

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar
Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék



**Összes oldott C-14 tartalom mérése a
Püspökszilági RHFT telephely
talajvízfigyelő kútjaiból**

Készítette: **Molnár Anita**
I. évfolyamos környezetmérnöki MSc szakos hallgató

Belső konzulens: Dr. Bodnár Ildikó

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

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen
2013.

Tartalom

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1 Radiokarbon keletkezése	4
2.1.1 Antropogén tevékenységek hatása a radiokarbon koncentrációra	6
2.1.2 ^{14}C , mint nukleáris szennyező	7
2.2 Vízben előforduló szénformák	8
2.3 ^{14}C vízkor meghatározása	10
2.4 A Püspökszilágyi RHFT bemutatása	12
3. Módszer	15
3.1 Mintabegyűjtés a Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjaiból.....	15
3.2 Víz oldott széntartalmának meghatározása.....	17
3.2.1 Méréstechnika bemutatása	18
3.3 Vízminták előkészítése ^{14}C mérésre	20
3.3.1. DIC ^{14}C előkészítési módszer.....	22
3.3.2. TC ^{14}C előkészítési módszer	22
3.3.3. Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren	24
3.3.4. Grafit készítése	27
3.4 AMS méréstechnika bemutatása	31
3.4.1 Radiokarbon standardok.....	35
4. Eredmények	36
4.1. TC koncentráció műszeres mérés eredményei	36
4.2. DIC és TC ^{14}C eredmények.....	38
4.3. A vízmintáinak DIC és TC fajlagos ^{14}C tartalma alapján ^{14}C aktivitás koncentráció számolása	41
5. Összefoglalás	45

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 tízliteres 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 százaz nagyságrendű mintamennyiség mérését teszi lehetővé és kevés mintamennyiséget igényel (1-0,01 mg szén).

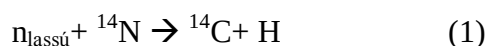
Az általam vizsgált vízminták a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladéklerakó- és Tároló külső figyelőkútjaiból származnak, illetve vizsgálatra került egy felszíni vízfolyás is, a Némedi-patak. Ezen területről begyűjtött vízmintákat több mint egy éve vizsgálom. Kutatásom egyik célja volt, hogy a félévente történő vízmintavételből mért radiokarbon kvantitatív változását vizsgáljam az egyes környezeti megfigyelő kutakban a radioaktív hulladéktároló körül.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Radiokarbon keletkezése

A földi élet számára a szén az egyik legfontosabb elem. Ennek az elemnek az egyik ritka formája a 14-es tömegszámú radioaktív izotópja, melynek természetes úton való keletkezési 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 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 percenként 1 gramm az élő szervezetben található, biológiai szénre vonatkoztatva. 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, illetve 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. Ennek az 51 tonna radioaktív szénnek az eloszlása nem egyenletes a Földön, arányai: a levegőben 2% -ot, az óceánokban 94,3 %-ot, és az élőlényekben 4%-ot találhatunk meg összesen. A radiokarbon légköri szénre vonatkoztatott koncentrációja nem mondható teljesen 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 az 1950-ben formálódott faévégyűrűk esetén: 226 Bq/kg szén, nemzetközi konvenció szerint ez a 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 2. számú egyenlet írja le:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_{\text{kezdő}}}{A_{\text{végső}}} \right) \quad (2)$$

Az egyenletben szereplő jelölések:

Δt = eltelt idő

λ = adott izotópra jellemző bomlásállandó

$A_{\text{kezdő}}$ = izotóp kezdeti aktivitása

$A_{\text{végső}}$ = 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]

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, hiszen ezzel együtt hosszú a felezési ideje és lágy béta sugárzó. Azonban a mesterséges emberi tevékenységek által ez a koncentráció megemelkedhet. Ezen antropogén hatások közül a legmeghatározóbb a nukleáris fegyverkísérletek, a nukleáris ipar és azok hulladécai. 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 erősen radioaktív hulladékokról van szó, akkor akár 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 csapadéokban 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. 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 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 időszakban növekedett faévgűrűkben is. Az atomcsend egyezmény következtében az előtte hirtelen megemelkedett légköri ^{14}C -tartalom az óceánokba kimosódott, és mennyisége exponenciálisan csökkenő tendenciát kezdett mutatni.

A kutatók 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. [1-4,6,21-22]

2.1.2 ^{14}C , mint nukleáris szennyező

Az atmoszférában, bioszférában, és a litoszférában a kozmikus sugárzások hatására keletkezett kozmogén radionuklidok közül a legfontosabbak közé tartozik a ^3H , ^7Be , ^{22}Na és a ^{14}C . Ezek közül számunkra legjelentősebb a ^{14}C , mely nem veszélyesen sugárzó elem, évente $12\ \mu\text{Sv}$ effektív dózist eredményez, amely azt a dózismennyiséget jelenti, amely az emberi szervezetet érő részbesugárzáskor az egész szervezet kockázatát kifejezi. 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.

A vizek aktivitás koncentrációját Becquerel/ literben adják meg (Bq/l). A definíció szerint egy radioaktív anyagnak 1Bq az aktivitása, melyben 1 másodperc alatt 1atommag bomlik le.

A radioaktív anyagokat azért tekintjük veszélyes vízszennyezőnek, mert nem érzékelhetők érzékszerveink számára, és biológiailag irreverzibilis elváltozásokat is okozhatnak a szervezetben. A radiokarbon is radioaktív anyag, hiszen a szén radioaktív izotópja, és természetes formában is előfordul, de komolyabb veszélyeket ez nem jelenthet, hiszen természetes előfordulása csekély mértékű a Földön, illetve viszonylag hosszú a felezési ideje és lágy béta sugárzó. Az 1.táblázatban összesítettem 4 radionuklid aktivitását az emberi testben viszonyítási alapként. [4]

1. táblázat Ionizáló sugárzó anyagokra jellemző aktivitás az emberi testben [4]

Radionuklid	Radioaktív atomok száma a testben [db]	Aktivitás a testben [Bq]
^3H	$4,5 \cdot 10^9$	10
^{14}C	$7,5 \cdot 10^{14}$	3000
^{40}K	$3,5 \cdot 10^{20}$	5500
^{87}Rb	$2,8 \cdot 10^{21}$	100

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 szenet is.

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

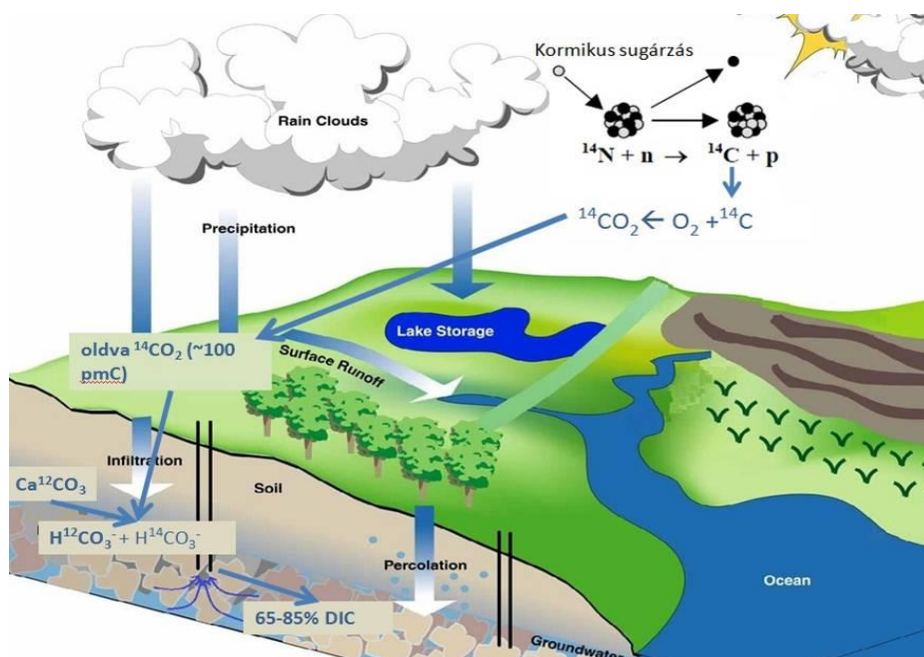
A szerves széntartalom meghatározásakor a mérendő minta eredetétől és jellegétől függően az alábbi frakciók határolhatók el egymástól:

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

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 (vagy elhanyagolható mértékben) tartalmaz illékony szerves vegyületeket.

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



1. ábra Természetes ^{14}C a víz körforgásában (forrás: [33])

Abban az esetben, ha a vízmintát $0,45\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű membránszűrőn szűrjük, amin a szerves vegyületekben kötött széntartalom átjut, akkor a mintában már csak oldott szerves szénről (DOC- Dissolved Organic Carbon) beszélünk.

