

DIPLOMATERV

Talajvízben oldott szerves széntartalom ^{14}C szint mérése egy atomerőmű és egy radioaktív hulladéktároló esetén



Molnár Anita
Környezetmérnök MSc szakos hallgató

Debrecen 2015.

Tartalom

1. Bevezetés, témafelvetés	5
2. Szakirodalmi áttekintés	7
2.1. Radiokarbon keletkezése	7
2.2. ^{14}C , mint nukleáris szennyező	9
2.3. ^{14}C izotóp emberi tevékenység hatására bekövetkező koncentráció-változása	10
2.3.1. Légköri nukleáris fegyverkísérletek	10
2.3.2. Nukleáris energiatermelés	11
2.4. Szén formái a vízben	12
3. Anyag és módszer	15
3.1. Püspökszilágyi RHFT ismertetése	15
3.2. Püspökszilágyi RHFT vízmonitoring és mintavétel	17
3.3. A Paksi Atomerőmű bemutatása	21
3.3.1. Vízmonitoring és mintavétel a Paksi Atomerőmű területén	24
3.4. A vízben oldott szén meghatározása	26
3.4.1. Minta előkészítés a víz oldott széntartalmának meghatározásához	27
3.4.2. Méréstechnika bemutatása	27
3.5. Vízminták előkészítése AMS mérésekhez	29
3.5.1. DIC ^{14}C előkészítési módszer	32
3.5.2. T ^{14}C előkészítés és módszerfejlesztés	33
3.5.3. NPO ^{14}C tartalom preparálása és módszerfejlesztés	35
3.5.4. Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren	39
3.5.5. Grafit céltárgy előállítása AMS méréshez	40
3.5.6. A ^{14}C mérése AMS méréstechnika segítségével	42
3.5.7. Radiokarbon standardok	45
4. Eredmények és értékelésük	46
4.1. A Püspökszilágyi RHFT telephely talajvízfigyelő kútjainak széntartalma	46
4.2. A telephely DI ^{14}C és T ^{14}C AMS mérés eredményei	47
4.3. A telephely vízmintáinak NPO ^{14}C AMS mérés eredményei	49
4.4. Oldott széntartalom a Paksi Atomerőmű figyelőkútjainak vizében	51
4.5. Az atomerőmű vízmintáinak DI ^{14}C és T ^{14}C AMS mérés eredményei	53
4.6. Szerves formában oldott radiokarbon eredmények az atomerőmű mintáiban	55
5. Összefoglalás	58

Köszönetnyilvánítás	60
Irodalomjegyzék	61
Contents.....	65
Summary.....	67

1. Bevezetés, témafelvetés

A szén radioaktív izotópja természetes úton a kozmikus sugárzás hatására keletkezik. Azonban ez a közel állandó természetes ^{14}C (radiokarbon) koncentráció antropogén hatás következtében megnövekedhet. Ilyen emberi tevékenységek körébe sorolhatók az atombomba kísérletek is, melyek jelentős mennyiségű radiokarbont juttattak a légkörbe, amely CO_2 formájában bejutott a hidroszférába is. E forrás mellett még a nukleáris létesítmények ^{14}C kibocsátása említendő meg. A radiokarbon az atomerőművekben is nitrogénből neutronok hatására jön létre hasonlóan a légköri keletkezéshez. 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.

A magyarországi nukleáris létesítmények területén végzett környezeti monitoring keretein belül folyamatos ellenőrzés alatt áll a talajvizekben szerves formában oldott radiokarbon. Ez azonban nem feltétlenül ad teljes körű információt a létesítmények ^{14}C kibocsátásáról, mert a radiokarbon szerves formákban is a környezetbe juthat.

A debreceni MTA- Atommagkutató Intézet Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában végzett diplomamunkám során a környezeti vizek szerves eredetű radiokarbon tartalmának meghatározására irányuló kutatásokba kapcsolódtam be.

Kutatásaim kezdetén a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló telephely talajvízfigyelő kútjainak vizét vizsgáltam. Meghatároztam a vizek különböző frakciókban található széntartalmát Shimadzu TOC- V_{CPN} szénanalizátorral. Így többek között a minták oldott szerves ^{14}C tartalmának meghatározásához szükséges minta előkészítéseket végeztem el, majd meghatározásra került a teljes oldott széntartalom ^{14}C tartalma is, mely új előkészítési technikát igényelt. A ^{14}C méréseket a jelenleg legmodernebb technikának számító MICADAS típusú gyorsító tömegspektrométerrel (AMS) végeztük. Ezen felül a módszerfejlesztések keretében az oldott nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) ^{14}C preparálásához szükséges előkészítési technika fejlesztésében vállaltam jelentős szerepet.

A Püspökszilágyi RHFT Telephely talajvízfigyelő kútjainak vizsgálatainál tapasztaltak ismeretében fontosnak tartottam, hogy hazánk legnagyobb nukleáris létesítményét, a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjainak vizeit is hasonlóképpen tanulmányozzam.

Fontos szempont volt, hogy a légköri ^{14}C kibocsátás 95%-a szerves formákban van jelen, és az ehhez szükséges ^{14}C preparálási módszer alkalmazására már volt lehetőség, melyet a teljes szén ^{14}C előkészítési technikával együtt sikerült még tovább fejleszteni és tökéletesíteni. Ehhez szükség volt többek között minden alkalmazott vegyszerek, a reakcióedények és azok alkatrészeinek tesztelésére is. A módszerek alkalmazhatóságát, megfelelőségét nemzetközi referencia anyagokkal is teszteltük.

Az új előkészítési technikák kidolgozása lehetőséget teremtettek arra, hogy az eddig még nem vizsgált paramétereket is vizsgáljuk (oldott összes és szerves széntartalom) a Püspökszilágyi RHFT (Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló) és a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjainak példáján. A szervesetlen (DIC) és teljes szén (TC) formák AMS méréshez szükséges minta előkészítésében nincs nagy lényegi és időbeli különbség, csupán az alkalmazott oxidálószerekben térnek el. Ennek tükrében fontosabbnak tartanám a T^{14}C mérésének bevezetését is, hiszen a két frakció arányaiból következtethetünk az esetlegesen jelen lévő szerves formában lévő ^{14}C jelenlétére.

Dolgozatom eredményeképpen remélem, hogy a jövőben ezek a módszerek alkalmazásra kerülnek, így sokkal szemléletesebb és átfogóbb képet adhatnak a nukleáris létesítmények radiokarbon kibocsátásáról.

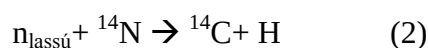
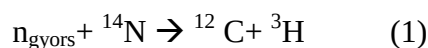
2. Szakirodalmi áttekintés

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 .

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 zárt rendszernek 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 [1-5].

2.2. ^{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 [1,6-10].

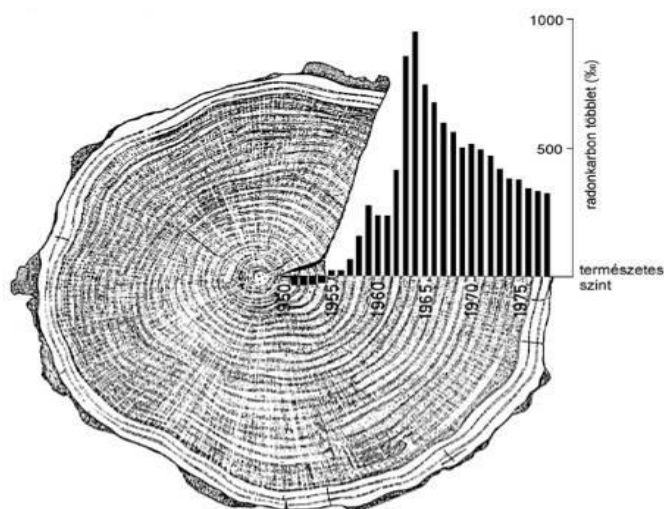
2.3. ^{14}C izotóp emberi tevékenység hatására bekövetkező koncentráció-változása

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 [2-4,6,11-12].

2.3.1. Légköri nukleáris fegyverkísérletek

1960-as évek végéig bekövetkezett mintegy 400 légköri nukleáris fegyverkísérlet eredményeként olyan mennyiségű ^{14}C került a légkörbe.



1. ábra. C-14 „bomba-csúcs” egy debreceni fa 1951-1978 között nőtt évgyűrűiben [11]

Ez 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, például a Debrecenben ez időszakban növekedett faévgűrűkben is, melyet az 1. ábra szemléltet.

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, illetve távolabb fekszik egy referenciaállomás (Dunaföldvár) is, mely viszonyítási alapul szolgál.

A nyomottvizes reaktorokban, mint hazánk erőműje, 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 [2-4,10,13].

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.

Dolgozatom 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 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.
- 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 elterjedt 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.

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 víztartalmaz 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 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.

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 vízdinamikus vizsgálata és rendkívüli mobilitása miatt [1,6-7,14-19].

3. Anyag és módszer

3.1. Püspökszilágyi RHFT ismertetése

A radioaktív hulladékok végleges elhelyezésének megoldása, az emberi egészség és a környezet védelme, illetve a fenntartható fejlődés feltételeinek biztosításának szempontjából rendkívül fontos feladat.

1995-ben a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) kiadott „Classification of radioactive wastes” címmel egy biztonsági útmutatót, melyet a hulladékok osztályozását illetően célszerű használni. Eszerint a kis- és közepes aktivitású rövid élettartamú hulladékokat, felszíni vagy felszín közeli létesítményekben kell tárolni, a nagy aktivitású hulladékok és a hosszú élettartamú kis- és közepes aktivitású hulladékokat pedig geológiai környezetben kell elhelyezni.



1. kép. A Püspökszilágyi telephely látképe (I1)

Az 1976-ban üzembe helyezett Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) Budapesttől kb. 30 km-re, Püspökszilágy és Kisnémedi községeket átszelő dombháton található (1. képen a tároló látképe).

Az itt üzemelő telephely felszín közeli tároló, mely ipari, mezőgazdasági, gyógyászati, kutatási tevékenységekből származó radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgál.

Az 1996. CXVI. törvény az atomenergiáról fogalmazása szerint radioaktív hulladéknak minősül a „további felhasználásra már nem kerülő olyan radioaktív anyag, amely sugárvédelmi jellemzők alapján nem kezelhető közönséges hulladékként.”

A telephelyen a következő radioaktív hulladékok elhelyezéséről kell gondoskodni:

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

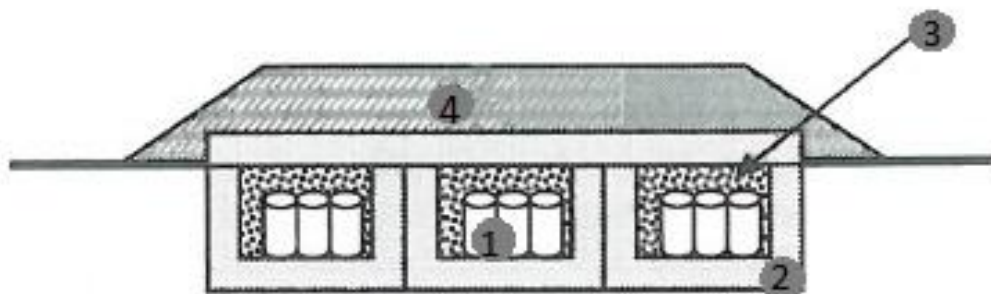
A Hulladékgazdálkodásról szóló 2000. évi XLIII. törvény hatálya nem terjed ki a radioaktív hulladékokra. A radioaktív hulladékok kezelésére, gyűjtésére, tárolására a veszélyes hulladékokkal kapcsolatos tevékenységek végzésének feltételeiről szóló 98/2001. VI.15. Kormány Rendelet előírása vonatkozik.

A telephely tervezésénél a radioaktív hulladékok felszínközeli elhelyezésére a NAÜ biztonsági útmutatói közül az 1965-ben kiadott Safety Series No. 15. Radioactive waste disposal into the ground című dokumentum volt érvényben. A telephely kiválasztásában és a kialakításában is a NAÜ ajánlásait követték.

Az ajánlásokban megfogalmazták azokat a telephely jellemzőket, mint például a talajok és a kőzetek jó izotópmegkötő képességét, a csapadékvíz megfelelő elvezetését, és a felszín felé vezető migrációs útvonalak megfelelő hosszúságúra való helyezését. A lerakót az ajánlásoknak megfelelően pozitív domborzati formán, vagyis dombtetőn, olyan geológiai környezetben választották ki, ahol a befogadó összlet 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 létesítmény területét egy elkerített védőzónával vették körül a tárolótér közvetlen környezetében. Emellett egyéb védőövezetet nem jelöltek ki, de betartották azt az általános telepítési elvet, hogy a hulladéktároló létesítmények a lakott területtől 1 km távolságon kívül helyezkedjenek el. A telep bejárata mellett van az inaktív épület, mögötte az aktív technológiai épület (a hulladékok pár napos, átmeneti tárolását szolgálja) és a garázs, s ettől 100 m-re húzódnak a radioaktív hulladéktároló cellák. A telepet csak részben övezi kerítéses védőövezet, betartva az előírásnak megfelelő belterülettől való távolságot (0,8-1km). A nagyobb hulladékcsomagok elhelyezésére szekcionált vasbeton tárolómedencék, a kimerült zárt sugárforrások lerakására csökutak lettek kiépítve.

