

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar
Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék



**A szerves formában oldott radiokarbon ^{14}C
közvetlen mérése egy radioaktív
hulladéktározó talajvízfigyelő kútjaiban**

Készítette: **Molnár Anita**
IV. évfolyamos környezetmérnöki BSc szakos hallgató

Belső konzulens: Dr. Bodnár Ildikó

Külső konzulens: Dr. Molnár Mihály
MTA ATOMKI ^{14}C AMS Laboratórium

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen
2012.

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1 Radiokarbon keletkezése.....	4
2.1.1 Antropogén tevékenységek hatása a radiokarbon koncentrációra	6
2.2 Vízben előforduló szénformák	7
2.3 ^{14}C vízkor meghatározása.....	9
2.4 Felszín alatti vizek oldott szerves széntartalma	11
2.5 A Püspökszilágyi RHFT bemutatása.....	12
3. Módszer.....	14
3.1 Mintabegyűjtés a Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjaiból.....	14
3.2 Vízminták oldott széntartalmának előkészítése és meghatározása	15
3.3 ^{14}C előkészítési módszer AMS mérésre	16
3.3.1 TC és DIC előkészítési módszerek.....	17
3.3.2 NPOC előkészítési módszer	21
3.3.3 Módszerfejlesztések az NPOC előkészítési technikájában	23
3.3.4 Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren	28
3.3.5 Grafit készítése	32
3.4 AMS méréstechnika bemutatása	37
3.4.1 Radiokarbon standardok.....	40
4. Eredmények.....	42
4.1. A kidolgozott preparálási technikával kinyert NPOC szénmennyiségek... 43	
4.2. A kontroll TC és DIC ^{14}C mérési eredmények.....	44
4.3 A vizsgált vizek NPOC ^{14}C eredményei és értelmezésük.....	46
5. Összefoglalás.....	49

1. Bevezetés

A szén ^{14}C radioaktív izotópja egyre jelentősebb szerephez jut a környezetvédelmi alkalmazásban. A mérési módszerének fejlődése lehetővé tette, hogy vízből a több literes mintamennyiség és a hosszú mérésidő (napok) helyett néhány ml és rövid mérésidő (percek) mellett tudjuk mérni ezt a „hasznos” izotópot.

Az ATOMKI Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában lehetőségem van vízminták széntartalmának feltárására, és azok ^{14}C meghatározására a legmodernebb AMS (gyorsítós tömegspektrométer) berendezéssel. A mérésidő rendkívül rövid, heti szinten százas nagyságrendű mintamennyiség mérését teszi lehetővé és kevés mintamennyiséget igényel (1-0,01 mg szén).

Az általam vizsgált vízminták a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladéklerakó- és Tároló külső figyelőkútjaiból származnak, illetve vizsgálatra került a telephelyet két oldalról körülölelő Némedi- és Szilágyi-patak is. Ezen minták korábbi mérési eredményei alapján arra következtettem, hogy nem elégséges, ha a minták oldott szerves és összes széntartalmának ^{14}C vizsgálatát végezzük, szükséges a szerves formák külön vizsgálata is. Ennek vizsgálata jóval körülményesebb és időigényesebb feladat, és a szükséges mintamennyiség is nagyobb, mint az összes vagy szerves széntartalmak meghatározásánál.

Kutatásom célja egy lehetőleg egyszerű direkt módszer kidolgozása és fejlesztése a vízminták oldott szerves széntartalmának (DOC), és azon belül az NPOC nem kiűzhető szerves széntartalom preparálására, hogy az a későbbiekben esetleg a hidrológiai rendszerek széles körében alkalmazható legyen.

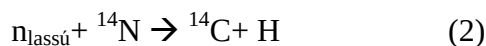
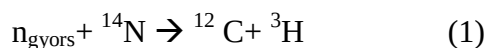
A módszernek alkalmasnak kell lennie nagy mintaszámokra és néhány liternél kisebb mintamennyiségekre, ahol a szén koncentrációja mindössze 100 $\mu\text{g C/l}$.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Radiokarbon keletkezése

A földi élet számára az egyik legfontosabb elem, a szén 14-es tömegszámú radioaktív izotópjának egyetlen természetes úton való keletkezésének oka a kozmikus sugárzás és a Föld légköre közötti kölcsönhatás.

A Föld felső légkörében a kozmikus sugárzás jelentős mennyiségben hoz létre szabad neutronokat. Ezen szabad neutronok hatására a légkörben ^{14}C izotóp főként a levegő stabil nitrogén eleméből folyamatosan keletkezhet magreakciók révén. A következő két egyenlet ezt a magreakciót szemlélteti:



Az így keletkezett ^{14}C β^- bomlással 5730 ± 40 év felezési idővel ^{14}N izotóppá bomlik. A β^- -bomlás során az atommagból kiszabadul egy elektron, ezáltal az atom rendszáma eggyel nő, a tömegszáma változatlan marad.

A radiokarbon a légkörben gyorsan CO_2 -dá oxidálódik, a fotoszintézis során pedig beépül a táplálkozási láncba, éppúgy, mint a nem radioaktív CO_2 , ezúton kerül az élővilág biológiai szénébe.

A radiokarbon beépül a növényekbe, melyeket a növényevők elfogyasztanak, így az egész élővilág biológiai szénében is megjelenik. Az élőlények szénére jellemző biológiai felezési idő alatt érjük azt az időtartamot, mely során a szervezetbe kerülő adott mennyiségű radioaktív anyag természetes úton történő kiürüléssel (pl. vizelet, széklet) kicserélődéssel a felére csökken. Ez az érték csupán néhány év, vagyis rövidebb idő a radiokarbon felezési idejéhez képest. Amíg életben vannak, a biológiai szén fajlagos aktivitása folyamatosan követi az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon aktivitását, azaz értéke közel állandó kb. 13,6 bomlás percnként 1 gramm az élő szervezetben található, biológiai szénre vonatkoztatva. Az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon aktivitását a szárazföldi élőlények biológiai szénének fajlagos aktivitása követi. Amikor az élőlény elpusztul, az anyagcsere-folyamata megszűnik, további ^{14}C nem épül be, ezért a biológiai szén ^{14}C koncentrációja a felezési időnek megfelelően exponenciálisan csökken. Az elpusztult élőlény maradványaiban jelen lévő biológiailag kötött szén a légköri

szénből radiokarbont tovább nem vesz fel, így ettől kezdve a ^{14}C -re nézve zártnak tekinthető.

A kozmikus sugárzás intenzitása állandónak tekinthető, így a radiokarbon felezési ideje rövid a Föld korához viszonyítva, a kozmogén ^{14}C radioaktív egyensúlyi állapotban van, mennyisége közel állandó, kb. 51 tonna a Földön, ugyanis a termelődés és a fogyás között egyensúly áll fenn. Ez az 51tonna radioaktív szén a levegőben 2% -ot, az óceánokban 94,3 %-ot, és az élőlényekben 4%-ot tesz ki. A radiokarbon tartalom az atmoszférában nem mondható állandónak, melynek oka a légkörben lévő CO_2 mennyiségének változása, a klímaváltozás által okozott szén ciklusban történő változás vagy az óceánok mélyéről feláramló inaktív CO_2 .

A légköri szén természetes ^{14}C aktivitása 100pMC (percent modern carbon). A légköri szén beépülésével kialakuló képződmények létrejöttével, azok szénének fajlagos radioaktivitása folyamatosan követi az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon-aktivitását. Ebben az esetben széntartalmuk radiokarbon értelemben modern.

A radioaktivitás csökkenésének mérésén alapuló időmérés alapja a radioaktív bomlástörvény. Ezen törvény szerint a zárt rendszerben lévő minta adott izotópjának aktivitása idővel folyamatosan csökken úgy, hogy a csökkenés arányának természetes logaritmus egyenesen arányos az eltelt idővel az adott izotópra jellemző bomlásállandó mellett. Ezt a 3. számú egyenlet írja le:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_{\text{kezdo}}}{A_{\text{vegso}}} \right) \quad (3)$$

Az egyenletben szereplő jelölések:

Δt = eltelt idő

λ = adott izotópra jellemző bomlásállandó

A_{kezdo} = izotóp kezdeti aktivitása

A_{vegso} = izotóp későbbi aktivitása

A kozmikus sugárzások hatására keletkezett kozmogén radionuklidok közé sorolható a ^{14}C . A hidroszféra természetes radioaktivitása a litoszférával és az atmoszférával való állandó kölcsönhatás következménye. Ezek a természetes

radionuklidok a talajból vagy kőzetekből kioldódnak, és így kerülnek a felszíni vagy felszín alatti vizekbe. Természetesen ide tartoznak a kozmikus sugárzás hatására keletkező természetes radionuklidok is, melyek a felső légkörben képződnek, ahonnan nedves vagy száraz kihullással kerülnek a felszíni vizekbe.[1-,4,6, 19]

2.1.1 Antropogén tevékenységek hatása a radiokarbon koncentrációra

A természetes radioaktív szénizotóp előfordulása a Földön csekély mennyiségű, aránya a ^{12}C (stabil izotóp) gyakoriságához viszonyítva 1:1 000 000 000 000, tehát komolyabb veszélyeket nem jelenthet. Azonban a mesterséges emberi tevékenységek által ez a koncentráció megemelkedhet. Ezen antropogén hatások közül a legmeghatározóbb a nukleáris fegyverkísérletek, a nukleáris ipar és azok hulladékai. Az atomerőművekben a fűtőanyagban és a hűtőkörben is termelődik ^{14}C , mely légnemű és folyékony formában kerül kibocsátásra. Radiokarbont az atomerőművek üzemanyagciklusában és a nem nukleáris energiatermeléshez kapcsolódó tevékenységek során keletkező hulladékok is tartalmaznak. Az inaktív és aktív hulladékokban a tárolás során korrózió, mikrobiális folyamatok, hidrolízis (ha radioaktív hulladékokról van szó, akkor radiolízis) következtében gázfejlődés megy végbe. Az így keletkező gázok a környezetbe (levegőbe, talajba, majd a talajvízbe) kerülnek, mivel a radioaktív hulladéktárolók nem gáztömörek. A tárolókból eltávozó $^{14}\text{CO}_2$ vagy $^{14}\text{C}_n\text{H}_m$ elkeveredik a talajgázokkal, és a lehulló csapadékban oldódik, leszivároghatva elérheti a víztartót.

Az iparosodás miatt fokozódik a fosszilis tüzelőanyagok égetése, melynek eredményeként sokkal gyorsabban nő a légkör CO_2 koncentrációja, mint természetes körülmények között. Az atmoszférába kibocsátott CO_2 -nak csak 4 %-áról mondható el, hogy emberi tevékenység következtében kerül a légkörbe. Figyelembe véve, hogy a fosszilis eredetű CO_2 inaktív (nem tartalmaz radiokarbont), hiszen sokkal öregebb, mint a ^{14}C felezési ideje), így folyamatosan csökkent a légkör ^{14}C koncentrációja. Ezt nevezzük Suess- effektusnak. 1950 után a légköri nukleáris fegyverkísérletek nagy mennyiségben termeltek radiokarbont, ennek következtében a Suess- effektus mérhetetlenné vált, így annak mértékét jelenleg csak számításokkal lehet megbecsülni.

A nagy számban végrehajtott nukleáris fegyverkísérletek következtében időszakosan duplájára emelkedett a radiokarbon koncentrációja globálisan a légkörben. Ezt a szignifikáns csúcsot „atombomba-csúcs”-nak nevezzük. Ez minden abban az időben keletkezett légköri szén-tartalmazó anyagban jelen van. A légköri ^{14}C atombomba-csúcs mindenhol megjelent a Földön, például a Debrecenben ez időszakra növekedett faévgűrűkben is. Az atomcsend egyezmény következtében a hirtelen megemelkedett légköri ^{14}C -tartalom az óceánokba kimosódott, és mennyisége exponenciálisan csökkenő tendenciát kezdett mutatni.

A világon egységesen 1950-es évet választották ki a radiokarbon időszámítás kezdetének, és ehhez képest adják meg a konvencionális radiokarbon kort, melyet BP-ben (Before Present) kifejezve adnak meg.

Az atomenergiával való energiatermelés megjelenése is hozzájárult a ^{14}C mesterséges termelődéséhez. A környezetvédelem alapvető feladata lett a szándékosan vagy hulladékként a nukleáris iparban mesterségesen előállított ^{14}C nyomon követése. [1-4,6,19,22-23,]

2.2 Vízben előforduló szénformák

A felszín alatti vizek összetételét és minőségét meghatározzák a beszivárgási folyamatok és a talajban, kőzetben való tartózkodás és mozgás is.

A vízben levő teljes széntartalom (TC- Total Carbon) két részből áll: szerves és szervetlen vegyületben kötött széntartalom, beleértve az elemi szén-t is.

A TIC (Total Inorganic Carbon) az a széntartalom, amely az elemi szénből, az összes CO_2 -ből, CO -ból, cianidból, cianáttól és tiocianáttól származik. Szervetlen szénformákhoz tartozik a minta karbonát-, illetve hidrogénkarbonát tartalma is.

A szerves széntartalom meghatározásakor a mérendő minta eredetétől és jellegétől függően az alábbi frakciók határozhatók el egymástól:

- Összes szerves széntartalom (TOC: Total Organic Carbon), mely a vízben jelenlévő összes szerves vegyületben kötött széntartalmat jelenti.
- Nem illékony szerves széntartalom (NVOC: Non Volatile Organic Carbon, NPOC: Non Purgeable Organic Carbon) a TOC azon hányadát képezi, amely a meghatározás körülményei között nem űzhetők ki.

- Illékony szerves széntartalom (VOC: Volatile Organic Carbon, POC: Purgeable Organic Carbon) a mérés során kiűzhetők.

A TOC egyenlő a kiűzhető szerves széntartalom (POC) és a nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) összegével. Az NPOC értéke azonos a TOC értékével abban az esetben, ha a minta nem tartalmaz illékony szerves vegyületeket.

