

1. Bevezetés

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetében (ATOMKI) működő Környezetanalitikai Laboratórium legfőbb feladatának környezetünk védelmének szolgálatát tekinti. Ehhez a munkához az ún. környezeti izotópokat hívja segítségül. Alapértelmezésük szerint a környezeti izotópok a hidrológiai, geológiai és biológiai rendszereket felépítő öt leggyakoribb elem, a H, C, N, O és S természetben előforduló izotópjai. Ezek egy része stabil (^1H - ^2H , ^{12}C - ^{13}C , ^{14}N - ^{15}N , ^{16}O - ^{18}O , ^{32}S - ^{34}S), mások radioaktívak (^3H , ^{14}C). A stabil izotópok alkalmazásának alapja az, hogy relatív tömegkülönbségük miatt fizikai, kémiai biológiai folyamatokban eltérően viselkednek, a két izotóp aránya a folyamat során megváltozik, a változásból a folyamat jellegére következtethetünk. A radioaktív izotópok jelentőségét az adja, hogy bomlásuk lehetővé teszi a természeti folyamatok időbeli nyomon követését. A technikai lehetőségek bővülésével az említett öt elemen kívül egyre több elem természetben előforduló izotópjait sikerült bevonni a kutatásokba. Földtani és hidrológiai vizsgálatokban kiemelkedően fontos szerephez jutottak a nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr és Xe). Egy részük mint radioaktív bomlástermék a földtani kormeghatározást segíti (K/Ar módszer, (U+Th)/He módszer), mások kémiai semlegességük miatt a földtani folyamatokban nyomjelzőként kezelhetők.

Több évtizedes fejlesztőmunka eredményeként ([Cso86] [Her87] [Her89], [Her90]) az 1990-es évek közepén laboratóriumunkban a ^{14}C módszer és a könnyűelemek (H, C, N, O, S) stabilizotópjainak vizsgálata képezte az izotóphidrológiai kutatások alapját. A következő lépés volt ezek kiegészítése a vizek tríciumtartalmának mérésével. Vízbázisok sérülékenységvizsgálatánál ez gyakran 0,1 Bq/l alatti trícium-aktivitáskonzentrációk mérését követeli meg. Ennek technikai hátterét teremtette meg egy Fisons Instruments gyártmányú,

VG-5400 típusú nemesgázmérő tömegspektrométer beszerzése 1994-ben. A berendezéssel meghatározhatóak gázkeverékekben levő vagy vízben oldott nemesgázok koncentrációi, illetve izotóparányai. Alkalmazási köre kiterjed az igen kis tríciumkoncentrációk mérésétől a földtani kormeghatározáson át, a múltbeli klíma rekonstrukcióján keresztül az atomreaktorok működésének vizsgálatáig (lásd 2. fejezet).

Egy nagyteljesítményű számítógép számtalan feladat megoldásának szükséges, de nem elegendő feltétele, használható csak a hardverekkel és szoftverekkel együtt lesz. A nemesgáz tömegspektrométerrel ugyanez a helyzet, használhatóságát a hozzá csatlakoztatott mintakezelő egységek, illetve a kidolgozott mintavételi és kezelési módszerek szabják meg. A berendezéshez kifejlesztett gázbeeresztő és gáztisztító, valamint a vizek tríciumtartalmának meghatározását lehetővé tevő vízkigázosító rendszert diplomamunkámban ismerttettem [Pal98]. Jelen dolgozatomban szeretném bemutatni az általam bevezetett nemesgáz-mintavételi eljárásokat, a mintakezelő módszereket, illetve az eddig meghonosított alkalmazásokat és az elért eredményeket. A bemutatásra kerülő doktori (PhD) munka célkitűzései a következőkben foglalhatók össze:

1. Metodikai fejlesztések:

- A víz tríciumkoncentrációjának a termelődő hélium alapján történő mérése során a minta tárolására hagyományosan üveglombikokat alkalmaznak. Az üveglombikokkal kapcsolatban felmerülő problémák kiküszöbölésére fémlombikok használatát vezettem be. Mérésekkel bizonyítom ezek előnyeit.
- Ismertetem a tríciumkoncentráció meghatározásakor a mérés reprodukálhatóságát, igazolom, hogy az általam használt módszer alkalmazásakor mind a bizonytalanság, mind pedig a detektálási határ alacsonyabb, mint más elterjedt módszerek esetén.
- Bemutatom a vízben oldott nemesgázok mintázására kifejlesztett mintavevőt és mérési eljárást.

2. Metodikai fejlesztéseim eredményeképpen az alábbi kutatási témákban értem el eredményeket:

- A kis tríciumaktivitások ($<0,1$ Bq/l) mérésének jelentőségét és szerepét a vízbázisok veszélyeztetettségének felismerésében a kótaji vízbázis példáján mutatom be.
- A püspökszilágyi radioaktív hulladék-kezelő és -tároló (RHKT) alatti vízbázis példáján szemléltetem a tríciummérések szerepét és fontosságát komplex hidrológiai elemzésekben és bemutatom elért eredményeimet.
- Ismertetem a Kelet-Magyarországon hullott csapadékvíz stabilizotóparányának és tríciumkoncentrációjának éves idősorából levont hidrológiai és meteorológiai következtetéseimet.
- Ismertetem a termálvizekben, illetve a mecseki uránbánya alatti aleurolit formációban lévő vízben oldott nemesgázok mérésével nyert eredményeimet.
- Demonstrálom az atomerőmű primerkörében oldott nemesgázok mérésének szerepét a fűtőelem-tokozás meghibásodásának korai felismerése érdekében.
- Ismertetem a xenon és kripton aktív szenen szobahőmérsékleten történő adszorpciójára vonatkozó vizsgálati eredményeimet.

Az értekezés szerkezete az alábbiak szerint alakul: A *Bevezetés* utáni fejezetben rövid áttekintést adok a nemesgázok néhány tudományterületen betöltött szerepéről. A *3. fejezetben* bemutatom a mérésekhez használt tömegspektrométert és az általam épített mintakezelő rendszereket. A következőkben képet adok a tríciumkoncentráció nagyérzékenységű mérésére támaszkodó kutatásaimról, valamint a természetes vizekben oldott nemesgázok vizsgálatáról. Ismertetem az atomerőmű primerkörében oldott nemesgázok koncentrációjából és izotóparányából levont következtetéseimet, illetve egy aktív szentes nemesgázszűrő kifejlesztésében elért eredményeimet. A magyar és angol nyelvű *Összegzést* a *Közlemények* és az *Irodalomjegyzék* követi, s végül a dolgozatot a *Köszönetnyilvánítás* zárja.

2. A trícium és a nemesgázok szerepe és alkalmazása néhány tudományterületen

2.1 A trícium

Trícium a hidrológiában

A trícium (^3H vagy T) a hidrogén radioaktív izotópja, amely β -bomlással, 12,43 év felezési idővel, 18,6 keV maximális energiával a hélium 3,016 amu tömegű izotópjává bomlik [Wei76]. A trícium természetes körülmények között a troposzférában és a sztratoszférában a kozmikus sugárzás hatására keletkezik a nitrogén 14-es izotópjából a $^{14}\text{N}(\text{n},\text{T})^{12}\text{C}$ magreakcióban [Lal67]. A képződött trícium nagy része gyorsan vízzé oxidálódik (HTO) és bekerül a földi vízkörforgásba. Csak egy elenyésző része marad triciált hidrogéngáz (HT) formában [Mas74].

A földfelszínre csapadék (eső, hó, dér, zúzmara, köd) formában lehulló víz egy része beszivárog a felszín alá, míg a többi patakokban, majd később folyókban eljut a tengerekbe, óceánokba. A triciált vízmolekula természetes nyomjelzőként halad a víztömeggel, mérésével értékes információt kapunk a víz útvjáról [Tol69][Sch88]. A felszín alá bejutott víz tríciumtartalma a beszivárgás után a radioaktív bomlástörvénynek megfelelően exponenciálisan csökken, ezért alkalmas vízkor-meghatározásra [Kau1954], keveredési viszonyok becslésére és vízáramlás modellezésére.

A tríciumkoncentráció nemzetközileg elfogadott egysége az ún. "tritium unit" (TU) (korábbi magyar használatnál trícium egység TE). Egy hidrogéntartalmú vegyületnek 1 TU a tríciumkoncentrációja, ha a trícium és a

hidrogén aránya 10^{-18} . Víz esetében 1 TU megfelel 0,118 Bq/liter aktivitáskoncentrációnak. Dolgozatomban a TU egységet fogom használni.

Ha eltekintünk az esetlegesen előforduló helyi antropogén szennyező hatásoktól (pl. nukleáris létesítmények), akkor a környezeti vízminták trícium-koncentrációja legfeljebb néhányszor 10 TU lehet. Napjainkban a csapadék tríciumtartalma 4-20 TU között mozog, földrajzi és időszakos eloszlást mutatva (5.3 fejezet).

