

# AZ ÚJ DEBRECENI C-14 AMS LABORATÓRIUM BEMUTATÁSA

## INTRODUCTION OF THE NEW AMS C-14 LABORATORY IN DEBRECEN

MOLNÁR MIHÁLY, RINYU LÁSZLÓ, JANOVICS RÓBERT,  
MAJOR ISTVÁN, VERES MIHÁLY

Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium,  
MTA ATOMKI – ISOTOPTECH Zrt., 4026 Debrecen, Bem tér 18/c

E-mail: [molnar.mihaly@atomki.mta.hu](mailto:molnar.mihaly@atomki.mta.hu); [www.radiocarbon.hu](http://www.radiocarbon.hu)

### Abstract

*A new MICADAS type accelerator mass spectrometry (AMS) system was installed in Debrecen during the summer of 2011. The Hungarian AMS is dedicated for C-14 environmental research. Its maximum measurable C-14 age limit is about 50,000 yr BP. A normal measurement time is about half an hour for a sample. A new AMS C-14 sample preparation lab was also established to serve the AMS measurements in Debrecen. This paper give an overview of AMS C-14 sample analyses in the Debrecen laboratory to show how samples are pretreated in a long process which leads to get a reliable C-14 result on it. More than two thousand samples were analysed in the first year of the operation using the new AMS system in Debrecen. Long term stability of the instrument is presented via the variation of Oxa-II normalization standard and the processed blank targets level for the first half of 2012.*

*In this project, a multipurpose gas handling system was developed for the gas ion source of EnvironMICADAS at ETH Zürich that is designed for the measurement of small environmental origin samples (<50 µg carbon) with moderate precision requirements aiming an automated device for high sample throughput.*

### Kivonat

*2011 nyarán egy MICADAS típusú új gyorsító tömegspektrométer (AMS) került beüzemelésre Debrecenben. A magyar AMS környezeti C-14-es mérésekre is lett specializálva. A maximális mérhető C-14 kor 50.000 év BP körüli. Egy-egy minta átlagos mérési ideje fél óra. Ugyanitt egy új minta-előkészítő laboratórium is ki lett alakítva, mely az AMS minták előkészítését szolgálja. Ez a tanulmány egy átfogó képet ad a debreceni AMS laboratóriumban alkalmazott komplex mintaalkészítési folyamatokról, melyek biztosítják, hogy a mintákon végzett AMS mérések megbízható C-14 eredményt adjanak. A működésének első évében több mint kétezer AMS mérést hajtottunk végre az új debreceni laboratóriumban. Egy félév alatt mért összes normalizációs standard (Ox-II) és preparált háttér minta együttesen bemutatott eredményein keresztül demonstráltuk az AMS berendezésünk kiváló hosszútávú stabilitását és megbízhatóságát.*

*A projekt keretében a svájci ETHZ intézet kutatóival együtt egy többfunkciós minta előkészítő és gázkezelő rendszer is ki lett fejlesztve az AMS berendezés gázionforrása számára, mely lehetővé tesz nagyon kis minta mennyiségű (<50 µg szén) minták rutinszerű és akár automatizált mérését is, nagy mintaszám és elfogadható mérési bizonytalanság mellett.*

KEYWORDS: C-14, AMS, SAMPLE PREPARATION, GAS ION SOURCE

KULCSSZAVAK: C-14, AMS, MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS, GÁZIONFORRÁS

### Bevezetés

Sokan vitatják, sokan egyenesen tagadják, de még többen használják, és nagyon sokszor sikerrel alkalmazzák a régészetben a C-14 kormeghatározás módszerét.

Az a tény, hogy a régészeti tudománytól lényegében független, alapvetően fizikai alapokon nyugvó, abszolút kormeghatározási módszerről van szó rendkívül vonzó, s ugyanakkor óvatlan kezében természetesen rendkívül veszélyes is lehet. A C-14 módszer alkalmazásának sikereire, és visszasságaira is sok példát lehet találni az

irodalomban. Ha a sikereket természetesnek tekintők táborába tartozunk, akkor a kudarcok, visszasságok okait a részletekben kell keresnünk, melynek néha nyilvánvaló, másszor csak nehezen érthető okai vannak.

Minden esetre a radiokarbon laborokban dolgozó fizikusok/kémikusok felelőssége minimálisan onnan kezdődik, hogy a minta beérkezik egy-egy laboratóriumba, és leghamarabb ott érhet véget, hogy a mintára a lehető legkorrektebb fizikai mérési eredményt (fajlagos C-14 tartalmat) mérik és közlik, általában konvencionális radiokarbon kor

formájában (év dimenzióban, 1950-re vonatkoztatva, a Libby-féle definíció szerint).

Az így kapott konvencionális C-14 kort, mely általában nem egyezik meg a valódi naptári korról (azaz a lelet elpusztulása óta 1950-ig eltelt idővel) aztán, már több tudományág együttes erőfeszítésével kalibrálhatjuk és naptári korrá számíthatunk át, az aktuális legjobb tudásunk mellett. Ma a radiokarbon kor kalibrálása általában alapvetően egy egyszerű összehasonlítás egy adatbázisban szereplő ismert korú mintákra mért C-14 adathalmazzal, melyben az aktuális mintánkkal egyező konvencionális C-14 korú kalibrációs minta naptári korával azonosítjuk a saját mintánk naptári korát. A C-14 módszer fejlesztői ezzel az elegáns „huszárvágással” azaz, hogy tisztán kísérleti, mérési tapasztalaton nyugvó kalibrációs adatbázist hoztak létre (ami ingyenesen hozzáférhető az elmúlt 50 ezer évre!) kerülnek meg azt a csapda helyzetet, hogy fizikai ismereteink végesegek és a C-14 múltbeli koncentrációját térben és időben befolyásoló nagyszámú független folyamatot a teljesség igényével, egyenként feltárni és analitikusan figyelembe venni reménytelen feladat lenne.

A C-14 módszer rendkívül széleskörű, a régészeti alkalmazásokon ma már messze túlmutató tudományos felhasználási területeinek hatására számos olyan laboratórium épül ma is a világban, melynek feladata a radiokarbon mennyiségének meghatározása a legkülönbözőbb szerves és szervetlen mintákban, a lehető legkevesebb anyaghasználat és a lehető legrövidebb mérési idő mellett. Magyarországon a radiokarbonméréseknek több évtizedes hagyománya van az MTA debreceni Atommagkutató Intézetében (Csongor & Hertelendi, 1986). Ezen hagyomány továbbvitelét biztosíthatja az ETHZ svájci szövetségi műszaki kutatóintézettel (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich) közös fejlesztésben, jórészt magánberuházás keretében (Isotoptech Zrt, Debrecen) 2011 nyarán üzembe helyezett MICADAS típusú gyorsító-tömegspektrométer (Accelerator Mass Spectrometer: AMS). A berendezés beszerzését az Új Magyarország Fejlesztési Terv (GOP-2.1.1-09/A-2009-2008) és az MTA is támogatta.

Ebben a tanulmányban végigkalauzoljuk az érdeklődőket a minták útján a debreceni AMS laboron belül, annak érdekében, hogy ha valaki beküld egy mintát, világos képe legyen arról, hogy hogyan alakul át a féltve őrzött lelete egy számmá, azaz pontosabban kettővé ugye, mert a mérés eredménye mindig a kor és a hibája együtt, lásd Svingor Éva írását ugyanebben a kötetben (Svingor, 2012). Az egyszerűség kedvéért nem fogunk részletekbe menő kérdéseket tisztázni, illetve komplett receptúrákat leírni, inkább az áttekinthetőség és érthetőség a célunk.

## ***A minta útja a AMS C-14 mérésig, előkészítés***

Egy C-14 laboratóriumban egy-egy minta számos egymást követő kémiai és fizikai eljárásnak van alávetve, mely láncolat minden egyes tagjának tökéletesen kell illeszkednie az öt megelőző előkészítési folyamatokhoz, annak érdekében, hogy a mérés végén egy használható, megbízható C-14 kort kaphassunk. Míg a klasszikus „béta-számlálós” laboroknál (amilyen a debreceni is volt eddig a gázproporcionális számláló csöveivel) a több grammos minták feldolgozásánál még megengedett lehet egy 1-2 mg-os mintaszennyezés, addig ez a gyorsító tömegspektrométeres mérésnél már biztosan és végzetesen meghamisítja a mérés eredményét.

Hogy mennyire nem triviális egy-egy jól, megbízhatóan működő AMS C-14 laboratórium létrehozása még ma sem, azt az irodalomban megjelent számos beszámoló bizonyítja, ahol sokszor arról kénytelenek beszámolni, hogy évek kemény munkájával sem tudták egyes laborokban a megfelelő minta-előkészítési reprodukálhatóságot, vagy az elvárt alacsony háttérrel (maximális mérhető kort) biztosítani.

