

**Doktori (PhD) értekezés tézisei**

**Radiokarbon alapú módszerek alkalmazása  
természetes- és antropogén szénforrások  
azonosítására**

Varga Tamás

Témavezető:

Dr. Molnár Mihály



**DEBRECENI EGYETEM**

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

## Bevezetés

A radiokarbonnak ( $^{14}\text{C}$ ) a kormeghatározás mellett jelentős szerepe van a környezet- és klímakutatásban egyaránt. Mint természetes nyomjelző, jól alkalmazható fosszilis és modern szervesanyagok megkülönböztetésére. Mivel a fosszilis anyagokban nincs, addig a modern, légköri szén-dioxiddal szoros kapcsolatban lévő növényi anyagokban jól mérhető radiokarbon tartalom van jelen. Bizonyos esetekben más módszer nem is áll rendelkezésre a két forrás elkülönítésére az izotópanalitikán kívül. Ilyen eset például a fosszilis, vagy modern, biológiai forrásból származó légköri  $\text{CO}_2$  terhelés elkülönítése (Suess, 1955). A két forrás elkülönítése, nem csak légköri és növényi mintákban lehetséges, de akár ipari úton előállított termékekben, például bio- és fosszilis komponenset is tartalmazó műanyag- és üzemanyag mintákban egyaránt (Oinonen et al., 2010). Emellett a nukleáris ipar  $^{14}\text{C}$  kibocsátása is vizsgálható, annak mértéke jól elkülöníthető a természetes háttérszinttől (Zhang et al., 2021). Mivel a növények a fotoszintézis útján megkötik a szenet a légköri  $\text{CO}_2$ -ből, így a növények egyes anyagai, mint például a cellulóz, jól reprezentálják a keletkezési idejükben az adott területre jellemző légköri  $\text{CO}_2$   $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  arányát (Rakowski, 2011; Richardson et al., 2013). Ennek köszönhetően a növényi minták (falevelek, faégyűrűk) jól alkalmazhatók akár nagy idő-, és térbeli felbontású passzív mintavételezésre, így városi, háttér, vagy atomeróművekhez kötődő jelenkori és retrospektív vizsgálatok lefolytatására. Olyan területeken is alkalmazhatók, ahol a műszeres mintavétel nem, vagy csak nagyon költségesen lenne kivitelezhető. Továbbá olyan, extraterresztriális léptékű vizsgálatokat is lehetővé tesznek, amelyek hétköznapi műszeres mintavétellel nem lehetségesek, így például több ezer éve történt szupernova robbanások lenyomata is vizsgálhatóvá válik a faégyűrűkben (Miyake et al., 2012).

## Célkitűzések

A doktori munkámhoz kapcsolódó vizsgálataimat az Eötvös Lóránd Kutatóhálózat, Atommagkutató Intézet (ATOMKI), Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központjában (IKER) végeztem. Célom volt olyan radiokarbon alapú gyorsítós tömegspektrometriai (AMS) módszerek meghonosítása, illetve alkalmazása, amelyeket még nem használtak hazánkban környezettudományi kutatásokban. Városi és városon kívüli területek nagyfelbontású fosszilis terhelésének feltérképezését kívántam végrehajtani műszeres mintavétel nélkül, növényi mintákra alapozva magyarországi (Debrecen) és indonéziai (Bali) területeken. Emellett a fukushimai atomerőmű baleset helyszínétől több mint 50 km távolságban fekvő terület  $^{14}\text{C}$  szintjére gyakorolt hatásnak vizsgálata faévgyűrűminták segítségével. A nukleáris kibocsátás kimutatása mellett, vizsgálataim a természetes, kozmikus eredetű  $^{14}\text{C}$  lenyomatok vizsgálatára is irányultak faévgyűrűkben, ahol egy már korábban publikált, feltehetőleg kozmikus sugárzás hatására létrejött hirtelen radiokarbon szint emelkedést kíséreltem meg kimutatni Kr.e. 3351 - 3392 között keletkezett faévgyűrűkben. Továbbá az általam alkalmazott módszerek alkalmazását ki kívántam terjeszteni olyan anyagokra, amelyekre korábban a radiokarbon méréseket hazánkban nem alkalmazták, mint például folyékony üzemanyagok és mézminták vizsgálatára. Ezekkel a vizsgálatokkal az volt a célom, hogy a kormeghatározás mellett, olyan új perspektívákat nyissak a hazai radiokarbonkutatásban, amelyekre később hosszú távú vizsgálatok épülhetnek, és új kutatási irányvonalakat nyithatnak meg.

## Anyag és módszer

A debreceni és indonéziai növényi minták gyűjtését magam végeztem, a Koriyama városból származó japán faévgyűrűmintákat Dr. Palcsu László (ATOMKI), az amerikai faévgyűrűmintákat Dr. Timothy A. J. Jull (ATOMKI-UA), a MOL Nyrt-től származó üzemanyagmintákat Péter Mónika (MOL Nyrt.), a mézmintákat pedig Dr. Baranyai Edina és Sajtos Zsófi (Debreceni Egyetem) biztosította számomra.