A hidrológiában a tríciumot használják leggyakrabban annak vizsgálatára, hogy egy vízáradó rétegbe jut-e friss csapadék. Ha a vízáradó része a vízkörforgásnak, akkor a kitermelt víz pótlódik, a tárolt víz folytonosan megújul. Mély és/vagy nagy területre kiterjedő víztartókban általában régi és fiatal vizek keverednek. Még kis mennyiségű modern víz jelenléte is fontos lehet, mert jelzi a víztartó kapcsolatát a modern vízciklussal. A fokozott vízkitermelés növelheti a friss víz arányát, a trícium mennyiségének növekedése időben figyelmeztet a túlermelés veszélyére.

Hulladéktárolók létesítésénél fontos szempont, hogy környezetükben minimális legyen a vízmozgás, ami a tárolóból esetleg kiszivárgó szennyező anyagot elszállíthatja. Ha a tervezett létesítményhez közeli víztartóban nincs kimutatható trícium, akkor az előbbieket szerint a víztartó zárt, feltehetően védett a tárolóból kikerülő anyagokkal szemben is.

Magyarország csaknem egész területén előfordulnak melegvízforrások, többségük szénhidrogén lelőhelyek közelében található. Ezek általában több ezer éves vizek, amelyek néhány száz, esetenként 1000 m körüli mélységből törnek fel. A szénhidrogén-bányászathoz kapcsolódóan termelt, különböző ipari adalékanyagokkal szennyezett vizeket nagy mélységekben, közvetlen bevezetéssel helyezik el az ország számos területén. A bevezetés veszélyeztetheti a befogadó övezetek (különböző típusú üledékek egymásra rakódott egysége) környezetében lévő termálvizeket. Az esetlegesen bekövetkezett szennyeződést a vizekben megjelenő trícium már korai stádiumban jelezheti.

A fenti vizsgálatok a trícium igen kis mennyiségének (<1 TU) kimutatását igénylik.

A trícium mérése

Tríciumtartalmú anyagok aktivitása, illetve aktivitáskoncentrációja meghatározható, ha számláljuk a radioaktív bomlás során emittált béta-részecskéket [Wei76]. A víz tríciumtartalmának mérésére elterjedt módszer a folyadékszcintillációs (LSC Liquid Scintillation Counting) számlálási technika, amikor a vizsgálandó mintát műanyag vagy üveg küvettában összekeverik egy olyan, általában szerves vegyületekből készült szcintillációs koktéllal, ami a béta-részecske hatására fényfelvillanással válaszol. A felvillanás erőssége és száma fotoelektron-sokszorozóval mérhető, ami által felvehető a trícium béta-spektruma, és kiszámítható a minta aktivitása. Az LSC-s mérések detektálási határa erősen függ a háttér aktivitásától, hatásfoka pedig a keverési arányok, a használt szcintillációs koktél minősége, s egyéb paraméterek miatt 30-70% között mozog. Egy jó berendezés detektálási határa 2-4 Bq/liter (17-34 TU), ami alacsony háttérű mérőhelyen még néhányszor kevesebb is lehet [Öst82]. Tovább csökkenthető a detektálási határ, ha mérés előtt a vízmintát elektrolitikusan bedúsítják, mivel a víz elektrolízise során az izotópfrakcionálódás következtében a maradványvízben nagyobb a tríciumkoncentráció, mint a felszabadult hidrogéngázban [Cla76]. A 10-100-szorosan bedúsított víz tríciumtartalmát ezután a fentebb említett módon határozzák meg, az eredeti vízminta tríciumkoncentrációja pedig a dúsítási faktor figyelembevételével határozandó meg. Ennél a módszernél már 1 TU-ra is le lehet csökkenteni a detektálási határt. Jobb a hatásfoka a gáztöltésű proporcionális számlálócsöveknek (GPC Gas Proportional Counting). Ennél a módszernél a vízből először hidrogéngázt kell fejleszteni (pl. cinkredukciós módszerrel [Flo85]), ami betölthető a proporcionális számlálócsőbe. A technika érzékenysége növelhető, ha a vízmintából készült hidrogéngázt metánná vagy etánná konvertálják, és azt használják töltőgázként. Alacsony háttérű berendezéssel 0,05-0,08 TU tríciumtartalmat még ki lehet mutatni [Öst82].

A számlálásos technikáknál pontosabb eredmény és alacsonyabb detektálási küszöb érhető el akkor, ha a trícium bomlásából származó hélium-3 leánytermék mennyiségét mérjük tömegspektrométerrel [Cla76] [Jen76] (2.1.1. táblázat). Az

általánosan használt módszer szerint fél liter vizet üveglombikban kigázosítanak, majd a lombikot szűrőlánggal leforrasztják. Az így evakuált mintát hat hónapig tárolják fagyasztószekrényben. Elegendő tárolási idő után tömegspektrométerrel meghatározható a termelődött hélium mennyisége. A víz tríciumkoncentrációja az alábbi képlettel számolható (2.1.1) [Bay89]:

$$c_{tric} = \frac{{}^3He_{tric}}{C} \cdot \frac{e^{\lambda t_{mk}}}{1 - e^{-\lambda t_{km}}} \cdot \frac{1}{M \cdot (1 - S/1000)} \cdot \left[1 - (\alpha - 1) \cdot \frac{M_o - M}{M_o} \right] \quad (2.1.1)$$

ahol c_{tric} a víz tríciumkoncentrációja, a ${}^3He_{tric}$ a képződött hélium mennyisége normál-köbcentiméterben (ccSTP: cubic centimetre on standard temperature and pressure), a C a normál-köbcentiméterből TU-ba való átszámítási faktor ($2,4889 \cdot 10^{-15}$ ccSTP/g/TU), a λ a trícium bomlási állandója, a t_{mk} és a t_{km} a mintázás és a kigázosítás, illetve a kigázosítás és a mérés között eltelt idő, az S a sótartalom %-ben, az M_o és az M a minta tömege a kigázosítás előtt és után grammban, az α pedig a víz párolgása során fellépő izotópfractionálódási faktor (a tríciumkoncentrációk aránya a folyadék illetve gőz fázisban).

A különböző módszereket és a rájuk jellemző paramétereket a 2.1.1. táblázatban foglaltam össze.

2.1.1. táblázat: A víz tríciumtartalmát meghatározó különféle módszerek szükséges mintamennyisége, detektálási határa, illetve pontossága 20 TU-s minta esetére

Módszer	Szükséges mintamennyég (dm ³)	Detektálási határ (TU)	Relatív hiba (%)
LSC	0,01	15-30	50-100
LSC+dúsítás	0,5-2	0,5-1	8-12
GPC	0,005-0,01	2-5	20-30
GPC+dúsítás	0,5-2	0,05-0,08	5-10
³ He alapján	0,5-3	0,003-0,005	2-5

Mint minden analitikai módszernél, itt is szembe kell nézni olyan nehézségekkel, melyek befolyásolják a mérés menetét és eredményét. A

tároláshoz használt üveglombik anyaga jelentős mértékben tartalmazhat oldott héliumot. Ez még akkor is számottevő héliumszennyezést okozhat a mintában, ha a héliumra alacsonyabb diffúziós paraméterrel rendelkező alumínium-boroszilikát üvegből készül a lombik. Az üveg anyagából legnagyobb mértékben a kigázosítás utáni leforrasztás közben szabadul fel az oldott hélium, amikor a megolvadt üveg elereszti a magába rekesztett gázokat [Suc90]. Héliumszennyezést okoz a tárolási idő alatt a levegőből és az üveg anyagából bediffundáló hélium is. Ezeket az effektusokat csökkenteni lehet úgy, hogy az üveglombikokat 500°C-on nagyvákuumon szívjuk 1-2 napig. Ezáltal az oldott gázok felszabadulnak, a szivattyúk pedig elszívják őket. A tárolási idő alatti diffúziót -20°C-on történő tárolással nagymértékben redukálhatjuk. A kigázosítás előtt a vízmintákat, az irodalom szerint, lehetőleg úgy kell az üveglombikokba juttatni, hogy azok a levegővel ne érintkezzenek, ily módon elkerülhető az eseteleges levegőnedvesség-szennyeződés [Bay89]. Ezért az egész procedúrát nitrogénatmoszféra alatt végzik. A levegőnedvesség szennyező hatása erősebb, ha a levegő páratartalma valamilyen antropogén hatás miatt tríciummal szennyezett (pl. nukleáris létesítmények a környéken).

Az általában lombikonként fél liter víz kigázosítása viszonylag egyszerű feladat. A víz feletti teret kell folyamatosan szivattyúzni, miközben a vizet rázzák. Alkalmaznak ultrahangos rázást, vagy egyszerű, frekvenciájában változtatható, alternáló mozgást végző rázást. A víz ilyenén rázása felgyorsítja az oldott gázok felszabadulását, melyeket aztán a szivattyúk elszívják. Kevesebb, mint egy óra elegendő fél liter víz tökéletes kigázosításához. A kigázosítási folyamat után a lombikokat le kell forrasztani, majd általában hat hónapig fagyasztószekrényben kell tárolni.