A TOC kapcsolódhat lebegőanyaghoz (kötött forma), de megtalálható oldott formában is.

Abban az esetben, ha a vízmintát 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn szűrjük, és azon a szerves vegyületekben kötött széntartalom átjut, akkor oldott szerves szénről (DOC- Dissolved Organic Carbon) beszélünk.

A Földön előforduló szénvegyületeket alapvetően három csoportba sorolhatjuk: szervesetlen szénvegyületek, mint a szén oxidjai, a fosszilis szén, olaj és humuszanyagok, valamint az élő szervezetek szerves anyagai.

A vízben oldott formában előforduló szénvegyületek: az alkálifémek karbonátjai (Na_2CO_3), a hidrogén-karbonátok ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, NaHCO_3), szénsav (H_2CO_3) és a szén-dioxid. Minden természetes víz tartalmaz kisebb vagy nagyobb mennyiségben CO_2 -ot, mely elősegíti a sok szilárd vegyület oldódását és azok oldatban tartását. Felszín alatti vizekben a CO_2 - tartalom lényegesen magasabb lehet, a talajon átszivárgó víz gazdag CO_2 -ban. Az atmoszférában körülbelül 400 ml/l mennyiségben van jelen, s ebből egyensúlyi állapotban 0,7 ml/l szabad szén-dioxid oldódik a vízben. Ha szabad CO_2 oldódik, akkor szénsav (H_2CO_3) keletkezik, csökken a víz pH-ja. A természetes kémhatás 6,2-10,3 közötti pH értékű, melynél az előfordulási forma a CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

A légkörben keletkező kozmikus radiokarbon egy része az atmoszféra, a hidroszféra, és részben a növényzet állandó kölcsönhatása következtében kikerül a légkörből. Ezen kicserélődési folyamatok során a keletkezett ^{14}C mennyiség 94,3 %-a a hidroszférában, azon belül főleg a tengervízben oldott formában $\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$ -ként van jelen. A vizekben lévő ^{14}C H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 formában található. Számos hidrokeokémiai reakció illetve fizikai folyamat mehet végbe, amely eltolja a környezeti anyagokban (esetünkben a talajvízben) mért ^{14}C természetes dúsulásának mértékét. A vízbázisokkal összemérhető élettartamú radionuklidok, köztük a ^{14}C segítségével mérhető a vízbázisok élettartama. Ez úgy lehetséges, hogy a felszín alatti vizek és a talajfelszín között megszűnik a kapcsolat, így nem

kap utánpótlást a légkörben keletkező ^{14}C -ből. A vízbázis radiokarbon koncentrációja folyamatosan csökken a bomlás következtében. [1,16-17,19-21, 27-29]

2.3 ^{14}C vízkor meghatározása

A felszín alatti vízbázisok kutatásánál kiemelt fontossággal bír az adott víztest tartózkodási idejének meghatározása.

A felszíni vizek ^{14}C aktivitása kb. megegyezik a légkörből beoldódott CO_2 aktivitásával, tehát értéke 100 pMC körüli. A zárt víztartókban azonban más a helyzet, ugyanis a vízben lévő oldott szén fajlagos aktivitása a ^{14}C bomlása során exponenciálisan csökken, hiszen nem kap utánpótlást a légkörben keletkező ^{14}C -ből. Elvileg tehát a felszín alatti vizek kora a vízben oldott szén aktivitásából kiszámítható 4. egyenlet szerint:

$$t (\text{év}) = 5730 / \ln 2 * \ln(A_{\text{kezdeti}} / A_{\text{jelenlegi}}) \quad (4)$$

Ezzel kapcsolatban két fontos probléma említendő meg:

1. Egy víztartóban a víz általában nincs nyugalomban, hanem mozog a hidrodinamikai viszonyoknak megfelelően, a víz egy része elhagyja a víztartót, és helyette friss víz kerül be, ezáltal a különböző korú és eredetű vizek keverednek. Tehát egy olyan víztartó, mely a vízciklusban aktívan részt vesz, nem adható meg a kora, hanem egy átlagos tartózkodási időről beszélhetünk. Idős kor akkor értelmezhető, ha a tartózkodási idő hosszú, vagyis mérsékelt a beszivárgás és lassú a felszín alatti áramlás.
2. Mint tudjuk, a vízmolekulának nem része a szén, de a vízkor a vízben oldott szervesetlen szén aktivitásának meghatározásán alapul. A beoldást számos fizikai, kémiai és biológiai folyamat befolyásolja. A beszivárgás során a víz inaktív karbonátot old ki a kőzetből, így nem ismerjük a vízben található oldott szén aktivitását. Az egyik kezdeti aktivitás becslésére alkalmas geokémiai modell szerint a talajvíz beszivárgása során a vízben oldott szervesetlen formájú szén radiokarbon aktivitása átlagosan 15%-kal csökken, vagyis a vízkorok kiszámításánál a kezdeti ^{14}C aktivitás $A_{\text{kezdeti}} = 85\%$.

A felszín alatti víz beszivárgása során módosult kezdeti ^{14}C aktivitást (N_0) nagymértékben a karbonát/ CO_2 egyensúly beállása irányába lejátszódó

hidrogeokémiai tömeg egyensúlyi reakciók határozzák meg. Ezért általánosságban a DIC ^{14}C korának meghatározásához használt megfelelő N_0 érték úgy tűnik, hogy kevesebb, mint 100 modern szén százalék (pMC), ami a megállapodás szerinti ^{14}C időskála kiindulási pontjának elméleti megfelelője.

Nemzetközi megállapodás szerint a felszín alatti vízben oldott szerves szén ^{14}C kora (t) években (BP: Before Present, i. sz. 1950 előtt) a mért ^{14}C aktivitásából (N) számítható ki az az 5. számú egyenlet szerint:

$$t = \tau / \ln 2 \ln(N_0/N) \quad (5)$$

ahol τ vagy a ^{14}C Libby felezési ideje (5570 év) vagy az 5730 éves fizikai felezési ideje. A BP-vel jelölt korok 1950-től visszamenőleg értendők.

A leszivárgáskori aktuális ^{14}C aktivitást (N_0) érintő kezdeti bizonytalanságokon túl, a víztartóban történő későbbi tárolódás során a radioaktív bomlás miatt bekövetkező ^{14}C aktivitás csökkenés tovább torzulhat a hidrogeokémiai reakciók, a fizikai folyamatok és a geohidraulikus keveredés járulékos befolyásoló hatásai miatt. Következésképpen az alkalmazott felszín alatti víz korolásában nagy kihívás az, hogy egyrészt elkülönítsük a valódi, kor által vezérelt radioaktív bomlás hatását a mért ^{14}C aktivitást befolyásoló többi valószínű hatástól, és másrészt, hogy ezeket kvantifikáljuk.

A felszín alatti vizek objektív ^{14}C korolása megköveteli, hogy felismerjük és kvantifikáljuk azokat a hidrokémiai reakciókat, amelyek a megváltoztathatatlan sebességű radioaktív bomláson kívül módosították a DIC ^{14}C aktivitását. Kulcsfontosságú az ezen folyamatokból származó izotópösszetétel kvantifikálása, ugyanis ezeknek a kollektív hatása fogja végül befolyásolni egyrészt a DIC minta ^{14}C aktivitását, másrészt pedig ez határozza meg a ^{14}C aktivitás számszerű, értelmes vízkorrá való átalakításához szükséges legmegfelelőbb módszert.

A radiokarbon vízkor segít bizonyítani a regionális felszín alatti áramlási rendszerek jelenlétét és az áthaladási idő becslését. A felszín alatti vizek radiokarbon kormeghatározásának alapja a radioaktív bomlás egyenlete, melyet már az előzőekben taglaltam. [3, 18, 20, 27]

2.4 Felszín alatti vizek oldott szerves széntartalma

A felszín alatti víz radiokarbon kormeghatározását általában az oldott szervetlen szén (DIC) frakció ^{14}C tartalmának mérésével végzik, majd ezt a ^{14}C értéket korrigálják azokkal a geokémiai reakciókkal, amelyek a felszín alatti vízhez szenet tesznek hozzá, vagy attól szenet vesznek el. Számítógépes program segítségével modellezhetők azok a geokémiai reakciók, amelyek ^{14}C -ben való elszegényedést okoznak. A geokémiai reakciókból eredő ^{14}C mennyiség-változások az ugyanebből a rendszerből származó ^{13}C adatok segítségével lehatárolhatók. A geokémiai reakciókra korrigált ^{14}C érték és az áramlási nyomvonal mentén a vízből mért ^{14}C érték közötti különbség feltehetően a radioaktív bomlás eredménye, és azt az időt jelenti, amennyire a felszín alatti víznek szüksége volt ahhoz, hogy az egyik helyről a másikra áramoljon. Ez a tartózkodási idő a korrigált DIC ^{14}C felszín alatti vízkor.

A felszín alatti vízben oldott szerves szén (DOC) frakció kevésbé érzékeny a víztartó anyaga általi felhígulásra, ezért a DOC ^{14}C mérésekből meghatározott tartózkodási idők potenciálisan pontosabbak, mint a DIC méréseken alapulók. DOC korolással foglalkozó tanulmányokat korábban már számos kutató végzett. Ezekben a munkákban általában a DOC adatok fiatalabb korokat adtak, mint az ugyanabból a vízből származó DIC adatok, amely összhangban van azzal az elképzeléssel, mely szerint a DOC frakció jelentősen kevesebb, a víztartóból származó szenet tartalmaz. Ezek a tanulmányok azt is megmutatták, hogy bizonyos DOC frakciók relatíve inertnek tűnnek, és valószínűleg a legjobb eszközei annak, hogy a víz tartózkodási idejére a legreálisabb értéket adja. Egy korábbi tanulmányban megfogalmazottak szerint előfordult, hogy egy területről begyűjtött minták DOC korok konzisztensen, néha több ezer évvel is fiatalabbak, mint az ugyanabból a vízből mért DIC adatok.

Vizsgálataim során a DOC frakción belül a nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) ^{14}C aktivitását vizsgáltam, és az ehhez szükséges megfelelő preparálási módszert kerestem. [31-33]

2.5 A Püspökszilági RHFT bemutatása

A hazánkban 1976-ban üzembe helyezett Püspökszilági Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) Budapesttől kb. 30 km-re, Püspökszilágynál és Kisnémedi községek közötti dombháton található. A telephely elhelyezkedését az 1. kép mutatja. Az intézmény ipari, mezőgazdasági, gyógyászati, kutatási tevékenységekből származó radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgál.



1. kép Püspökszilági RHFT elhelyezkedése

A telephelyen a következő radioaktív hulladékok elhelyezéséről kell gondoskodni:

- Kis- és közepes aktivitású szilárd hulladékok
- Nagy aktivitású, szilárd hulladékok (zárt sugárforrások)
- Radioaktív szennyvizek
- Egyéb folyékony hulladékok: szerves oldószer, olajos hulladékok
- Biológiai radioaktív hulladékok.

A telephely kiválasztásában és a kialakításában is a NAÜ ajánlásait követték. Az ajánlásokban megfogalmazták azokat a telephely jellemzőket, mint például a talajok és a kőzetek jó izotópmegkötő képességét, a csapadékvíz megfelelő elvezetését, és a felszín felé vezető migrációs útvonalak megfelelő hosszúságúra való helyezése. A lerakót az ajánlásoknak megfelelően pozitív domborzati formán, vagyis dombtetőn, olyan geológiai környezetben választották ki, ahol a

befogadó öszlet agyagtartalma magas, ugyanis ez jó izotópmegkötő képességgel rendelkezik. A telephely-kiválasztásánál lassú vízmozgást figyeltek meg a tárolótól a közeli patakok irányába. az agyagos befogadó kőzettest megléte által. Ezen kívül fontos kritériumok voltak a geológiai, hidrológiai, morfológiai feltételek, vagyis a talaj ioncserélő adszorpciós tulajdonsága megfelelő mértékű legyen, és a telep fekvése magasabb legyen, mint a környezet talajvízszintje. A telephely és a felszíni és csapadékvizek, felszín alatti vízfolyások ne legyenek egymás útvonalában.

A nagyobb hulladécsomagok elhelyezésére szekcionált vasbeton tárolómedencék, a kimerült zárt sugárforrások lerakására csöktak lettek kiépítve. A telephelyen a hulladékok elhelyezése a hulladék típusától függően A, B, C, D típusú tárolókban történik.

A telephely környezeti monitoring rendszere 5 különböző adatsort megfigyelő rendszerből áll. Ezen rendszerekből kikerülő adatok kiértékelésre kerülnek, ennek segítségével nemcsak a telephelyen, hanem a telephelyen kívüli környezetben történő esetleges változások is észlelhetők, és még időben lehet megfelelő intézkedéseket hozni. Ellenőrzésre kerülnek a felszíni talajmozgások, a felszínközeli sugárzások a környezet ellenőrzésére sugárvédelmi szempontból.

A telephely majdnem teljes területén gyűjtik a csapadékvizet. A csapadékvíz-tározóba csak a természetben előforduló, illetve a tárolókból diffúzióval légkörbe jutott és onnan kimosódott radionuklidok kerülhetnek. [24-26]

3. Módszer

3.1 Mintabegyűjtés a Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjaiból

A létesítmény és közvetlen környezetének hidrogeológiai viszonyainak feltárása és vizsgálata meglehetősen fontos feladat, illetve a talajfigyelő kutak elhelyezésében is.



2. kép Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjainak elhelyezkedése

A talajvízfigyelő kutakon kívül a Némedi- patak, Szilágyi- patak illetve a csapadéktároló vízmintái is vizsgálatra kerülnek. Felszíni vízvizsgálatoknak azért van fontos szerepe, mert a Szilágyi-patak a mérések szerint utánpótlást kap az RHFT területén beszivárgott talajvízből, ezért szükséges a patakok rendszeres izotóp-hidrologiai vizsgálatok elvégzése. A mintavételre évente kétszer kerül sor, tavasszal és ősszel.