A falevél és fűszál minták esetében minden alkalommal gyűjtöttem közvetlenül forgalommal terhelt és a közúti forgalomtól minimum 100 m távolságra, városi háttérterületeken is mintákat, hogy az egyes forgalmi keresztezések relatív fosszilis CO<sub>2</sub> terhelését becsülni tudjam.

A növényi mintákat kémiai tisztítás, estenként cellulóz kivonás, szárítás, esetenként liofilizálás után égettem el. A méz és folyékony üzemanyag mintákat eredeti állapotukban előre tisztított, kifűtött üvegampullákba mértem (üzemanyagok esetén -70°C-on behűtve), széntartalomtól függően annyit, hogy az égetés után megközelítőleg 1 mg szénmennyiséget nyerhessek ki. Az égetést követően a keletkezett gázt megtisztítottam, annak CO<sub>2</sub> tartalmát kinyertem, grafitizáltam, majd az EnvironMICADAS típusú gyorsító tömegspektrométerrel mértem annak <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányt. Az AMS mérési eredmények kiértékelését az AMS műszerhez optimalizált „Bats” szoftverrel végeztem (Wacker et al., 2010). A kapott nyers adatokból fosszilis komponens arányt, antropogén komponens arányt és biokomponens arányt számoltam. A fukushimai atomerőmű balesetből származó légköri kibocsátásvizsgálatához Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory modellel (HYSPLIT) trajektóriamodellezést alkalmaztam, hogy megállapítsam az esetleges szennyezési csóva terjedési irányait.

## Kutatási eredmények

### **1. Falevelek és fűszálak fosszilis széntartalom vizsgálatára történő alkalmazása:**

1/a. Meghatároztam Debrecen városában a közúti forgalomból adódóan fosszilis szén-dioxiddal legterheltebb csomópontokat falevél és fűszál minták segítségével. Megállapítottam, hogy a közúti forgalomból származó fosszilis szén-dioxid terhelés nyomon követésére és  $^{14}\text{C}$  vizsgálatára a talajközeli növényzet (fűszálak) alkalmasabb a faleveleknél, a kibocsátási forráshoz való közelségük miatt. Meghatároztam, hogy Debrecen város közúti csomópontjaiban a fűszálak fosszilis terhelése jóval nagyobb határok között ingadozik (-1,9%-tól 9,6%-ig) a falevél mintákéhoz képest (-1,2%-tól 4,7%-ig). **(P4)**

1/b. Egy hazánktól távoli, kevésbé iparosodott szigeten (Bali, Indonézia), ahol a gazdaság jórészt az idegenforgalomra alapul, költséges műszeres mintavétel nélkül azonosítottam a fosszilis szén-dioxiddal terheltebb területeket. Bemutattam, hogy egy jelentős ipari  $\text{CO}_2$  kibocsátástól mentes város környezetében is lehet hasonlóan magas a növényekben a fosszilis szén aránya, mint egy hasonló méretű iparosodottabb városban. Megállapítottam, hogy a 13 különböző mintavételi ponton gyűjtött falevelek fosszilis széntartalma átlagosan  $1,6 \pm 1,8$  % volt, a legmagasabb érték pedig 6,3 % volt. **(P5)**

### **2. Folyékony gázolaj üzemanyagok $^{14}\text{C}$ gyorsító tömegspektrometriai alapú biokomponens arányának meghatározása:**

Meghatároztam, hogy a jelenlegi szabályozásnak megfelelő keverési arányok mellett is, az általam alkalmazott módszerrel 1 % -nál jobb pontossággal (0,2 %-nál kisebb mérési hibával) meg lehet határozni a folyékony dízel üzemanyagok biokomponens arányát. Az alkalmazott

módszer eredménye független az alapanyag és a biotartalmú adalékok kémiai összetételétől, vagy a gyártási folyamatok milyenségétől. Az általam alkalmazott mintaelőkészítési módszer rendkívül kis hozzáadott szennyezéssel (háttérrel) alkalmas mind a fosszilis és biogén komponens, mind azok arányának pontos AMS  $^{14}\text{C}$  mérésére. (P7)

### **3. Akác, napraforgó, repce és erdei mézek radiokarbon vizsgálata kormeghatározási és környezettudományi szempontból:**

3/a. Megállapítottam, hogy az akácmézminták  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  aránya igen jól tükrözi a légköri atombomba-csúcs adott évre jellemző  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  értékeit. Az eredmények alapján az akácmézek alkalmasak lehetnek radiokarbon alapú kormeghatározásra is. (P3)

3/b. Megállapítottam, a napraforgó, repce és erdei-mézminták nagy hányada esetén, hogy azok  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  aránya jelentős, véletlenszerű (pozitív és negatív) eltérést mutat a légköri atombomba-csúcs adott évre jellemző  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  értékéhez képest. Az eltérés mértéke, egyes években akár meghaladhatja az 50 %-ot ( $\Delta^{14}\text{C}$ ) is. Eredményeim azt mutatják, hogy a méz gyűjtéskori hígítása egyéb folyadékokkal (például: guttációs folyadék, extrafloralis nektár) jelentős mértékű lehet, amely alkalmatlanná teszi az érintett mézmintákat a gyűjtés évre vonatkozó radiokarbon kormeghatározásra, illetve az adott évre jellemző légköri  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  arány monitorozására. Ezzel megállapítottam, hogy ezen típusú mézek nem alkalmazhatók radiokarbon alapú kormeghatározásra. (P1)

