

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar

Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék



A Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjaiban mért összes oldott széntartalom radiokarbon vizsgálata

Készítette: **Molnár Anita**

II. évfolyamos környezetmérnöki MSc szakos hallgató

Belső konzulens: Dr. Bodnár Ildikó

Külső konzulens: Dr. Molnár Mihály

MTA ATOMKI ^{14}C AMS Laboratórium

Társkonkulens: Janovics Róbert

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen 2014.

Tartalom

1. Bevezetés.....	4
2. Szakirodalmi áttekintés	5
2.1. Radiokarbon keletkezése	5
2.2. A ^{14}C , mint nukleáris szennyező.....	7
2.3. ^{14}C izotóp emberi tevékenység hatására bekövetkező koncentráció-változása	8
2.3.1. Légköri nukleáris fegyverkísérletek.....	8
2.3.2. Nukleáris energiatermelés	9
2.4. Szén formái a vízben.....	9
3. Anyag és módszer	13
3.1. A Paksi Atomerőmű bemutatása.....	13
3.1.1. Vízmintavétel és monitoring.....	15
3.2. A vízben oldott szén meghatározása.....	17
3.2.1. Minta előkészítés a víz oldott széntartalmának meghatározásához	18
3.2.2. Méréstechnika bemutatása	19
3.3. Vízminták előkészítése AMS mérésekhez.....	20
3.3.1. DIC ^{14}C előkészítési módszer	23
3.3.2. T ^{14}C előkészítési módszer	24
3.3.3. NPO ^{14}C tartalom preparálása	25
3.3.4. Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren	29
3.3.5. Grafit céltárgy előállítása AMS méréshez	30
3.3.6. Vízminták grafitizálása	31
3.4. A ^{14}C mérése AMS méréstechnika segítségével.....	32
3.4.1. Radiokarbon standardok.....	34
4. Eredmények és értékelésük	36
4.1 Oldott széntartalom a Paksi Atomerőmű figyelőkútjainak vizében	36
4.2 DI ^{14}C és T ^{14}C AMS mérés eredmények	38
4.3 Szerves formában oldott radiokarbon eredményei	40
5. Összefoglalás.....	43
Irodalomjegyzék	46

1. Bevezetés

A szén radioaktív izotópja természetes úton a kozmikus sugárzás hatására keletkezik. Azonban ez a közel állandó természetes ^{14}C koncentráció antropogén hatás következtében megnövekedhet. Ilyen emberi tevékenységek körébe sorolhatók az atombomba kísérletek is, melyek jelentős mennyiségű radiokarbond juttattak a légkörbe, amely CO_2 formájában bejutott a hidroszférába is. E forrás mellett a nukleáris létesítmények ^{14}C kibocsátása említendő meg. A radiokarbon az atomerőművekben is hasonlóan a légköri keletkezéshez nitrogénből neutronok hatására jön létre. A felszíni és felszínhez közeli talajvizekben a radiokarbon aktivitáskoncentrációja az első két tényező szempontjából közel állandónak tekinthető, és jól ismert. Tehát egy nukleáris létesítmény környezetében ezen izotóp vizsgálata jó indikátora a nem tervezett kibocsátásoknak, és azok észlelésének.

Kutatásaim során a Paksi Atomerőmű területéről begyűjtött talajvízfigyelő kutak vizének, illetve a Duna Paks fölötti szakaszának és a melegvíz- csatorna vizének összes oldott széntartalmának fajlagos radiokarbon koncentrációját vizsgáltam. Ennek megvalósításához a debreceni MTA- Atommagkutató Intézet Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriuma adott otthont. Az intézet büszkélkedhet egy rendkívül fejlett ^{14}C laboratóriummal, ahol lehetőség nyílik az egyik legkorszerűbb AMS (gyorsító tömegspektrométer) MICADAS típusával történő ^{14}C mérésekre.

A meghatározásokhoz szükségem volt az eddig monitoring keretében is folyamatosan meghatározott oldott szerves széntartalom ^{14}C tartalmára, és módszerfejlesztések keretein belül az összes oldott széntartalom és az oldott szerves széntartalom radiokarbon koncentrációinak megállapítására.

A korábbi kutatási tevékenységeim során már foglalkoztam a vízben oldott szerves szénformák radiokarbon vizsgálatával, mely alapjául szolgált a módszer további formálásához és tökéletesítéséhez. Az új előkészítési technikák kidolgozása lehetőséget teremtett arra, hogy az eddig még nem vizsgált paramétereket is vizsgálhassunk (oldott összes és szerves széntartalom) a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjainak példáján.

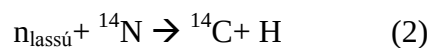
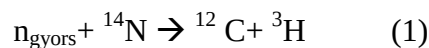
2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Radiokarbon keletkezése

A radionuklidok, melyek a környezetünkben találhatóak a Világegyetem, a Naprendszer és a Földünk kialakulása során és még jelenleg is keletkeznek.

A földi élet számára az egyik legfontosabb elem a szén. 14-es tömegszámú radioaktív izotópjának természetes úton való termelődésének 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 nitrogénjéből keletkezik magreakciók révén. A kozmikus sugárzás hatására keletkező gyors neutronok főként tríciumot, a lassúak pedig radiokarbont hoznak létre. Az 1. és 2. egyenlet ezeket a magreakciókat szemlélteti:



Az így keletkezett ^{14}C β^- bomlással 5730 ± 40 év felezési idővel visszabomlik stabil ^{14}N izotóppá. A β^- -bomlás során az atommagból kiszabadul egy elektron, ezáltal az atom rendszáma eggyel nő, a tömegszáma változatlan marad. Eddigi számítások szerint a Föld felületének 1 cm^2 -ére vonatkoztatva 2-2,5 db ^{14}C atom keletkezik másodpercenként.

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

A kozmikus sugárzás intenzitása állandónak tekinthető, melynek következtében a radiokarbon termelődése is hozzávetőleg egyenletes. Mennyisége közel 51 tonna a Földön, ugyanis a termelődés és a fogyás között egyensúly áll fenn. Ez az 51 tonna radioaktív szén a levegőben 2% -ot, az óceánokban 94,3 %-ot, és az élőlényekben 4%-ot tesz ki. A radiokarbon tartalom az atmoszférában nem állandó, melynek oka a légkörben lévő CO_2 mennyiségének változása, a klímaváltozás által okozott szén ciklusban történő változás, az óceánok mélyéről feláramló inaktív CO_2 stb.

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

A radiokarbon a nem radioaktív CO₂-hoz hasonlóan 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 a radiokarbon felezési idejéhez képest. Amíg életben vannak, a biológiai szén fajlagos aktivitása folyamatosan követi az atmoszférikus szén fajlagos radiokarbon aktivitását, amely kb. 13,6 bomlás percenként 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 ¹⁴C nem épül be, ezért a biológiai szén ¹⁴C 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 ¹⁴C-re nézve zártnak tekinthető.

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.

A radioaktivitás csökkenésének mérésén alapuló időmérés alapja, a radioaktív bomlástörvény a 3. egyenlet szerint írható le:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_{kezdő}}{A_{végső}} \right) \quad (3)$$

Jelölések:

Δt = eltelt idő

λ = adott izotópra jellemző bomlásállandó

$A_{kezdő}$ = izotóp kezdeti aktivitása

$A_{végső}$ = izotóp későbbi aktivitása

A bomlási állandó a radioaktív anyagok alapvető jellemzője, mely az atom egységnyi idő alatt bekövetkező bomlásának valószínűségét jellemzi [1-6].

2.2. A ^{14}C , mint nukleáris szennyező

Az atmoszférában, bioszférában, és a litoszférában a kozmogén radionuklidok közül a legfontosabbak közé tartozik a ^3H , ^7Be , ^{22}Na és a ^{14}C . Ezek közül számunkra legjelentősebb a ^{14}C , mely évente $12\text{ }\mu\text{Sv}$ effektív dózist eredményez. 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. 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 radioaktív anyagokat azért tekintjük veszélyes vízszennyezőnek, mert nem érzékelhetők érzékszerveink számára, és biológiailag irreverzibilis elváltozásokat okoznak 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, aránya a ^{12}C (stabil izotóp) gyakoriságához viszonyítva kb. 1:1 000 000 000 000.

Természetes források közül a kozmogén nuklidok (pl. ^{14}C , ^3H , ^{22}Na) hatására fellépő emberi szervezetet érő sugárterhelés $0,15\text{ mSv}$.

Azonban a mesterséges antropogén tevékenységek hatására ez a koncentráció megnövekedhet. Emberi tevékenységek 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 (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.

Magyarországon becslések szerint a háttérsugárzásokból származó éves effektív dózisegyenérték kb. 1 mSv . Ennek viszont nincs kimutatható káros hatása, melynek oka, hogy az emberi szervezet az evolúció során alkalmazkodott az ilyen mértékű sugárterheléshez [1,4,7-9].

2.3. ^{14}C izotóp emberi tevékenység hatására bekövetkező koncentráció-változása

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. A fosszilis eredetű szén nem tartalmaz radiokarbont, hiszen sokkal öregebb, mint a ^{14}C felezési ideje, így folyamatosan csökkenti a légkör ^{14}C koncentrációját. Ezt nevezzük Suess- effektusnak.

Az inaktív szén a tüzelőanyagok égetésével, a légköri szénnel elkeveredik, ezzel hígítva annak ^{14}C -tartalmát. Ezáltal lehetséges a radiokarbon mérésén keresztül a fosszilis és a friss, biogén szén-dioxid egymástól való elkülönítése. Ha vonatkoztatásképpen az 1850-ben, az iparosodás megindulása előtt mért ^{14}C koncentrációt vesszük, akkor 1950-ig a Suess- effektus miatt a mért csökkenés kb. 3%. 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 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 [2-6].

2.3.1. Légköri nukleáris fegyverkísérletek

1960-as évek végéig bekövetkezett mintegy 400 légköri nukleáris fegyverkísérlet eredményeként olyan mennyiségű ^{14}C került a légkörbe, mely az akkumulálódott ^{14}C mennyiségének csupán 3%-át teszi ki, de 1963-ban 100%-os többletet jelentett az északi félgömb troposzférikus ^{14}C koncentrációjában az 1850-es referencia szinthez képest.

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. Az atomcsend egyezmény következtében a hirtelen megemelkedett légköri ^{14}C -tartalom az óceánokba kimosódott, és mennyisége exponenciálisan csökkenő tendenciát mutat [2,3].

2.3.2. Nukleáris energiatermelés

Az atomcsend egyezmény megszületésével ma már csak az atomerőművekben termelődött antropogén ^{14}C alig kimutatható hatásával kell számolnunk, amely jelentősen kisebb mértékű, mint amely a légköri nukleáris fegyverkísérletek során keletkezik. Az atomkor beköszöntével, a környezetvédelem alapvető feladata lett a szándékosan vagy hulladékként a nukleáris iparban mesterségesen előállított ^{14}C nyomon követése. A Paksi Atomerőmű ^{14}C kibocsátását is folyamatosan ellenőrzik és figyelik, közvetlenül a szellőztető kéményekben, illetve az erőmű környezetében telepített megfigyelőállomásokon is, illetve távolabb fekszik egy referenciaállomás (Dunaföldvár) is, mely viszonyítási alapul szolgál.

A nyomottvizes reaktorokban, mint hazánk erőműje is, a szén radioaktív izotópja a (n,α) folyamatok révén az UO_2 fűtőelem oxidjának és a hűtővíz ^{17}O tartalmának köszönhetően keletkezik. A nitrogén, mely nyomszennyezőként jelen van, a $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ folyamat eredményeként is termelődik a hűtővízben és a fűtőelemben is ^{14}C . A nitrogénkoncentráció a hűtővízben nagyobb lehet (ezáltal ^{14}C izotóp termelődése is), mint a fűtőelemben, különösképpen akkor, ha a hűtővíz nyomás alá helyezéséhez nitrogén gázt használnak.

A nyomottvizes reaktoroknál a C-14 kisebb részt CO_2 , nagyobb részt szénhidrogén formájában van jelen, míg az összes többi reaktortípusnál a radiokarbon kibocsátás 95-98%-ban szén-dioxid formában van jelen.

A kéményeken kijutó szénhidrogén és szén-dioxid frakciókban az erőmű 1-2 km-es körzetében, csak alig kimutatható mennyiségben van ^{14}C többlet. Becslések szerint a Földön eddig működő és 2000-ig üzembe helyezett atomerőművek 1977 és 2000 között, összesen csak 10%-át termelik annak a radiokarbon mennyiségnek, mely a légköri nukleáris fegyverkísérletek során került a légkörbe [2-3,6,10,11].