Az AMS alapú  $^{14}\text{C}$  mérésekhez általában grafit céltárgyat szokás készíteni a minta széntartalmából, hacsak nem a ma még kuriózumnak számító gáz-ionforrást használják. Ennek érdekében tiszta körülmények között ki kell vonni a minta széntartalmát megfelelő kémiai formában, amit általában szén-dioxiddá alakítanak égetéssel vagy savas feltárással, melyből aztán legtöbbször hidrogénes redukcióval állítják elő az AMS berendezéssel már közvetlenül mérhető grafitot.

A megfelelő kémiai előkezelések és szén-dioxid gyártás egyes lépései klasszikus kémiai receptek alapján történnek, speciális tisztasági követelmények mellett. Az egyes mintákból a méréshez szükséges mennyiséget az anyag típusa, széntartalma, annak kémiai formája, valamint a konkrét minta tisztasága határozza meg. Néhány tipikus mintaféleség esetén a debreceni labornak szükséges mennyiségeket, valamint az előkezelés és szén-dioxid előállítás módját sorolja fel az **1. táblázat**.

Ami előnye az egyben a gyengéje is az AMS  $^{14}\text{C}$  mérésnek: az hogy igen kis mintamennyiségeket használ (0,01 – 1 mg szén). Ez a tulajdonsága próbára teszi egyrészt a mintavételt végzőt is, hiszen megnehezül ez által a minta reprezentativitásának biztosítása, másrészt igen kényes kérdéssé válik a minta tisztán kezelése és preparálása a terepen és a laboratóriumban.

**1. táblázat:** Az debreceni AMS <sup>14</sup>C méréshez szükséges tipikus mintamennyiségek és előkészítési módszerek**Table 1.:** Typical sample size and preparation requirements for AMS C-14 analyses in Debrecen

Minta típus	Szükséges mennyiség	Előkezelés módja	CO <sub>2</sub> előállítás módja
faszén, tőzeg	2-10 mg	tisztítás, karbonátmentesítés	égetés
szövet, vászon	5-25 mg	tisztítás, karbonátmentesítés	égetés
fa, mag	10-125 mg	α-cellulóz kivonás	égetés
üledék, talaj	0,2 - 1 g	tisztítás, karbonátmentesítés	égetés
csont	0,5 - 2 g	kollagénkivonás	égetés
karbonát, cseppkő	0,2* - 10 mg	mechanikus tisztítás	savas feltárás
talajvíz	1* - 100 ml	nincs előkezelés	savas feltárás

\* csak gáz-ionforrás alkalmazása mellett

Ezen feladatok megoldására a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumban (HEKAL) speciális AMS radiokarbon minta-előkészítő laboratórium lett kialakítva, mely megfelel a jelenlegi legmagasabb elvárásoknak, azaz a régészeti alkalmazásoknak is. A minta-előkészítő laboratórium kiépítését az Új Magyarország Fejlesztési Terv támogatta (GOP-1.3.1-09/A-2009-0032).

### Mechanikai előkészítés

Az általános gyakorlatban a minták természetesen nem az AMS méréshez alkalmas tisztaságban és kémiai formában, illetve méretben érkeznek be. Gyakran más anyaghoz, hordozóhoz keverten (talajba ágyazva, homokkal, vagy más szennyezőkkel) kerülnek a laboratóriumba. A HEKAL-ban nagyfelbontású optikai sztereo mikroszkóppal vizsgáljuk a minta felszínét, állapotát, illetve elvégezzük a megfelelő válogatási és aprítási, tisztítási eljárásokat. Mindez egy szűrt levegőjű, megfelelő tisztaságú, modern kémiai előkészítő laboratóriumban történik sterilizálható vagy egyszer használatos eldobható eszközökkel, ultrahangos tisztítóval, nagytisztaságú szénmentes ioncserélt vízzel.

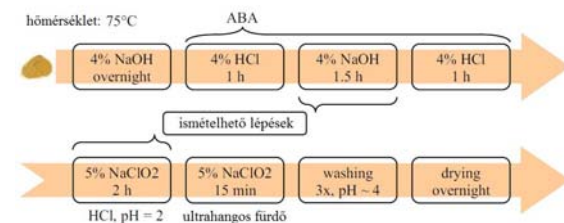
### Kémiai előkészítés

A megfelelő kémiai előkészítés nagyban függ az aktuális minta típusától, anyagától, az esetleges szennyezőktől. Szerves szilárd fázisú minták esetén az általános gyakorlat a vízkő (felületre kivált karbonát) savas eloldása, majd a humusz szennyezők lúgos kivonása, végül egy enyhén savas közegben történő stabilizálás (sav-bázis-sav: ABA kezelés), majd óvatos beszárítás. Karbonátos minták esetén is érdemes megpróbálni óvatosan eloldani legalább a minta felszíni rétegeit (ekkor az előzetes aprítás tilos). Vannak speciális mintatípusok, ahol célszerűbb a minta egy adott komponensét kivonni. Ilyen például a cellulóz faminták esetén, illetve csontoknál a csontenyv (kollagén). Ezek a kémiai jól definiált frakciók igen nagy biztonsággal garantálják, hogy valóban a

minta eredeti széntartalmát mérjük a C-14 módszerrel, nem pedig valamilyen utólagosan beépült más anyagot, szennyezőt.

A cellulózkivonás módszerét a zürichi ETHZ gyakorlatából adaptáltuk (Névec, 2010). Ebben a fenti hagyományos sav-bázis-sav (ABA) módszert módosították (BABAB) és plusz fehérítési lépéssel egészítették ki. A BABAB előbb egy lúgos lépést használ a folyamat elején, hogy az alkoholokat, fenolokat és karboxil csoporttal rendelkező szennyezőket eltávolítsa. Ezt a módszert széles körben alkalmazzák a papírgyártásban is. Ezzel a cellulóz jobban hozzáférhető lesz. A második különbség az, hogy van egy további lúgos fehérítő lépés az ABA után. A folyamat végén a kinyert anyagot enyhén savas pH-ig mossák, majd óvatosan szárítják (1. ábra).

A csontok kollagénjének kivonását is a szokásos sav-lúg-sav (ABA) kezelés előzi meg, melyhez az etalonnak számító oxfordi ORAU laborban használatos mintájára egy folyamatos átfolyású, zártcellás automatizált rendszert fejlesztettünk ki (Bronk Ramsey et al. 2004). A számítógéppel vezérelt automatizált ABA csontminta kezelő rendszerünk egy összesen 17 órás előre programozott folyamatsorozatban, négy különböző oldószert felváltva adagolva a lehető legóvatosabb módon, a külső levegő teljes kizárása mellett végzi el a megfelelő szemcseméretre őrölt csontminták tisztító előkezelését.



**1. ábra:** A BABAB cellulóz preparálási technika folyamatábrája (Névec et al. 2010)

**Fig. 1.:** Steps of BABAB cellulose preparation technique (Névec et al. 2010)





**2. ábra:** A HEKAL saját fejlesztésű automatizált csonttisztító ABA rendszere

**Fig. 2.:** The automatized bone ABA cleaning line, developed by HEKAL

A rendszerünk úgy lett kialakítva, hogy két egyenként 6-6 minta fogadására alkalmas cellasorral van ellátva, ahol ezek a minták mind egyszerre, párhuzamosan preparálódnak (**2. ábra**). A csontenyv kifőzése a BABAB módszerrel előkezelt, majd szűrt mintából enyhe savas pH-n történik, 75 Celsius fokon egy éjszakán át, kémcsőben. A kinyert kollagént leszűrjük, s egy pH beállítást követően fagyaszttva beszárítjuk.

#### Szén-dioxid fejlesztése a minta szenéből

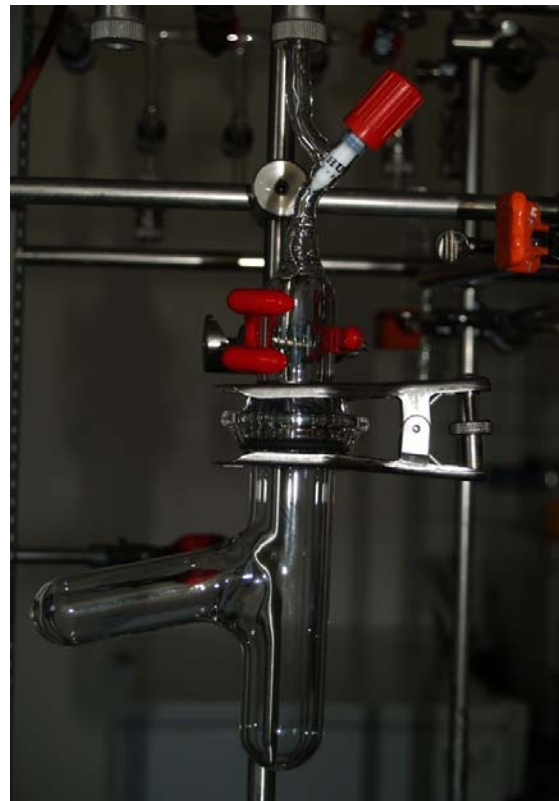
A megfelelő kémiai előkészítési lépések után a tisztítás egy következő radikális lépése történik, melyben a minta széntartalmát szén-dioxiddá alakítjuk. Ez szerves/éghető mintáknál égetést, vagy vegyszeres oxidálást jelent, míg szervetlen, karbonátos mintáknál savas feltárást.