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 széndioxid oldódik a vízben. Ha szabad CO_2 oldódik, akkor szén-sav (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 hidrogeokémiai 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. [1,16-17,20,26-28]

2.3 ^{14}C vízkor meghatározása

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

A felszíni vizek szénének fajlagos ^{14}C aktivitása kb. megegyezik a légkörből beoldódó friss 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 tömegegyensúlyi 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 szervesetlen 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 beszivárgáskori 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 bomlásokon 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, 19, 26]

2.4 A Püspökszilágyi RHFT bemutatása

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



1. kép Püspökszilágyi 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.



2. kép Radioaktív hulladéklerakó Püspökszilágyban (forrás: Molnár Anita)

A telephely kiválasztásában és a kialakításában 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 ösztöly 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 hulladékcsomagok elhelyezésére szekcionált vasbeton tárolómedencék, a kimerült zárt sugárforrások lerakására csökutak lettek kiépítve. A telephelyen a hulladékok elhelyezése a hulladék típusától függően A, B, C, D típusú tárolókban történik. A tárolók a 2. képen láthatóak.

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 észlelhetőek, és még időben lehet megfelelő intézkedéseket hozni. Ellenőrzésre kerülnek a felszíni talajmozgások, a felszín közeli 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. [23-25]

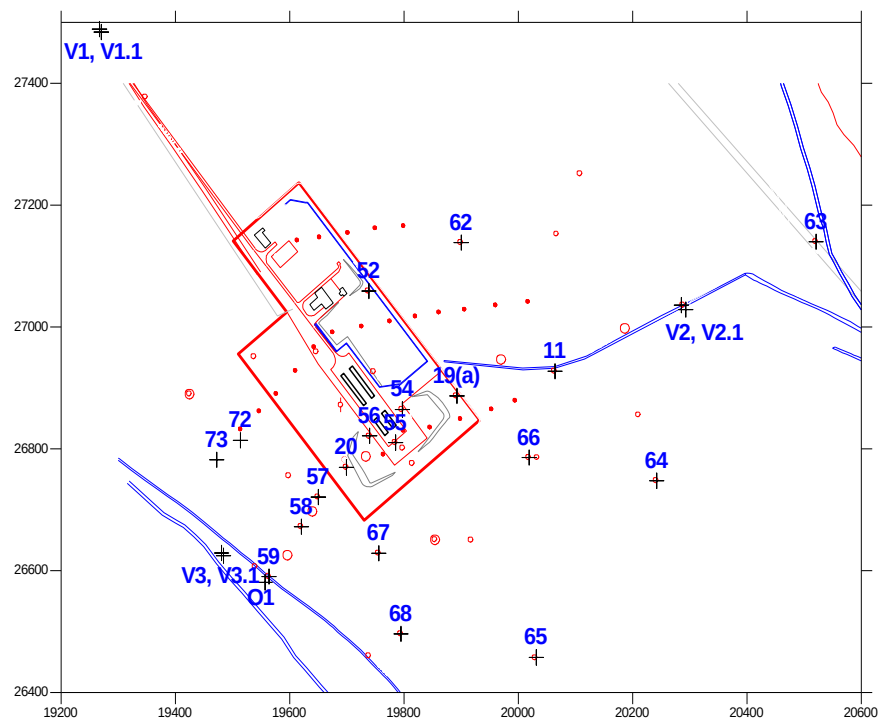
3. Módszer

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.

Az észlelőkutak száma 31 darab, ebből 27 talajvízfigyelő és 4 ásott kút. A vízáramlási viszonyok meghatározásához a legfontosabb figyelőkutaknál Dataqua típusú, háromcsatornás, a vízszint mellett hőmérsékletet és vezetőképességet is mérő és regisztráló műszereket telepítettek. Ezek 4 óránként mérik a vízszintet, ezen kívül hőmérsékletet, és vezetőképességet is. A Némédi és Szilágyi patakok közötti domborulaton végig a patakokra merőlegesen kialakított szelvényben levő figyelőkutakba lettek telepítve a műszerek.

Minden évben történik a kutakban a havi kézi szintmérés, melyeket összevetnek a Dataqua mintavevőkkel ellátott kutakban mért adatokkal. A kézi vízszintmérést minden kútnál havonta egy alkalommal szükséges elvégezni.



3. kép Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjainak elhelyezkedése

A talajvízfigyelő kutakon kívül a Némedi- patak, Szilágyi- patak illetve a csapadéktározó 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-hidrológiai vizsgálatok elvégzése. A mintavételre évente kétszer kerül sor, tavasszal és ősszel.

Az összes oldott (TC) és oldott szervesen (DIC) ^{14}C mérésre általam kiválasztott kutak: a Psz-11, Psz-54, Psz-55, Psz-57, Pszv2.1, Psz-O1, Pszv3, illetve a Némedi-patak. Ezek elhelyezkedését mutatja a 3. kép a telephely környezetében.



4. kép Mintavétel a Püspökszilágyi RHFT egyik talajvízfigyelő kútjából (forrás: Molnár Anita)

A manuális úton történő mintavétel úgy történik, hogy a csőkútba merülő típusú gravitációs elven működő műanyag cső mintavevőt eresztünk le. Ez a direkt erre a célra fejlesztett, a nemzetközi gyakorlatban is bevált mintavevő úgy van megkonstruálva, hogy függőlegesen vízbe merülése esetén a mintavevő csőből az alulról benyomuló vízminta felfelé maradéktalanul kiszorítja a levegőt, s teljesen kitölti azt. Eközben a mintavevő lefelé mozog a vízszint alá. Ezt követően a mintavevő fölfelé kiemelése során egy merülő dugót a mintavevőbe zárt víz hidrosztatikai nyomása talpszelepként lezárva tart, így a minta nem folyhat vissza a kútba, hanem a mintavevővel együtt a felszínre hozható, majd a felszínen a dugó manuális benyomása mellett a vízminta a mintatartó edénybe ereszthető.

A mintavétel során vegyileg nem tartósítottuk a mintákat, az esetleges szénszennyezés elkerülése végett. A nemzetközi gyakorlatnak megfelelően sötét üvegben, hűtve tároltuk őket, egészen a feldolgozás napjáig.

3.2 Víz oldott széntartalmának meghatározása

A Püspökszilágyi RHFT telephely területéről begyűjtött vízminták vizsgálata a ^{14}C mérés előtt egy műszeres TC (összes széntartalom) méréssel kezdődött, melynek ismeretében a mért fajlagos ^{14}C tartalomból oldott összes ^{14}C aktivitás koncentrációt lehet számolni.

A TOC mérések alapja, hogy oxidálószer segítségével a szerves anyagok oxidációja következik be, majd ultraibolya vagy más nagy energiájú sugárzás (IR: infravörös) segítségével égetéssel mintát tartalmazó szén CO_2 -dá alakul. A keletkező CO_2 kerül mérésre, melyből kiszámítható a szén (illetve a szerves anyag) mennyisége.

A szervesetlen széntartalom meghatározása a minta savanyításával és kiűzéssel történik, vagy külön határozzuk meg. Az oxidáció során keletkezett CO_2 -ot vagy közvetlenül határozzuk meg, vagy redukció után metánként. A CO_2 detektálás több módszerrel történhet, például infravörös spektrometriával, titrálással, hővezetőképesség vagy vezetőképesség-méréssel, coulombmetriával CO_2 -érzékeny érzékelővel, és a CO_2 többek között metánná való redukciója után lángionizációs detektorral.

A meghatározások során analitikai tisztaságú vegyszereket kell alkalmazni, a hígításhoz és a kalibráló oldatok készítéséhez felhasznált víznek szénmentesnek kell lennie, vagy a TOC koncentrációjának elhanyagolhatóan kicsinek kell lennie. Érdeemes minél tisztább, ultratiszta vizet használni erre a célra, ennek teljesüléséhez Millipore Milli-Q I. 3 víztisztító készülék állt rendelkezésemre.

Méréseim célja a talajvízfigyelő kutakból vett vízminták oldott széntartalmának meghatározása. A vizsgálatok alkalmával is a mintákat $0,45\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű membránszűrőn átszűrtem, ezzel megszabadulva a vízben nem oldott részekről, és az így keletkezett szűrlet került mérésre. Így az összes oldott széntartalom és oldott szerves széntartalom mérése lehetővé vált. [16, 33]

3.2.1 Méréstechnika bemutatása

A Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék (5.képen) számítógépes vezérlésű, asztali kiépítésű, automata folyadék mintaadagolóval (Shimadzu ASI-V) ellátott rendszer (5. képen látható a mérőberendezés), mely alkalmas folyadékok és szuszpenziók (max. 0,5 mm nagyságú lebegő szemcséket tartalmazó) adagolására. Fontos megjegyezni, hogy a mintákat a tárolás időtartama alatt üvegedényben kell tárolni, mert a műanyag tárolóedényben tárolt minták szervesanyag-tartalma zavarja a pontos mérést. A készülék oldatok szerves és szervetlen komponenseit jellemző paraméterek megadására is alkalmas. A készülék segítségével több funkció elérése is lehetséges:

- Összes széntartalom (TC) mérése Ez a minta katalitikus oxidációjával képződött CO₂ mérés alapján történik.
- Összes szervetlen széntartalom (TIC) mérése a vízminta savazásával és buborékoltatásával képződött CO₂ mérés alapján.
- Összes szerves széntartalom mérése (TOC) és nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) mérésére.