2.4. Szén formái a vízben

A természetben a víz állandó körforgásban van. Ezt nevezzük hidrológiai körfolyamatnak. Ezen körforgás során a víz szilárd és oldott állapotú szerves illetve szervetlen anyagokkal kerül kontaktusba és fizikai, kémiai folyamatok hatására azok alkotóivá válnak. A vizek természetes minősége a keletkezés, az eredet, és a kőzetben való tartózkodás során fellépő kölcsönhatások következtében nagy változatosságot mutathat. Fontos szempont a lehulló csapadék is, hiszen elsőként a légkörből vesz fel gázokat,

aeroszolókat. A stabil izotópok változatlanul megmaradnak a beszivárgott vízben, vagy a kőzetek atomjaival részben kicserélődhetnek, de a radioaktív izotópok a bomlás során idővel csökkennek. Tehát a kihulló csapadék egy többkomponensű oldat lesz, mely természetes és antropogén hatásokat is elszenved, míg a felszínre érkezik.

A felszín alatti vizek összetételét és minőségét meghatározzák a beszivárgási folyamatok és a talajban, kőzetben való tartózkodás és mozgás is. Elsősorban a telítetlen zónákban végbemenő mikrobiológiai folyamatok módosítják a felszín alatti vizek minőségét, és összefüggés mutatható ki a baktérium-működés és a víz kémiai összetétele között.

Dolgozatomban központjában a vízmintákban lévő radiokarbon mérése áll, így szükséges a vízben oldott állapotban előforduló szénformákról (szerves és szervetlen) említést tenni.

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 CO₂-ből, CO-ból, cianidból, cianátból és tiocianátból származik. Szervetlen szénformákhoz tartozik a minta karbonát-, illetve hidrogén-karbonát 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.
- Illékony szerves széntartalom (VOC: Volatile Organic Carbon, POC: Purgeable Organic Carbon) a mérés során kiűzhetők.
- 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.

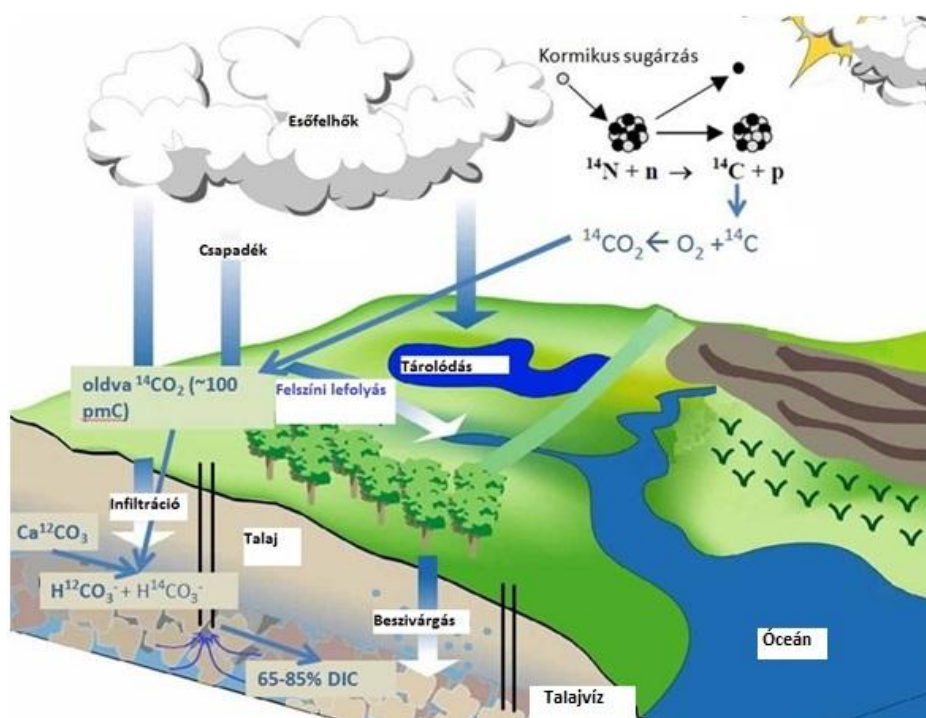
A TOC egyenlő a kiűzhető szerves széntartalom (POC) és a nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) összegével. Az NPOC értéke azonos a TOC értékével abban az esetben, ha a minta nem tartalmaz illékony szerves vegyületeket.

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 vízben előforduló szerves szennyezettség jellemzésére mára elterjedté és kedvelté vált, ezen paraméter meghatározása szénanalizátorral (TOC analizátor).

A Földön a szén főként a következő vegyületekben fordul elő: szervesetlen szénvegyületek, mint a szén oxidjai, a fosszilis szén, olaj és humuszanyagok, valamint az élő szervezetek szerves anyagai.



1. ábra. Természetes ^{14}C a víz körforgásban [I:1]

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. A vízben a CO_2 fizikai és kémiai úton is képes oldódni, így a CO_2 kötött (karbonát), félig kötött (hidrogén-karbonát) és szabad (CO_2) állapotban is jelen lehet. A szabad szén-dioxid egy részére jellemző hidrogén-karbonáttal való egyensúly. Ezt nevezzük egyensúlyi CO_2 -nak. A szabad CO_2 más része képes kalcium-karbonát oldására, melyet agresszív CO_2 -nak nevezünk. Ez főleg a forrásokban illetve a felszín alatti vizekre jellemző. A szén CO_2 formában történő vízbe oldódásának mértékét a nyomás és hőmérséklet viszonyok befolyásolják. Az atmoszférában körülbelül 400 ppm koncentrációban 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 természetben a vizek kémhatása a legtöbb esetben 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. A 6. ábra természetes ^{14}C áramlásait ábrázolja a víz körforgásban. A 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 természetes radiokarbon útját a víz körforgásban az 1. ábra szemlélteti.

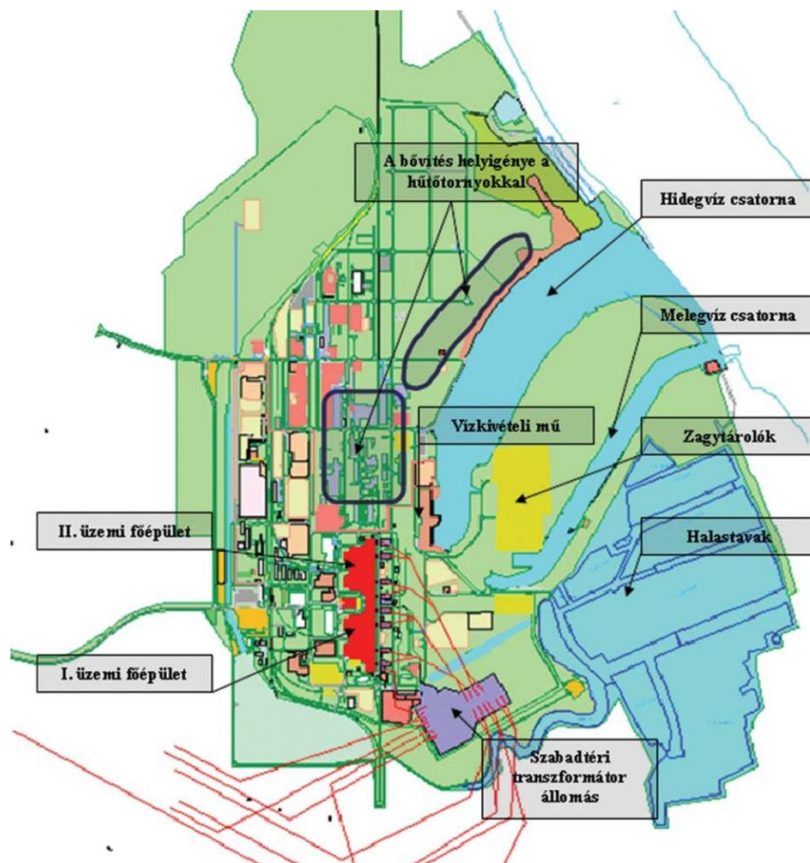
Az óceánok felső rétegeiben kb. 3-4 év a tartózkodási ideje. A vizekben lévő ^{14}C H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 formában található. Számos hidrogeokémiai reakció, illetve fizikai folyamat mehet végbe, amely eltolja a környezeti anyagokban (esetünkben a talajvízben) mért ^{14}C természetes dúsulásának mértékét. A vízbázisok korával összemérhető élettartamú radionuklidok, köztük a ^{14}C segítségével mérhető a vízbázisok vizének átlagos tartózkodási ideje. 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.

A ^{14}C alkalmazása a környezeti monitoring vizsgálatokban egyre fontosabb szerepet kap jó vízdíszhatósága és rendkívüli mobilitása miatt [1, 4, 12-17].

3. Anyag és módszer

3.1. A Paksi Atomerőmű bemutatása

A magyarországi atomenergia hasznosítás 1983 és 1987 között kezdődött Pakson, mely ma a hazai villamosenergia-termelés közel 40%-át szolgáltatja. Jelenleg az országban az atomerőműben termelhető legolcsóbban a villamos energia. Az itt termelt áram önköltségei tartalmazzák azokat a tételeket is, amely a radioaktív hulladék elhelyezésének és az erőmű jövőbeni lebontásának fedezetéül szolgálnak. A telephely kiválasztásánál számos környezetvédelmi szempontot is vizsgáltak, mint például az országon belüli elhelyezkedést, földtani viszonyokat, népsűrűséget. Végül Pakstól dél-keletre, a Duna partján helyezték el, a területen való elhelyezkedést a 2. ábra mutatja.

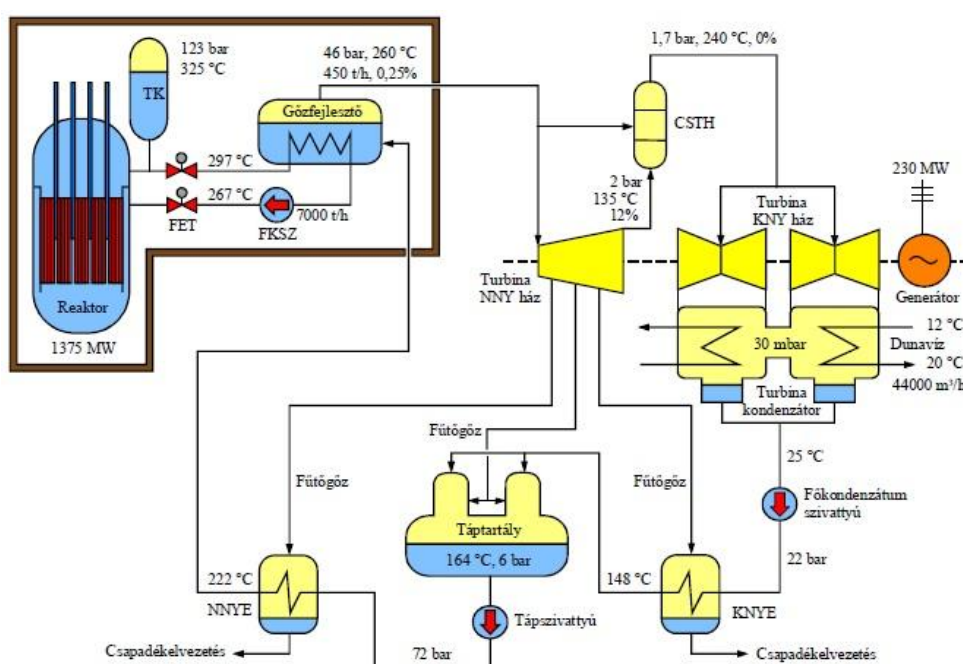


2. ábra. Paksi Atomerőmű elhelyezkedése [1:2]

Az atomerőműben 4 darab szovjet tervezésű, VVER-440/213 típusú reaktor üzemel. Ezek a reaktorok a nyomottvizes reaktorok (PWR), ahol a primer körben a víz forrásának elkerülését a magas nyomás biztosítja. A VVER a "víz-vizes energetikai reaktor" orosz megfelelőjéből képzett rövidítés. A 440-es szám az ilyen atomerőműi blokk eredeti

névleges villamos teljesítményére utal (MW mértékegységben). Mára az erőmű összteljesítménye a fejlesztéseknek köszönhetően az eredeti 1760 MW-ról 2000 MW-ra nőtt.

