

A DEBRECENI GÁZTÖLTÉSŰ PROPORCIONÁLIS SZÁMLÁLÓCSÖVES (GPC) C-14 LABOR NEMZETKÖZI ÖSSZEMÉRÉSEINEK ÉRTÉKELÉSE

OVERVIEW OF THE INTERNATIONAL INTERCOMPARISONS OF THE GAS PROPORTIONAL COUNTING (GPC) C-14 LABORATORY, DEBRECEN, HUNGARY

SVINGOR ÉVA, MOGYORÓSI MAGDOLNA, FUTÓ ISTVÁN,
VERES MIHÁLY, MOLNÁR MIHÁLY, RINYU LÁSZLÓ

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

[e-mail: svingor.eva@gmail.com](mailto:svingor.eva@gmail.com)

Abstract

An intercomparison is the best scientific tool to determine the current status of laboratory comparability. It is a foundation for formal quality control at an individual laboratory level, fosters a harmonization amongst laboratories and provides an independent and verifiable measure of interlaboratory comparability for the user. The ATOMKI GPC laboratory took part in the last three International Radiocarbon Intercomparison (TIRI, FIRI, VIRI). The samples' activities spanned the activity range from "modern" to "close to background", and they represented a wide scale of materials. Altogether 29 samples were analyzed during the courses. Six of them were "modern", three were "close to background" and the age of 20 samples varied from 1600 BP to 19 000 BP. In this time span 14 of our measured data agreed with the consensus values at 1σ , 5 of them at 2σ confidence level. The difference between the consensus and measured values was a bit larger than 2σ for TIRI L (whalebone). This sample belonged to the special samples. It was sent to check the minimum carbon quantity for measurements and it contained cc 0.5 g C. The "close to background" means for us 35–40 000 BP.

Kivonat

Az összemérés a legjobb tudományos eszköz egy laboratórium megbízhatóságának ellenőrzésére. Ez egy hivatalos keret a minőségbiztosítás érdekében, mely a laborok közötti összehangoltságot erősíti és a felhasználók számára pedig az eredmények összehasonlíthatóságának független és igazolt mércéje. Az ATOMKI GPC laboratóriuma a legutóbbi három (TIRI, FIRI és VIRI) nagy nemzetközi radiokarbon összemérésben vett részt. A minták aktivitásszintje a „maitól” a „közel háttér”-ig terjedő tartományt ölelte fel, a lehetséges mintatípusok széles skáláját bevonva. Összesen 29 különböző mintát mértünk. Ebből hat volt mai/modern, három volt közel a háttér szinthez és a maradék húsznak a C-14 kora 1600 BP és 19000 BP között változott. Ebben az utóbbi korintervallumban a laboratóriumunk által mért C-14 korok 14 esetben 1 szigmás, 5 esetben pedig 2 szigmás konfidenciaszint mellett megegyeztek a konszenzus-értékekkel. A TIRI L (bálnacsont) minta esetén a konszenzus-érték és az általunk mért kor közötti különbség valamivel nagyobb volt, mint a 2 szigmás konfidenciaszint. Ez egy speciális minta volt, mindössze kb. 0,5 g volt a teljes széntartalma és a méréshez szükséges minimális mintamennyiség meghatározására szolgált. A „háttérközel” a mi GPC laborunk esetében a 35–40000 év BP-t jelentette.

KULCSSZAVAK: NEMZETKÖZI RADIOKARBON ÖSSZEMÉRÉS, TIRI, FIRI, VIRI, KONSZENZUS-ÉRTÉK

KEYWORDS: INTERNATIONAL RADIOCARBON INTERCOMPARISON, TIRI, FIRI, VIRI, CONSENSUS VALUE

Bevezetés

Talán még Libby sem sejtette, hogy felfedezettjére milyen óriási tudományos karrier vár: a régészeti, hidrológiai és negyedidőszaki kutatásokon (kormeghatározás, klímakutatás) túl beépült a légkörfizikai, oceanográfiai, biológiai, orvosi és gyógyszerkutatások fegyvertárába is. Nem kevésbé fontos a szerepe a környezetvédelemben (légszennyezés, nukleáris létesítmények kibocsátásai, talajerózió, stb.) sem. A lista valószínűleg még nem teljes és napról napra hosszabb lesz. Nem csoda hát, hogy a C-14 mérés-

sével foglalkozó laboratóriumok gombamód szaporodnak, számuk ma jóval 100 fölött van. Vannak közöttük nagy múltú, sok ismerettel bíró műhelyek, és vannak nemrég alapított, kevés tapasztalattal rendelkező laborok. Egyesek a témák széles skáláját művelik, mások kifejezetten egy – egy adott területre szakosodtak. Érthető, hogy az alkalmazott vizsgálati eljárások (mintakezelés, előkészítés, mérőműszer, sztenderdek, háttér-anyagok, stb.) eltérőek. A megoldásra váró problémák viszont földrajzi és politikai

határokat nem ismernek, így több helyen végeznek azonos témakörhöz kapcsolódó kutatómunkát. *A közös siker kulcsa, hogy a különböző laboratóriumok mérési eredményei kompatibilisek legyenek. A felhasználóknak tudniuk kell, hogy egy adott labor mérései mennyire megbízhatóak. A laboroknak pedig létkérdés, hogy méréseik igazoltan a valós értékeket adják.* A kis mérési hiba (szórás vagy mérési bizonytalanság), vagy az azonos mérési protokoll mellett megismételt mérések eredményeinek kis eltérése (precizitás) nem garantálja a mérés pontosságát. Lehetnek a rendszerben olyan állandó hibák, amit egy laboron belül nehezen lehet azonosítani. A pontosságot, azaz a megbízhatóságot legjobban a nemzetközi megmértetés igazolhatja (Svingor, 2012).