Kisméretű vasbeton cellákat a szerves oldószerek elkülönített elhelyezésének céljából létesültek. A tároló szerkezeteknél fontos feladat volt a külső és belső vízszigetelés megoldása. A tárolócellák belülről 3 rétegű vízzáró torkrét vakolattal, kívülről 2 rétegű bitumenes mázolóssal lettek szigetelve. A 2. ábrán a tároló kialakítása látható.



2. ábra. Felszín közeli tároló kialakítása

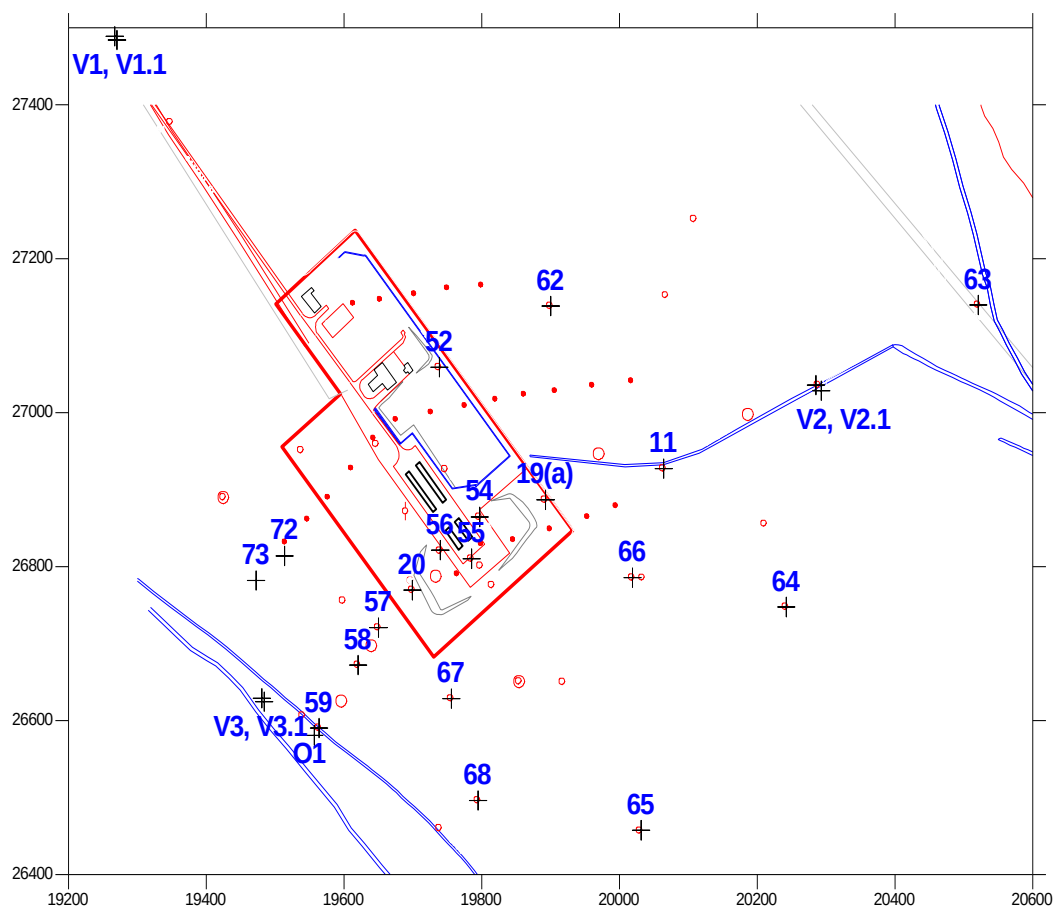
1. kondicionált hulladék 2. beton tartály vagy kamra 3. térkitöltés 4. többretegű agyag- és talajtakaró [13]

A telephelyen a hulladékok elhelyezése a hulladék típusától függően A, B, C, D típusú tárolókban történik. Az „A” típusú medencékből 60 db 70m^3 -es és 6 db 140m^3 -es található, melyek szilárd hulladékok, feldolgozott biológiai hulladékok, radioaktív szennyvizek, beágyazott zárt sugárforrások elhelyezésére alkalmasak. A 32 db „B” típusú csőkútban zárt sugárforrások vannak elhelyezve. 8 db $1,5\text{m}^3$ -es „C” típusú medence szerves oldószerek tárolására alkalmas. Továbbá 4 db „D” típusú csőkútban is zárt sugárforrásokat raknak le. A felszín közeli tárolás nagy előnye, hogy olcsó, hátránya viszont, hogy a külső behatásokkal szemben kevésbé védett, ezáltal állandó felügyeletet kell biztosítani az üzemelés végéig [9,13,15,20, I1].

3.2. Püspökszilági RHFT vízmonitoring és mintavétel

A környezeti elemek (levegő, víz, talaj, növény, állati eredetű minták) rendszeres vizsgálatát a szakhatóságok által elfogadott program szerint végzik. A monitoring rendszer mintavételezését és minőségvizsgálatokat a Budapesti Főváros Szakigazgatási Szerve Sugáregészségügyi Osztálya által jóváhagyott mintavételi program szerint kell elvégezni, figyelembe véve a földtani és szennyezések méréséről szóló 6/2009. (IV.14.) KvVM-EÜM- FVM együttes rendelet előírásait és ott megadott szabványokat. Ezek tartalmazzák a mintavétel pontjait, helyeit, mintavétel gyakoriságát, a mérési módszereket.

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



3. ábra. Püspökszilágyi telephely talajvízfigyelő kútjai [21]

A rendszer a tárolómedencéktől kb. 2,5 m-re helyezkedik el, mely 16 db kettős, perforált acélcsőből készült, és 7m-es megfigyelőszondából áll. Ezeket a méréseket évente 2 alkalommal végzik el. A rendszer által érzékelt változások a tárolók sérülését, a talaj szennyezését jelentheti. További megfigyelő rendszer a hidroeológiai monitoring rendszer, mely 31 észlelőkútból áll.

A műszerrel el nem látott kutakban (ahol nincs telepítve automata vízszintmérő) kéthetente mérik a vízszintet. Ez a talajvíz magasság-változásának folyamatos ellenőrzésére szolgál. A kutakból vett vízminták vízkémiai vizsgálaton is átesnek évi egy alkalommal. A figyelőkutak közül néhány rétegvíz vizsgálatra lett kijelölve, illetve a telephely majdnem teljes területén gyűjtik a csapadékvizet.

A felügyelt és az ellenőrzött zóna csapadékvizeit keverve, a telepről két ponton vezetik ki. Az egyik a telephelyet határoló kerítés mellett futó út árka, melynek befogadója a Szilágyi-patak. A másik az ellenőrzött zóna kerítésén kívül, de üzemi területen belül található, mely ott elszikkad. A csapadékvíz-tározóba csak a természetben előforduló, illetve a tárolókból diffúzióval légkörbe jutott és onnan kimosódott radionuklidok kerülhetnek. A csapadékvíz tároló medencék vizét, miután annak radioaktivitását mérik, a csapadékvíz elvezető árkon keresztül engedik le.

Folyamatos feladat a Szilágyi-, és Némedi-patak vízhozam mérése is. A létesítmény és közvetlen környezetének hidrogeológiai viszonyainak feltárása és vizsgálata meglehetősen fontos feladat, illetve a talajfigyelő kutak elhelyezésében is.

A telephelyet környező felszíni és felszín alatti vizek folyamatos monitoring alatt vannak, hiszen fontos, hogy szennyeződés ne kerüljön a vízbázisba, mely szennyezi a környezetet és az élővilágot, és veszélyezteti az emberek egészségét.

Az észlelőkutak száma 31 darab, ebből 27 talajvízfigyelő (az 54-es kút látható a 2. képen) és 4 ásott kút. A kutak elhelyezkedése látható a 3. ábrán. 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 Némedi és Szilágyi patakok közötti dombon végig a patakokra merőlegesen kialakított szelvényben levő figyelőkutakba lettek telepítve a műszerek. A vizeket vízszintmérésen kívül vízkémiai vizsgálatoknak is alávetik.

A vízkémiai vizsgálatok egyrészt a vízminták általános kémiai jellemzőinek (vezetőképesség, keménység, ammónia-, nitrát-, nátrium-, szulfáttartalom), másrészt a fém-ionok koncentrációinak meghatározására terjedtek ki.

A talajvízfigyelő kutakon kívül a Némedi- patak, Szilágyi- patak illetve a csapadéktározó vízmintái is vizsgálatra kerülnek. 2010-től vízhozammérő rendszer kiépítésével bővült a telephely monitoring hálózata. Összesen 4 db vízhozamot mérő műtárgy kialakítása történt meg. A Szilágyi patakon és a Némedi patakon is két-két műtárgyat telepítettek.

Ezek elvi alapja, hogy az ismert keresztmetszetű műtárgy falán egy skála található, melyről közvetlenül leolvasható a vízhozam. Ezáltal a vízoszlop magasságából és a berendezés keresztmetszetéből kiszámítható a vízhozam.

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 vizsgálata. A vízmintavételre az alábbi előírások vonatkoznak: ISO 5667-1:1993: Vízmintavétel és a mintavételi programok tervezése vízvizsgálatokhoz, MSZ ISO 5667-2:1993 A mintavételi technikák előírásai, MSZ ISO 5667-6:1995 Vízminőség. Mintavétel. 6. rész: Útmutató a folyókból és a patakokból végzett mintavételhez.



2. kép. Egy talajvízfigyelő kút a tároló területén [21]

A mintavételre évente kétszer kerül sor, tavasszal és ősszel. A mintavétel során rendkívül fontos, hogy a vett minta reprezentatív legyen (különösen oldhatatlan anyagok jelenléte esetén), és a mintát ne szennyezzék szerves anyagok. A mintavételezés történhet automata vagy manuális úton is. A mintavételi edények anyagának nagy jelentősége van a vízminta tárolásában. Az edény anyaga befolyásolhatja a vízminta összetételét. Az üvegből kioldódhat a nátrium, a műanyagból pedig szerves anyagok azáltal, hogy az azt megelőzően tárolt mintából adszorbeálódtak anyagok.

Az egyes komponensek meghatározásakor a tároló edényekre vonatkozóan ugyancsak előírások vonatkoznak. Általában már kis koncentrációk esetén is jelentős lehet a változás. Szerves anyagok analíziséhez üvegedény, a szervetlen összetevők vizsgálatokhoz műanyag edény a megfelelő. Tehát nemcsak a megfelelő tisztaságú, hanem a megfelelő anyagú edény is nagy jelentőséggel bír. A minta tartósítása szükséges, így a vízminta tulajdonságai a mérés időpontjáig megőrizhetők. Ha nem tartósítjuk a mintát, többféle változás mehet végbe, például a mikroorganizmusok (baktériumok, algák) élettévesenysége folytán biokémiai folyamatok mennek végbe.

A természetes vizekben a szerves szénnek szervetlenné történő visszaalakulása – ásványosodás – oxigént igényel, s így befolyásolja a rendszer oxigénegyensúlyát. Előfordulhat, hogy megváltozik a CO₂ tartalom a levegőből történő oldásával, vagy az oldott szerves anyagok adszorbeálódhatnak a mintatároló edény falán, vagy a vízben jelenlévő lebegőanyagok felületén. A minta tartósítása vegyszerekkel történhet, illetve annak hűtésével 4°C-ra. A mintavételre és tartósításra vonatkozó irányelveket az MSZ EN ISO 5667-3:1998 Vízhőminőség, mintavétel- 3. rész: A minták tartósításának és kezelésének irányelvei (ISO 5667-3:1994) tartalmazza [6, 20, 22-25, I1].

3.3. 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 (4. ábra).

Az atomerőműben 4 darab szovjet tervezésű, VVER-440/213 típusú reaktor üzemel. Ezek a reaktorok a nyomottvízes 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 primerkörüli 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 szekunderkörüli 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 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.