A reaktortípusoknál a nyomottvízes technológia a legelterjedtebb. Ezeknél a hűtővíz a reaktort is magába foglaló zárt (primer) körben kering, közvetlen kapcsolata a külvilággal nincs. A primerkörü hűtővizet, azaz az aktív zónában felszabaduló hőt a reaktor körül lévő, 6 darab hűtőkör vezeti a gőzfejlesztőkhöz, ahol a hőt a gőzfejlesztők szekunder oldaláról a szekunderkörü hűtővíz vezeti el. A gőzfejlesztőkben a víz felforr és a keletkező telített gőz működteti a turbinákat. A primer körhöz hasonlóan, a szekunder kör is zárt. Az energiatermelés működése a 3. ábrán látható.



3.ábra: Paksi atomerőmű energiatermelésének működési sémája [18]

Az erőmű két ikerblokkos kiépítésű. Az épületek felső része szokványos ipari épület, általános gépészeti berendezésekkel. Az épület alsó részében van elhelyezve a reaktor a primer körrel és a gőzfejlesztőkkel. A reaktort sugárvédelmi árnyékolás veszi körül. A reaktorépület alsó része elkülönített, zárt teret képez reaktoronként. Az elkülönített épületrészek (ún. hermetikus terek) a reaktorok saját üzemzavari és lokalizációs rendszereihez csatlakoznak.

A reaktor üzemanyagaként szolgál az urán-dioxid (UO_2), melyek hengeres pasztilla formába préselnek.

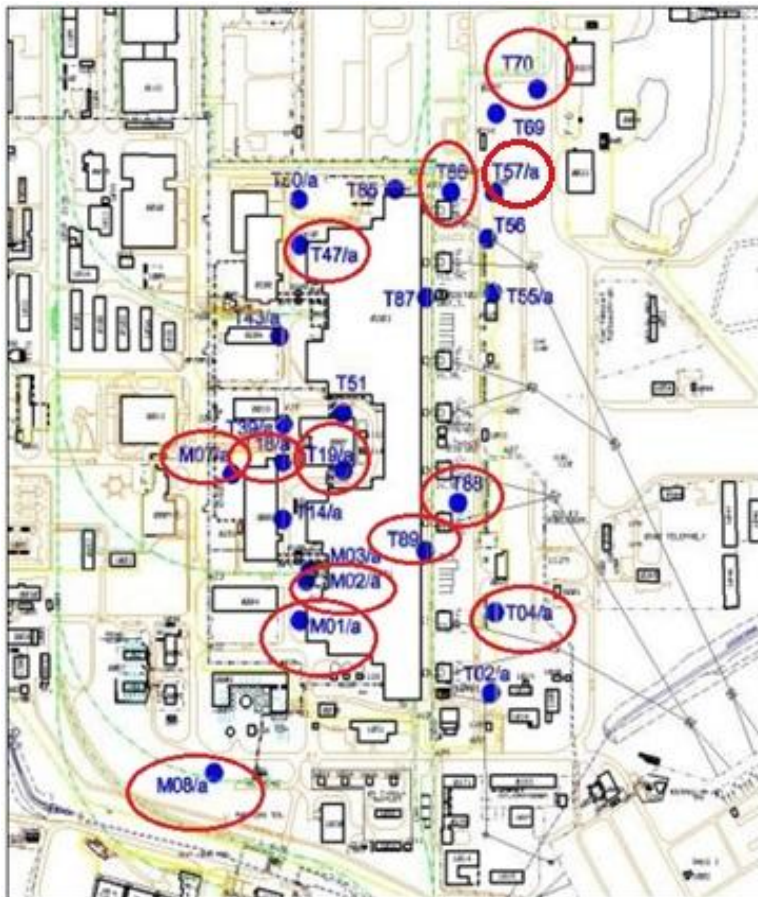
Az atomreaktor működésének alapja a maghasadásból származó hőenergia keletkezése. A maghasadás során egy urán atommag két kisebb atommagra és néhány neutronra esik szét. A neutronok további maghasadást okoznak, így létrejön a láncreakció, mely önfenntartó, és szabályozható. Az atomreaktorok túlnyomó részében a láncreakcióhoz a maghasadás során keletkező gyors (nagy energiájú) neutronok lelassítása szükséges, erre szolgál a moderátor. A neutronok számának (ezzel a teljesítmény) szabályozására az abszorbens rudak szolgálnak. A maghasadás során felszabaduló energia legnagyobb részét a hasadványmagok viszik el mozgási energia formájában, melyek az üzemanyag többi atomjával ütközve energiájukat elvesztik. Ez az energia hő formájában szabadul fel, melyet a zárt primerkörben nagynyomású víz szállít el a gőzfejlesztőkbe. A gőzfejlesztőben a primerköri víz átadja hőenergiájának egy részét egy másik zárt rendszerbe, a szekunder körben keringő víznek, melynek hatására nagynyomású gőz képződik. A gőz két nagy turbinát tart mozgásban, és a forgó mozgás segítségével a generátorok áramot termelnek, melyet a vezetékes hálózatba táplálnak be.

Az atomreaktorok működése során számos radioaktív hulladék keletkezik. Az elszennyeződött ruhadarabok, szerszámok, a primerköri hűtővízből a szennyeződések eltávolításához felhasznált ioncserélő gyanták stb. a kis ($< 5 \cdot 10^5$ KBq/kg)- és közepes ($5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^8$ KBq/kg)- aktivitású technológiai hulladékok közé sorolandók. Az erőműben évente átlagosan 120 m^3 szilárd, és 250 m^3 folyékony hulladék keletkezik, mely ebbe a csoportba sorolható. Ezen hulladékokat Bataapátiban épült felszín alatti tárolóban helyezik el 60 km-re az erőműtől. A legnagyobb gondot az egész üzemanyagciklusnak a nagy aktivitású hulladékok ($> 5 \cdot 10^8$ KBq/kg) okozzák, vagyis a kiégett fűtőelemek. Pakson 55 tonna /év kiégett üzemanyag keletkezik. Tárolásuk a 3-5 éves pihentetést követően az erőmű közvetlen szomszédságában lévő földfelszíni épületben, a Kiégett Kazetták Átmeneti Tárolójába (KKÁT) történik [10,11,18, I:3, I:4].

3.1.1. Vízmintavétel és monitoring

A globális szennyezőkre, mint a ^{14}C , jelenleg nincs hatósági korlátozás, viszont az ellenőrzés teljesebbé tételéhez ezt a komponenst is folyamatosan mintázzák és mérik az Atomerőmű területén. Az erőmű körüli ellenőrzés kiterjed csatornavizek, erőmű körüli esővizet begyűjtő övárak, talajvizek, közeli halastavak, dunai iszap folyamatos és rendszeres mintázására, majd mérésére. A hatóság az erőműtől távolabbi felszíni vizeket is ellenőrzi, mint a Duna Dunaföldvártól Mohácsig 4 ponton, Duna-Tisza közí belvízi csatornákat, a Szelidi tavat 6 ponton. A vizsgálatok kiterjednek víz, iszap, vízi növényzet,

halminták begyűjtésére és a szennyezettség meghatározására. Az ellenőrző hálózat keretein belül a vízmonitoringon kívül légköri, talaj, növénytakaró radioaktív koncentrációjának mérése, élelmiszerminták, meteorológiai jellemzők és a környezeti gamma sugárzás dózisének, dózisteljesítményének mérése is.



4. ábra: Talajvíz mintavételi pontok [19]

A Paksi Atomerőmű területén talajvízfigyelő monitoring hálózat üzemel a talajvízbe kijutó radioaktív szennyezések észlelésére. A 42 darab talajvízfigyelő kútból húszban van automata talajvíz mintavevő telepítve. A folyamatos monitoring keretében működő mintavevő egységek 36 órás ciklusokkal 1-1 liter talajvizet juttatnak át a gyantákon, amelyek megkötik a vízben oldott anyagokat, köztük a hasadási és korróziós termékeket is. Egy ioncserélő egységben két kationcserélő és egy anioncserélő töltet van sorba kötve. A mintavevő egységekben lévő gyanta tölteteket két hónap üzemelés után újakra cserélik. Ezt követően a gyantatöltetekről eluálják (leoldják) a kötött ionokat. A kéthavi üzemelést követően így 40-45 liter talajvízből nyerhető koncentrált minta a csere pontos időpontjától függően.

A ^{14}C aktivitáskoncentráció meghatározását követően megadható pMC (percent modern carbon) egységben, mely a vízminta szervesen kötött szénének ^{14}C aktivitását adja, a természetes háttér százalékában kifejezve. A mért pMC értékek változatos képet mutatnak. A kutak nagy részében kisebb-nagyobb havi ingadozásokkal a felszíni vizekre jellemző 100 % pMC körüli értékek mérhetők. Ezek az értékek nem érik el az ivóvízre maximálisan megengedett 200 Bq/dm^3 ^{14}C aktivitáskoncentrációt. 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).

A Paksi Atomerőmű területén elhelyezkedő talajvízfigyelő kutak vizének vizsgálatát végeztem. A mintavétel 2014. 08.07-én történt a kutak tisztítószivattyúzását követően. Az előzetes C-14 vizsgálatok eredményeinek függvényében 13 kút vizsgálatát végeztem. Az eredmények alapján kiválasztottam 3db 100 pMC alatti (T70, M08, T89), 4db 100 pMC, tehát természetes szinthez közeli (T88, T18, T19, M02), és 5 db 100 pMC fajlagos radiokarbon aktivitás koncentrációt meghaladó kutakat (T47, T86, T04, M07, T57).

A monitoring kutak szűrőzése az első vízzáró réteg fölött kezdődik. A talajvíz kutak vize ezért a nem túl rég leszivárgott csapadékvizet tartalmazzák. Továbbá az erőmű alatti talajvíz kölcsönhatásban áll a Dunával is. Nagyobb árvizek esetén a kutak vizének nyugvó szintje megemelkedik. Az előbbi okokból kifolyólag a talajvizek várható radiokarbon koncentrációja 100 pMC körüli vagy az alatti. (A kutak elhelyezkedése az 4. ábrán tekinthető meg.) A figyelőkutak vizsgálatán felül az előzőekben taglaltak miatt az erőmű előtti részen vett Duna-víz minta is vizsgálatra került, illetve a melegvíz-csatornából vett mintát is elemeztem. A vízminták barna üvegedényben 4°C -on tárolásra kerültek a feldolgozásig [18,20-21, I:5].

3.2. A vízben oldott szén meghatározása

Az összes szerves széntartalom (TOC) a vízben oldott és nem oldott szénvegyület-tartalom mérőszáma. A TOC és a DOC meghatározásának irányelveit az ivóvízben, felszíni vízben, tengervízben és szennyvízben, és a talajvízben az MSZ EN 1484:1998 magyar szabvány tartalmazza. Ezen szabvány teljesen megegyezik az EN 1484:1997 európai szabvánnyal, tartalmazza a meghatározásokat, az előforduló zavaró hatásokat, a vegyszereket, és a minta-előkészítést $0,3\text{-}1000 \text{ mg/l}$ összes szerves széntartalmú vizek esetén.

A vízminta a szerves szénen kívül tartalmazhat CO_2 -ot vagy karbonátionokat. A TOC meghatározás esetén fontos, hogy a mérés előtt a megsavanyított mintát CO_2 - és szervesanyag-mentes gázzal kifúvassuk. A kiűzhető szerves anyagok esetében (benzol, toluol, kloroform) a kifúváskor részben elillannak. Emiatt a TOC tartalmat külön, vagy a TC- TIC különbséggént határozhatjuk meg. Ebben az esetben a TOC- értéknek nagyobb egyenlőnek kell lennie a TIC értéknél. Ha a minta cianidot, cianátot és elemi szénrészecskéket tartalmaz, mint pl. a korom, akkor ezeket a szerves széntartalommal együtt határozzuk meg.

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 szerves 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 meghatározások során analitikai tisztaságú vegyszereket kell alkalmazni, a hígításhoz és a kalibráló oldatok készítéséhez felhasznált víznek szénmentesnek kell lennie.