Az égetési folyamat megoldására a nagy tapasztalatokkal rendelkező NSF AMS laborban (Tucson, AZ, USA) használt on-line égető feltáró rendszer elvét vettük alapul.



**3. ábra:** A HEKAL-ban fejlesztett on-line AMS  $^{14}\text{C}$  mintaégető és gáztisztító rendszer

**Fig. 3.:** On-line AMS  $^{14}\text{C}$  sample combustion and  $\text{CO}_2$  purification line, developed by HEKAL



**4. ábra:** A karbonátos minták feltárására használt „két-ujjas” csapos vákuumozható mintatartó

**Fig. 4.:** „Two-finger” vacuum tight carbonate pretreatment cell, with valve

Ebben a minták égetése/feltárása a külső levegő teljes kizárása mellett, speciális vákuumrendszerekben történik, hiszen a levegő mai modern széndioxidot, s benne a mintákhoz képest jelentős mennyiségű  $^{14}\text{C}$ -et tartalmaz. Erre a feladatra egyedi on-line égető és gáztisztító rendszer épült a Hertelendi Laboratóriumban, mely a legbonyolultabb, lépcsőzetes alacsony/kontrollált hőmérsékletű égetést és megfelelő gáztisztítást is képes megoldani (**3. ábra**). Ezen szofisztikált on-line égető rendszer mellett, természetesen a jóval egyszerűbb zárt reakciócsöves égetési és gáztisztítási módszer is rendelkezésre áll a laboratóriumban.

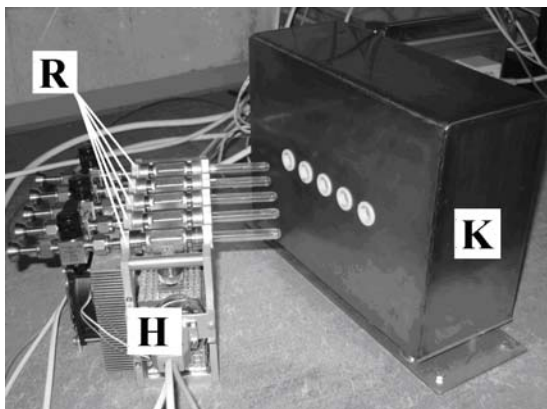
A szerves éghető minták oxidálásához vagy szilárd granulátum formájú, nagy tisztaságú réz-oxidot, vagy gázfázisú reagensként nagy tisztaságú oxigén gázt használunk. A rendszerhez csatlakoztatott kvarc kémcsőbe helyezett minta elégetéséhez szükséges magas hőmérsékletet vagy direkt gázlánggal érjük el, vagy egy hőmérséklet kontrollált csökemencét húzunk rá, mellyel akár lépcsőzetesen melegítve fokpontosan stabilizált fokozatos frakcionált oxidációt is végezhetünk (például kerámiákon maradt ételmaradék korolásához).

A csiga, kagyló vagy egyéb karbonátos kiválások savas feltárására két-ujjas, csappal ellátott vákuumozható mintatartót használunk, melynek egyik ágába a minta, a másikba pedig foszforsav kerül (4. ábra). A cella vákuumozását követően, lezárt állapotban a sav az egyik ujjból ráontható a másikban elhelyezett karbonátra, s így a vákuumban a szén-dioxid gáz felszabadul a minta szénéből.

### Grafitizálás és „target” készítés

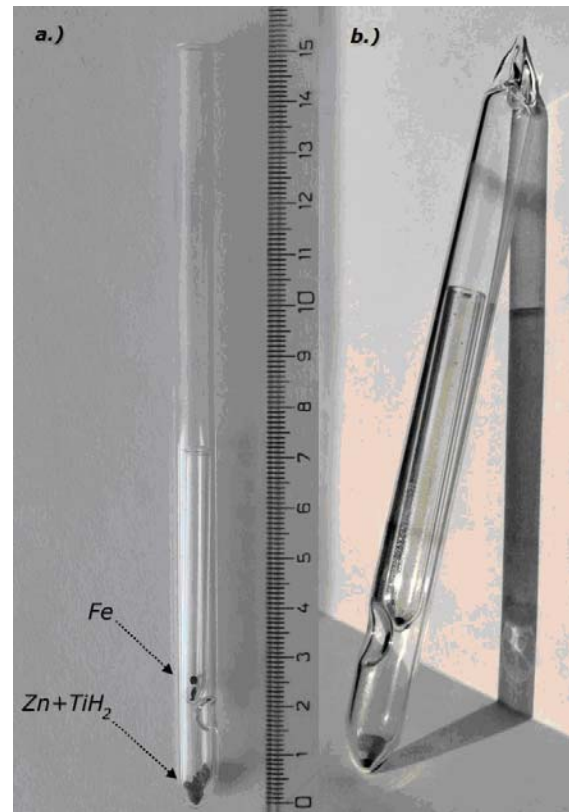
A szén-dioxiddá alakítás, és kriogenikus tisztítás után a gázfázisú mintát általában grafitizálni szokás, ugyanis az AMS berendezés legkönnyebben és legmegbízhatóbban grafitból képes a C-14 mérését végrehajtani. A grafit nagy előnye, hogy szilárd, könnyen bejuttatható az AMS vákuumrendszerébe, és kémiaileg rendkívül stabil, nem lép reakcióba a környező levegővel sem. Hátránya, hogy a kémiaileg szintén igen stabil szén-dioxidból csak körülményes redukációs folyamatokkal lehet előállítani, magas hőmérsékleten, katalizátor és más reagensek hozzáadása mellett, amely lépések és reagensek mind egy-egy potenciális hiba és szennyező forrást jelenthetnek.

Sok AMS laboratórium számára ma is komoly kihívást jelent az égetéssel/feltárással előállított kis mennyiségű (1-5 cm<sup>3</sup>) CO<sub>2</sub> megbízható kezelése és redukciója, megfelelően tiszta és reprodukálható körülmények között. Erre a célra egyedi gázkezelő rendszer és grafit-előállító egység lett kifejlesztve a HEKAL-ban (Rinyu et al., 2007) az oxfordi ORAU C-14 AMS laboratóriumban használt módszert alapul véve. Az összeállítás négy darab kemence és Peltier-hűtő párosból áll, melyek egyenként öt-öt mintát tudnak fogadni, így összesen egyszerre húsz darab párhuzamos grafitizáció végezhető el velük (5. ábra).



**5. ábra:** Az öt darab reakciócella (R) fogadására alkalmas Peltier-hűtő (H) és kemence (K) pár az AMS <sup>14</sup>C méréshez szükséges grafit előállításához

**Fig. 5.:** The Peltier-cooler unit (H) and oven unit (K) pair for 5 reaction cells of AMS C-14 sample graphitization



**6. ábra:** Balra a „zártcsöves” grafitizáláshoz felhasznált üveg kémcsövek a reagensekkel még nyitott állapotban a CO<sub>2</sub> befagyasztása előtt (a.) és jobbra a már leforrasztott üveg reakciócella grafitizálásra készen (b.)

**Fig. 6.:** The prepared closed tube graphitization reaction cell with all the solid reagents in open status (a), before sample CO<sub>2</sub> freeze in (on the left), and after that (on the right) when it is closed (b) by a torch

A teljes rendszer számítógépről digitálisan vezérelt és programozható, egyenként és fokként stabilizálva a kemencék és a hűtőegységek hőmérsékletét.

A HEKAL-ban az oxfordi mintára hidrogén gázzal történő fejlett, de bonyolultabb grafitizálás mellé kifejlesztettünk egy egyszerűbb módszert is, mely kisebb költségek (egyszer és munkadíj) és rövidebb idő mellett is jó minőségű grafit előállítására képes. Ez a „zártcsöves” grafitizálási módszer, mely eredetileg orvosi biológiai C-14 nyomjelzéses mérésekhez lett kitalálva, de többek között mi is megmutattuk azt, hogy akár régészeti pontosságához is alkalmazható lehet, szilárd cinkkel és titán-hidriddel történő grafitizálás mellett (Rinyu et al, 2012).

Ennél a módszernél a reagenseket (cink és titán-hidrid) egy, az egyik végén zárt üvegcsöbe (kémcsöbe) mérjük be.

A nagyobb, külső cső aljától ~2 cm-re fentebb egy benyomódás lett kialakítva az üvegen, ez tartja a reagensek fölött a kisebb, 5 cm hosszú és 6 mm átmérőjű belső kémcsövet, amelybe a vas katalizátor por kerül. Ebbe a kétsőves reakcióterbe fagyasztjuk be egy gázkezelő rendszeren a mintákból kinyert 1 mg széntartalomnak megfelelő mennyiségű szén-dioxid gázt folyékony nitrogén segítségével, majd  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  mbar vákuum alatt szűrőlánccal leforrasztjuk (lezárjuk) az üveget (6. ábra).