A tárolást követően a termelődött héliumot be kell juttatni a tömegspektrométerbe. Ehhez az üveglombikot gumigyűrűk segítségével a beeresztőrendszerhez kell csatlakoztatni. Az üveg törőzár feltörése után a vízgőzáramlás sodró hatásának segítségével a hélium egy kapillárison keresztül bejuttatható a folyékony nitrogénnel hűtött csapdáig. Ennél a lépésnél két komoly problémával kell szembenézni. Bármennyire is jó a gumigyűrű

minősége, valamennyi hélium mindig beszivárog a beeresztőrendszerbe a gumi és a fémház érintkezésénél. A másik veszélyt az üveg törőzár feltörésekor keletkező üvegpor jelenti, ami a rendszer vákuumszelepeinek károsodását okozhatja még szűrők beiktatása esetén is. A lombik víz feletti terében jelen van a képződött hélium legalább 99%-a, amit az előbb leírt módon, 120 másodperc alatt be lehet juttatni a tömegspektrométerbe, ahol a héliumizotóp-csúcsokat meg lehet határozni. A mért értékeket ismert izotópösszetételű száraz levegőre kell kalibrálni. A módszer részletes leírása a "Módszerfejlesztés a trícium bomlásából származó hélium tömegspektrométeres mérése céljából" című diplomamunkában megtalálható [Pal98]. Az említett problémák miatt és a hatékonyabb mérések végett néhány újítást vezettem be a víz tríciumkoncentrációjának mérésénél, amit a 4. fejezetben részletezek.

2.2 Nemesgázok

Nemesgázok a geológiában és a hidrológiában

A környezetkutatásban számos olyan folyamatot felhasználnak, melyekben nemesgázizotópok keletkeznek vagy valamely fizikai-kémiai hatás révén ezen elemek koncentrációja, illetve izotóparánya megváltozik. A természetben radioaktív és stabil nemesgázizotópok magreakciók, radioaktív bomlás és spontán hasadás eredményeként keletkeznek.

Mennyiségük és összetételük különféle folyamatok során változáson megy keresztül. A nemesgázizotópok vizsgálatai sokféle kutatási területen szolgáltatnak jelentős információkat. Nemesgázmérések sikerrel alkalmazhatók pl. hidrogeológiában áramlási viszonyok, közet-víz kölcsönhatások elemzésében, klímaváltozás, közetfejlődés, földmozgások, vulkanikus tevékenységek vizsgálata során. A teljesség igénye nélkül bemutatok néhány geológiai és hidrológiai alkalmazást.

Felszín alatti vizek korának meghatározása, különösen néhány száz évnél idősebb vizek esetében a víztartó rétegek bonyolult geológiai és hidrogeológiai viszonyai miatt gyakran nagyon nehéz feladat. A kormeghatározás bizonytalansága megnehezíti az áramlási rendszerek rekonstrukcióját, az átlagos

tartózkodási idők megadását. Idős vizek korát leggyakrabban a vízben oldott szervesetlen szén ^{14}C aktivitásából számítják. Az aktivitás vízkorra történő átszámítását megnehezíti, hogy nem ismerjük a szén kezdeti aktivitását, amely a csapadék leszivárgása során talajból/közetből beoldódott inaktív szén mennyiségétől függ. Ennek becsléséhez különböző geokémiai modelleket kell segítségül hívni. Az alkalmazott modellek újabb hibát okozhatnak a kor megadásában. A hiba csökkenthető, ha egy kémiaiilag semleges nyomjelzővel követjük a víz útját. Erre a célra alkalmasak a nemesgázok [Stu92a] [Cse99] [Jam00].

Egy másik példa a nemesgázok vizsgálatának alkalmazására. Nagyaktivitású radioaktív hulladékok elhelyezését mély geológiai formációkba tervezik. A hulladéktároló biztonsága szempontjából kulcsfontosságú kérdés a befogadó kőzetben lévő pórusvizek kora: minél idősebb vizet tartalmaznak, annál kisebb a valószínűsége annak, hogy a tároló mérnöki gátjainak tönkremenetele után a radioaktív elemek a víz közvetítésével a felszínre juthatnak. Egy tározó kialakítására alkalmas kőzet kis permeabilitású, és nagyon kevés vizet tartalmaz, így a radiokarbon-kormeghatározáshoz elegendő víz kinyerése komoly nehézségekbe ütközik. Alternatív lehetőséget kínálnak a radioaktív bomlás során keletkező és a pórusvízben felhalmozódott nemesgázizotópok. [Mar79] [And85] [Tor85] [Stu92a] [Sol96] [Zub97] [Ose98]. A természetben előforduló radioaktív elemek bomlástermékeiként a kőzetekben keletkező radiogén nemesgázok a pórusvíz–kőzet kölcsönhatása során a pórusvizekbe jutnak és ott folyamatosan felhalmozódnak. A vízben oldott He mennyiségéből és $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparányából, valamint a $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ és $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ izotóparányokból a felgyülemeléshez szükséges idő, azaz a pórusvíz tartózkodási ideje kiszámítható [Mar79] [Bot84] [Zai87] [And89] [Pea91] [Son92] [Suc93] [Tol96].

Az atmoszférában a hélium izotóparánya $^3\text{He}/^4\text{He} = R_a = 1,3841 \cdot 10^{-6}$. A földkéregben az U és Th bomlása során ^4He , a $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H} \rightarrow ^4\text{He} + ^3\text{He} + \beta^-$ magreakcióval ^4He és ^3He keletkezik. A folyamatok eredményeképpen a földkéregben nő a He mennyisége, a $^3\text{He}/^4\text{He}$ arány eltolódik 0,01 – 0,05 R_a érték felé [Nic57]. A felső köpeny U és Th tartalma jóval kisebb, mint a kéregé, ezért a

köpenyi hélium lényegében a bolygó kialakulásakor bezárt gáz izotóp-összetételét őrzi, és izotóparánya $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{köpeny}} = (8 \pm 1) \cdot R_a$ [Kur81]. Ez az arány csak nagyon kis mértékben változik a csekély mennyiségű U és Th alfa-bomlásának hatására. Az izotóparányok alapján a vízben oldott gázról kideríthető, hogy a kéregből vagy a köpenyből ered-e. Ebből törésvonalakra, azok helyzetére [Pol00], illetve termálvizek eredetére következtethetünk [Zub95].

Mélyebb vizekben vagy pórúsvízben oldott argon koncentrációját megmérve kiszámíthatjuk, hogy a vízben oldott összes héliumból mennyi az atmoszférikus eredetű és mennyi származik radioaktív bomlásból. Egy víztartót több ponton mintázva és megmérve a bomlásból származó hélium mennyiségét, becslést adhatunk a víz áramlási irányára és sebességére, a $^3\text{He}/^4\text{He}$ arány pedig a keveredési viszonyokról [And85] és a vízbázis kiterjedéséről nyújt információt [Nat99] [Jam00].

Ha a héliummérést uránméréssel egészítjük ki, kormeghatározást is végezhetünk (U/He módszer [Rut06] [Fan65])(6.2. fejezet). Az U/He módszer segítségével néhány ezer évestől akár 400 millió éves vizek is datálhatók [Dav66] [Sei78] [Bat79] [Tor80] [And82] [And85]. Apatit ásványokra alkalmazott kormeghatározási módszer az urán-tórium-hélium termokronológia. A hélium diffúziója a kőzetekből erősen függ a hőmérséklettől, például a képződő apatit hűlése során a kristály 80°C-nál már jelentős mértékben, 45°C-on pedig kvantitatíve zárt héliumra [Wol96] [Hou99]. A kőzet urán-, tórium- és héliumtartalmát mérve meg lehet állapítani, hogy az apatit mikor érte el a kritikus hőmérsékletet. Hasonló módszerrel lehet megmondani a vízből kiváló aragonit korát is. Az aragonit 20-100°C-os vízből válik ki, és szinte csak az uránt építi magába, míg a tórium az oldatban marad. Megmérve urán- és héliumtartalmát a bomlástörvény alapján a kikristályosodás ideje kiszámítható.

A felszín alatti vizek információt tárolnak a múltbeli klímaváltozásokról. Az utolsó jégkorszak helyi hőmérsékleti viszonyainak kvantitatív meghatározását szolgálja az ún. „nemesgáz termométer” [And79] [Cla97] [Fon93] [Rud84] [Stu89] [Stu93] [Stu92b] [Stu95]. Alapja az, hogy a gázok, így a nemesgázok

vízben oldhatósága is hőmérsékletfüggő, ezért a vízben oldott nemesgázok koncentrációját a beszivárgás idején meglévő talajhőmérséklet szabta meg [Stu93] [Stu00]. Elméleti számítások azt mutatják, hogy a vízben oldott nemesgázok koncentrációjából 1-2% pontossággal megadható a beszivárgás hőmérséklete [Bal99] [Aes99] [Aes00].

A földtani kormeghatározás területén a kálium-argon módszer az egyik legelterjedtebb [Dal69]. Magmás és vulkanikus kőzetek keletkezésének, üledékes kőzetek metamorfózisának idejére lehet következtetni, ha a kőzet ásványaiban a káliumtartalom mellett az argonizotópok mennyiségét is mérjük. Ekkor az évmilliók alatt a káliumból termelődött ^{40}Ar mennyiségéből kort lehet számolni. A módszer továbbfejlesztése az Ar-Ar módszer [Sam87] [McD88] [Ton01]. A kőzetet neutronokkal besugározzák, aminek hatására a ^{39}K -ból ^{39}Ar keletkezik. Nemesgáz tömegspektrométerrel mérve az argonizotópokat, a csúcsintenzitásokból a káliumtartalom is és a radiogén ^{40}Ar mennyisége is számolható.