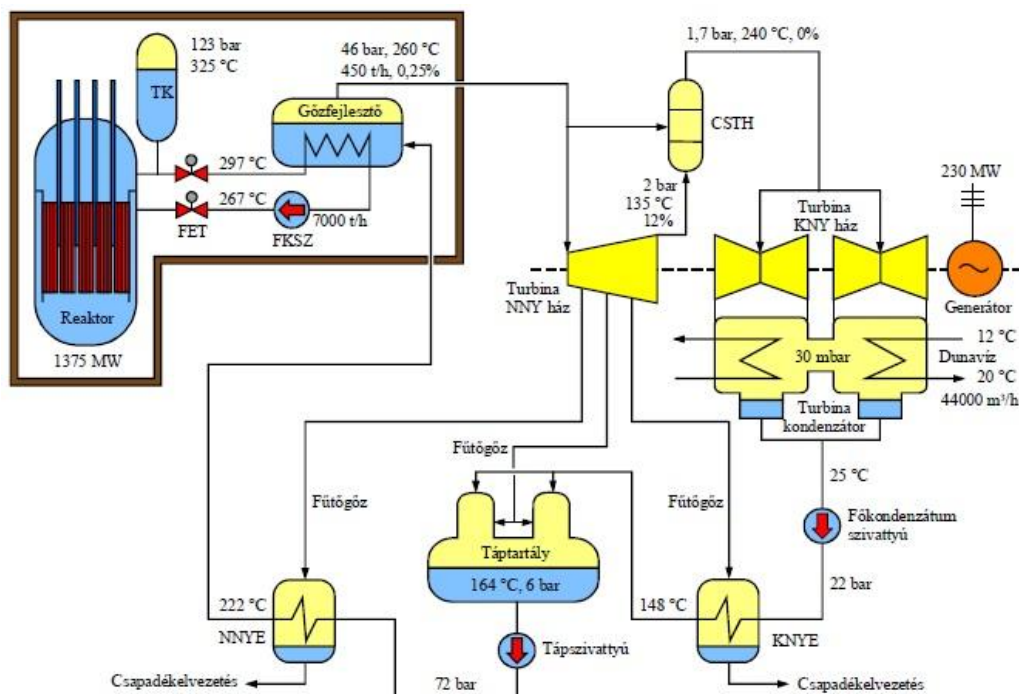
4. ábra. A Paksi Atomerőmű elhelyezkedése [Google earth 2014.10.08.]

A reaktor üzemanyagaként szolgál az urán-dioxid (UO_2), melyek hengeres pasztilla formába préselnek. A fűtőelem pálcá felépítése a következőképpen néz ki: az uránpasztillákat egy cirkónium-nióbium ötvözetből készült, 2,5 m hosszú, 9 mm külső átmérőjű csőbe (a burkolatba) helyezik, amit feltöltenek hélium-gázzal, és ezután hermetikusan lezárnak. A VVER-440-es típusú blokknál a fűtőelemkötegek (kazetták) hatszöges keresztmetszetűek, és egyenként 126 fűtőelem pálcát tartalmaznak. Az aktív zónában összesen 349 kazetta fér el, ebből az üzemanyagkötegek száma 312. Ebben a típusban a láncreakció szabályozásához a fűtőelemkötegekkel azonos méretű abszorbens (bóracélból készült) kazettákat használnak.

Az atomreaktor működésének alapja a maghasadásból származó hőenergia keletkezése (5. ábrán a teljes működési séma látható). 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.



5. ábra. Paksi atomerőmű energiatermelésének működési sémája [26]

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 60km-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 Kiegészített Kazetták Átmeneti Tárolójába (KKÁT) történik [13,26, I1, I2].

3.3.1. Vízmanitoring és mintavétel a Paksi Atomerőmű területén

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 óvárok, 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 vízmanitoringon kívül légköri, talaj, növénytakaró radioaktív koncentrációjának mérése, élelmiszerminták, meteorológiai jellemzők és a környezeti gamma sugárzás dózisének, dózisteljesítményének mérése is.

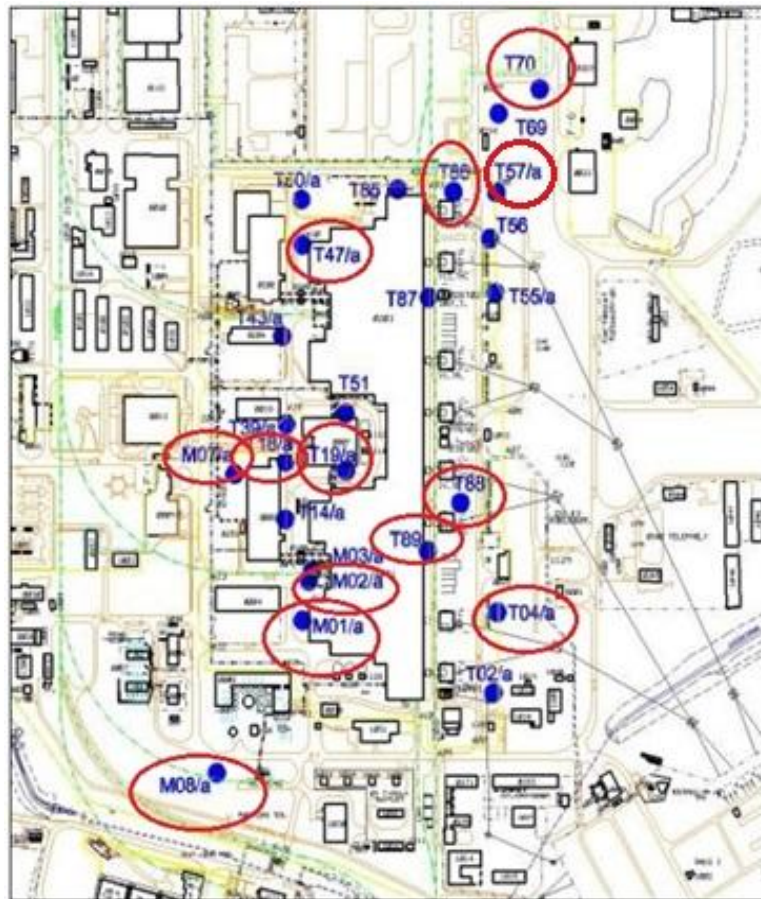
A Paksi Atomerőmű területén talajvízfigyelő monitoring hálózat üzemel a talajvízbe kijutó radioaktív szennyezések észlelésére. A 42 darab talajvízfigyelő kútból húszban van automata talajvíz mintavevő telepítve.

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.

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 víz 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).



6. ábra. Talajvíz mintavételi pontok az atomerőmű területén [28]

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 a 6. ábrán tekinthető meg. A figyelőkutak vizsgálatán felül az erőmű előtti részen vett Duna-víz minta és a melegvíz-csatornából vett vízminta is vizsgálatra került. A vízminták barna üvegedényben 4°C-on tárolásra kerültek a feldolgozásig [26-29, I3].

3.4. A vízben oldott szén meghatározása

Az összes szerves széntartalom (TOC) a vízben oldott és nem oldott szénvegyület-tartalom mérőszáma. A TOC és az oldott szerves szén (DOC) meghatározásának irányelveit az ivóvízben, felszíni vízben, tengervízben, 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 mintaelőkészítést 0,3-1000 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 különbséggé 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 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 meghatározások során analitikai tisztaságú vegyszereket kell alkalmazni, a hígításhoz és a kalibráló oldatok készítéséhez felhasznált víznek szénmentesnek kell lennie.

Méréseim célja a vízminták vízminták oldott széntartalmának meghatározása. A teljes oldott széntartalom (TC) és az oldott nem kiűzhető szerves széntartalom (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 [14, 30].

3.4.1. 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 Püspökszilágyi RHFT talajvízfigyelő kútjaiból vett vízminta, a Némedi-patak, a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjainak, a Duna vizének (hidegvíz-csatorna és a melegvíz-csatorna) NPOC, TC, DIC 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 µm pórusátmérőjű membránszűrőn le kell szűrni [30].

3.4.2. Méréstechnika bemutatása

A Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék számítógépes vezérlésű, asztali kiépítésű, automata folyadék mintaadagolóval (Shimadzu ASI-V) ellátott rendszer (3. képen látható a mérőberendezés), mely alkalmas folyadékok és szuszpenziók (max. 0,5 mm nagyságú lebegő szemcséket tartalmazó) adagolására.



3. kép. Shimadzu TOC-V_{CPN} készülék

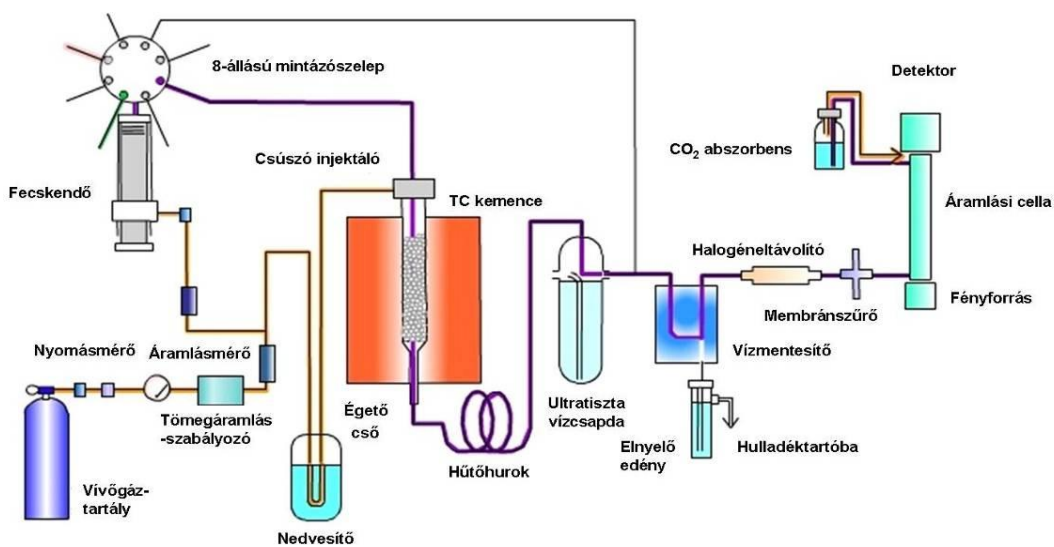
A készülék oldatok szerves és szervetlen komponenseit jellemző paraméterek megadására is alkalmas. A készülék segítségével több funkció elérése is lehetséges:

- 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. Az NPOC mérés menetét részletesen a 7. ábra mutatja, a készülék paraméterei az 1. táblázatban láthatóak.

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.



7. ábra. NPOC mérés elvi sémája [31]

A mérések alkalmával mindig mérünk a mérés elején és legvégén ultra tiszta vizet is, mely kontrollként és tisztítólépésként funkcionál. A rendszer ellenőrzése után kalibráció elvégzése szükséges. A kalibráló anyag 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. Az NPOC vizsgálatnál savazás (2,00%) és buborékoltatás (3 perc) is történik, míg a TC meghatározáshoz nincs szükség sav adagolására, a minta közvetlenül égetésre kerül [31].

1. táblázat Shimadzu készülék paraméterei [31]

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%

3.5. Vízminták előkészítése AMS mérésekhez

A minták ^{14}C -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.



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

Ha közvetlenül a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányt szándékozunk meghatározni, akkor erre a célra speciálisan kifejlesztett tömegspektrométerrel (nagyenergiás tömegspektrométer) van lehetőség, hiszen az egyszerű tömegspektrométer erre nem képes. Bármelyik mérés technikát 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 előállítására szükséges, de már lehetőség van akár közvetlenül CO_2 gázból AMS ^{14}C mérésre. A méréshez elegendő néhány milligramm szénminta, vagyis 10-20 ml vízminta ellenben a GPC méréssel, melyhez több tíz liter szükséges. A szükséges mintamennyiséget befolyásolja a minta C-tartalma, az esetleges szennyezők mennyisége és a szerves anyag állapota is.

Az 4. 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 eljárásnak 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 mintaelőkészítését 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.

Az 5. képen a TC és DIC ^{14}C tartalom feltárási eszközei láthatóak, a 6. képen az új T^{14}C feltáráshoz használatos ampulla. A Püspökszilágyi RHFT talajvizeinek T^{14}C és NPO^{14}C előkészítése más receptúra alapján történt, mint a paksi minták, melyeket a következő előkészítése fejezetekben részletesebben fogok taglalni.

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

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. Ezt követően ebbe az edénybe belekerül a minta, úgy, hogy az ampulla zárt maradjon.



5-6.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 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 nagy pontosságú nyomásmérőjével mérhetjük meg.

Természetes vizek esetében általában 20 ml vízminta elegendő szén tartalmat tartalmaz. A talajvizek feltárása során is elegendő volt ez a mennyiség. A szükséges 2 mg szén egyik fele mérésre, a másik rezerválásra kerül. Ha 2 mg (m_C) szén akarunk kapni, akkor egy ismert V térfogattal való számítás alapján kiszámítható a 4. egyenlet segítségével:

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

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 és nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) végigvezetjük egy 500°C -os redukzív kemencén is a CO_2 mintát [2-3].

3.5.1. 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 (7. kép).



7. kép. Oldott szervesetlen szénfrakció feltárása

A feltárásra kerülő mintamennyiség 20 ml, 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 végbemeneteléséhez és gyorsításához 75°C -on melegítjük a mintát. Az 1 óra elteltével csatlakoztathatjuk a vákuumrendszerre, majd a feltárás végén felírjuk a nyomásértéket.