Az általam NPOC preparálásra kiválasztott kutak: a Psz-11, Psz-54, Psz-55, Psz-57, Pszv2.1, Psz-O1, Pszv3, illetve a Némedi-patak. Ezek elhelyezkedését mutatja a 2. kép a telephely környezetében.

A mintavétel során a terepen egy-egy jól zárható műanyag kanna áll rendelkezésre a kivett vízminta rövid tárolására.

Az általam vizsgált vízminták KI-os oldattal lettek tartósítva, majd 4 °C-on hűtve sötét üvegedényben a vízpreparálás idejéig.

3.2 Vízminták oldott szénttartalmának előkészítése és meghatározása

A minták 1 literes barna üveges kiszerelésben érkeztek, a TC és DIC ^{14}C tartalmának meghatározásához 20-20 ml vízminta, az NPOC ^{14}C tartalmának meghatározásához 800 ml minta volt szükséges. A mintavétel 2012. október 17-18 között zajlott az őszi mintavétel keretében.

A tavaszi mintavételből származó vízminták TC és DIC értékei már korábban meghatározásra kerültek. Ezeket az eredményeket az 1. táblázat szemlélteti. Az eredményekhez mindig megadjuk a ^{14}C mérési hiba mértékét mind a DIC-nél és mind a TC-nél. Látható, hogy az AMS ^{14}C mérés rendkívül kicsi hibával rendelkezik, tehát a méréstechnika rendkívül pontos eredmények megadását teszi lehetővé.

A táblázatban, a rózsaszín mezőkben azok az értékek láthatóak (Psz-54, Psz-57, Pszv2, Pszv3), melyeknél a szerves komponensre mért ^{14}C tartalom aránya az összes szénhez képest jóval meghaladják a 100%-ot, ezek a minták emiatt kerültek kiválasztásra az NPOC mérésre. A sárgával jelölt mezők (Psz-55, Psz2.1 és a Némedi-patak) jóval 100% alatti értéket mutatnak a szerves /összes szén ^{14}C tartalom viszonylatában, így azok pedig emiatt lettek kiválasztva. A Psz-11 egy normál értékű kútnak tekinthető, 100%-hoz közeli a TC/DIC ^{14}C aránnyal. A Psz-O1 egy rendkívül idős vizű (majdnem ^{14}C mentes) kút, ami egy egyfajta kontrollként lett meghatározva.

Ezek a szokatlan értékek mutattak arra, hogy nem elégséges a vizek szerves és összes szénttartalmát meghatározni, hanem ki kell térni a DOC ^{14}C tartalom vizsgálatára is. Az alkalmazott módszer a DOC frakción belül az NPOC ^{14}C tartalmát teszi lehetővé.

Tehát az általam NPOC ^{14}C tartalmának mérésére kiválasztott kutak: Psz-11, Psz-54, Psz-55, Psz-57, Pszv2.1, Psz-O1, Pszv3 és a Némedi-patak vízmintái.

Ezen minták TC és DIC párhuzamos független előkészítésű és mérésű AMS ^{14}C analízisére is sor kerül.

1. táblázat Tavaszi mintavétel vízmintáira kapott TC és DIC ^{14}C eredmények

Kutak száma	DIC [pMC]	+/- DIC [pMC]	TC [pMC]	+/- TC [pMC]	TC/DIC ^{14}C % viszony
Psz-11	89,79	0,29	87,77	0,41	98%
Psz-19	81,48	0,28	81,90	0,40	101%
Pszv1	28,37	0,15	29,12	0,33	103%
Pszv1.1	74,60	0,26	72,80	0,38	98%
Psz-54	419,38	0,76	557,75	0,95	133%
Psz-55	89,14	0,28	85,03	0,40	95%
Psz-56	83,52	0,28	82,61	0,40	99%
Psz-57	31,46	0,16	71,18	0,65	226%
Psz-58	51,87	0,20	52,62	0,35	101%
Psz-59	63,08	0,21	61,37	0,23	97%
Psz-63	88,19	0,26	89,96	0,28	102%
Pszv2	28,75	0,15	31,48	0,17	110%
Pszv2.1	62,41	0,21	60,12	0,23	96%
Psz-O1	4,25	0,06	4,33	0,09	102%
Pszv3	24,90	0,13	34,46	0,17	138%
Szilágyi-patak	94,76	0,27	92,16	0,28	97%
Némedi-patak	96,51	0,27	88,89	0,27	92%

3.3 ^{14}C előkészítési módszer AMS mérésre

Az AMS mérésekhez ki kell vonni a minta széntartalmát, majd ebből a CO_2 -ból grafit előállítása szükséges, de már lehetőség van akár közvetlenül CO_2 gázból AMS ^{14}C mérésre. A méréshez elegendő néhány mg szénminta, vagyis 50-200 ml vízminta. A szükséges mintamennyiséget befolyásolja a minta C-tartalma, az esetleges szennyezők mennyisége és a szerves anyag állapota is.[2-3]



3-4. kép A TC (krómkénsavas) és DIC (foszforsavas) feltáráshoz alkalmazott szeptumos ampulla és az NPOC feltárásban használt szeptumos gömblombik (forrás: Molnár Anita)

A vízben oldott szerves és szervesetlen szén meghatározásához különböző mintaelőkészítés szükséges. Az NPOC ^{14}C tartalmának meghatározása és a minta előkészítése körülményesebb, és lassabb, kicsi mennyiségéből adódóan nehéz preparálni, teljesen más előkészítési technikát igényel, illetve a megfelelő feltérési mód nem elég kiforrott, és még sok kutatási munkát igényel. A minták a savhozzáadás és melegítést követően, a feltérési menete a DIC- nél és a TC- nél ugyanaz. A 2 különböző feltérési technikában használt „reakciócellákat” a 3-4. kép mutatja.

3.3.1 TC és DIC előkészítési módszerek

Az oldott szervesetlen formában jelenlévő szén, és az összes oldott széntartalom feltérása az NPOC feltéráshoz viszonyítva lényegesen egyszerűbb. Az NPOC, DIC és a TC savas feltéráson megy keresztül, és egy erre a célra kifejlesztett AMS feltérő rendszeren kerül rá sor.

A DIC feltérása foszforsavval (H_3PO_4), míg a TC krómkénsavval történik. A krómkénsav a kálium-dikromát ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) és kénsav (H_2SO_4) telített oldata, mely rendkívül erélyes oxidálószer, ezáltal képes oxidálni a szerves formákat amellet hogy savként feltérja a szervesetlen formákat is. A NPOC preparáláshoz mindkét sav hozzáadása szükséges, egymást követő fázisokban, előbb az egyszerűbb sav a

karbonátok kiűzésére, majd a krómkénsav a visszamaradó szerves anyagok oxidálásához. A DIC és TC minta előkészítések között alig van érdembeli különbség, csupán az, hogy a TC esetében egy erősen oxidáló savat használunk és annak mennyisége, illetve a feltárás előtti savval való melegítés hőfokában van.



5. kép Mintaadagolás a szeptumon keresztül
(forrás: Molnár Anita)



6. kép 70-75 °C-on történő melegítés a minta és a foszforsav adagolása után (forrás: Molnár Anita)

A vízminták TIC és TC tartalmának feltárásához egy speciálisan erre a célra alkalmazott úgynevezett szeptumos ampulla áll rendelkezésre (3,5,6. kép). Ezt az edényzetet minden egyes mintánál össze kell szerelni, üresen. Fontos, hogy légmentesen zárjon, ami a vákuumozásával ellenőrizhető. Ebben az ampullában az előzőekben említett vákuumrendszer segítségével vákuumot kell létrehozni, tehát az összeszerelés alkalmával bekerülő légköri levegőt el kell távolítani, hiszen ha ezt nem tesszük meg, akkor a benne maradt levegő széntartalma hamis mérési eredményeket produkál. Ezt követően ebbe az edénybe belekerül a minta, úgy, hogy az ampulla zárt maradjon, és felírjuk a mintatérfogatot, majd a minta tömegét. A minta adagolása a szeptumon keresztül történik hagyományos orvosi tűvel ellátott steril fecskendővel (5.kép). Tapasztalatok azt mutatták, hogy a tű jobb, ha minél vékonyabb, a vastag tűk használatakor túl nagy rés keletkezik a szeptumon, és ebbe a zárt edényzetbe légköri levegő is bejuthat.

A szükséges vízminta mennyisége attól függ, hogy kb. mennyi az a mintamennyiség, melyből legalább 2 mg szén nyerhető ki. Ezt a rendszer vákuummérője által mutatott nyomás (mbar) értékek segítségével láthatjuk. A különböző eredetű vízminták mennyiségének megadása, mely a méréshez szükséges elegendő mennyiségű C-mennyiséget adja, kitapasztalható. A feltárások alkalmával a mintákból általában 20 ml elegendő. A talajvizek feltárása



*7. kép Ismert térfogat az AMS feltáró rendszeren
(forrás: Molnár Anita)*

során is elegendő volt ez a mennyiség.

A szükséges 2 mg szén egyik része mérésre kerül, a másik része rezerválásra kerül. Ha 2 mg (m_C) szenet akarunk kapni, akkor egy ismert V térfogattal való számítás alapján kiszámítható a 6. egyenlet szerint:

$$p = m_C / (V \cdot 0,000492) \quad (6)$$

Az ismert térfogat a vákuumrendszeren az ampulla és a rezerváló cső közötti terület, melynek össztérfogata $76,44 \text{ cm}^3$. Ez a térfogat a CO_2 „megfelezése” estén $V_A = 35,73 \text{ cm}^3$ (ampullás rész) és $V_B = 40,71 \text{ cm}^3$ (rezerváló rész) részre oszlik. Így kiszámítható a rezerválásra kerülő C-mennyiség is. Ezen összefüggéssel megkapjuk, hogy 53,19 mbar az a nyomásérték, melyből 2 mg C biztosan keletkezett. Az ismert térfogatú rész és a CO_2 mintatároló ampulla és rezerváló cső elhelyezkedését a rendszeren a 7. kép mutatja.

A minta feltárását követően a feltáró rendszerből kikerülő mintát tartalmazó ampulla egy zártcsöves grafitizáló rendszerre kerül.

3.3.1.1 DIC előkészítési módszer

A talajvízminták oldott szerves szénformában történő ^{14}C mérése úgy valósult meg, hogy először a minták 0,45 μm -es szűrőn szűrésre kerültek, így a szűrletben csak az oldott formák maradtak, és ennek preparálása valósult meg.



8. kép Foszforsavdagolás a minta szerves széntartalmának feltárásának céljából (forrás: ATOMKI)

A feltárássra kerülő mintamennyiség 10 ml, melyet befecskendezünk az ampullába. Ennek a tömegét is lemérjük, mely a feltárás hatásfokának kiszámításához szükséges. Ezt követően hozzáadjuk a 2ml 85% -os H_3PO_4 -et, a 9. képen látható módon. A reakció teljes végbemeneteléséhez és gyorsításához 75°C -on melegítjük a mintát 1 órán át, melynek módját a 6. kép mutatja. Az 1 óra elteltével csatlakoztathatjuk a vákuumrendszerre, majd a feltárás végén felírjuk a nyomásértéket.

3.3.1.2 TC előkészítési módszer

A vízminták TC feltárása hasonlóképpen zajlik, mint a DIC feltárás. A különbség, hogy az összes széntartalom vizsgálatával, a szerves és szervesetlen formák együttesen meghatározásra kerülnek. Ehhez egy olyan oxidálószer szükséges, mely mind a szerves és mind a szervesetlen szén komponenseket eloxidálja, illetve savasan feltárja. Erre a célra analitikai krómkénsavat használunk. Ennek a rendkívül erőlyes oxidálószernek a használata fokozott körülményt igényel (fülke, gumikesztyű). A mintamennyiség itt is 10ml, a krómkénsav mennyisége 5 ml. Az ampullába fecskendezett vízminta tömegét lemérjük, lejegyezzük, majd hozzáadjuk a krómkénsavat. A melegítés kb. 100 °C-on történik 1 órán keresztül. Ezt követően az ampullát lehűtjük, majd csatlakoztatjuk a vákuumrendszerre, izopropil-alkohol és szárazjég keverékébe (-78°C) tesszük, mely következtében a víz kifagy, a CO₂ viszont nem, így az halad tovább a rendszeren. Az ampullában a mintából keletkező CO₂-ot a feltáró rendszer segítségével az ampullába és rezerváló csőbe zárjuk.

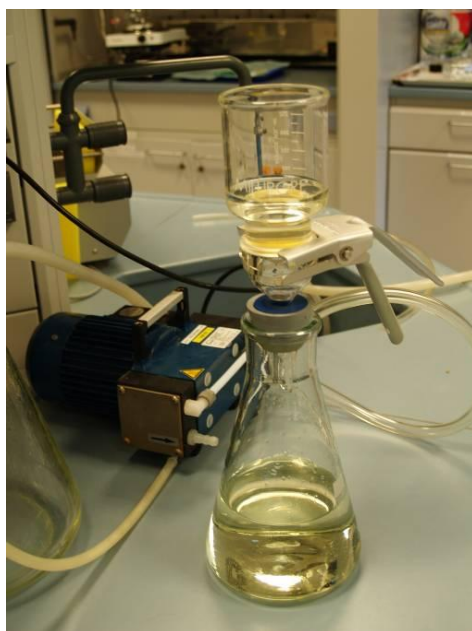
3.3.2 NPOC előkészítési módszer

Vizsgálataim kezdetén oldott szerves széntartalom mérését akartam elvégezni, de mivel az eljárás során (vákuum, elszívás hatására) minden illékony vegyület is távozik a rendszerből, így ez tulajdonképpen NPOC meghatározást jelent.