Asztrofizikai kutatásokban érdekes tényező a Földet érő kozmikus por mennyisége. A Földre érkező kozmikus porban (40 millió kg/év) lévő hélium izotóparánya nagyon eltér a légköri héliumétól [Mar95] [Mar99]. A tengerfenéki üledék ^3He tartalma 95%-ban kozmikus eredetű, ezáltal az üledékekből mért hélium izotóparányának meghatározásával reprodukálható a múltbeli kozmikus por mennyiségének időbeli változása.

Atomerőművi nemesgázok

A nyomottvizes atomerőművek primerkörében a moderátorként és hőhordozóként alkalmazott víz radiolízise során hidrogén és oxigén keletkezik. Mivel a keletkezett gázkeverék robbanásveszélyes és az oldott oxigén megnöveli a műszaki elemek korrózióját, ezért a keletkező gázokat ki kell vonni a primerkörből. Az oxigén megkötésére redukálószer adnak a vízhez (pl. hidrazin), miközben a primerkört az üzemi körülmények között folyamatosan kigázosítják. A kioldódott hidrogént oxidálják, és víz formájában gyűjtik össze. A primerkörből kivont gáz kis része nemesgáz, melynek egy része radioaktív. A

felszabadult nagy aktivitású nemesgázokat, nemesgázsűrűn keresztül kieresztik a légkörbe. Honnan ez a sok primerkörü nemesgáz?

A primerkörü víz eleve tartalmaz légköri eredetű oldott nemesgázokat, melyek részaránya a fentebb említett kigázosítás miatt folyamatosan csökken, hacsak nincs valamilyen atmoszférikus beömlés a rendszerbe. A hőhordozó gáztartalmának levegőjárulékát az ^{40}Ar koncentrációjából lehet számolni, mivel ennek az izotópnak nincs forrása a primerkörben.

Vannak azonban olyan nemesgázizotópok, melyek jelentős mennyiségben termelődnek különféle nukleáris folyamatokban. Az urán (és a plutónium) maghasadása során nemesgáz hasadási termékek is keletkeznek, főleg a xenon és a kripton radioaktív (pl. ^{135}Xe , ^{85}Kr) és stabil izotópjai (pl. ^{136}Xe , ^{86}Kr) [Ozi83]. A radioaktív hasadási termékek (pl. jódiotópok) és a reaktor aktivációs termékeinek bomlástermékeként is születnek nemesgázizotópok. Alfabomló izotópok sugárzásának hatására ^4He keletkezik, míg a ^{10}B és egy neutron magreakciójának hatására létrejövő trícium bomlásterméke a ^3He . A pH beállítása céljából a primerkörbe adagolt ^{39}K -es izotópjából pedig a neutronsugárzás hatására ^{39}Ar keletkezik. A nemesgázok koncentrációjának és izotóparányának mérésével az említett effektusok felderíthetők, hatásuk becsülhetővé válik.

3. A mintaelőkészítés és a tömegspektrométer

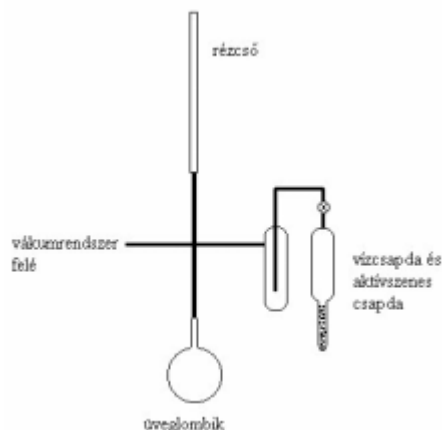
3.1 A nemesgázméréshez szükséges berendezések

Doktori munkám további részében a nemesgázok méréseinek alkalmazásairól lesz szó, melyen belül egy nagyobb egységet kívánok szentelni a héliummérésen alapuló tríciummérés alkalmazásának. A mérések során használt eszközök bemutatása is ezt a sorrendet követi. Először a nemesgázmérésekhez használt mintavételi eljárásokat és a nemesgázok tisztítási, szeparálási technikáit ismertetem.

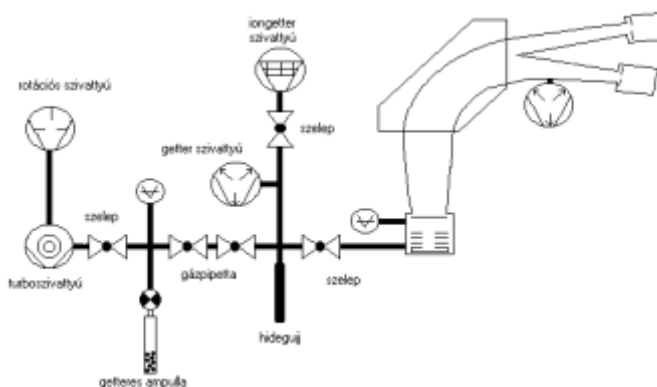
Környezeti vízben oldott nemesgázok (rézcsöves) mintázása

Környezeti vízben oldott nemesgázok mintázására elterjedt módszer a rézcsöves mintavétel [Sch88]. Ennek megvalósítása a mi laboratóriumunkban a következő módon történik. A terepi munka során a laboratóriumban kikályházott rézcsövön átfolyatom a vízmintát, majd a cső két végét fémbilincsekkel szorítom össze. Ezáltal ismert térfogatú (20-50 cm³) vizet lehet úgy megmintázni, hogy a mintázás során az oldott gázok nem vesznek el. Az így kapott mintából a 3.1.1. ábrán látható berendezéssel nyerek ki az oldott gázokat. Az ábrán látható összeállításban az egész rendszer nagyvákuumra szívható a tríciummérésekhez használt kigázosító rendszer szivattyúival (lásd 3.2. fejezet). Mielőtt az oldott gázokat kivonnám a vízből az aktív szenet regenerálni kell 500°C-os kályházással nagyvákuum alatt. Miután a rendszert előkészítettem, megoldom a rézcső alsó bilincset, ezáltal a víz belefolyik a 250 cm³ térfogatú lombikba, amit ultrahangos fürdővel lehet rezegtetni. A kioldódó gázok és a vízpára először átmegy a -70°C-os izopropil-alkohollal hűtött vízcsapdán, ahol a víz kifagy. A héliumon és a neonon kívül a többi gáz adszorbeálódik a folyékony nitrogénnel hűtött aktív szenet tartalmazó csapos ampullában. Az ultrahangos rázás hatására a gázok

felszabadulnak a vízből, és megkötődnek a szénen. A héliumot és a neont nem tudom teljesen összegyűjteni, mert aktív szénen csak 10, illetve 40 Kelvin alatt kötődnek meg, ezek a gázok szétterjednek a rendszerben.



3.1.1. ábra: A rézcsőbe vett vízminta oldott gáztartalmának kivonására használt berendezés



3.1.2. ábra: A nemesgázminták bepipettázására és szeparálására szolgáló berendezés

Az így összegyűjtött gázokat 500°C-os getteranyagra (vanádium-cirkónium ötvözet) ereszttem, ami megkötöti a nemesgázokon kívül az összes kinyert gázt. A megtisztított nemesgázminta egy kis részét pipettázom aztán a tömegspektrométer nemesgáz-szeparáló rendszerébe (3.1.2. ábra). Az 0,1 köbcentiméter, javarészt már nemesgázból álló mintagázt újabb getterezésnek vetem alá a szeparáló rendszer getterszivattyújával (alumínium-cirkónium), ami a még nyomokban lévő szennyezőgázokat megkötöti a mintából. A tiszta nemesgáz

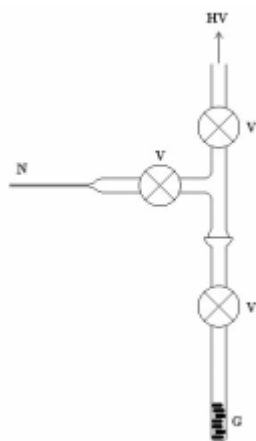
legnagyobb részét általában az argon teszi ki, melynek mennyisége a minta típusától függ.

A különböző nemesgázok szeparálására más eljárásokat használok, mint Schlosser [Sch88], mert nincsenek meg azok az értékes berendezések, melyekkel a nemesgázok különválasztása lényegesen egyszerűbb lenne. Minden egyes nemesgázfajta mérése ezért a mintagáz egy részének felhasználásával történik. Hélium- és neonmérés esetén a mintagázból -196°C -os aktív szénrel elvonom a többi nemesgázt. Ha argont mérek, akkor a mintagázt a getterezés után közvetlenül beeresztem a tömegspektrométerbe. Ha xenont és kripton mérek, akkor a tömegspektrométeres mérés előtt még szeparálni kell őket a többi nemesgáztól. Ezt úgy valósítom meg, hogy a hidegujjban folyékony nitrogén segítségével befagyasztom a gázokat. A hélium és a neon egyáltalán nem, az argon parciális nyomásától függően csak részben, míg a kripton és a xenon teljesen kifagyasztható a rozsdamentes acél hidegujjban. A befagyott kripton és xenon fölött nagyságrendekkel több gáz van, melyet el kell szívni, ezáltal a hidegujj felmelegítése után a szeparált xenon-kripton minta beengedhető a tömegspektrométerbe.