A radiokarbon méréssel foglalkozók korán felismerték a rendszeresen szervezett nemzetközi összemérések fontosságát. Az első összemérésen (1978/79) még mindössze 15 labor vett részt, de már ennek kiértékelése is az eredmények közti eltérések számos okára világított rá (Currie & Polach 1980): a minták előkészítésére, a szén kinyerésére alkalmazott módszerek, mérőműszerek különbsége, hibaszámítás. Az adatok feldolgozása évekig tartott, de a hibák korrekt, matematikai elemzése a nem egységes adatszolgáltatás miatt megghiúsult. 1986-ban egy újabb, célzottan felépített vizsgálatsorozatot indítottak (Scott et al. 1986), amely elsősorban a minta-előkészítés/feltárás során fellépő analitikai problémákra, illetve a mérési hibák számítására, megadására koncentrált (Scott et al. 1990). Long (1990) pedig a tapasztalatok alapján egy minőségbiztosítási protokollt dolgozott ki. Ennek sarkalatos pontja a minőség-ellenőrzés, amelyet a laborok referencia anyagok rendszeres mérésével valósíthatnak meg. Ehhez nagy mennyiségben előállított, jó minőségű, homogén természetes anyagokból álló (előkészítést is igénylő) mintákra van szükség, amelyek legvalószínűbb C-14 aktivitását/BP korát nemzetközi összemérésen elfogadott konszenzus-értékek adják. A következő összemérésnek már ilyen referencia anyagok előállítása volt az elsődleges célja (Rozanski et al. 1992). A munkát a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (IAEA) koordinálta, 6 referencia anyagot eredményezett (IAEA C-1 – C-6). Anyaguk fa (2 minta), cellulóz (1 minta), karbonát (2 minta) és cukor (1 minta). Tömegük egyenként 50 – 80 kg, aktivitásuk 0 – 150 pMC (a teljesen inaktív fossziliztól az atombomba-csúccsal szennyezett mintáig), vagyis ^{14}C tartalmuk igen széles tartományt fed le. Ezekből az anyagokból már az összemérésekhez is több mérésre elegendő mennyiséget kaphattak a laborok, nagyobb részüket referencia anyagként tartják nyilván, ma is beszerezhetőek.

A mérőműszerek ellenőrzésére/kalibrálására nemzetközi sztenderdek szolgálnak. Ezek mesterségesen

előállított, pontosan ismert ^{14}C aktivitású, nagy tisztaságú anyagok, mérésük semmilyen analitikai előkészítést nem igényel. A teljes mérési folyamat, azaz az analitikai módszerek és a mérőműszerek együttes teszteléséhez (laboron belüli minőség-ellenőrzés) a mérési gyakorlatban gyakran előforduló mintatípusokból készült referencia anyagok, sőt ezek sorozata szükséges, ha a mérések megbízhatóságát széles korintervallumra igazolni akarjuk.

A referencia anyagok léte azonban nem csökkenti az összemérések jelentőségét. (1) Az ismert korú anyagok mérése nem azonos fajsúlyú a „vak” minták mérésével. (2) Az összeméréseken derül ki, hogy jelenleg hol a helyünk a világban a mérések szórása, precizitása, és főleg pontossága (megbízhatósága) tekintetében. (3) Az eredményeket az alkalmazott mérési protokoll lényeges pontjainak megadásával együtt kéri. Sok labor mérési módszereit és eredményeit elemezve azonosíthatók az eredmények közötti eltérést okozó tényezők, ez alapján javíthatók a mérési protokollok. (4) A szédületesen gyors technikai fejlődés megköveteli az új eljárások, műszerek tesztelését, gyakran új irányt adva a fejlesztéseknek. (5) A referencia anyagok mennyisége véges, pótlásuk és az alkalmazások bővülő köre miatt szükség van újabb és újabb referencia anyagok előállítására.

Összemérések tehát már történtek és folytatódtak is. Mivel addig két nemzetközi összemérés volt (Scott et al. 1990 és Rozanski et al. 1992), a soron következő, a „harmadik” azaz TIRI (Third International Radiocarbon Intercomparison) nevet kapta 1991-ben. Ezt követte a FIRI (Forth IRI, 1999), majd a VIRI (V. IRI, 2004), és jelenleg a SIRI (Sixth IRI) előkészületei folynak. A debreceni ^{14}C labor a TIRI-n, FIRI-n és a VIRI első két fordulóján még GPC laborként vett részt. A továbbiakban bemutatjuk a GPC labor szereplését a három összemérésen. Mindhárom összemérés során a Hertelendi Ede kandidátusi értekezésében leírt minta-előkészítési módszereket alkalmaztuk (Hertelendi, 1990).

TIRI

A TIRI indulását 1991-ben, a 14. Nemzetközi Radiokarbon Konferencián (IRC) jelentették be. Az előzetesen értesített 150 labor közül több mint 90 jelezte részvételi szándékát. Ezek a laborok 1992 márciusában kapták meg a mintákat, az eredményeket 1993. márciusra várták.

Az összemérés célkitűzései: (1) segíteni a minőségbiztosítási protokoll kialakítását; (2) objektív képet adni a laborok teljesítményéről; (3) további referenciamintákat előállítani.

Az összemérés 2 fordulóból állt. Összesen 13 mintát **(1. táblázat)** készítettek a bevezetésben leírt szempontok szerint. Az első 6 mintát (A – F) valamennyi

1. táblázat: A TIRI összemérésre kijelölt minták (Scott 2003f)**Tab. 1.:** TIRI sample list (Scott 2003f)

Minta	TIRI kód	Kor/aktivitás
árpa zacc	A	modern
Belfasti dendro-datált fenyő	B	~ 1 felezési idő
IAEA cellulóz (IAEA-C3)	C	129,41 ($\pm$ 0,06) pMC
tőzeg	D	< 1 felezési idő
humín-sav	E	2 – 3 felezési idő
kalcit kristály (kalcium karbonát)	F	~ 0 pMC (háttér közeli)
fa	G	> 4 felezési idő
tőzeg	H	2 – 3 felezési idő
tufa, mészkő	I	1 – 2 felezési
fa	J	< 1 felezési idő
karbonát (turbidit)	K	~ 3 felezési idő
bálnacsont	L	2 – 3 felezési idő
tőzeg	M	< 1 felezési idő

2. táblázat: TIRI eredmények (Scott 2003f)**Tab. 2.:** Results of TIRI (Scott 2003f)