9. kép NPOC C-14 tartalmának feltárásához szükséges előkészítési technika
(forrás: Molnár Anita)

Az nem kiűzhető oldott szerves széntartalom ^{14}C meghatározásához időigényes és körülményes előkészítési technika szükséges. A minták szerves anyag- tartalma alacsony, így a belőlük kinyerhető szerves széntartalom is csekély mennyiségű. Ahhoz, hogy a méréshez szükséges 1mg (rezerválással együtt 2mg) szenet kinyerjük, nagyobb mennyiségű mintára van szükség. Az NPOC feltáráshoz szükséges legkisebb mintatérfogat 800 ml. Munkám során is ezt a térfogatomennyiséget alkalmaztam. A minták bemérése egy 1000 ml-es gömblombikban történik, úgy, hogy előtte 0,45 μm -es membránszűrőn át kell szűrni, melynek módját a 10. kép ábrázolja. A lombikba beletöltünk 20 ml foszforsavat, majd a 800ml szűrt vizet mérjük be, majd a lombikra helyezünk egy csapot. A mintával és foszforsavval ellátott lombikot a 11. kép mutatja. A mintát foszforsavval pH 3 alá savazzuk, és vákuum alá helyezzük. A foszforsav reakcióba lép a mintában lévő DIC-vel, CO_2 -ot képez, amelyet a szivattyú elszív. E közben a lombikot folyamatosan 35 °C-os vízfürdőben termosztáljuk, addig, amíg közel 24 óra alatt a teljes vízmennyisége el nem párolog és elszívódik a membránpumpa segítségével. Így tehát csak a NPOC marad vissza, egy tömény foszforsavas párlatban, a párolgás során létrejött sókba zárva.



10. kép Minták szűrése 0,45 μm -es membránszűrőn Millipore® szűrőkészlet segítségével



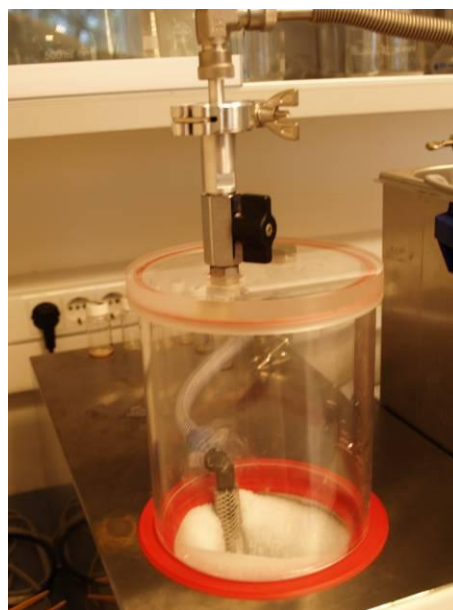
11. kép A foszforsavat és a mintát tartalmazó szeptumos üvegcsapos lombik

A rendszer egyik lényeges tulajdonsága az, hogy a NPOC frakció többé nincs kitéve a légkör hatásának, miután a reakcióedényt lezártuk. Amikor a minta beszáradt, vákuum alatt leválasztjuk a párologtató berendezésről.

Az általam használt bepárló és vákuumdesztilláló rendszer áll egy liofilizálóból, egy membránszivattyúból (a minta olajszenyezésének kiküszöbölése végett) és egy fűtőberendezésből (e célt számomra egy fűthető ultrahangfürdő szolgáltatja). A rendszer felépítését a 9. kép mutatja. Ennél a rendszernél is lényeges, hogy vákuum alatt történjen az elszívás. A lombikot 30-35 °C-on melegítjük, mely csatlakoztatva van a liofilizálóhoz (a 12. kép ezt mutatja), a szivattyú a vákuumot biztosítja, illetve a lombikban a melegítés hatására keletkezett vízgőz elszívását a liofilizálóba. A vízgőz ezt követően a liofilizálóban kifagy. A 13. kép szemlélteti a minta víztartalmának kifagyását. A 85%-os foszforsav a lombikban marad, mert higroszkópos folyadék, forráspontja 158°C, illetve a szervesetlen alkotókat elroncsolja, majd CO₂ formában kikerülnek a vízből a szívás hatására. Ha a lombik belső falán a csap elzárásával nem jelenik meg pára, valószínűsíthető, hogy nincs több víz a lombikban.



12. kép Lombik csatlakoztatása a liofilizálóra (forrás: Molnár Anita)



13. kép A minta víztartalmának kifagyása a liofilizálóban (forrás: Molnár Anita)

Ekkor levesszük a rendszerről, ügyelve arra, hogy levegő ne kerüljön a lombikba. A rendszerről való levétel után hozzáadunk 20 ml krómkénsavat úgy, hogy a

felszabadult CO_2 a lombikban maradjon. Ez úgy oldható meg, hogy szeptumos lombikot alkalmazunk, és a szeptumon keresztül fecskendezzük be a savat.



14. kép Krómkénsavval történő melegítés fűtőkosárban min. 100 °C-on

(forrás: Molnár Anita)

A krómkénsav hozzáadása után minimum 100 °C-on melegítjük a lombikot fűtőkosárban 2 órán át. A krómkénsav hatására a lombikban maradt szerves alkotók is elroncsolódnak, CO_2 formában felszabadulnak. A 2 óra elteltével kissé lehűtjük a lombikot, és a feltáró rendszerre csatlakoztatjuk.

3.3.3 Módszerfejlesztések az NPOC előkészítési technikájában

A rendszer megépítése már elvégzett kutatások alapján került kialakításra. A minták előkészítése során számos probléma felmerült, melyet minél hamarabb orvosolni kellett. A liofilizálóból, membránszivattyúból és ultrahangfürdőből álló rendszeren is fellelhető volt egy-két probléma. Az egyik, hogy a 24 órán át tartó vagy még annál is több melegítési időt igénylő vízkifagyasztás során leállt az kikapcsolt a melegítés céljából alkalmazott ultrahangfürdő. Mint később kiderült, 12 óra után biztonsági okokból automatikusan lekapcsol a szerkezet. Ez lassította a kifagyasztási folyamatot. A másik probléma a liofilizálóban lévő cső, melyen keresztül a szivattyú elszívást tesz lehetővé. Ebben a csőben jégdugó keletkezett ezzel lassítva a keletkező vízpára elszívását a liofilizálóba. A lassú folyamat miatt

felmerült az elképzelés, hogy a rendszer levegőt is szív, ezért az egyik minta kifagyasztása után a liofilizálóból a keletkezett jeget egy főzőpohárba tettem, hogy olvadás után leolvasható legyen a víz térfogata. Az eredmény megcáfolta feltételezést, a kiolvad jég térfogata egyenlő volt a bemért vízminta térfogatával (800 ml).

3.3.3.1 Megfelelő oxidálószer kiválasztása

Kutatásaim kezdetén egyes szakirodalmak tekintetében szilárd KMnO_4 oxidálószer alkalmazását javasolták. Ahhoz, hogy a módszer hatékonyságát és hitelességét leellenőrizzük, szükség volt egy olyan mintára, mely nem tartalmaz szenet, vagy csak minimális mértékben. A kísérlet úgy zajlott, hogy a később is alkalmazott lombikban bemértem 20 ml foszforsavat, melyhez ezután 1 liter szénmentes vizet öntöttem. A rendszerre ezután csatlakoztatni kell az edényt, és kb. 40 °C-on melegítjük a mintát. Amikor a lombikban már csak a 20 ml foszforsav látható, hozzáadunk kb. 5 mg szilárd kálium-permanganátot, és 70-80 °C-ra állítjuk be a melegítő egységet. Amikor a feltáró rendszerre került a minta, látható volt a keletkező CO_2 nyomásából, hogy a szénmentes vízben több mg-nak megfelelő C mennyiség keletkezett. Ez lehetséges, ha az alkalmazott KMnO_4 nem megfelelő tisztaságú, és szénnel szennyezett.

A KMnO_4 megtisztítása időigényes és bonyolultabb megoldás lett volna, így krómkénsav használata lett bevezetve. Ez rendkívül erélyes oxidálószer, és a TC feltárásoknál már bevált módszerré vált. Ráadásul egy szeptumos csatlakozási ponton keresztül a vákuumrendszer megbontása nélkül a lombikba jutatható ez a folyékony oxidálószer, ami nagy előny a szilárd KMnO_4 -el szemben. A megfelelő oxidálószer kiválasztása mellett fontos az optimális mennyiség meghatározása. Az első két minta (IAEA- C6 standard, Psz-11) esetében csupán 10 ml krómkénsav adagolás történt. A többi mintánál 20ml-re növeltem az adagot, hogy biztosan oxidálódjon az összes széntartalom. A krómkénsav használata és annak mennyiségének növelése azért is volt fontos, hogy a mintában lévő KI ne szennyezze be az AMS feltáró rendszert, hanem elroncsolja azt. A kemencék tisztítását hidrogéngázzal végzik.

3.3.3.2 Megfelelő lombik alkalmazása

A megfelelő mintatartó lombik a kísérlet alatt tapasztalatok sorozataként lett kifejlesztve. Fontos szempont volt az is, hogy a feltáró rendszerre csatlakoztatható legyen, és a savadagolást is könnyebbé tegye.

A kísérletek kezdetekor egy olyan 1 literes gömblombikot alkalmaztunk, mely rendelkezett egy teflon csappal és egy olyan „nyúlvánnyal”, mely lehetővé tette a két rendszerre való csatlakoztatását. Ezt a lombikot a 15. kép mutatja. Ez a fajta kialakítás nem bizonyult megfelelőnek, hiszen a krómkénsav adagolása előtt fel kellett nyitni a lombikot, melyben megszűnt ezzel a vákuum és levegő jutott be ebbe a zárt rendszerbe.



15. kép Első körben alkalmazott szeptum nélküli lombik (forrás: Molnár Anita)



16. kép Szeptumos lombik (forrás: Molnár Anita)

Tehát ahhoz, hogy ismét kizárjuk a levegőt a lombikból a savadagolást követően vissza kellett csavarni a csapot, és a rendszeren levákuumozni. Így a módszer nem teljesen biztonságos, hiszen a már levákuumozott lombik újbóli fellevegőzésével jár, illetve az oxidálószer beadása után is másodszor is vákuumozni kell, ami

jelentheti azt, hogy a lassan, de esetleg elinduló oxidáció kezdeti CO₂ termékének egy részét is elszívjuk, elveszítjük a levegő kiszívása során.

A TC és DIC mérésekhez alkalmazott ampullák szeptummal voltak ellátva, így megkönnyítve a savadagolást. A lombikban történt változást a 16. kép ábrázolja.

A gömblombikot ezért egy ugyanilyen szeptummal láttuk el.

A következő felmerülő probléma a csapok nehézkes használata. Rendkívül nehéz volt a teflon csapokat nyitni és zárni. Több esetben gondot okozott annak a megállapítása is, hogy a csap rendes zárva van vagy sem. Előfordult, hogy egy mintánál a krómkénsav adagolását követően, a 100 °C-ra melegítés során a csap kinyílt a lombikban jelentkező nyomás következtében és a minta megsemmisült. Tehát új megbízhatóbb O-ring zárású csapokra is szükség volt. Az új, hatékony előkészítést biztosító lombikot a 17. kép mutatja.



17. kép A módszerhez használt leghatékonyabb lombik szeptummal és üvegcsappal ellátva (forrás: Molnár Anita)

3.3.4 Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren

A vízminták CO_2 tartalmának feltárására egy zárt rendszeren kerül sor. Rendkívül fontos, hogy a vízminta a feltárás során zárt rendszerben legyen a levegőtől és szennyezőktől elzártan. Másik kritérium, hogy a mintákból a C-tartalom, vagyis a kinyert CO_2 rendkívül tiszta legyen, semmilyen más eredetű komponens ne zavarja meg a későbbi mérést.

A minták feltárása vákuumrendszeren történik, úgynevezett AMS- feltárón 19. kép szemlélteti ennek a felépítését. A rendszer kb. 10-5 mbar nyomás alatt van. A szükséges vákuumot egy turbószivattyúval érik el, amelyhez a szükséges elővákuumot egy elővákuum szivattyú szolgáltatja. A rendszerre csatlakoztatni kell a mintát és a hozzáadott savat tartalmazó lombikot vagy ampullát (Ultra-Torr® „T” segítségével légmentesen). A mérendő minta 1-es pH van, a hozzáadott savnak köszönhetően. [30]



18. kép AMS mintafeltáró rendszer (forrás: ATOMKI)

A rendszeren három csapda kap helyet. Az első két csapda, a vízcsapda, amelyek -78°C hőmérsékletűek (szárjazég és izopropil-alkohol elegyével hűtött). A vízpára, amely elhagyja a mintát tartalmazó edényt, ezen a hőmérsékleten kifagy,

viszont a felszabadult széndioxid számára átjárható mind a két csapda. A harmadik folyékony nitrogénes csapda, amely -196°C hőmérsékletű, így kifagyasztva a széndioxidot. (A 19-20. kép ezt szemlélteti.)

A szivattyú előtt is található egy csapda, mely a nem kívánatos, köztük a víz kifagyását teszi lehetővé, így védve a szivattyú épségét.