### **4. Fukushimai atomerőmű baleset $^{14}\text{C}$ lenyomatának vizsgálata faévgyűrűkben, Koriyama városban:**

Megállapítottam, hogy Japán Honsú nevű szigetén (Koriyama város), ~60 km-re a 2011.03.11-én bekövetkezett fukushimai atomerőmű baleset helyszínétől, a faévgyűrűkben nem mutatható ki nukleáris eredetű többlet

$^{14}\text{C}$  jelenléte az európai szabad légköri háttérállomás, Jungfraujoch értékeihez viszonyítva. A baleset előtt sem és 2011-ben sem, illetve az azt követő években sem. Továbbá megállapítottam, hogy a kezdeti, 1990-es éveket reprezentáló évgyűrűkben kezdetben elhanyagolható mértékű fosszilis széntartalom volt mérhető, amely növekvő tendenciával a 2000-es évekre elérte az 1 %-ot, sőt egyes esetekben a 1,5 %-ot is meghaladta. A legnagyobb, megközelítőleg 1,5 %-os fosszilis széntartalom a fukushimai atomerőmű baleset évében, 2011-ben volt mérhető a mintázott faévgyűrűben. **(P6)**

**5. Wang és munkatársai (2017) által publikált, eseményszerű  $^{14}\text{C}$  szint ugrás reprodukálási vizsgálata amerikai faévgyűrűmintákban:**

Megállapítottam, hogy a dendrokronológiailag datált, Kr.e. 3351 - 3392 közötti időszakot lefedő amerikai faévgyűrűkben (származási hely: Sheep Mountain, USA, 37.53475N és 118.20045W) nem mutatható ki a Wang és munkatársai (2017) által publikált hirtelen  $^{14}\text{C}$  szint emelkedés. Cáfoló méréseimet a zürichi ETH-ban, európai faévgyűrűkön végzett kísérletek is alátámasztották az adott időszakra vonatkozóan. Eredményemmel felhívom a figyelmet arra, hogy a hasonló, akár a radiokarbon kalibrációs görbébe is beépítésre szánt, globálisnak vélt  $^{14}\text{C}$  eseményeket megerősítő mérésekkel, a Föld több területéről gyűjtött mintákkal igazolni szükséges. **(P2)**

## Irodalomjegyzék

- Miyake, F., Nagaya, K., Masuda, K., Nakamura, T., 2012. A signature of cosmic-ray increase in ad 774–775 from tree rings in Japan. *Nature* 486, 240–242. <https://doi.org/10.1038/nature11123>
- Oinonen, M., Hakanpää-Laitinen, H., Hämäläinen, K., Kaskela, A., Jungner, H., 2010. Biofuel proportions in fuels by AMS radiocarbon method. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268, 1117–1119. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.113>
- Rakowski, A.Z., 2011. Radiocarbon method in monitoring of fossil fuel emission. *Geochronometria* 38, 314–324. <https://doi.org/10.2478/s13386-011-0044-3>
- Richardson, A.D., Carbone, M.S., Keenan, T.F., Czimczik, C.I., Hollinger, D.Y., Murakami, P., Schaberg, P.G., Xu, X., 2013. Seasonal dynamics and age of stemwood nonstructural carbohydrates in temperate forest trees. *New Phytol.* 197, 850–861. <https://doi.org/10.1111/nph.12042>
- Suess, H.E., 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science* (80-. ). 122, 415–417. <https://doi.org/10.1126/science.122.3166.415-a>
- Wacker, L., Christl, M., Synal, H.A., 2010. Bats: A new tool for AMS data reduction. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268, 976–979. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.078>
- Zhang, G., Liu, J., Li, J., Li, P., Wei, N., Xu, B., 2021. Radiocarbon isotope technique as a powerful tool in tracking anthropogenic emissions of carbonaceous air pollutants and greenhouse gases: A review. *Fundam. Res.* 1, 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.03.007>



Nyilvántartási szám: DEENK/383/2022.PL

Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Varga Tamás

Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10045945

### A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

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

1. Sajtos, Z., **Varga, T.**, Gajdos, Z., Burik, P., Csontos, M., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., Baranyai, E.: Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: Presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples. *Sci. Total Environ.* 808, 1-9, 2022. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152044>  
IF: 10.753 (2021)
2. Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Molnár, M., **Varga, T.**, Wacker, L., Brehm, N., László, E., Baisan, C., Salzer, M. W., Tegel, W.: Rapid<sup>14</sup>C excursion at 3372-3371 BCE not observed at two different locations. *Nat Comms.* 12, 1-3, 2021. EISSN: 2041-1723.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20695-y>  
IF: 17.694
3. **Varga, T.**, Sajtos, Z., Gajdos, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., Baranyai, E.: Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with <sup>14</sup>C-based age determination of Hungarian honey samples. *Sci. Total Environ.* 736, 1-9, 2020. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139686>  
IF: 7.963
4. **Varga, T.**, Barnucz, P., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., László, E., Péntzes, J., Molnár, M.: Fossil Carbon Load in Urban Vegetation for Debrecen, Hungary. *Radiocarbon.* 61 (5), 1199-1210, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.81>  
IF: 1.975
5. **Varga, T.**, Jull, A. J. T., Lisztes-Szabó, Z., Molnár, M.: Spatial Distribution of <sup>14</sup>C in Tree Leaves from Bali, Indonesia. *Radiocarbon.* 62 (1), 235-242, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.113>  
IF: 1.975





