

**MIKROSZKOPIKUS RÖNTGENFLUORESZCENCIA ÉS
TÖBBVÁLTOZÓS STATISZTIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA
NAGYAKTIVITÁSÚ RADIOAKTÍVHULLADÉK-TÁROLÓ
BEFOGADÓ KÖZETÉNEK VIZSGÁLATÁBAN**

Kéri Annamária
BME TTK Fizikus MSc

Témavezető: Dr. Osán János
tudományos főmunkatárs
MTA EK
Környezetfizikai Laboratórium

Tanszéki konzulens: Dr. Zagyvai Péter
egyetemi docens
BME Nukleáris Technika Intézet
Nukleáris Technika Tanszék

XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia
2012

Hallgatói nyilatkozat

Alulírott Kéri Annamária, a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem fizikus MSc szakos hallgatója kijelentem, hogy ezt a dolgozatot meg nem engedett segédeszközök nélkül, önállóan, a fent megnevezett témavezetők irányításával készítettem, és csak a megadott forrásokat használtam fel.

Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból vettem, a forrás megadásával jelöltem.

Kelt: Budapest, 2012. 12. 20.

.....
Kéri Annamária

A dolgozat bemutatását a TÁMOP - 4.2.2.B-10/1--2010-0009 "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" című program támogatta.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1 Radioaktív hulladékok	2
2.2 Bodai Agyagkő Formáció (BAF).....	4
2.3 Mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia-analízis (μ -XRF).....	8
2.3.1 Mikro-röntgenfluoreszcens spektroszkópia	8
2.3.2 Kvantitatív analízis.....	9
2.4 Többváltozós statisztikai módszerek.....	12
2.4.1 Főkomponens analízis	12
2.4.2 Pozitív mátrix faktorizáció	14
2.4.3 Klaszter analízis	15
3. Alkalmazott vizsgálati módszerek	17
4. Mérési eredmények és értékelésük	19
4.1 Főkomponens analízis.....	19
4.2 Pozitív mátrix faktorizáció.....	21
4.3 Klaszter analízis	26
4.4 Következtetések és továbblépési lehetőségek	29
5. Összefoglalás	30
6. Irodalomjegyzék	31
7. Köszönetnyilvánítás	33

1. Bevezetés és célkitűzés

A nagyaktivitású radioaktív hulladék végleges tárolásának egy nemzetközileg elfogadott, de ténylegesen még sehol meg nem valósított formája a mélygeológiai tárolókban történő elhelyezés. Az eddigi vizsgálatok szerint Magyarországon erre alkalmas terület a Bodai Agyagkő Formáció (korábbi nevén Bodai Aleurolit Formáció), melynek ásványtani, valamint szorpciós és diffúziós viszonyainak feltárására már több kutatás is indult. A radioaktív hulladékokat alkotó, hosszú felezési idejű izotópok ásványi fázisokon történő megkötődésének azonosítására egyik tanulmány sem tért ki, ezért dolgozatomban a kiégett fűtőelemekből származó izotópokat reprezentáló ionok (Cs^+ , Ni^{2+} , Nd^{3+} és UO_2^{2+}) ásványi fázisokon történő megkötődését tanulmányoztam. Ehhez az MTA EK Környezetfizikai Laboratóriumának munkatársai által elvégzett, szinkrotronsugárzáson alapuló mikro-röntgenfluoreszcens mérések eredményeit használtam.

Az előre kiválasztott mintaterületeken végzett mikro-röntgenfluoreszcencián alapuló mérések eredményeinek korábbi kiértékelésekor nagyszámú elemeloszlás térkép és szórási diagram készült. Ezek alapján a kőzet számos ásványi fázisát azonosítani lehetett, valamint ezek ionmegkötő képességéről is információt kaptunk. Az UO_2^{2+} ionnal kezelt minták esetében tapasztalt eltérő jelenségeket azonban nem sikerült maradéktalanul tisztázni pusztán ezen módszerek alkalmazásával, ami felvetette más, többváltozós statisztikai módszer alkalmazásának szükségességét.

A keletkezett adatmátrixot kétféle többváltozós statisztikai módszerrel vizsgáltam meg. Ezek közül egyik a klaszter analízis, mely az elemek röntgenintenzitása által meghatározott többdimenziós térben az egyes pixelek hasonlóságai alapján csoportosítja a területeket. A másik a pozitív mátrix faktorizáció, mely során az adatmátrixban dimenziócsökkentést végrehajtva új, kevesebb változót tartalmazó, könnyebben kezelhető mátrix keletkezik.

A többváltozós statisztikai módszerekkel végzett kiértékelés eredményeképp a különböző ásványi fázisok szorpció képességéről kaptam információt. A jelentős urán megkötő képességgel rendelkező, a kalcium dús ásványi fázis körül gyűrűs megjelenésű ásványi fázis azonosítására is kísérletet tettem a módszer segítségével.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Radioaktív hulladékok

Napjainkban világszerte széles körben alkalmaznak radioaktív izotópok keletkezésével járó technológiai eljárásokat, melyek során minden olyan radioaktív anyagot, ami emberi tevékenység során jött létre és a továbbiakban nem kerül felhasználásra, radioaktív hulladéknak minősül. A radioaktív hulladékokat többféle szempont alapján csoportosíthatjuk, melyek közül a veszélyességi mutató az egyik legfontosabb [7, 11].

A veszélyességi mutató az anyagot tartalmazó radioizotópok aktivitáskoncentrációiból határozható meg az alábbi képlet szerint [11]:

$$S = \sum_i \frac{AK_i}{MEAK_i} \quad (1)$$

ahol AK_i az i . hulladékcsomag radioizotópjainak aktivitáskoncentrációja, $MEAK_i$ pedig a mentességi aktivitás-koncentráció. Ez utóbbi az a dózis érték, ami esetén a sugárforrás, illetve az adott radioaktív koncentrációval jellemzett anyag a legkedvezőtlenebb forgatókönyv mellett sem okoz az elhanyagolhatónál ($10\text{-}30 \mu\text{Sv/év}$) nagyobb dózist [11].

A radioaktív nuklidokat is tartalmazó hulladék kis aktivitású (LLW), amennyiben $1 < S < 1000$ és közepes aktivitású (ILW), ha $10^3 < S < 10^6$ teljesül. Nagy aktivitású radioaktív hulladékról (HLW) 10^6 veszélyességi mutató értéket meghaladó, 2 kW/m^3 -nél nagyobb hőteljesítményt létrehozó radioaktív nuklidokat tartalmazó hulladék esetén van szó. Az utóbbi csoportba tartoznak az atomerőművi kiégett fűtőelemek, amennyiben reprocessálásukat és további felhasználásukat elvetik [7, 11].

A jelentős mennyiségű és nagy aktivitású radioaktív hulladékot termelő országoknak kutatásokat kell folytatniuk a radioaktív hulladékok biztonságos, több ezer évre történő elhelyezésére. Magyarországon a nagy aktivitású radioaktív hulladékok tárolására a ma már technikailag is kivitelezhető, a nemzetközi radioaktív hulladékkezeléssel kapcsolatos ajánlásokkal is összhangban álló, mélyföldtani elhelyezést tekintik a legmegfelelőbb megoldásnak [8].

Ez a tárolási forma egymásra épülő, többszörös gátrendszeren alapul:

Kondicionált forma: a radioaktív hulladékot halmazállapotától, összetételétől és aktivitásától függően különböző anyagba ágyazása (pl.: cementezés, üvegesítés);

Acélhordó: a kondicionált radioaktív hulladékot acélhordókba töltése;

Visszatöltés („backfill”): a konténerek közötti teret és a vágatfalat izoláló anyagokkal történő kitöltése (pl.: bentonit, zeolitok), melyek jól megkötik a radioaktív izotópokat;

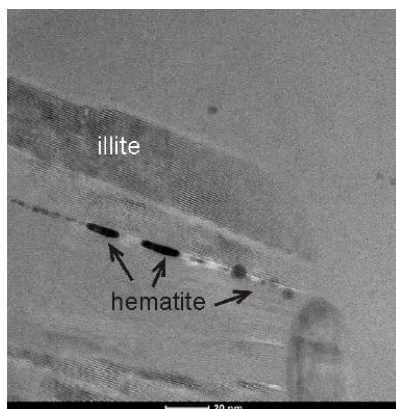
Földtani gát: a radioaktív hulladék-tárolót befogadó földtani képződmény. A tárolókat számos, köztanilag alapvetően eltérő képződménybe (kristályos-, agyagos- és sóközetekbe) lehet elhelyezni. A geológiai formációval szemben támasztott alapvető követelmény, hogy aktív vulkanizmus és tektonizmus hiánya, illetve kis szeizmikus aktivitás jellemezze. Ezeken kívül a biztonságos mérnöki tervezéshez fontos a tározó kőzet talajvíz áramlási rendszerének, redoxpotenciáljának és pH értékének, valamint a jelentős radioaktív nuklid megkötő képességű ásványok (pl.: agyagásványok, zeolitok) mennyiségének ismerete [7, 11].

A legtöbb radioaktív hulladékkezeléssel kutatási programban az agyagos képződmények számos fajtáját alkalmasnak találták nagy aktivitású radioaktív hulladék-tárolónak. Régóta ismert, hogy az agyagásványok általában erős radionuklid visszatartó képességgel rendelkeznek. Az agyagos képződményeknek a migrációs folyamatok szempontjából legelőnyösebb tulajdonságai a homogenitás, a kis talajvízáramlás, a kémiai puffer kapacitás, a repedések duzzadással való öngyógyítási képessége, valamint a kationként jelenlévő radionuklidok migrációjának csökkentése szorpció révén. Napjainkban a legtöbb kísérlet a mozgó (vízben oldott) és helyben maradó (szilárd) fázisok közötti megoszlási hányados meghatározására irányul [5, 22, 23]

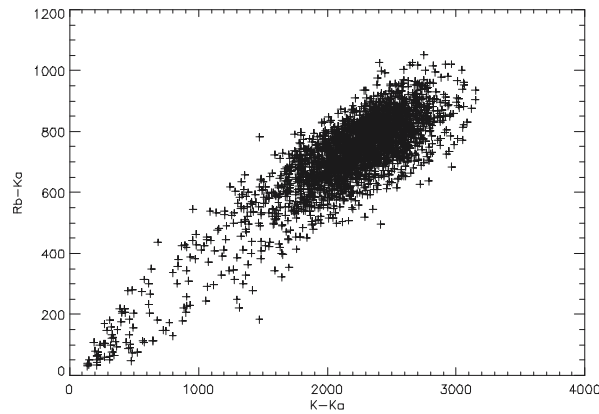
2.2 Bodai Agyagkő Formáció (BAF)

Magyarországi nagyaktivitású radioaktív hulladék-tároló lehetséges helye a Bodai Agyagkő Formáció, ami a Nyugati-Mecsekben helyezkedik el, rétegtanilag a Cserdi Formáció és a Kővágószőlősi Homokkő Formáció között. Vastagsága a felszíni és fúrási adatok alapján átlagosan 900 m-nek becsülhető. Az üledékes lerakódásból származó rétegboltozatos szerkezetű terület (antiklinális) vöröses színű, ami oxidatív ülepedési- és kora-diagenetikus környezetre utal. Ezek alapján feltételezhető, hogy a BAF a késő Perm idején, körülbelül 260 millió évvel ezelőtt sós tavi, száraz-félszáraz, playa környezetben alakulhatott ki [1].