Mintavétel nemesgázzal dúsított levegőt tartalmazó szeptumos ampullából

A szeptumos üvegampullába (műanyagdugóval lezárt orvosi üvegfiola) gyűjtött gázminták kripton- és xenonkoncentrációjának mérése minta-előkészítést igényel. Ezek a minták legtöbbször levegőhöz kevert valamilyen nemesgázkeverékből állnak (lásd 6.3 fejezet).

Először a gázmintát a szeptumon átszúrt tűn keresztül a 3.1.3. ábrán látható csapos edénybe eresztjük. A köztes terekben lévő levegőt úgy szívjuk el, hogy a tűt csak félig szúrjuk a szeptumba, így a mérés szempontjából elfogadható vákuum létesíthető a rendszerben. Az ampullában 490°C -on regenerált cirkónium és vanádium getteranyag van, ami megköti a kémiaiilag nem inert gázokat. A mérés további része teljesen analóg az előző fejezetben leírtakkal.



3.1.3. ábra: Mintavevő egység szeptumos üvegampullához (G. getteranyag, V: csap, N: orvosi tű, HV: nagyvákuum)

Gázmintázás az atomerőmű primerköréből

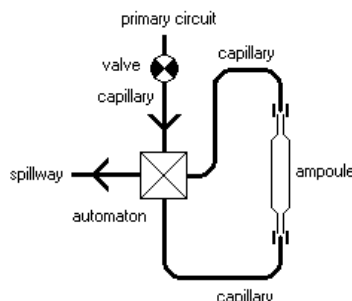
Az atomerőmű primerkörében fejlődött gázok mintázására a laboratóriumban kifejlesztett mintavevő egységet használók (3.1.4. ábra).



3.1.4. ábra: A primerköri gázmintavevő

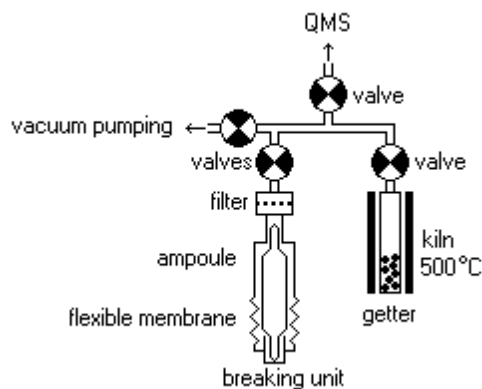
A mintavevő rozsdamentes acél kapillárison keresztül csatlakozik a primerköri vízminta-vételezési csomakhoz. A víz nyomása a kapillárison való áthaladás során lecsökken, ezáltal a benne lévő oldott gázok kis buborékok formájában felszabadulnak. A mintavétel elve az, hogy ha ezt a buborékos vizet lassan, felülről lefelé egy üvegampullán átáramoltatjuk, akkor a buborékok az ampulla felső részén összegyűlnek, és végül megtöltik az egészet. A mintavétel kezdetén a primerköri vizet az ampullában először felfelé áramoltatjuk (3.1.5.

ábra). Ez a lépés kiszorítja a rendszerben lévő levegőt és átmossa az ampullát. Megfordítva az áramlás irányát az ampulla megtölthető gázzal. Amikor ez megtörtént, az üvegampulla végeit gázlánggal le kell forrasztani. A jól lezárt üvegedényben lévő mintát ezáltal a laboratóriumba lehet szállítani [Pal01d].



3.1.5. ábra: *A primerköri gázmintavétel elve*

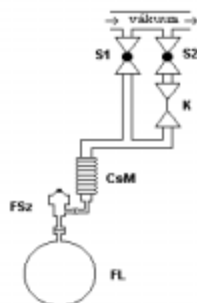
A leforrasztott üvegampullából a gázt egy törőrendszer segítségével lehet felszabadítani (3.1.6. ábra). A törőrendszer egy olyan vákuumrendszer, melynek az üvegampullát tartalmazó része mozgatható, egy csőmembrán mentén hajlítgatható, s a minta az üvegampulla eltörésével felszabadítható. A törőrendszer segítségével kvadrupol tömegspektrométerrel meg lehet mérni a gáz minta fő összetevőinek koncentrációját, másrészt pedig a nemesgázmérésre mintát lehet venni egy fémszeleppel ellátott getteranyagot tartalmazó kályházható fémampullába.



3.1.6. ábra: *A törőrendszer*

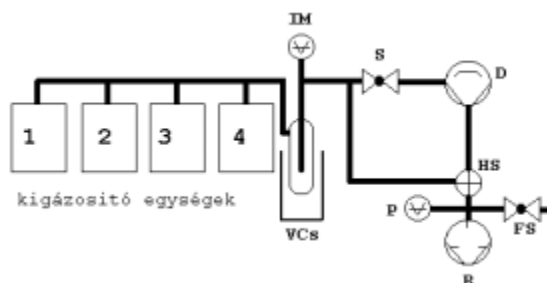
3.2 A tríciumméréshez szükséges berendezések

A mérések során három főbb berendezést használtam a trícium-vizsgálatokhoz: a kigázosító rendszert, a tömegspektrométert és gázbeeresztő rendszerét.



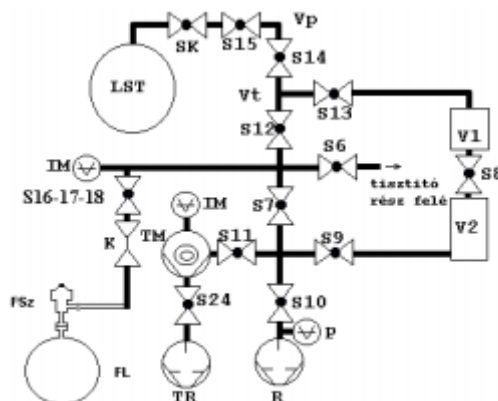
3.2.1. ábra: A kigázosító egység vázlata: FL: fémlombik, FSz: fémszelep, CsM: csőmembrán, K: kapilláris, S1, S2: szelepek

A kigázosító rendszer (3.2.2. ábra) rotációs majd diffúziós szivattyúja négy fémlombik vizének oldott gáztartalmát tudja egyszerre elszívni a minták folyamatos rázása mellett.

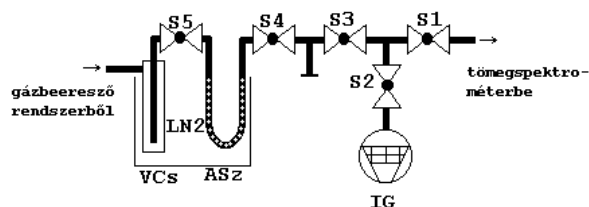


3.2.2. ábra: A kigázosító rendszer: D: diffúziós szivattyú, R: rotációs szivattyú, HS: háromállású csap, S: diffúziós szivattyú tányérszelepe, FS: fellevegőző szelep, IM: inverz-magnetron vákuummérő, P: Pirani vákuummérő, VCs: vízkifagyasztó csapda

A lombikok gáztere külön-külön kapillárison keresztül is szívható (3.2.1. ábra). A kigázosítás során a mintákból elpárolgó vizet folyékony nitrogénnel (LN_2) hűtött csapda köti meg. A folyamat során a rendszerben jelen lévő nyomás inverz-magnetron vákuumérő fejjel ellenőrizhető. A kigázosított minták 1-2 hónapnyi tárolás után felkerülnek a tömegspektrométer gázbeeresztő rendszerére (3.2.3. ábra).



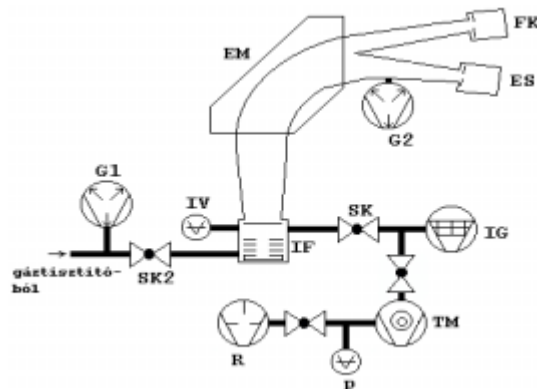
3.2.3. ábra: A gázbeeresztő és kalibráló rendszer sematikus rajza: FL: fémlombik, K: kapilláris, S6-S24: pneumatikus szelepek, SK: kézi szelep, IM: inverz-magnetron, P: Pirani mérőfej, TM: turbomolekuláris szivattyú, TR és R: rotációs szivattyú, V1-2-t-p: ismert térfogatú tartályok, LST: levegő standard tartály



3.2.4. ábra: A gáztisztító rendszer: VCs: vízkifagyasztó csapda, ASz: aktívszenes csapda, S5-S1: pneumatikus szelepek, IG: iongetter szivattyú

A rendszer lombikok felőli részén turbomolekuláris szivattyú, míg a tömegspektrométer felőli részén titán-iongetter szivattyú biztosítja a tiszta nagyvákuumot. A lombikokból a képződött héliumot kapillárison keresztül a

vízgőz sodróhatásával lehet bejuttatni a vízkifagyasztó csapdáig (3.2.4. ábra), ami folyékony nitrogénnel van hűtve. Ezután a bejuttatott mintagáz diffúzióval szétterjed a rendszerben, miközben a nyomokban jelen lévő gázok a szintén folyékony nitrogénnel hűtött, aktív szénrel töltött csapdában adszorbeálódnak (kivéve a neon).