6. **Varga, T.**, Palcsu, L., Ohta, T., Mahara, Y., Jull, A. J. T., Molnár, M.: Variation of  $^{14}\text{C}$  in Japanese Tree Rings Related to the Fukushima Nuclear Accident.  
*Radiocarbon*. 61 (4), 1029-1040, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.47>  
IF: 1.975
7. **Varga, T.**, Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A. J. T., Péter, M., Molnár, M.: High-Precision Biogenic Fraction Analyses of Liquid Fuels by  $^{14}\text{C}$  AMS at HEKAL.  
*Radiocarbon*. 60 (5), 1317-1325, 2018. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2018.109>  
IF: 1.531

### További közlemények

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (14)

8. Major, I., Molnár, M., Futó, I., Gergely, V., Bán, S., Machon, A., Salma, I., **Varga, T.**: Detailed Carbon Isotope Study of PM<sub>2.5</sub> Aerosols at Urban Background, Suburban Background and Regional Background Sites in Hungary.  
*Atmosphere*. 13 (5), 1-20, 2022. ISSN: 2073-4433.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/atmos13050716>  
IF: 3.11 (2021)
9. Panyushkina, I. P., Livina, V., Molnár, M., **Varga, T.**, Jull, A. J. T.: Scaling the  $^{14}\text{C}$ -excursion signal in multiple tree-ring series with dynamic time warping.  
*Radiocarbon*. Epub, 1-9, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.25>  
IF: 6.324 (2021)
10. Buró, B., Négyesi, G., **Varga, T.**, Sipos, G., Filyó, D., Jull, A. J. T., Molnár, M.: Soil organic carbon dating of paleosoils of alluvial fans in a blown sand area (Nyírség, Hungary).  
*Radiocarbon*. 64 (1), 1-19, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.5>  
IF: 6.324 (2021)
11. Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., **Varga, T.**, Calcagnile, L., D'Elia, M., Molnár, A., Dias, J. F., Jull, A. J. T.: The IAEA forensics program: results of the ams  $^{14}\text{C}$  intercomparison exercise on contemporary wines and coffees.  
*Radiocarbon*. Epub, 1-12, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.19>  
IF: 6.324 (2021)





12. Hajdas, I., Calcagnile, L., Molnár, M., **Varga, T.**, Quarta, G.: The potential of radiocarbon analysis for the detection of art forgeries.  
*Forensic Sci.Int.* 335, 1-6, 2022. ISSN: 0379-0738.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111292>  
IF: 2.676 (2021)
13. Kudsk, S. G. K., Olsen, J., Hodgins, G. W. L., Molnár, M., Lange, T. E., Nordby, J. A., Jull, A. J. T., **Varga, T.**, Karoff, C., Knudsen, M. F.: An intercomparison project on 14 c from single-year tree rings.  
*Radiocarbon.* 63 (5), 1445-1452, 2021. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2021.75>  
IF: 6.324
14. Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., **Varga, T.**, Kertész, T., Gergely, V., Vas, Á., Orsovski, G., Molnár, A., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Jull, A. J. T.: Gas ion source performance of the environmental chambers at hekal laboratory, Debrecen, Hungary.  
*Radiocarbon.* 63 (2), 499-511, 2021. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.109>  
IF: 6.324
15. **Varga, T.**, Fisher, R. E., France, J. L., Haszpra, L., Jull, A. J. T., Lowry, D., Major, I., Molnár, M., Nisbet, E. G., László, E.: Identification of potential methane source regions in Europe using ( $\delta$ )<sup>13</sup>C CH<sub>4</sub> measurements and trajectory modeling.  
*Geophys Res Atmos.* 126 (17), 1-16, 2021. ISSN: 2169-897X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1029/2020JD033963>  
IF: 5.217
16. **Varga, T.**, Major, I., Gergely, V., Lencsés, A., Bujtás, T., Jull, A. J. T., Veres, M., Molnár, M.: Radiocarbon in the atmospheric gases and PM<sub>10</sub> aerosol around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary.  
*J. Environ. Radioact.* 237, 1-8, 2021. ISSN: 0265-931X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106670>  
IF: 2.655
17. Major, I., Furu, E., **Varga, T.**, Horváth, A., Futó, I., Gyökös, B., Somodi, G., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., Kertész, Z., Molnár, M.: Source identification of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol using combined carbon fraction, radiocarbon and stable carbon isotope analyses in Debrecen, Hungary.  
*Sci. Total Environ.* 782, 1-12, 2021. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146520>  
IF: 10.753