A formáció fontos tulajdonsága, hogy repedései a duzzadó agyagtartalom következtében rövid idő alatt elzáródnak, ezáltal akadályozva a pórusvíz áramlását. A kőzetet jelentős ásványtani heterogenitás és csekély porozitás jellemzi, átlagos szemcsemérete alapján az agyag frakcióba sorolható. A korábban végzett ásványtani vizsgálatok (röntgen pordiffrakció, transzmissziós elektronmikroszkópos) és a mérési eredményekből készült elemeloszlás és szórás diagramok alapján a kőzet számos ásványi fázisát azonosítani lehetett. A kőzetet alkotó fő ásványi összetevő, az 50 tömegszázalékot elérő vagy azt meg is haladó filloszilikátok csoportja, melybe az illit-muszkovit, a klorit, a szmektit, a kaolinit és a kevert szerkezetű agyagásványok tartoznak. Ezek közül a legjelentősebb ásvány a káliumot és vasat is tartalmazó illit, aminek kötegei közé ékelődve nanométeres mérettartományba eső (< 200 nm) hematit szemcséket is találhatunk (1. ábra). Az illit szerkezetébe a káliumot helyettesítve a rubídium is be tud épülni, ami jelentős K–Rb korrelációt okoz a mikroszkopikus röntgenfluoreszcenciával 5 µm-es felbontással felvett elemeloszlási térképeken (2. ábra) [2, 6, 16, 18].

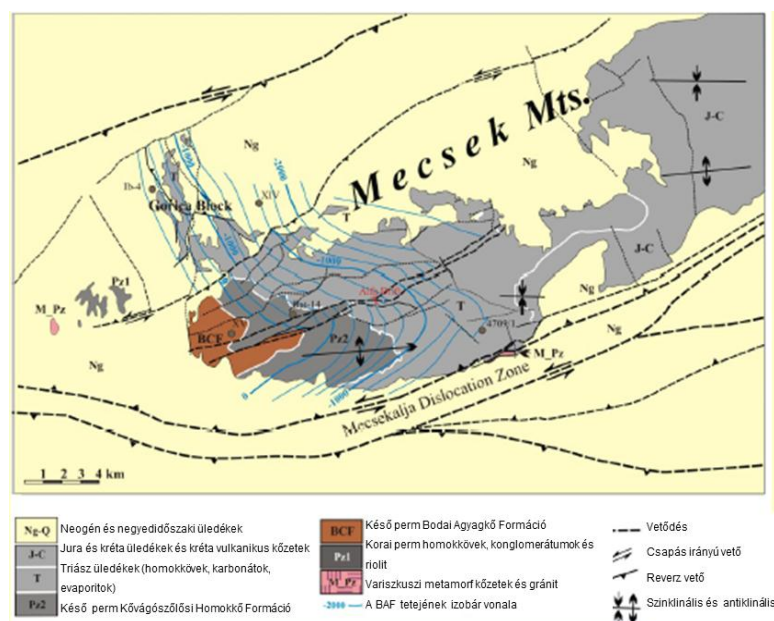


1. ábra. Az illit kötegek közé ékelődött hematit szemcsék transzmissziós elektron mikroszkópos felvételen [6]



2. ábra. K–Rb szórási diagram mikro-röntgenfluoreszcens mérések alapján ($r_{K-Rb} = 0,928$) [16]

A nagy aktivitású radioaktív hulladék-tároló lehetséges helyszínéként két területet vizsgálnak, melyek közül az egyik a Gorica blokkban (ib4 jelzésű minták), a másik a Nyugat-mecseki antiklinálisban (d11 jelzésű minták) található (3. ábra). A két terület szerkezeti, szöveti jellemzői alapján azonos formációba tartozik, azonban ásványi összetételük jelentősen különbözik egymástól (1. táblázat). Eltérő mennyiségű filloszilikát, albit és analcim tartalmuk mellett a két területen az illit és a klorit kristályossági indexe (Kübler index) is jelentősen különbözik, ami a hőmérséklettel arányos, röntgendiffrakciós módszerrel meghatározható mérőszám [9]. A Gorica blokkban kisebb mértékű volt a diagenezis (kőzetté válás mértéke), amire annak nagyobb kristályossági indexe világít rá. A különbségeket a kőzetek eltérő mélységben bekövetkező kőzetté válása eredményezi, tehát a Nyugat-mecseki antiklinális a földtörténet során mélyebb szerkezeti pozícióba került, mint a Gorica blokk [4, 5, 6].

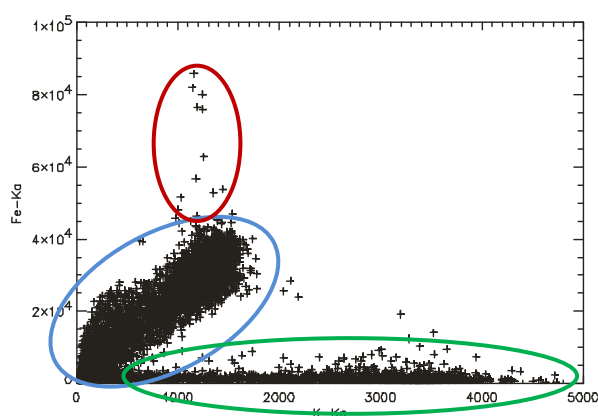


3. ábra. A Bodai Aggagkő Formáció elhelyezkedése [4]

1. táblázat: A Gorica blokk és a Nyugat-mecseki antiklinális ásványi összetétele (t %) [5, 6]

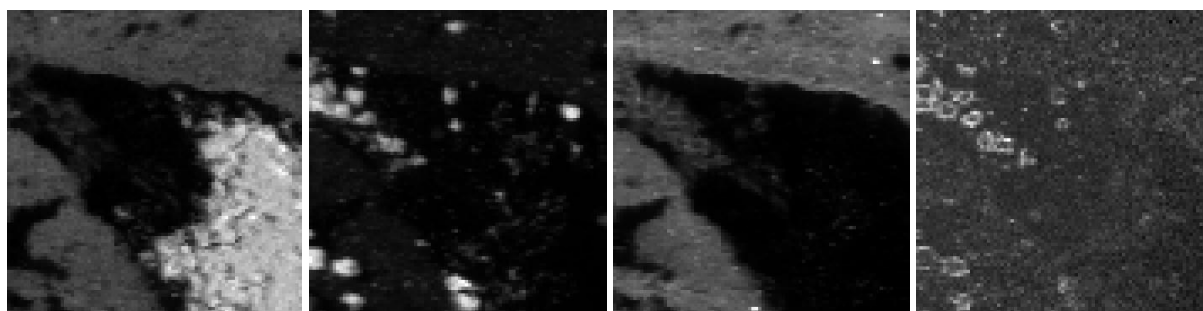
Minta	10Å filloszilikátok	Klorit	Analcim	Kvarc	Albit	Kalcit	Dolomit	Hematit	Kübler index
Gorica blokk	51	1	13	<1	12	13	<1	9	0,676
Nyugat- mecseki antiklinális	36	1	<1	4	35	6	6	13	0,387

A K–Fe szórási diagram vizsgálatából az egyik legjelentősebb üregkitöltő ásvány a káliföldpát jelenlétére következtethetünk, melyet a K–Fe szórási diagramon egy közel nulla meredekségű egyenes jelez (4. ábra). A K–Fe korrelációt rontja még a formáció vöröses színét adó mikrométeres nagyságrendbe eső hematit szemcsék jelenléte, melyek a K–Fe szórási diagramon ún. kiszóró pontként jelennek meg (4. ábra) [6, 16, 20].

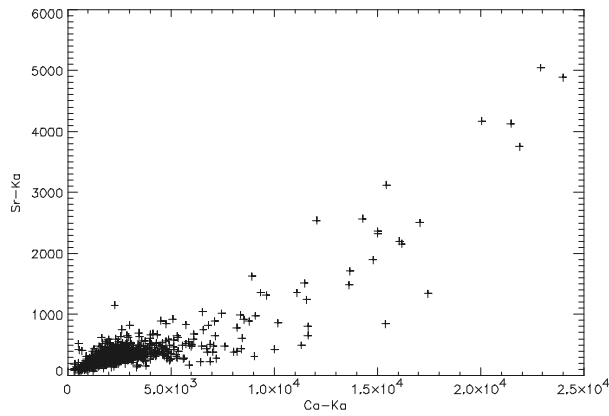


4. ábra. K–Fe szórási diagram ($r_{K-Fe} = 0,032$);
a kékkel karikázott pontokra pozitív meredekségű,
a zölddel karikázottakra közel vízszintes egyenes illeszthető,
a pirossal karikázottak kiszóró pontok [16]

A kalcium, a kálium és a vas elemterképek vizsgálatából egy másik üregkitöltő ásvány, a kalcit ismerhető fel (5. ábra), melynek szerkezetébe a stroncium tud beépülni, jelentős Ca–Sr korrelációt okozva (6. ábra) [16].

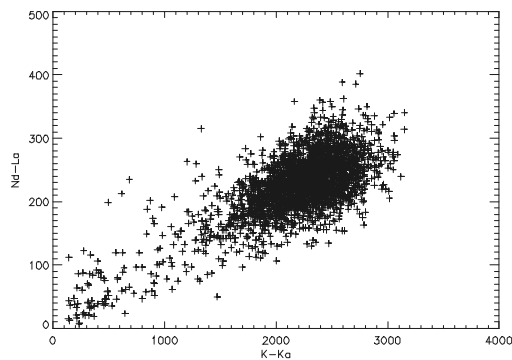


5. ábra. Kálium, kalcium, vas és urán elemterképek [16]

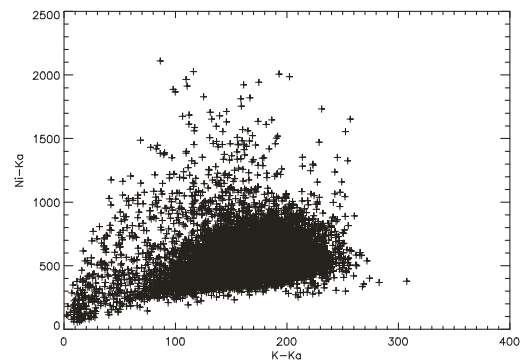


6. ábra. Ca–Sr szórási diagram ($r_{Ca-Sr} = 0,848$) [16]

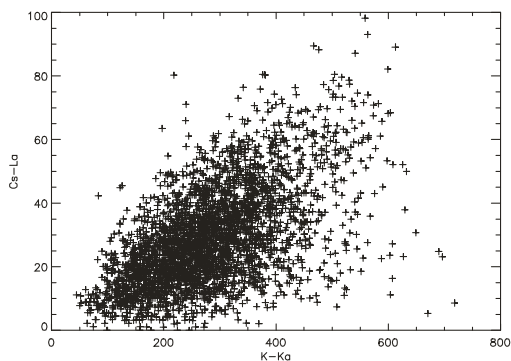
Minden minta esetén a vizsgált elem karakterisztikus röntgenintenzitása az agyagos mátrixszal mutatta a legjelentősebb korrelációt, amire az adott elem K-korrelációjából (7. ábra) lehetett következtetni. Egyedül a Nyugat mecseki antiklinálisból származó UO_2^{2+} ionnal kezelt d11u minták esetében lehetett megfigyelni, hogy az uranil ion nemcsak az agyagos mátrixon kötődött meg [16].