A forrasztással lezárt reakciócellákat ezután kemencében 500°C-on tartjuk 3 órán keresztül a hidrogén gáz felszabadításához a titán-hidridből, majd 550°C-on 4 órán keresztül a grafitizáció lezajlásához. A reakció végén a lehűlt üvegeket feltörjük, és a kész grafitot pneumatikus présrel alumínium target-tartóba préseljük, így a minta készen áll az AMS-sel történő  $^{14}\text{C}$  mérésre (7. ábra).

### **Az AMS berendezés és a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány mérés, $^{13}\text{C}$ korrekcióval**

A Mini radioCarbon DAting System (MICADAS) gyorsító tömegspektrométer koncepcióját a svájci Paul Scherrer Institute és ETH Zürich kutatóintézet dolgozta ki. A berendezés 1+ töltésű ionnyalábot hoz létre a gyorsító szakaszban a negatív szén-ionokból, és a többszörös molekula-ütköztetési módszert kihasználva csökkenti az interferáló molekulaionok mennyiségét a  $^{14}\text{C}$  analízisre használt nyaláiban. Fontos megjegyezni, hogy a MICADAS AMS a  $^{14}\text{C}$  mérés mellett a radiokarbon korrekciójához elengedhetetlen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arányt is egyidejűleg képes mérni a mintából, ami más AMS-ek esetén a napi gyakorlatban sokszor nem megoldható és csak nehezen, részben pótolható. A rendszer elvi felépítése a 8. ábrán látható.

A más AMS-ekhez képest lényegesen egyszerűbb felépítés egy az eddigiéknél jóval kisebb alapterületű (2,5 x 3,0 m) berendezést eredményezett. A dedikáltan rutinszerű  $^{14}\text{C}$  mérésekhez fejlesztett MICADAS rendszeren (ETHZ, Zürich) más AMS-ekhez képest több olyan lényeges újítást vezettek be, melyek nagyban megkönnyítik és stabilabbá teszik az AMS üzemeltetését (Synal et al. 2007).

Az ionforrás (8. ábra A-szakasz) kialakításánál fő szempont volt, hogy a forrást befogadó kamra földpotenciálón legyen, azaz működő AMS esetén is könnyen kezelhető maradjon. Ennek érdekében az ionforrás minden nagyfeszültségű bevezetése egy földpotenciálón lévő vákuumkamrába alulról lett megoldva, izoláltnak. A nagyfeszültségű tápegységek az ionforrás tartóvázának alsó részében lettek elhelyezve, egy Faraday-kalitikával védett térrészben. Ez a kialakítás 50 keV-os kivonási energia elérését teszi lehetővé a C- ionok

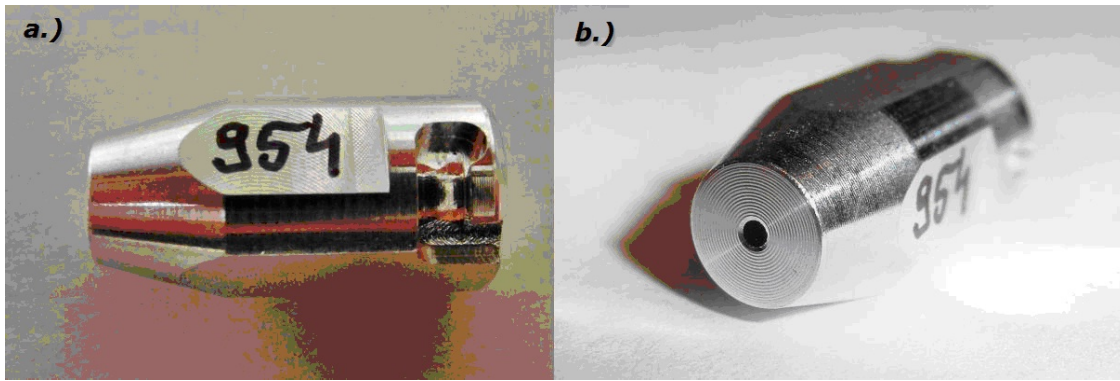
számára. A cézium-tartály az ionforrás kamrában kapott helyet. A tipikus C- ionáram 30-50  $\mu\text{A}$  közötti érték. Az ionforrás egy többkatódos mintaváltó-rendszerrel van ellátva, mely egy lineáris elrendezésű tárbán (9. ábra.) összesen egyszerre maximum 23 minta (target) kezelésére képes, a vákuumkamrán belül. A szilárd katódokon túl a forrás gázhalmazállapotú  $\text{CO}_2$  direkt mérését is lehetővé teszi. A gázkezelő rendszert és az ionforrást egy kapillárisal kötik össze, melyen keresztül hélium és  $\text{CO}_2$  keverékét lehet a céltárgy pozíciójába juttatni. Titán betéttel ellátott mintatartókat használnak gáz-targetként.

Az alacsonyenergiás tömegspektrométer (8. ábra B-szakasz) szakasz kialakítása egy megfelelően elhelyezett detektorral lehetővé teszi az ionforrásból kilépő szén-ionáram mérését a gyorsító előtt, így folyamatosan ellenőrizhető a transzmissziós tényező a gyorsító szakaszon keresztül (mivel a gyorsító után is folyamatosan mérhető az átjutó ionáram). Ebben a szakaszban kapott helyet az a gyors működésű pulzáló rendszer (fast beam switching system: „pulsing”), mely az egyes eltérő tömegszámú szén-ionok gyorsítón való átjutásának sorrendjét szabályozza, megfelelő időzítés mellett ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  majd  $^{14}\text{C}$ : 50  $\mu\text{s}$ , 40 ms, 500  $\mu\text{s}$  majd 40 ms sorrendben). Az alkalmazott összeállítás mellett, a mágneses térerősség elég széles tartományában biztosítható volt a megfelelően stabil  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  és  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  arány érték a nagyenergiás detektor oldalán, ami alapfeltétele a megbízható izotóparány mérésnek.

A tandem elrendezésű, maximum 200 kV terminálfeszültségen üzemelő gyorsító (8. ábra C-szakasz) egy vákuum izolált kamrában lett elhelyezve, melynek külső felülete földpotenciálón van. A nagyfeszültséget egyedi módon, egy kereskedelmi forgalomban is kapható tápegységgel (Heinzinger Type: PNC 200,000-5) biztosítják, mely a gyorsítót tartó váz alsó részébe van beépítve. Fosztó gázként („stripper gas”) nitrogéngázt használunk, melynek sűrűségét a fosztó szakaszban egy teljesen fémből készült szabályozható túszelep segítségével állítják be (gáznyomás  $\sim 10^{-6}$  mbar), oly módon, hogy a teret folyamatosan három darab, egymástól független, földpotenciálón tartott nagy teljesítményű turbó-pumpa tartja szívás alatt.

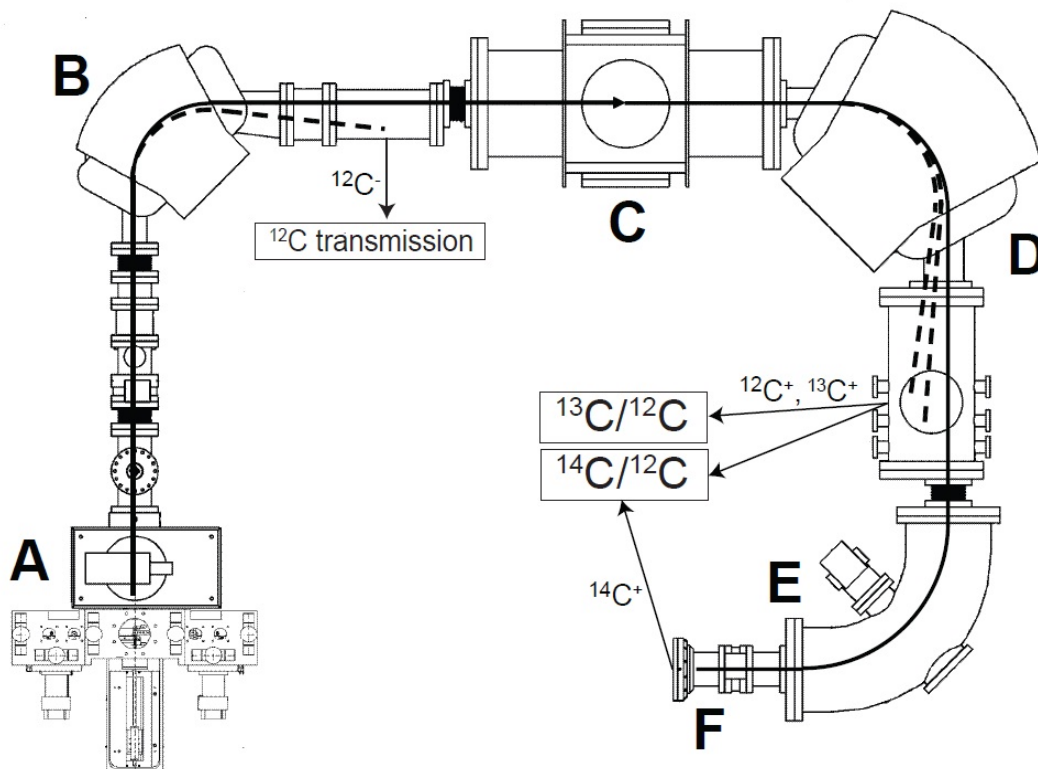
A gyorsító szakaszt követő nagyenergiás tömegspektrométerben (8. ábra D-szakasz) történik meg az egyes szén-izotópok szétválasztása. Ebben a szakaszban három független Faraday-kalitka detektor lett elhelyezve. Kettő ezek közül a gyorsítón átjutó  $^{12}\text{C}^+$  és  $^{13}\text{C}^+$  ionáramot méri. Ezek között kapott helyet a harmadik detektor, ami szintén  $^{13}\text{C}^+$  ionáramot mér, de azon frakcióját (energia szerint kiválasztva), amely  $^{13}\text{CH}^-$  molekulaion formában indulva jutott át a gyorsítón és jelentős hozzájárulást adhat a mért  $^{14}\text{C}$  jelhez.