18. **Varga, T.**, Orsovszki, G., Major, I., Veres, M., Bujtás, T., Végh, G., Manga, L., Jull, A. J. T., Palcsu, L., Molnár, M.: Advanced atmospheric 14C monitoring around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary.  
*J. Environ. Radioact.* 213, 1-11, 2020. ISSN: 0265-931X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106138>  
IF: 2.674
19. Terrasi, F., Marzaioli, F., Buompane, R., Passariello, I., Porzio, G., Capano, M., Helama, S., Oinonen, M., Nöjd, P., Uusitalo, J., Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Baisan, C., Molnar, M., **Varga, T.**, Kovaltsov, G., Poluianov, S., Usoskin, I.: Can the 14C production in 1055 CE be affected by SN1054?  
*Radiocarbon.* 62 (5), 1403-1418, 2020. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.58>  
IF: 1.504
20. Salma, I., Vasanits-Zsigrai, A., Machon, A., **Varga, T.**, Major, I., Gergely, V., Molnár, M.: Fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic sources of fine carbonaceous aerosol in the Carpathian Basin.  
*Atmos. Chem. Phys.* 20 (7), 4295-4312, 2020. ISSN: 1680-7316.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-4295-2020>  
IF: 6.133
21. Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Miyake, F., Masuda, K., Nakamura, T., Mitsutani, T., Lange, T. E., Cruz, R. J., Baisan, C., Janovics, R., **Varga, T.**, Molnár, M.: More Rapid 14C Excursions in the Tree-Ring Record: A Record of Different Kind of Solar Activity at About 800 BC?  
*Radiocarbon.* 60 (4), 1237-1248, 2018. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2018.53>  
IF: 1.531

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 111,739**

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre):  
43,866**

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

Debrecen, 2022.08.09.



**Short thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)**

**Application of radiocarbon based methods for the  
detection of natural and anthropogenic carbon  
sources**

by Tamás Varga

Supervisor:

Dr. Mihály Molnár



University of Debrecen

Doctoral School of Physics

Debrecen, 2022

## Introduction

Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) has an important role both in the environment and climate research as well as in radiocarbon dating. As a natural tracer, radiocarbon can be applied to differentiate fossil or modern derived inorganic and organic compounds. Although fossil materials do not contain radiocarbon, recent modern materials have a well-measurable radiocarbon content as they are closely related to the atmospheric carbon dioxide. In certain cases, different methods apart from the isotope analysis cannot be applied to discriminate the two sources, like in the case of the discrimination of fossil and modern  $\text{CO}_2$  emissions (Suess, 1955). The method is not only applicable for discrimination of emission sources, but also in industry for the investigation of materials containing fossil and bio components as well, like plastic and fuel samples (Oinonen et al., 2010). In addition, the  $^{14}\text{C}$  emission of nuclear facilities can be investigated, as the  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of nuclear emission are easily distinguishable from the natural background (Zhang et al., 2021). Plants collect and fix the carbon from the atmospheric  $\text{CO}_2$  by the photosynthesis, for this reason, some plant organic material, like cellulose, well represent the local atmospheric  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of  $\text{CO}_2$  in the year of the production (Rakowski, 2011; Richardson et al., 2013). Based on this, plant materials (tree rings and leaves) can be applied to high spatial and temporal resolution passive sampling in urban and rural areas or around nuclear power plants, for recent and retrospective investigations. By this method, areas can be investigated, where instrumental sampling is not possible or would be very costly. Furthermore, the method is applicable to signals of extraterrestrial events, that cannot be performed by ordinary instrumental sampling, like investigation of  $^{14}\text{C}$  fingerprints of the supernova explosions in tree ring samples, which are over a thousand years old (Miyake et al., 2012)

## **Aims of the research**

My presented PhD work was performed in the Eötvös Lóránd Research Network, Institute for Nuclear Research (ATOMKI), Isotope Climatology and Environmental Research Centre (ICER). In my research I was aiming to develop and apply accelerator mass spectrometry (AMS) based radiocarbon measurement methods that have not been applied in Hungary for environmental research. My aim was mapping the fossil carbon load in urban and background areas with high spatial resolution without instrumental air sampling, based on plant samples in Hungary (Debrecen) and Indonesia (Bali). In addition, I aimed to determine the effect of the Fukushima nuclear accident for the level of  $^{14}\text{C}$  in tree ring samples, 50 km west from the Fukushima Nuclear Power Plant. Beside nuclear emission, my research aim was also the investigation of the  $^{14}\text{C}$  fingerprints of natural cosmic events in tree ring samples. I tried to reproduce a previously published rapid  $^{14}\text{C}$  increase event in tree ring samples produced between 3351-3392 BCE. Furthermore, I wanted to expand the application of the applied  $^{14}\text{C}$  methods for such type materials that have not been investigated in Hungary before, such as fuel and honey samples. By these studies, in addition to radiocarbon dating, my aim was to open new perspectives in the Hungarian radiocarbon research, that can be the base of long-term researches in the future and open new research directions.