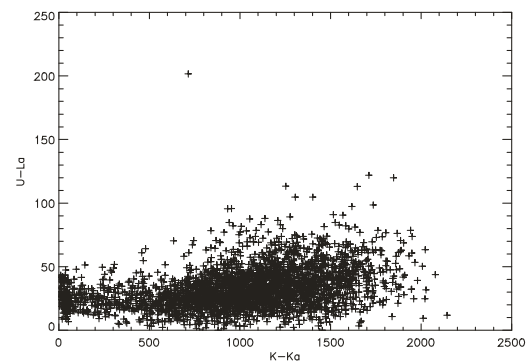
K–Nd szórási diagram ($r_{K-Nd} = 0,842$)



K–Ni szórási diagram ($r_{K-Ni} = 0,188$)



K–Cs szórási diagram ($r_{K-Cs} = 0,489$)



K–U szórási diagram ($r_{K-U} = 0,273$)

7. ábra. Vizsgált ion–K szórási diagramok különböző minták esetén

Az urán és a kalcium elemtérképeket (5. ábra) összevetve látható, hogy ebben az esetben az UO_2^{2+} az agyagos mátrixon kívül a kalcium dús fázisok körül gyűrűkben kötődött még meg jelentős mennyiségben. A vas elemtérképpel összehasonlítva az előbb vizsgáltakat megállapítható, hogy a vas is gyűrűkben dúsult fel a kalciumos szemcsék körül. A kapott eredmények olyan másodlagos ásványi fázisokra utalnak, melyek uránmegkötő képessége jelentős, azonban pusztán az elemtérképek és szórási diagramok vizsgálatából nem azonosíthatók [16].

2.3 Mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia-analízis (μ -XRF)

A röntgenfluoreszcencia-analízis olyan nukleáris elemzési módszer, melyet a környezetvédelem és a geológia számos területén alkalmaznak előnyös tulajdonságai miatt. Ezek közül a legfontosabbak a roncsolásmentesség, több elem egyidejű, kis- illetve nyomkoncentrációjú mennyiségének mikroszkopikus mintatérfogatból való kimutathatósága.

2.3.1 Mikro-röntgenfluoreszcens spektroszkópia

Az atom röntgensugárzással való kölcsönhatásának egyik eredményeképpen az atom ionizált állapotba kerülhet. A belső héjon keletkezett vakanciát egy külső elektronhéjról származó elektron tölt be, aminek következtében gerjesztett állapot alakul ki. Ez kétféleképpen szűnhet meg: fotoeffektus vagy Auger-átmenet révén. Az előbbi esetén az atom az energia többletet elektromágneses sugárzás formájában bocsátja ki, mely az adott atomra jellemző (karakterisztikus röntgensugárzás) [13].

A gerjesztés hatására bekövetkező ionizáció valószínűsége (az ionizációs hatáskeresztmetszet) függ a gerjesztés módjától, ami miatt a röntgenfluoreszcencia analízisben különböző gerjesztő forrásokat használnak (radioaktív izotóp, hagyományos röntgenső vagy szinkrotronsugárzás. A sugárforrások közül a szinkrotron tárológyűrűkre települt μ -XRF mérőállomásokon végzett mérések a legérzékenyebbek, ugyanis a röntgenfluoreszcencia analízis szempontjából számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek [12, 13]:

- monoenergetikus nyalábok széles energiatartományban állíthatók elő, amik lehetővé teszik specifikus elemek gerjesztését, ezáltal egyszerűsítve a kvantitatív kiértékelést;

- a szórásból adódó háttér értéke kicsi, mert az elektronpálya síkjában nagy a polarizációfok;
- függőleges irányban természetes, jó kollimáció, valamint nagyon intenzív, nagy fényesség (ami a hagyományos röntgensövek által emittált sugárzásnak akár 10^6 - 10^{12} -szerese is lehet) lehetővé teszik nagyon intenzív nyalábok kis területre történő fókuszálását.

A mintában jelenlévő elemek rendszámára a röntgenfluoreszcencia során keletkezett karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérése alapján következtethetünk. Eszerint két módszert lehet megkülönböztetni: a hullámhosszdiszperzív (WD XRF) és az energiadiszperzív (ED XRF) detektálási módot, melyek közül csak az utóbbi alkalmas több elem karakterisztikus röntgensugárzásának egyidejű detektálására [13].

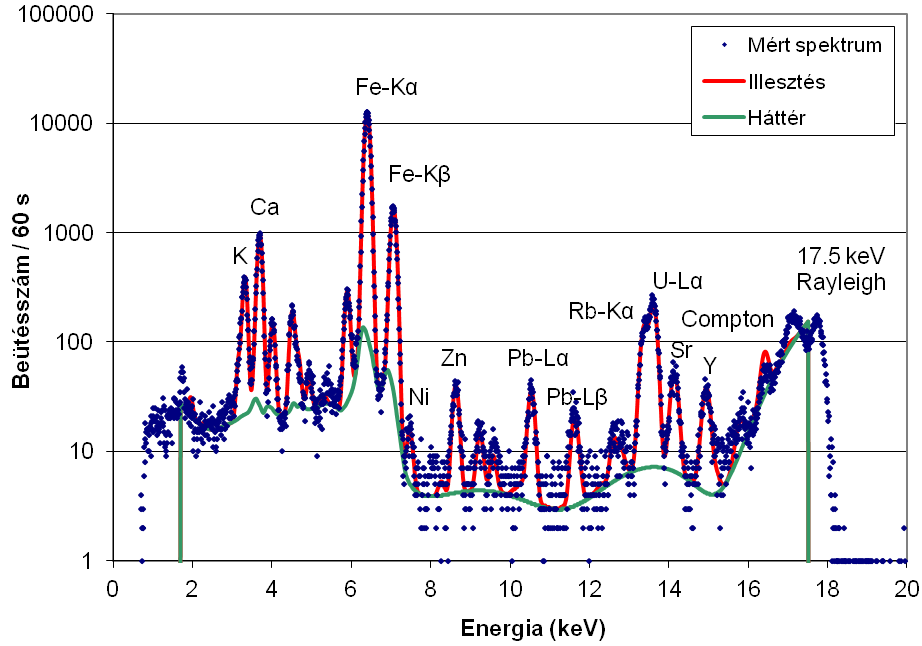
A mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia-analízis két fő módban alkalmazható elemanalitikára. Amennyiben egy előre kiválasztott mikroszkopikus térfogatot gerjesztünk kis nyalábatmérőjű röntgensugárzással akkor pontanalízisről beszélünk, míg pásztázó módban vonal menti analízisre, illetve kétdimenziós elemeloszlás térképek készítésére van lehetőség. Az utóbbi esetben a mintát precíziós léptető motorokkal az álló nyaláb fókuszsíkjaiban kell mozgatni. A mérés térbeli felbontását alapvetően a röntgennyaláb átmérője határozza meg, mivel ma már $1\text{ }\mu\text{m}$ alatti pontossággal pozícionálható a mintaasztal [13].

2.3.2 Kvantitatív analízis

Geokémiai (migrációs, szorpció, stb.) folyamatok pontos leírásához a minták főkomponensein kívül a kis- és nyomnyi mennyiségben jelenlévő elemek mintán belüli koncentráció eloszlását is ismernünk kell, amire előnyös tulajdonságai miatt alkalmas a μ -XRF.

Először a mintában előforduló elemeket azonosítjuk a csúcsokhoz tartozó energia vagy hullámhossz értékek alapján. Ezután az egyes elemek karakterisztikus röntgenvonalaihoz tartozó nettó csúcsterületet és azok háttér értékét határozzuk meg. Az energiadiszperzív detektorok viszonylag rossz energiafelbontása, valamint a karakterisztikus csúcsok esetleges átfedése miatt a háttérrel lineáris függvény helyett polinommal közelítjük. Ideális esetben a csúcsokra Gauss-függvényeket illesztünk (8. ábra), de az ionizáló sugárzás

által keltett töltéshordozók eltérő drift sebessége, valamint a detektorkristály elégtelen töltésbegyűjtése miatt numerikus csúcsalak-korrekciót kell alkalmazni. Ennek a főösszetevőkből származó nagyon intenzív csúcsok közvetlen közelében kis intenzitású, nyomnyi mennyiségben jelenlévő összetevőkből származó csúcsok pontos illesztésekor van jelentősége (8. ábra). Az illesztések elvégzésére az AXIL a legelterjedtebben használt programcsomag, ami a nemlineáris legkisebb négyzetek módszert alkalmazza [10, 13].



8. ábra. Karakterisztikus csúcsok és háttér illesztése egy uránnal kezelt BAF minta egy pontjában felvett μ -XRF spektrumra [16]

Az illesztésből kapott karakterisztikus intenzitásokból következtetni lehet a mintában előforduló elemek koncentrációjára. A másodrendű effektusok elhanyagolásával egy d vastagságú homogén minta egy adott i elemhez tartozó E_i energiájú röntgenvonal intenzitásának koncentrációfüggése a mintában monokromatikus gerjesztés esetén a következőképpen írható le:

$$I_i(E_i) = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi} \frac{\varepsilon(E_i)}{\sin\psi_0} C_i \cdot \omega_{Xi} \cdot p_i \cdot J_{Xi} \cdot \tau_i(E_0) \cdot \frac{1 - \exp\left[-\rho d \left(\frac{\mu_s(E_0)}{\sin\psi_0} + \frac{\mu_s(E_1)}{\sin\psi_1}\right)\right]}{\frac{\mu_s(E_0)}{\sin\psi_0} + \frac{\mu_s(E_1)}{\sin\psi_1}} I_0(E_0) \quad (2)$$

ahol $I_i(E_i)$ az E_i energiájú egységnyi idő alatt egységnyi térszögben mért karakterisztikus röntgenfotonok száma; $d\Omega_1$ és $d\Omega_2$ a gerjesztő és kilépő röntgensugárzás differenciális térszögei; $\varepsilon(E_i)$ az E_i energiájú foton detektálási hatásfoka; C_i az i elem koncentrációja a mintában; ω_{Xi} az i elem X elektronhájára vonatkozó fluoreszcenciahozama; J_{Xi} az ugyanarra

vonatkozó ugrási viszony; p_i az X vonalcsoponton belül az analizált röntgenvonallal intenzitásaránya; E_{xi} az i elem X héjának gerjesztési energiája; E_{max} a gerjesztő sugárzás maximális energiája; $\tau_i(E_0)$ az i elem teljes fotoelektromos tömegabszorpciók együtthatója E_0 energián; ψ_0, ψ_1 a minta síkjától mért beesési és detektálási szög; $\mu_s(E)$ a minta E energiára vonatkozó tömegabszorpciók együtthatója; $I_0(E_0)$ a gerjesztő sugárzás intenzitása E_0 energián [13].

Az elemek koncentrációjának meghatározására különböző kvantitatív eljárásokat dolgoztak ki, ugyanis a (2) képlet alapján látható, hogy sok elemet tartalmazó minta esetén egy adott elem karakterisztikus röntgenintenzitása a tömegabszorpciók együtthatón keresztül nemlineárisan függ a mintában jelenlévő összes többi elem koncentrációjától. A régebben alkalmazott kísérleti (pl. kompenzációs vagy hígítási) módszereket azok sok időt igénybe vevő minta előkészítése miatt felváltották a matematikai módszerek. Utóbbiakat két fő csoportra bonthatjuk: numerikus mátrixhatás-korrektions módszerre valamint a széles körben elterjedt alapvető paraméterek, illetve Monte-Carlo-módszerekre [13].