7. ábra: Alumínium target-tartó (a.) az 1mm-es homlokfuratába bepréselt grafit mintával (b.)

Fig. 7.: Aluminium target holder (a) with the graphite sample pressed into its 1 mm front hole (b)



8. ábra: A MICADAS  $^{14}\text{C}$  AMS rendszer elrendezése és részei. A: ionforrás; B: kisenergiás tömegspektrométer; C: gyorsító; D: nagyenergiás tömegspektrométer; E: elektrosztatikus-tér analizátor; F: gázionizációs  $^{14}\text{C}$  detektor (Schulze-König et al. 2010).

Fig. 8.: Scheme of the MICADAS  $^{14}\text{C}$  AMS setup. A: Ion Source; B: Low Energy Mass Spectrometer; C: Accelerator; D: High Energy Mass Spectrometer; E: Electrostatic Analyser; F: Gas Ionization Chamber  $^{14}\text{C}$  detector (Schulze-König et al. 2010).



9. ábra: 22 db grafit targettel feltöltött mérési tár a MICADAS AMS  $^{14}\text{C}$  méréshez

Fig. 9.: MICADAS AMS  $^{14}\text{C}$  target magazine, filled with 22 graphite samples



**10. ábra:**  
A HEKAL-ban  
üzembe helyezett  
EnvironMICADAS,  
Debrecen

**Fig. 10.:**  
EnvironMICADAS  
installed in  
HEKAL, Debrecen,  
Hungary

Ennek az egyedi „molekulaion” detektornak a jele a háttérkorrekció során jól használható.

A nagyenergiás mágnest egy ESA (elektrosztatikus-tér) analízátor (8. ábra E-szakasz) követi, mely kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő  $^{14}\text{C}$  detektálás érdekében, s melyben becsúsztható kapuk segítségével további geometriai korlátozással csökkenthető, vágható a nyalábnak azon részlete, mely a berendezés háttéréhez jelentős hozzájárulást adna, míg a  $^{14}\text{C}$  jelhez csak kevés jár hozzá.

A  $^{14}\text{C}$  ionok számlálására a detektor (8. ábra F-szakasz) szakaszban egy gázionizációs kamra lett kialakítva, melynek ablaka egy 5 x 5 mm-es területű 50 nm vastagságú  $\text{Si}_3\text{N}_3,1$  fólia. A kamra számlálógáza 15 mbar nyomású iso-bután gáz.

A MICADAS rendszerek használata 2007 óta megmutatta, hogy ez az eddigi egyik legstabilabban üzemelő AMS rendszer, mely alig kíván újra-

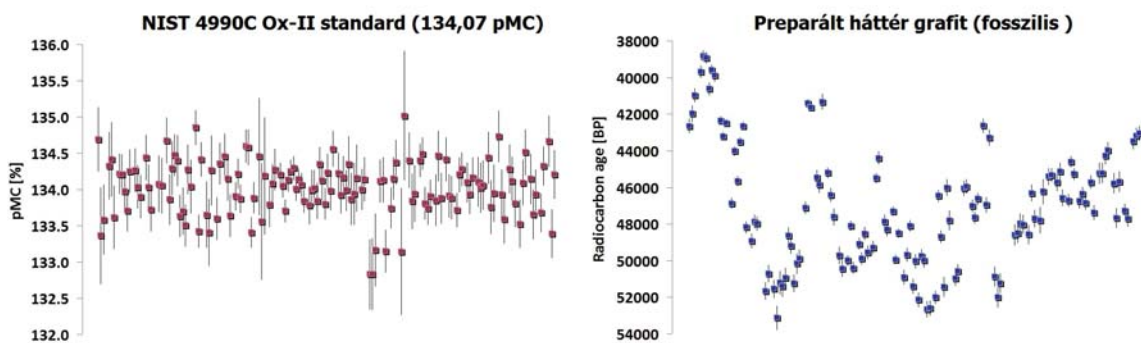
hangolást akár több napos mérés esetén sem. A hangolási folyamat önmagában is rendkívüli módon egyszerűsítve lett más AMS berendezésekhez képest. A régészeti mérési pontosság ( $\pm 3\%$  számlálási statisztikus bizonytalanság, modern minta esetén) már egy-egy minta 30 perces mérésével is elérhető. Megfelelően növelve az alkalmazott normalizációs és háttér minták számát, illetve kétszer hosszabb mérési idő mellett a nagypontosságú (hiba  $< 2\%$ ) mérések kivitelezésére is alkalmas ez a rendszer (Wacker et al. 2010). Mindennek egyik alapfeltétele az a körülmény, mely más kompakt AMS rendszereknél korántsem triviális, hogy ez az AMS a  $^{14}\text{C}$  analízissel egyszerre, on-line módon végez  $\delta^{13}\text{C}$  mérést a megbízható frakcionációs korrekció érdekében. A berendezés háttére fosszilis szénből preparált grafitminta esetén  $\sim 50.000$  év BP, ami megfelel a más kompakt AMS berendezésekkel elérhető értéknek.

**2. táblázat:** Az EnvironMICADAS gyári elfogadási tesztjének összefoglalása.

**Table 2.:** Summary of Factory Acceptance Test of the EnvironMICADAS.

Vizsgált paraméterek	Eredmény	+/- SD
Iontranszmisszió	37,9%	0,9%
Kivont ionáram ( $^{12}\text{C}^-$ )	44,2 $\mu\text{A}$	7,8 $\mu\text{A}$
Oxa-II normalizációs standard (NIST 4990C)	-2355 év BP	17,9 év
Oxa-I NIST standard (-313 év)	-314,5 év BP	26,2 év
IAEA-C7 referenciaanyag (49,53 pMC)	49,43 pMC	0,11 pMC
IAEA-C8 referenciaanyag (15,03 pMC)	15,17 pMC	0,05 pMC
Háttérminta	46,300 év BP	1300 év
Legmagasabb háttérminta-érték	42,500 év BP	-
Legalacsonyabb háttérminta-érték	50,000 év BP	-





**11. ábra:** Az EnvironMICADAS hosszú távú stabilitása a normalizációs standard (Ox-II) és a háttérnek fél éves alakulása tükrében

**Fig. 11.:** Half-year stability of Oxa-II normalization standard (on the left) and processed blank (on the right) signal from the EnvironMICADAS

### *A debreceni új <sup>14</sup>C AMS laboratórium tesztjei (az adatok közlés alatt a Radiocarbon folyóiratban, Molnár et al. 2012)*

A debreceni EnvironMICADAS <sup>14</sup>C AMS rendszer fejlesztése sikeresen lezajlott az ETHZ-ben 2010 tavasza és 2011 tavasza között. 2011 áprilisában sikeresen elvégezték a gyári átadási tesztet az ETH laboratóriumában, Zürichben. Összesen 110 minta mérése történt meg 4 nap alatt a gyári átvételi teszt során. A minták között 21 NIST oxálsav-I, 35 NIST SRM 4990C oxálsav-II standard, 6 IAEA-C7, 6 IAEA C-8 és 39 háttérminta szerepelt, mind ismert <sup>14</sup>C aktivitású nemzetközi referencia anyag. Hat minta eredményeit el kellett vetni az alacsony ionáram miatt. A méréseket a valódi mérési körülményeknek megfelelően végezték. A 104 target mérés összefoglalója a **2. táblázatban** látható.

A kifejlesztett AMS rendszer megfelel az összes olyan követelménynek, amelyek a nagy pontosságú <sup>14</sup>C mérésekhez szükségesek. 2011 júniusa és szeptembere között az EnvironMICADAS-t sikeresen üzembe helyezték a HEKAL laboratóriumában, Debrecenben. A végső elrendezésről készült fotót a **10. ábra** mutatja.