Méréseim célja a talajvízfigyelő kutakból vett vízminták oldott széntartalmának meghatározása. A TC, DIC és NPOC 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 [12,22]

3.2.1. Minta előkészítés a víz oldott széntartalmának meghatározásához

A mintavételt követően szükséges a vízminták 4°C -on történő tárolása. Munkám során NPOC és TC mérésekre a Shimadzu TOC-V CPN, TOC meghatározó készülék állt rendelkezésemre. Segítségével mérésre került a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjainak, a Duna vizének, és a melegvizes csatorna vizének NPOC és TC mérése. Az elemzés előtt a vizsgálandó vizek hőmérséklete akkor optimális, ha eléri a szobahőmérsékletet, majd az MSZ EN 1484:1998 szabványban előírtak szerint $0,45\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű membránszűrőn le kell szűrni [22].

3.2.2. Méréstechnika bemutatása

A Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék számítógépes vezérlésű, asztali kiépítésű, automata folyadék mintaadagolóval (Shimadzu ASI-V) ellátott rendszer (1. 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:



1. kép Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék

- 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.

Vivőgázként a rendszer szintetikus levegőt használ, melynek nyomása 300 kPa, tisztasága $\leq 1,0$ ppm CO₂/CO. 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. 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.

1. táblázat. Shimadzu készülék paraméterei [13]

Rendszerelem	Rendszerelem jellemzése
Mérési lehetőségek	TC, TOC, NPOC, TIC,
Detektor	NDIR
Automata mintaadagoló	72 minta bevitelére alkalmas automata mintaadagolóval, illetve mintabeviteli tartozékokkal rendelkezik, szükség esetén kézzel is injektálható
Méréshatár	50 ppb-25.000 ppm C TC 0-25000mg/l (ppm) IC 0-3000 mg/l (ppm)
Kimutatási határ	4 µg/l (4ppb)
Mérési pontosság	CV max 1.5 % az egész mérési tartományra
Megismételhetőség	<5%

A rendszer szoftveres vezérlésű, beleértve az automata mintaadagolót is. Automata önellenőrző kalibrációs funkcióval is rendelkezik. Az elemzés mintánként kb. 20 perc. A mérőműszer további paraméterei az 1. táblázatban találhatóak [13].

3.3. Vízminták előkészítése AMS mérésekhez

A minták ¹⁴C-tartalmának mérésére több lehetőség is adott. Alkalmazható hagyományos aktivitásmérésen alapuló technika, ilyen a folyadékszintillációs vagy gáztöltésű proporcionális számláló. Ezekkel a mérés technikákkal a mintából kivont és alkalmas kémiai formába hozott szénben időegység alatti bomlások száma határozható meg. Ha közvetlenül a ¹⁴C/¹²C izotóparányt szándékozunk meghatározni, akkor erre a célra speciálisan kifejlesztett tömegspektrométerrel (nagyenergiás tömegspektrométer) van lehetőség, hiszen az egyszerű tömegspektrométer erre nem képes. Bármelyik

méréstechnikát alkalmazzuk, a minta széntartalmát általában CO_2 formává szükséges alakítani, mely közvetlenül vagy metánná alakítva proporcionális gázszámlálási technikával, vagy ha benzollá szintetizáljuk, akkor aktivitása folyadékszintillációs számlálóval is meghatározható. Az AMS mérésekhez viszont a CO_2 -ből grafit előállítása szükséges. A szükséges mintamennyiséget befolyásolja a minta C-tartalma, az esetleges szennyezők mennyisége és a szerves anyag állapota is.



2.kép. MICADAS típusú AMS az ATOMKI- ban (forrás:ATOMKI-HEKAL)

Az 2. kép az ATOMKI Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában működő gyorsító tömegspektrométert mutatja. Az ATOMKI a svájci Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ, Zürich) műszaki kutatóintézettel közös fejlesztésben 2011 nyarán üzembe helyezett egy MICADAS típusú gyorsító tömegspektrométert.

Az AMS mérés előtt a minta számos kémiai eljáráson megy keresztül. A vízben oldott szerves és szervetlen szén meghatározásához különböző mintaelőkészítés szükséges. A DOC ^{14}C tartalmának meghatározása és mintaelőkészítése körülményesebb, és lassabb, kis mennyiségéből adódóan nehéz preparálni, más előkészítési technikát igényel. Így a ^{14}C meghatározások során az oldott szervetlen 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 feltáró rendszeren kerül rá sor. A DIC feltárása foszforsavval (H_3PO_4), míg a TC egy új módszer segítségével krómkénsav helyett kénsavas kálium-dikromátot ezüst katalizátorral. A módszerekhez használt régi és új ampullákat az 3-4. kép mutatja. Az

NPOC preparáláshoz mindkét sav hozzáadása szükséges, egymást követő fázisokban, előbb az egyszerűbb sav a karbonátok kiűzésére, majd a krómkénsav a visszamaradó szerves anyagok oxidálásához.



3-4 kép. Módszerfejlesztés a vízminták $T^{14}C$ feltárására. Bal oldalon a korábbi $T^{14}C$ feltárás eszközei, jobb oldalon az új ampulla és alkalmazása

A vízminták DIC tartalmának feltárásához egy speciálisan erre a célra alkalmazott úgynevezett szeptumos ampulla áll rendelkezésre. 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. 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 a rendszer vákuummérője által mutatott nyomás (mbar) értékek segítségével láthatjuk.

A szükséges 2 mg szén egyik fele mérésre, a másik rezerválásra kerül. Ha 2 mg (m_C) szenet akarunk kapni, akkor egy ismert V térfogattal való számítás alapján kiszámítható a 4. egyenlet segítségével:

$$p = m_C / (V \cdot 0,000492) \quad (4)$$

Az ismert térfogat a vákuumrendszeren az ampulla és a rezerváló cső közötti rész, 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, mely 2 mg szénnek felel meg.

A minták a savhozzáadás és melegítést követően, a feltárás menete abban különbözik, hogy az összes széntartalomnál végigvezetjük egy 500°C -os redukzív kemencén is a CO_2 mintát [2,3].

3.3.1. DIC ^{14}C előkészítési módszer

A talajvízminták oldott szervesetlen szénformában történő ^{14}C mérése úgy valósult meg, hogy először a minták $0,45 \mu\text{m}$ -es fecskendőszűrő segítségével szűrésre kerültek.



5. kép. Oldott szervesetlen szénfrakció feltárása

A feltárásra kerülő mintamennyiség 20 ml (mintaadagolás és szűrés a 5. képen látható), melyet befecskendezünk az ampullába. Ennek a tömegét is lemérjük, mely a feltárás hatásfokának kiszámításához szükséges. Ezt követően hozzáadjuk a 2 ml 85% -os H_3PO_4 -ot. A reakció teljes végbemeneteléhez és gyorsításához 75°C -on melegítjük a mintát. Az 1 óra elteltével csatlakoztathatjuk a vákuumrendszerre, majd a feltárás végén felírjuk a nyomásértéket.

3.3.2. T ¹⁴C előkészítési módszer

Az összes széntartalom vizsgálatánál mind a szerves és szervesetlen formák is feltárássra kerülnek. Ehhez egy olyan oxidálószer szükséges, mely mind a szerves és mind a szervesetlen szén komponenseket eloxidálja, illetve savasan feltárja.

A szeptumos ampullába a 20 ml vízmintához 5ml krómkénsav adagolása tette lehetővé az összes széntartalom feltárását. Több standarden elvégzett teszt bizonyította, hogy a vegyszer nem kellő tisztaságú (ami viszont a 100 pMC-s kutaknál elhanyagolható), így új oxidálószer kidolgozásán dolgoztunk.

Az új feltárási módszerben a MSZ ISO 6060:1991 szabvány a vizek kémiai oxigénigényének meghatározása lett alkalmazva, melynek ismeretében sor került egy új oxidálószer eredményes használatára. A módszer elve, hogy a vízmintában jelen lévő szerves anyagokat kálium-dikromát (K₂Cr₂O₇) oxidálószerrel ezüst katalizátor (Ag₂SO₄) jelenlétében elroncsolják, majd a főlegben alkalmazott oxidálószer maradékát visszatitrálják. A titráló oldat fogyásából a minta oxidálható szervesanyag tartalmára lehet következtetni. A roncsolás során a szerves anyagok CO₂-á oxidálódnak. A radiokarbon mérés szempontjából a roncsoláskor keletkező CO₂-ra van szükség. Ezért a roncsolást zárt rendszerben kell végezni, hogy a keletkező CO₂ a rendszerben maradjon. A szabványban leírt receptúrát úgy módosítottuk, hogy nem készítettünk külön Ag₂SO₄-H₂SO₄ és K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ oldatokat, hanem egy olyan kénsav oldatot készítettünk, amiben mindkét vegyszert feloldottuk. Továbbá a roncsoló oldat kálium-dikromát tartamát megnöveltük. A módosított roncsoló oldat receptúrája a 5. egyenlet szerint:



A roncsoló oldattal szemben támasztott egyik fontos követelmény, hogy a feltárás során ne szennyezze szénnel a mintát. Ezért az elkészített roncsoló oldatból nagyobb mennyiséget ekeuált reakciócellában 120 °C-on 4 órán át roncsoltuk, majd az online feltáró és gázkezelő rendszeren ellenőriztük, a keletkező gázok CO₂ tartalmát. A vegyszerek tisztaságát tekintve, észrevehető volt a szén-többlet, így a roncsolás során számottevő CO₂ keletkezett. A nagyobb tisztaságú vegyszerek költségesebbek, ezért a meglévő tisztítása mellett döntöttünk. A kész oldatot 120°C-on 6 órán keresztül fűtöttük és a keletkező CO₂-ot nagy tisztaságú N₂ gázzal buborékoltattuk ki. Az előkezelést követően újra elvégeztük a teszt roncsolást és ekkor már csak elhanyagolható mennyiségű CO₂ keletkezett, amely

korrekcióba vehető. Az oxidálószer modell oldatokkal teszteltük. Ehhez IAEA-C6 (cukor) és IAEA-C9 (fa) referencia anyagokból készítettünk modell oldatokat szénmentes MilliQ® víz felhasználásával.

Az új oxidálószer alkalmazásával új reakcióedény létrehozása is végbement, mely szerkezetét tekintve eltér az eddig használt edénytől. Az oxidálószer bejuttatását lehetővé tevő szeptumot a teflonból gyártott csapszárbra integráltuk, melyet a 6. képen láthatunk. A gumi szeptumot pedig teflonbevonatúra cseréltük, így a roncsolás során az oxidálószer csak üveg és teflon alkatrészekkel érintkezik. Az oxidálószer mennyisége 6 ml, melynek adagolását követően 1 órán át kifűtünk 120°C-on, majd levákuumozzuk a mintatartó edényt, és 10 ml szűrt vízmintát adagolunk.



6. kép. Új $T^{14}C$ módszer alkalmazása

Az adagolást követően újabb 2 órát fűtjük fűtőblokkban 120°C-on. Ezután 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 [23].

3.3.3. NPO¹⁴C tartalom preparálása

Az oldott szerves széntartalom a mintákban, melyek meghatározásra kerültek, 50-150 mg/l között mozogtak, viszont a szerves széntartalmuk rendkívül csekély mértékű,

csupán pár mg/l. Ezáltal a mintamennyiség és a minta előkészítés is eltér a $T^{14}C$ és $DI^{14}C$ -től.

Előzetes kutatásaim során már foglalkoztam a vízminták szerves széntartalmának meghatározásával, és annak preparálásával. A mintafeltérési módszer alapja a Tucsoni AMS laboratóriumban alkalmazott eljárás. A módszer szerint 1 liter vízmintát 15ml foszforsavval megsavanyítanak, majd a felszabaduló CO_2 -ot és a minta víztartalmát 24 órán keresztül vákuumbepárlással eltávolítják. A minta bepárlódását követően a lombikot kinyitják, majd 100mg $KMnO_4$ -ot adnak a bepárlási maradékhoz majd 10 órán át $70\text{ }^{\circ}C$ -on tartják. A bepárlási maradékban a minta nem illékony szerves eredetű széntartalma marad vissza. Kutatásaink során ezt a módszer módosítottuk. A bepárlási módszert kisebb módosításokkal adaptáltuk, de a roncsoláshoz nem $KMnO_4$ -ot hanem a teljes szén feltéréséhez használt kénsavas kálium-dikromát oldatot alkalmaztunk. A kénsavas kálium-dikromát ezüst katalizátorral agresszívebb roncsoló szerként viselkedik a permanganátos roncsolásnál.