19-20. kép Vízkifagyasztó csapda izopropil-alkololos szárazjég fürdőben
(forrás: ATOMKI)

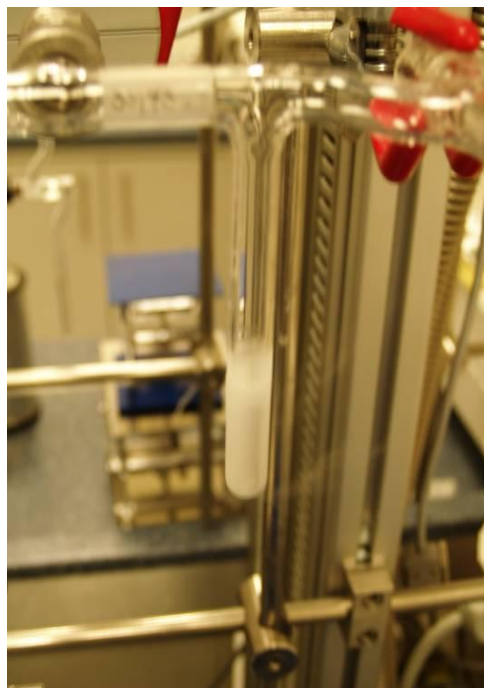
Tehát a mintából a sav által felszabaduló CO_2 áthalad a -78°C -os vízcsapdán. Ekkor elszívást indítunk, így biztosítva, hogy a rendszerben jelenlévő -196°C -on nem fagyasztható alkotókat eltávolítsa a rendszerből, majd bezárjuk azokat a csapokat melyeken keresztül az elszívást indíthatunk, illetve elzárjuk a CO_2 útját, mely a rendszer elejére, a mintát tartalmazó üvegedény felé vezet. A megfelelő csapok nyitásával az ismert térfogat (V_{A+B}) irányába „tereljük” a CO_2 -ot a folyékony N_2 -es kifagyasztás szívó erejének segítségével. A két vizes csapda és a széndioxid csapda közötti szelepet zárjuk és a széndioxid csapdáról eltávolítjuk a folyékony nitrogén fürdőt.

A csapda szobahőmérsékletre melegszik és leadja a megkötött széndioxidot, amelyet egy ampullába fagyasztunk, szintén folyékony nitrogénnel. A széndioxid csapda és az ampulla között egy szelep található, amelyet bezárunk, ha a csapdából átfagyasztottuk a széndioxidot az ampullába. Az ampulla, amelybe a széndioxidot fagyasztottuk, kapcsolatban áll egy másik ampullával és egy köztes

térrel. A két ampulla és a köztes tér térfogata jól ismert, meghatározott ($V_{A+B} = 76,44 \text{ cm}^3$). Ha CO_2 kifagyott, bezárjuk a V_{A+B} részt, majd, ha az ampulláról eltávolítjuk a folyékony nitrogént és a két ampulla és a köztes tér is szobahőmérsékletre melegedett, a CO_2 kiterjed, és egy nagyon pontos nyomásmérővel megállapítható a mintából felszabadult széndioxid mennyisége. Ezt a nyomásértéket lejegyezzük. Ezt a folyamatot a 21. és 22. kép mutatja meg. A köztes térben középen van egy szelep, amelyet ha bezárunk mintából felszabadult széndioxid szétterjedése után, akkor a CO_2 -t „megfelezzük”, egyik része a az ampulla részbe ($V_A = 35,73 \text{ cm}^3$) kerül, a másik része a rezerváló részbe ($V_B = 40,71 \text{ cm}^3$) kerül. Először az ampullába kifagyasztjuk a megfelezés után, majd lezárjuk az ampullát, a rezerválócsőbe kifagyasztjuk a CO_2 másik részét, majd leforrasztjuk.



21. kép A minta CO_2 tartalmának kifagyasztása folyékony nitrogénnel az ismert térfogatban (forrás: Molnár Anita)



22. kép CO_2 kiterjesztése az ismert térfogatú részbe (forrás: Molnár Anita)

Az egyik ampulla tartalmából grafit készül, mint céltárgy AMS mérésekre, míg a másik egy rezerváló cső, melyet archiválás céljából töltünk meg. A rezervált minta azért szükséges, ha esetlegesen a grafitizálás, préselés vagy a mérés során hiba történne, és meg kell ismételni a mérést.

3.3.3.1 TC és DIC feltárása AMS feltáró rendszeren

A vízmintákat az előkészítés után csatlakoztatjuk a feltáró rendszerre. Ekkor az ampullát szárazjeges izopropil-alkoholos (-78°C) fürdőbe helyezzük a 23. képen mutatott mód szerint. Ennek a célja, hogy a víztartalom kifagyjon, ezáltal a szívás hatására nem kerül víz a rendszerbe, csak kis mértékben. A feltárás folyamata a 3.3.3. fejezetben leírtak szerint történik.



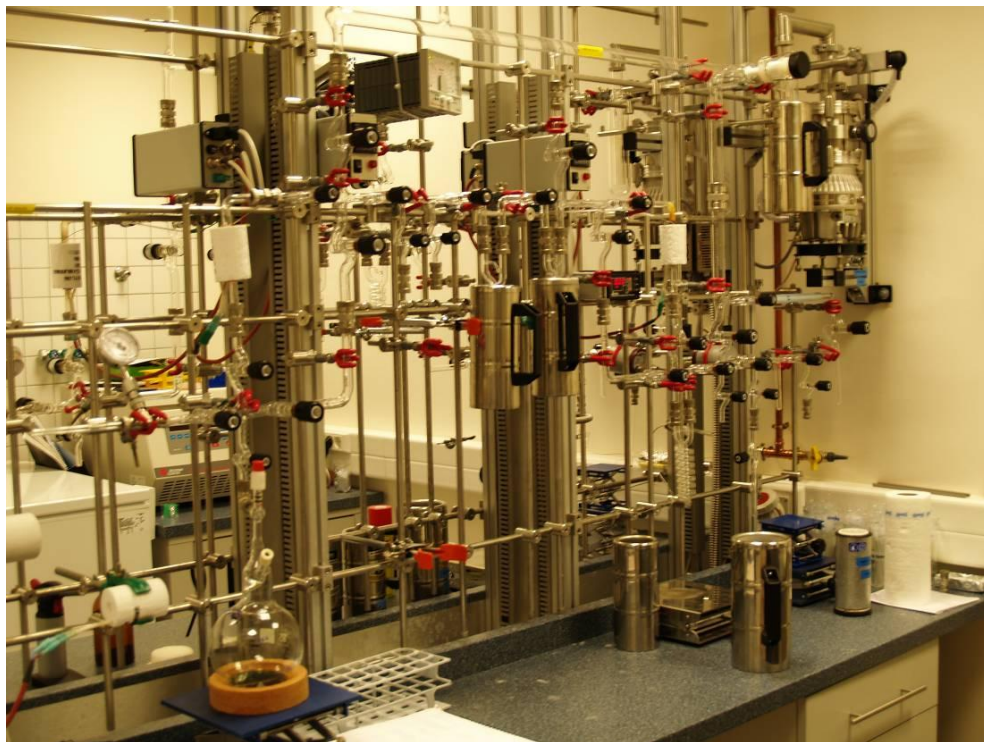
23. kép Ampulla csatlakoztatási módja a feltáró rendszerre (forrás: Molnár Anita)

3.3.3.2 NPOC feltárása AMS feltáró rendszeren

A lombikban lévő CO_2 feltárása kissé előző módon ment végbe, mint a TC vagy az TIC esetében. A KI-dal kezelt vízmintából a feltárás során jód is került a rendszerbe. Ahhoz, hogy ezt kiküszöböljük, a mintát úgy tártuk fel, hogy az áthaladjon az 500°C -os kemencén is.

A lombik rendszerre való csatlakoztatása után a rendszeren elszívást indítunk kb. 5 percig, majd elzárjuk. A lombikot kinyitjuk, és a minta CO_2 tartalma áthalad 2 izopropil-alkoholos -78°C -os vizes csapdán, majd a kemencére vezetjük, és ott tartjuk 10 percig. A kemence után felhelyezünk egy újabb izopropilos csapdát,

hogy az esetlegesen keletkezett égéstermékektől, és mindentől, ami nem CO_2 megszabaduljunk. A 24. kép a krómkénsav adagolást és az azt követő melegítés utáni következő lépést, vagyis a CO_2 mintát tartalmazó lombik csatlakoztatását a rendszerre.



24. kép A minta NPOC tartalmának feltárása (forrás: Molnár Anita)

Az ismert térfogatú részbe folyékony nitrogénnel kifagyasztjuk a CO_2 -ot, majd ezt az ismert térfogatú részt bezárjuk, majd a folyékony nitrogénes csapdát eltávolítjuk, és kiterjesztjük CO_2 -ot, hogy látható legyen a nyomásmérő által mutatott nyomásérték. A feltárás megkezdésekor felhelyezett ampullába a kiterjesztés után N_2 -es csapdával kifagyasztjuk a CO_2 -ot, majd bezárjuk az ampullát. A DOC feltárások alkalmával nem rezerválunk a kicsiny mértékű CO_2 tartalom miatt. A mintánk a feltárás után a TC és TIC-hez hasonlóan egy zártcsöves grafitizáló rendszerre kerül, majd grafitizálásra és préselésre.

3.3.5 Grafit készítése

Az AMS berendezések optimális teljesítményének eléréséhez fontos követelmény a reprodukálható, jó minőségű és homogén grafit céltárgy előállítása. E cél érdekében tiszta körülmények között ki kell vonni a minta széntartalmát megfelelő kémiai formában, amit rutinszerűen szén-dioxiddá (CO_2)

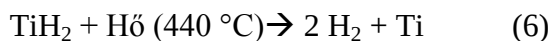
alakítanak égetéssel vagy savas felártárrsal. Ahhoz, hogy a szén-dioxid szénét kinyerjük, és grafit formába alakítsuk át, első lépésként magát a szén-dioxidot kell redukálnunk szén-monoxiddá (CO). A redukáló szerként vagy hidrogént (H_2 gáz vagy TiH_2 szilárd formában) vagy a cinket (Zn) vagy a kettő kombinációját alkalmazzák.



25. kép Zártcsöves grafitizáló rendszer (forrás: Molnár Anita)

Az ATOMKI által használt redukálószer a cink és a titán- hidrid kombinációja. A redukációs folyamatok során, melyhez hidrogént alkalmaznak, gázformában juttatják a reakciótérbe. Ehhez kifinomult gázkezelő rendszer szükséges, és pontos nyomásmérést igényel, és ezáltal időigényesebb folyamat. Ezt a problémát úgy küszöbölik ki, hogy a hidrogént szilárd formában juttatják a rendszerbe. A szilárd formában lévő hidrogén, mely a reakciótérbe kerül, a titán- hidrid (TiH_2). Ezen reagens bemérését követően a CO_2 formában lévő mintát bejuttatják a reakciótérbe, melyet ezután lezárnak az üvegcső leforrasztásával (ez az ú. n. „leszúrás”, melynek folyamata a 26. képen látható). A reagenst tartalmazó reakciócella a 27. képen látható.

A folyamat első lépéseként fel kell szabadítani a hidrogént a szilárd formából, vagyis a titán-hidridből, mely hevítéssel történik, a 6. egyenlet alapján:



A szén-dioxidot a hő hatására felszabadult hidrogéngáz és a szilárd cink redukálja szén-monoxiddá. A termelődő vízgőzből a s cink újra felszabadítja a hidrogént, ami ismét redukáló szerként kölcsönhatásba lép a maradék szén-dioxiddal.

A grafitizációs folyamat során vasport is alkalmaznak, mely katalizátorként szolgál, és fontos szerepe van. Alkalmazható nikkel vagy kobalt is, de a vaspor alkalmazása kedveltebb, ugyanis gyors lefolyású reakciót eredményez.

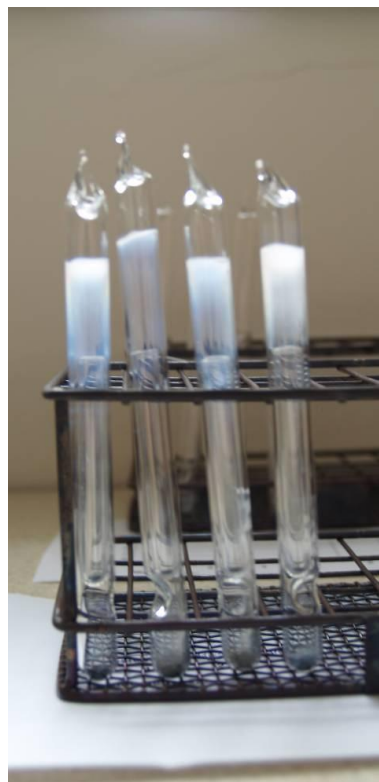


26. kép A mintát tartalmazó reakciócella leforrasztása a zártcsöves grafitizáló rendszeren (forrás: ATOMKI)

Ahhoz, hogy a zártcsöves grafitizálás megvalósuljon, szükség volt egy olyan rendszer megépítésére, mely alkalmas erre a célra. Az ehhez szükséges rendszert a 25. kép mutatja. A zártcsöves rendszer rozsdamentes acélsövből készült, melyre párhuzamosan 8 ampulla illeszthető. A rendszer Swagelok szűrőkkel, csapokkal és csatlakozókkal (Ultra-Torr[®] „T”) van ellátva. A rendszer elő-vákuumát egy Varian SH-110 Scroll szivattyú, a nagy-vákuumot (<10-5mbar) egy Navigator TV-301 turbómolekuláris szivattyú szolgáltatja.



27. kép Reakciócella a bemért reagensekkel
(forrás: ATOMKI)



28. kép Leforrasztott reakciócellák a
grafitizáció utáni szakaszban
(forrás: Molnár Anita)

A rendszerre csatlakoztatható a rezervált minta feltörő is, melyre akkor van szükség, ha a feltárás, grafitizálás vagy préselés során a minta megsemmisül. A feltárásból kikerülő mintagázt tartalmazó ampullákat csatlakoztatjuk a zártcsöves grafitizáló rendszer vízszintes ágára, majd a függőleges ágra a titán-hidridet és a cinket tartalmazó kémcsövet (reakciócella). A kémcső aljában az előre bemért TiH_2 (10mg) és cink (60 mg) van, melyek reagenseként szolgálnak. Ugyanebben a kémcsőben található még egy vasport tartalmazó kicsi kémcső, ezt a nagy kémcső aljától kb. 2 cm-re található bemélyedés tartja meg. A kis csőben a vaspor (4,5 mg) katalizátorként van jelen, ennek felületén kötődik meg a szén a grafitizáció során.