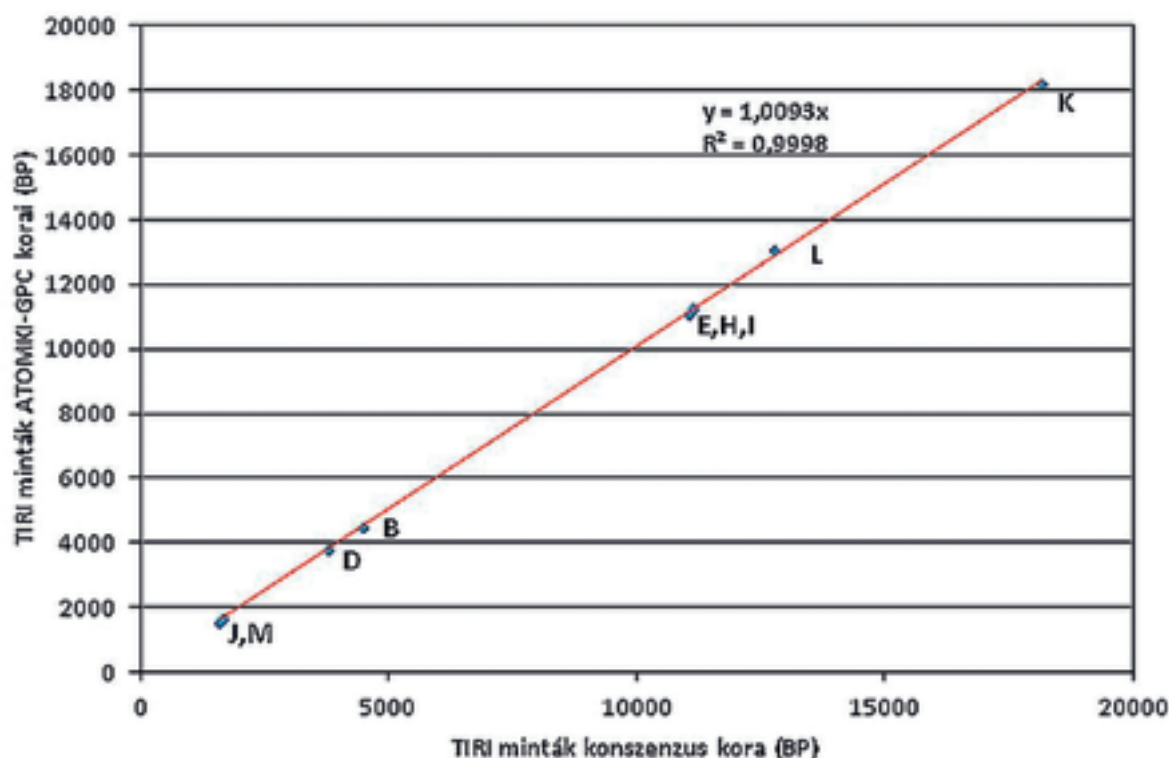
GPC lab. kód (Deb-)	TIRI kód/ mintaprep. száma	Minta típusa	Kor (BP) (ATOMKI)	1 σ	TIRI kon- szenzus érték (BP)*	1 σ
Deb-2483	B/1	fa	4500	85	4503	6
Deb-2480	B/2		4490	70		
Deb-2482	B/3		4475	70		
Deb-2450	D/1	tőzeg	3800	90	3810	7
Deb-2485	D/2		3785	90		
Deb-2430	E	humín-sav	11 250	95	11129	12
NA	F	kalcit kristály	>40000		46750	208
Deb-3394	G	fa	háttér		39784	620
Deb-3382	H	tőzeg	11 272	62	11152	23
Deb-3400	I	travertin	11 075	57	11060	17
Deb-3397	J	fa	1574	30	1605	8
Deb-3396	K	karbonát	18 260	106	18155	34
Deb-3405	L	bálnacsont	13 091	93	12788	30
Deb-3424	M	tőzeg	1664	45	1682	15
			pMC	1σ	pMC	1σ
Deb-2489	A/1	árpa zacc	116,0	0,84	116,35	0,0084
Deb-2434	A/2		115,9	0,74		
Deb-2493	A/3		116,9	0,76		
Deb-2775	C/1	cellulóz, IAEA C-3	129,8	0,8	129,7	0,08
Deb-3410	C/2		130,1	0,83		
NA	F	kalcit kristály	0,045	0,32	0,18	0,006

* Scott (2003f) Tab. 6.1a, 6.1b

labor megkapta. Akik lemérték és beküldték az eredményt, választhattak a további 7 speciális, ezért kisebb mennyiségben rendelkezésre álló minta közül, hogy melyiket mérik.

Összesen 93 labor kapta meg az első mintacsomagot, és ezek közül 67-től érkezett vissza az eredmény. Ezek közül 42 LSC, 18 GPC és 11 AMS labor volt (4 labor 2–2 különböző műszerrel is mért). A laborok

listája megtalálható Scott (2003f) cikkében, a mérési eredmények táblázatát Scott (2003j) tartalmazza, a debreceni GPC labor azonosító száma 22 volt. A konszenzus-értékek kiszámításánál használt, valamennyi összemérés esetén alkalmazott statisztikus módszereket Scott (2003i) ismerteti. Valamennyi táblázatban és ábrán a Libby-féle, nem kalibrált BP kor (Svingor 2012) szerepel.



1. ábra: A TIRI minták ATOMKI – GPC laboratóriumban mért BP korai vs. konszenzus-értékek. A mérési hibák a markereknél kisebbek. (Scott, 2003f)

Fig. 1.: Ages in BP for TIRI samples: ATOMKI – GPC results vs. consensus values. Error bars are shorter than the markers. (Scott, 2003f)

A **2. táblázatból** láthatjuk, hogy 40 ezer BP körül a debreceni GPC labor elérte teljesítőképessége határát. (Azért tegyük hozzá, hogy a TIRI F mintára az ATOMKI-ban mért $(0,045 \pm 0,32)$ pMC aktivitásnak nagyobb ugyan a hibája, mint az elfogadott $(0,18 \pm 0,006)$ pMC értéké, de elég merész dolog egy csaknem 50 ezer éves kristályos képződmény korát 200 év pontossággal megadni.) Az 1000 és 20 000 BP közötti korintervallumban eredményeink valamennyi mintatípusnál jól egyeznek a konszenzus-értékekkel (**1. ábra**). Az összemérésen nem szerepeltek 20 és 40 ezer BP közötti időszakból származó minták, így nem tudjuk, ezen belül meddig megbízhatóak a méréseink.