A standard nélküli alapvető paraméterek módszerében kis számú kalibrációs standardot alkalmaznak a nehezen számítható geometriai faktorok, a gerjesztő sugárzás energiaspektruma és amplitúdójának meghatározásához. Ehhez azonban a mért spektrumban karakterisztikus röntgenvonallal nem rendelkező elemek (maradék mátrix) összetételét meg kell tudnunk becsülni:

- amennyiben a maradékmátrixhoz tartozó elemek koncentrációi ismertek, akkor a koncentrációk egyszerű iterációs módszerrel számíthatók;
- ha a maradékmátrixhoz tartozó elemek koncentrációinak arányai ismertek, akkor a gerjesztő sugárzás I_0 intenzitásának meghatározásához egy független standard mérése szükséges;
- ha a maradékmátrix összetétele nem ismert, akkor a maradékmátrix átlagrendszáma a koherens és inkohérens szórt intenzitások arányából határozható meg, amely a mintának az analizálandó elemekre vonatkozó tömegabszorpciók együtthatójának iterációs számításához a nulladik közelítés.

2.4 Többváltozós statisztikai módszerek

Többváltozós statisztikai módszereket a környezetkutatás számos területén használnak nagyméretű adatmátrixok kezelésére. Alkalmazásuk célja új információk kinyerése az adathalmazt leíró faktorok számának és összetételének becslésével. Számos többváltozós statisztikai módszer ismert, melyek közül a dolgozatomban a főkomponens analízist (Principal Component Analysis), a pozitív mátrix faktorizációt (Positive Matrix Factorization) és a klaszter analízist (Cluster Analysis) alkalmaztam.

2.4.1 Főkomponens analízis

A főkomponens analízis (PCA) a környezettudományban és a légköri kutatásokban az egyik legelterjedtebb statisztikai módszer, ami az adatmátrix dimenzióját a mért változók egymás közötti korrelációja alapján csökkenti, az eredeti változók számához képest szignifikánsan kevesebb, új változó, azaz főkomponens bevezetésével. A PCA a szinguláris érték felbontást (Singular Value Decomposition, SVD) veszi alapul, ami egy adott $m \times n$ dimenziójú mátrixot három mátrixra bont fel a (3) képlet szerint:

$$\mathbf{X}_{m \times n} = \mathbf{U}_{m \times r} \mathbf{S}_{r \times r} \mathbf{V}_{r \times n}^T \quad (3)$$

ahol $\mathbf{U}$ és $\mathbf{V}$ ortonormális mátrixok, $\mathbf{S}$ pedig a szinguláris értékeket tartalmazó diagonális mátrix. Az r darab szinguláris érték az $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ vagy $\mathbf{X} \mathbf{X}^T$ mátrixok sajátértékeinek négyzetgyökei. $\mathbf{U}$ és $\mathbf{V}$ mátrixok oszlopai a szinguláris vektorokból állnak, amik a szinguláris értékekhez tartozó sajátvektorok [14].

Amennyiben csak az első h legnagyobb szinguláris értékhez tartozó vektort vesszük figyelembe, akkor előállítható egy h rangú mátrix az alábbi képlet alapján:

$$\mathbf{X}^{(h)} = \sum_{k=1}^h u_k s_k v_k^T \quad (4)$$

ahol s_k a k . szinguláris érték, u_k és v_k pedig az ehhez tartozó $\mathbf{U}$ és $\mathbf{V}$ mátrixok k . oszlopa.

A módszer célja lényegében egy súlyozás nélküli legkisebb négyzetek módszerével történő mátrixillesztés, amikor az eredeti és a (4) képlettel definiált mátrix elemei közötti négyzetes eltérés összegét minimalizáljuk [14]:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\mathbf{X}_{ij} - \mathbf{X}_{ij}^{(h)} \right)^2 \quad (5)$$

A faktoranalízisről akkor beszélhetünk, ha $\mathbf{X}$ kovariancia mátrixa $\mathbf{X}\mathbf{X}^T$ mátrix többszöröse. Ekkor a szinguláris érték felbontás a kovariancia mátrix sajátvektorait állítja elő, valamint $\mathbf{S}$ mátrix sajátértékeiből a főkomponensekhez rendelt varianciák kiszámíthatók. PCA esetében az eredeti adatmátrixot $n \times p$ és egy $p \times m$ mátrix szorzataként közelítjük, ahol p a megoldás rangját adja meg, $\mathbf{G}$ és $\mathbf{F}$ a faktorokat leíró, p rangú mátrixok, $\mathbf{E}$ pedig a maradék mátrix [14]:

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E} \quad (6)$$

A szinguláris érték felbontáshoz hasonlóan a PCA is egy legkisebb négyzetek módszerével történt mátrixillesztésre visszavezethető probléma, amikor is az eredeti mátrix p rangú közelítésekor a maradék mátrix (Frobenius) normáját kell minimalizálni [14].

Egy mátrix szinguláris érték felbontása nem független oszlopainak illetve sorainak változásától kivéve, ha egy sort vagy egy oszlopot egy másikkal felcserélünk. Emiatt a mátrix egy oszlopának vagy sorának megváltoztatása (pl. standardizációja) különböző mátrix felbontást eredményez. Környezeti (pl. geokémiai) minták méréséből származó adatmátrix változói (kémiai elemek vagy komponensek) az eltérő folyamatok miatt akár különböző koncentráció nagyságrendben és bizonytalansággal fordulhatnak elő, aminek PCA-val történő kiértékelésekor az első h komponenst csak a legnagyobb koncentrációban előforduló elemek határozzák meg. Ezért a standardizációt névén autoskálázást szokták alkalmazni, ami a változókat hasonló súllyal veszi figyelembe, de nagyobb súlyt rendel a kisebb statisztikus hibával rendelkező adatokhoz [15]:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (7)$$

ahol $\bar{x}_j$ az adott változóhoz tartozó mérési eredmények átlaga (8), s_j pedig a (9) képlet szerint definiált adott változóhoz tartozó szórás adatok.

$$\bar{x}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_{ij} \quad (8)$$

$$s_j^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \quad (9)$$

A főkomponensek az eredeti változóban kifejezve negatív értéket is felvehetnek, ami antikorrrelációt fejez ki. Környezeti mérések adatmátrixa esetén szükséges lehet az egyes mérési pontokhoz az új változók (főkomponensek vagy faktorok) szerinti megoszlást hozzárendelni, amely negatív értékek esetén nehezen értelmezhető. Ilyen esetekben más többváltozós statisztikai módszert kell alkalmazni.

2.4.2 Pozitív mátrix faktorizáció

A pozitív mátrix faktorizáció (PMF) a légköri aeroszol forrás megoszlásának elemzésben használt, dimenzió csökkentő eljárás, ami két nemnegatív mátrixra bontja fel az adatmátrixot. Kétdimenziós esetben az alábbi módon definiálhatjuk az eljárást:

$$E_{ij} = X_{ij} - Y_{ij} = X_{ij} - \sum_{h=1}^p G_{ih} F_{hj} \quad (10)$$

ahol E a maradék mátrix, Y a modell mátrix, X a bemeneti adatmátrix i mintavételi ponttal és j változóval, G és F a bal és jobb oldali faktor mátrixok, p pedig a faktorszám [14].

A célfüggvény minimalizálásával kaphatjuk meg a legjobb PMF felbontást, abban az esetben, ha G és F értékeit nemnegatívnak választjuk:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (11)$$

ahol σ_{ij} az egyes adatpontokhoz tartozó bizonytalanságok [3].

A (11) képlet alapján látható, hogy az adatmátrix megfelelő súlyozáshoz a módszer a mért értékekhez tartozó bizonytalanságokat is felhasználja, ezáltal lehetővé téve a mátrix elemek különálló kezelését. Ennek következményeképp a kimutatási határ alatt mért értékeket is bele lehet venni az adatsorba, ezáltal elkerülve az adatvesztést, amennyiben megadjuk azok bizonytalanságát. A súlyozáson kívül a főkomponens analízistől még abban is különbözik, hogy nem hierarchikus, azaz a faktorok nem ortogonálisak egymásra, de a mérések során ezt a tulajdonságot általában nem szokták megkövetelni. A PMF algoritmus hátrányai közé sorolható azonban, hogy több paraméter együttes szabályozásának igénye miatt megoldása több időt vesz igénybe [14].

A faktorok meghatározására kétféle eljárást lehet alkalmazni, melyek közül az egyik a sajátvektor analízis. Ebben az esetben a p legjelentősebb szinguláris vektort egy T nem szinguláris, négyzetes mátrix segítségével a (12) képlet szerint addig forgatjuk, amíg az értékei nem negatívak lesznek.

$$X = GF + E = GTT^{-1}F + E = \bar{G}\bar{F} + E \quad (12)$$

ahol az új, elforgatott faktorok $\bar{F} = T^{-1}F$ és $\bar{G} = GT$.

Minden forgatás felírható elemi forgatások sorozataként, amik közül egyet a (13) képlet szerint definiált mátrix pár ír le. A forgatást a negatív értékek megszüntetésére

használják, ugyanakkor új negatív elemek keletkezhetnek a T^1 mátrix hatására, így ez a módszer nem minden esetben vezet megfelelő eredményre [19].

$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & a \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, T^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -a \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

A sajátvektor analízis helyett emiatt a többlépcsős iterációs módszert szokták alkalmazni, ami különböző pszeudorandom kezdeti értékekből indul ki. Az eljárás végén minden futási eredmény célfüggvényét összehasonlítva, a legkisebbhez tartozó G és F mátrixok lesznek a megoldások. Amennyiben a problémának több lokális megoldása is van, akkor a különböző futási eredmények különböző célfüggvény értékeket, így különböző mátrixokat adnak eredményül. A jelenleg ismert iterációs (gradiens csökkentő, aktív sorozat, blokk főtengety) módszerek csak a lokális minimum megtalálását teszik lehetővé [14].

Ezeknél a módszereknél a faktorszámot előre meg kell adni, ami kiértékeléskor problémát okozhat, ugyanis ha p faktor van a mátrixban, de $p+1$ faktorra végezzük el az elemzést, akkor lesz egy olyan faktorunk, ami a mátrix „zaját” írja le. Amennyiben viszont $p-1$ faktorra hajtjuk végre az elemzést, akkor a különböző megoldások nem írják le helyesen a mátrixot. Ugyancsak gondot jelent, ha a mátrix p -edik szinguláris értéke kisebb a zajszintnél, mert ebben az esetben lehet egy olyan megoldás, ami helyesen leírja a p darab faktort, de $p-1$ faktort és a „zaj” is jó megoldást ad [14].

2.4.3 Klaszter analízis

A klaszter analízis olyan többváltozós statisztikai módszer, ami a mérési pontokat különböző csoportokba, ún. klaszterekbe sorolja a változók által meghatározott többdimenziós térben mért távolságuk vagy hasonlóságuk alapján. A klaszter analízis két fajtája különböztethető meg az alapján, hogy az új klasztereket az előzőleg kialakított klaszterek alapján keresi meg (hierarchikus), vagy egyszerre határozza meg (nem hierarchikus) [21].