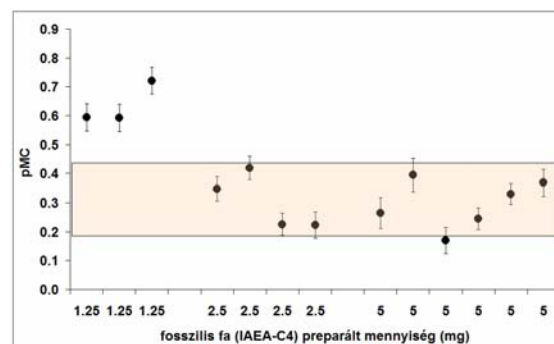
A debreceni végső installálás óta összesen több mint kétezer grafit target került lemérésre az új AMS rendszerrel. A berendezés hosszú távú stabilitását a normalizációs standard és a háttérszint változásán keresztül mutatjuk be az első fél év üzemidő után (**11. ábra**)

Az alkalmazott AMS vizsgálati technikák láncolatának teljes körű validálása érdekében teszteltük a minta-előkészítési folyamatokat az új laboratórium kémiai eszközeivel és az üzembe helyezett EnvironMICADAS berendezéssel.

### **Fa és egyéb szerves minták**

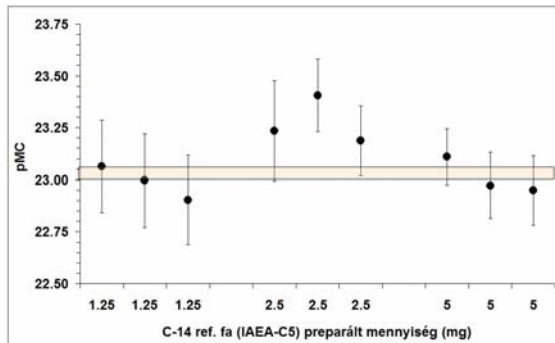
A HEKAL-ban a szerves minták előkészítési folyamatainak tesztelését a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségtől (IAEA) beszerzett ismert <sup>14</sup>C aktivitású nemzetközi referenciaanyagokkal vizsgáltuk.

Az AMS vizsgálatok során a mintafeldolgozás által okozott esetleges <sup>14</sup>C szennyezés mérésére IAEA-C4 referencia famintát (fosszilis, nem tartalmaz <sup>14</sup>C-t) preparáltunk különböző mintamennyiségekből. Ily módon vizsgálhatjuk az esetleges laboratóriumi szennyezés mértékét és annak hatását a különböző méretű valódi mintákban. A kapott vak eredmények (**12. ábra**) azt mutatták, hogy a HEKAL laboratóriumban a szennyezettségi szint nem jelentős a normál méretű mintákra egészen 0,5 mg széntartalomig lemenve.



**12. ábra:** A vak szint függése a mintamérettől IAEA-C4 fa nemzetközi <sup>14</sup>C referencia anyag felhasználásával

**Fig. 12.:** Sample size dependence of processed blank level using IAEA-C4 wood international <sup>14</sup>C reference material.



**13. ábra:** A feldolgozott IAEA-C5 faminta  $^{14}\text{C}$  eredményeinek mintaméret-függése

**Fig. 13.:** Sample size dependence of  $^{14}\text{C}$  results of processed IAEA-C5 wood

Kisebbs méretű minták esetében (<0,5 mg C) már fontos, hogy azonosan kis mennyiségű vakmintát preparáljunk a ténylegesen ismeretlen aktivitású mintákkal párhuzamosan az aktuális szennyezettségi szint mérésére, a megfelelő háttérkorrekció érdekében.

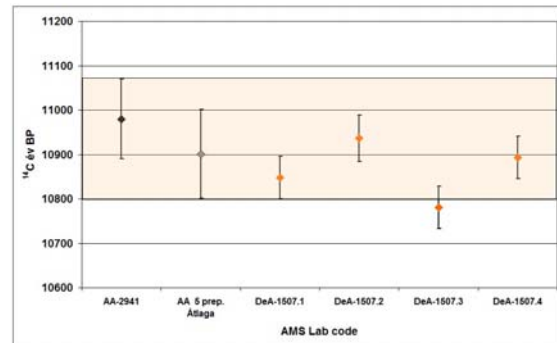
A minta-előkészítés reprodukálhatóságának vizsgálata érdekében ismert  $^{14}\text{C}$  aktivitású szerves referenciaanyagot (IAEA-C5: fa, C-14 arány:  $23,05 \pm 0,02$  pMC) preparáltunk és mértünk, különböző mintamennyiségekben. A kapott eredmények (**13. ábra**) kiváló egyezést mutattak a referenciaértékkel minden mintaméret esetében.

### Csont/kollagén minták

A csontpreparálás és kollagén extrakciós folyamatok ellenőrzése érdekében ismert  $^{14}\text{C}$  korú csontmintákat vizsgáltunk a HEKAL-ban. Ezeket a csontmintákat korábban már lemérték az NSF  $^{14}\text{C}$  AMS intézetben (Tucson, AZ, USA) több különböző minta-előkészítési módszer alkalmazása mellett (Stafford et al. 1991).

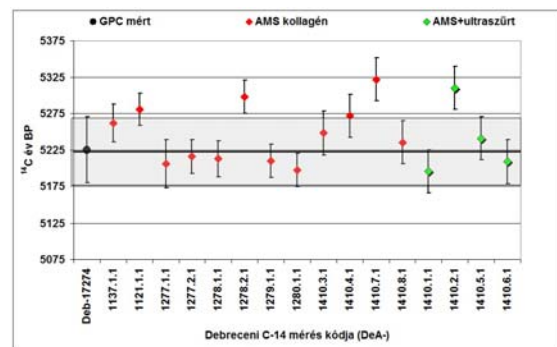
A minta-előkészítés során bekövetkező esetleges  $^{14}\text{C}$  szennyezés mérését az idős (10 ezer év BP), Dent Mammoth Bone nevű csontminta preparálásával (Stafford et al. 1991) vizsgáltuk. A Debrecenben mért idős csont eredmények (DeA-kóddal a **14. ábrán**) kiváló egyezést mutattak a korábban az arizonai NSF labor által publikált adatokkal (AA- kód a **14. ábrán**), mely azt mutatja, hogy a HEKAL laboratóriumi gyakorlatban bevitt  $^{14}\text{C}$  szennyezés nem kimutatható a normál méretű (kb. 0,5 g) csontminták esetében.

A minta-előkészítés reprodukálhatóságának és az opcionális ultrafiltrációs folyamat által okozott többlet-szennyezés vizsgálata érdekében egy ismert korú csontmintát (korábban a debreceni GPC-vel mértük a HEKAL-ban) készítettünk elő több ismétlésben AMS  $^{14}\text{C}$  mérésre.



**14. ábra:** Az NSF labor által (AA) és a HEKAL által előkészített és mért (DeA-) eredményeinek összehasonlítása egy idős mamut csont (Dent Mammoth Bone) esetén

**Fig. 14.:** Comparison of NSF (AA-) and HEKAL (DeA-) AMS results for the same old mammoth bone (Dent Mammoth Bone)



**15. ábra:** Reprodukálhatósági és ultrafiltrációs teszt a HEKAL által GPC-vel korábban datált csontminta esetén

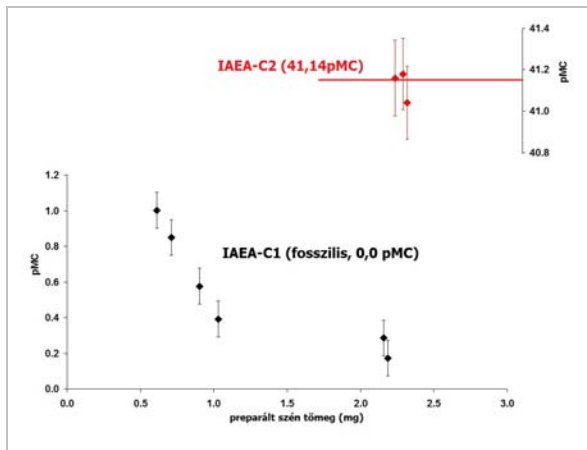
**Fig. 15.:** Repeatability and ultra filtration test using a GPC dated bone sample of HEKAL

A kapott eredmények (**15. ábra**) nagyon jó reprodukálhatóságot és kiváló egyezést mutattak a klasszikus GPC-vel kapott értékhez képest, még az ultrafiltráció alkalmazása esetén is.

### Karbonát minták

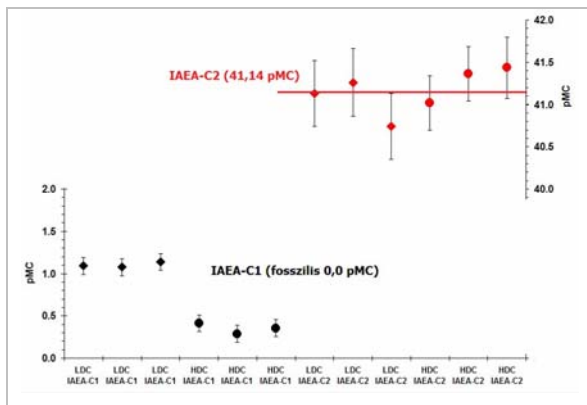
A HEKAL karbonátminta-előkészítési eljárásainak tesztelése érdekében ismert  $^{14}\text{C}$  aktivitású, az IAEA-tól beszerzett nemzetközi  $^{14}\text{C}$  referenciaanyagokat vizsgáltunk.

