 h	
$^{231}\text{Pa}$	$\alpha$	$3,276 \cdot 10^4$ a	5058 (11); 5028 (20); 5014 (25); 4951 (23)
$^{227}\text{Th}$	$\alpha$	18,72 d	6038 (24); 5978 (24); 5756 (20,5); 5708 (8,3)
$^{223}\text{Ra}$	$\alpha$	11,43 d	5747 (9); 5716 (52,6); 5607 (25,7); 5540 (9)
$^{219}\text{Rn}$	$\alpha$	3,96 s	6819,1 (79,4); 6552,6 (12,9); 6425 (7,5)
$^{215}\text{Po}$	$\alpha$	1,78 ms	7386,2 (100)
$^{211}\text{Pb}$	$\beta$	36,1 m	
$^{211}\text{Bi}$	$\alpha$	2,17 m	6622,9 (83,77); 6278,2 (16,23)

## Köszönetnyilvánítás

Az elmúlt években – a kutatási téma hazai újszerűsége miatt is – több szakterület nagyon sok szakembere nyújtott segítséget.

Először is köszönöm témavezetőmnek, Meskó Attila akadémikusnak a folyamatos biztatást és a dolgozattal kapcsolatos észrevételeit, valamint azt, hogy a labor létrehozását és működését a sokszor nehéz körülmények ellenére maximálisan támogatta.

Alapvető köszönettel tartozom Dr. Vajda Nórának, aki megtanította nekem a radiokémia alapjait, lehetővé tette, hogy az első kísérleteimet – akkor még saját labor híján – a Műegyetem Tanreaktorában végezhessem, és ezekhez minden lehetséges anyagot, eszközt és szakmai segítséget biztosított. Köszönöm a BME-NTI többi munkatársának segítségét: Dr. Balla Mártának és Szabó Józsefnek a neutronaktivációs méréseket, Dr. Bódizs Dénesnek a gamma-spektrometriai, Dr. Molnár Zsuzsának az XRF mérésekhez, és Csuday Györgyinek a vegyszerbeszerzésekhez nyújtott segítségét.

Köszönöm Dr. Leél-Őssy Szabolcsnak, hogy az általa végzett kormeghatározások laborméréseinek minden adatát és jegyzőkönyvét, valamint a mintáit rendelkezésemre bocsátotta, a munkámat folyamatosan tanácsaival segítette.

Köszönöm Dr. Szatmáry Zoltánnak, hogy rávezetett a hibaszámítási problémakör Monte Carlo módszerrel való megoldásának útjára, és Dombrádi Endrének a program írásához nyújtott segítségét.

A kísérleti minták rendelkezésemre bocsátásáért illetve a gyűjtéshez nyújtott segítségért köszönettel tartozom Grúber Péternek és munkatársainak, Kalinovits Sándornak és Dr. Kázmér Miklósnak.

Köszönöm Dr. Jerry La Rosának, hogy az IAEA ösztöndíj alatt a hivatalos kapcsolatunkon messze túlmutatóan minden szakmai segítséget megadott.

Köszönöm Dr. Nyerges Miklósnak, hogy felhívta a figyelmemet erre az érdekes témakörre, és Dr. Homonnay Zoltánnak, hogy segített felkutatni a téma hazai szakembereit.

Végül, de elsősorban, nagyon köszönöm családomnak, hogy tolerálták a sokszor éjszakába nyúló és hétvégi munkákat, feleségemnek, hogy a kísérletekhez és a dolgozatíráshoz mindvégig pótolhatatlan segítséget nyújtott.

## Irodalom

### Alapművek:

Faure, G. (1977): Principles of isotope geology. John Wiley & Sons, Inc.

Ivanovich, M., Harmon, R.S. (szerk.) (1982): Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems. Clarendon Press, Oxford

Sill, C. W. (1987): Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high-resolution alpha spectrometry. Nuclear and Chemical Waste Management Vol. 7. p.:201-215

Horwitz, E. P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H. (1992): Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. Analytica Chimica Acta, 266, p.: 25-37

Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P., (szerk.) (2003): Uranium-series geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry Vol. 52.