A katalizátorok és a reagens optimális mennyiségének kiválasztására tesztek alapján került sor. A vasport, cinket és titán-hidridet tartalmazó kémcső a reakciótér, ebbe fagyasztjuk be az 1mg széntartalomnak megfelelő mennyiségű CO_2 gázt folyékony nitrogénnel, majd kb. $2 \cdot 10^{-6}$ mbar vákuum alatt szűrőlánggal leforrasztjuk ezt az üvegcsövet (reakciócellát).



*29. kép A grafit targetbe való helyezése préssel történik
(forrás: ATOMKI)*

A leforrasztott reakciócellát izzító kemencében 3 órán keresztül 500°C -on tartjuk, hogy a TiH_2 -ben lévő H_2 felszabaduljon, majd 4 órát 550°C -os kemencébe helyezzük, ekkor már a grafitizáció lezajlásának céljából. A kész minta-grafitot tartalmazó kémcső a 29. képen látható. A grafitizálást követően az üvegcsöveket tiszta laborban feltörjük, és a kis kémcső tartalmát (grafit minta) tiszta körülmények között, metanollal folyamatosan tisztított eszközökkel (csipeszek, prés) a targetbe préseljük. A mintát tartalmazó targetet a 30. képen láthatjuk.

Fontos, hogy ezt a műveletet gumikesztyűben és tiszta helyen végezzük, és metanollal tisztítsuk meg a használt eszközöket minden minta alkalmával.

A target megtöltése egy erre a célra alkalmas tartóban történik, melybe belehelyezünk egy kerámia gyöngyöt, majd a targetet. Az elkészült grafitot átöntjük az előzőleg feltört kémcsőből a targetbe, majd belehelyezünk egy alumínium golyót is. Ezután a target-tartót pneumatikus prés alá helyezzük (29. kép) és lepréseljük a mintát. A mintát tartalmazó targetet Eppendorf tartóba tesszük, és lezárjuk és így tároljuk a mérésig. A préstűt, a target-tartót minden

minta után tisztítani kell, hogy az előzőleg lepréselt minta ne szennyezze be a következő mintát.[9-15, 30]



30. kép A mintát tartalmazó target (forrás: ATOMKI)

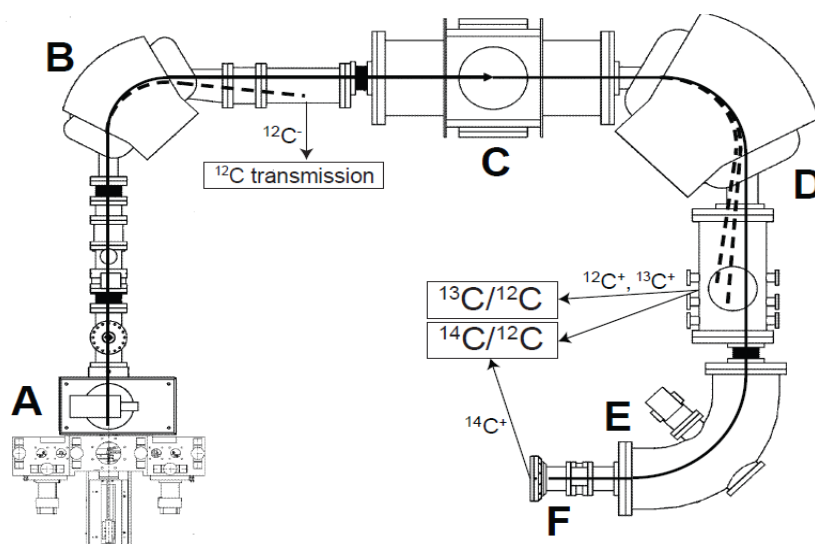
3.4 AMS méréstechnika bemutatása

A ^{14}C méréshez használt, a debreceni ATOMKI-ban működő MICADAS-AMS berendezés $1+$ töltésű ionnyalábot hoz létre a gyorsító szakaszban a negatív szén-ionokból, és a többszörös molekula-ütköztetési módszert kihasználva csökkenti az interferáló molekulaionok mennyiségét a ^{14}C analízisre használt nyalábban. Fontos megjegyezni, hogy a MICADAS AMS a ^{14}C mérés mellett a radiokarbon kor korrekciójához elengedhetetlen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányt is egyidejűleg képes mérni a mintából, ami más AMS-ek esetén a napi gyakorlatban sokszor nem megoldható és csak nehezen, részben pótolható. A rendszer elvi felépítése 1. ábrán látható.

A dedikáltan rutinszerű ^{14}C mérésekhez fejlesztett MICADAS rendszeren (ETHZ, Zürich) más AMS-ekhez képest több olyan lényeges újítást vezettek be, melyek nagyban megkönnyítik és stabilabbá teszik az AMS üzemeltetését.

Az ionforrás (A-szakasz) minden nagyfeszültségű bevezetése egy földpotenciálra lévő vákuumkamrába alulról lett megoldva, izoláltan. A nagyfeszültségű tápegységek az ionforrás tartóvázának alsó részében lettek elhelyezve, egy Faraday-kalitkával védett térrészben. Ez a kialakítás 50 keV-os kivonási energia elérését teszi lehetővé a C- ionok számára. A cézium-tartály az ionforrás kamrában kapott helyet. A tipikus C- ionáram 30-50 μA közötti érték. Az ionforrás egy többkatódos mintaváltó-rendszerrel van ellátva, mely egy lineáris

elrendezésű tárban összesen egyszerre maximum 23 minta (target) kezelésére képes, a vákuumkamrán belül. A szilárd katódokon túl a forrás gázalmazállapotú CO₂ direkt mérését is lehetővé teszi. A gázkezelő rendszert és az ionforrást egy kapillárisal kötik össze, melyen keresztül hélium és CO₂ keverékét lehet a céltárgy pozíciójába juttatni. Titán betéttel ellátott mintatartókat használnak gáz-targetként.



1.ábra A MICADAS ¹⁴C AMS rendszer elrendezése és részei. A: ionforrás; B: kisenergiás tömegspektrométer; C: gyorsító; D: nagyenergiás tömegspektrométer; E: elektrosztatikus-tér analízátor; F: gázionizációs ¹⁴C detektor (Schulze-König, 2010)

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

A tandem elrendezésű, maximum 200 kV terminálfeszültségen üzemelő gyorsító (C-szakasz) egy vákuum izolált kamrában lett elhelyezve, melynek külső felülete

földpotenciálon van. A nagyfeszültséget egyedi módon, egy kereskedelmi forgalomban is kapható tápegységgel biztosítják. Fosztó gázként („stripper gas”) nitrogéngázt használunk, melynek sűrűségét a fosztó szakaszban egy teljesen fémből készült szabályozható tűszelep segítségével állítják be (gáznyomás ~10-6 mbar), oly módon, hogy a teret folyamatosan három darab, egymástól független, földpotenciálon tartott nagy teljesítményű turbó-pumpa tartja szívás alatt.

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

A nagyenergiás mágnest egy ESA (elektrosztatikus-tér) analizátor (E-szakasz) követi, mely kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő ^{14}C detektálás érdekében, s melyben becsúszatható kapuk segítségével további geometriai korlátozással csökkenthető, vágható a nyalábnak azon részlete, mely a berendezés háttéréhez jelentős hozzájárulást adna, míg a ^{14}C jelhez csak kevésbé járul hozzá.

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

A MICADAS rendszerek használata során 2007 óta megállapítható volt, hogy a berendezés az eddig valaha gyártott legstabilabban üzemelő AMS rendszer, mely alig kíván újra-hangolást akár több nap elteltével sem. A hangolási folyamat önmagában is rendkívüli módon le lett egyszerűsítve más AMS berendezésekhez képest. Megfelelően növelve az alkalmazott normalizációs és háttér minták számát, illetve kétszer hosszabb mérési idő mellett a nagy pontosságú (hiba <2‰) mérések kivitelezésére is alkalmas ez a rendszer. Mindennek egyik alapfeltétele az a körülmény, mely más kompakt AMS rendszereknél korántsem triviális, hogy a ^{14}C analízissel párhuzamosan, on-line módon végez $\delta^{13}\text{C}$ mérést az AMS a megbízható frakcionációs korrekció érdekében. A berendezés háttére fosszilis

szénből preparált grafitminta esetén ~ 50.000 év BP, ami megfelel a más kompakt AMS berendezésekkel elérték értéknek.



31. kép A HEKAL-ban, Debrecenben üzembe helyezett Environ MICADAS

A debreceni ^{14}C AMS (31. kép) segítségével nagy pontosságú régészeti mérések ill. környezeti és környezetvédelmi mérések is végezhetők, a berendezés az Environ MICADAS elnevezést kapta. A gáz-ionforrás alkalmazásával lehetséges olyan minták mérése, melynek széntartalma 0,1 mg alatti, ennek például az aeroszolok összetétel specifikus elemzésénél, illetve karbonátok és talajvizek gyors és egyszerű méréseknél van nagy jelentősége. [3]

3.4.1 Radiokarbon standardok

A laboratóriumok vagy közvetlenül az NBS oxálsav standardra vonatkoztatva adják meg az eredményeiket, vagy egy olyan másodlagos standardra vonatkoztatva, amelyet az NBS standarddal hitelesítettek. A nemzetközileg elfogadott referencia érték a radiokarbon koradatokhoz az NBS oxálsav. Az oxálsav ^{14}C aktivitása időben változik, a fenti definícióval megadott nemzetközi standard aktivitás változatlan.

A mérések alkalmával 3 oxálsav mérendő, mely mezőgazdasági termeléstermék, és az 1950-es években (atombomba-csúcs) idején lett előállítva. Az oxálsav mellett 3 blank, vagyis fosszilis eredetű nagykorú (inaktív szén nem vagy alig

tartalmazó) CO₂ is mérésre kerül. Ezzel a mérés pontossága, a módszer és a berendezés hatékonysága ellenőrizhető és mutatható ki.

Az AMS berendezés mérési pontossága nemzetközi referenciaanyagokon keresztül tesztelhető. Ilyen referenciaanyagok az IAEA anyagok. Ezek ¹⁴C aktivitása jól ismert érték, mely rögzítve van, így ellenőrizhető a mérés és a berendezés pontossága. A kutatások során alkalmazott IAEA standardok:

- IAEA-C6

A C-6 standard egy cukor, melynek ¹⁴C aktivitása 150, 6 pMC.

- IAEA-C9

A C9 standard egy közel 0 korú fa. Ennek a ¹⁴C aktivitása: 0,20-0,33 pMC.

Tehát ezeken a nemzetközi referenciaanyagokon keresztül bizonyosodott be, hogy a berendezés pontosan mér-e vagy sem. [3]

4.Eredmények

Az általam kiválasztott és nem illékony szerves (NPOC) mérésre bocsátott kutak minta előkészítése komoly kihívást jelent és hosszadalmas eljárást követelt. A kiválasztott 8 különböző vízminta előkészítése a feltárással több mint 2 teljes heti kémiai előkészítési munkát igényelt. A 8 vízmintán előkészítésén felül szükség volt ismert ^{14}C aktivitású referencia minták feldolgozására is, hogy demonstráljuk a kutatásban egyedileg kifejlesztet minta-előkészítési módszer alkalmasságát és reprodukálhatóságát. A valódi minták előkészítése előtt először egy IAEA-C6 standard (nemzetközi ^{14}C referencia anyag, szukróz) preparálásával kezdődött a kutatás, mivel a vízben jól oldható, stabil szukróz ideális a vízben oldott NPOC frakcióra kidolgozott módszer tesztelésére. Ez a többi mintához hasonlóan, ugyanabban a lombikban lett elkészítve, 800 ml szénmentes víz hozzáadásával, a savak hozzáadása is ugyanúgy történt, mint a valós mintáknál.

A másik standard, mely preparálva lett, az IAEA-C9 (nemzetközi ^{14}C referencia anyag, fosszilis fa, elhanyagolhatóan alacsony ^{14}C tartalommal), mely szándékolatlan az utolsó anyag volt, mely a kísérletsorozatban preparálásra került. A C9 vizsgálat célja az volt, hogy radiokarbon mentes anyag analóg preparálásával megmérjük mekkora maximális ^{14}C szennyezést juttathat be az alkalmazott előkészítési módszer a mintákba a külső levegőből, az alkalmazott reagensekből, illetve az előzőleg ugyanezekkel az eszközökkel feldolgozott mintából, esetlegesen továbbjutó keresztszennyezés formájában. A C9 is az NPOC előkészítéshez hasonlóan lett elkészítve, csak annyiban tértünk el, hogy plusz víz bevitele nélkül, csak foszforsav hozzáadásával, majd a krómkénsav hozzáadásával készült. Ezzel próbáltuk kizárni annak a lehetőségét, hogy a hozzáadott tetemes mennyiségű „mesterséges” víz, esetleg további ^{14}C szennyezést vigyen be a nagyérzékenységu méréssel kontrollált kísérletbe. Összesen 10 darab független minta NPOC preparálása történt meg ^{14}C mérésre, néhány hét alatt, azt követően, hogy számos előzetes kísérleti minta preparálásán keresztül kidolgoztuk az ideálisan alkalmazható, optimalizált minta előkészítési eszközöket és módszert.

4.1. A kidolgozott preparálási technikával kinyert NPOC

szénmennyiségek

A 10 preparálásra indított mintából már a kémiai előkészítés során egy megsemmisült, az egyik üvegeszköz törése miatt (a Psz-2.1-es minta), továbbá amúgy sikeres (és hosszadalmas) kémiai feltárást követően a grafitizálás során kemény, AMS mérésre használhatatlan grafit keletkezett további 2 mintából (a Pszv3 és a Psz-O1 minták esetében). Ezek az anomáliák is mutatják, hogy a néhány milligrammnyi oldott szerves szén kinyerése a nagy térfogatú oldatokból és megbízható feldolgozása, tisztítása, szénszennyezés kizárása mellett, majd grafitná alakítása az AMS ^{14}C méréshez megfelelő módon egyáltalán nem triviális feladat.