Mérés elve az alacsony hőmérsékletű (680°C) katalitikus oxidáció és NDIR (Non –dispersive Infrared) detektálás. Az NDIR detektor méri a CO₂ koncentrációját, ami arányos a teljes szerves szén koncentrációjával. A mérések megkezdése előtt ellenőrizni kell a rendszer vegyszer (2 M HCl) és ultra tiszta víztartályokat, melyek hígító vízként szolgálnak. A jó mérés reprodukálhatóság érdekében a hígított vizet mindennap újra kell tölteni, hogy friss ultra tiszta vizet használjon a rendszer. A hulladék tartály folyadékszintjét is célszerű ellenőrizni. Ha nincs elegendő hely benne, ki kell üríteni, mert a készülék működése során a folyékony korrozív hatású (savas) hulladék túlcsoportulhat.



5. kép Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék (forrás: Molnár Anita)

Vivőgázként a rendszer szintetikus levegőt használ, melynek nyomása 300 kPa, tisztasága $\leq 1,0$ ppm CO₂/CO. Minden mérés alkalmával ezt is ellenőrizni kell. Az érzékelő optikai rendszerének tisztítására szolgáló munkagázból a CO₂-ot a CO₂ abszorber távolítja el. A készülék egy halogéncsapdával is el van látva, mely megvédi a detektorcellát (NDIR) a korróziótól. A mérések alkalmával mindig mérünk a mérés elején és legvégén ultra tiszta vizet is, mely kontrollként és tisztítólépésként funkcionál. Az ultra tiszta vizet csapvízből Millipore Milli- Q I. 3 víztisztító készülék állít elő. A rendszer ellenőrzése után kalibráció elvégzése szükséges. A kalibráló anyag a káliumhidrogén-ftalát. A kalibrációhoz 20 ppm, 100 ppm, 1000 ppm (mg/l) koncentrációjú oldatot kell készíteni, ezekből hígítva 4-4 pontos kalibrációkat kell elvégezni.

A rendszer szoftveres vezérlésű, beleértve az automata mintaadagolót is. Automata önellenőrző kalibrációs funkcióval is rendelkezik, és a kalibráció felvétele is automatikus. Több mérési módszer is kiválasztható, az általam kiválasztott módszerek előre megírtak. Számomra az NPOC és TC mérések voltak szükségesek. Az általános beállítások ugyanazok voltak, a két mérés közötti mérési módszerben az volt a különbség, hogy az NPOC (amely a mintáim esetében TOC-t jelent) vizsgálatnál savazás (2,00%) és buborékoltatás (3 perc) is történik, míg a TC meghatározáshoz nincs szükség sav adagolására, a minta közvetlenül égetésre kerül. Az elemzés mintánként kb. 20 perc.

3.3 Vízminták előkészítése ^{14}C mérésre

A vízben oldott szervesetlen (DIC) és összes szén (TC) meghatározásához különböző mintaelőkészítés szükséges. A ^{14}C meghatározások során az oldott szervesetlen formában jelenlévő szén, és az összes oldott széntartalom ^{14}C mérését végeztem el. Mind a DIC és mind TC savas feltáráson megy keresztül, és egy erre a célra kifejlesztett AMS feltárási rendszeren kerül rá sor.

A DIC feltárása 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 erőlyes oxidálószer, ezáltal képes oxidálni a szerves formákat is, a mellet hogy savként feltárja a szervesetlen formákat is.

A DIC és TC minta előkészítések között alig van érdembeli különbség, csupán az, hogy a TC esetben egy erősen oxidáló savat használunk és annak mennyisége, illetve a feltárási előtti savval való melegítés hőfokában van. A savadagolást követően a melegítés módját a 7. kép mutatja. A vízminták DIC és TC tartalmának feltárásiához egy speciálisan erre a célra alkalmazott úgynevezett szeptumos ampulla áll rendelkezésre. Ezt az „edényt” minden egyes mintánál össze kell szerelni, üresen. Fontos, hogy légmentesen zárjon, ami az előzetes vákuumozás során ellenőrizhető.



6. kép Ismert térfogatú rész a feltárási rendszeren (forrás: Molnár Anita)

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 közben zárt marad.

A minta adagolása a szeptumon keresztül történik hagyományos orvosi tűvel ellátott steril fecskendővel. A szükséges vízminta mennyisége attól függ, hogy kb. mennyi az a mintamennyiség, melyből legalább 2 mg szén nyerhető ki. Ezt az előzetesen elvégzett TC és DIC mérésekből kalkulálhatjuk, illetve a feltárás során keletkezett CO₂ mennyiségének mérésén keresztül ellenőrizzük. A feltárások alkalmával a mintákból általában 20 ml mennyiség elegendő. A talajvizek feltárása során is elegendő volt ez a mennyiség.

A minták a savhozzáadás és melegítést követően, a feltárás menete a DIC- nél és a TC- nél lényegében ugyanaz. A feltáráshoz felsavazott és fűtőblokkba helyezett vízmintákat, a gáz tömör mintatartó ampullákban a 7-8. kép mutatja.



7. kép Vízminta melegítése savadagolást követően (forrás: Molnár Anita)



8. kép Krómkénsavas és foszforsavas feltárás (forrás: Molnár Anita)

3.3.1. DIC ^{14}C előkészítési módszer

A talajvízminták oldott szervesen szénformában történő ^{14}C mérése úgy valósult meg, hogy először a minták 0,45 μm -es szűrőn szűrésre kerültek (11. képen), így a szűrletben csak az oldott formák maradtak.

A feltáráshoz kerülő mintamennyiség 20 ml, melyet befecskendezünk az ampullába a 12. képen látható módon. Ennek a tömegét is lemérjük, mely a feltárási hatásfokának kiszámításához szükséges. Ezt követően hozzáadjuk a 2 ml 85%-os foszforsavat, melyet a 12. kép mutat.



11. kép Minta szűrése (forrás: Molnár Anita)



12. kép Foszforsav adagolás a szeptumon keresztül (forrás: ATOMKI-HEKAL)

A reakció teljes végbemeneteléséhez és gyorsításához 75°C -on melegítjük a mintát, 1 órán keresztül a 7. képen látható módon. Az 1 óra elteltével csatlakoztathatjuk a vákuumrendszerre, majd a feltárási végén felírjuk a nyomásértéket.

3.3.2. TC ^{14}C előkészítési módszer

A vízminták TC feltárási módszere hasonlóképpen zajlik, mint a DIC feltárási módszer. A TC frakció szintén a szűrt mintákból határoztuk meg, tehát az oldott szerves és szervesen

komponensek kerültek feltárára. A 13. képen látható fecskendőre szerelt szűrőfeltétén keresztül a mintabeinjektálás közben történt a szűrés.

A TC preparálásához egy olyan oxidálószer szükséges, mely mind a szerves és mind a szervetlen szén komponenseket eloxidálja, illetve savasan feltárja. Erre a célra analitikai krómkénsavat használunk. Ennek a rendkívül erőlyes oxidálószernek a használata fokozott körültekintést igényel (köpeny, fülke, gumikesztyű, védőszemüveg használata). A mintamennyiség itt is 20 ml, a krómkénsav mennyisége 5 ml. Az ampullába fecskendezett vízminta tömegét lemérjük, lejegyezzük, majd hozzáadjuk a krómkénsavat.

A melegítés kb. 100-120 °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.



13. kép Mintaadagolás és szűrés szeptumos ampullába (forrás: Molnár Anita)



14.kép Krómkénsav adagolása a mintához TC kiűzése céljából (forrás: Molnár Anita)

3.3.3. 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 elzártnak. 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 vákuumszállításon történik, úgynevezett AMS- feltárón, mely kb. 10^{-5} mbar nyomás alatt van.

A 15. képen ez a rendszer látható. A szükséges vákuumot egy turbószivattyúval érik el, amelyhez a szükséges elővákuumot egy elővákuum szivattyú szolgáltatja. A rendszer elő-vákuumát egy Varian SH-110 Scroll szivattyú, a nagy-vákuumot ($<10^{-5}$ mbar) egy Navigator TV-301 turbómolekulás szivattyú szolgáltatja. A nyomásméréshez Edwards WRG kombinált vákuummérő-fejet és Edwards analóg kijelzőt alkalmaznak. A rendszerre csatlakoztatni kell a mintát és a hozzáadott savat tartalmazó lombikot vagy ampullát (légmentesen). A mérendő minta 1-es pH alatt van, a hozzáadott savnak köszönhetően.



15.kép AMS feltárási rendszer (forrás: Molnár Anita)

A vízmintákat az előkészítés után csatlakoztatjuk a feltárási rendszerre. Ekkor az ampullát izopropil-alkoholos (-78°C) fürdőbe helyezzük (16. képen látható módon). Ennek a célja, hogy a víztartalom kifagyjon, ezáltal a szívás hatására nem kerül víz a rendszerbe, csak kis mértékben.