FIRI

Az előzőek tanúságai alapján a negyedik összemérés (FIRI, 1999) célkitűzései kicsit módosultak (Scott 2003a). Ezek a következők voltak:

- Az AMS, LSC és GPC laborokban végzett rutin analízisek összehasonlíthatóságának vizsgálata.
- Az eltérések okainak és mértékének számszerűsítése.
- A mintaméret, előkezelés és pontossági követelmények hatásainak vizsgálata.

A minták kiválasztásának szempontjai bővültek:

- ^{14}C aktivitásuk homogén legyen, és fedje le a moderntól a háttér-közel értékekig a teljes mérhető tartományt.
- Legyen köztük 2 azonos, de más megjelöléssel szereplő minta.
- Legyen köztük olyan, ami már az előző összeméréseken is szerepelt. Mennyiségük elég legyen ahhoz, hogy új referencia anyagként szolgáljanak.

- Többségük legyen alkalmas mind AMS, mind LSC/GPC mérésre.
- Valamennyi minta természetes anyagból készüljön. Ezek között legyenek ismert korú minták: (1) fák ismert korú évgyűrűi (kb. 40 évgyűrű); (2) rövid növekedési idejű növények, pl. ga-

bona; (3) nagy tömegben kémiaiilag kezelhető, majd fizikailag homogenizálható minták.

Az összemérésre kijelölt mintákat (**3. táblázat**) 1999. augusztus – szeptember során kapták meg a laborok, az eredményeket 2000. decemberig kellett beküldeni.

3. táblázat.: A FIRI összemérésre kijelölt minták (Scott, 2003a)

Tab. 3.: FIRI sample list (Scott, 2003a)

Minta	FIRI kód	Kor/aktivitás
Kauri fosszilis faminta (IAEA C-4)	A, B	háttér közeli (legalább 40 kBP)
Kalcit (tengeri turbidit)	C	~ 3 felezési idő
Belfast dendro-datált fenyő	D, F	~ 1 felezési idő
Huminsav	E	~ 2 felezési idő
Árpa zacc	G, J	modern
Hohenheim dendro-datált tölgy	H	< 1 felezési idő
Belfast dendro-datált cellulóz	I	~ 1 felezési idő

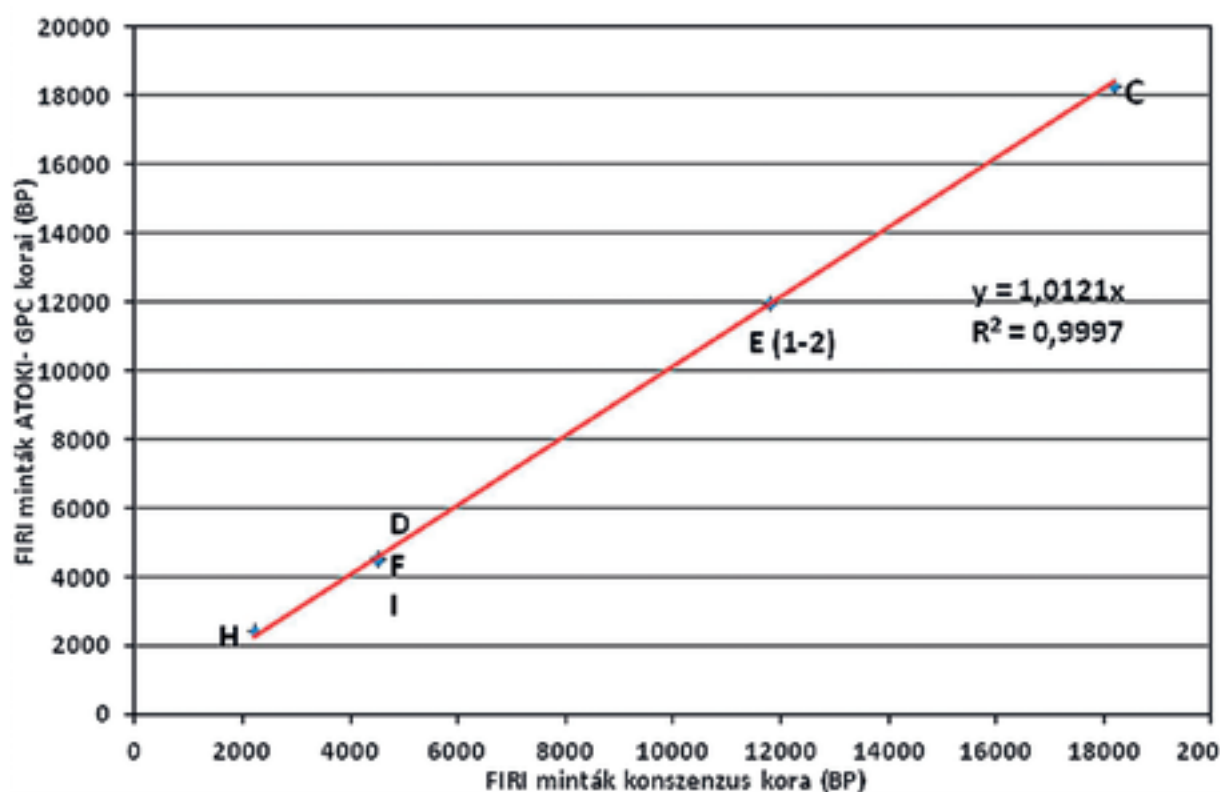
A FIRI-ben 92 laboratórium vett részt, közülük 48 LSC, 19 GPC és 25 AMS labor volt (Scott 2003b). Az eredmények statisztikus elemzését (Scott 2003c) követően vizsgálták az eltérések lehetséges forrásait (Scott 2003d). A beérkezett 1056 mérési eredményből 122, azaz több mint 10% nem volt elfogadható. Ezeknek az eredményeknek 87%-a LSC laborokból származott. A megoszlás valamennyi mintára egyforma volt, tehát nem a mintákhoz köthető. A 92

laboratóriumból 39-nek (42%) volt legalább 1 „ki-lógó” eredménye. Ezek közül 23-ból egynél több, és 9-ből 5 vagy még több elfogadhatatlan eredmény érkezett (Scott 2003c). Valamennyi mérési eredmény megtalálható Scott (2003g, 2003h) táblázatokban, a debreceni labor kódszáma ennél az összemérésnél 4 volt. A saját szereplésünket szeretnénk bemutatni a **4. táblázatban** és a **2. ábrán**.