### Külföldi irodalom:

Joly, J. (1908): On the radium content of deep-sea sediments. Philosophical Magazine, Series 6, 16. 190-197

Petterson, H. (1937): Der Verhältnis Thorium zu Uran in den Gesteinen und in Meer. Akademie der Wissenschaftliche Wein, Mathematische Naturwissenschaftliche, 127-128.

Piggot, C. S., Urry, W. D. (1942): Time relations in ocean sediments. Geological Society of America Bulletin, 53, 1187-1210.

Picciotto, E., Wilgain, S. (1954): Thorium determination in deep-sea sediments. Nature 173, p.:632-633.

Baranov, V.I., Surkov, Yu. A., Vilenskii, V.D. (1958): Isotopic shift in natural uranium compounds. Geochemistry, 1958, p.:591-599.

Starik, I.E., Starik, F.E., Mikhailov, B. A. (1958): On the problem of the shift of isotopic ratios in natural formations. Geochemistry, 1958, p.:462-464.

Goldberg, E. D., Koide, M. (1962): Geochronological studies of deep-sea sediments by the ionium/thorium method. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, p.:417-450.



- Thurber, D.L. (1962): Anomalous  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in nature. *J. of Geophys. Res.*, 71, p.:3379-3386.
- Rosholt, J. N., Antal, P. S. (1963): Evaluation of the Pa-231/U-Th-230 U-Method for dating Pleistocene Carbonate Rocks. *US. Geol. Surv. Prof. paper 450-E.* p. 108-111.
- Koide, M., Goldberg, E. D. (1965): Uranium-234/uranium-238 ratios in sea water. In *Progress in Oceanography*, vol. 3, p.: 173-178, M. Sears (szerk.) Pergamon Press. Oxford and New York
- Ku, T.-L. (1965): An evaluation of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  method as a tool for dating pelagic sediments. *J. of Geophys. Res.*, 70, p.:3457-3474.
- Miyake, Y., Sugimura, Y., Uchida, T. (1966): Ratio  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and the uranium concentration in sea water in the western North Pacific. *J. Geophys. Res.*, 71, 3083-3087.
- Broecker, W. S., Thurber, D. L., Goddard, J., Ku, T.-L., Mathews, R. K., Mesolella, K. J. (1968): Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediment. *Science*, 159, p.: 297-300.
- Sill, C.W., Olson, D.G. (1970): Sources and prevention of recoil contamination of solid-state alpha detectors. *Analytical Chemistry* vol. 42, no.13, p.1596
- Kigoshi, K.(1971): Alpha-recoil thorium-234: Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, 173, p.: 47-48.
- Cherdyntsev, V.V., (1971): Uranium-234. Israel Proram for Scientific Translations, Jerusalem.
- Goldberg, E. D., Bruland, K. (1974): Radioactive geochronologies. In: Goldberg, E. D. (ed.) "The Sea", Vol. 5, pp. 451-489. Wiley-Interscience, New York.
- Kronfeld, J. (1974): Uranium deposition and Th-234 alpha-recoil: An explanation for extreme U-234/U-238 fractionation within the Trinny aquifer. *Earth and Plan. Sci. Letters*, 21, p.: 327-330
- Sill, C.W., Puphal, K.W., Hindman, F.D. (1974): Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil. *Analytical Chemistry*, Vol. 46., No. 12, p.: 1725-1737.
- Bland, C.J. (1984): Tables of the geometrical factor for various source-detector configurations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, p.: 602-606
- Hallstadius, L. (1984): A method for the electrodeposition of actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, p. 266-267
- Edwards, L.R., Chen, J.H., Ku, T.L., Wasserburg, G.J. (1987a): Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals. *Science*, 236, 1547-1553

Edwards, L.R., Chen, J.H., Wasserburg, G.J. (1987b):  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of the time over the past 500.000 years. *Earth and Planet. Sci. Letters* 81, p.: 175-192.

Nozaki, Y., Yang, H-S., Yamada, M. (1987): Scavenging of the thorium in the ocean. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 92., No. C1, p.: 772-778.

Schwarcz, H.P. (1989): Uranium series dating of quaternary deposits. *Quaternary International*, vol. 1, p.:7-17.

Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G. (1990a): U-Th ages obtained by mass spectrometry is corals from Barbados: Sea level during the past 130.000 years. *Nature* 346, p.: 456-458.

Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G., Zindler, A. (1990b): Calibration of the  $^{14}\text{C}$  timescale over the past 30.000 years using mass spectrometry U-Th ages from Barbados corals. *Nature* 345, p.: 405-410.

Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A. (1991): U-series dating of impure carbonates: an isochron technique using total-sample dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, p.: 543-554.

Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R. (1991): Uranium in the oceans: where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, p.: 1799-1806.

Henderson, G.M., Cohen, A.S., O'Nions, R.K. (1993):  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios and  $^{230}\text{Th}$  ages for Hateruma Atoll corals: implications for coral diagenesis and seawater  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios. *Earth and Planetary Science Letters*, 115, p.: 65-73.

Ludwig, K.R., Titterton, D.M. (1994): Calculations of  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  isochrones, ages and errors *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, No. 22, p.: 5031-5042.

Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Chiarizia, R., Diamond, H., Maxwell, S.L., Nelson, M.R. (1995): Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta* 310, p.: 63-78.

Burnett, W.C., Corbett, D.R., Schultz, M., Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M., Thakkar, A., Fern, M. (1997): Pre-concentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 226, Nos. 1-2., p.: 121-127.

Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A., Asmerom, Y. (2000): The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology* 169 p.:17-33

Henderson, G.D., Slowey, N.C., Fleisher, M.Q. (2001): U-Th dating of carbonate platform and slope sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 16, p.: 2757-2770.

La Rosa, J.J., Burnett, J., Lee, S.H., Levy, I., Gastaud, J., Povinec, P.P. (2001): Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.248., No.3, p.:765-770.

Reeder, R.J., Nugent, M., Tait, C.D., Morris, D.E., Heald, S.M., Beck, K.M., Hess, W.P., Lanzirotti, A. (2001): Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS and luminescence characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 20, p.: 3491-3503.

Duff, M.C., Coughlin, J.U., Hunter, D.B. (2002): Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 20, p.: 3533-3547.

Ludwig, K.R., Paces, J.B. (2002): Uranium-series dating of pedogenic silica and carbonate, Crater Flat, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 3, p.: 487-506.

Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M., Van Calsteren, P. (2002): U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 24., p.: 4273-4286.

Vajda N., Molnár Zs., Kabai É., Osváth Sz.(2002): Simultaneous Determination of Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples. 9<sup>th</sup> Int. Symposium on Environmental Radiochemical Analysis, Maidstone, U.K., 18-20 Sept. 2002

Published by the Royal Chemical Society in Environmental Protection against Radioactive Pollution (edited by N. Birsén, K.K. Kadyrzhanov), pp. 133-146, 2003.

Goldstein, S.J., Stirling, C.H. (2003): Techniques for measuring uranium-series nuclides: 1992-2002. *Reviews in mineralogy and geochemistry* Vol. 52. p.:23-57.

Ludwig, K.L. (2003): Mathematical-statistical treatment of data and errors for <sup>230</sup>Th/U method. *Reviews in mineralogy and geochemistry* Vol. 52. p.:631-656.

Osmond, J.K. (2003): Uranium-series fractionation in mafic extrusives. *Applied Geochem.* 18, p.: 127-134.

Beauchemin, D. (2004): Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 76, p.: 3395-3416

Elzinga, E.J., Tait, C.D., Reeder, R.J., Rector, K.D., Donohoe, R.J., Morris, D.E. (2004): Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 11, p.: 2437-2448.

Haase-Schramm, A., Goldstein, S.L., Mordechai, S. (2004): U-Th dating of Lake Lisan (late Pleistocene Dead Sea) aragonite and implications for glacial East Mediterranean climate change. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 5, p.: 985-1005.

Lee, S.-H., La Rosa, J., Gastaud, J., Povinec, P. P. (2004): The development of sequential separation for analysis of actinides in sediments and biological materials using anion exchange resins and extraction chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (megjelenés alatt)*

Smith, K.J., León Vintró, L., Mitchell, P.I., Bally de Bois, P., Boust, D. (2004): Uranium-thorium disequilibrium in north-east Atlantic waters. *Journal of Environmental Radioactivity* 74, p.: 199-210.