A rendszeren további három csapda kap helyet. Az első két csapda, a vízcsapda, amelyek -78°C hőmérsékletűek (szárjég és izopropil-alkohol elegyével hűtött). A vízpára, amely elhagyja az ampullát, ezen a hőmérsékleten kifagy, viszont a felszabadult szén-dioxid számára átjárható mind a két csapda.

A harmadik folyékony nitrogénes csapda, amely -196°C hőmérsékletű, fagyasztja ki a szén-dioxidot. A szivattyú előtt is található egy csapda, mely a nem kívánatos, köztük a víz kifagyását teszi lehetővé, így védve a szivattyú épségét.

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 elszívást indíthatunk, illetve elzárjuk a CO_2 útját, mely a rendszer elejére, az ampulla felé vezet.



16.kép Minta befagyasztása a feltáró rendszeren (forrás:

Molnár Anita)

A megfelelő csapok nyitásával az ismert térfogat (V_{A+B}) (6.képen) irányába „tereljük” a CO_2 -ot a folyékony nitrogén szívó erejének segítségével. Egy nagyon pontos nyomásmérővel megállapítható a mintából felszabadult szén-dioxid mennyisége. Ezt a nyomásértéket lejegyezzük. A köztes térben középen van egy szelep, amelyet ha bezárunk mintából felszabadult szén-dioxid szétterjedése után, akkor a CO_2 -ot „megfelezzük”, egyik része 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.

3.3.4. 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)



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

alakítanak égetéssel vagy savas feltárással. 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. Az ATOMKI által használt redukálószer a cink és a titán- hidrid kombinációja.

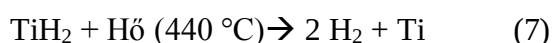
A redukciós folyamatok során, melyhez hidrogént alkalmaznak, gázformában juttatják a reakciótérbe. Ehhez kifinomult gázkezelő rendszer szükséges, és pontos nyomásmérést igényel, és ezáltal időigényesebb folyamat. Ezt a problémát úgy küszöbölik ki, hogy a hidrogént szilárd formában juttatják a rendszerbe. 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 18. képen látható).



18. kép CO₂-Minta leszúrása zártcsöves grafitizáló rendszeren (forrás: Molnár Anita)

A folyamat első lépéseként fel kell szabadítani a hidrogént a szilárd formából, vagyis a titán-hidridből, mely hevítéssel történik, a 7. 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 nikkell vagy kobaltal is, de a vaspor alkalmazása kedvezőbb, ugyanis gyors lefolyású reakciót eredményez.

Ahhoz, hogy a zártcsöves grafitizálás megvalósuljon, szükség volt egy olyan rendszer megépítésére, mely alkalmas erre a célra. Az ehhez szükséges rendszert a

17. 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 ($<10^{-5}$ mbar) egy Navigator TV-301 turbómolekuláris szivattyú szolgáltatja

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 reagensként 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.



19.kép Minták grafitizálása kemencében (forrás: ATOMKI)

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).

A leforrasztott reakciócellát izzító kemencében 3 órán keresztül 500°C-on tartjuk, hogy a TiH_2 -ben lévő hidrogén felszabaduljon, majd 4 órát 550 °C -os kemencébe helyezzük (19.kép), ekkor már a grafitizáció lezajlásának céljából. A kész minta-grafitot tartalmazó kémcső a 30. 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 (20.kép). A mintát tartalmazó targetet a 21. képen láthatjuk.

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



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

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 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, 29]



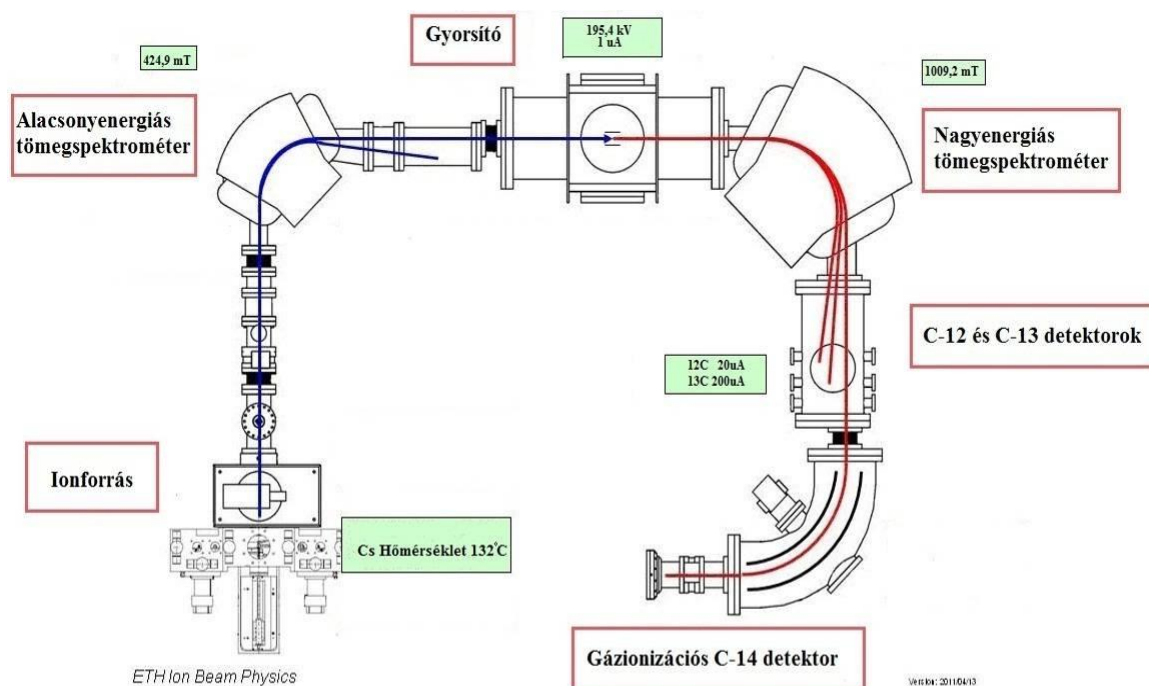
21. kép A mintát tartalmazó target (forrás: ATOMKI)

3.4 AMS méréstechnika bemutatása

A ^{14}C méréshez használt, a debreceni ATOMKI-ban működő MICADAS-AMS berendezés (22.képen) $1+$ 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 nyaláiban. 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 2. ábrán látható.

A más AMS-ekhez képest lényegesen egyszerűbb felépítés egy az eddigieknél jóval kisebb alapterületű (2,5 x 3,0 m) berendezést eredményezett. 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) kialakításánál fő szempont volt, hogy a forrást befogadó kamra földpotenciálon legyen, azaz működő AMS esetén is könnyen kezelhető maradjon. Ennek érdekében az ionforrás minden nagyfeszültségű bevezetése egy földpotenciálon lévő vákuumkamrába alulról lett megoldva, izoláltan.



2.ábra A MICADAS ^{14}C AMS rendszer elrendezése és részei.

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 CO_2 direkt mérését is lehetővé teszi. A gázkezelő rendszert és az ionforrást egy kapillárisal kötik össze, melyen keresztül hélium és CO_2 keverékét lehet a céltárgy pozíciójába juttatni. Titán betéttel ellátott mintatartókat használnak gáz-targetként.

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 (fast beam switching system: „pulsing”), mely az

egyes eltérő tömegszámú szén-ionok gyorsítón való átjutásának sorrendjét szabályozza, megfelelő időzítés mellett (^{12}C , ^{14}C , ^{13}C majd ^{14}C : 50 μs , 40ms, 500 μs majd 40ms sorrendben). Az alkalmazott összeállítás mellett, a mágneses térerősség elég széles tartományában biztosítható volt a megfelelően stabil $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ és $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány érték a nagyenergiás detektor 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 (Heinzinger Type: PNC 200,000-5) biztosítják, mely a gyorsítót tartó váz alsó részébe van beépítve. Fosztó gázként („stripper gas”) nitrogéngázt használunk, melynek sűrűségét a fosztó szakaszban egy teljesen fémből készült szabályozható tűszelep segítségével állítják be (gáznyomás $\sim 10^{-6}$ 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 mágneset egy ESA (elektrosztatikus-tér) analizátor (E-szakasz) követi, mely kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő ^{14}C detektálás érdekében, s melyben becsúsztható kapuk segítségével további geometriai korlátozással csökkenthető, vágható a nyalábnak azon részlete, mely a berendezés háttéréhez jelentős hozzájárulást adna, míg a ^{14}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 Si₃N_{3.1} fólia. A kamra számlálógáza 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. A régészeti mérési pontosság ($\pm 3\%$ számlálási statisztikus bizonytalanság, modern minta esetén) már egy-egy minta 30 perces mérésével is elérhető. Megmutatták, hogy 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



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

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.