3.5.2. T ¹⁴C előkészítés és módszerfejlesztés

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

Az előzőekben már taglaltam, hogy a hulladéklerakó és az erőmű területéről begyűjtött vízminták T ¹⁴C és NPO ¹⁴C preparálása más módon történt.

A tároló mintáinál a savas feltáráshoz analitikai krómkénsavat alkalmaztunk. A szeptumos ampullába a 20 ml vízmintához 5ml krómkénsav adagolása tette lehetővé az összes szénttartalom feltárást. Több referencia anyagon elvégzett teszt bizonyította, hogy a vegyszer nem kellő tisztaságú, 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 visszaitrálják. 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 állítottunk elő, amiben mindkét vegyszert feloldottuk. Továbbá a roncsoló oldat kálium-dikromát tartamát megnöveltük. A módosított roncsoló oldat receptje 100ml víz, 900ml kénsav, 18g Ag₂SO₄ és 49g K₂Cr₂O₇ keverékéből áll.

A roncsoló oldattal szemben támasztott egyik fontos követelmény, hogy a feltárást ne szennyezze szén a mintát. Ezért az elkészített roncsoló oldatból nagyobb mennyiséget ekeuált reakciócellában 120 °C-on 4 órán át roncsoltam, majd az online feltárási és gázkezelő rendszeren tisztítottam és megmértem a minta szénttartalmát. 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 buborékolattuk ki.

Az előkezelést követően újra elvégeztük a teszt roncsolást és ekkor már csak elhanyagolható mennyiségű CO₂ keletkezett, amely korrekcióba vehető. Az oxidálószer modell oldatokkal teszteltem. Ehhez IAEA-C6 (cukor) és IAEA-C9 (fa) referencia anyagokból készítettem 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. A gumi szeptum pedig teflonbevonatúra lett cserélve, így a roncsolás során az oxidálószer csak üveg és teflon alkatrészekkel érintkezik.

Az oxidálószer mennyisége 6 ml, melynek adagolását követően (8. képen a mintaadagolás látható) 1 órán át kifűtöttem 120°C-on, majd levákuumoztam a mintatartó edényt, és 10 ml szűrt vízmintát adagoltam.



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

Az adagolást követően újabb 2 órát fűtjük fűtőblokkban 120°C-on. Ezután az ampullát lehűtjük, izopropil- alkohol és szárazjég keverékében (-78°C) A hűtés hatására a víz kifagy, a CO₂ viszont nem, így az beengedhető a feltárási rendszerbe. A mintából keletkező CO₂-ot a feltárási rendszer segítségével az ampullába és rezerváló csőbe zárjuk [32].

3.5.3. NPO^{14}C tartalom preparálása és módszerfejlesztés

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 paksi vízminták előkészítése más módon történt, mint a Püspökszilági RHFT területéről begyűjtött vízminták előkészítése.

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°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.



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

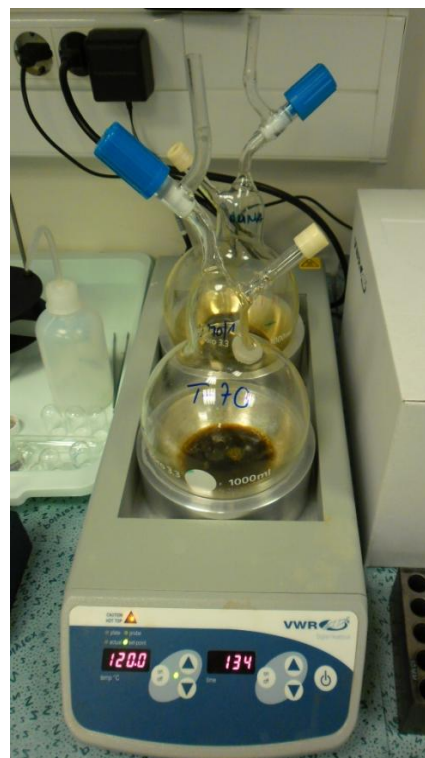
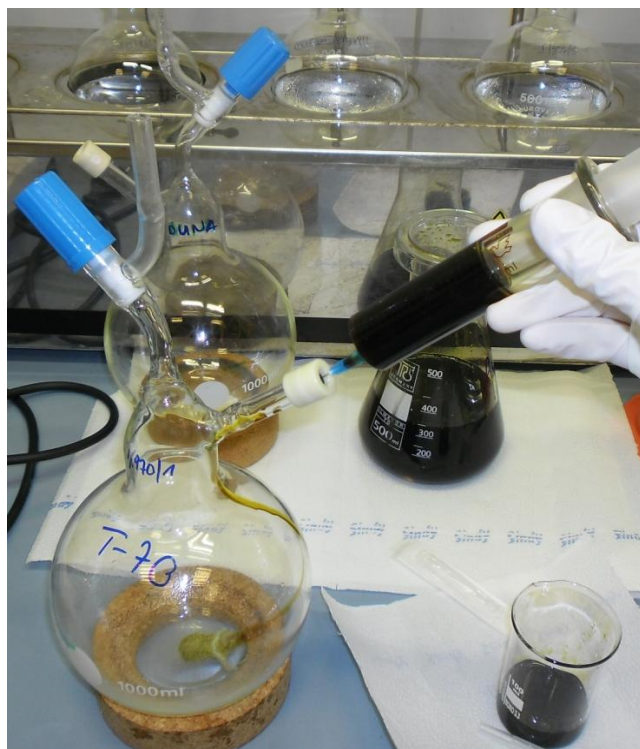
A püspökszilágyi vízmintákra alkalmazott módszerben 20 ml 85%-os foszforsavat alkalmaztam a 800ml szűrt mintához, majd a bepárlást követően 20ml krómkénsavat adagoltam a mintához. Ez idő alatt számos probléma merült fel a preparálások során, melyeknek kiküszöbölésére kerestem megoldást. Változás következett be a savakkal, lombikkal kapcsolatban is. Nagyobb változás a savazásban történt. Előző mérések bizonyították, hogy szennyezés kerül a rendszerbe, melyet a referencia anyagokra kapott eredményeken lehetett érzékelni. Valószínűsíthető volt, hogy a savak adnak szén-többletet. Ennek kiküszöbölésére végül a foszforsav adagolást helyettesítettem nagy tisztaságú P_2O_5 adagolásával, illetve a krómkénsavat felváltotta a TC feltárásban is újonnan használt oxidálószer. Ezzel a feltárási technikával a vizek oldott nem illékony szerves széntartalmának preparálása lehetséges.



10. kép. Bepárló és vákuumdesztilláló rendszer

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 mérő 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 térfogatomennyiséget alkalmaztam. A minták bemérése egy 1000 ml-es gömblombikban történik, úgy, hogy előtte 0,45 μm -es membránszűrőn át kell szűrni, melynek módját a 9. kép ábrázolja.

A leszűrt vízmintához 10g P_2O_5 –ot adagoltam, melyet homogenizálás után maradéktalanul a lombikba töltöttem. A mintát foszforsavval ezáltal pH 3 alá savazzuk, majd vákuum alá helyezzük. A foszforsav reakcióba lép a mintában lévő oldott szerves szén (DIC), CO_2 -ot képez, amelyet a szivattyú a bepárlás során elszív.



11-12. kép. Oxidálószer adagolása és a minta fűtése

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

Az általam használt bepárló és vákuumdesztilláló rendszer áll egy liofilizálóból, egy membránszivattyúból (a minta olajszennyezésének kiküszöbölése végett) és egy fűtőberendezésből (e célt számomra egy fűthető ultrahangfürdő szolgáltatja). A rendszer felépítését a 10. kép mutatja.

A lombik vákuum alatt van, majd a rendszerről való levétel után hozzáadtam 20 ml ezüst-krómkénsavat úgy, hogy a felszabadult CO_2 a lombikban maradjon.

Ez úgy oldható meg, hogy szeptumos lombikot alkalmaztam, és a szeptumon keresztül fecskendeztem be a savat.

Az ezüst- krómkénsav hozzáadása után minimum 120 °C-on melegítettem a lombikot fűtőkosárban 2 órán át. A savadagolás és a fűtés a 11-12. képen látható.

A krómkénsav hatására a lombikban maradt szerves alkotók CO₂-dá roncsolódnak. A 2 óra elteltével lehűtöttem a lombikot, és a feltáró rendszerre csatlakoztattam.

A Püspökszilágyi RHFT tároló talajvizeit több éve vizsgálva, egy olyan probléma merült fel, hogy egyes kutak magas aktivitással rendelkeztek. Így szükséges volt az NPOC ¹⁴C preparálási technikán alakítani. Egy kút esetében 10 ml vízmintát a TC-nél alkalmazott tefloncsapos ampullába mértem be C6 referencia anyaggal. A kevesebb vízminta alkalmazásával, és a referencia anyag hozzáadásával hígítottam a mintán, ezáltal kisebb aktivitást eredményezve.

A C6 fajlagos radiokarbon tartalmának ismeretében (150,6pMC) visszaszámolható a minta eredeti fajlagos ¹⁴C aktivitása. A vegyszereket és a vákuumdesztilláló rendszert alkalmazva mindent hasonlóképpen végeztem, mint a többi minta esetében.

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. Ezért a CO₂ mintákat NPOC preparálás után olyan reakciócellába szűrtam le, melyben előzetesen MnO₂ (50mg) és ezüst (15mg) lett bemérve (13. képen). Ezt leszűrva 550°C-on 12 órán keresztül az izzítókemencében tartottam. A tisztítási módszert minden NPO¹⁴C AMS mérés előkészítésénél alkalmaztam [33].



13. kép. Mangán-oxidos ezüstös tisztítás

3.5.4. Vízminták feltárása AMS feltáró rendszeren

A vízminták CO₂ tartalmának feltárására egy zárt rendszeren kerül sor, 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 (14. kép), mely kb. 10⁻⁵ mbar vákuum alatt van.



14. kép. AMS feltáró rendszer

A rendszer elő-vákuumát egy Varian SH-110 Scroll szivattyú, a nagy-vákuumot (<10⁻⁵ mbar) egy Navigator TV-301 turbomolekuláris 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 vízmintákat az előkészítés után csatlakoztatjuk a feltáró rendszerre. Ekkor az ampullát izopropil- alkoholos (-78°C) fürdőbe helyezzük. 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 (szárazjég 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 TC és a NPOC feltáras esetében az 500°C -os kemencén is átvezetjük a mintát, mely azt a célt szolgálja, hogy a nem kívánatos alkotókat (SO_2 , NO_x) eltávolítsuk a mintagázból. A minta csatlakozása után egy izopropil-alkoholos szárazjeges csapda kerül felhelyezésre, majd a kemence után ismét, hogy az égéstermékek kifagyjanak.

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. Az ampulla, amelybe a szén-dioxidot fagyasztottuk, kapcsolatban áll egy másik ampullával és egy köztes térrel. A két ampulla és a köztes tér térfogata jól ismert, meghatározott ($V_{A+B} = 76,44 \text{ cm}^3$).

Ha CO_2 kifagyott, bezárjuk a V_{A+B} részt, 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 felét egy ampullába ($V_A = 35,73 \text{ cm}^3$), a másik részét a rezerválócsőbe ($V_B = 40,71 \text{ cm}^3$) fagyasztjuk ki.

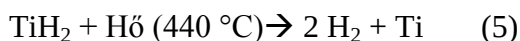
Az egyik ampulla tartalmából grafit készül, mint céltárgy AMS mérésekre, míg a másik egy rezerváló cső, melyet archiválás céljából töltünk meg [33-34].

3.5.5. 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 (CO_2) alakítanak égetéssel vagy savas felártárral. 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 (H_2 gáz vagy TiH_2 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 (TiH_2). A reagens bemérését követően a CO_2 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 titán-hidridből, mely hevítéssel történik, az 5. 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 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 turbomolekuláris szivattyú szolgáltatja. A nyomásméréshez Edwards WRG kombinált vákuummérő-fejet és Edwards analóg kijelzőt alkalmaznak. 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 (10 mg) és Zn (60 mg) van. Ugyanebben a kémcsőben található még egy vasport tartalmazó kis kémcső. 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 CO_2 gázt folyékony nitrogénnel, majd kb. $2 \cdot 10^{-6}$ 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. A feltörés során esetlegesen belehullott üvegszilánkoktól egy mágnes segítségével megszabadítható a minta.

Ezt követően a kémcső tartalma tiszta körülmények között, metanollal folyamatosan tisztított eszközökkel (csipeszek, target-tartó, prés) a targetbe juttatjuk. A 15. képen látható 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 25-26. képen látható módon. A mintát tartalmazó targetet Eppendorf tartóba tesszük, és lezárjuk, és így tároljuk a mérésig [35-41].