A következő táblázat mutatja a minták preparálási sorrendjét, időrendi sorrendben, azokra, amelyeknek a ^{14}C mérése sikeresen megvalósult.

2. táblázat Az AMS mérésre sikeresen feldolgozott minták előkészítési paraméterei, és a kinyert szén mennyiség mg/l-ben megadva

Mintanév	Felhasznált anyagok	Előkészítési körülmények	Kinyert NPOC szén mennyisége (mg/l)
IAEA-C6 ^{14}C referencia szukróz	800 ml szénmentes víz, 20ml H_3PO_4 , 10 ml krómkénsav	1 L lombik, teflon csap, szeptum nélkül	3,0
Psz-11 talajvíz kút radioaktív tározó	800 ml minta, 20 ml H_3PO_4 , 10ml krómkénsav	1 L lombik, teflon csap, szeptum nélkül	1,5
Psz-55 talajvíz kút radioaktív tározó	800 ml minta, 20 ml H_3PO_4 , 20ml krómkénsav	1 L lombik, teflon csap, szeptummal	2,5
Psz-57 talajvíz kút radioaktív tározó	800 ml minta, 20 ml H_3PO_4 , 20ml krómkénsav	1 L lombik, teflon csap, szeptummal	3,4
Psz-54 talajvíz kút radioaktív tározó	800 ml minta, 20 ml H_3PO_4 , 20ml krómkénsav	1 L lombik, teflon csap, szeptummal	3,1
Némedi-patak élő, folyóvíz radioaktív tározó	800 ml minta, 20 ml H_3PO_4 , 20ml krómkénsav	1 L lombik, üveg csap, szeptummal	5,6
IAEA-C9 ^{14}C referencia fosszilis fa	Víz nélkül, 20 ml H_3PO_4 , 20ml krómkénsav	1 L lombik, üveg csap, szeptummal	2,8

4.2. A kontroll TC és DIC ^{14}C mérési eredmények

A 2012. őszi mintavételi eredményeket összehasonlítva a tavaszi mintavétel eredményeivel, akkor azt látjuk, hogy nem változtak jelentős mértékben az értékek. Az AMS mérés hibája igen csekély, így nagyon kis változásokat is jól nyomon követhetünk. A tavaszi és őszi minták DIC és TC ^{14}C aktivitására kapott eredményeket a 3. és 4. táblázat szemlélteti.

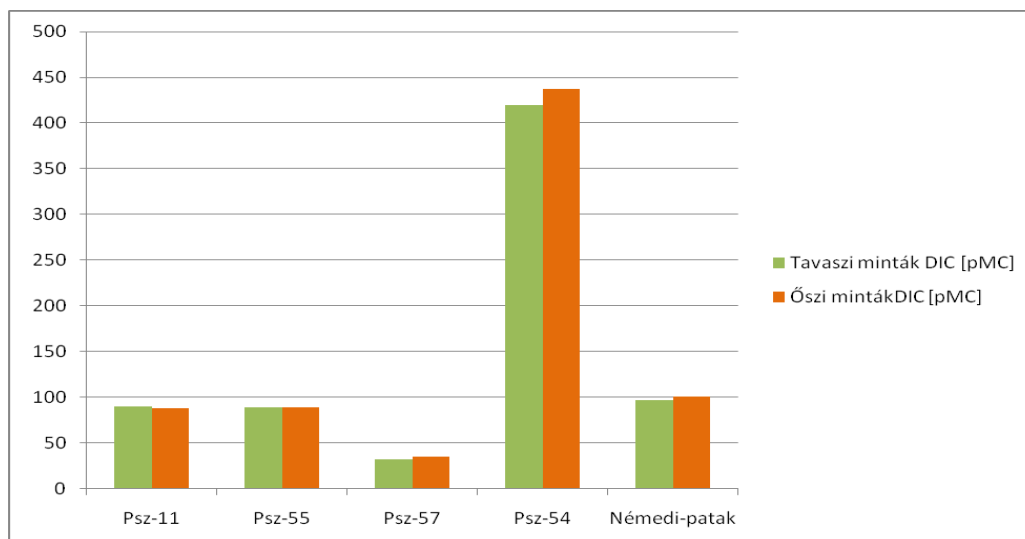
3. táblázat A tavaszi minták (2012.04.) két frakciójának C-14 eredményei

Mintanév	DIC [pMC]	+/- DIC [pMC]	TC [pMC]	+/- TC [pMC]
Psz-11	89,79	0,29	87,77	0,41
Psz-55	89,14	0,28	85,03	0,40
Psz-57	31,46	0,16	71,18	0,65
Psz-54	419,38	0,76	557,75	0,95
Némedi-patak	96,51	0,27	88,89	0,27

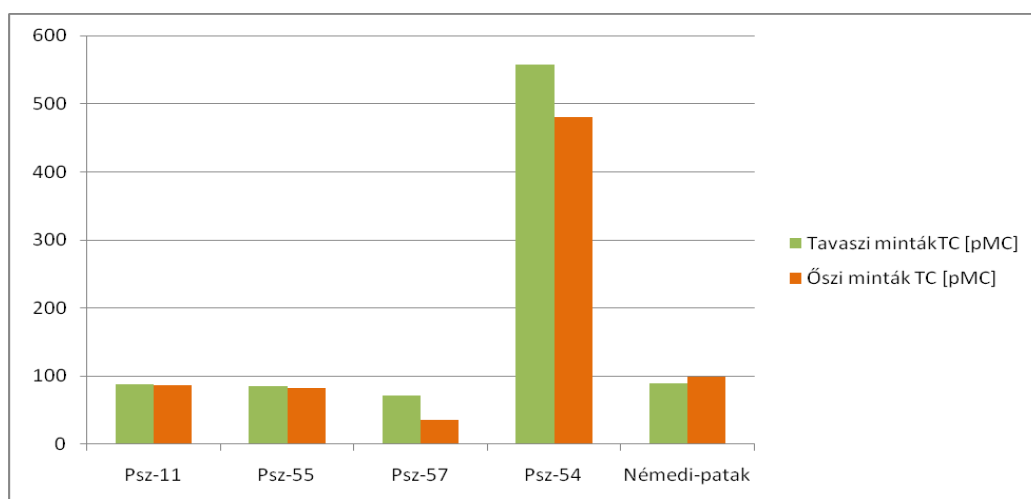
4. táblázat Az őszi minták (2012.10.) két frakciójának C-14 eredményei

Mintanév	DIC [pMC]	+/- DIC [pMC]	TC [pMC]	+/- TC [pMC]
Psz-11	87,88	0,32	86,39	0,31
Psz-55	88,50	0,32	83,01	0,32
Psz-57	34,62	0,15	35,24	0,15
Psz-54	437,31	1,20	480,23	1,32
Némedi-patak	100,47	0,37	98,56	0,37

Az áttekinthetőség érdekében az 2. és 3. ábra is szemlélteti a 3. és 4. táblázatban összefoglalt eredményeket. Az eredmények azt mutatják, hogy a különböző évszakokban vett minták eredményei csak kismértékben térnek el egymástól. A Psz-57-es kút esetében volt csak nagyobb változás. A tavaszi DIC és az őszi DIC értékekben csupán 0,3 pMC a különbség, viszont a TC esetében a ^{14}C a tavaszi mintában 71,18 pMC, miközben a tavaszi értéke ennek a fele. Több eredmény esetében elmondható, hogy a tavaszi értékek kisebbek, mint az őszi mintákban.



2. ábra Őszi-tavaszi minták DIC C-14 eredmények összehasonlítása



3. ábra Őszi-tavaszi minták TC C-14 eredmények összehasonlítása

A Psz-54 ^{14}C aktivitása a legnagyobb a vizsgált kutak között, ennek ingadozása nem nagymértékű.

A Némedi-patak esetén tudni kell, hogy a 100 pMC körüli érték természetes jelenség. A felszíni vizek, vízfolyások ^{14}C aktivitása majdhogynem megegyezik a légkör és élő biológiai anyagok természetes ^{14}C aktivitásával. Tehát a 100 pMC természetes érték.

A 100 pMC fölötti értékek, mint például a Psz-54-es kút esetében az eredmények azt mutatják, hogy nem természetes, hanem mesterséges jelenségről van szó.

A kapott értékek alapján kijelenthetjük, hogy az összes vizsgált kút esetében a TC és DIC ^{14}C aktivitása természetes értéket mutat, mind 100 pMC alatti érték vagy ahhoz közeli. Az egyetlen szennyezést mutató kút a Psz-54.

4.3 A vizsgált vizek NPOC ^{14}C eredményei és értelmezésük

Az NPOC eredmények váratlan értékeket mutattak, a kontroll TC és DIC mérésekhez képest. A mintákra kapott eredményeket az 5. táblázat foglalja össze. A legkiugróbb értéket (151.920 pMC-t) a Psz-54. kút NPOC frakciója adta. De e mellett a nyilvánvalóan legszennyezettebb kút mellett is gyakorlatilag az összes tárolóhoz kapcsolható vizsgált (Psz-11, -55 és -57) talajvízfigyelő kútban látunk a természetes szintet 2-3 szorosán meghaladó (200-300 pMC-s) ^{14}C tartalmú oldott szerves anyagot.

Az első reakciónk az lehet, hogy mérési hiba történt, és valahogyan elszennyeztük, vagy rosszul mértük a mintákat. De ezt a kutatás kezdetekor előkészített és mért C6-ra kapott érték megcáfolja. Ezen a nemzetközi referenciaanyagon keresztül bizonyított, hogy a nemzetközileg elfogadott értéktől (150,6 pMC) a kapott érték csupán 1,39 pMC-vel különbözik. Ez rendkívül pontos mérést jelent, az alkalmazott kísérleti előkészítési eljárás alkalmazása mellett. Ráadásul a minimális eltérés is negatív irányú, nemhogy plusz ^{14}C -et látnánk, tehát jelentős laboratóriumi szennyezésről nem lehet szó.

Az esetlegesen bevitt plusz ^{14}C szennyezés mérésének legjobb módja, ha fosszilis (^{14}C mentes) szenet preparálunk a kérdéses módszerrel. Ha ezt a mintát egy nagyobb ^{14}C tartalmú minta után dolgozzuk fel, akkor egyben az egymást követő minták keresztszennyezésének mértékéről is képet kaphatunk. Az IAEA-C9 referenciaanyagot mérve már kimutatható, de a hulladéktározó talajvízeiben tapasztalt effektushoz képest még mindig elenyésző ^{14}C növekményt észlelünk. A várt érték 0,2-0,3 pMC között lett volna, mivel gyakorlatilag ^{14}C -mentes, fosszilis fa a C9 referencia anyag. Ezzel szemben $6,30 \pm 0,15$ pMC lett az eredmény. Ez mindenképp szennyezést jelent az előkészítési fázisban, bár csekély mértékben.

Az eredmények láttán, fontos szempont volt, hogy tudjuk melyik mintát melyik minta követte az előkészítés és a feltárás során.

A magas eredmények utalhatnak arra, hogy egyes minták beszennyeződhetnek akár a préselés alkalmával is. A nagy effektusok után úgynevezett keresztszennyezés léphet fel. A minták között a legaktívabb a Psz-54 előkészítése és preparálása megelőzte a C9 preparálását, de sem ennél sem a Némedi- patakra kapott értéknél nem jelzi, hogy szennyezést szenvedett volna.

Fontos megjegyezni, hogy a Némedi patak minta természetes folyóvizére az oldott szerves anyagban a természetes szintnek megfelelő 100 pMC körüli ^{14}C értéket kaptuk, még úgy is, hogy az 1500-szor nagyobb aktivitású szerves szén adó Psz-54-es minta után közvetlenül preparáltuk a patakvizet.

5. táblázat Az NPOC ^{14}C eredményei

Prep. sorrend	Mintanév	NPOC ^{14}C [pMC]
1.	IAEA-C6 (150,6 pMC)	149,21 ± 0,65
2.	Psz-11	324,6 ± 1,4
3.	Psz-55	387,9 ± 1,5
4.	Psz-57	232,6 ± 1,0
5.	Psz-54	151920 ± 510
6.	Némedi-patak	95,99 ± 0,50
7.	IAEA-C9 (0,3 pMC)	6,30 ± 0,15

Ahhoz, hogy megtudjuk, hogy keresztszennyeződés történt-e ki kell számolni annak a mértékét. Mivel a C9 eredmény csupán 0,004%-a az előzőleg preparált Psz-54 minta aktivitás szintjének, így meghatározó mértékű kereszt-szennyezéstől nem kell tartanunk. Tehát nem a feltárás és a preparálás során jelentkezik valamilyen zavaró tényező, ami plusz ^{14}C -et vihetett volna a talajvízmintáink mérésébe.

Mindezen túl a mostani telephely környéki mintákat megelőzően nem volt példa ilyen fajlagos aktivitásszintű (pMC) minták mérésére a laboratóriumban, így elvi lehetőség sem látszik azok miatti laboratóriumon belüli szennyezésére.

A fentiek szerint tehát valószínűleg nem a műszer és nem is a preparálás és előkészítés során történik szennyezés.

Kérdés, hogy a múltban esetleg volt e lehetőség arra, hogy különböző kutak mintavétele, vagy annak előkészítése kapcsán esetleg egy-egy valóban szerves C-14-el szennyezettebb kút vizéből ez a nyomnyi szennyezés a távolabbi kutakba véletlenül átkerülhetett. Ennek azért állhat fel az esélye, a legnagyobb körütekintéssel végzett mintavételi program mellett is, mert eddig a vizsgálatok alapvetően csak az oldott szervesetlen széntartalomra (DIC) vonatkoztak, hiszen nem volt méréstechnikai lehetőség a nyomnyi szerves anyagok C-14 mérésére. Ennek megfelelően alapvetően a DIC mérésekhez szükséges körütekintés volt a mérvadó, ami nem zárhatta ki, hogy nyomnyi, szerves anyag véletlenszerűen átjuthasson két egymást követő mintavétel között két egymást követő kútban. A reális hidrológiai rendszerben a vízbázisban terjedő ^{14}C szennyezés fals jelzésének születéséhez elegendő lehet, ha az előzőleg egy esetleg szerves szénben C-14-el szennyezettebb kút után, a tisztítószivattyúval, vagy akár a mintavevővel NPOC jellegű szennyezés került átvitelre a többi kútba.