4. táblázat: FIRI eredmények (Scott, 2003e)

Tab. 4.: Results of FIRI (Scott, 2003e)

GPC lab. kód (Deb-)	FIRI kód/ mintaprep. száma	Minta típusa	Kor (BP)	1 σ	FIRI konszenzus érték (BP)*	1 σ
Deb-7501	A	fa	háttér érték		nincs konszenzus	
Deb-7439	B	fa	háttér érték			
Deb-7496	C	karbonát	18300	150	18176	10
Deb-7493	D	fa	4520	50	4508	3
Deb-7512	E/1	humin sav	11980	130	11780	7
Deb-7503	E/2		12000	110		
Deb-7447	F	fa	4530	80	4508	3
Deb-7497	H	fa	2430	60	2232	5
Deb-7477	I	cellulóz	4560	60	4485	5
			pMC	1 σ	pMC	1 σ
Deb-7485	G	árpa zacc	111	2	110,4	0,7
Deb-7487	J	árpa zacc	111,5	2	110,65	0,65



2. ábra: A FIRI minták ATOMKI – GPC laboratóriumban mért BP korai vs. konszenzus-értékek. A mérési hibák a markereknél kisebbek.

Fig. 2.: Ages in BP for FIRI samples: ATOMKI – GPC results vs. consensus values. Error bars are shorter than the markers.

Ugyanaz mondható el a labor teljesítményéről, mint a TIRI esetén is: azaz minden esetben a várt, konszenzus kornak megfelelő, azzal hibán belül egyező eredményt mértünk, azzal a kiegészítéssel, hogy matematikailag bizonyítottan nem volt „kilógó” mérési adatunk (Scott 2003c, Tab. 3.31). Sajnos ezúttal sem volt 20 és 40 ezer BP közötti kort reprezentáló minta az összemérésben.

VIRI

Az ötödik összemérés (VIRI, 2004-től) 3 szakaszból álló, 4 évre tervezett projekt volt. Elsősorban független „minőségellenőrként” szolgálta a laborok belső minőségbiztosítási rendszerét, ezért külön

hangsúlyt kapott az analitikai módszerek vizsgálata. Mivel a különböző mintatípusok különböző analitikai eljárásokat igényelnek, az összemérésre szánt mintákat anyaguk szerint csoportosították. Az első szakasz mintáit (gabona) 2004 szeptemberében, a másodikát (csont) 2005 októberében küldték szét a laboroknak. A harmadik fázis mintái a gyakorlatban mérésre kerülő anyagok széles skáláját fedlelte. Ezeknek az elkészítésével 2008-ban végeztek. Az eredmények előzetes értékelését Scott et al. (2007a), a második fázist Scott et al. (2010a), a harmadikat Scott et al. (2007b) cikkekben találhatjuk. Az 1. és 2. fordulóra kiválasztott minták a következők voltak

(5. táblázat):

5. táblázat: A VIRI összemérés 1. és 2. fordulójára kijelölt minták (Scott et al. 2007b, 2010a)

Tab. 5.: VIRI Stage-1 and Stage-2 sample list (Scott et al., 2007b, 2010a)

Minta	VIRI kód	Kor/aktivitás
Fázis 1.		
árpa zacc (2001-ben gyűjtött)	A	modern
gabona	B	< 1 felezési idő
árpa zacc (1998-ban gyűjtött, azonos FIRI G & J)	C	110,7 (± 0,06) pMC
gabona	D	< 1 felezési idő

5. táblázat, folyt.**Table 5., cont.**

Fázis 2.		
mamutcsont	E	> 5 felezési idő
lócsont	F	< 1 felezési idő
embercsont (AMS)	G	~ 1000 BP
bálnacsont	H	~ 2 felezési idő
bálnacsont	I	~ 2 felezési idő

Az első szakaszban 70, a másodikban 42 ^{14}C labor vett részt (mivel a csont preparálása sokkal nehezebb, mint a gabonáé). Az előző összemérésekhez hasonlóan számos labor egynél több eredményt is beküldött. A beérkezett válaszokból jól látszik az AMS technika térhódítása: az első fázisban 61 AMS, 32 LSC és 16 GPC labor szerepelt (néhol többféle mérés technika állt rendelkezésre), a másodikban 42 beküldő laborból 27 volt AMS, közülük 2 a még működő GPC, 2 az LSC berendezésével is mért. 11 csak LSC technikát használt, és mindössze 4 laborban mértek csak GPC-vel. Ismét bebizonyosodott,

hogy az LSC mérések a legkevésbé megbízhatóak, a legkisebb hibával és legpontosabban az AMS laborok mérnek. A GPC mérések hibája ugyan nagyobb, mint az AMS-eké, de pontosságban felveszik velük a versenyt. Ezen a ponton természetesen ismét előkeült a majdnem 60 éves kérdés: hogyan kell a mérés hibáját kiszámolni és megadni, hogy a mérés megbízhatóságát valóban tükrözze (Scott et al. 2007a).