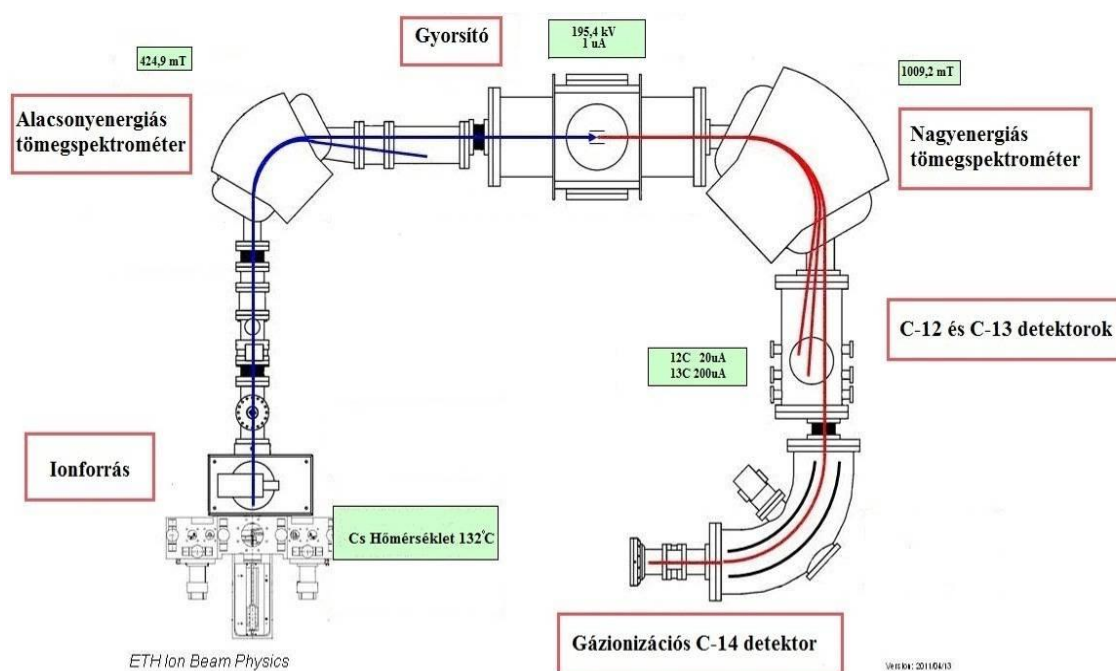
15. kép. Mintatartó target (forrás: ATOMKI-HEKAL)

3.5.6. 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). A berendezés rendkívül drága, és bonyolult. 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, így segítve az ilyen jellegű méréseket, ezért az EnvironMICADAS elnevezést kapta.

A gáz-ionforrás alkalmazásával lehetséges olyan minták mérése, melynek széntartalma 0,1 mg alatti, ennek például az aeroszolkok összetétel-specifikus elemzésénél, illetve karbonátok és talajvizek gyors és egyszerű mérésénél van nagy jelentősége.



8. ábra. Az AMS berendezés sematikus ábrája

A berendezésben (melynek felépítését a 8. ábra szemlélteti) egy vákuum izolált gyorsító üzemel a korábbiaknál jóval alacsonyabb terminálfeszültségen (200 kV). Ez a berendezés pozitív töltésű ionnyalábot hoz létre a gyorsító szakaszban a negatív szén-ionokból, s a többszörös molekula- ütköztetési módszert kihasználva csökkenti az interferáló molekulaionok mennyiségét a C-14 analízisre használt nyalábban. Az ionforrás 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 vákuumkrába alulról lett megoldva, izoláltan.

A nagyfeszültségű tápegységek az ionforrás tartóvázának alsó részében lettek elhelyezve, egy Faraday-kalitkával védett térrészben. Ez a kialakítás 40 keV-os kivonási 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 tárban 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 CO₂ 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 (¹²C, ¹⁴C, ¹³C majd ¹⁴C: 50µs, 40ms, 500µs majd 40ms sorrendben). Az alkalmazott összeállítás mellett, a mágnes térerősség elég széles tartományában biztosítható volt a megfelelően stabil ¹³C/¹²C és ¹⁴C/¹²C arány érték a nagyenergiás detektor oldalon, ami alapfeltétele a megbízható izotóparány mérésnek.

A tandem elrendezésű maximum 200 kV terminálfeszültségen üzemelő gyorsító egy vákuum izolált kamrában lett elhelyezve, melynek külső felülete földpotenciálon van. A nagyfeszültséget egyedi módon, egy kereskedelmi forgalomban is kapható tápegységgel biztosítják, mely a gyorsítót tartó váz alsó részébe van beépítve. Fosztó gázként (stripper gas) nitrogéngázt használnak, melynek sűrűségét a fosztó szakaszban egy teljesen fémből készült szabályozható túszelep segítségével állítják be (gáznyomás ~10⁻⁶ mbar), oly módon, hogy a teret folyamatosan három darab, egymástól független, földpotenciálon 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 ¹²C⁺ és ¹³C⁺ ionáramot méri. Ezek között kapott helyet a harmadik detektor, ami szintén ¹³C⁺ ionáramot mér, de azon frakcióját (energia szerint kiválasztva), amely ¹³CH⁺ molekulaion formában jutott át a gyorsítón és jelentős hozzájárulást adhat a mért ¹⁴C jelhez. Ennek az egyedi „molekulaion” detektornak a jele a háttérkorrekció során jól használható. A mágneset egy ESA (elektrosztatikus-tér) analizátor követi, mely kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő ¹⁴C 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 ¹⁴C jelhez csak kevés járul hozzá.

A ^{14}C ionok számlálására a detektor szakaszban egy gázionizációs kamra lett kialakítva, melynek ablaka egy 5 x 5 mm-es területű 50 nm vastagságú 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 [2,4,11,42].

3.5.7. 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 termelés terméke, 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, így ellenőrizhető a mérés és a berendezés pontossága. A kutatások során alkalmazott IAEA referencia anyagok:

- IAEA- C1: márvány ^{14}C aktivitása 0,00 pMC
- IAEA- C2: édesvízi mészkő ^{14}C aktivitása 41,14 pMC
- IAEA-C6: A C-6 cukor, melynek ^{14}C aktivitása 150, 6 pMC.
- IAEA-C9: A C-9 egy nagyon idős, közel 0 pMC ^{14}C tartalmú fa. Ennek a ^{14}C aktivitása: 0,20-0,33 pMC.

A referencia minták preparálása hasonló körülmények között zajlik, mint a mintafeltárások. Az ampullába bemérünk olyan mennyiségű anyagot, hogy az 1 mg szenet adjon (rezerválás esetén 2 mg). Ugyanolyan mennyiségű és minőségű oxidálószer adagolása szükséges, mint amennyit a minták esetében alkalmazunk. Ennek segítségével a minta előkészítési módszer alkalmazhatósága, és a használt vegyszerek tisztasága, az alkalmazott mintatartó edény is tesztelhető [3, I4].

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A Püspökszilágyi RHFT telephely talajvízfigyelő kútjainak széntartalma

A talajvízfigyelő kutakban mért ^{14}C értékek 3 kútvíz esetében (Psz-57, Psz-11, Pszv3) 100 pMC alattiak, három esetben pedig (Pszv2, Psz-55, Psz-54) 100 pMC-t meghaladó fajlagos DI^{14}C aktivitással rendelkeznek. A kútvizekkel párhuzamosan egy felszíni víz, a Némedi patak is meg lett határozva kontrollként.

A vízminták vizsgálatát a széntartalom koncentrációk meghatározásával kezdtem. Lehetőségem volt a TC (teljes széntartalom) és NPOC (nem kiűzhető szerves széntartalom) mérésére Shimadzu szénanalizátorral. Az eredmények mg/l-ben vannak megadva a 2. táblázatban.

2. táblázat. A talajvízminták széntartalmának megoszlása az egyes frakciókban

Kút mintanév	TC (mg/l) ($\pm 0,5$ mg/l)	NPOC (mg/l) ($\pm 0,5$ mg/l)	DIC * (mg/l) ($\pm 5\%$)
Psz-57	167,7	2,8	166,7
Némedi patak	128,3	4,3	125,2
Psz-11	78,1	1,0	67,1
Psz-V3	123,2	3,0	126,5
Psz-V2.1	62,3	0,9	68,8
Psz-55	81,4	1,3	83,6
Psz-54	105,4	1,8	107,4
Átlag	106,63	2,15	106,48

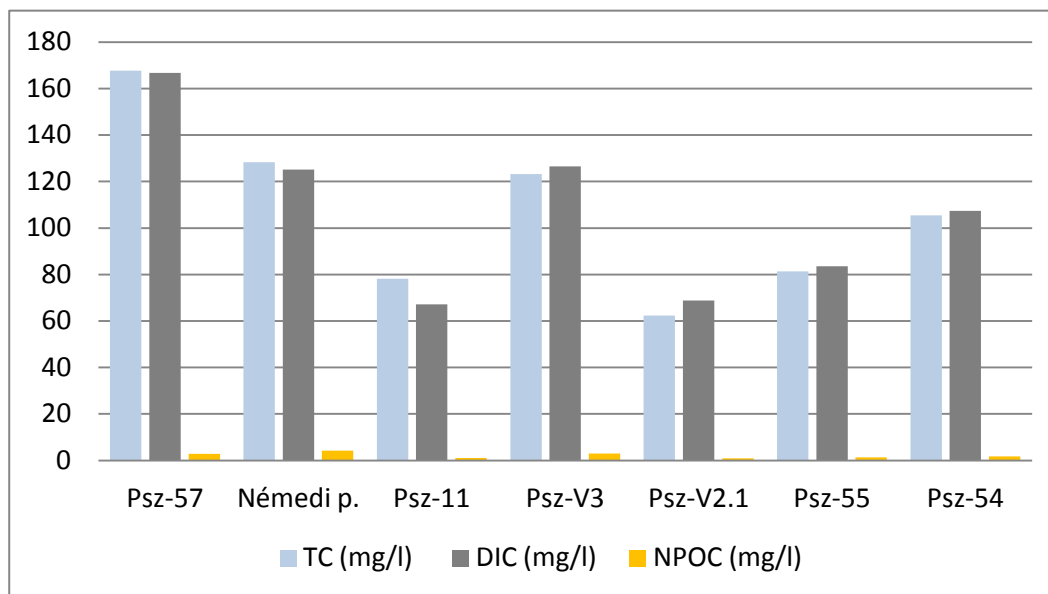
* A DIC értékek a C-14 feltárás szén hozamából vannak származtatva, míg a többi műszeres mérés eredménye.

A teljes széntartalom átlagos értéke a mintákban 106,63 mg/l. Legnagyobb széntartalommal a Psz-57-es kút rendelkezik, míg a legkisebb TC értéket a Pszv2.1 adta, amely mindössze 37%-a a Psz-57-nek. A TC és NPOC átlagokat tekintve a nem kiűzhető szerves frakció a teljes széntartalomnak csupán átlagosan kb. 2%-a. Legkevesebb NPOC a Pszv3 kút esetében volt, míg a legmagasabb nem kiűzhető szerves anyag tartalmat a Némedi patak vizéből mértünk.

A TC és DIC ^{14}C preparálások alkalmával elegendő 10-20 ml vízminta ahhoz, hogy mérhető mennyiségű kb. 1 mg szenet nyerjünk a mintákból.

Mivel a szerves frakció koncentrációja átlagosan 2,15 mg literenként, így közel 1 liter vízminta szükséges ahhoz, hogy mérhető legyen a radiokarbon tartalma.

Az oldott szerves széntartalom értékek átlagosan 106,48 mg/l, tehát közel megegyezik a TC műszeres mérésből kapott eredményekkel. Tehát kijelenthető, hogy a vizek összes oldott széntartalmának legnagyobb része szerves formákban van jelen. A különböző frakciók arányai áttekinthetőbbek a 9. ábrán.



9. ábra. Minták széntartalmának értékei a különböző frakciókban

4.2. A telephely $DI^{14}C$ és $T^{14}C$ AMS mérés eredményei

A szénkoncentrációk meghatározása után a vizeket $DI^{14}C$ és $T^{14}C$ -re preparáltam. A 3. táblázatban és a 10. ábrán láthatók a mintákra kapott fajlagos radiokarbon aktivitás eredményei, a mérési hiba feltüntetésével.