A debreceni ^{14}C AMS (22. kép) segítségével nagy pontosságú régészeti mérések ill. környezeti és környezetvédelmi mérések is végezhetők azáltal, hogy speciális gáz-ionforrással is el van látva, így segítve az ilyen jellegű méréseket, ezért az Environ MICADAS elnevezést kapta. A gáz-ionforrás alkalmazásával lehetséges olyan minták mérése, melynek széntartalma $0,1$ mg alatti, ennek például az

aeroszolk összetétel specifikus elemzésénél, illetve karbonátok és talajvizek gyors és egyszerű mérésénél 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 egy 22 mintás tárbán. Az oxálsav mellett 3 blank, vagyis fosszilis eredetű nagykorú (inaktív szenet nem vagy alig tartalmazó) CO_2 is mérésre kerül. Ezekkel a standard anyagokkal a mérés megfelelő háttér korrekciója és normalizálása végezhető el.

A minta előkészítés és a teljes AMS mérés pontossága nemzetközi referenciaanyagokon keresztül tesztelhető. Ilyen referenciaanyagok az IAEA által biztosított ^{14}C referencia anyagok. Ezek ^{14}C 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 ^{14}C aktivitása 150, 6 pMC.

- IAEA-C9

A C-9 standard egy nagyon idős, közel 0 pMC ^{14}C tartalmú fa. Ennek a ^{14}C aktivitása: 0,20-0,33 pMC.

Tehát ezeken a nemzetközi referenciaanyagokon keresztül ellenőrizhető, hogy a berendezés pontosan mér-e vagy sem.

A referencia anyagokat a mintákhoz hasonlóan szeptumos ampullában tártam fel, úgy, hogy a szilárd mintát az ampulla lezárása előtt behelyeztem, majd a mintákkal azonos módon 5ml krómkénsavat adtam hozzá a szeptumon keresztül.

[3]

4.Eredmények

4.1.TC koncentráció műszeres mérés eredményei

A TC meghatározás azért volt szükséges, hogy a mért fajlagos ^{14}C tartalomból oldott aktivitás koncentrációt tudjunk számolni.

2. táblázat 2012 tavaszi-ősz és 2013 tavaszi TC mérési eredmények

	2012 tavasz		2012 Ősz		2013 tavasz	
Mintanév	TC [mg/l]	+/-	TC [mg/l]	+/-	TC [mg/l]	+/-
Psz-11	77,27	0,47	75,7	1,2	78,13	0,28
Psz-54	102,90	0,85	103,6	0,91	105,4	0,78
Psz-55	81,23	0,85	80,0	1,1	81,39	0,78
Psz-57	168,1	3,1	170,3	3,4	167,7	0,29
Pszv2.1	91,5	1,3	79,89	0,43	62,30	0,28
Psz-O1	128,90	0,39	129,6	1,3	138,2	0,28
Pszv3	116,90	1,2	117,7	1,3	123,2	0,0038
Némedi-patak	118,3	1,2	125,5	1,8	128,3	0,16

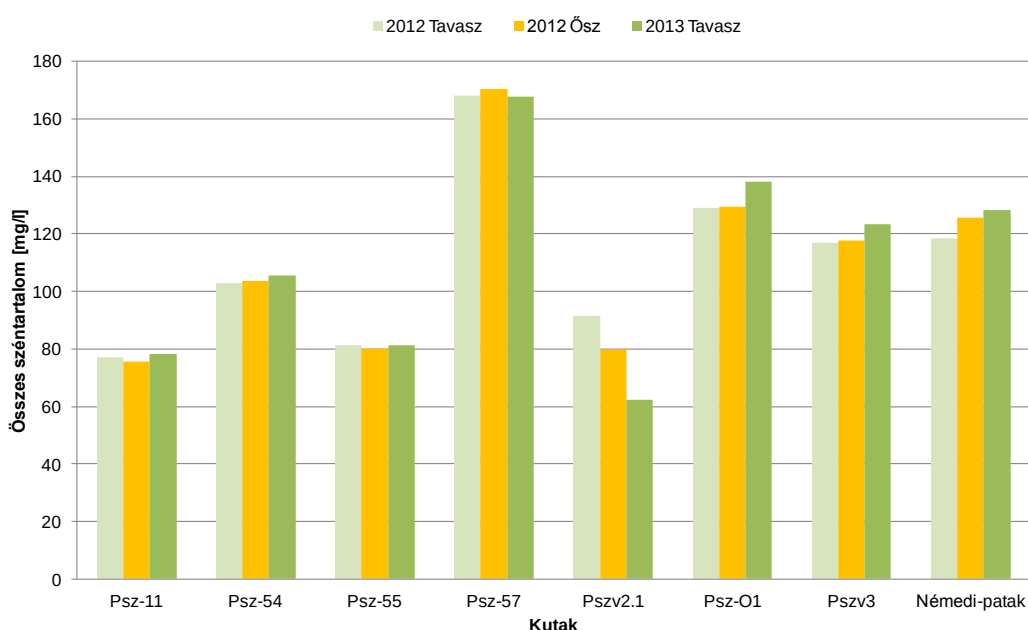
A műszeres mérés által kapott eredmények a 2. táblázatban, a mérés során mért ultratiszta vízre kapott eredmények 3. táblázatban találhatóak.

3.táblázat Ultra tiszta vízre kapott TC és NPOC eredmények

	Tavaszi mintavétel 2012.		Őszi mintavétel 2012.		Tavaszi mintavétel 2013.	
Ultratiszta víz	TC [mg/l]	TC +/-	TC [mg/l]	TC +/-	TC [mg/l]	TC +/-
Ultratiszta víz 1.	0,2088	0,0041	0,11	1,2	0,08	0,14
Ultratiszta víz 2.	1,13	0,11	0,208	0,091	0,171	0,086

A mintavételt követően a vízminták barna üvegedényben érkeztek meg a laboratóriumba. A TC vizsgálatokhoz kb. 40 ml minta volt szükséges, illetve a mintasorozat elején és végén mérésre került 1-1 ultra tiszta víz is. Az ultra tiszta víz mérésének célja a mérőműszer átmosása, illetve egyfajta kontrollként is funkcionál. A mérési eredmények a mérési hiba feltüntetése nélkül nem kiértékelhetők, nem értelmezhetők. A műszeres eredmények által kapott eredmények mellett feltüntettem azok szórását is.

Eredmények a 2012 áprilisi (tavasz), 2012 októberi (ősz) és 2013 áprilisi (tavasz) mintavételekből születtek. A 3. ábrán látható oszlopdiagramon ábrázoltam az eredményeket.



3. ábra 2012 tavasz-ősz és 2013 tavasz TC eredmények [mg/l]

Az eredmények nagy változatosságot mutattak. Egyes kutak összes széntartalma közel állandó, mint például a Psz-55 Psz-57 és a Psz-11. Ezek közül a legmagasabb értéket a Psz-57-es kút adta a 160 mg/l-t meghaladó értékkel. Az O1-es Pszv3-as és Némedi-patak mutat növekedést, a Psz-54 pedig enyhe növekedést. A Psz2.1-es kútban az összes széntartalom koncentrációja mutat egyedül nagyobb léptékű csökkenést.

4. táblázat Számított DIC eredmények mg/l-ben

	Mért TC és mért NPOC tartalomból számított DIC tartalom [mg/l]		
Minták	2012 tavasz	2012 ősz	2013 tavasz
Psz-11	101,1	102,2	104,1
Psz-54	79,74	78,59	79,82
Psz-55	165,2	167,9	164,7
Psz-57	90,38	78,89	61,38
Pszv2.1	120,1	121,1	128,3
Psz-O1	113,6	114,7	119,8
Pszv3	114,8	120,4	124,4
Némedi-patak	75,31	74,62	77,38

A 4. táblázatban látható az NPOC és TC tartalom különbségének értékei, amely a DIC frakciót adják. Így a DIC frakció fajlagos ^{14}C aktivitását át tudjuk számolni aktivitás koncentrációba, vagyis Bq/l-be.