Nem hierarchikus klaszterelemzési módszereket nagyszámú mérési pontot tartalmazó adatmátrix esetén szoktak alkalmazni, melyek közül a K-közép módszert (K-center model) használtam. Az algoritmus minden egyes objektumot (mérési pontot) ahhoz a klaszterhez sorol, amelyiknek a centroidja („tömegközéppontja”) a legközelebb esik az adott objektumhoz, a következő lépések szerint [21]:

- 1.) k számú klaszter véletlenszerű létrehozása,
- 2.) A klaszterek centroidjainak és mindegyik objektum mindegyik centroidtól mért távolságának kiszámítása,
- 3.) Minden olyan objektum áthelyezése, amely nem a hozzá legközelebbi centroidhoz tartozó klaszterben van,
- 4.) Az előző két lépést addig kell ismételni, amíg valamilyen konvergencia kritérium nem teljesül vagy a klaszterek nem változnak meg.

Az algoritmus legnagyobb előnye egyszerűsége és gyorsasága, ami lehetővé teszi nagy adattömbön való alkalmazását is. Hátránya viszont a többi nem hierarchikus klaszterezéshez hasonlóan, hogy csak a probléma lokális minimumát találja meg, ugyanis nem feltétlenül ugyanazt az eredményt adja különböző kezdeti értékekből indulva [15].

3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A minták a Bodai Agyagkő Formációt feltáró fúrásokból származtak, melyek a BAF két típusterületéről (3. ábra) származtak. Az Ib-4-es fúrás (Ib4-es minta) a Gorica blokkot tárta fel, míg a Delta-11-es fúrás (D11-es minta) a Nyugat-mecseki antiklinálisban mélyült Alfa vágatból származik. A magmintákból nagy tisztaságú Si lapra rögzített (~50 μm vastagságú) vékonycsiszolatok készültek. 0,1 M NaCl oldatot elektrolitként használva a pórúsvízhez hasonló ionerősségű 6,8 pH értékű oldatot állítottak elő, amiben a csiszolt mintákat 72 órán keresztül áztatták. Az ásványtani összetétel szempontjából érdekesnek minősülő területekről optikai és elektronmikroszkópos felvételek születtek, melyek alapján kiválasztásra kerültek a szinkrotronsugárzáson alapuló mikronyalábos röntgenspektroszkópai módszerekhez (mikro-röntgenfluoreszcencia, mikro-röntgendiffrakció és mikro-röntgenabszorpció) szánt mintaterületek. Dolgozatomban a hasadó terméket reprezentáló, 0,0025 mM koncentrációjú UO_2^{2+} ion tartalmú oldattal kezelt minták $\mu\text{-XRF}$ mérésekből származó adatainak többváltozós statisztikai módszerekkel történő kiértékelését végeztem.

A méréseket az ANKA szinkrotron FLUO nyalábcatornáján végezték (Karlsruhe, Németország). A vizsgálatok Ni/Si multiréteg monokromátorral előállított nyalábbal, 17,5 keV rögzített energián folytak, hogy az U- L_3 abszorpciós él is gerjeszthető legyen. A $3 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es nyalábméret eléréséhez összetett refraktív lencsét alkalmaztak $45^\circ/45^\circ$ geometriában. Az egy pixelhez tartozó beütésszám-energia spektrum rögzítéséhez 10 másodperces pixelenkénti mérési időt és a nyalábátmérőnek megfelelő lépésközt (5 μm) alkalmaztak. Az adott minta $\mu\text{-XRF}$ méréssel végzett n . pásztázott területét a minta neve után írt „_rn” jelöli.

A kilépő karakterisztikus röntgensugárzást Si drift energiadiszperzív detektorral mérték. A pixelenként rögzített spektrumokban található csúcsok nettó területét meghatározva a Linux alatt futó AXIL szoftver segítségével, megkaptam az egyes elemekhez tartozó intenzitás értékeket. Az illesztési modellt egy pontban hosszabb ideig (60 s) felvett röntgenspektrum alapján állítottam fel.

Az elemek pixelekénti intenzitás eloszlása egy 3 dimenziós adatmátrixba került, melynek dimenziói a minta x illetve y irányú pixelszáma (k és l), valamint a mintát alkotó elemek száma (m). A különböző többváltozós statisztikai módszerekkel történő

kiértékeléshez olyan 2 dimenziós adatmátrixot kellett létrehozni, amelynek egyik dimenziója a mintát alkotó elemek, a másik pedig a sorba rendezett pixelek voltak. Ekkor tulajdonképpen minden elemhez tartozó $k \times l$ dimenziójú mátrixból egy $n = k \times l$ elemű vektort hoztam létre, majd az így kapott m darab vektort egy $n \times m$ méretű mátrixba raktam.

A többváltozós statisztikai módszerekkel történő kiértékelés után olyan 2 dimenziós, $n \times f$ méretű adatmátrixot kaptam melynek egyik dimenziója továbbra is a sorszámozott pixelekből állt, de másik dimenziója faktorokat vagy klasztereket tartalmazott. Mivel az egyes faktorok mintaterületen való eloszlásából is információ nyerhető a mintáról, ezért a kapott adatmátrixot a pixelek eredeti helyzetét reprezentáló 3 dimenziós, $k \times l \times f$ méretű mátrixszá alakítottam. Ezt úgy értem el, hogy az f faktorhoz tartozó mátrixot a 2 dimenziós mátrix f . oszlopához tartozó vektor elemeivel soronként töltöttem fel.

4. Mérési eredmények és értékelésük

A mérési eredmények többváltozós statisztikai módszerrel történő feldolgozásának célja az UO_2^{2+} ion koncentrációjának meghatározása az egyes ásványi fázisokhoz köthetően.

4.1 Főkomponens analízis

A nettó karakterisztikus röntgenintenzitásokat tartalmazó 2 dimenziós adatmátrixokon főkomponens analízist hajtottam végre IDAS (v2.1) program [17] segítségével, hogy meghatározzam az egyes mintaterületekhez tartozó mérési adatok értelmezéséhez szükséges új változók (főkomponensek vagy faktorok) számát. Ehhez először az adatmátrixokhoz tartozó kovariancia mátrixok sajátértékeit és sajátvektorait számoltam ki, majd a sajátértékekből meghatároztam az egyes faktorok varianciáját, illetve az első h darab faktor varianciájának összegét. Amennyiben a faktorok teljes varianciája elérte a 95%-os konfidencia szintet az adott h faktorszámot használtam fel az adatmátrix további kiértékelésére (2. táblázat).

2. táblázat: A mintaterületekhez tartozó konfidencia szintek a z-transzformációval és anélkül végzett főkomponens analízis esetén

Mintaterület neve	d11u_r1		d11u_r2		d11u_r3	
Kiértékelés módja	Eredeti adatsor	z-transzformált adatsor	Eredeti adatsor	z-transzformált adatsor	Eredeti adatsor	z-transzformált adatsor
1	1,00	0,92	0,95	0,83	0,98	0,66
2	1,00	0,94	1,00	0,92	0,99	0,79
3	1,00	0,96	1,00	0,94	1,00	0,87
4	1,00	0,96	1,00	0,96	1,00	0,90
5	1,00	0,97	1,00	0,97	1,00	0,93
6	1,00	0,98	1,00	0,98	1,00	0,95
7	1,00	0,98	1,00	0,98	1,00	0,97
8	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98
9	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98
10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
11	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
12	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
13	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
14	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

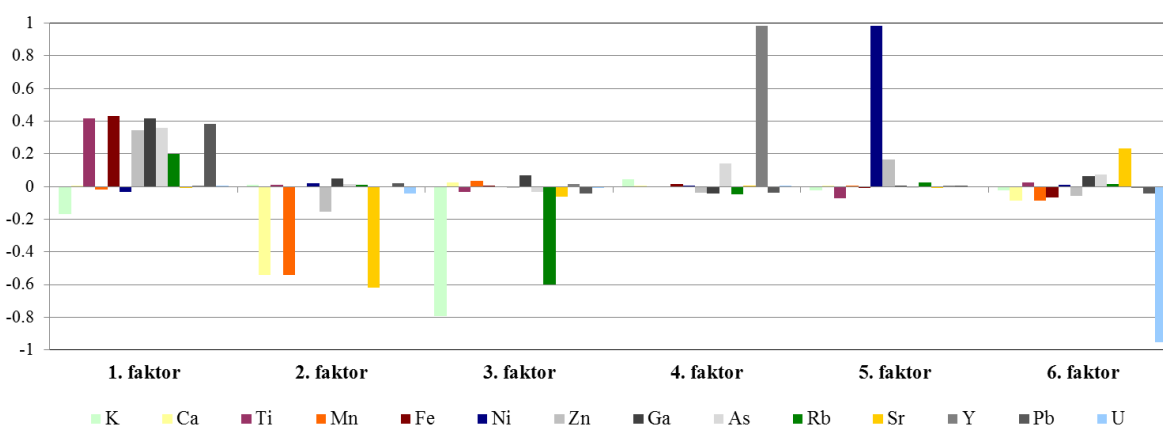
Az eredeti, mért adatokat felhasználva minden mintaterület esetén nagyon kicsi faktorszámot kaptam (2. táblázat), ugyanis a vas varianciája az adatmátrix teljes varianciáját meghatározta. Ennek oka a vas többi elemhez képesti többszörös intenzitása volt. Ezért az adatmátrixon z-transzformációt (autoskálázást) hajtottam végre, ami az egyes változók szerint skálázza a mért intenzitás értékeket. Ebben az esetben a 95%-os konfidencia szinthez nagyobb faktorszámokat kaptam eredményül (2. táblázat).

A varianciákon kívül az egyes faktorok eredeti változók szerinti összetételét is meghatároztam a program segítségével. A sajátvektorokat az IDAS (v2.1) program segítségével varimax módszerrel úgy forgattam el [17], hogy minden egyes faktor minél kevesebb változóban, minél nagyobb súllyal forduljon elő. Ehhez az alábbi kifejezést maximalizáltam:

$$\sum_{j=1}^k \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (\tilde{a}_{ij}^2 - \overline{\tilde{a}_j^2})^2 \right) \quad (14)$$

ahol $\tilde{a}_{ij}$ az $\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A}\mathbf{G}^T$ elforgatott faktorsúly mátrix elemei ($\mathbf{A}$ az eredeti faktorsúly mátrix, $\mathbf{G}$ ortogonális mátrix), k a faktorszám, n pedig a pixelszám [19].

A z-transzformáció és a varimax elforgatás eredményeképp kapott mátrix antikorrelációra utaló negatív értékeket is tartalmazhat (9. ábra), amiből nem képezhető egyszerűen a faktorok szerinti megoszlás az egyes mérési pontokban (pixelekből). A kvantitatív analízishez ezért más, olyan többváltozós statisztikai módszer alkalmazása szükséges, ami megköveteli a faktorok nemnegatív tulajdonságát.