7. kép. Vízminta szűrése oldott $NPO^{14}C$ preparálása előtt

A korábbi módszer alkalmazása során 20 ml 85%-os foszforsavat alkalmaztam a 800ml szűrt mintához, majd a bepárlást követően 20ml krómkénsavat adagoltam a mintához. Ez idő alatt számos probléma merült fel a preparálások során, melyeknek kiküszöbölésére kerestem megoldást. Változás következett be a savakkal, lombikkal kapcsolatban is. Nagyobb változás a savazásban történt. Előző mérések bizonyították, hogy szennyezés kerül a rendszerbe, melyet a standardekre kapott eredményeken lehetett érzékelni. Valószínűsíthető volt, hogy a savak adnak szén-többletet. Ennek kiküszöbölésére végül a

foszforsav adagolást helyettesítettük nagy tisztaságú P_2O_5 adagolásával, illetve a krómkénsavat felváltotta a TC feltárásban is újonnan használt oxidálószer.

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. A nem kiűzhető oldott szerves széntartalom ^{14}C meghatározásához időigényes és körülményes előkészítési technika szükséges. A minták szerves anyag- tartalma alacsony, mint azt a Shimadzu széntartalom mérés eredmények is mutatatták. 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 térfogtmennyiséget alkalmaztam. A minták bemérése egy 1000 ml-es gömblombikban történik, úgy, hogy előtte 0,45 μm -es membránszűrőn át kell szűrni, melynek módját a 7. kép ábrázolja. A leszűrt vízmintához 10g P_2O_5 -ot adagoltam, melyet homogenizálás után maradéktalanul a lombikba töltöttem. A mintát foszforsavval pH 3 alá savazzuk, és vákuum alá helyezzük. A foszforsav reakcióba lép a mintában lévő oldott szervesetlen szénformákkal, CO_2 -ot képez, amelyet a szivattyú elszív. E közben a lombikot folyamatosan 35-40 °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.



8-9.kép. Oxidálószer adagolása és a minta fűtése

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 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 szolgáltatta). A rendszer felépítését a 10. 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 szivattyú a vákuumot biztosítja, illetve a lombikban a melegítés hatására keletkezett vízgőz elszívását a liofilizálóba. A vízgőz ezt követően a liofilizálóban kifagy. A lombik vákuum alatt van, majd a rendszerről való levétel után hozzáadunk 20 ml ezüst-krómkénsavat a szeptumon keresztül.



10. kép. Bepárló és vákuumdesztilláló rendszer

Ezt követően 120 °C-on melegítjük a lombikot fűtőblokkban 2 órán át. A sav adagolását és a fűtés módját a 8-9. képen szemléltettem. A krómkénsav hatására a lombikban maradt szerves alkotók CO₂-dá roncsolódnak. A 2 óra a lombikot a feltáró rendszerre csatlakoztatjuk.

A feltárások során szembekerültünk egy problémával, mely a CO₂ minták szennyezése volt. A feltárón átvezetett CO₂ minták, még az 500 °C-os kemencén is átvezetve változatos színt (sárga, piros) mutattak, melyek mindenképpen szennyezés jelei, és a csapdákon nem fagynak ki, és áthaladnak a kemencén is. Az AMS méréseknek viszont feltétele a homogén, nagy tisztaságú, jó minőségű grafit előállítása, melyet ez a probléma mindenképpen meggátol.



11.kép. Mangán-oxidos ezüstös tisztítás

Ezért a CO₂ mintákat NPOC preparálás után olyan reakciócellába szűrtük le, melyben előzetesen MnO₂ (50mg) és ezüst (15mg) lett bemérve. Ezt leszűrve 550°C-on 12 órán keresztül az izzítókemencében tartottuk. A leszűrt mintákat a reakciócsőben az ezüsttel és mangán-oxiddal a 11. kép mutatja. A tisztítási módszert minden NPO¹⁴C AMS mérés előkészítésénél alkalmaztam [24].

3.3.4. Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren

A vízminták CO₂ 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 CO₂ rendkívül tiszta legyen, semmilyen más eredetű komponens ne zavarja meg a későbbi mérést. A minták feltárása vákuumrendszeren történik, úgynevezett AMS- feltárón, mely kb. 10⁻⁵ mbar vákuum alatt van. A 12. képen ez a rendszer látható. A szükséges vákuumot egy turbószivattyúval érik el, amelyhez a szükséges elővákuumot egy elővákuum szivattyú szolgáltatja. A rendszer elővákuumát egy Varian SH-110 Scroll szivattyú, a nagyvákuumot (<10⁻⁵ mbar) egy Navigator TV-301 turbomolekuláris szivattyú szolgáltatja. A vízmintákat az előkészítés után csatlakoztatjuk a feltáró rendszerre. Ekkor az ampullát izopropil-alkoholos (-78°C) fürdőbe helyezük. Ennek a célja, hogy a víztartalom kifagyjon, ezáltal a szívás hatására nem kerül víz a rendszerbe, csak kis mértékben. A DIC feltárásnál a rendszeren további három csapda kap helyet. Az első két csapda, a vízcsapda, amelyek -78°C hőmérsékletűek (szárzójég 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 turbószivattyú épségét.

A mintából a sav által felszabaduló CO_2 áthalad a -78°C -os vízcsapdán. A megfelelő csapok nyitásával az ismert térfogat (V_{A+B}) irányába „tereljük” a CO_2 -ot a folyékony N_2 – es kifagyasztása szívó erejének segítségével.



12. kép. AMS feltáró rendszer

Ha a CO_2 kifagyott, bezárjuk a V_{A+B} részt, és kiterjesztjük a szén-dioxidot. A köztes térben középen van egy szelep, amelyet ha bezárunk mintából felszabadult szén-dioxid szétterjedése után, akkor a CO_2 -t „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. Az egyik ampulla tartalmából grafit készül, mint céltárgy AMS mérésekre, míg a másik egy rezerváló cső, melyet archiválás céljából töltünk meg [14].

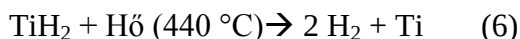
3.3.5. Grafit céltárgy előállítása AMS méréshez

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 (CO₂) alakítanak égetéssel vagy savas felártárrsal. Ahhoz, hogy a szén-dioxid szenét kinyerjük, és grafit formába alakítsuk át, első lépésként magát a szén-dioxidot kell redukálnunk szén-monoxiddá (CO). A redukáló szerként vagy hidrogént (H₂ gáz vagy TiH₂ szilárd formában) vagy a cinket (Zn) vagy a kettő kombinációját alkalmazzák. Az előkészítés során cinkes, titán- hidrides redukciót alkalmaztam.

A szilárd formában lévő hidrogén, mely a reakciótérbe kerül, a titán- hidrid (TiH₂). A reagens bemérését követően a CO₂ formában lévő mintát bejuttatják a reakciótérbe, melyet ezután lezárnak az üvegcső leforrasztásával (ez az ú. n. „leszúrás”).

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



A szén-dioxidot a hő hatására felszabadult hidrogéngáz és a szilárd cink redukálja szén-monoxiddá. A termelődő vízgőzből a 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. Alkalmazható nikkel vagy kobalt is, de a vaspor alkalmazása kedvezőbb, ugyanis gyors lefolyású reakciót eredményez.

A zártcsöves rendszer rozsdamentes acélcsőből készült, melyre párhuzamosan 8 ampulla illeszthető. A rendszerre csatlakoztatható a rezervált minta feltörő is, melyre akkor van szükség, ha a feltárás, grafitizálás vagy préseles során a minta megsemmisül [25-30].

3.3.6. Vízminták grafitizálása

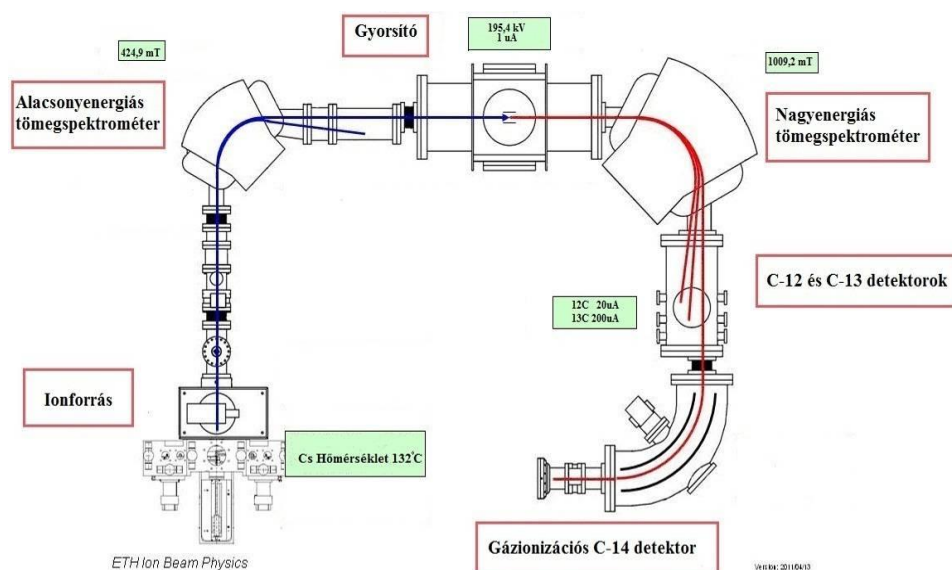
A feltárásból kikerülő mintagázt tartalmazó ampullákat csatlakoztatjuk a zártcsöves grafitizáló rendszer vízszintes ágára, majd a függőleges ágra a titán-hidridet és a cinket tartalmazó kémcsövet (reakciócella). A kémcső aljában az előre bemért TiH₂ (10 mg) és Zn (60 mg) van, melyek reagensként szolgálnak. Ugyanebben a kémcsőben található még egy vasport tartalmazó kis 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 reakciócellába fagyasztjuk be az 1 mg széntartalomnak megfelelő mennyiségű CO₂ gázt folyékony nitrogénnel, majd kb. 2*10⁻⁶ mbar vákuum alatt szűrőlánggal leforrasztjuk ezt az üvegcsövet.

A leforrasztott reakciócellát kemencében 3 órán át 500°C-on tartjuk, hogy a TiH_2 -ben lévő H_2 felszabaduljon, majd 4 órára 550 °C –ra emeljük a hőmérsékletet, ekkor már a grafitizáció lezajlásának céljából. A grafitizálást követően az üvegcsöveket feltörjük. Az elkészült grafitot pneumatikus prés segítségével a 13. képen látható targetbe préseljük [31].

3.4. A ^{14}C mérése AMS mérés technika segítségével

A $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány direkt mérése egyszerű tömegspektrométerrel nem lehetséges, egyrészt a több mint 12 nagyságrenddel eltérő arány, illetve a ^{14}C izotóphoz hasonló tömegű és annál gyakoribb előfordulású izotópok és molekulák zavaró hatása miatt (pl. ^{14}N). Ennek orvoslása mára már lehetővé vált egy speciális, negatívion-forrást használó és több tömegspektrométert magfizikai gyorsítóval kombináló AMS (Accelerator Mass Spectrometry) technikával. Ezen módszer segítségével mérhető, hogy az adott mintában mennyi ^{12}C atomra jut egy ^{14}C atom.

A technika egyik nagy előnye, hogy a korábbi mérésekkel szemben (β - számlálási technika) ezerszer kisebb mintamennyiség szükséges (μg mennyiségű), és maga a mérés időtartama is lényegesen kevesebb (1-2 óra).



5. ábra. Az AMS berendezés sematikus ábrája [7]

A debreceni ^{14}C AMS segítségével nagy pontosságú régészeti mérések, illetve környezeti és környezetvédelmi mérések is végezhetők azáltal, hogy speciális gáz-ionforrással is el van látva. 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 mérésénél van nagy jelentősége. A mérőberendezés felépítése az 5. ábrán látható.

A berendezésben egy vákuum izolált gyorsító üzemel. Ez a berendezés pozitív töltésű ionnyalábot hoz létre a gyorsítós szakaszban a negatív szén-ionokból, s a többszörös molekula- ütköztetési módszert kihasználva csökkenti az interferáló molekulaionok mennyiségét a C-14 analízisre használt nyalábban. A nagyfeszültségű tápegységek az ionforrás tartóvázának alsó részében lettek elhelyezve, egy Faraday-kalitrával védett tér részben. Ez a kialakítás 40 keV-os kionizációs energia elérését teszi lehetővé a C- ionok számára. A Cs-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 tárból összesen egyszerre 23 minta kezelésére képes, a vákuumkamrán belül. A szilárd katódokon túl a forrás gázhalmazállapotú CO_2 direkt mérését is lehetővé teszi. A gázkezelő rendszer és az ionforrást egy kapillárisal kötik össze, melyen keresztül hélium és CO_2 keverékét lehet a céltárgy pozíciójába juttatni. Titán betétellátott minta tartókat használnak gáz-targetként.