3.2.5. ábra: A tömegspektrométer és vákuumrendszere: FK: Faraday-kalitka, ES: elektronsokszorozó, EM: elektromágnes, G1-G2: getterszivattyú, IF: ionforrás, IG: iongetter szivattyú, TM: turbomolekuláris szivattyú, R: rotációs szivattyú, SK-SK2: kézi működtetésű szelepek, IV: ionizációs vákuummérő, P: Pirani vákuummérő

Az így megtisztított mintagázt diffúzió útján be lehet eresztetni a tömegspektrométer (3.2.5. ábra) Nier-típusú ionforrásába. A sztatikus módban mérő, azaz mérés alatt nem szivattyúzott, de folyamatosan getterezett nemesgázmérő tömegspektrométer 90°-os eltérítésű, 27 cm sugarú, kiterjesztett geometriájú mágneses analizátorral rendelkező berendezés. A $^3\text{He}^+$ ionnyalábot elektronsokszorozóval számlálja, a ^4He csúcsmagasságot pedig Faraday-kalitkára kapcsolt digitális feszültségmérővel határozza meg. A mérést számítógép vezérli, ami az idő függvényében regisztrálja a csúcsmagasság értékeket.

A nemesgázmérő tömegspektrométer szoftvere az egyes izotópokra jellemző csúcsmagasság értékekhez egy mérési időpontot is társít. Az értékpárookra, melyek statisztikus szórást mutatnak, legkisebb négyzetek módszerével egyenest illesztnek, és ezzel extrapolálják a tömegspektrométerbe eresztés kezdetének

időpontjára. Tekintettel arra, hogy rövid időn belül, azonos körülmények között végzett automatikus mérésekről van szó, a berendezés stabilitásából adódóan az egyes értékek szórását azonosnak vettem, így az egyenesillesztés feltételei teljesülnek. A regressziónál az a cél, hogy találjak egy olyan a_1 meredekségű, a_0 y-tengelymetszetű egyenest, melynek az eredeti n darab értéktől való eltéréseinek négyzetösszege minimális [Ang97]:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 \cdot x_i)^2 = \text{minimális}, \quad (3.2.1)$$

ahol x_i y_i az n darab mért értékpár, jelen esetben x az idő (t), y pedig a csúcsmagasság (h).

Ez akkor teljesül, ha a következő parciális differenciálegyenletek teljesülnek a becsült egyenes a_0 és a_1 paramétereire:

$$0 = \frac{\partial S^2}{\partial a_0} = -2 \cdot \sum_{i=1}^n (h_i - a_0 - a_1 \cdot t_i) \quad (3.2.2)$$

$$0 = \frac{\partial S^2}{\partial a_1} = -2 \cdot \sum_{i=1}^n (h_i - a_0 - a_1 \cdot t_i) \cdot t_i \quad (3.2.3)$$

azaz átrendezve az egyenleteket

$$\sum_{i=1}^n 1 \cdot a_0 + \sum_{i=1}^n t_i \cdot a_1 = \sum_{i=1}^n h_i \quad (3.2.4)$$

$$\sum_{i=1}^n t_i \cdot a_0 + \sum_{i=1}^n t_i^2 \cdot a_1 = \sum_{i=1}^n h_i \cdot t_i \quad (3.2.5)$$

A fenti két egyenletet úgy is tekinthetem, mint egy kétismeretlenes inhomogén lineáris egyenletrendszer, melynek ismeretlenjei a_0 és a_1 . Az egyenletrendszer együtthatóit mátrix alakba írva a mátrix tagjai a következők:

$$T = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n 1 & \sum_{i=1}^n t_i \\ \sum_{i=1}^n t_i & \sum_{i=1}^n t_i^2 \end{pmatrix} \quad (3.2.6)$$

Oszlop mátrixba rendezve az egyenes y-tengelymetszetét és meredekségét, illetve az egyenletrendszer jobb oldalán lévő tagokat is:

$$A = \begin{pmatrix} a_o \\ a_1 \end{pmatrix} \quad H = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n h_i \\ \sum_{i=1}^n h_i \cdot t_i \end{pmatrix} \quad (3.2.7)$$

Ekkor az egyenletrendszer a következő alakban is felírható:

$$T \cdot A = H \quad (3.2.8)$$

amiből A értékei kiszámolhatók:

$$A = T^{-1} \cdot H = Q \cdot H \quad (3.2.9)$$

ha kiszámolom előtte a T mátrix inverzét, amit Q-val jelölök.

$$\text{Az egyenes y-tengelymetszete tehát:} \quad a_o = Q_{11} \cdot H_1 + Q_{12} \cdot H_2 \quad (3.2.10)$$

$$\text{Az egyenes meredeksége pedig:} \quad a_1 = Q_{21} \cdot H_1 + Q_{22} \cdot H_2 \quad (3.2.11)$$

Az irodalomban megtalálható levezetés alapján [Kem90] [Ang97] az egyenes előzőekben kiszámított paramétereinek a bizonytalansága is megadható. Ehhez a következő mennyiséget definiálok.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (h_i - a_o - a_1 \cdot t_i)^2}{n - 2} \quad (3.2.12)$$

$$\text{Ekkor az y-tengelymetszet bizonytalansága: } \Delta a_o = s \cdot \sqrt{Q_{11}} \quad (3.2.13)$$

$$\text{A meredekség bizonytalansága pedig: } \Delta a_1 = s \cdot \sqrt{Q_{22}} \quad (3.2.14)$$

4. Fémlombik használata

4.1 Fémlombik üveglombik helyett

A héliumtermelődésen alapuló tríciummérés bevezetése utáni években üveglombikokat használtam. Az említett problémák miatt, és hogy csökkentsem a tárolási időt, illetve növeljem a mérési pontosságot, hatliteres, fémszeleppel ellátott fémlombikokat építettem (4.1.1. ábra) [Pal02a].



4.1.1. ábra: A tríciummérésekhez használt fémlombik, rajta fémszelep

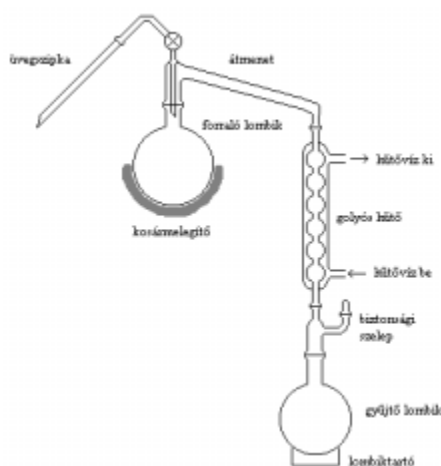
A fémlombik teste két darab rozsdamentes acél habverőüstből készült, a fémszelepek pedig házi készítésű, nikkel-acél zárófelületű nagyvákuumszelepek. A fémlombikok előnye abban rejlik, hogy nagy térfogatuk miatt a vizsgálandó vízminta térfogata növelhető egészen három literig. Mivel a vízminta tríciumából termelődött hélium mennyisége és a vízminta tömege között lineáris a kapcsolat, ezért a szükséges pontosság, illetve detektálási határ eléréséhez rövidebb tárolási idő elegendő. A mérési pontosság és a detektálási határ erősen függ attól, hogy mennyi a mérendő héliumgáz térfogata, ezért általában három liter vizet használok a tríciumkoncentráció méréséhez. A megnövelt mintatömeg lehetővé

teszi a tárolási idő lerövidítését 1-2 hónapra. A fémlombik nagy előnye az üveggel szemben, hogy a fémszelep nem ad le héliumot a bezárás közben, és a fémfalon keresztüli diffúzió is sokkal kisebb, mint üveg esetén [Suc90]. A fémlombikok alkalmazása ezenkívül lehetővé teszi azt, hogy az adott mintát egymás után többször is meg lehet mérni, ha feltételezzük, hogy a mérés során az összes termelt hélium kijut a lombikból (4.4 fejezet). Ilyenkor az adott mérési idő megfelel a következő mérés kigázosítási időpontjának. Ezzel a standardizálhatóság nagyon egyszerűvé válik, hiszen egyszer kell elkészíteni, azaz lombikba helyezni és kigázosítani az ismert tríciumtartalmú mintát, s utána folyamatosan többször egymás után lehet őket mérni újabb bonyolult procedúra nélkül. A fémlombikok használatának bevezetésekor megvizsgáltam, hogy mennyire alkalmazhatók az üveglombiknál kidolgozott rutinszerű eljárások. Erről lesz szó a következő alfejezetekben.