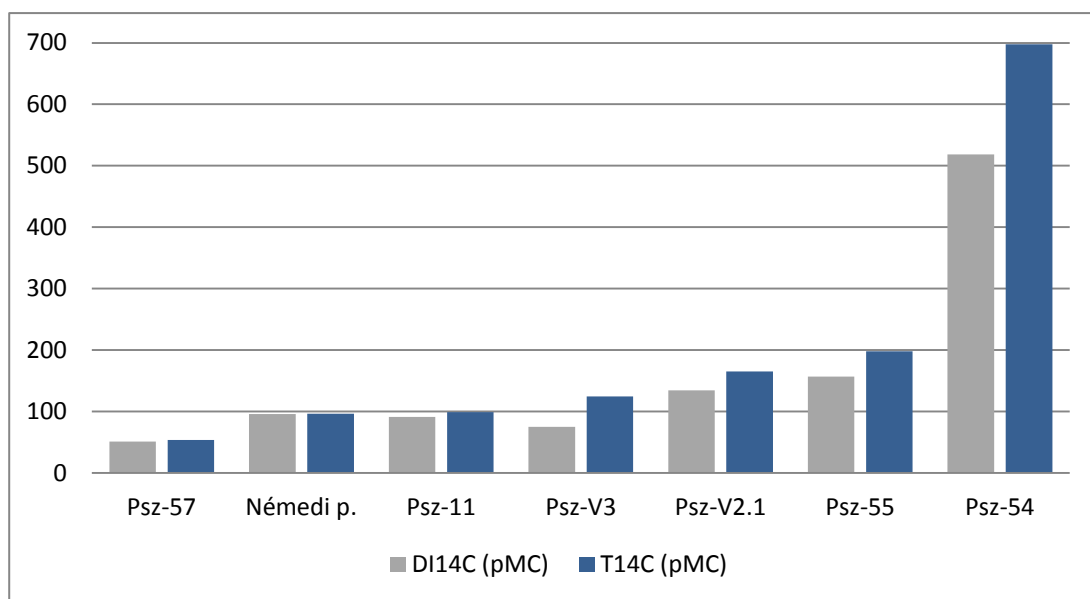
3. táblázat. $DI^{14}C$ és $T^{14}C$ AMS mérés eredmények

Kút mintanév	$DI^{14}C$ (pMC)	$T^{14}C$ (pMC)
Psz-57	51,23±0,21	53,98±0,86
Némedi patak	96,11±0,33	96,7±1,1
Psz-11	91,27±0,32	99,06±0,69
Psz-V3	74,97±0,27	124,56±0,82
Psz-V2.1	134,60±0,46	165,17±1,41
Psz-55	156,73±0,49	198,01±0,20
Psz-54	518,5±1,4	697,82±0,50

A szerves ^{14}C mérések eredményei 3 kútban a recens kb. 100 pMC alatti vizont 3 kútvíznél 100 pMC-t meghaladó koncentrációkat adtak. A DI^{14}C eredmények a Psz-57, Psz11, Pszv3 és a Némedi patak esetében mutatnak természetes 100 pMC alatti értéket.

A Némedi patakra, mely kontrollként funkcionált a meghatározásaim során, 96,11 pMC értéket kaptam. Ami követi a légköri természetes fajlagos ^{14}C tartalmat.

A Pszv2.1, Psz-55 és Psz-54 esetében azonban a természetes szintet meghaladó eredmények adódtak, melyek antropogén hatás következményei. A Psz-54-es kút esetében látható a természetes szint több mint ötszörösét meghaladó érték.



10. ábra. DIC és TC frakció ^{14}C mérési eredményei

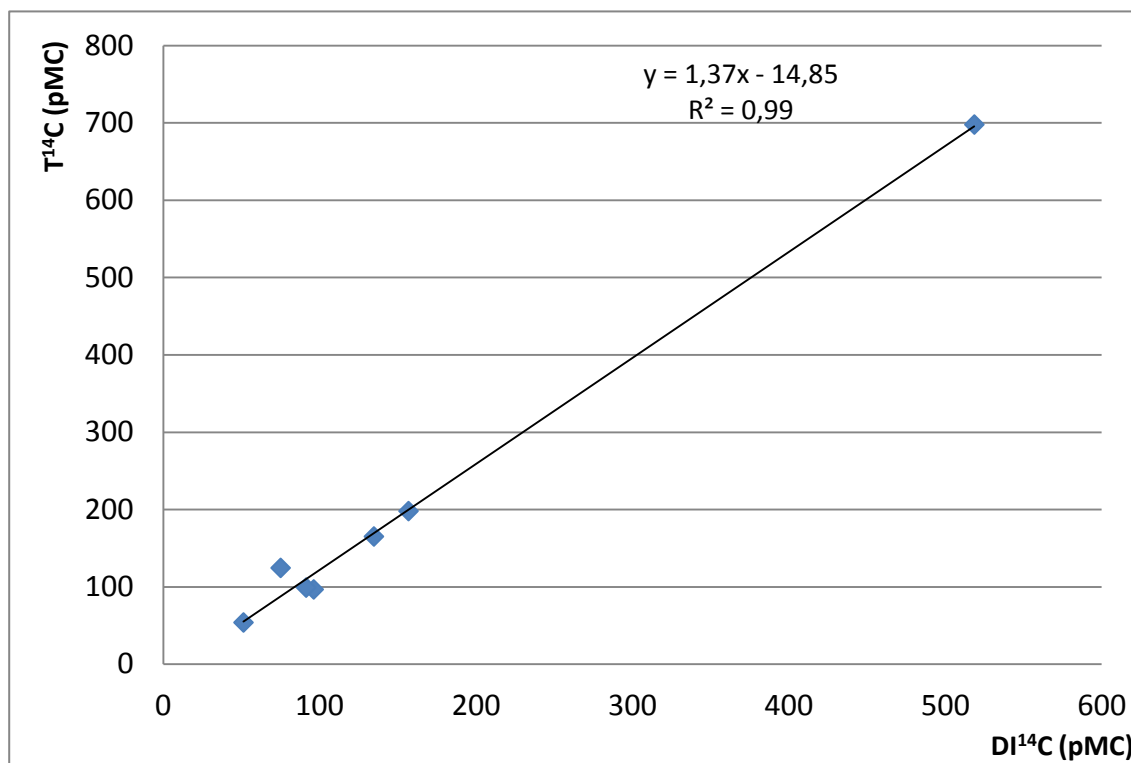
Az összes oldott széntartalom radiokarbon eredményeit tekintve kissé eltérő értékeket kaptam. Egyedül a Némedi patakra kapott teljes és szerves szén radiokarbon eredményei egyeznek meg, mely azt jelenti, hogy a szerves formák ^{14}C aktivitása is követi a természetes szintet. Ami könnyen belátható, hiszen egy felszíni kis mélységű vízfolyásról van szó, amelynek ^{14}C tartalma dinamikus egyensúlyban van a légkörével. A Psz-57 és Psz-11 esetében ez a két frakció fajlagos ^{14}C aktivitása is hasonló.

A természetes ^{14}C tartalmat a Psz-57, Némedi patak, Psz-11 a szerves formák nem haladják meg, viszont a TC ^{14}C eredmények minden esetben magasabbak, mint a szerves formáké. A Pszv3 a 100 pMC-t a szerves frakcióban lévő ^{14}C esetében már túllépi.

A Psz-54-es kút vizében a radiokarbon természetes szintjének közel hétszerese látható a szerves frakcióban fajlagosan a szénre.

A T^{14}C és a DI^{14}C eredmények 2 vízminta kivételével (Psz-57, Némedi patak) kisebb nagyobb mértékben különböznek.

Ha a vizek fajlagos radiokarbon tartalmát ábrázoljuk az oldott szerves frakcióra az összes oldott szén tartalmainak függvényében, akkor látható, hogy viszonylag jól illeszkednek egy egyenesre, viszont az illesztett egyenes meredeksége lényegesen eltér az 1:1 aránytól (11. ábra). Ez azt jelzi, hogy a szerves és szerves formák fajlagos radiokarbon aktivitása nem egyezik meg, de nagyon erősen korrelál egymással.



11. ábra. A DI¹⁴C és T¹⁴C tartalmak összefüggése a vízmintákban

Mivel a teljes és szerves formában oldott fajlagos ¹⁴C aktivitások a legtöbb esetben nem egyeznek meg, így valószínűsíthető, hogy a szerves formák C-14 szintje ekkor jelentősen eltér a szerves formához képest.

4.3. A telephely vízmintáinak NPO¹⁴C AMS mérés eredményei

A TC és DIC formák fajlagos radiokarbon tartalmából nyilvánvalóvá vált, hogy szerves formák jelentős mértékben hozzájárulnak a teljes fajlagos ¹⁴C kibocsátáshoz. A DOC részeként szerepelnek a POC és NPOC formák.

A szerves formák ¹⁴C preparálásánál bepárló és vákuumdesztilláló rendszer alkalmazása miatt a szerves formákból a nem kiűzhető szerves szén radiokarbon tartalma határozható meg, hiszen a POC alkotók a bepárlás hatására (felszabaduló DIC alkotókkal) elillannak a rendszerből.

Az NPOC frakciók radiokarbon eredményeit a 4. táblázat szemlélteti a mérési hibákkal kiegészítve. Az eredmények a Némedi patak kivételével minden kútvíz esetében jóval a természetes 100 pMC-t meghaladó fajlagos ^{14}C aktivitást mutatnak. A Psz-57 és Psz-11 estében a természetes szint 5-7-szerese látható. A Pszv3 tízszerese, míg a Pszv2.1 20-szorosa, a Psz-55 több mint 30-szorosa a természetesnek. A Psz-54-es kút rendelkezik a legnagyobb fajlagos ^{14}C tartalommal, mely 85000 pMC.

4. táblázat. NPOC ^{14}C AMS mérés eredmények

Kút mintanév	NPO ^{14}C (pMC)
Psz-57	554 ± 12
Némedi patak	99,77 ± 0,23
Psz-11	699 ± 40
Psz-V3	1117 ± 73
Psz-V2.1	2190 ± 140
Psz-55	3590 ± 220
Psz-54	85000 ± 6500

Tehát a felszíni víz, mely követi a légköri szén természetes ^{14}C aktivitását, az egyetlen, melynél nem tapasztaltam antropogén hatást.

Az eredmények tekintetében kijelenthetjük, hogy bizonyos esetekben a szerves frakcióban jelentős mértékű fajlagos radiokarbon aktivitás lehet jelen a tároló esetében. Fontos konklúzió, hogy a vizek teljes oldott széntartalmának legnagyobb része szervesetlen formákban van jelen, viszont a kis mennyiségű szerves formák (Psz-54-es kút esetében csupán 1,8 mg/l), jelentős fajlagos ^{14}C aktivitás többletet hordozhatnak.

4.4. Oldott széntartalom a Paksi Atomerőmű figyelőkútjainak vizében

A Paksi Atomerőmű területéről származó vízminták különböző fizikai és kémiai formában lévő szén megoszlását a szűrést követően Shimadzu típusú szén analizátorral határoztam meg, hasonlóan a radioaktív hulladéklerakó mintáihoz. 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 szerves 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 5. táblázat szemlélteti.

5. táblázat. A talajvízminták széntartalmának megoszlása az egyes frakciókban ($SD < 0,5 \text{ mg/l}$)

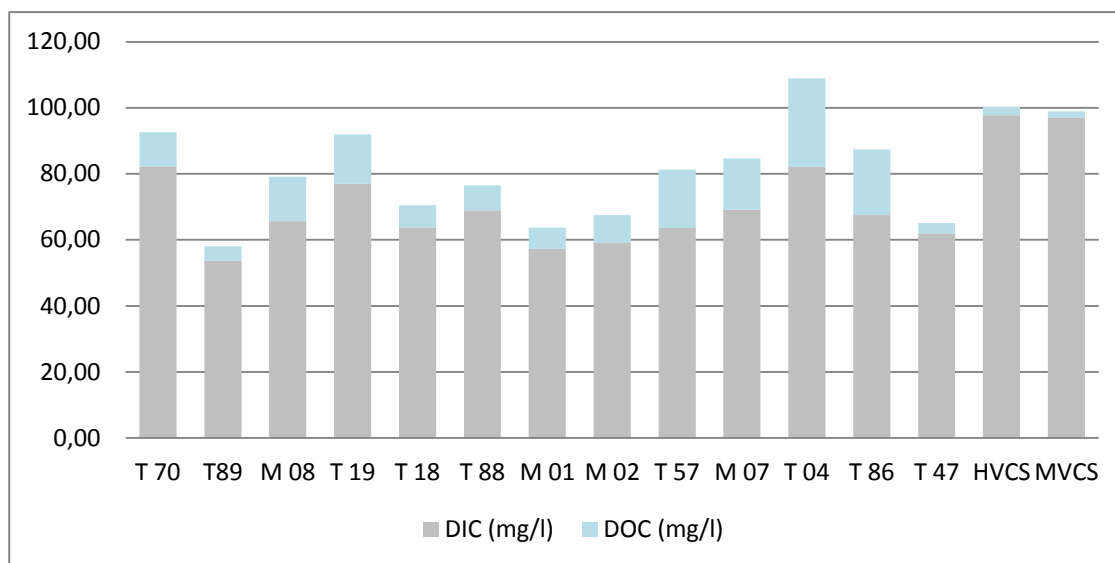
minta neve	TC (mg/l)	DIC (mg/l)	NPOC (mg/l)	DOC (mg/l)	POC (mg/l)
T 70	92,60	82,20	1,20	10,40	9,30
T89	58,10	53,60	0,90	4,50	3,60
M 08	79,00	65,70	0,90	13,40	12,50
T 19	91,90	77,00	0,70	14,90	14,20
T 18	70,60	63,70	1,10	6,80	5,70
T 88	76,50	69,00	1,80	7,50	5,70
M 01	63,70	57,30	1,00	6,40	5,40
M 02	67,50	59,10	1,10	8,40	7,30
T 57	81,30	63,60	1,10	17,70	16,50
M 07	84,70	69,20	0,80	15,50	14,70
T 04	108,90	82,00	1,40	26,90	25,50
T 86	87,40	67,50	1,20	19,90	18,80
T 47	65,10	62,00	0,80	3,10	2,30
HVCS*	46,3	97,74	2,70	2,51	-0,19
MVCS*	44,1	96,97	2,86	1,90	-0,96
átlag	79,00	67,10	1,10	12,00	10,90
szórás	14,20	8,90	0,30	6,90	6,80

*HVCS: Hidegvíz- csatorna, MVCS: Melegvíz- csatorna

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 határoztam 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 13. ábrán láthatóak.