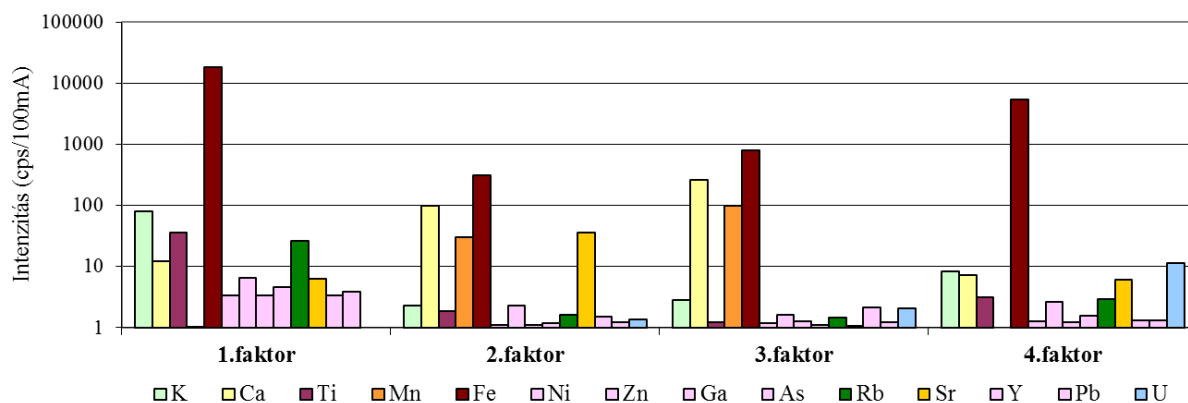
9. ábra. d11u_r3 mintaterület μ -XRF eredményeinek PCA felbontása 6 faktor esetén

4.2 Pozitív mátrix faktorizáció

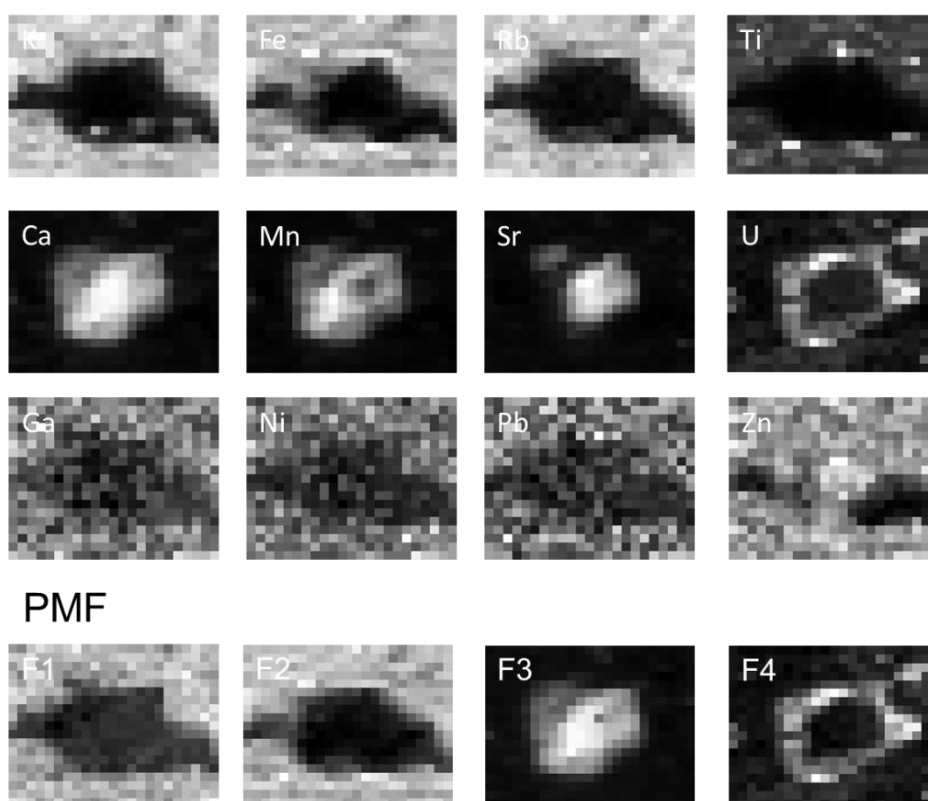
A különböző mintaterületek nettó karakterisztikus röntgenintenzitás adatain pozitív mátrix faktorizációt hajtottam végre a fő összetevők és az ásványi fázisok azonosítása végett. Ehhez az EPA PMF 3.0 programot használtam, ami különböző kezdeti értékeket használva, iterációs módszerrel határozza meg a faktorokat [3]. A program a mintaterületek egyes elemekhez rendelhető pixelenkénti intenzitás értéke és szórása, valamint a bemeneti paraméterként megadott futás- és a faktorszám alapján határozza meg két nemnegatív értékeket tartalmazó faktor mátrixot.

A faktorszámot a főkomponens analízis során kapott eredményekből határoztam meg. Értékét a z-transzformált adatsor 95%-os konfidencia szintjéhez tartozó faktorszámnak vettem. A futási számot minden mintaterület esetében 20 értékben rögzítettem, ugyanis ugyanazon adatsor többszöri kiértékelésekor, amikor a program különböző kezdeti értékeket vett alapul, közel azonos eredményt kaptam. Ennél nagyobb futási szám esetében nagy méretű adatmátrixokat (pl. d11u_r1) a program nem mindig tudott kezelni, ami hibaüzenettel történő leállást eredményezett [3]. A kiértékelés eredményeképpen a program minden kezdeti értékre megadta az egyes mérési pontok faktor, illetve a faktorok eredeti változó szerinti összetételét (**G** és **F** mátrix).

A Nyugat-mecseki antiklinálisból származó UO_2^{2+} ionnal kezelt minták PMF módszerrel történő kiértékelésekor megkaptam a faktorok elemek szerinti intenzitás eloszlását (10. ábra), ami alapján a minta fő összetevőit lehetett meghatározni. Ezek azok az elemek (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr) voltak, amik legalább egy faktor ásványi fázisként történő azonosításában részt vettek (10. ábra). Egy elem nyomelemként való viselkedését az elemeloszlás térképe alapján is igazolni lehetett, ugyanis ilyen esetekben kevés kiszóró pont kivételével intenzitása a teljes mintaterületen közel azonos volt (11. ábra).



10. ábra. A faktorok eredeti változók szerinti intenzitás összetétele d11u_r2 mintaterület esetén a rózsaszín változók nyomelemek



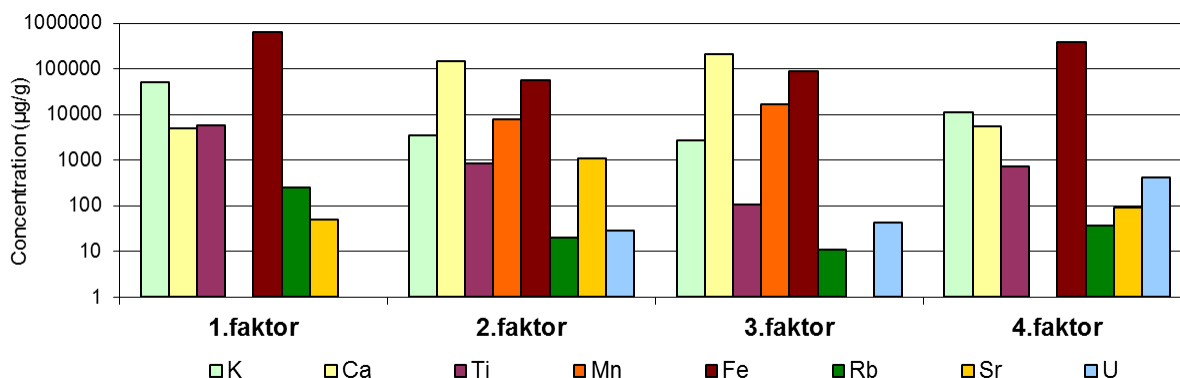
11. ábra. Elem- és faktoreloszlás térképek a d11u_r2 mintaterületen

A kiértékelés során nem vettem figyelembe az egyes faktorokhoz tartozó maximális koncentráció értékeket, az elemek eltérő abszorpciós képességét, valamint karakterisztikus röntgenvonalának gerjeszthetőségét, így az intenzitás eloszlás torz képet nyújt a faktorok elem összetétel arányáról. A faktorokhoz köthető kémiai elemek szerinti koncentrációkat a kis mintavastagság miatt a másodlagos gerjesztési effektusok elhanyagolásával a (2) képlet alapján iterációs eljárással számoltam. A gerjesztő intenzitás és a geometriai paraméterek meghatározása a NIST SRM 613 standard mérése alapján történt. A monokromatikus

gerjesztés miatt az egyes elemekre vonatkozó érzékenységek számítását az alapvető fizikai paraméterekkel végeztem. A 17,5 keV gerjesztő energián, levegőn felvett röntgenspektrumok a káliumnál kisebb rendszámú elemekről nem tartalmaznak információt, ezért a koncentrációk kiszámításához a maradékmátrixszal kapcsolatban az alábbi feltételezéseket használtam:

- az abszorpciós korrekcióhoz a minta vastagságára 50 μm , a közet átlagos sűrűségére 2,7 g/cm^3 értéket vettem figyelembe;
- a kálium és a vas oxid (K_2O , Fe_2O_3), míg a kalcium karbonát formájában (CaCO_3) fordult elő;
- a mintában ezen kívül még alumínium-szilikátok ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ összetétellel véve figyelembe) fordultak elő fő összetevőként;
- az abszorpciós korrekció során csak a fő összetevőket vettem figyelembe.

Ezek alapján és az egyes elemek atomi tömegabszorpciós együtthatójának ismeretében megbecsülhető a minta teljes abszorpciója a gerjesztő energiára, valamint a vizsgált elemek karakterisztikus vonalainak energiáira. Látható, hogy a $\mu\text{-XRF}$ mérési módszerrel nem kimutatható elemek (Si, Al, O) is jelentős hányadot képviselnek az abszorpciós korrekcióban.



12. ábra. A faktorok eredeti változók szerinti koncentráció összetétele d11u_r2 mintaterület esetén

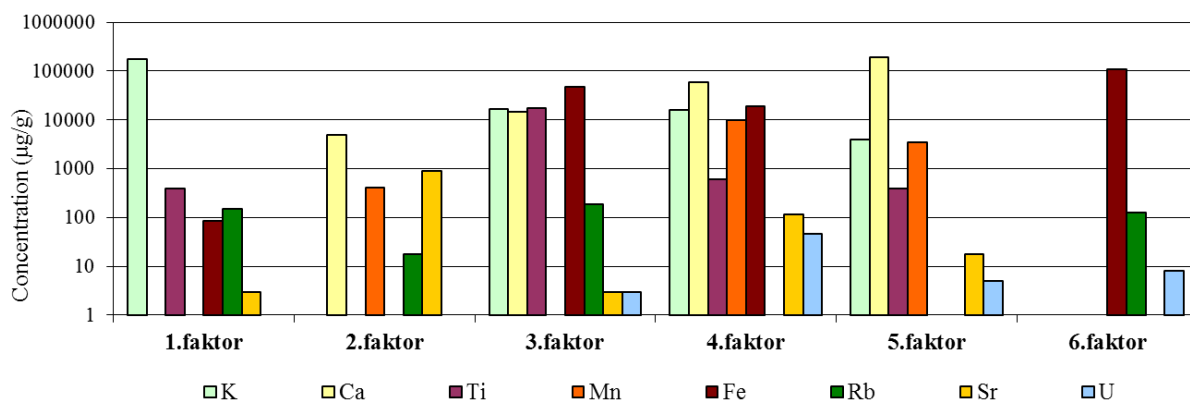
Az elemi koncentrációkban kifejezett faktorsúlyokból, valamint a faktor eloszlás térképek és az elemtérképek összehasonlításából következtethettem a mintát alkotó ásványi fázisokra (12, 13 és 14. ábrák). Minden mintaterület esetében megfigyelhető az agyagos mátrixhoz köthető faktor (1. faktor a d11u_r2 és 3. faktor a d11u_r3 mintaterület esetében), ami legnagyobb koncentrációban káliumot, kalciumot, vasat és titánt tartalmazott. Ez egyrészt az illit kötegek és az azok közé ékelődött nanométeres hematit szemcsék, másrészt

a titánt tartalmazó rutil és ilmenit, valamint a kalciumot tartalmazó szmektit jelenlétével magyarázható [6]. Ezeken az elemeken kívül nem elhanyagolható mennyiségben tartalmazott még rubídiumot, ami az illit szerkezetébe tud beépülni [16].