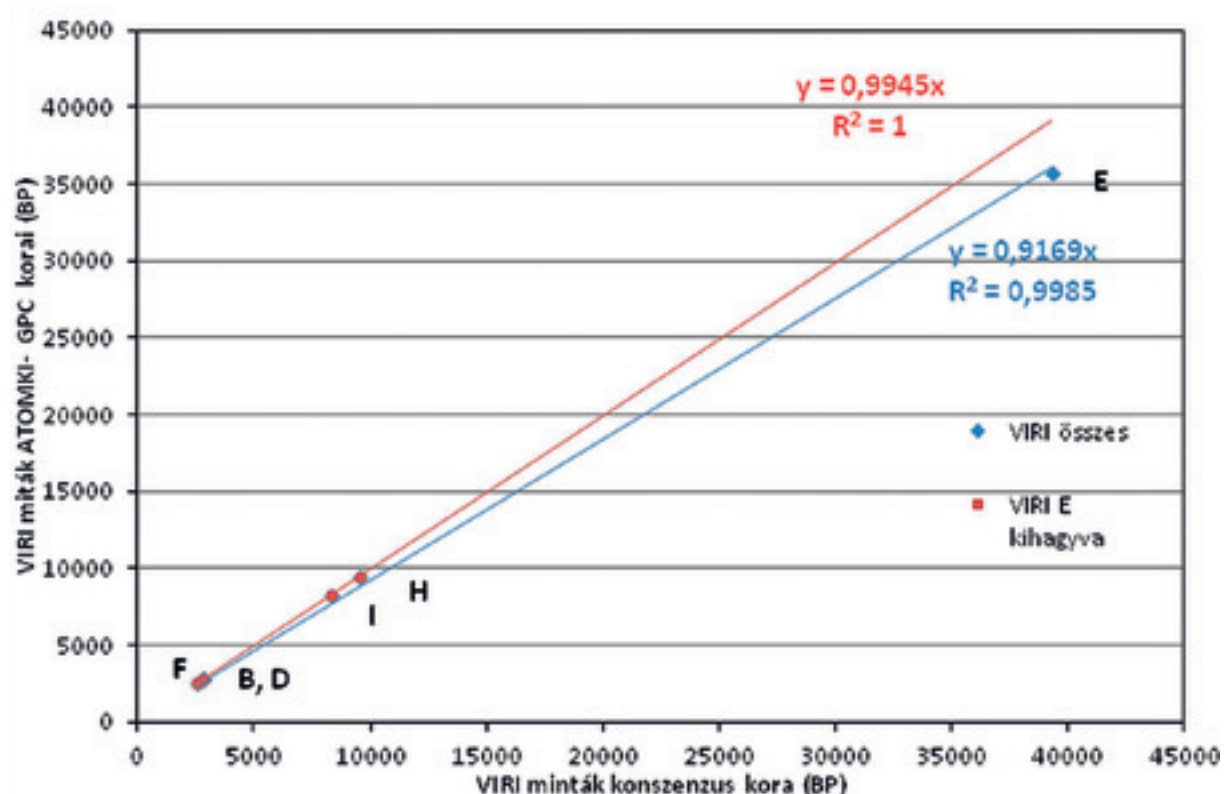
Most pedig söpörjünk a saját házunk táján! A **6. táblázat** és a **3. ábra** bemutatja a debreceni GPC labor teljesítményét. A labor kódszáma ezúttal az 50-es volt.

6. táblázat: A VIRI összemérés 1. és 2. fordulójának eredményei (Scott et al., 2007b, 2010a)**Tab. 6.: The results of VIRI Stage-1 and Stage-2 (Scott et al., 2007b, 2010a)**

GPC lab. kód (Deb-)	VIRI kód/ mintaprep. száma	Minta típusa	Kor (BP)/ akti- vitas (pMC)	1 σ	VIRI konszen- zus-érték (BP)/ (pMC)*	1 σ
Fázis 1.						
Deb-12060	A/1	árpa zacc	108,8 pMC	0,5	109,1 pMC	0,04
Deb-12059	A/2		109,7 pMC	0,5		
Deb-12051	A/3		110,2 pMC	0,5		
Deb-12084	B	gabona	2810	30	2820	4
Deb-12102	C/1	árpa zacc	111,8	0,5	110,7	0,04
Deb-12110	C/2		110,9	0,4		
Deb-12062	D	gabona	2800	40	2836	4
Fázis 2.						
			Kor (BP)	1 σ	VIRI konszenzus kor (BP)	1 σ
Deb-13154	E	mamutcsont	35680	690	39305	121
Deb-13170	F	lócsont	2475	30	2513	5
Deb-13155	H	bálnacsont	9490	50	9528	7
Deb-13171	I	bálnacsont	8280	40	8331	6