## **Materials and methods**

The plant samples from Debrecen and Bali were collected by me, the Japanese tree ring samples from Koriyama city were made available by Dr. László Palcsu (ATOMKI), the tree ring samples from America were provided by Dr. Timothy A. J. Jull (ATOMKI-UA), the fuel samples from the Hungarian Mol Nyrt. were provided by Mónika Péter

(Mol Ltd.) and the honey samples were provided by Dr. Edina Baranyai and Zsófi Sajtos (University of Debrecen) for my PhD research.

In case of the leaf and grass samples, I collected samples directly close to the traffic and urban background samples, at a minimum 100 m distant from the traffic, to estimate the relative fossil CO<sub>2</sub> load in the crossroads.

I combusted the plant material samples after the chemical preparation, in some cases after cellulose extraction, drying or lyophilisation. The honey and liquid fuel samples were weighed into precleaned and preheated glass ampules (in case of fuel samples cooled at -70°C). I weighed the samples based on the carbon content to produce approximately 1 mg carbon after combustion. The sample gas after the combustion was purified and then the CO<sub>2</sub> was captured and graphitized and measured by the EnvironMICADAS accelerator mass spectrometer at ATOMKI. The data reduction and evaluation were performed using the “Bats” software which is optimized to the applied AMS (Wacker et al., 2010). Based on the raw data, I calculated the fossil component ratio, anthropogenic component ratio and biocomponent ratio for the different samples. For the investigation of the emission of the Fukushima Nuclear Accident, I have applied trajectory modelling by the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model to determine the possible trajectories of the emission plume.

## Scientific results

### **1. Application of leaf and grass samples for the investigation of fossil carbon content:**

1/a. I identified the most fossil CO<sub>2</sub> loaded road intersections in Debrecen by leaf and grass samples, related to the local traffic. I found that traffic related fossil CO<sub>2</sub> load can be traced by <sup>14</sup>C investigations. The grass samples at the ground level are more suitable than tree leaves, due to their closer position to the emission sources. I have determined that the fossil carbon load in grass samples is in a greater interval (from -1.9 % to 9.6 %) compared that of to the tree leaf samples (from -1.2% to 4.7%) at the crossroads of Debrecen. **(P4)**

1/b. On a distant island from Hungary (Bali, Indonesia), where the industry is less developed and economy is mostly relied on tourism, I could identify the most fossil CO<sub>2</sub> loaded areas without costly instrumental sampling. I have showed that the fossil carbon content in the plants in a less industrialized city can be as high as in a similar size industrialized city. I have determined that the mean fossil carbon content in leaves was  $1.6 \pm 1.8\%$  at the 13 sampling point, the highest value was 6.3%. **(P5)**

### **2. Accelerator Mass Spectrometry based <sup>14</sup>C biocomponent ratio determination of liquid diesel fuel samples:**

I demonstrated that the method I used for the diesel fuel <sup>14</sup>C measurements is capable of determining the biocomponent ratio of liquid diesel fuel samples within 1 % precision (below 0.2% uncertainty) even with the mixing ratios according to the current regulations. The results of the applied method are independent of the chemical composition of raw materials and biocomponents or the manufacturing processes. The

applied sample processing method gives a relatively low background (contamination) to the sample and is suitable for the determination of the fossil and bio component ratio by AMS  $^{14}\text{C}$  measurements. **(P7)**

### **3. Radiocarbon analysis of acacia, sunflower, rape and forest honey samples for radiocarbon dating and environmental research:**

3/a. I demonstrated that the  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio in acacia honey samples have no significant difference compared to the value of the atmospheric radiocarbon bomb peak in the given year. Based on my results, acacia honey samples are suitable for reliable radiocarbon dating. **(P3)**

3/b. I have found that most of the sunflower, rape and forest honey samples have significant random  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  offsets compared to the value of the atmospheric  $^{14}\text{C}$  bomb-peak curve in a given year. In certain years, this offset can be even higher than 50 ‰ ( $\Delta^{14}\text{C}$ ). My results show that the dilution of the honey samples with different liquids (such as guttation liquid or extrafloral nectaries) can be significant, and makes the honey samples ineligible for determining the year of production by radiocarbon dating and monitoring of atmospheric  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio. I have found that these type of honeys are not suitable for radiocarbon based dating. **(P1)**

### **4. Investigation of the $^{14}\text{C}$ imprint of the Fukushima nuclear accident in tree ring samples from Koriyama city:**

I could not detect nuclear related  $^{14}\text{C}$  excess in tree ring samples collected 60 km away from the location of the Fukushima nuclear accident (which occurred in 2011.03.11) in the Koriyama city, Honshu island, Japan, compared to the European background values. I could not detect excess  $^{14}\text{C}$  in the tree rings even before, during or after 2011. Furthermore, I showed that in the 1990's, the fossil carbon content was negligible in the

tree ring samples, but in the 2000's, it increased and reached the 1%. It was the highest, 1.5% in the year of the Fukushima nuclear accident, in 2011. **(P6)**

**5. Reproducibility study of rapid  $^{14}\text{C}$  level published by Wang et al. (2017) in American tree ring samples:**