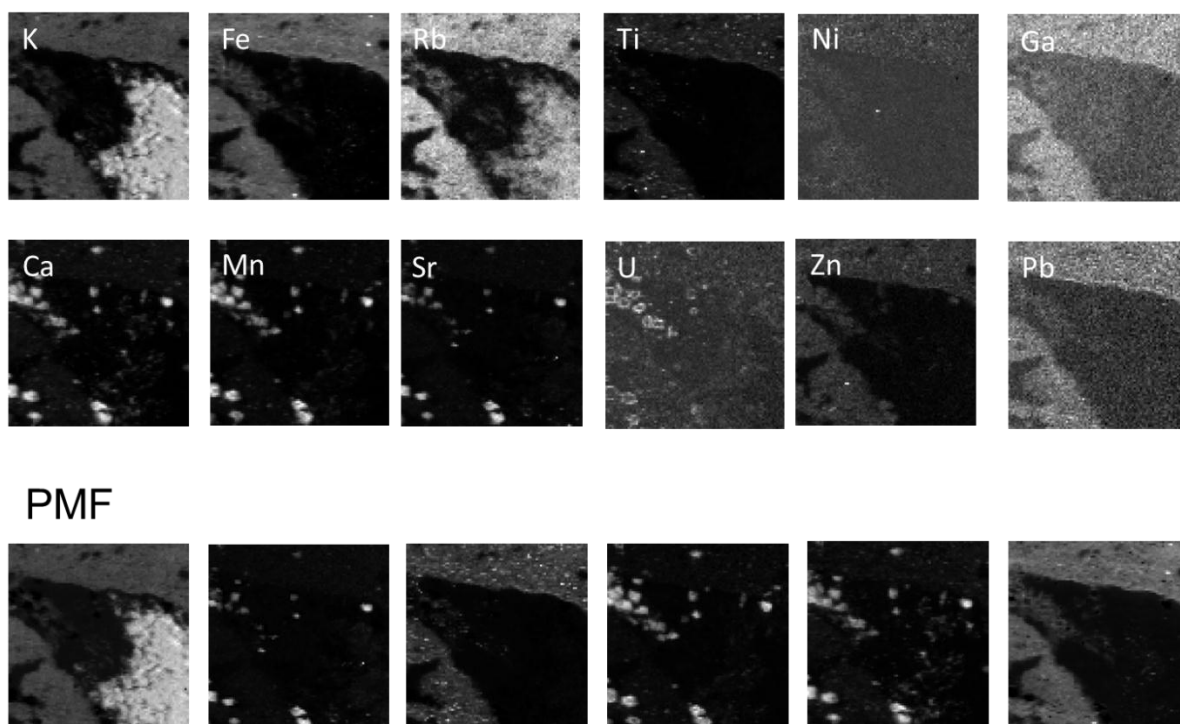
A faktor eloszlás térképeket vizsgálva még a kalcium-mangán dús ásványi fázisok is azonosíthatók (3. faktor a d11u_r2 és 2. faktor a d11u_r3). A kalcit szerkezetébe a stroncium tud beépülni, amit a faktor jelentős stroncium tartalma igazol.

A d11u_r2 mintaterület esetében a 2. faktor eloszlás térképe nagyon hasonlít az agyagos mátrixéhoz (14. ábra), azonban kálium és vas koncentrációja egy nagyságrenddel kisebbek (13. ábra). Hasonló jelenség figyelhető meg a d11u_r2 mintaterület esetében is, de ebben az esetben a kalcium-mangán dús ásványi fázishoz köthető a jelenség. Mindkét eset azzal magyarázható, hogy az agyagos mátrix nem tölti ki teljesen az adott pixelhez tartozó gerjesztési térfogatot, ennek következtében a faktorok nem minden esetben feleltethetők meg egy ásványi fázisnak.

A d11u_r3 mintaterületet vizsgálva még a káliföldpát azonosítható. Ennek a faktornak az elemösszetételét megvizsgálva látható, hogy jelentős mennyiségben tartalmaz rubídiumot, ami igazolja, hogy ez az elem be tud épülni ebbe az üregkitöltő ásványba [16].



13. ábra. A faktorok eredeti változók szerinti koncentráció összetétele d11u_r3 mintaterület esetén



14. ábra. Elem- és faktoreloszlás térképek a d11u_r3 mintaterületen

Mindkét mintaterület esetében a faktorok elemek szerinti eloszlásából következtethetünk a jelentős uránmegkötő képességgel rendelkező, gyűrűs megjelenésű ásványi fázis (a 4. faktor a d11u_r2 és a d11u_r3 mintaterületeken) jelenlétére. A faktor elemösszetétele alapján megpróbáltam azonosítani az ásványi fázist, de nagy kálium, kalcium és mangán tartalma ellentmond mind az elem-, mind a faktoreloszlás térképek által mutatott eredményeknek. Ennek oka a kalcit esetén is fellépő jelenség, miszerint a nagyobb energiájú karakterisztikus vonallal rendelkező elemekről (pl. stroncium) a pixel mélyebb részéről is információt kapunk, míg a könnyű elemeket (pl. oxigén) a detektor nem érzékeli.

Ennek ellenére a faktorok átlagos elem összetétele (13. ábra) alapján az egyes ásványi fázisok UO_2^{2+} ionmegkötő képességéről is információt szerezhetünk. Urán megkötő képessége ez alapján más ásványi fázisokhoz képest egy nagyságrenddel nagyobb. A kapott százalékos megoszlás értékek azonban rendkívül pontatlanok, ezért a nemhierarchikus K-közép klaszter analízis módszerét alkalmaztam pontosabb eredmény kiszámolására.

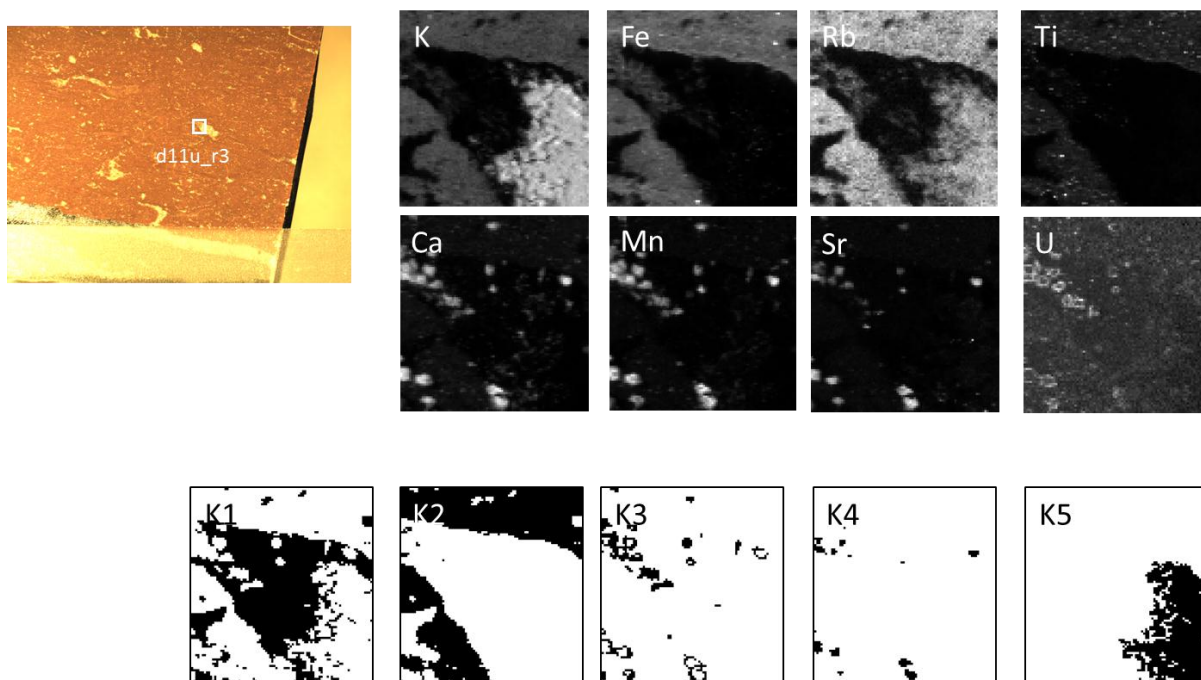
4.3 Klaszter analízis

A klaszter analízis során a klaszterszám meghatározására felhasználtam a főkomponens analízis és a pozitív mátrix faktorizáció eredményeit. Egyik mintaterület esetében sem vettem a klaszter számot nagyobbnak, mint a PMF során alkalmazott faktorszám, mert a minta biztosan nem tartalmaz ennél több elkülöníthető ásványi fázishoz (pl. kálföldpát, kalcit) vagy ásványhalmazhoz (agyagos mátrix) köthető területet. Klaszter analízis során a klaszterek meghatározásához csak azokat a mintában jelenlévő elemeket vettem figyelembe, melyek a PMF módszerrel eredményül kapott faktorokban meghatározók voltak. Erre azért volt szükség, mert a kis- röntgenintenzitással és nagy szórással mért elemek a klaszteranalízis eredményét torzítják, ugyanis ez a módszer nem rendelkezik az egyes mérési pontok szórását figyelembe vevő súlyozási módszerrel.

A klaszterekhez sorolt pixelek karakterisztikus intenzitásainak átlagát véve meghatározhatjuk az egyes klaszterekre jellemző átlagos összetételt. Ennél kisebb statisztikus hibával terhelt eredményt kapunk, ha az azonos klaszterbe tartozó pixelekhez tartozó röntgenspektrumok összeadása után, az összegspektrum illesztésével határozzuk meg az intenzitásokat.

A klaszter analízis előtt mindegyik változót a maximumára normáltam, hogy az egyes kémiai elemek röntgenintenzitásai által meghatározott dimenziók egyenlő súllyal szerepeljenek az objektumok közötti távolságok számításában. A klaszterszámot folyamatosan növelve vizsgáltam a mintaterület klaszter eloszlás térképeit, valamint az egyes klaszterek elemösszetételét.

A d11u_r3 mintaterület kiértékelése során a klaszter számot 5 értékben rögzítettem, ugyanis a klaszter eloszlás térképek (18. ábra) ebben az esetben mutatták a legjobb egyezést a mintaterületen előforduló fő ásványi fázisokkal. Ezek az ásványi fázisok a kálföldpát, a karbonátok és a fő kémiai alkotójuk kis rendszáma miatt a μ -XRF mérések során nem kimutatható szilikátok (pl. albit, kvarc) voltak. Ezen kívül az olyan területeket, ahol a kálium és a vas együtt fordult elő, egységesen agyagos mátrixnak tekintettem. Ezeken a területeken a rétegszilikátok (főképp illit) mellett a finomszemcsés alapanyagban 10-100 nm-es hematit szemcsék találhatók [6]. Továbbá elkülöníthető volt egy olyan fázis, ami a kalciumban dús dolomitok szegélyén jelent meg.