Az alacsonyenergiás tömegspektrométer (Low Energy Magnet: LEM) szakasz kialakítása egy megfelelően elhelyezett detektorral lehetővé teszi az ionforrásból kilépő szén-ionáram mérését a gyorsító előtt, így folyamatosan ellenőrizhető a transzmissziós tényező a gyorsítós szakaszon keresztül (mivel a gyorsítót követően is folyamatosan mérhető az átjutó ionáram). Ebben a szakaszban kapott helyet az a gyors működtetésű pulzáló rendszer (fast beam switching system), 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 mágnes 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 egy vákuum izolált kamrában lett elhelyezve, melynek külső felülete földpotenciálra van. A nagyfeszültséget egyedi módon, egy kereskedelmi forgalomban is kapható tápegységgel biztosítják, mely a gyorsítót tartó váz alsó részébe van beépítve. Foszto gázként (stripper gas) nitrogéngázt használnak, melynek sűrűségét a fosztó szakaszban egy teljesen fémből készült szabályozható túszelep segítségével állítják be (gáznyomás $\sim 10^{-6}$ mbar), oly

módon, hogy a teret folyamatosan három darab, egymástól független, földpotenciálra tartott turbó-pumpa tartja szívás alatt.

A gyorsítós szakaszt követő nagyenergiás tömegspektrométerben 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 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 mágness egy ESA (elektrosztatikus-tér) analizátor 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 szakaszban egy gázionizációs kamra lett kialakítva, melynek ablaka egy Si_3N_3 fólia. A kamra számlálógáza 20 mbar nyomású iso-bután gáz.

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 az AMS rendszer [2, 5-6, 32].

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 szenet nem vagy alig tartalmazó) CO_2 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 ^{14}C aktivitása jól ismert érték, mely rögzítve van, így ellenőrizhető a mérés és a berendezés pontossága. A kutatások során alkalmazott IAEA standardok:

- IAEA- C1: márvány ^{14}C aktivitása 0,00 pMC
- IAEA- C2: édesvízi mészkő ^{14}C aktivitása 41,14 pMC
- 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.

A C1 és C2 preparálása hasonló körülmények között zajlik, mint a mintafeltárások. Az ampullába bemérünk kb. 5 mg mennyiségű standardot. A szeptumos ampullákat ekkor le kell vákuumozni a sav adagolása előtt. A standard feltárása ugyanúgy történik, mint a minták esetében.

A C1 és C2 preparálása hasonló körülmények között zajlik, mint a mintafeltárások. Az ampullába bemérünk kb. 5 mg mennyiségű standardot. A szeptumos ampullákat ekkor le kell vákuumozni a sav adagolása előtt. A standard feltárása ugyanúgy történik, mint a minták esetében [3, I:6].

4. Eredmények és értékelésük

4.1 Oldott széntartalom a Paksi Atomerőmű figyelőkútjainak vizében

A paksi vízminták különböző fizikai és kémiai formában lévő szén megoszlását a szűrést követően Shimadzu típusú szén analizátorral határoztam meg. A minta-előkészítés során 0,45 µm pórusméretű fecskendőszűrő segítségével a lebegő és diszpergált anyagok eltávolítására került sor. Ez a szűrési mód lehetővé teszi, hogy az illékony komponensek a vízmintában maradjanak.

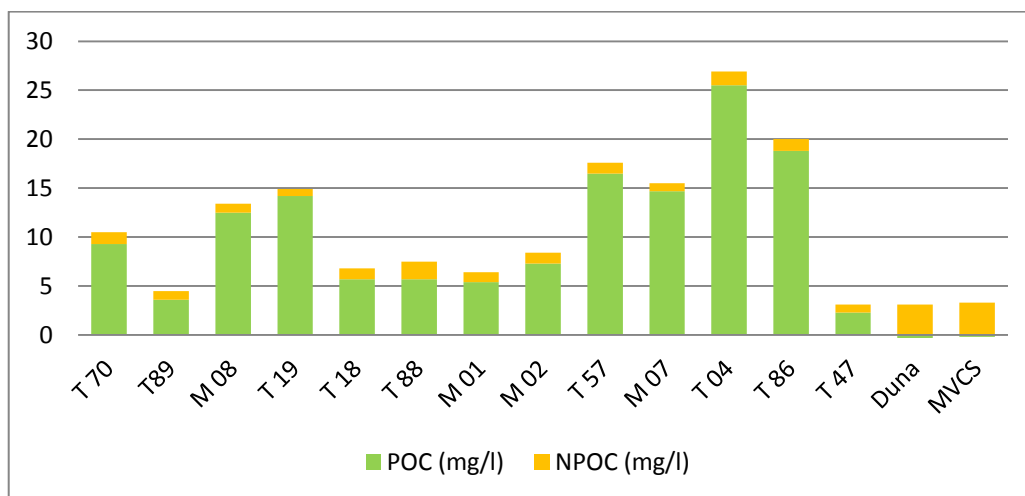
A mérés lehetővé tette a szervesetlen széntartalom (DIC), összes oldott széntartalom (TC), és a nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) meghatározását is. Az illékony szerves széntartalom (POC) és az összes oldott szerves szén (DOC) koncentrációja a mérési eredményekből volt kiszámítható. A mérések eredményeit és a számolt POC és DOC eredményeket az 2. táblázat szemlélteti. A mérési bizonytalanságot itt nem tüntettem fel, mivel a hiba minden esetben nagyságrendekkel kisebb volt, mint a mérés eredményei.

2. táblázat. A talajvízminták széntartalmának megoszlása az egyes frakciókban (SD <0,5mg/l)

Mintanév	TC (mg/l)	DIC (mg/l)	NPOC (mg/l)	DOC (mg/l)	POC (mg/l)
T 70	92,6	82,2	1,2	10,4	9,3
T89	58,1	53,6	0,9	4,5	3,6
M 08	79,0	65,7	0,9	13,4	12,5
T 19	91,9	77,0	0,7	14,9	14,2
T 18	70,6	63,7	1,1	6,8	5,7
T 88	76,5	69,0	1,8	7,5	5,7
M 01	63,7	57,3	1,0	6,4	5,4
M 02	67,5	59,1	1,1	8,4	7,3
T 57	81,3	63,6	1,1	17,7	16,5
M 07	84,7	69,2	0,8	15,5	14,7
T 04	108,9	82,0	1,4	26,9	25,5
T 86	87,4	67,5	1,2	19,9	18,8
T 47	65,1	62,0	0,8	3,1	2,3
Duna	37,2	34,6	3,1	2,6	-0,5
MVCS	44,1	41,0	3,3	3,08	-0,2
átlag	79,0	67,1	1,1	12,0	10,9
szórás	14,2	8,9	0,3	6,9	6,8

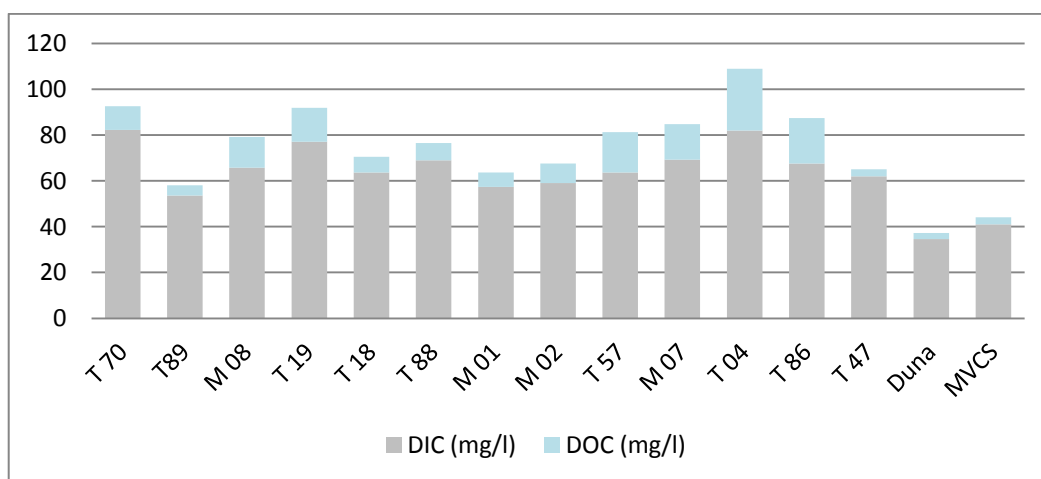
A DOC és POC értékek számítása egyszerűen elvégezhető, miszerint az összes oldott széntartalom (TC) az oldott szervesetlen szén (DIC) és az oldott szerves szén (DOC) mennyiségének összege. A mérések alkalmával a vizek NPOC, TC és DIC értékeit műszeresen határoztuk meg. Ha a TC-ből kivonjuk a DIC és az NPOC értékeket, akkor

megkapjuk a POC mennyiségét, ezáltal a DOC értékét is megkapjuk, hiszen a POC és a NPOC összege a DOC. Ezen frakciók eredményei a 6. ábrán láthatóak.



6. ábra. A DOC kiűzhető és nem kiűzhető szervesanyag-tartalma

A vízminták összes széntartalma viszonylag szűk határok között változik. A kútvíz minták átlagos széntartalma $79,0 \pm 14,2$ mg/l. A TC és a DIC hasonló eredményeit az magyarázza, hogy a TC nagyobb része a szervesetlen frakcióhoz kötött formában van jelen. A 7. ábra az oldott szerves és oldott szervesetlen frakció megoszlását mutatja az összes oldott széntartalomban.



7. ábra. DOC és DIC koncentrációk értéke a TC frakcióban, az egyes kutak vizében

A szerves komponensek a teljes széntartalomnak kis részét, mindössze 15%-át teszik ki. A nem kiűzhető szerves komponensek átlagosan 1,1 mg/l értékkel jellemezhetőek, amely a teljes szénnek mindössze 1,4%-a. A szerves frakció meghatározó részét a kiűzhető komponensek adják, amely 91%-át teszi ki a teljes oldott szerves széntartalomnak, kisebb részét a nem kiűzhető széntartalom adja. A 6. ábra jól mutatja, hogy a DOC frakció

legnagyobb részét a POC (kiűzhető szerves széntartalom) határozza meg. A felszíni vizek (MVCS melegvíz-csatorna és a Duna) esetében kizárólag NPOC frakcióban található az oldott szerves frakció. Ezekben a nem kiűzhető szerves széntartalom közel háromszorosa a talajvizekben mért NPOC átlagos értéknek. A Duna összetétele jelentősen eltér a felszín alatti vizekétől: az összes szerves széntartalma a talajvíz kutakénak kb. az 50%-a. A szerves frakción belül viszont illékony komponensek nem fordulnak elő a Duna mintájában mérhető mennyiségben. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a Duna jól felkeveredett felszíni víz és az illékony komponensek el tudtak távozni a vízből.

4.2 DI^{14}C és T^{14}C AMS mérés eredmények

A szénanalizátorral végzett mérésekkel információt kaptam a vízminták széntartalom koncentrációjára. Az eredményekből kiderült, hogy a TC frakció majdnem egésze szerves formában van jelen. A nukleáris létesítmények környezeti monitoring tevékenységében is a talajvizek ^{14}C mérése általában a szerves frakcióból történik.

A minták ^{14}C tartalmát várhatóan a szerves komponensek aktivitása határozza meg, mivel ezen komponens a teljes oldott széntartalom kb. 85%-át teszi ki. A természetes radiokarbon szint felszíni vizek esetében jelenleg 90-100 pMC körül van. A talajvíz kutak vize zömében friss csapadékvizet tartalmaz a kutak szűrőzésének első vízzáró réteg fölötti elhelyezkedése miatt. Továbbá az erőmű alatti talajvíz kölcsönhatásban áll a Dunával is. Nagyobb árvizek esetén a kutak vizének nyugvó szintje megemelkedik. Ebből kifolyólag a talajvizek várható radiokarbon koncentrációja a mai felszíni természetes szénre jellemző érték, 100 pMC körüli vagy az alatti. Az eredmények a 3. táblázatban és a 8. ábrán láthatóak. A mérési bizonytalanság az ábrákon nem került jelölésre, a hiba minden esetben nagyságrendekkel kisebb volt, mint a mérés eredményei.