Table of Isotopes. Wiley-Interscience, CD-ROM Edition by Firestone, R. B. (1996)

CANBERRA Product Catalog Edition Twelve

### **Magyar nyelvű és magyar vonatkozású irodalom:**

Pécsi M. (1973): Geomorphological position and absolute age of the lower paleolithic site at Vértesszöllös, Hungary. *Földrajzi Közlemények* 1973/2, p.:109-119.

Kordos L. (1976): A szpeleokronológia elméleti és gyakorlati kérdései. *Karszt és Barlang* p. 15-20.

Inczédy J. (szerk) (1980): *Ioncserélők és alkalmazásuk*. Műszaki könyvkiadó, Budapest

Kovács J., Müller P. (1980): A budai-hegyek hévizes tevékenységének kialakulása és nyomai. *Karszt és Barlang*, 1980. II. füzet, p.: 93-98.

Schwarz, H.P., Skoflek I. (1982): New dates for the Tata, Hungary archaeological site. *Nature*, 295, p.: 590-591.

Schwarz, H.P., Latham, A.G. (1984): Uranium-series age determination of travertines from the site of Vértesszöllös, Hungary. *Journal of Archaeological Science*. 11. p.:327 - 336.

Scheuer Gy., Schweitzer F.(1988): A Gerecse és a Budai-hegység édesvízi mészkő összeletei. *Földrajzi Tanulmányok* 20. kötet 1988. Földrajztudományi Kutató Intézet

Hertelendi E., Csongor É., Záborszky L., Molnár I., Gál I., Györffy M., Nagy S. (1989): Counting system for high precision C-14 dating. *Radiocarbon*, 31, p.: 399-408.

Ford, D. C., Takácsné Bolner K.(1991): Abszolút kormeghatározás és stabilizotóp vizsgálatok budai barlangi kalcitmintákon *Karszt és Barlang* 1991. p. 11-18.

Lauritzen, S-E., Leél-Őssy Sz.(1994): Előzetes koradatok egyes baradlai cseppkövekről *Karszt és Barlang* 1994 p. 3-8.

Leél-Őssy Sz. (1997a): A József-hegyi-barlang ásványai. *Karszt és Barlang* 1997, p.:45-54.

Leél-Őssy Sz. (1997b): A József-hegyi-barlang (Budapest) geológiai viszonyai, fejlődéstörténete és a Rózsadomb környéki termálkarsztos barlangok genetikája. Kandidátusi értekezés (kézirat), ELTE Általános és Történeti Földtan Tanszék, 1997.

Bernyiscsek Zs. (1998): Környezeti minták alfa-spektrometriai elemzése. Diplomamunka (kézirat), BME Nukleáris Technikai Intézet, 1998.

Hertelendi E. (1998): Radiometric methods for dating groundwater. Nuclear methods in mineralogy and geology. Techniques and applications. Eds: A. Vértes, S. Nagy and K. Sümegh. New York, London, Plenum Press (1998)

Surányi G. (2000): Az ajkai vörösiszap-tároló radioaktívelem-tartalmának vizsgálata. Magyar Geofizika 2000. 41. évf. 4. szám

Balogh K. (2001): Földtani kormeghatározás és izotóp-geokémia. Magyar Kémiai Folyóirat, 107. évf. 10. szám, p.: 433-437.

Zámbó L., Ford, D., Telbisz T. (2002): Baradla-barlangi cseppkőkoradatok a késő-negyedidőszaki klímaingadozások tükrében. Földtani Közlöny, 132/különszám, p.:231-238.

Leél-Őssy Sz, Surányi G. (2003): Peculiar hydrothermal caves in Budapest, Hungary. Acta Geologica Hungarica, Vol. 46/4, p.:407-436.

Sümegei P. (2003): New chronological and malacological data from the Quaternary of the Sárrét area, Transdanubia, Hungary. Acta Geologica Hungarica, Vol. 46/4, p.: 371-390.

Bosák, P., Hercman, H., Kadlec, J., Móga J., Pruner, P. (2004): Paleomagnetic and U-series dating of sediments in Baradla cave, Hungary. Acta Carsologica, Vol. 33.,No.2, p.:219-238.