4.2 A vízminták desztillálása

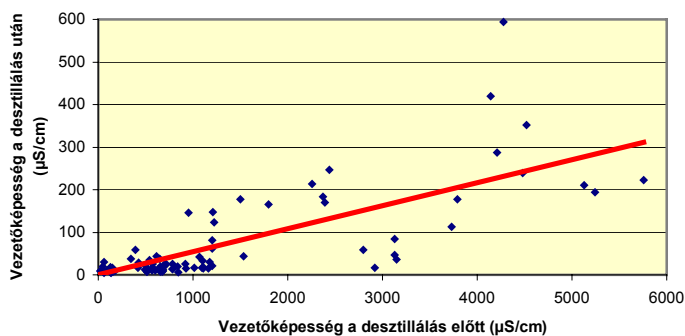
A mérendő vízminták sótartalma és kolloidális szennyezőinek tartalma elég változékony képet mutat. Három ok miatt döntöttem úgy, hogy a tríciummérési folyamat megkezdése előtt a vízmintákat egy membránszivattyú által szolgáltatott vákuumban ledesztillálom. Először is ezzel a lépéssel szükségtelenné válik a sótartalom meghatározása, ezáltal a 2.1.1. képletben nem kell vele számolni. Másodszor a fémlombikok és főleg a fémszelepek élettartama szempontjából nagyon fontos, hogy alacsony sótartalmú víz kerüljön beléjük. A fémszelep házában a kigázosítás során bejutó vízcseppek maradványaként kiváló vízkőfoltok megnehezítik a tömegspektrométer beeresztőrendszerén a megfelelő nagyvákuum elérését. A harmadik ok az alfabomló izotópok által okozott szisztematikus hiba. Amikor például a mecseki uránbányából származó korábbi vízmintákat mértem (desztillálás nélkül üveglombikban), azt vettem észre, hogy a ^3He mellett ^4He is termelődött. A héliumizotóp-arány a ^4He felé tolódott, ami azt jelenti, hogy a ^4He többlet nem lehetett beszivárgásból, hanem az alfabomló izotópok bomlása folyamán keletkezett. Az oldott alfabomló izotópok ($^{235,238}\text{U}$ - ^{234}Th sor egyes izotópjai) bomlásakor termelődött ^4He általában kimutathatatlan,

ezért elhanyagolható mértékű. Nagyobb mértékben, mégpedig számításaim szerint 80 Bq/liter alfa-aktivitáskoncentráció felett viszont szisztematikus hibát okoz a tríciummérés során (3 liter víz 2 hónapos tárolása mellett), ugyanis a tríciogén (trícium bomlásából származó) hélium kiszámolásánál le kell vonni a ^4He -nek megfelelő járulékot, mint beszivárgást. Ha a mért $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparányban nem látszik az, hogy ^4He is termelődött, akkor ez egy olyan rejtett hibaforrás, amit jobb minden esetben kiküszöbölni a desztillálással. Az általam használt három liter víz vákuum alatti (20-30 mbar) desztillálására szolgáló berendezést a 4.2.1. ábra szemlélteti. A desztillálóból membránszivattyúval elszívom a benti levegőt, és az üvegszipkán keresztül beengedem a vizet közvetlenül abból az edényből, amiben a vízminta érkezett.



4.2.1. ábra: Desztilláló berendezés

A forraló lombikban kosár alakú fűtőtest forralja fel a vizet, ami a csapvízzel hűtött golyóshűtőben csapódik le és gyűlik össze a gyűjtőlombikban. A sótartalom és a vezetőképesség között elég erős korreláció van, ezért a desztillálás hatásfokát úgy határoztam meg, hogy megmértem a vízminták vezetőképességét a desztillálás előtt és után. A desztillálás hatásfoka átlagosan 95 %, ami a 4.2.2 ábráról leolvasott illesztett egyenes meredekségéből számított érték, miszerint a kezdeti vezetőképesség nagyjából 5 %-a marad meg a desztillált mintában. Ez a desztillálási hatékonyság tapasztalatom szerint a mérés szempontjából elfogadható.



4.2.2. ábra: A desztillálás során a desztillátum vezetőképessége a kiinduló vezetőképesség függvényében

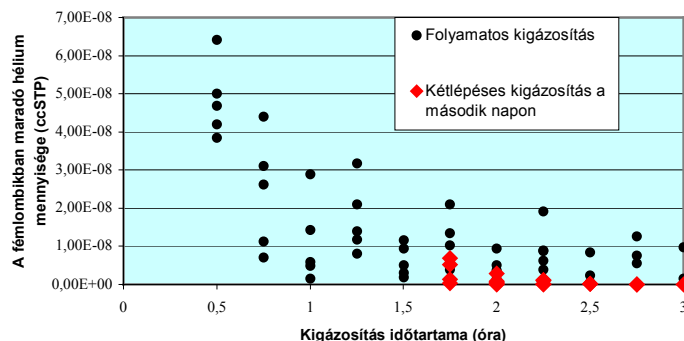
4.3 Kigázosítási problémák

Üveglombikok használatakor négyszer fél liter víz kigázosítása nem okozott különösebb gondot, 30-40 perc elegendő volt az összes oldott gáz elszívásához. A fémlombikba töltött három liter víz kigázosítása sokkal több nehézséggel jár. Megvizsgáltam, hogy milyen kigázosítási procedúra szükséges ahhoz, hogy a fémlombikban lévő vízből kivonjam az összes gázt, különösképpen a héliumot.

A kigázosítás feladata az, hogy a lombikot félig kitöltő levegőt és a vízben oldott gázokat tökéletesen elszívjam. A kigázosítás előtt a benti levegőben lévő és a vízben oldott hélium mennyisége összesen körülbelül $1,6 \cdot 10^{-2}$ ccSTP. Ezt az értéket kell a kigázosítás során legalább 8-9 nagyságrenddel lecsökkenteni.

Kísérleteket végeztem arra vonatkozóan, hogy mennyi ideig kell szívni a víz feletti teret, hogy a visszamaradó hélium már a tömegspektrométer detektálási küszöbe alatt maradjon. A kigázosítás idejét a különböző lombikokra nézve fél órától három óráig választottam meg, mindeközben folyamatosan szivattyúztam a belsejüket, majd megmértem, hogy mennyi a lombikban maradt hélium mennyisége (4.3.1. ábra). Ezek a mérések a kigázosítás után egy nappal történtek. Ennek fontosságára később derül fény. A három órán túl már nem tudtam szivattyúzni a gázokat, mert annyi vízgőz fagyott ki a vízkifagyasztó csapdában, hogy eltömítette azt. A mérési eredményekből az látszik, hogy még a folyamatos három órás kigázosítás sem elég ahhoz, hogy elszívjam az összes

oldott gázt. Legtöbb esetben még 10^{-9} - 10^{-8} ccSTP hélium marad a lombik víz feletti terében. Ez a maradványhélium még három liter víz kéthónapos tárolása mellett is megnöveli a detektálási határt 0,02-0,2 TU-ra, kevesebb víz és rövidebb tárolás esetén még magasabbra.



4.3.1. ábra: A kigázosítás során a lombikban visszamaradó hélium mennyisége a kigázosítás időtartamának függvényében folyamatos, illetve kétszeri szivattyúzás esetén

A 4.3.1. ábrából arra lehet következtetni, hogy még a váltott, vagy nagyobb vízcsapdával több órán át végzett kigázosítás sem garantálja a tökéletes kigázosodást, ezért megvizsgáltam a két lépcsős kigázosítás lehetőségét.

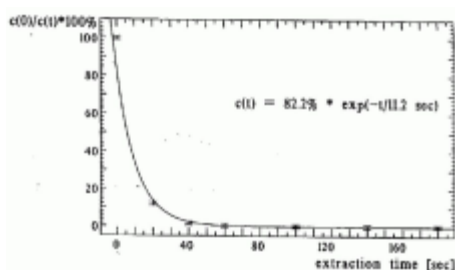
Feltételeztem, hogy a visszamaradó hélium nem a vízből ered. Feltételezésem szerint a víz tökéletes kigázosodása már hamarabb létrejön, a gond a fémlombikkal van. A fémlombik készítése során sok olyan hegesztési varrat és mikrorepedés keletkezik, melyek hátráltatják a megfelelő minőségű vákuum elérését. A bent lévő gázok ezeken a helyeken könnyen megülnek és lassan diffundálnak ki. Hogy ezt kiderítsem, és a folyamatos szivattyúzás helyett alkalmasabb kigázosítási eljárást találjak, a következő kísérletet végeztem. Az első nap másfél óráig szivattyúztam a vízből felszabaduló gázokat. Ezután bezártam a fémszelepeket, és éjszakára regenerált vízkifagyasztó csapda mellett szíváson hagytam a kigázosító rendszer vákuumterét. Másnap a lombikokat különböző ideig ismételten szivattyúztam, és szintén egy nap múlva megmértem a bennmaradt hélium mennyiségét. Az eredmények szerint már a másnapi

egyórás, sőt 45 perces kigázosítás is nagyságrendekkel (10^{-11} - 10^{-10} ccSTP) kevesebb visszamaradó héliumot eredményezett, mint a folyamatos háromórás szívás. Ennek a magyarázata az lehet, hogy a fémlombikban és a fémszelepben lévő hélium a kétlépéses kigázosítás között eltelt egy nap alatt kidiffundál, deszorbeálódik a fémfelső és a varratok felszínéről, és bekerül a lombik víz feletti terébe, és ez a következő nap elszívható.