15 ábra. Mikroszkópi szöveti kép, valamint elem- és klasztereloszlás térképek a d11u_r3 mintaterületen

Az egyes klaszterekhez tartozó területek fő ásványi fázisainak azonosítása után következtethetem a fázisok urán megkötő képességére. Az urán elemtérképén megjelenő gyűrűket elsősorban a 3. klaszter tartalmazza, de a vele szomszédos területek szegélyén is megjelenik. Ez okozza a 4. klaszterhez és a valószínűleg Na-, Al-szilikátot reprezentáló 1. klaszterhez tartozó jelentős uránintenzitást. A 2. klaszternek megfeleltethető agyagos mátrix jelentős urán adszorbens, ami összhangban áll a mérések korábbi kiértékeléséből kapott eredményekkel [16]. Az ehhez a klaszterhez rendelt pixelszám sokkal nagyobb, mint a gyűrűs fázis esetében, ezért az egy pixelre jutó urán intenzitás értéke sokkal kisebb. A 3. táblázat eredményei alapján látható, hogy az 5. klaszternek megfeleltethető káliföldpát gyakorlatilag nem kötötte meg az uránil iont.

3. táblázat: d11u_r3 mintaterületen mért urán intenzitás

Klaszter sorszáma	Pixelszám	U intenzitás [cps/100 mA]	U intenzitás [%]	Egy pixelre jutó urán intenzitás [cps/100 mA]
1	3040	2093	22	0,69
2	2937	3633	38	1,24
3	454	2820	30	6,21
4	135	708	7	5,24
5	1442	287	<3	0,19
Összes	8008	9542	100	1,19

Elmondható, hogy a harmadik, az urán dús gyűrűt is magába foglaló fázisnak megfeleltethető klaszterhez, az egész területre vonatkoztatva jelentős mennyiségű (30%) urán kötődött. Ez a fázis minden mintaterület esetén a vizsgált terület csak igen kis részét tette ki (18. ábra), azaz kevés számú pixelt lehetett hozzárendelni. Ennek következtében az egy pixelre jutó urán koncentráció a többi ásványi fázis többszöröse volt (3. táblázat). A fent említett fázis azonban a mintában elszórva általánosan megtalálható, így bár az agyagos mátrixhoz képest alárendelt szerepe van a megkötésben, hatása mégsem elhanyagolható.

4.4 Következtetések és továbblépési lehetőségek

A többváltozós statisztikai módszerekkel végzett kiértékelés eredményeképp az UO_2^{2+} ion ásványi fázisokon történő megkötődéséről kaptam információt. Az agyagos mátrixot reprezentáló faktorhoz minden mintaterület esetén jelentős urán koncentráció tartozott, míg az üregkitöltő ásványok (szilikátok, karbonátok) urán megkötő képessége csekély volt. A Nyugat-mecseki antiklinálisból származó minták esetében a kalcium dús ásványi fázis körül kialakult gyűrűs megjelenésű ásványi fázis szorpció képessége az agyagos mátrix többszöröse volt, azonban az átlagosan kisebb területi elterjedése miatt mégis az agyagos mátrix tekinthető a fő megkötő fázisnak.

Csak matematikai módszerek alkalmazásával a gyűrűs megjelenésű fázis pontosabb meghatározása nem lehetséges, hiszen a μ -XRF mérési módszer a nagy rendszámú kémiai komponenseket nem tudta kimutatni. Pontosabb meghatározásához elektronmikroszkópot célszerű alkalmazni, amivel viszont a kis koncentrációban jelenlévő (<400 ppm), nagy rendszámú urán nem detektálható. Ezért összességében elmondható, hogy egyik mikroanalitikai módszer sem alkalmazható önmagában a minta összes ásványi fázisának meghatározására és azok reprezentáns ionmegkötő képességének vizsgálatára.

A kőzetek radionuklid visszatartó képességének vizsgálata céljából a μ -XRF méréseket egy hasadási (Cs^+), egy korróziós (Ni^{2+}) és egy transzurán (Nd^{3+}) terméket reprezentáló ionnal is elvégezték. Ezen minták többváltozós statisztikai módszerrel történő kiértékelésének eredményeképpen további információt kaphatunk a különböző ásványok ionmegkötő képességéről. A Nd^{3+} ionnal kezelt minták esetében az előzetes kiértékelés eredményei alapján elmondható, hogy az UO_2^{2+} ionnal kezelt mintákhoz hasonlóan gyűrűs megjelenésű fázisok megjelenése figyelhető meg.

5. Összefoglalás

Dolgozatomban a Bodai Agyagkő Formáció nagy aktivitású radioaktív hulladék-tárolóként való felhasználásával kapcsolatban az MTA EK Környezetfizikai Laboratóriuma által UO_2^{2+} ionnal kezelt mintákon μ -XRF méréseinek többváltozós statisztikai módszerrel történő kiértékelését végeztem. A számos többváltozós statisztikai módszer közül a főkomponens analízist, a pozitív mátrix faktorizációt és a klaszter analízist alkalmaztam a mintát alkotó ásványi fázisok és azok ionmegkötő képességének vizsgálatára.

A minták μ -XRF mérések során kapott elemenkénti intenzitás eloszlás adatmátrixát többváltozós statisztikai módszerekkel értékeltem ki. Dimenzió csökkentő pozitív mátrix faktorizációt alkalmazva kiválasztottam azokat az elemeket, amelyek a faktorokban fő összetevőkként jelennek meg: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, U. Ezt követően klaszter analízist használtam, amely során a fő összetevők röntgenintenzitása által meghatározott többdimenziós térben az egyes pixelek hasonlóságai alapján csoportosítottam a területeket. A kiértékelés eredményeképp azonosítani lehetett, hogy a különböző reprezentáns ionok milyen elemek környezetében mekkora koncentrációban fordulnak elő, így módon az UO_2^{2+} ionok ásványi fázisokon történő megkötődéséről kaptunk információt.

A klaszterek elemösszetétele alapján elmondható, hogy minden mintaterület esetén jelentős urán koncentráció tartozott az agyagos mátrixot és a kalcium dús ásványi fázis körül kialakult, gyűrűs megjelenésű ásványi fázist reprezentáló faktorhoz. Utóbbi szorpció képessége a minta átlagos értékének többszöröse volt.

Az alkalmazott matematikai módszerekkel a jelentős uránmegkötő képességgel rendelkező fázist nem lehetett azonosítani, mert a μ -XRF mérési módszer nem képes minden kémiai alkotójának meghatározására. Ehhez más mikroanalitikai módszert (pl. elektronmikroszkópot) célszerű alkalmazni.

Dolgozatomban a többváltozós matematikai módszerek alkalmazhatóságát is vizsgáltam. Elmondható, hogy újabb információt kaptunk az elemtérképek és szórási diagramok vizsgálatához képest a kőzetet alkotó ásványi fázisok urán megkötő képességéről. Ezért más reprezentáns ionnal (Cs^+ , Ni^{2+} , Nd^{3+}) végzett kísérletek eredményeit is érdemes többváltozós statisztikai módszerrel megvizsgálni, hogy a mintát alkotó ásványok ion megkötő képességéről pontosabb információt kapjunk.

6. Irodalomjegyzék

- [1] Chikán G.: A Nyugat-Mecsek gazdaságföldtani értékelése, PhD értekezés, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, 2003
- [2] Konrád Gy., Hámos G.: A magyarországi nagy aktivitású radioaktív hulladéktároló telephely kijelölésének földtani szempontjai és az eddigi kutatások eredményei, Acta GGM Debrecina, 2006, Vol. 1., pp. 33-38
- [3] G. Norris, R. Vedantham: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide, 2008, U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington
- [4] Konrád Gy., Sebe K., Halász A., Babinszki E.: Sedimentology of a Permian playa lake: the Boda Claystone Formation, Hungary, Geologos, 2010, Vol. 1, pp. 27-41
- [5] Lázár K., Máthé Z.: Claystone as a potential host rock for nuclear waste storage, Vizsgálati jegyzőkönyv, Budapest, 2012,
- [6] Németh T., Demény A.: A Bodai Aleurolit Formáció mintáinak részletes ásványtani jellemzése, Vizsgálati jegyzőkönyv, Budapest, 2011
- [7] Bárdossy, Gy.: Radioaktív hulladék elhelyezésének kérdései Magyarországon, Magyar Tudomány, 1995, Vol. 8, pp. 935-942
- [8] Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, IAEA, 1997
- [9] F. H. Chung, D. K. Smith: Industrial application of X-ray diffraction, Marcell Dekker, 2000, ISBN 0-8247-1992-1
- [10] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, P. Van Espen: Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): new developments, X-ray Spectrom, 1994, Vol. 23, pp. 278–285.
- [11] http://www.reak.bme.hu/fileadmin/user_upload/felhasznalok/zagyvai/rad_hull_gazd_BSc_2012.pdf
- [12] <http://www.szinkrotron.hu/szink.htm>

- [13] Osán J., Kurunczi S., Török S., Varga I.: Röntgenfluoreszcens spektrometria, in: Záray G.: Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006, pp. 353-416
- [14] S. Comero, L. Capitani, B. M. Gawlik: Positive Matrix Factorisation (PMF): An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF, 2009, JRC Scientific and Technical Reports, Milano, Italy
- [15] D. L. Massart, L. Kaufman: The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis, Canada, 1983
- [16] Kéri A.: Nagyaktivitású radioaktív hulladék-tároló befogadó közetének vizsgálata, Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Természettudományi Kar, Budapest, 2012
- [17] I. Bondarenko, B. Treiger, R. Van Grieken, R., P. Van Espen: IDAS: A windows based software package for cluster analysis, Spectrochimica Acta, 1996, B51, 441–456.
- [18] Varga A. R., Szakmány Gy., Raucsik B., Máthé Z.: Chemical composition, provenance and early diagenetic processes of playa lake deposits from the Boda Silstone Formation (Upper Permian), SW Hungary, Acta Geologica Hungarica, 2005, Vol. 48/1, pp. 49-68
- [19] <http://www.inf.unideb.hu/valseg/dolgozok/igloi/kgtoobbvstat/kgtoobbvstgy.pdf>
- [20] Varga A., Raucsik B., Szakmány Gy., Máthé Z.: A Bodai Aleurolit Formáció törmelékes kőzettípusainak ásványtani, kőzettani és geokémiai jellemzői, Földtani Közlöny, Budapest, 2006, Vol. 136/2
- [21] Osán J.: Légköri szilárd részecskék és erőművi pernyék környezeti ciklusának analízise, PhD értekezés, KFKI Atomenergia Kutatóintézet, Budapest, 1996
- [22] Project Opalinus Clay: Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), 2002, Nagra Technical Report 02-05, NAGRA, Switzerland
- [23] NEA Sorption Project Phase II: Interpretation and Prediction of Radionuclide Sorption onto Substrates Relevant for Radioactive Waste Disposal Using Thermodynamic Sorption Models, 2005, NEA, Paris

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani:

Témavezetőmnek, **Dr. Osán Jánosnak** a folyamatos szakmai iránymutatásáért, a munkám során felmerült kérdések készséges megválaszolásáért, a kiértékelésben nyújtott segítségéért,

Konzulensemnek, **Dr. Zagvyai Péternek**, hogy tanácsaival és észrevételeivel hozzájárult szakmai fejlődésemhez,

Dr. Breitner Dánielnek, a geológiai kérdések megválaszolásában nyújtott segítségéért,

Börcsök Endrének, az EPA PMF 3.0 program használatában nyújtott segítségéért,

Dr. Török Szabinának, az MTA AEKI Környezetfizikai Kutatólaboratórium vezetőjének, hogy lehetővé tette számomra dolgozatom elkészítését,

az MTA AEKI Környezetfizikai Kutatólaboratórium valamennyi munkatársának segítőkézségükért.