## Összefoglalás

Az  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  izotóparány mérésén alapuló urán-soros kormeghatározás a középső- és felső-pleisztocén legjobb abszolút-kormeghatározási módszere. Magyarországon eddig ilyen vizsgálatra nem volt lehetőség, a korábbi néhány hazai alkalmazás során a koradatokat külföldi laboratóriumok határozták meg.

Kutatásaim és dolgozatom elsődleges célkitűzése volt, hogy az 1990-es évek új radiokémiai eredményeit felhasználva eljárásokat dolgozzak ki geológiai minták urán- és tórium-tartalmának kormeghatározási célból történő megmérésére, figyelembe véve a hazai méréstechnikai lehetőségeket. Munkámban a kormeghatározás megvalósításán túl törekedtem arra, hogy az eddig használt eljárásoknál egyszerűbb és pontosabb, valamint szélesebb körben alkalmazható minta-feldolgozási módszereket dolgozzak ki. Nem volt mellékes szempont, hogy az új eljárások a korábban alkalmazottaknál olcsóbban megvalósíthatóak legyenek.

Kutatásaim során az elsődlegesen kitűzött célt maradéktalanul sikerült megvalósítani: az MTA Geofizikai és Környezetfizikai Kutatócsoportja és az ELTE Geofizikai Tanszékének, valamint a BMGE NTI Radiokémiai Csoportjának anyagi és szellemi támogatásával radiokémiai laboratóriumot hoztam létre, amely képes geológiai minták urán-soros kormeghatározására. A módszerrel leggyakrabban tanulmányozott ásványok, a kalcit, az aragonit, a gipsz, a barit és a csontminták esetében továbbfejlesztett minta-előkészítési és mérési eljárást dolgoztam ki, amely mára rutinszerű műveletté vált.

Az alfa-forrás elkészítésére kidolgozott eljárásban a két legfontosabb lépésnél, az urán-tórium elválasztásnál és a forráskorong készítésénél új, az urán-soros kormeghatározásnál eddig nem alkalmazott módszert használtam.

Az eljárásokat több, korábban más laboratóriumban meghatározott korú kőzetminta újramérésével ellenőriztem. A kapott koradatok minden esetben egyeztek a külföldi intézetekben mértékekkel.

A dolgozat második részében az urán-soros kormeghatározással összefüggő hibaszámítással foglalkoztam. Kidolgoztam a Monte Carlo módszerre alapozott statisztikus hibaszámítást, és segítségével megmutattam, hogy melyek a módszer jelenlegi reális lehetőségei és korlátai.

A kísérleti mérések hozzájárultak geológiai-geofizikai problémák megoldásához.



## Summary

The U-series geochronological method based on the measurement of the isotope ratio of  $^{234}\text{U}$  and  $^{230}\text{Th}$  is one of the best dating method of the upper Pleistocene. There has not been possibility to apply this method in Hungary so far, thus the measurements of the ages for several applications have been performed by foreign laboratories.

The main purpose of my thesis and research was to develop novel method using the recent radiochemical results of the 1990's for the determination uranium and thorium isotopes in order to make uranium series dating of geological samples, taking into account the Hungarian measurement capabilities. Beside the development of the method it was also important to develop simple, more exact and widely applicable sample preparation procedures. The low cost was also an important aspect of the sample preparation development.

The primary aim was realized entirely during my research: I have established a new radiochemical laboratory with the assistance of the Geophysical Research Group of Hungarian Academy of Sciences, the Geophysical Department of ELTE University, Budapest and the Radiochemical Group of the Institute of Nuclear Techniques of Budapest University of Technology and Economics, which is able to carry out U-series dating of geological samples. I have developed a sample preparation procedure for the most common materials such as the calcite, aragonite, gypsum, barite, and bone samples, which has become routine process by now.

In the two most important steps of this procedure, the uranium-thorium separation and the alpha source preparation I have used novel methods, not used in uranium-series dating before.

I have tested these methods with several samples also measured by foreign laboratories. The results were in good agreement.

In the second part of the thesis I dealt with the error calculation of U-series dating. I have developed a statistical error calculation procedure based on Monte Carlo method, and I have pointed out the limitations of the method.

Experimental measurements contributed to solve geological-geophysical problems.