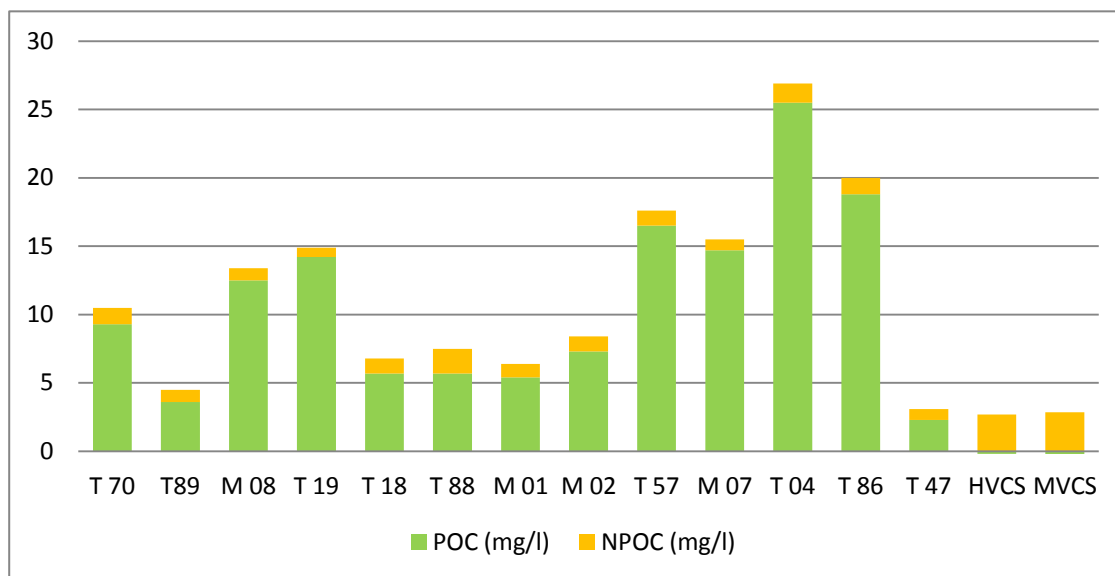
A vízminták összes széntartalma viszonylag szűk határok között változik. A kútvíz minták átlagos széntartalma $79,0 \pm 14,2$ mg/l. A TC és a DIC hasonló eredményeit az magyarázza, hogy a TC nagyobb része a szervesetlen frakcióhoz kötött formában van jelen. A 12. ábra az oldott szerves és oldott szervesetlen frakció megoszlását mutatja az összes oldott széntartalomban. 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.



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

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 13. ábra jól mutatja, hogy a DOC frakció legnagyobb részét a POC (kiűzhető szerves széntartalom) határozza meg.

A felszíni vizek (MVCS: melegvíz-csatorna és a HVCS: hidegvíz-csatorna) esetében kizárólag NPOC frakcióban található az oldott szerves frakció. Ezekben a nem kiűzhető szerves széntartalom közel háromszorosa a talajvizekben mért NPOC átlagos értéknek.



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

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.

4.5. Az atomerőmű vízmintáinak DI^{14}C és T^{14}C AMS mérés eredményei

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 6. táblázatban és a 14. ábrán láthatóak. A mérési bizonytalanság az ábrákon nem került jelölésre, a hiba minden esetben nagyságrendekkel kisebb volt, mint a mérés eredményei.

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

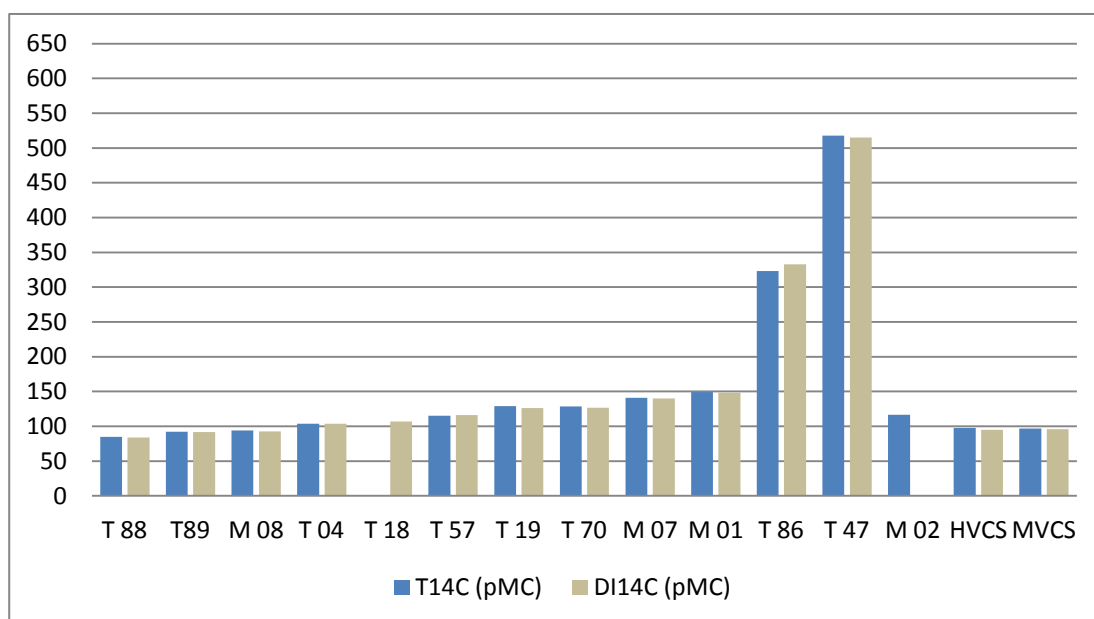
Mintanév	DI ¹⁴ C (pMC)	T ¹⁴ C (pMC)
T 88	84,0±0,4	84,6±0,3
T89	91,5±0,4	92,1±0,3
M 08	92,7±0,4	93,9±0,2
T 04	103,6±0,4	103,8±0,2
T 18	107,1±0,5	- *
T 57	116,1±0,5	115,3±0,6
T 19	126,4±0,5	128,9±0,5
T 70	126,8±0,5	128,3±0,4
M 07	140,2±0,6	140,8±0,4
M 01	148,4±0,6	149,2±0,5
T 86	332,8±1,2	322,9±2,0
T 47	515,0±1,9	517,7±2,7
M 02	-*	116,6±0,3
HVCS	94,9±0,4	97,7±0,5
MVCS	95,7±0,5	97,0±0,5

*A minták megsemmisültek a feldolgozás során

A Duna vizének radiokarbon koncentrációja 100 pMC alatti a HVCS és a MVCS esetében is. A 13 db kút víz esetében viszont csak 3db-nál tapasztaltam 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 jelentkezhet 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.

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.



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

4.6. Szerves formában oldott radiokarbon eredmények az atomerőmű mintáiban

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 szervesen kötött frakciótól, akkor az összegzett eredményekben is jelentkezni fog.

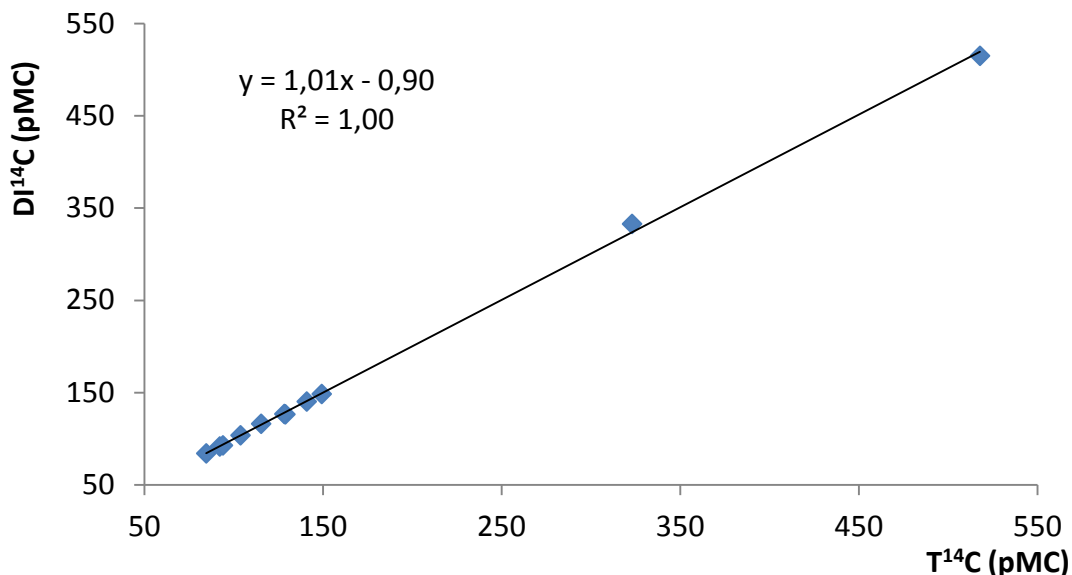
Amennyiben ábrázoljuk a fajlagos radiokarbon tartalmat (pMC) a szervesen kötött frakcióra a teljes szén értékei függvényében, akkor jól látható, hogy a mérési eredmények nagyon jól illeszkednek egy lineáris függvényre, ahol a mérési adatok korrelációs együtthatója 1,00.

Az illesztett egyenes meredeksége 1,01, a tengelymetszet pedig közel nulla (0,9) ami azt jelzi, hogy a szerves és szervesen kötött frakciók fajlagos radiokarbon tartalma lényegében azonos (15. ábra).

A 13 db kútvíz minta közül mindössze két olyan kút van (T57, T86), amelyben a szervesen kötött ^{14}C koncentráció nagyobb az összes szén radiokarbon koncentrációjától.

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.



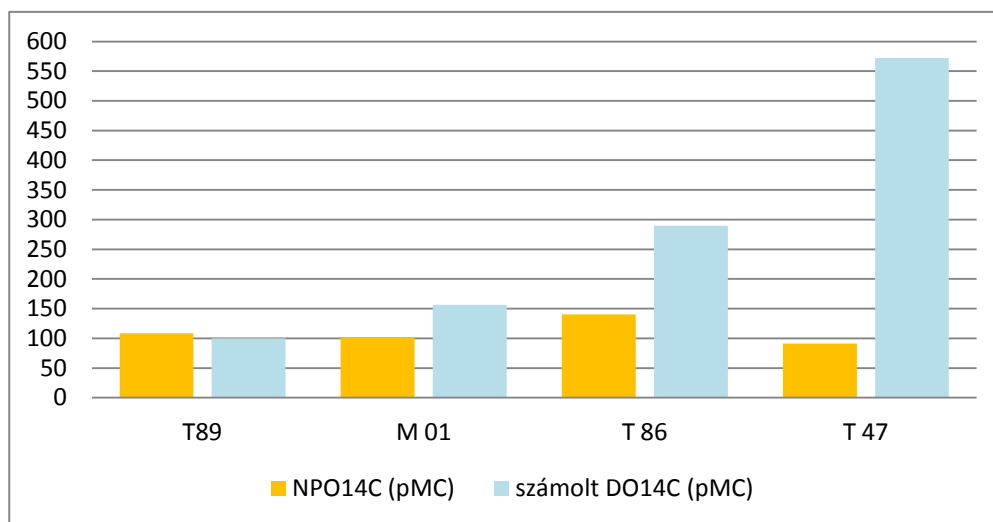
15. ábra. A vizekben a szervesetlen ($DI^{14}C$) és az összes oldott szén ($T^{14}C$) fajlagos radiokarbon tartalmának összefüggése

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 7. táblázatban és 16. ábrán láthatók).

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

mintanév	mért $NPO^{14}C$ (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.