A Duna vizének radiokarbon koncentrációja a Paksi Atomerőmű fölötti szakaszon 89 pMC. A 13 db kútvíz esetében viszont csak 3db-nál tapasztaltunk 100pMC-nél kisebb radiokarbon aktivitást (T88, T89, M08). A T04 és a T18 eredményei csekély mértékben lépték túl a természetes szintet. A többi esetben nagyobb mértékű, 100 pMC-t meghaladó értékeket mértünk. Mivel a mintázott talajvizek frissen beszivárgott vizek az 1960-as években zajlott nukleáris fegyverkísérletek miatti megemelkedett radiokarbon szint („atombomba-csúcs”) már feltehetőleg nem jelentkezhettek ezekben a vizekben. A bomba-csúcs is csak maximum 200 pMC-ig adhatna magyarázatot a talajvizek természetestől eltérő radiokarbon aktivitására. Ezért valószínűsíthető, hogy a 100 pMC-t jelentősen

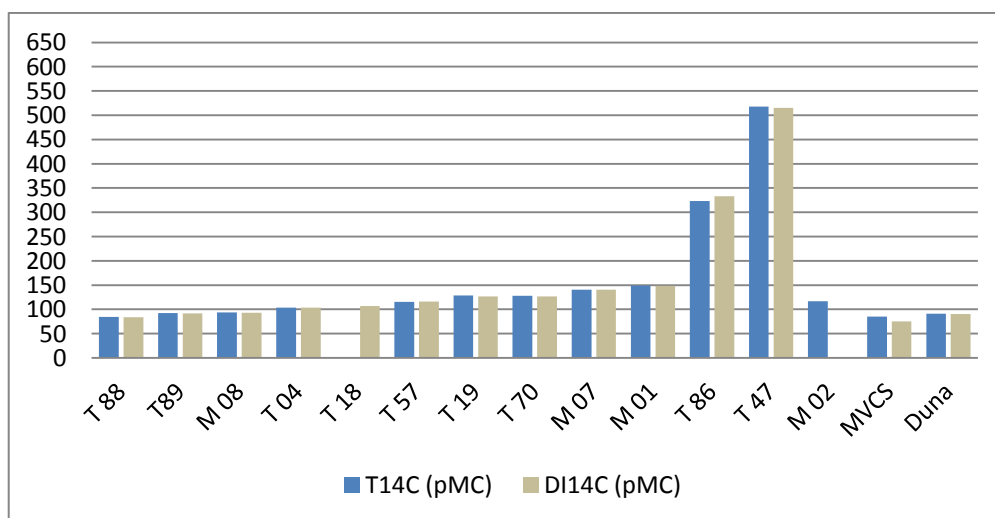
meghaladó talajvíz radiokarbon koncentrációk az atomerőműből származó kibocsátások következményei.

3. táblázat. A vízminták DIC és TC frakciójának radiokarbon tartalma

Mintanév	DI ¹⁴ C (pMC)	T ¹⁴ C (pMC)
T 88	84,0±0,4	84,6±0,3
T89	91,5±0,4	92,1±0,3
M 08	92,7±0,4	93,9±0,2
T 04	103,6±0,4	103,8±0,2
T 18	107,1±0,5	- *
T 57	116,1±0,5	115,3±0,6
T 19	126,4±0,5	128,9±0,5
T 70	126,8±0,5	128,3±0,4
M 07	140,2±0,6	140,8±0,4
M 01	148,4±0,6	149,2±0,5
T 86	332,8±1,2	322,9±2,0
T 47	515,0±1,9	517,7±2,7
M 02	-*	116,6±0,3
MVCS	74,97±0,5	85,4±0,6
Duna	90,46±0,8	91,3±0,3

*A minták megsemmisültek a feldolgozás során

A T86 és a T47 kutak esetében a természetes szintet lényegesen meghaladó fajlagos radiokarbon tartalmat mértünk az oldott szénben. Az erőmű talajvizének átlagos DIC koncentrációja 67mg/l amely jelentős hígító hatással van az esetleg kibocsátott szennyezés radiokarbon tartalmára nézve. Ezért az erőműből eredetileg kijutott szervesen kötött jelen lévő radiokarbon fajlagos aktivitása a fenti értékeket lényegesen meghaladhatta, de a talajvízen felhígult.

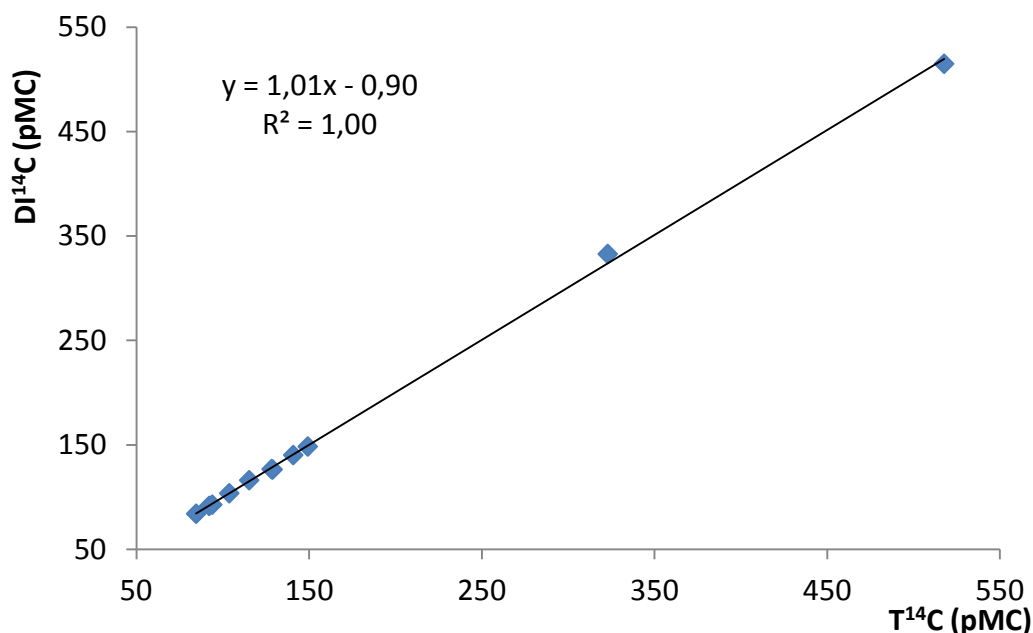


8. ábra. A teljes oldott szén ($T^{14}C$) és a szervesen kötött frakció szénének ($DI^{14}C$) fajlagos radiokarbon tartalma

4.3 Szerves formában oldott radiokarbon eredményei

A talajvizekbe kijutó radiokarbon szennyezés teljes mennyiségét, s ez által a dózis hozzájárulás pontos mértékét a kibocsátott összes szénmennyiség feltárásával és mérésével lehet biztosítani. Ha a talajvíz szerves eredetű radiokarbon tartalma különbözik a szervesetlen frakciótól, akkor az összegzett eredményekben is jelentkezni fog.

Amennyiben ábrázoljuk a fajlagos radiokarbon tartalmat (pMC) a szervesetlen frakcióra a teljes szén értékei függvényében, akkor jól látható, hogy a mérési eredmények nagyon jól illeszkednek egy lineáris függvényre, ahol a mérési adatok korrelációs együtthatója 1,00. Az illesztett egyenes meredeksége 1,01, a tengelymetszet pedig közel nulla (0,9) ami azt jelzi, hogy a szerves és szervesetlen frakciók fajlagos radiokarbon tartalma lényegében azonos (9. ábra).



9. ábra. A vizekben a szervesetlen (DI¹⁴C) és az összes oldott szén (T¹⁴C) fajlagos radiokarbon tartalmának összefüggése

A 13 db kútvíz minta közül mindössze két olyan kút van (T57, T86), amelyben a szervesetlen eredetű ¹⁴C koncentráció nagyobb az összes szén radiokarbon koncentrációtól. A mérési eredmények hibáit is figyelembe véve viszont ezek az adatok sem tekinthetők szignifikánsan különbözőnek. Mindezek alapján általánosan megállapíthatjuk, hogy a Paksi Atomerőmű figyelőkútjaiból vizsgált vizek oldott szerves széntartalma (DOC) nem adott jelentős többlet aktivitást a szervesetlen frakcióhoz.

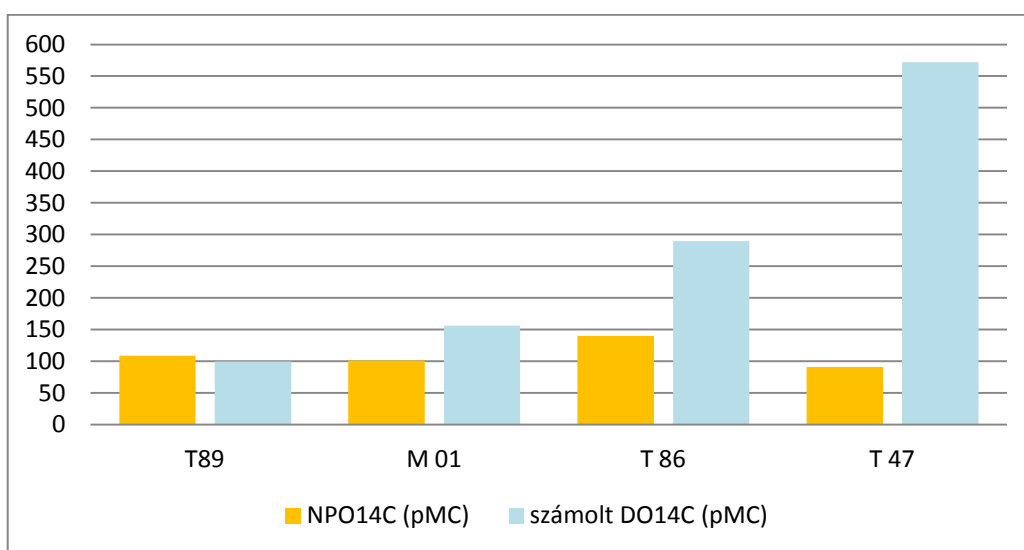
Az eredmények alapján kiválasztottam néhány mintát, amelyekből kipreparáltam a nem illékony szerves anyagot (NPOC) és megmértük a radiokarbon koncentrációit.

A mérési eredményeket összevettem a TC és a DIC frakciók mennyiségének és radiokarbon koncentrációinak súlyozott különbségével, amely a vízminta összes oldott szerves széntartalmának a radiokarbon koncentrációját adja (DO^{14}C) (az eredmények a 4. táblázatban és 10. ábrán láthatók).

4. táblázat. A vízminták DOC és NPOC frakcióinak
fajlagos radiokarbon tartalom összehasonlítása

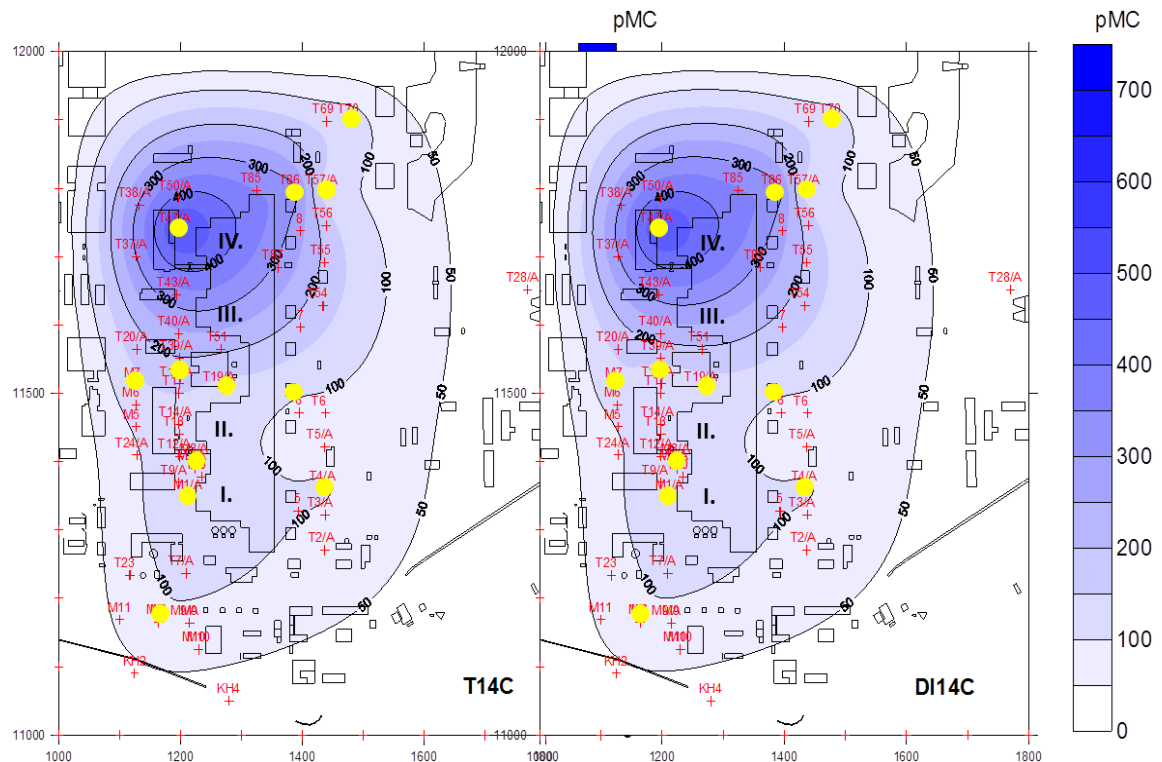
mintanév	NPO^{14}C (pMC)	számolt DO^{14}C (pMC)
T89	108,7	99,8
M 01	101,2	156,4
T 86	140,2	289,6
T 47	91,2	572,0
átlag	110,3	279,5

A kiválasztott minták DOC frakcióinak számolt radiokarbon tartalma átlagosan 279,5 pMC és igen tág határok között változik. Az NPO^{14}C értékek viszont sokkal egységesebb képet mutatnak. Még a nagyobb radiokarbon koncentrációjú T86 és T47 kutak esetében is inkább a természetes radiokarbon szinthez tartó koncentrációkat mértünk. A DOC frakció az NPOC és a POC frakciók eredőjeként áll elő. Ebből az következik, hogy a Paksi Atomerőmű által a talajvízbe esetlegesen kibocsátott szerves eredetű radiokarbon főként az illékony frakcióban jelenik meg.