A minta-előkészítés során bekövetkező esetleges  $^{14}\text{C}$  szennyezés mérését IAEA-C1 referencia karbonát minta, különböző mintamennyiségekben történő preparálásával vizsgáltuk. Ezzel a módszerrel a szennyezettségi szintet és annak hatását vizsgálhatjuk a különböző mennyiségű valódi mintákra. A kapott vakszint-eredmények (**16. ábra**) azt mutatják, hogy a HEKAL laboratórium  $^{14}\text{C}$  szennyezése nem kimutatható a normál méretű karbonát mintákra, egészen 1 mg széntartalomig.



**16. ábra:** A vak (IAEA-C1) és az ismert aktivitású (IAEA-C2) karbonát referenciaanyag  $^{14}\text{C}$  eredményei

**Fig. 16.:**  $^{14}\text{C}$  results obtained for blank (IAEA-C1) and a known activity (IAEA-C2) reference carbonate material



**17. ábra:** A vak (IAEA-C1) és az ismert aktivitású (IAEA-C2) karbonát referenciaanyag  $^{14}\text{C}$  eredményei az alacsony oldott karbonát-tartalmú (LDC módszer) mintákhoz, valamint a magas oldott karbonát-tartalmú (HDC módszer) vízmintákhoz használt feltárási módszerek esetén

**Fig. 17.:**  $^{14}\text{C}$  results obtained for blank (IAEA-C1) and a known activity (IAEA-C2) reference carbonate material using the Low Dissolved Carbonate (LDC) and High Dissolved Carbonate (HDC) type water sample preparation methods

Kisebbs mintamennyiségek esetén (<1 mg C) hasonló méretű párhuzamos vakmintát kell preparálni a valódi ismeretlen mintával együtt az aktuális szennyezési szint meghatározása és a megfelelő korrekció érdekében.

A minta-előkészítés reprodukálhatóságának vizsgálata érdekében ismert  $^{14}\text{C}$  aktivitású karbonát referenciaanyagot (IAEA-C2 travertin,  $41,14 \pm 0,03$  pMC) preparáltunk. A kapott eredmények (16. ábra) kiváló egyezést mutatott a referencia-értékkel mindhárom ismételt minta-előkészítés esetében.

### Vízminták oldott karbonátjának mérése

Mivel C-14 referencia-talajvíz minta nem létezik, mi magunk készítettünk ismert  $^{14}\text{C}$  koncentrációjú referenciaanyagot a talajvizekhez oly módon, hogy nagy tisztaságú, szénmentes (MilliQ) ioncserélt vizet adtunk az IAEA-C2 ( $41,14 \pm 0,03$  pMC) és az IAEA-C1 (vak) nemzetközi referencia anyagokhoz. A karbonátokat vízben oldottuk foszforsav adagolása közben, majd az oldott szervesetlen szén a talajvízre alkalmazott normál előkészítési módszerrel preparáltuk.

Két különböző vízminta-előkészítési módszert fejlesztettünk és teszteltünk a HEKAL-ban. Az egyik az alacsony oldott karbonát-tartalmú mintákhoz való (LDC módszer; Low Dissolved Carbonate), ahol 20-500 ml vízminta szükséges a megfelelő mennyiségű szén kinyeréséhez (>0,5 mg) a grafitizáción alapuló AMS  $^{14}\text{C}$  méréshez. A másik a magasabb oldott karbonát-tartalmú mintákhoz lett kidolgozva (HDC módszer; High Dissolved Carbonate), ahol maximum 20 ml víz elegendő a megfelelő mennyiségű szénmennyiséghez (>0,5 mg) a grafitizáción alapuló AMS  $^{14}\text{C}$  méréshez.

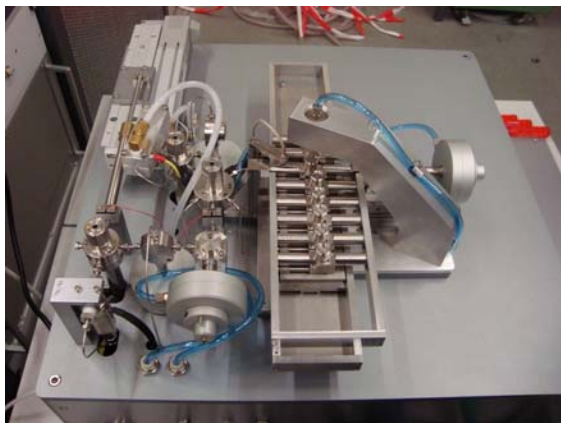
A minta-előkészítés során bekövetkező esetleges  $^{14}\text{C}$  szennyezés mérését IAEA-C1 referencia karbonátmintának a két különböző feltárási módszerrel (LDC és HDC) történő preparálásával vizsgáltuk. Ezzel a módszerrel a szennyezetségi szintet és annak hatását vizsgálhatjuk a különböző mennyiségű valódi mintákra, mindkét minta-előkészítési mód esetén. A kapott vakszint-eredmények (17. ábra) azt mutatják, hogy az LDC esetében a  $^{14}\text{C}$  szennyezetségi szint magasabb, mint a HDC módszer esetében, de megfelelő vakszint-korrekcióval a normál AMS mérésekhez ez is megfelelő.

A minta-előkészítés reprodukálhatóságának vizsgálata érdekében ismert  $^{14}\text{C}$  aktivitású karbonát referenciaanyagot (IAEA-C2 travertin,  $41,14 \pm 0,03$  pMC) preparáltunk mindkét módszerrel. A kapott eredmények (17. ábra) teljes egyezést mutattak a referencia-értékkel mindkét minta-előkészítési módszer (LDC és HDC) esetében.

### Gázkezelő rendszer építése az EnvironMICADAS gázionforrásához

A közvetlen  $\text{CO}_2$  gáz AMS mérésében nagy lehetőség rejlik például környezeti alkalmazásokban, amelyek gyakran szükségessé teszik, hogy nagyszámú  $^{14}\text{C}$  mérést végezzünk el rendkívül kis mennyiségű szénből (aeroszok, cseppkőrétegek, a talaj szerves komponensei), amelyek a rutin AMS grafitizációs folyamatokkal általában nehezen megoldhatóak. Ehhez az alkalmazáshoz gyakran <50  $\mu\text{g}$  szén érhető el mintánként, a grafitizációs hozamokat pedig a reakciógázok interferenciája gyakran lecsökkenti.





**18. ábra:** Az EnvironMICADAS gázionforrásához kifejlesztett gázkezelő rendszer

**Fig. 18.:** The gas ion source interface system of EnvironMICADAS

Erre a célra egy többfunkciós gázkezelő rendszert fejlesztettünk ki az EnvironMICADAS gázionforrásához az ETH-ban, Zürichben, amelyet a kis mennyiségű (<50 µg szén) környezeti mintákhoz terveztünk mérsékelt precíziós követelményekkel, megcélozva egy nagy mintakapacitású automatizált berendezést (Wacker et al. 2012).

A megbízható gázkezelő rendszer központi eleme egy léptetőmotorral meghajtott fecskendő, amely a héliummal kevert CO<sub>2</sub> mintát folyamatosan a gázionforrásba nyomja. Míg korábban csak egy ampulla-törő szolgált a gáz-interfész mintaelállítására, a minták a jelenlegi elrendezéssel már három további úton juttathatók be. A különböző CO<sub>2</sub>-források között gyorsan válthatunk egy többutas szelep segítségével. Vakmintaként, valamint standard és tesztmérésekre két, 4% CO<sub>2</sub>-t tartalmazó hélium gázpalackot szereltünk be. Az egyik palack <sup>14</sup>C-mentes CO<sub>2</sub>-t tartalmaz, a másik pedig elégetett OX-II sztenderdet. A fecskendőt megtöltjük a preparált gázkeverékkel a jól reprodukálható teszt-, standard- és vak mérésekhez. Másrészt, a mintákat elégetjük egy elemanalizátorban (EA) vagy egy termooptikai OC/EC analizátorral, a képződött CO<sub>2</sub>-t pedig a fecskendőbe juttatjuk egy zeolit csapda segítségével. Harmadrészt, a CO<sub>2</sub>-t a karbonátokból vagy a vízmintából foszforsavval szabadítjuk fel a szeptummal fedett ampullákban, ahonnan Hé-árammal juttatjuk az EA-nál használt mintacsapdára.

Az EnvironMICADAS gáz interfésze nagyon különböző minták rugalmas beeresztését teszi lehetővé (18. ábra). Jelentős fejlesztéseket végeztünk a minta-bevezetési rendszerek automatizálása érdekében, hogy hatékony radiokarbon méréseket végezhessünk. A gázminták felügyelet nélküli mérései immár lehetséges.