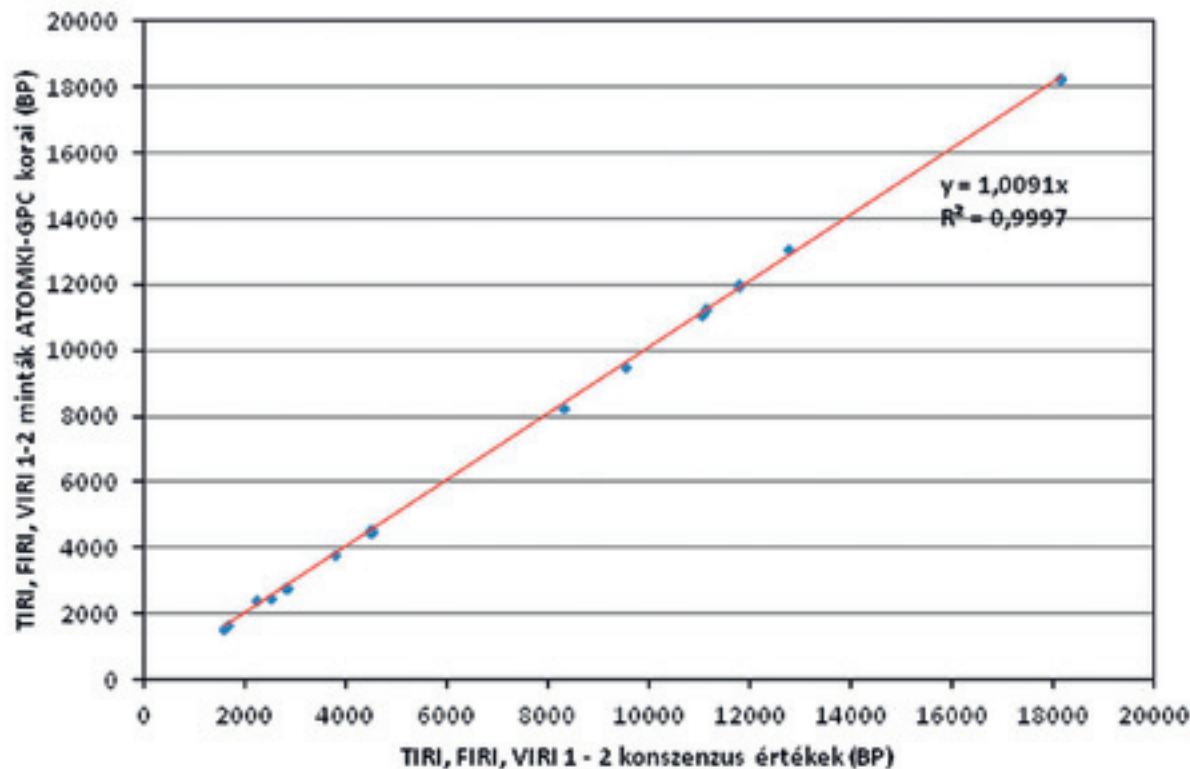
A **3. ábrán** látható, hogy a mérési pontok elfogadhatóan illeszkednek a lineáris regressziós egyenesre ($R^2=0,9985$) akkor is, ha minden eredményünket figyelembe vesszük, de az E kihagyása esetén az illeszkedés immár tökéletes ($R^2=1$). Ebben az esetben 5 közel azonos időben mért minta mutatja a megbízhatóságot két anyag típusra. A VIRI E minta

(ami egy nagyon idős csontminta volt, a maga nemében az egyik legnehezebb feladat C-14 mérésre) konszenzus kora $39\,305 \pm 121$ BP. Az általunk mért $35\,680 \pm 690$ BP kor 2 szigmán belül sem egyezik a konszenzus-értékkel, bár definíció szerint (Scott et al. 2007b) még így sem tartozik a „kilógó” (outlier) értékek közé.



3. ábra: A VIRI 1. – 2. fordulóban szereplő nem modern minták ATOMKI – GPC laboratóriumban mért BP korai vs. konszenzus-értékek. A mérési hibák a markereknél kisebbek.

Fig. 3.: Ages in BP for VIRI Stage 1 – 2 not modern samples: ATOMKI – GPC results vs. consensus values. Error bars are shorter than the markers.



4. ábra: A TIRI, FIRI és VIRI 1. – 2. fordulóban szereplő nem modern minták ATOMKI – GPC laboratóriumban mért BP korai vs. konszenzus-értékek. A mérési hibák a markereknél kisebbek.

Fig. 4.: Ages in BP for TIRI, FIRI and VIRI Stage 1 - 2 not modern samples: ATOMKI – GPC results vs. consensus values. Error bars are shorter than the markers.

Összefoglalás

A három összemérés eredményeit együtt vizsgálva az ATOMKI GPC laborjának 15 éves időszakáról (1991-2005) kapunk átfogó és független képet. Ezt mutatjuk be a **4. ábrán**.

A **4. ábrán** látható regressziós egyenest 20 pontra illesztettük. A minták a radiokarbonos mérési gyakorlatban előforduló szinte valamennyi anyagtípust felölelték (**1., 3., 5. táblázat**), koruk 1600 BP és 19 000 BP változott (**2., 4., 6. táblázat**). A determinációs együttható $R^2=0,9997$. Ez alapján a GPC labor mérései a fenti kortartományra nemzetközi összemérésekkel igazoltan megbízhatóak voltak.

A TIRI F, G és VIRI E minták összemérései azt mutatták, hogy 40 000 BP körül van a berendezés teljesítőképességének alsó határa, tehát 35–40 ezer éves mintákra az eredményeink csak tájékoztató jellegűek.

A 20–40 ezer év közötti időszakból származó minták egyik nemzetközi összemérésen sem szerepeltek. A Csomád vulkán utolsó kitörését vizsgálva Vinkler et al. (2007) a megszilárdult lávából kiemelt faszén darabok korát mérte. A Bx95 jelű mintára a debreceni laborban $27\,040 \pm 450$ BP kort kaptak (Deb-12573). Később több faszén darabka vizsgálatát elvégezték az NSF Arizona AMS Laboratóriumban (Harangi et al. 2010) is. Ekkor megismételték a Bx95 mintán végzett mérést is, és $27\,200 \pm 260$ BP (AA79952) értéket kaptak. Tehát a 27 ezer éves minta esetében is a GPC mérésünk egy független AMS labor méréseivel reprodukálható volt.

A fenti eredmények alapján elmondhatjuk, hogy bár a GPC módszerrel végzett radiokarbon koroláshoz „sok” (1-2 gramm szén) anyag szükséges, és egy-egy régészeti méréshez a minta akár 1 hetet is el-

tölt a számlálócsőben, de pontosság tekintetében ez a módszer nem marad el az AMS mérésekétől. Legújabbban, nagy pontosságú légköri ^{14}C mérések kapcsán egyre többen azt fogalmazzák meg, hogy újra építeni kellene még a megbízható és stabil GPC csövekből. Hiszen mára nemzetközi szinten mindössze 2-3 GPC rendszer működik a világon, amiből az egyik a debreceni laboratóriumban van.