10. ábra. DOC és NPOC frakcióinak radiokarbon koncentrációi

A mérési eredményeket a Surfer (8.1.24.0 verzió) térképszerkesztő szoftver segítségével ábrázolva mutatja a 11. ábra. Az ábrán a vízminták TC és DIC frakcióinak fajlagos radiokarbon koncentrációi láthatóak. A radiokarbon mindkét frakció esetében hasonlóan oszlik el az erőmű alatti talajvízben. Ez természetesen következik a korábban megállapított tényből, hogy az aktivitás jelentős része a szervesetlen frakcióban található. A két legnagyobb radiokarbon koncentrációjú kút a IV-es blokk környezetében található.



11. ábra. Radiokarbon eloszlások a talajvízben a Paksi Atomerőmű területén

5. Összefoglalás

A Paksi Atomerőmű területén végzett környezeti monitoring keretében folyamatos ellenőrzés alatt áll a felszíni vizek és a talajvízfigyelő kutak radiokarbon tartalma. Ezen radiokarbon vizsgálatok rutinszerűen a vizek szervesetlen széntartalmának ^{14}C vizsgálatára terjednek ki, hiszen a vizek teljes széntartalmának kb. 85%-át a szervesetlen frakció teszi ki illetve a korábbi mérés technikákkal csak ennek a frakciónak a mérésére volt lehetőség.

Kutatásaimhoz az előzetes mérési eredmények alapján kiválasztottam 13 db talajvízfigyelő kút az erőmű területéről. Továbbá mintázásra került a Duna vize az erőmű fölötti szakaszából és a kilépő oldalon melegvíz-csatornából is. A Duna, mint felszíni víz, egyfajta kontrollként lett vizsgálva, mely követi a levegő természetes radiokarbon aktivitását, vagyis a 100 pMC közeli értéket. A ^{14}C vizsgálatokra az MTA-ATOMKI Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriuma biztosított lehetőséget, ahol EnvironMICADAS AMS (gyorsítós tömegspektrométer) segítségével történtek a mérések. Munkám során felhasználtam az előzetes ^{14}C kutatásaim korábbi eredményeit, összegyűjtöttem a vízminták preparálásából szerzett tapasztalatokat, és módszert fejlesztettem. A vízminták vizsgálata kiterjedt az összes oldott széntartalom (TC), nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC), és oldott szervesetlen széntartalom (DIC) koncentrációk megadására Shimadzu szénanalizátorral. A mérések eredményei képet adtak ezen vízminták szerves, szervesetlen széntartalmának arányaira az összes oldott széntartalmon belül.

A mért paramétereken felül kiszámíthatóvá vált a POC (kiűzhető szerves széntartalom) és a DOC (oldott szerves széntartalom) koncentrációja. A DOC frakciót tekintve megállapítottam, hogy a vizsgált talajvíz kutakban az oldott szerves formák legnagyobb része POC frakcióban van jelen, és csak kisebb része a nem kiűzhető szerves szénben. A felszíni vizekben, vagyis a Duna és a melegvíz-csatorna vizében fellelhető oldott szerves szén lényegében csak NPOC frakcióban van jelen. A TC eredményeken belül elmondható minden mintánál, hogy a szervesetlen rész 85%-át teszi ki, míg a szerves csak 15%-ot.

A ^{14}C mérések kiterjedtek a vízminták összes oldott, oldott szervesetlen és az oldott nem kiűzhető szerves frakciók vizsgálatára. A minták preparálását tekintve a szervesetlen formában oldott ^{14}C preparálása egy már jól ismert és alkalmazott előkészítési módszer az ATOMKI laboratóriumában. A T^{14}C és NPO^{14}C előkészítés módszert tekintve viszont módszerfejlesztéseket hajtottam végre, melyeket nemzetközi referencia anyagokkal tudtam validálni is.

A radiokarbon mérések során a DI^{14}C és T^{14}C eredmények azt mutatják, hogy a minták ^{14}C aktivitását nagyrészt a szervesetlen komponensek határozzák meg. A Duna vízmozgásának esetén a kutak vízszintje is mozgásba jön ezen a területen, tehát kapcsolatban állnak egymással. Ez is befolyásolja a kutak vizének ^{14}C fajlagos aktivitását, ahol a várható érték a mai természetes ^{14}C szintnek megfelelő, 100 pMC körüli mozog.

A mért eredmények 4 kút esetében 100 pMC-hez közeli értékeket adtak, míg a többi kút eredményeiből látható az antropogén hatás. A szervesetlen és összes széntartalom értékeinek összehasonlításából következtethetünk arra, hogy a vizek oldott szerves széntartalmának ^{14}C aktivitása nem ad jelentős aktivitás többletet a szervesetlen frakcióhoz. Ezen eredmények és következtetések függvényében kiválasztásra került néhány kút vize, melyek NPO^{14}C preparálását is elvégeztem. A nem kiűzhető szerves széntartalom ^{14}C eredményei nem mutatnak nagy változatosságot, miközben a DOC számított ^{14}C eredményei nagyságrendekkel nagyobbak voltak. Ezen összefüggésből következtettem a szerves frakcióban megjelenő POC frakció magasabb radiokarbon aktivitására.

A vizsgálat során nem kaptam kiugróan magas ^{14}C fajlagos aktivitás koncentrációkat a Paksi Atomerőmű területéről begyűjtött vízmintákra. Végeredményképpen elmondható, hogy sikerült a ^{14}C tartalmakat részletesen vizsgálni az oldott szerves és az összes oldott frakciókban.

Az erőműből a környezetbe esetlegesen kijutó teljes radiokarbon aktivitás ismeretéhez nem elegendő pusztán a (könnyebben mérhető) szervesetlen komponens rutinszerű mérése, hanem célszerű volt legalább egy kutatási program keretében ellenőrizni azt, hogy a szerves fázisokban mekkora járulék figyelhető meg. A dolgozatomban bemutatott, kidolgozott módszerek sikeresen alkalmazhatóak voltak ennek vizsgálatára a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjai esetében.

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 Janovics Róbertnek, aki szintén rengeteg információval gazdagította tudásomat, és segített dolgozatom elkészítésében.

Dolgozatom megszületéséhez hozzájárult a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium számos munkatársa is.

Végül szeretnék köszönetet mondani Dr. Palcsu László laboratóriumvezetőnek és az Isotoptech Zrt. vezérigazgatójának, Veres Mihálynak, hogy kutatásaimat egy ilyen korszerű laboratóriumban végezhettem el.

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 az 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] Barótfi 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] Szűcs Péter, Sallai Ferenc, Zákányi Balázs, Madarász Tamás: Vízkészletvédelem. A vízminőség-védelem aktuális kérdései Bíbor Kiadó, Miskolc 2009
- [8] 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.
- [9] Molnár M. 2003: Kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék- tárolók gázterének vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés. Témavezető: Kiss Á. Z. Debrecen, Debreceni Egyetem, 1998.
- [10] Svingor Éva, Dezső Zoltán, Balogh Kadosa: Fejezetek a környezetfizikából 7. fejezet: Mesterséges eredetű sugárzások a környezetben. Debreceni Egyetem Kossuth Egyetemi Kiadója, Debrecen 2003.
- [11] Csige István, Hakl József, Hertelendi Ede, Hunyadi Ilona: Radioaktivitás a légkörben és környezeti hatásai. Fejezetek a környezetfizikából kézirat 4. fejezet KLTE-ATOMKI Közös Fizikai Tanszék, Debrecen 1994.
- [12] Domokos Sándor, dr. Forgács József, Kopasz Margit, dr. Kovács Nóra, Tóth Andrásné: Környezetvédelmi alapismeretek I. Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium BP. 2005.
- [13] TOC- Vcpn Total Organic Analyzer User Manual. Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan 2010.

- [14] Mebus A. Geyh, An Overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater. Radiocarbon, Vol 42, Nr 1, 2000, p 99–114
- [15] Szántó Zsuzsa - Palcsu László - Futó István - Molnár Mihály - Svingor Éva: A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései- Vízbázis sérülékenységi vizsgálati módszerek. Földrajzi Konferencia, Szeged 2001.
- [16] Dr. Pais István: Általános, szervetlen és analitikai kémia. Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1981.
- [17] Dr. Horváth Erzsébet: Talajvízvédelem. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet Digitális tankönyvtár 2011.
- [18] ETV- Erőterv Rt. Energetikai Tervező és Vállalkozó Részvénytársaság- A Paksi Atomerőmű üzemidő-hosszabbítása Környezeti Hatástanulmány Közérthető összefoglaló Bp. 2006.február 20.
- [19] ISOTOPTECH ZRT. Környezeti monitoring rendszer üzemeltetése. Paks Jelentés 2013.
- [20] Janovics Róbert Diplomamunka: Az automata talajvíz mintavevő rendszer tesztelése izotópanalitikai és oldott vizsgálatok segítségével 2008.
- [21] Svingor É. 2006: Molnár M.; Palcsu L.; Veres M.; Pintér T.; Köves L.: Monitoring system with automatic sampling units in the surroundings Paks NPP. Czechoslovak Journal of Physics **56** (1) 133-139, 2006
- [22] MSZ EN 1484:1998 Magyar Szabványügyi Testület- Vizelemzés. Az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei
- [23] MSZ ISO 6060:1991 Magyar Szabványügyi Testület: A víz kémiai oxigénigényének meghatározása
- [24] G. S. Burr, J. M. Thomas, D. Reines, D. Jeffrey, C. Courtney, A.J. T. Jull, T. Lange, Sample preparation of dissolved organic carbon in groundwater for AMS ^{14}C analysis. RADIOCARBON, Vol 43, Nr 2A, 2001, p 183–190
- [25] 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.
- [26] Vogel J. S., 1992. Rapid production of graphite without contamination for biomedical AMS. Radiocarbon 34 (3): 344 – 350.
- [27] 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.

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Janovics R., Molnár A., Orsovszki J., Rinyu L., Veres M., Bodnár I, Molnár M.: Rejtőzködő radiokarbon: talajvízben oldott és szerves?! Radiokémiai Napok 2012. Siófok
- [32] 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
- [I:1] www.hidrologia.hu (utolsó letöltés: 2012.11.15.)
- [I:2] <http://civilhetes.blog.hu> (utolsó letöltés: 2014.11.07.)
- [I:3] www.atomeromu.hu/atomeromu (utolsó letöltés: 2014. 11.07)
- [I:4] <http://www.rhk.hu> (utolsó letöltés: 2014.11.07)
- [I:5] <http://www.health.gov.sk.ca/water-guidelines-water-quality>
- [I:6] http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_IAEA-C1_to_IAEA-C9.pdf (utolsó letöltés: 2014.11.07)