4.2. DIC és TC ^{14}C eredmények

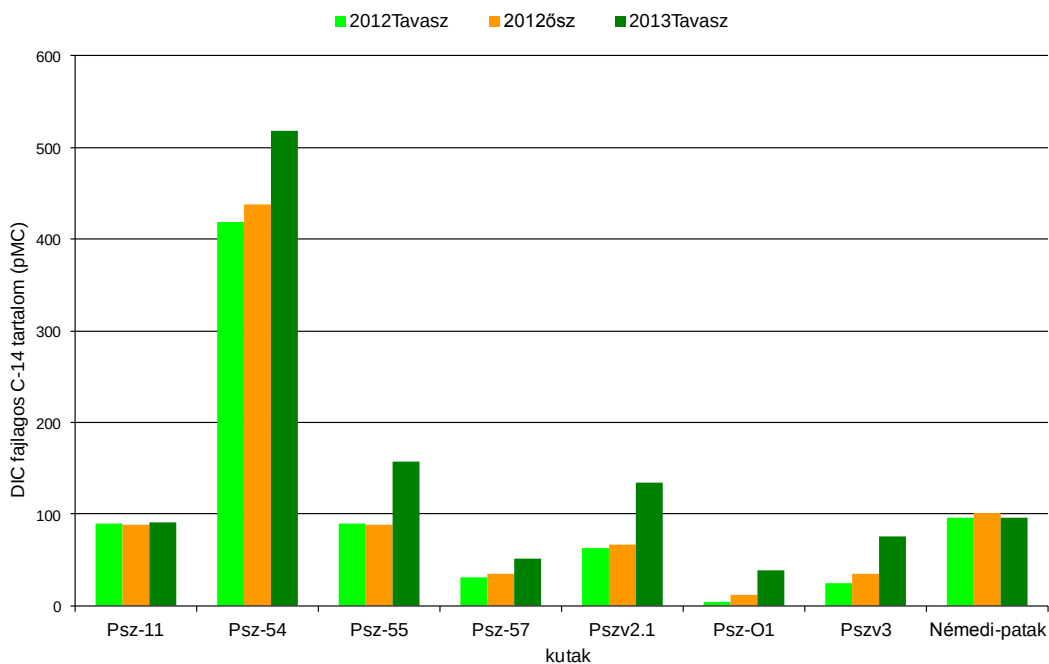
A DIC és TC ^{14}C előkészítési fázis után a minták mérésre kerültek. Az 5-6. táblázat összesíti azokat a ^{14}C fajlagos aktivitás eredményeket pMC-ben (modern szén százalék), melyek a 2012 tavaszi és őszi, illetve 2013 tavaszán vett mintavétel keretében lettek véve, külön táblázatban látható a DIC frakcióra és a TC frakcióra számolt ^{14}C fajlagos aktivitás. Ezeket oszlopdiagramban is ábrázoltam, melyekben jobban követhető a kvantitatív változás a kutakban.

Először nézzük meg az oldott szervesetlen széntartalom (DIC) fajlagos ^{14}C aktivitását (4. ábra). A Némedi-patak egy felszíni vízfolyás, tehát követi a levegő természetes radiokarbon aktivitását, vagyis a 100pMC közeli értékek teljesen reálisak. Viszont a talajvízfigyelő kutak szinte mindegyikében látunk jelentősebb fajlagos ^{14}C szint növekedést a vizsgált egy év alatt. A Psz-11, mely egy normál értékű (100pMC közeli) kút, kissé közelíti, de nem haladja meg a természetes szintet. Nagyobb növekedés a 2013 tavaszi mintavételből vett mintán érzékelhető.

5. táblázat DIC fajlagos ^{14}C tartalom eredményeinek táblázata

DIC [pMC]						
Kutak	2012 Tavaszi	+/-	2012 Ősz	+/-	2013 Tavaszi	+/-
Psz-11	89,79	0,29	87,88	0,32	91,27	0,32
Psz-54	419,38	0,76	437,3	1,2	518,5	1,4
Psz-55	89,14	0,28	88,50	0,32	156,73	0,49
Psz-57	31,46	0,16	34,62	0,15	51,23	0,21
Pszv2.1	62,41	0,21	66,80	0,24	134,60	0,46
Psz-O1	4,25	0,06	11,50	0,09	38,82	0,17
Pszv3	24,90	0,13	35,00	0,20	74,97	0,27
Némedi-patak	96,51	0,27	100,44	0,37	96,11	0,33

Az O1 kút vizén, mely egy „idős vizű” kút (tehát alacsony ^{14}C aktivitású) folyamatos növekedés figyelhető meg a vizsgálat évében. Az egy éve még (2012 tavaszán) 4,25 pMC-s kút vizében az oldott DIC fajlagos ^{14}C tartalma közel 40 pMC-re emelkedett. Tehát a kút utánpótlást kaphat friss vízből, mely ezt eredményezi. A Pszv3 kút is folyamatos növekedést mutat, mely nem éri el a természetes felszíni Modern (100 pMC) szintet, de egy év alatt 50 pMC-s emelkedés volt megfigyelhető.



4. ábra DIC fajlagos ^{14}C tartalom eredmények diagramja

A Psz-57-es kút vize is egyértelmű emelkedést mutatott a DIC ^{14}C frakcióban.

A Psz2.1 és a Psz-55 határozottan túllépték a természetes ^{14}C szintet, az egy évvel ezelőtti eredmény kétszeresére nőttek értékeik. A 100 pMC feletti érték nem tekinthető természetes jelenségnek, mesterséges radiokarbon jelenlétére utalnak a kutak vizében. A Psz-54-es figyelőkút, mely egy magas értékkel rendelkező kút, elérte a természetes szint több mint ötszörösét.

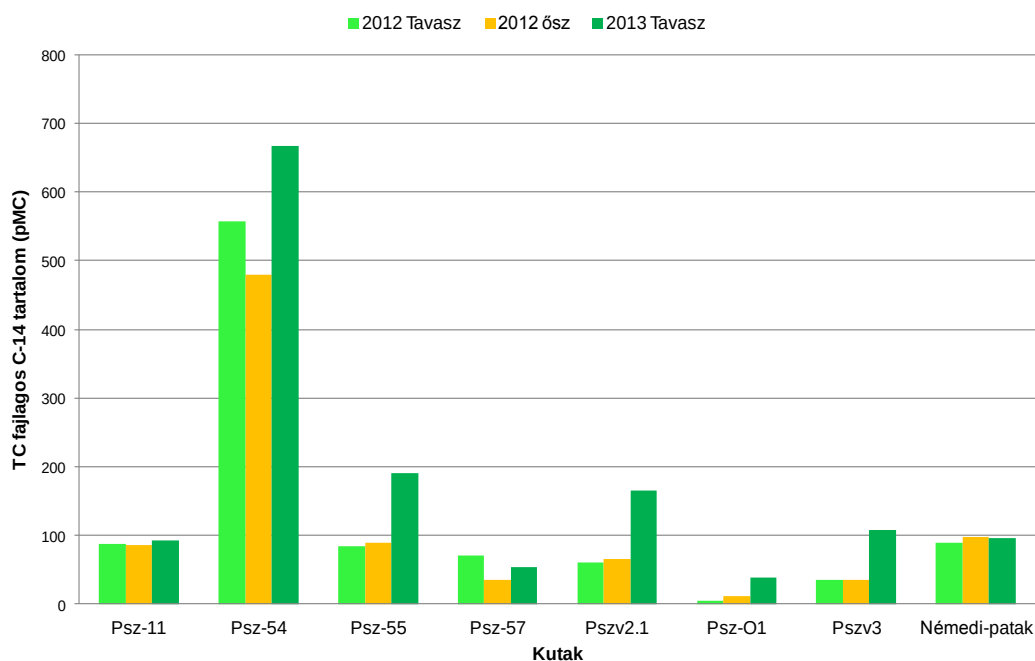
A kutak vizének oldott szerves szénttartalmának ^{14}C aktivitását illetően több esetben emelkedés figyelhető meg, három kút (Psz2.1, Psz-55, Psz54) esetében pedig ^{14}C a természetes szint feletti értékek észlelhetők. A figyelő kutak közül a Psz-11-es kút ^{14}C szintje stagnál.

6. táblázat TC fajlagos ^{14}C tartalom eredményeinek táblázata

TC [pMC]						
Kutak	2012 Tavaszi	+/-	2012 Ősz	+/-	2013 Tavaszi	+/-
Psz-11	87,77	0,41	86,39	0,31	93,40	0,44
Psz-54	557,75	0,95	480,2	1,3	667,39	0,38
Psz-55	85,03	0,40	89,01	0,32	190,20	0,40
Psz-57	71,18	0,65	35,24	0,15	54,47	0,47
Pszv2.1	60,12	0,23	66,5	0,24	165,80	0,41
Psz-O1	4,33	0,09	12,18	0,09	38,29	0,52
Pszv3	34,46	0,17	34,51	0,2	107,29	0,44
Némedi-patak	88,89	0,27	98,56	0,37	95,74	0,43

Az összes szénttartalom (TC) fajlagos aktivitás eredmények a 6. táblázatban lettek összesítve és az 5. ábrán oszlopdiagramban lettek feltüntetve. A Psz-11 és a Némedi-patak 100 pMC alatti fajlagos ^{14}C tartalmat ad, bár a Psz-11-es kút enyhe növekedést mutat. Több kút (Psz-54, Psz-55, PszV2.1, Psz-O1 és PszV3) esetében elmondható, hogy 2013 tavaszra jelentősen megnőtt a TC frakció szénében a fajlagos ^{14}C tartalom. A növekedés viszont nem folyamatos, mint a DIC ^{14}C tartalom esetében, ugyanis a 2012. őszén vett Psz-54 és Psz-57 esetében láthatunk nagyobb mértékű csökkenést. A Psz-54 esetében az őszi csökkenést követően a TC fajlagos ^{14}C tartalma az eddigi legmagasabb értékre 700 pMC közelébe nőtt meg, míg a Psz-57 esetében nem volt tapasztalható ilyen jelentős a kiugrás.

Az, hogy a TC fajlagos ^{14}C tartalma legtöbb esetben, s különösen a nyilvánvalóan természetes szint feletti kutakban sokkal magasabb, mint a DIC frakcióban, egyértelmű jele annak, hogy szerves formában is megjelenhet természetes szint feletti ^{14}C többlet a figyelő kutak vizében.