I demonstrated that the rapid radiocarbon level increase published by Wang et al (2017) between 3351 and 3392 BCE in dendrochronologically dated tree ring samples (from the Sheep Mountain region, USA, 37.53475N and 118.20045W) cannot be reproduced. My measurements were supported by AMS  $^{14}\text{C}$  tree ring measurement for the same time period in a European tree ring section by the ETH Zürich. With my results, I drew attention to similar results that are possibly global, what can be implemented into the radiocarbon calibration curve should be supported by measurements of samples from different areas of the earth. **(P2)**

## References

- Miyake, F., Nagaya, K., Masuda, K., Nakamura, T., 2012. A signature of cosmic-ray increase in ad 774–775 from tree rings in Japan. *Nature* 486, 240–242. <https://doi.org/10.1038/nature11123>
- Oinonen, M., Hakanpää-Laitinen, H., Hämäläinen, K., Kaskela, A., Jungner, H., 2010. Biofuel proportions in fuels by AMS radiocarbon method. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268, 1117–1119. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.113>
- Rakowski, A.Z., 2011. Radiocarbon method in monitoring of fossil fuel emission. *Geochronometria* 38, 314–324. <https://doi.org/10.2478/s13386-011-0044-3>
- Richardson, A.D., Carbone, M.S., Keenan, T.F., Czimczik, C.I., Hollinger, D.Y., Murakami, P., Schaberg, P.G., Xu, X., 2013. Seasonal dynamics and age of stemwood nonstructural carbohydrates in temperate forest trees. *New Phytol.* 197, 850–861. <https://doi.org/10.1111/nph.12042>
- Suess, H.E., 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. *Science* (80- ). 122, 415–417. <https://doi.org/10.1126/science.122.3166.415-a>
- Wacker, L., Christl, M., Synal, H.A., 2010. Bats: A new tool for AMS data reduction. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 268, 976–979. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.078>
- Zhang, G., Liu, J., Li, J., Li, P., Wei, N., Xu, B., 2021. Radiocarbon isotope technique as a powerful tool in tracking anthropogenic emissions of carbonaceous air pollutants and greenhouse gases: A review. *Fundam. Res.* 1, 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.03.007>



Registry number: DEENK/383/2022.PL  
Subject: PhD Publication List

Candidate: Tamás Varga  
Doctoral School: Doctoral School of Physics  
MTMT ID: 10045945

### List of publications related to the dissertation

#### Foreign language scientific articles in international journals (7)

1. Sajtos, Z., **Varga, T.**, Gajdos, Z., Burik, P., Csontos, M., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., Baranyai, E.: Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: Presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples. *Sci. Total Environ.* 808, 1-9, 2022. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152044>  
IF: 10.753 (2021)
2. Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Molnár, M., **Varga, T.**, Wacker, L., Brehm, N., László, E., Baisan, C., Salzer, M. W., Tegel, W.: Rapid<sup>14</sup>C excursion at 3372-3371 BCE not observed at two different locations. *Nat Comms.* 12, 1-3, 2021. EISSN: 2041-1723.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20695-y>  
IF: 17.694
3. **Varga, T.**, Sajtos, Z., Gajdos, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., Baranyai, E.: Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with <sup>14</sup>C-based age determination of Hungarian honey samples. *Sci. Total Environ.* 736, 1-9, 2020. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139686>  
IF: 7.963
4. **Varga, T.**, Barnucz, P., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., László, E., Péntzes, J., Molnár, M.: Fossil Carbon Load in Urban Vegetation for Debrecen, Hungary. *Radiocarbon.* 61 (5), 1199-1210, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.81>  
IF: 1.975
5. **Varga, T.**, Jull, A. J. T., Lisztes-Szabó, Z., Molnár, M.: Spatial Distribution of <sup>14</sup>C in Tree Leaves from Bali, Indonesia. *Radiocarbon.* 62 (1), 235-242, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.113>  
IF: 1.975





6. **Varga, T.**, Palcsu, L., Ohta, T., Mahara, Y., Jull, A. J. T., Molnár, M.: Variation of  $^{14}\text{C}$  in Japanese Tree Rings Related to the Fukushima Nuclear Accident.  
*Radiocarbon*. 61 (4), 1029-1040, 2019. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2019.47>  
IF: 1.975
7. **Varga, T.**, Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A. J. T., Péter, M., Molnár, M.: High-Precision Biogenic Fraction Analyses of Liquid Fuels by  $^{14}\text{C}$  AMS at HEKAL.  
*Radiocarbon*. 60 (5), 1317-1325, 2018. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2018.109>  
IF: 1.531