A legtöbb mintát eddig egy törőrendszerrel mérjük, amely lehetővé teszi a CO<sub>2</sub> gáz üveg- vagy kvarcampullából történő mérését. Ez egy relatíve egyszerű megoldás, de <sup>14</sup>C háttérnövekedés is velejárója lehet. A CO<sub>2</sub> előállítás elválik a tényleges radiokarbon méréstől, így különböző körülmények közötti, bármilyen célú, megbízható minta előkészítést tesz lehetővé. A CO<sub>2</sub>-ot viszont előzetesen elő kell készíteni, ami nagyszámú minta esetén munkaerő-igényes feladat.

A karbonát- és vízmintákból az újonnan kifejlesztett közvetlen CO<sub>2</sub> mérés nagyon vonzó lehetőség kicsi és normál mintaméretűk esetén is, ugyanis a minta-előkészítési igény minimális, így gyakran ezt alkalmazzuk.

Az elemanalizátorral való csatolás hatékony módja annak, hogy bevonjuk a mérési folyamatba a minta égetését. Míg a minta elemanalizátorral való égetése behoz némi szennyezést a Zn vagy Ag kapszulákból, a folyamatot behatóan ismerjük, így nagyon jól reprodukálható. Nagy mintasorozatokat lehet hatékonyan mérni, és akár egy egész éjszakán keresztül is megvalósítható a felügyelet nélküli mérés. Ez a tulajdonság vonzó lehet az olyan nagyobb minták esetén is (>100 µg), ahol a kisebb mérési pontosság is elegendő a jelentősen lecsökkent minta-előkészítési idő érdekében.

### Összefoglaló

A radiokarbon (<sup>14</sup>C) kormeghatározás széles körben használatos a környezetvédelemben, régészetben, geológiában, hidrológiában, klíma-kutatásban és számos további kutatási területen is. Magyarországon a régészet és a nukleáris környezetvédelem szintén jelentős mértékben használja a C-14 módszert, már az 1980-as évektől kezdve.

2011 tavaszán egy új, fejlettebb technológia vette át a korábbi mérés technika helyét hazánkban, mely immár gyorsító tömegspektrométeres izotópszeparáción alapul az eddigi aktivitásmérési módszer helyett. Az új módszer előnye, hogy sokkal kisebb mintamennyiségeket igényel (0,1-100 mg) a régebbi módszerhez képest (1-100 g), ami eddig nagyban korlátozta a módszerrel vizsgálható kutatási témák körét. Mindemellett az új gyorsító tömegspektrométer (AMS) technika tízszeres mérési kapacitásnövekedést is jelent a korábban használt módszerhez képest.

A debreceni labor számára egy olyan továbbfejlesztett AMS berendezést alkottak meg, mely a régészeti alkalmazásokon túl speciálisan a környezeti minták mérésére is lett fejlesztve, elsősorban egy különleges gázkezelő rendszer által, mely a CO<sub>2</sub> formába hozott környezeti minták direkt AMS mérését teszi lehetővé. Az így összeállított egyedi EnvironMICADAS típusú AMS berendezés a világon elsőként Magyarországon

került telepítésre, segítve ezzel a már eddig is nagy múltú magyar  $^{14}\text{C}$  mérési kultúra további fenntartható továbbvitelét nem csak kelet-európai, de immár világviszonylatban is.

Az EnvironMICADAS  $^{14}\text{C}$  AMS berendezés sikeres telepítése és átvételi tesztje Debrecenben 2011 őszén történt meg. A háttér vak mintákra mért látszólagos  $^{14}\text{C}$  kor háttér 46-48 ezer év BP. Az ionáram az alacsonyenergiás oldalon  $36\ \mu\text{A}$  ( $^{12}\text{C}$ ). Ionoptikai transzmisszió a gyorsító szakaszban 38%. Relatív mérési hiba fél napos mérést követően az elsődleges normalizációs standardra (Ox-II, NIST 4990C) jobb mint  $\pm 0,3\%$ . A másodlagos standardra (Ox-I NIST 4990) és a nemzetközi  $^{14}\text{C}$  referencia anyagokra (IAEA-C1, -C2, -C7 és C8) kapott mérési eredmények kiválóan egyeztek a várt referencia értékekkel.

Az EnvironMICADAS berendezés debreceni telepítését követően sikerrel elvégeztük az új AMS  $^{14}\text{C}$  minta-előkészítő laboratóriumban kidolgozott preparatív módszerek átfogó tesztjét és értékelését. A laboratórium 2012. eleje óta képes fogadni, és megfelelően kezelni a legváltozatosabb anyagi összetételű régészeti és környezeti mintákat, és azokra megbízható AMS  $^{14}\text{C}$  mérést végezni. A 2011 nyarán történt installálást követően egy év alatt összesen több mint kétezer sikeres AMS mérést hajtottunk végre Debrecenben, melyben az utolsó fél évben már több mint 600 db valódi (addig ismeretlen korú)  $^{14}\text{C}$  minta volt.

A debreceni AMS  $^{14}\text{C}$  mérések nemzetközi azonosítója a „DeA-” jelzés, ami jelzi az azonos laboratóriumot, de mégis megkülönbözteti a már évtizedek óta „Deb-” kóddal jelölt gáztöltésű proporcionális radiometrikus  $^{14}\text{C}$  mérésektől, melyek egymás mellett párhuzamosan tovább folytatódnak a laboratóriumunkban.

### **Köszönetnyilvánítás**

Külön köszönet illeti az ETH Zürich és a HEKAL (MTA ATOMKI és Isotoptech Zrt.) mérnökeinek és technikai személyzetének kiváló munkáját, mellyel jelentős mértékben segítették az EnvironMICADAS, annak gázionforrása és a HEKAL  $^{14}\text{C}$  AMS minta-előkészítő laboratóriumának fejlesztését és tesztjeit.

Az infrastrukturális fejlesztéseket az Isotoptech Zrt (Debrecen) és a Magyar Tudományos Akadémia finanszírozta, továbbá az Új Magyarország Fejlesztési Terv (GOP-2.1.1-09/A-2009-2008 és GOP-1.3.1-09/A-2009-0032) támogatta.

A kutatási programot az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA) és a Nemzeti Fejlesztési Ügynökség (NFÜ) is anyagilag támogatta (ref. szám: OTKA MB08-A 81515).

A publikáció elkészítését a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

### **Felhasznált irodalom**

BRONK RAMSEY, C., HIGHAM, T., BOWLES, A. & HEDGES REM. (2004): Improvements to the pretreatment of bone at Oxford. *Radiocarbon*. **46/1** 155–63.

CSONGOR, É. & HERTELENDI, E. (1986): Low-level counting facility for  $^{14}\text{C}$  dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **17** 493–497.

MOLNÁR, M., JANOVICS, R., MAJOR, I., ORSOVSZKI, J., GÖNCZI, R., VERES, M., LEONARD, A.G., CASTLE, S.M., LANGE, T.E., WACKER, L., HAJDAS, I. & JULL A.J.T. (2012): Status report of the new AMS C-14 sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies, Debrecen, Hungary. *Proceedings of the 21<sup>th</sup> Radiocarbon Conference, Radiocarbon* (submitted).

NÉMEC, M.; WACKER, L.; HAJDAS, I. & GÄGGELER, H. (2010): Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement. *Radiocarbon* **52/2–3** 1358–1370.

RINYU, L., FUTÓ, I., KISS, Á.Z., MOLNÁR, M., SVINGOR, É., QUARTA, G. & CALCAGNILE L. (2007): Performance test of a new graphite target production facility in Atomki. *Radiocarbon* **49** 217–224.

RINYU, L., MOLNÁR, M., MAJOR, I., NAGY, T., VERES, M., KIMÁK, Á., WACKER, L. & SYNAL H.-A. (2012): Optimization of Sealed Tube Graphitization Method for Environmental C-14 Studies Using MICADAS, *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. B* In press, available on-line, doi: 10.1016/j.nimb.2012.08.042

SCHULZE-KÖNIG, T., WACKER, L. & SYNAL, H.A. (2010): Direct radiocarbon analyses of exhaled air. *J. Anal. At. Spectrom.* **26** 287–292.

STAFFORD, T.W., HARE, P.E., CURRIE, L., JULL, A.J.T. & DONAHUE, D.J. (1991): Accelerator Mass Spectrometry at the Molecular Level. *Journal of Archaeological Science* **18** 35–72.

SVINGOR, É. (2012): A C-14 kormeghatározás alapjai és problémái. (Radiocarbon dating: basics and problems) *Archeometriai Műhely* **IX/3** 135–146.

SYNAL, H.A., STOCKER, M. & SUTER, M. (2007): MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **259** 7–13.

WACKER, L., BONANI, G., FRIEDRICH, M., HAJDAS, I., KROMER, B., NÉMEC, M., RUFF, M., SUTER, M., SYNAL, H.A. & VOCKENHUBER, C. (2010): MICADAS: Routine and high-precision radiocarbon dating. *Radiocarbon*, **52/2–3** 252–262.

WACKER, L., FAHRNI, S.M., HAJDAS, I., MOLNÁR, M., SYNAL, H.A., SZIDAT, S. & ZHANG, Y.L. (2012): A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. In press, available on-line, doi: 10.1016/j.nimb.2012.02.009.