5. ábra TC fajlagos ^{14}C tartalom pMC-ben

4.3. A vízmintáinak DIC és TC fajlagos ^{14}C tartalma alapján ^{14}C

aktivitás koncentráció számolása

A talajvízfigyelő kutak vizeinek fajlagos radiokarbon aktivitását (A_{pMC}) pMC-ben adjuk meg. Ahhoz, hogy Bq/l-ben megadhassuk a víz aktivitás koncentrációját ($A_{\text{Bq/l}}$), át kell számolni a pMC értékeket, amik a szénre vonatkoznak. A számolás alapja, hogy a 100 pMC fajlagos aktivitás 0,226 Bq ^{14}C / 1 g C-nek felel meg (ez 0,000226Bq/mg szénnek egyenlő.).

A számoláshoz szükség van a mg/l-ben kapott összes széntartalom TC mg szén/l-ben megadott mérési eredményekre is, illetve a DIC értékekre is, amit a TC és NPOC értékek különbségéből származtattunk (lásd 4. táblázat). Így a 8. képlettel kiszámíthatjuk a vizek ^{14}C aktivitás koncentrációját Bq/l-ben:

$$(A_{\text{pMC}}/100*0,000226)*\text{TC} = A_{\text{Bq/l}} \quad (8)$$

Az egyenlet alapján kiszámolt eredmények a 7. táblázatban láthatóak, az ehhez tartozó oszlopdiagram pedig a 4-5. ábrán figyelhető meg. A DIC frakcióhoz tartozó értékek számításánál a TC koncentrációk helyett a DIC koncentrációkat helyettesítjük a 8. képletbe. A számított aktivitáskoncentráció értékek hibáját a TC és NPOC (ebből számított DIC) Shimadzu TOC-V_{CPN} készülékkel mért műszeres koncentráció mérési eredmények hibája (max. $\pm 2\%$ rel. hiba) és a ^{14}C mérés hibája (max. $\pm 2\%$ rel. hiba) együttesen határozza meg, melynek eredőjét konzervatív módon átlagosan $\pm 3\%$ -os (1 szigma konfidencia szint) relatív hibával vettük figyelembe.

7. táblázat ^{14}C Aktivitás koncentrációk Bq/l-ben ($\pm 3\%$, 1 szigma).

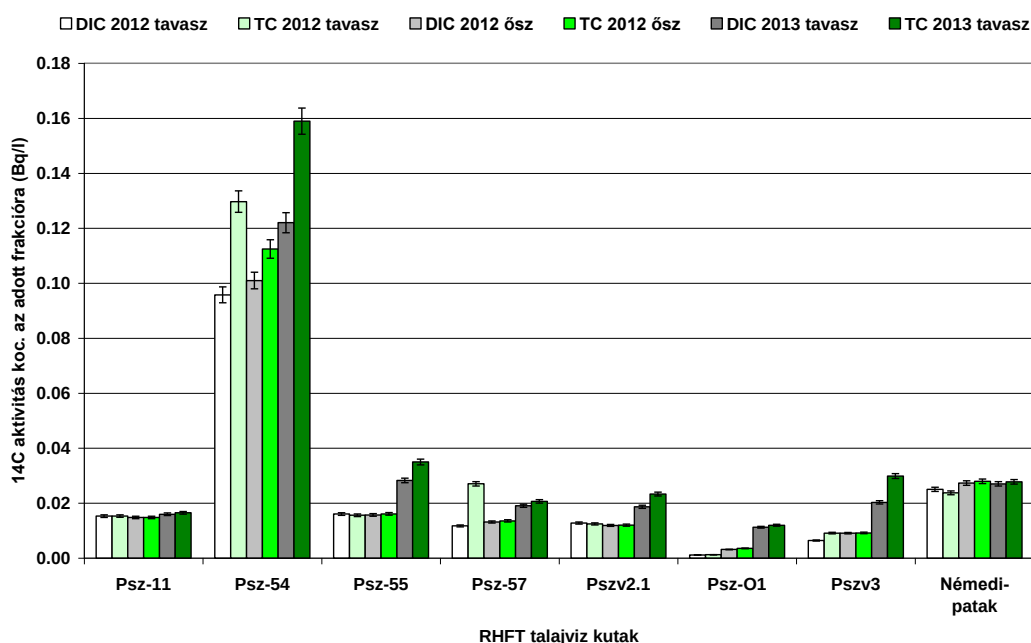
Időpont	2012. Tavasz		2012. Ősz		2013. Tavasz	
Kutak RHFT	DI ^{14}C [Bq/l]	T ^{14}C [Bq/l]	DI ^{14}C [Bq/l]	T ^{14}C [Bq/l]	DI ^{14}C [Bq/l]	T ^{14}C [Bq/l]
Psz-11	0,01528	0,01533	0,01482	0,01478	0,01596	0,01649
Psz-54	0,09578	0,1297	0,1010	0,1124	0,1220	0,1590
Psz-55	0,01606	0,01561	0,01571	0,01608	0,02827	0,03499
Psz-57	0,01174	0,02704	0,01314	0,01356	0,01907	0,02064
Pszv2.1	0,01275	0,01244	0,01191	0,01201	0,01867	0,02334
Psz-O1	0,001153	0,001261	0,003148	0,003567	0,011255	0,011958
Pszv3	0,006390	0,009104	0,009073	0,009180	0,020298	0,029874
Némedi- patak	0,02503	0,02377	0,02732	0,02795	0,02703	0,02776

Elöljáróban leszögezhetjük, hogy az egyes RHFT területen lévő kutakban az összes oldott ^{14}C mennyisége nem sokkal különbözik a természetes felszíni vizek ^{14}C tartalmától (lásd Némedi patak eredményei). A mért értékek még messze elmaradnak az ivóvízre megfogalmazott ajánlásoktól is. A legmagasabb mért ^{14}C aktivitás koncentráció is mindössze 5-6 szorosa annak, ami felszíni vízfolyásban természetes módon előfordul a környezetben.

E mellett, viszont egyértelműen valószínűsíthető a mesterséges ^{14}C megjelenése, minden olyan kútban, melyben a szén fajlagos ^{14}C tartalma jóval meghaladja a 100 pMC értéket. Ilyenek a Psz-54, Psz-55 és Pszv2.1 megfigyelő kutak.

Ezzel szemben megnyugtató, hogy a Psz-11 és a Némedi-patak esetében nem látunk hasonló tendenciát, ami egybevág a háborítatlan környezetre érvényes várakozásunkkal.

Érdekes jelenség, hogy a 2012 tavaszi mintákban a Psz-54 és Psz-57 kutakban tapasztalt kiugró ^{14}C tartalom az összes oldott szénre félév alatt jelentősen felhígult (2012 őszére), majd további félév alatt 2013 tavaszára újra megnőtt, a Psz-54 esetében még a 2012 tavaszi értéket is jelentősen felülmúlta, elérve az eddig tapasztalt maximumot ($0,16 \text{ Bq } ^{14}\text{C} / \text{liter víz}$). A jelenség hátterében olyan komplex izotóp-hidrogeológiai jelenségek állhatnak, melyek felderítésére csak több éves folyamatos és kiterjedt megfelelő érzékenységu vizsgálatokkal lehet esély.

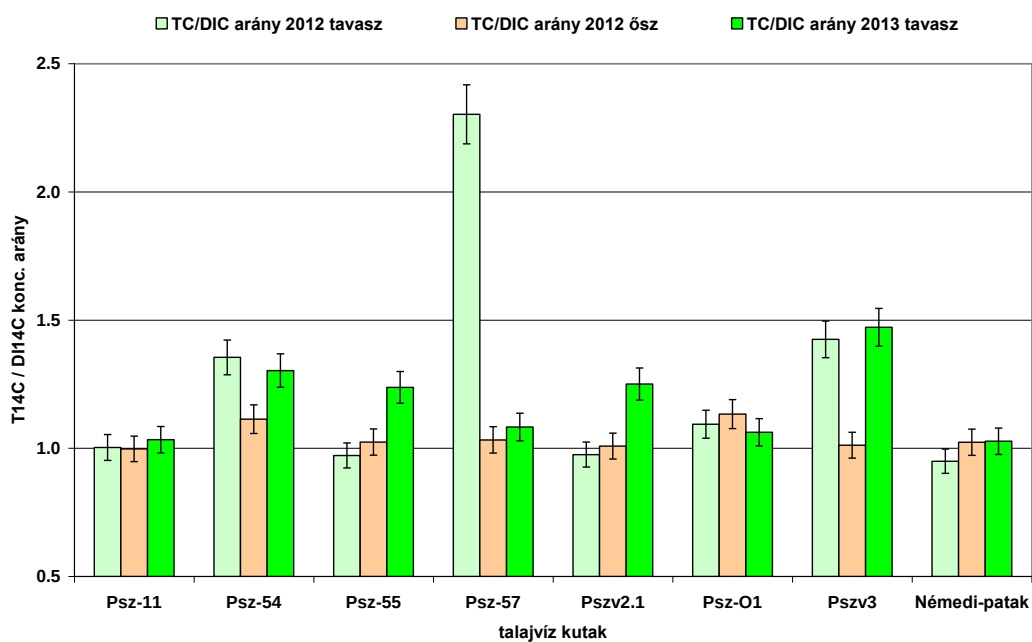


6. ábra A szervesetlen- (DIC) és az összes (TC) oldott ^{14}C aktivitás koncentráció alakulása a kutak vizében 2012 tavasza és 2013 tavasza között.