2011 nyarán, a már Hertelendi Ede nevét viselő, az Isotoptech Zrt. és az MTA ATOMKI által közösen üzemeltetett laboratóriumunkban (HEKAL) elindultak a gyorsító tömegspektrométeres (AMS: Accelerator Mass Spectrometry) ^{14}C mérések a GPC rendszer mellett. Az AMS rendszer teljesítőképességéről és módszereiről 2012-ben már beszámoltunk az AM hasábjain (Molnár et al, 2012). Az AMS módszer gyors és sikeres bevezetésénél kulcsfontosságú szerepet játszottak a GPC módszernél szerzett tapasztalatok és gyakorlat, valamint maga a GPC rendszer is, hiszen az első minták mind a GPC-vel már lemért, ismert korú mintáink voltak.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Szalay Sándor intézetalapító professzorunknak és feleségének Csongor Évának, azért, hogy felismerték a C-14 kormeghatározás jelentőségét és elindították ezt a módszert az MTA Atomkiban. A gyakorlati kivitelezésért és minőségi eredményekhez szükséges előkészítési folyamatok kidolgozásáért, valamint egy erős csapat összekovácsolásáért az elévülhetetlen érdem és hála Hertelendi Edét illeti. Minden egyes radiokarbonmérés mögött igényes és precíz laboránsi munka áll, amiért ez úton is köszönetet mondunk a C-14 mérésekben évtizedek óta közreműködő technikus munkatársainknak.

Irodalom

- COOK, G.T., HARKNESS, D.D., MILLER, B.F., SCOTT, E.M., BAXTER, M.S. & AITCHISON T.C. (1990): International collaborative study; structuring and sample preparation. *Radiocarbon* **32/3**: 267–270.
- CURRIE, L.A. & POLACH, H.A. (1980): Exploratory analysis of the international radiocarbon cross-calibration data: Consensus values and interlaboratory error. In: Stuiver, M. & Kra, R.S., eds., Proceedings of the 10th International ^{14}C Conference. *Radiocarbon* **22/3**: 933-935.
- HARANGI, SZ., MOLNÁR, M., VINKLER, A.P., KISS, B., JULL, A.J.T. & LEONARD, A.G. (2010): Radiocarbon dating of the last volcanic eruptions of Ciomadul volcano, Southeast Carpathians, Eastern-Central Europe *Radiocarbon* **52/3**: 1498-1507

- HERTELENDI E. (1990): Izotópanalitikai célú módszer és módszerfejlesztések és azok alkalmazásainak eredményei. Kandidátusi disszertáció, MTA Atommag Kutató Intézete, Debrecen (in Hung.).

- LONG, A. (1990): A quality assurance protocol for radiocarbon laboratories. *Radiocarbon* **32/3**: 393–397.

- MOLNÁR, M., RINYU, L., JANOVICS, R., MAJOR, I., VERES, M. (2012): Az új debreceni AMS C-14 laboratórium bemutatása (Introduction of the new AMS C-14 laboratory in Debrecen). (in Hung.) *Archeometriai Műhely* **9/3**: 147-160.

- ROZANSKI, K., STICHLER, W., GONFIANTINI, R., SCOTT, E.M., BEUKENS, R.P., KROMER, B. & VAN DER PLICHT, J. (1992): The IAEA ^{14}C intercomparison exercise 1990. *Radiocarbon* **34/3**: 506–519.

- SCOTT, E.M. (2003a): Section 1: The Fourth International Radiocarbon Intercomparison (FIRI). *Radiocarbon* **45/2**: 135–150
- SCOTT, E.M. (2003b): Section 2. The results. *Radiocarbon* **45/2**: 151–157
- SCOTT, E.M. (2003c): Section 3. Preliminary analysis of the results. *Radiocarbon* **45/2**: 159–174
- SCOTT, E.M. (2003d): Section 4. Investigation of potential sources of variation. *Radiocarbon* **45/2**: 175–212
- SCOTT, E.M. (2003e): Section 10: Summary and conclusions. *Radiocarbon* **45/2**: 285–290
- SCOTT, E.M. (2003f): Part 2: The Third International Radiocarbon Intercomparison (TIRI). *Radiocarbon* **45/2**: 293–328
- SCOTT, E.M. (2003g): Appendix 1: Results for all samples (FIRI). *Radiocarbon* **45/2**: 329–380
- SCOTT, E.M. (2003h): Appendix 2: Results for optional samples (FIRI). *Radiocarbon* **45/2**: 381–382
- SCOTT, E.M. (2003i): Appendix 3: Statistical methods. *Radiocarbon* **45/2**: 383–387
- SCOTT, E.M. (2003j): Appendix 4. TIRI: Results for all samples. *Radiocarbon* **45/2**: 389–408
- SCOTT, E.M., BAXTER, M.S., AITCHISON, T.C., HARKNESS, D.D. & COOK, G.T. (1986): Announcement of a new collaborative study for intercalibration of ¹⁴C dating laboratories. *Radiocarbon*, **28/1**: 167–169
- SCOTT, E.M., AITCHISON, T.C., HARKNESS, D.D., COOK, G.T. & BAXTER, M.S. (1990): An overview of all three stages of the international radiocarbon intercomparison. *Radiocarbon* **32/3**: 309–319.
- SCOTT, E.M., GORDON, T.C., NAYSMITH, P., BRYANT, C. & O'DONNELL, D. (2007a): A report on Phase 1 of the 5th International Radiocarbon Intercomparison (VIRI). *Radiocarbon* **49/2**: 409–426
- SCOTT, E.M., GORDON, T.C. & NAYSMITH, P. (2007b): Error and uncertainty in radiocarbon measurements. *Radiocarbon* **49/2**: 427–440
- SCOTT, E.M., COOK, G.T. & NAYSMITH, P. (2010a): A report on phase 2 of the Fifth International Radiocarbon Intercomparison (VIRI). *Radiocarbon* **52/3**: 846–858
- SCOTT, E.M., COOK, G.T. & NAYSMITH, P. (2010b) The Fifth International Radiocarbon Intercomparison (VIRI): an assessment of laboratory performance in Stage 3. *Radiocarbon* **52/3**: 859–865.
- SVINGOR, É. (2012): A C-14 kormeghatározás alapjai és problémái. *Archeometriai Műhely* **9/3**: 135–146.
- VINKLER A.P., HARANGI, S., NTAFLÓS, T. & SZAKÁCS, A. (2007): A Csomád vulkán (Keleti Kárpátok) horzsaköveinek közettani és geokémiai vizsgálata: petrogenetikai következtetések. (Petrology and geochemistry of the pumices from the Ciomadul Volcano (Eastern Carpathians) - implications for the petrogenetic processes). *Földtani Közlöny* **137**: 103–128.