16. ábra. DOC és NPOC frakcióinak radiokarbon koncentrációi

5. Összefoglalás

A magyarországi nukleáris létesítmények területén végzett környezeti monitoring keretében folyamatos ellenőrzés alatt áll a felszíni vizek és a talajvízfigyelő kutak radiokarbon tartalma. Ezen radiokarbon vizsgálatok rutinszerűen a vizek szerves széntartalmának ^{14}C vizsgálatára terjednek csak ki, hiszen a vizek teljes széntartalmának kb. 80-90%-át a szerves frakció teszi ki illetve a korábbi méréstechnikákkal csak ennek a frakciónak a mérésére volt lehetőség.

A debreceni MTA- Atommagkutató Intézet Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában végzett diplomamunkám során a környezeti vizek szerves eredetű radiokarbon tartalmának meghatározására irányuló kutatásokba kapcsolódtam be.

Kutatásaim kezdetén a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló telephely talajvizeinek különböző formában jelen lévő radiokarbon tartalmát vizsgáltam. A szerves frakción felül vizsgáltam a vizek teljes oldott széntartalom ^{14}C tartalmát, illetve az oldott szerves frakcióban lévő ^{14}C tartalmát. Az ezekhez szükséges előkészítési technikák kidolgozásában jelentős szerepet vállaltam.

Több vízminta esetében kaptam a légköri természetes ^{14}C szintet, vagyis a 100 pMC-t meghaladó értékeket, melyek mesterséges eredetű ^{14}C kibocsátásnak tulajdoníthatók. Az oldott teljes szén (TC) és az oldott szerves szén (DIC) ^{14}C tartalmát összevetve megállapítható, hogy a teljes szén fajlagos radiokarbon aktivitásához nem csupán a szerves frakció járul hozzá, hanem az oldott szerves formák által adott többlet is. Ezen következtetések alapján a mintákat kipreparáltam nem kiűzhető oldott széntartalom radiokarbon (NPO^{14}C) mérésére. A tároló kútjainak vizében szerves formában detektáltam esetenként jelentős fajlagos radiokarbon aktivitást, mely nagyobb mértékben hozzájárul a teljes ^{14}C kibocsátáshoz. A Püspökszilágyi RHFT megfelelő környezeti monitoringja szempontjából mindenképpen indokolt lenne a teljes széntartalom radiokarbon tartalmának mérése.

A lerakó radiokarbon eredményeit tekintve környezetvédelmi szempontból fontosnak tartottam, hogy a továbbiakban egy nagyobb nukleáris létesítményt is vizsgáljak. Ezért a Paksi Atomerőmű (PAE) területén lévő talajvízfigyelő kutak ^{14}C tartalmának vizsgálatát is célul tűztem ki. Lényeges szempont volt, hogy az erőműi légköri ^{14}C kibocsátás 95%-a szerves formákban van jelen.

Az oldott szerves és oldott teljes széntartalom fajlagos radiokarbon aktivitását vizsgálva a PAE kutak vizében rendkívül hasonló eredményeket kaptam. A két frakció eredményei teljes összhangban vannak, így feltételezhető volt, hogy az erőmű esetében a szerves formák nem adnak jelentős ^{14}C többletet. Azonban volt három kút, mely 100 pMC feletti értéket adott, így azokat kipreparáltam nem kiűzhető szerves széntartalom (NPOC) radiokarbon mérésére is. Az így kapott fajlagos ^{14}C tartalmak bizonyították, hogy a természetes szinthez közel mozognak. Összességében kijelenthető, hogy az atomerőműnél a talajvízben a teljes ^{14}C kibocsátás a szerves formában van jelen.

Eredményeim és kutatásom fényében a jövőben javaslom a környezetbe kijutó szerves formában lévő fajlagos radiokarbon aktivitáson felül a teljes széntartalom fajlagos radiokarbon aktivitásának vizsgálatát is, hiszen a két előkészítési módszer nem jelent sem időben sem technikában lényeges különbséget. Amennyiben a teljes és szerves szén frakciók (TC és DIC) ^{14}C tartalmára vonatkozóan nem látunk egyezést, szükségszerűnek tartom a szerves formák ^{14}C vizsgálatát is. Ez a módszer időigényesebb és körülményesebb, de indokolt esetben hasznos információt hordozhat. A talajvizek T^{14}C és NPO^{14}C koncentrációinak ismeretében a jövőben teljesebb képet kaphatunk a nukleáris létesítmények teljes ^{14}C kibocsátásáról.

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 számtalan 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] 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
- [5] Geyh, M.A., Schleicher, H., (1990): Absolute age determination. Physical and chemical dating methods and their application. Berlin, Springer Verlag
- [6] Barótfi István- Környezettechnika Mezőgazda Kiadó Bp. 2000.
- [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] 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.
- [11] Molnár Mihály: A radiokarbon ezer arca Természet világa 2012. május
- [12] Sues, H.E.: Radiocarbon concentration in modern wood: Science, v 12, 1955. p 415-417.

- [13] Svingor Éva, Dezső Zoltán, Balogh Kadosa: Fejezetek a környezetfizikából 7. fejezet: Mesterséges eredetű sugárzások a környezetben. Debreceni Egyetem Kossuth Egyetemi Kiadója, Debrecen 2003.
- [14] Domokos Sándor, dr. Forgács József, Kopasz Margit, dr. Kovács Nóra, Tóth Andrásné: Környezetvédelmi alapismeretek I. Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium BP. 2005
- [15] Scheitzer Ferenc- Tiner Tibor- Bérci Károly: A Püspökszilágyi RHFT Környezet- és sugárbiztonsága Budapest 2003.
- [16] Mebus A Geyh, An Overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater. Radiocarbon, Vol 42, Nr 1, 2000, p 99–114
- [17] Szántó Zsuzsa - Palcsu László - Futó István - Molnár Mihály - Svingor Éva: A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései- Vízbázis sérülékenységi vizsgálati módszerek. Földrajzi Konferencia, Szeged 2001.
- [18] Dr. Pais István: Általános, szervetlen és analitikai kémia Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1981.
- [19] Dr. Horváth Erzsébet: Talajvízvédelem. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet Digitális tankönyvtár 2011.
- [20] Szendrei Géza: Magyarország környezetgeokémiai állapota. MTA Földtudományok Osztálya, Környezetgeokémiai Albizottság Bp. 2006.
- [21] ISOTOPTECH ZRT. 2012: A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladékfeldolgozó és Tároló (RHFT) telepített automata mintavevő hálózatának, valamint hidrológiai rendszerének üzemeltetése és karbantartása. K5000-003/08A, Debrecen 2012.
- [22] ISO 5667-1:1993 Vízmintavétel és a mintavételi programok tervezése vízvizsgálatokhoz
- [23] MSZ ISO 5667-2:1993 A mintavételi technikák előírásai
- [24] EN ISO 5667-3:1995 vízminőség. Mintavétel. 3. rész: A minták tartósításának és kezelésének irányelve

- [25] MSZ ISO 5667-6:1995 Vízminőség. Mintavétel. 6. rész: Útmutató a folyókból és a patakokból végzett mintavételhez.
- [26] ETV- Erőterv Rt. Energetikai Tervező és Vállalkozó Részvénytársaság- A Paksi Atomerőmű üzemidő-hosszabbítása Környezeti Hatástanulmány Közérthető összefoglaló Bp. 2006.február 20.
- [27] Janovics Róbert Diplomamunka: Az automata talajvíz mintavevő rendszer tesztelése izotópanalitikai és oldott vizsgálatok segítségével 2008.
- [28] ISOTOPTECH ZRT. Környezeti monitoring rendszer üzemeltetése. Paks Jelentés 2013.
- [29] Svingor É., 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
- [30] MSZ EN 1484:1998 Magyar Szabványügyi Testület- Vízelemzés. Az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei
- [31] TOC- Vcpn Total Organic Analyzer User Manual. Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan 2010.
- [32] MSZ ISO 6060:1991 Magyar Szabványügyi Testület: A víz kémiai oxigénigényének meghatározása
- [33] 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
- [34] Bohátka Sándor: Vákuumfizika és- technika Eötvös Lóránd Fizikai Társulat Bp.2008.
- [35] 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.
- [36] 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.

- [37] Vogel J. S., 1992. Rapid production of graphite without contamination for biomedical AMS. Radiocarbon 34 (3): 344 – 350.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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
- [I1] <http://www.rhk.hu> (utolsó letöltés: 2014.11.07)
- [I2] www.atomeromu.hu/atomeromu (utolsó letöltés: 2014. 11.07)
- [I3] <http://www.health.gov.sk.ca/water-guidelines-water-quality> Maximum Acceptable Concentrations, “Summary of Guidelines for Canadian Drinking Water Quality” (utolsó letöltés: 2014.12.13.)
- [I4] http://nucleus.iaea.org/rpst/Documents/rs_IAEA-C1_to_IAEA-C9.pdf (utolsó letöltés: 2014.11.07)

Contents

1. Introduction	5
2. Literature overview	7
2.1. Origin of radiocarbon.....	7
2.2. ^{14}C , as a nuclear pollutant	9
2.3. ^{14}C developed by anthropogenic process and sources	10
2.3.1. Atmospheric bomb test.....	10
2.3.2. Nuclear Energy production	11
2.4. Water soluble carbon forms	12
3. Experimental	15
3.1. Introduction pf Püspökszilági L/ILW Repository	15
3.2. Groundwater monitoring network and sampling at the Repository	17
3.3. Introduction of Paks Nuclear Power Plant.....	21
3.3.1. Groundwater monitoring network and sampling at Paks NPP.....	24
3.4. Analysis of dissolved carbon forms.....	26
3.4.1. Sample preparation for dissolved carbon measurements	27
3.4.2. Instrumentation.....	27
3.5. Water preparation techniques for AMS ^{14}C analysis.....	29
3.5.1. Sample preparation of DIC ^{14}C	32
3.5.2. Sample preparation T ^{14}C with developments.....	33
3.5.3. Sample preparation NPO ^{14}C with developments	35
3.5.4. CO $_2$ Extraction from water samples	39
3.5.5. Graphitization process for AMS targets.....	40
3.5.6. ^{14}C measurements by AMS technique	42
3.5.7. ^{14}C standards and reference materials	45
4. Results and conclusions	46
4.1. Carbon dissolved in water samples of Püspökszilági L/ILW Repository..	46
4.2. DI ^{14}C és T ^{14}C AMS results from the L/ILW Repository.....	47
4.3. NPO ^{14}C AMS results from the L/ILW Repository	49
4.4. Carbon dissolved in water samples of Paks Nuclear Power Plant.....	51
4.5. DI ^{14}C és T ^{14}C AMS results from the Paks NPP.....	53
4.6. DO ^{14}C AMS results from the Paks NPP.....	55
5. Conclusions	58

References 60

Contents 65

Summary..... 67

Summary

Nowadays the major anthropogenic source of radiocarbon is the nuclear industry. Within the framework of nuclear environmental monitoring normally radiocarbon is monitored in the surface and underground water around the nuclear facilities. This radiocarbon monitoring activity mainly focuses on the dissolved inorganic fraction of water as this is the major mass carbon fraction and it is easier to measure using conventional nuclear analytical techniques.

I have done C-14 analyses of groundwater samples using the C-14 AMS (Accelerator Mass Spectrometer) facility of the Hertelendi Lab of Environmental Studies, INR/HAS, Debrecen. In the framework of this Diploma Work in the Lab I have joined to the C-14 studies of dissolved organic fraction in groundwater.

In the beginning of the project I have studied the groundwater samples from the Püspökszilág LILW Waste Repository Facility. I have determined the concentration of different carbon fractions in the water samples using a Shimadzu TOC-V_{CPN} Carbon analyzer. I have prepared the dissolved inorganic (IC) and total carbon (TC) fraction of water samples for C-14 analyses, where TC needed some preparation technique developments.

According the C-14 results of groundwater from the nuclear waste storage facility I thought it is important to check it in case of a bigger and different nuclear installation. Thus I aimed to investigate the C-14 level in different forms of organic carbon in the groundwater monitoring network of Paks Nuclear Power Plant (NPP), Hungary. As the 95% of airborne C-14 is released from Paks NNP in organic carbon forms it looked a relevant issue to investigate organic forms in the surrounding groundwater also.

The same preparation method was used for the NPP groundwater samples as it was used in case of the Waste Storage Facility samples. The sample preparation technique of T¹⁴C and NPO¹⁴C fractions have been further optimized and developed. NPP results showed that the major amount of C-14 is present in the dissolved inorganic forms there.

Main conclusion of my work is that I would recommend to measure not only the inorganic carbon C-14 content but also the C-14 of total carbon fraction. Larger differences between TC and DIC fractions were observed in case of the Püspökszilág L/ILW waste storage facility groundwater samples C-14 results. The preparation method of TC fraction is not more complicated as DIC preparation for AMS C-14 analyses and TC gives more reliable picture about the total C-14 release of nuclear facilities.