Váratlan jelenség, hogy az O1 kútban, ami egy nagyobb mélységben szűrőzött, idősebb víztartót mintázott eddig, az utóbbi fél évben közel 10-szeresére nőtt a ^{14}C tartalom, mind a DIC és a TC frakcióban. Itt nyilvánvalóan a kút szűrőzésének, vagy a kút körüli lokális hidrológiai viszonyok hirtelen megváltozásával magyarázhatjuk a jelenséget.

A vizsgált kutak szinte mindegyikében előfordult, hogy szignifikánsan több ^{14}C mutatott, amikor nem csak a szervesetlen, hanem a teljes oldott szénmennyiség ^{14}C tartalmát elemeztük. A tároló közeli kutakban ez akár 30 - 130%-os aktivitásszint növekményt okozott a vizsgált időszakban, annak ellenére is, hogy az oldott szerves szénmennyiség anyagmennyiség tekintetében a szervesetlen frakcióhoz

képest alig érte el az 1-5%-ot. A szerves frakció magasabb, jóval 100 pMC feletti fajlagos ^{14}C tartalma mesterséges eredetre utal.



7. ábra Az összes (TC) és a szerves (DIC) formában oldott ^{14}C aktivitás koncentráció aránya az egyes kutak vizében 2012 tavasza és 2013 tavasza között.

5. Összefoglalás

Kutatómunkám során oldott szerves- és összes szén ^{14}C tartalom méréseket végeztem a Püspökszilági Radioaktív hulladék Feldolgozó- és Tároló külső talajvíz figyelőkútjaiból vett vízmintákon, és a tárolót egyik oldalról körülölelő Némedi- patakon. A mérésekhez 2012 tavaszán, 2012 őszén és 2013 tavaszán a kiválasztott figyelő kutakból gyűjtött vízmintákat használtam fel. A ^{14}C tartalmak alakulásának nyomon követésére EnvironMICADAS gyorsító tömegspektrométeres méréseket alkalmaztam.

A mintavételt követően Shimadzu TOC- V_{CPN} készülék segítségével végeztem műszeres mérést, mellyel meghatároztam a vizek összes széntartalmát és a nem kiűzhető szerves széntartalmát mg/l-ben, mely a későbbiekben a fajlagos ^{14}C aktivitásból (pMC) az oldott aktivitás koncentráció (Bq/l) való átszámításához volt szükséges.

A DIC (oldott szerves szén) fajlagos ^{14}C tartalom eredmények legtöbb kút esetében (kivétel a Psz-11 normál értékű kút) növekvő tendenciát mutattak kisebb-nagyobb léptékben a vizsgálat egy éve alatt. A mérés és a módszer megbízhatóságát a kontrollként preparált és mért IAEA referencia anyagokon túl az mutatja, hogy a Némedi-patakra kapott eredmény nem változott az év során, stabilan adta a természetes 100 pMC-s értéket mind a három mintavétel esetében. Jelentős mértékű növekedést mutatott viszont a Psz-54 és Psz-55-ös kút vize, illetve az eddig jóval a természetes szint alatt „stagnáló” Pszv2.1 2013 tavaszi eredményei. Ebben a három kútban az oldott szén fajlagos ^{14}C tartalma jelentősen meghaladja a természetes 100pMC-t, a Psz-54-es kút már a természetes szint több mint 5-szörösét adja.

Az egyik meglepő jelenséget az O1-es kút adta, mely egy igen idős vízű kút volt, mely 2012 tavaszán még 4,25 pMC értéket adott, de egy évvel később már majdnem elérte a 10-szeresét ennek a szintnek. Itt nyilvánvalóan a kút szűrőzésének, vagy a kút körüli lokális hidrológiai viszonyok hirtelen megváltozásával magyarázhatjuk a jelenséget.

Az összes széntartalom (TC) fajlagos ^{14}C aktivitása a DIC-hez hasonlóan lépcsőzetes növekedést mutat. A két természetes, Modern szint közeli, vagy alatti lévő Psz-11 és Némedi-patakon kívül, a legtöbb kút növekedést mutatott az egy

év leforgása alatt. Ezek közül a Psz-54-es kút, megközelítette a 700 pMC-s szintet, míg a Psz-55-ös és Pszv2.1 kút értéke pedig 200 pMC közelébe ért. Ezek a jóval 100 pMC feletti fajlagos ^{14}C tartalmak az oldott TC tartalomban mesterséges eredete utalhatnak.

A figyelő kutak vízmintáira kapott TOC műszeres DIC és TC koncentrációk és az AMS-el mért fajlagos ^{14}C tartalom eredményekből kiszámítottam a ^{14}C aktivitás koncentrációt Bq/l-ben a vizsgált három időpontra.

Az eredmények alapján arra következtettem, hogy az RHFT tároló területéről begyűjtött vízminták összes oldott ^{14}C mennyisége általában csak kis mértékben tér el a természetes felszíni vizek ^{14}C aktivitásától (Némedi –patak 0,023-0,027 Bq/l közötti). A legmagasabb mért ^{14}C aktivitás koncentráció is mindössze 5-6 szorosa annak, ami felszíni vízfolyásban természetes módon előfordul a környezetben.

A környezeti sugárterhelés szempontjából a fenti aktivitáskoncentrációk még a Psz-54-es kútban is jelentéktelen érték. Ivóvizek maximálisan megengedett ^{14}C tartalmára vonatkozóan mindössze egy kanadai ajánlás áll rendelkezésre (MACs: Maximum Acceptable Concentrations, “Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality”, 2003.), ahol a MACs ^{14}C -re 200 Bq/dm³, tehát a Psz-54-es kútban ennek az egy ezreléke sem mérhető. [34]

Egyes kutakban akár 30 - 130%-os aktivitásszint növekményt adódott a vizsgálat egy éve alatt, ha nem csak a szervesetlen (DIC), hanem a teljes oldott szén (TC) ^{14}C tartalmát mértük. Annak ellenére, hogy anyagmennyiség többletben az így figyelembe vett szerves többlet frakció csak 1-5% volt a szervesetlenhez képest.

Az eredményeink fényében javasoljuk, hogy a tároló talajvíz ^{14}C monitoring mérései esetén a teljes oldott szén ^{14}C tartalmakat (oldott szervesetlen és szerves szén együtt) is mérjék a jövőben, hiszen ebben a frakcióban fajlagosan nagyobb ^{14}C tartalom jelenhet meg egyes kutakban, melyet a hagyományos csak szervesetlen frakcióra történő mintázás és mérés figyelmen kívül hagy.

Véleményem szerint fontos környezetvédelmi feladat a kapott eredmények alapján a kutatás folytatása, mindkét frakció (DIC és TC) együttes mérése a kiválasztott kutakban az elmúlt egy évben megfigyelt gyors változások izotóp-hidrológiai okainak felderítésére.

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, Gönczi Renátának, Janovics Róbertnek, akik szintén rengeteg információval gazdagították tudásomat, elősegítették, hogy a vákuumrendszer kezelését, a vízminta preparálást, és a vízminta feltérési 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 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] Mebus A Geyh, An Overview of ¹⁴C analysis in the study of groundwater. Radiocarbon, Vol 42, Nr 1, 2000, p 99–114
- [20] Szűcs Péter, Sallai Ferenc, Zákányi Balázs, Madarász Tamás: Vízkészletvédelem. A vízminőség-védelem aktuális kérdései Bótor Kiadó, Miskolc 2009
- [21] 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.
- [22] Molnár M. 2003: Kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék- tárolók gázterének vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés. Témavezető: Kiss Á. Z. Debrecen, Debreceni egyetem, 98
- [23] Scheitzer Ferenc- Tiner Tibor- Bérci Károly: A Püspökszilágyi RHFT Környezet- és sugárbiztonsága Budapest 2003.
- [24] Szendrei Géza: Magyarország környezetgeokémiai állapota. MTA Földtudományok Osztálya, Környezetgeokémiai Albizottság Bp. 2006
- [25] <http://www.rhk.hu/letesitmenyeink/rhft/>
- [26] Szántó Zsuzsa - Palcsu László - Futó István - Molnár Mihály - Svingor Éva: A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései- Vízbázis sérülékenységi vizsgálati módszerek. Földrajzi Konferencia, Szeged 2001.

- [27] Dr. Pais István: Általános, szervetlen és analitikai kémia Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1981.
- [28] Dr. Horváth Erzsébet: Talajvízvédelem. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet Digitális tankönyvtár 2011.
- [29] 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 ¹⁴C analysis. Radiocarbon 43:183-90.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] www.hidrologia.hu 2012.11.15.
- [34] <http://www.health.gov.sk.ca/water-guidelines-water-quality>