### List of other publications

#### Foreign language scientific articles in international journals (14)

8. Major, I., Molnár, M., Futó, I., Gergely, V., Bán, S., Machon, A., Salma, I., **Varga, T.**: Detailed Carbon Isotope Study of  $\text{PM}_{2.5}$  Aerosols at Urban Background, Suburban Background and Regional Background Sites in Hungary.  
*Atmosphere*. 13 (5), 1-20, 2022. ISSN: 2073-4433.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/atmos13050716>  
IF: 3.11 (2021)
9. Panyushkina, I. P., Livina, V., Molnár, M., **Varga, T.**, Jull, A. J. T.: Scaling the  $^{14}\text{C}$ -excursion signal in multiple tree-ring series with dynamic time warping.  
*Radiocarbon. Epub*, 1-9, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.25>  
IF: 6.324 (2021)
10. Buró, B., Négyesi, G., **Varga, T.**, Sipos, G., Filyó, D., Jull, A. J. T., Molnár, M.: Soil organic carbon dating of paleosoils of alluvial fans in a blown sand area (Nyírség, Hungary).  
*Radiocarbon*. 64 (1), 1-19, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.5>  
IF: 6.324 (2021)
11. Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., **Varga, T.**, Calcagnile, L., D'Elia, M., Molnár, A., Dias, J. F., Jull, A. J. T.: The IAEA forensics program: results of the ams  $^{14}\text{C}$  intercomparison exercise on contemporary wines and coffees.  
*Radiocarbon. Epub*, 1-12, 2022. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2022.19>  
IF: 6.324 (2021)





12. Hajdas, I., Calcagnile, L., Molnár, M., **Varga, T.**, Quarta, G.: The potential of radiocarbon analysis for the detection of art forgeries.  
*Forensic Sci.Int.* 335, 1-6, 2022. ISSN: 0379-0738.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111292>  
IF: 2.676 (2021)
13. Kudsk, S. G. K., Olsen, J., Hodgins, G. W. L., Molnár, M., Lange, T. E., Nordby, J. A., Jull, A. J. T., **Varga, T.**, Karoff, C., Knudsen, M. F.: An intercomparison project on 14 c from single-year tree rings.  
*Radiocarbon.* 63 (5), 1445-1452, 2021. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2021.75>  
IF: 6.324
14. Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., **Varga, T.**, Kertész, T., Gergely, V., Vas, Á., Orsovski, G., Molnár, A., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Jull, A. J. T.: Gas ion source performance of the environmicadas at hekal laboratory, Debrecen, Hungary.  
*Radiocarbon.* 63 (2), 499-511, 2021. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.109>  
IF: 6.324
15. **Varga, T.**, Fisher, R. E., France, J. L., Haszpra, L., Jull, A. J. T., Lowry, D., Major, I., Molnár, M., Nisbet, E. G., László, E.: Identification of potential methane source regions in Europe using ( $\delta$ )<sup>13</sup>C CH<sub>4</sub> measurements and trajectory modeling.  
*Geophys Res Atmos.* 126 (17), 1-16, 2021. ISSN: 2169-897X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1029/2020JD033963>  
IF: 5.217
16. **Varga, T.**, Major, I., Gergely, V., Lencsés, A., Bujtás, T., Jull, A. J. T., Veres, M., Molnár, M.: Radiocarbon in the atmospheric gases and PM<sub>10</sub> aerosol around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary.  
*J. Environ. Radioact.* 237, 1-8, 2021. ISSN: 0265-931X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106670>  
IF: 2.655
17. Major, I., Furu, E., **Varga, T.**, Horváth, A., Futó, I., Gyökös, B., Somodi, G., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., Kertész, Z., Molnár, M.: Source identification of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol using combined carbon fraction, radiocarbon and stable carbon isotope analyses in Debrecen, Hungary.  
*Sci. Total Environ.* 782, 1-12, 2021. ISSN: 0048-9697.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146520>  
IF: 10.753





18. **Varga, T.**, Orsovskzi, G., Major, I., Veres, M., Bujtás, T., Végh, G., Manga, L., Jull, A. J. T., Palcsu, L., Molnár, M.: Advanced atmospheric <sup>14</sup>C monitoring around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary.  
*J. Environ. Radioact.* 213, 1-11, 2020. ISSN: 0265-931X.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106138>  
IF: 2.674
19. Terrasi, F., Marzaioli, F., Buompane, R., Passariello, I., Porzio, G., Capano, M., Helama, S., Oinonen, M., Nöjd, P., Uusitalo, J., Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Baisan, C., Molnar, M., **Varga, T.**, Kovaltsov, G., Poluianov, S., Usoskin, I.: Can the <sup>14</sup>C production in 1055 CE be affected by SN1054?  
*Radiocarbon.* 62 (5), 1403-1418, 2020. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2020.58>  
IF: 1.504
20. Salma, I., Vasanits-Zsigrai, A., Machon, A., **Varga, T.**, Major, I., Gergely, V., Molnár, M.: Fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic sources of fine carbonaceous aerosol in the Carpathian Basin.  
*Atmos. Chem. Phys.* 20 (7), 4295-4312, 2020. ISSN: 1680-7316.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-4295-2020>  
IF: 6.133
21. Jull, A. J. T., Panyushkina, I. P., Miyake, F., Masuda, K., Nakamura, T., Mitsutani, T., Lange, T. E., Cruz, R. J., Baisan, C., Janovics, R., **Varga, T.**, Molnár, M.: More Rapid <sup>14</sup>C Excursions in the Tree-Ring Record: A Record of Different Kind of Solar Activity at About 800 BC?  
*Radiocarbon.* 60 (4), 1237-1248, 2018. ISSN: 0033-8222.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/RDC.2018.53>  
IF: 1.531

Total IF of journals (all publications): 111,739

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 43,866

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

09 August, 2022