Ahhoz, hogy bizonyítsuk vagy cáfoljuk a fenti feltevéseket, a tárolónál alkalmazott körütekintő, de DIC mérésre fejlesztett rutinhoz képest célzott, megerősítő NPOC mintavételre lenne szükség. Mindenképpen szükséges lenne a kutatás folytatása, és az esetleges zavaró effektusok kiszűrése, ugyanis a most mért a természetes szintet sokszorososan meghaladó NPOC ^{14}C szintek a telephelytől mért távolság és a hidrológiai viszonyok ismeretében egyébként szerves ^{14}C szennyezést és annak szétterjedését jelzik/jeleznék a kísérleti módszer szerint a tároló környezetében.

5. Összefoglalás

A kutatómunka során módszer fejlesztettünk vízmintákban oldott nem illékony szerves anyag (NPOC) közvetlen ^{14}C mérésére. A módszer kidolgozását az motiválta, hogy előtanulmányaim során, olyan mérési eredményeket kaptam egy radioaktív hulladéktározó vizének összes szénére, mely ^{14}C adatokat csak úgy lehetett értelmezni, hogy a szerves frakció mellett egy nagymértékben ^{14}C -el szennyezett szerves frakciót feltételezhettünk a mintákban.

A nemzetközi irodalomban leírt oldott szerves anyag minta-előkészítési módszerekre, és az ATOMKI-ban 2011-ben telepített világviszonylatban is újszerű, nagyérzékenységű ^{14}C AMS mérőrendszerre alapozva olyan minta-előkészítési és mérési módszert dolgoztunk ki mely alkalmas a talajvizek NPOC tartalmának megbízható ^{14}C mérésére. A kidolgozott módszert nemzetközi ^{14}C referencia anyagok (IAEA-C6 és -C9) feldolgozásával validáltam. Kidolgoztam a legmegfelelőbb kémiai előkészítési eszközöket és módszereket, annak érdekében, hogy hatékonyan és megbízhatóan történhessen az NPOC frakció kivonása a vízmintákból. Különleges elrendezésű szeptummal ellátott mintaelőkészítő üveglombikot hoztunk létre, mely a vízminta kezdeti betöltését követően, végig zárt rendszerben biztosítja a teljes minatelőkészítési folyamat véghezvitelét, a savas kezeléstől, a vákuum desztilláción át, a folyékony oxidálószeres magas hőmérsékletű roncsoláson keresztül, az NPOC frakcióból kitermelt szén-dioxid gáz kivonásáig. A nemzetközi szinten is újszerű elrendezés nagyban segíti az NPOC ^{14}C mérések kivitelezését.

A független más módszerrel előzetesen mért összes szén és szerves szén ^{14}C eredmények alapján a vizsgált radioaktív hulladéktározó bizonyos talajvíz figyelő kutjait választottam ki az új módszer tesztelésére. Az előzetes ^{14}C eredmények alapján nem volt várható extrém magas ^{14}C szennyezés a szerves fázisban.

A valós mintákra kapott NPOC eredmények váratlan értékeket mutattak, a kontroll TC és DIC mérésekhez képest. A legkiugróbb értéket (151.920 pMC-t) a Psz-54. kút NPOC frakciója adta. De e mellett a nyilvánvalóan legszennyezettebb kút mellett is gyakorlatilag az összes tárolóhoz kapcsolható vizsgált (Psz-11, -55 és -57) talajvízfigyelő kútban látunk a természetes szintet 2-3 szorosán meghaladó (200-300 pMC-s) ^{14}C tartalmú oldott szerves anyagot.

Az IAEA-C6 referencia anyagra a nemzetközileg elfogadott értéktől (150,6 pMC) a kapott érték csupán 1,39 pMC-vel különbözik. Ez rendkívül pontos mérést jelent, az alkalmazott kísérleti előkészítési eljárás alkalmazása mellett. A C-14 mentes IAEA-C9 referenciaanyagot mérve kimutatható volt ugyan egy enyhe ^{14}C szennyezés a preparálás során, de a hulladéktározó talajvízeiben tapasztalt effektushoz képest ez elenyésző volt.

A tárolóhoz közeli Némedi patak minta természetes folyóvizére az oldott szerves anyagban (NPOC) a természetes szintnek megfelelő 100 pMC körüli ^{14}C értéket kaptuk, még úgy is, hogy a legszennyezettebb 1500-szor nagyobb aktivitású szerves szenet adó Psz-54-es minta után közvetlenül preparáltuk a patakvizet.

Mindezen túl a püspökszilágyis mintákat megelőzően nem volt példa ilyen aktivitásszintű minták mérésére a laboratóriumban, így elvi lehetőség sem látszik azok laboratóriumon belüli szennyezésére.

Felmerül a lehetősége, hogy esetleg a mintavételnél történhet-e szennyezés, vagy keresztaszennyezés. Ennek azért állhat fel az esélye, a legnagyobb körültekintéssel végzett mintavételi program mellett is, mert eddig a vizsgálatok alapvetően csak az oldott szerves széntartalomra (DIC) vonatkoztak, hiszen nem volt méréstechnikai lehetőség a nyomnyi szerves anyagok C-14 mérésére. Ennek megfelelően alapvetően a DIC mérésekhez szükséges körültekintés volt a mérvadó, ami nem zárhatta ki, hogy nyomnyi, szerves anyag véletlenszerűen átjuthasson két egymást követő mintavétel között két egymást követő kútban.

Ahhoz, hogy bizonyítsuk vagy cáfoljuk a fenti feltevéseket, a tárolónál alkalmazott körültekintő, de DIC mérésre fejlesztett rutinhoz képest célzott, megerősítő NPOC mintavételre lenne szükség. Mindenképpen szükséges lenne a kutatás folytatása, és az esetleges zavaró effektusok kiszűrése, ugyanis a most mért a természetes szintet sokszorosán meghaladó NPOC ^{14}C szintek a telephelytől mért távolság és a hidrológiai viszonyok ismeretében egyébként szerves ^{14}C szennyezést és annak szétterjedését jelzik/jeleznék a kísérleti módszer szerint a tároló környezetében.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni Dr. Bodnár Ildikó és Dr. Molnár Mihály konzulenseimnek a felbecsülhetetlen értékű tanácsokat, segítséget és megosztott tapasztalataikat, melyekkel gazdagíthattam dolgozatomat.

Köszönettel tartozom Orsovszki Juditnak, Janovics Róbertnek, akik szintén rengeteg információval gazdagították tudásomat, elősegítették, hogy a vákuumrendszer kezelését, a vízminta preparálást, és a vízminta feltárási technikákat elsajátítsam.

Dolgozatom megszületéséhez hozzájárult a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium számos munkatársa.

Végül szeretnék köszönetet mondani Dr. Palcsu László laboratóriumvezetőnek és az Isotoptech Zrt. vezérigazgatójának, Veres Mihálynak, hogy betekintést nyerhettem egy ilyen korszerű laboratóriumba ahol a dolgozatomhoz szükséges kutatásokat elvégezhettem.

Irodalomjegyzék

- [1] Kanyár B.- Béres Cs.- Somlai J.- Szabó S. A.- Radioökológia és környezeti sugárvédelem Veszprémi Egyetemi Kiadó 2000 Veszprém
- [2] Molnár Mihály: A szén és a idő: Radiokarbon kormeghatározás. Fizikai Szemle Magyar Fizikai Folyóirat 2006. június LVI: évfolyam 6. szám p: 181-184
- [3] Hertelendi Ede: Radiokarbon kormeghatározás. MTA Atommagkutató Intézet Debrecen, 1997.
- [4] Barótfy István- Környezettechnika Mezőgazda Kiadó Bp. 2000.
- [5] Molnár Mihály: A radiokarbon ezer arca Természet világa 2012. május
- [6] Molnár Mihály- Hertelendi Ede- Veres Mihály- Radiokarbon: alkalmazások és perspektívák a környezetvédelemben és az iparban. Magyar Tudomány, Magyar Tudományos Akadémia folyóirata. 2012. február p 152-161
- [7] Synal, H.-A. Döbeli, M. Jacob, S. Stocker, M. Suter, M. MICADAS: Radiocarbon AMS towards its low-energy limits. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 223–224 (2004) 339–345
- [8] Bronk, C.R. and Hedges, R.E.M. A gas ion source for radiocarbon dating. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B29 (1987) 45-49
- [9] Dee M., Bronk Ramsey C., 2000. Refinement of graphite target production at ORAU. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 172 (1-4): 449 – 453.
- [10] McNichol A. P., Gagnon A. R., Jones G. A., Osborne E. A., 1992. Illumination of a black box: Analysis of gas composition during graphite target preparation. Radiocarbon 34 (3): 321 – 329.
- [11] Vogel J. S., 1992. Rapid production og graphite without contamination for biomedical AMS. Radiocarbon 34 (3): 344 – 350.
- [12] Rinyu L., Futó I., Kiss Á. Z., Molnár M., Svingor É., Quarta G., Calcagnile L., 2007. Performance test of a new graphite target production facility in ATOMKI. Radiocarbon 49 (2): 217 – 224.
- [13] Hua Q., Jacobsen G. E., Zoppi U., Lawson E. M., Williams A. A., Smith A. M., McGann M. J., 2001. Progress in radiocarbon target preparation at the ANTARES AMS Center. Radiocarbon 43 (2A): 275 – 282.

- [14] Jull A. J. T., Donahue D. J., Hatheway A. L., Linick T. W., Toolin L. J., 1986. Production of graphite targets by deposition from CO/H₂ for precision accelerator ¹⁴C measurements. Radiocarbon 28 (2A): 191 – 197.
- [15] Slota P. J., Jull A. J. T., Linick T. W., Toolin L. J., 1987. Preparation of small samples for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of CO. Radiocarbon 29 (2A): 303 – 306.
- [16] Domokos Sándor, dr. Forgács József, Kopasz Margit, dr. Kovács Nóra, Tóth Andrásné: Környezetvédelmi alapismeretek I. Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium BP. 2005
- [17] Scheitzer Ferenc- Tiner Tibor- Bérci Károly: A Püspökszilágyi RHFT Környezet- és sugárbiztonsága Budapest 2003.
- [18] : Deák József: Az ásványvizek eredetének, védettségének kimutatására szolgáló izotóptechnikai módszerek Alkoholmentes italok 2006/4. p: 68-71
- [19] Barótfi István: Környezettechnika Mezőgazda Kiadó, Bp. 2000
- [20] Mebus A Geyh, An Overview of ¹⁴C analysis in the study of groundwater. Radiocarbon, Vol 42, Nr 1, 2000, p 99–114
- [21] Szűcs Péter, Sallai Ferenc, Zákányi Balázs, Madarász Tamás: Vízkészletvédelem. A vízminőség-védelem aktuális kérdései Bíbor Kiadó, Miskolc 2009
- [22] Veres M., Hertelendi, E., Uchrin, G., Csaba, E., Barnabás, I., Ormai, P., Volent, G., Futó, I. 1995: Concentration of radiocarbon and its chemical forms in gaseous effluents, environmental air, nuclear waste and primary water of a pressurized water reactor power plant in Hungary. Radiocarbon 37(2), 497-504.
- [23] Molnár M. 2003: Kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék- tárolók gázterének vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés. Témavezető: Kiss Á. Z. Debrecen, Debreceni egyetem, 98
- [24] Scheitzer Ferenc- Tiner Tibor- Bérci Károly: A Püspökszilágyi RHFT Környezet- és sugárbiztonsága Budapest 2003.
- [25] Szendrei Géza: Magyarország környezetgeokémiai állapota. MTA Földtudományok Osztálya, Környezetgeokémiai Albizottság Bp. 2006
- [26] <http://www.rhk.hu/letesitmenyeink/rhft/>

- [27] Szántó Zsuzsa - Palcsu László - Futó István - Molnár Mihály - Svingor Éva: A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései- Vízbázis sérülékenységi vizsgálati módszerek. Földrajzi Konferencia, Szeged 2001.
- [28] Dr. Pais István: Általános, szervetlen és analitikai kémia Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1981.
- [29] Dr. Horváth Erzsébet: Talajvízvédelem. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet Digitális tankönyvtár 2011.
- [30] Burr GS, Thomas JM, Rienes D, Jeffrey D, Courtney C, Jull AJ, Lange T. 2001. Sample preparation of dissolved organic carbon in groundwater for AMS ^{14}C analysis. Radiocarbon 43:183-90.
- [31] Plummer LN, Busby JF, Lee RW, Hanshaw BB. 1990. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. Water Resources Research 26:1981–2014.
- Thomas JM, Welch AH, Dettinger MD. 1996a. Geochemistry and isotope hydrology of representative aquifers in the Great Basin region of Nevada, Utah, and adjacent states. US Geological Survey Professional Paper 1409–C.100 p.
- [32] Thomas JM, Winograd IJ, Coplen TB. 1996b. Carbon-14 dating of groundwater in southern Nevada: three decades of surprises. Geological Society of America, Abstracts with Programs 28(7):A–197.
- [33] Burr GS, Thomas JM, Courtney C. 1996. Radiocarbon dating of dissolved organic and inorganic components in groundwater. Abstracts of the 7th International Accelerator Mass Spectrometry Conference. Radiocarbon 38(1):12.
- Weast RC, Astle MJ. 1982. CRC handbook of chemistry and physics. 62nd Edition. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2331 p.