A doktori disszertáció további eredményeihez szükséges tríciummérésekhez ezt a kétszer másfél órás kigázosítási módszert alkalmaztam.

4.4 A hélium bejuttatása a tömegspektrométerbe

A kigázosodott vízminta 1-2 hónapnyi tárolása után a keletkezett ^3He mennyiségét a nemesgázmérő tömegspektrométerrel meg kell határozni. Ehhez a lombik víz feletti részében összegyűlt héliumot, ami a lombikban lévő összes hélium legalább 99 %-a [Bay89], be kell juttatni a tömegspektrométer beeresztő-rendszerébe.



4.4.1. ábra: Az üveglombikban maradó hélium hányada az összes képződött héliumhoz képest a beeresztés időtartamának függvényében

Kérdés, hogy mennyi idő szükséges ahhoz, hogy a háromliteres térből a vízgőzáramlás a kapillárison keresztül az összes héliumot besodorja a tömegspektrométer beeresztő-rendszerébe. Üveglombik esetén erre két perc bőven, sőt már 60 másodperc is elegendő volt (4.4.1. ábra) [Bay89]. Fémlombikok használatának bevezetése során megvizsgáltam azt, hogy tízpercnyi beeresztés során mennyi hélium jut be a lombikból a tömegspektrométerbe. A tíz perc még elfogadható hosszúságú időtartam a mérési időhöz képest, ezért választottam ennek vizsgálatát. Ugyanabból a lombikból két

egymást követő tízperces beeresztés után mértem a tömegspektrométerbe jutott héliumot (4.4.1. táblázat).

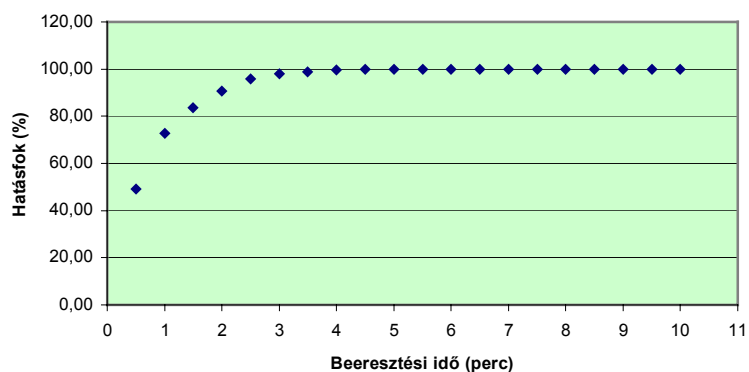
4.4.1. táblázat: *Ugyanabból a fémlombikból, két független egymás utáni tízperces beeresztés esetén mért hélium-3 mennyiségek (csúcsmagasság egységben). Ha a két eredmény összegét 100 %-nak veszem, akkor a harmadik oszlop jelenti az első beeresztés hatásfokát.*

	Első tízperces	Második tízperces	Az első hatásfoka (%)
1.	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-7}$	99,91
2.	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-7}$	98,44
3.	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	99,50
4.	$2,59 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	99,82
5.	$8,06 \cdot 10^{-5}$	$5,54 \cdot 10^{-7}$	99,32

Mindkét mérés tartalmazza a beeresztés során a környezetből beszivárgó héliumot, ami nagyságrendileg a második tízperces eredményekkel egyezik ($4\text{--}5 \cdot 10^{-7}$ csúcsmagasság egységben). Ehhez a háttérhez adódik hozzá a második tízperc alatt bejuttatott hélium, ezért a táblázatban lévő hatásfokok minimum hatásfokok, valódi értékük közelebb áll a 100%-hoz. A kísérlet eredményeképpen azt mondhatom, hogy tíz perc elég ahhoz, hogy a lombikban a trícium bomlása során termelődött héliumot bejuttassam a tömegspektrométer gázbeeresztő és -tisztító rendszerébe.

Megvizsgáltam, hogy mennyi az a minimális idő, mialatt a bejuttatási hatásfok több, mint 99 %. Láttuk, hogy tíz perc már elég ehhez. Különböző ideig áramoltattam különböző lombikokból a héliumot a rendszerbe úgy, hogy mindig fél perccel emeltem a beeresztési időt, és mértem a bejutott hélium-3 mennyiségét. Minden áramoltatás és mérés után még újabb tíz percig áramoltattam az előzőleg vizsgált lombikból a maradék gázt, hogy a lombikból biztosan kiürüljön a hélium, ezután kiszámoltam a bejutási (beeresztési) hatásfokot.

A 4.4.2. ábrán látható beeresztési görbe szerint legalább négy perc szükséges ahhoz, hogy a képződött összes hélium bejusson a tömegspektrométer előrendszerébe. A tríciummérésekhez mégis tízperces beeresztési időket használok, mert ezáltal biztosított az, hogy az összes hélium bejut függetlenül attól, hogy mennyi a víz, illetve mekkora a víz fölötti légtér a lombikban.

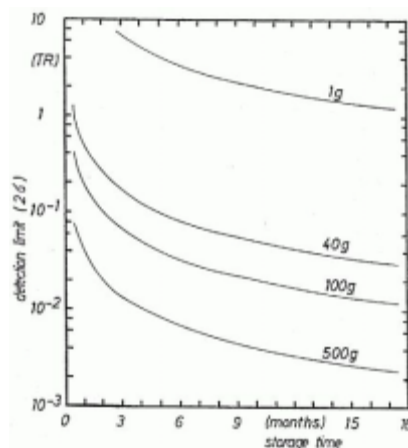


4.4.2. ábra: A fémlobikban termelődött hélium bejuttatásának hatásfoka a beeresztési idő függvényében

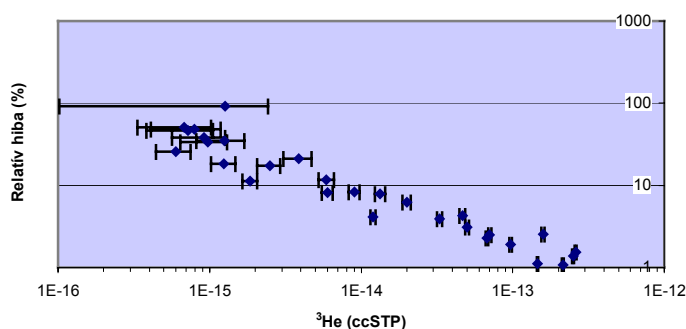
4.5 Detektálási határ

A víz tríciumtartalmának mérésekor a detektálási határ a ^3He legkisebb, a tömegspektrométer által még mérhető mennyiségétől, a vízminta tömegétől és a tárolási időtől függ. Detektálási határ helyett elfogadott a legkisebb mérhető aktivitás megjelölés is, én a két kifejezést analóg módon fogom használni. Az irodalom szerint üveglombik használata esetén a 4.5.1. ábrának megfelelően alakul a víz tríciumkoncentrációjának detektálási határa [Bay85].

Az ábráról látszik, hogy a detektálási határ valóban erősen függ a tárolási időtől és a vízminta tömegétől. Fél liter víz hat hónapos tárolása esetén 5 mTU a kimutatósi határ, bár fél liter víz tízhónapos tárolásával 3 mTU is elérhető. Céлом volt ezekhez hasonló vagy jobb detektálási határ elérése rövidebb tárolási idő mellett.



4.5.1. ábra: *A víz tríciummérésének kimutathatósági határa a tárolási idő függvényében különböző tömegű vízminták esetén*



4.5.2. ábra: *A mért hélium-3 mennyiségének relatív hibája a mért hélium-3 függvényében*

A tríciumkoncentráció kimutatási határának megadását három liter víz kéthónapos tárolására fogom vonatkoztatni. A tömegspektrométerekkel mért mennyiségek hibája általában exponenciálisan nő a mérendő gázmennyiség csökkenésével. A 4.5.2. ábrán ábrázoltam a ^3He mennyiségének függvényében a mért értékek relatív hibáját.

Logaritmikus ábrázolásmódban az értékpárok valóban egy egyenesen helyezkednek el. A tömegspektrométer ^3He -ra vonatkozó detektálási határának azt az értéket tekintem, ahol az illesztett egyenes átmetszi a 100%-os relatív hiba vonalát. Tehát az előző definíció szerint a detektálási határon mért hélium-3

várható relatív hibája 100 %. Az illesztett egyenes szerint a legkisebb ^3He mennyiség, ami még kimutatható a tömegspektrométerrel, $1,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-16}$ ccSTP, ez megfelel $2,6 \pm 1,1$ mTU tríciumkoncentrációnak.

A víz tríciumának bomlása során keletkező hélium (trícigén hélium) tömegspektrométeres mérések során a mintagáz mindig keveredik valamilyen szennyező, azaz más eredetű héliummal. A kigázósított vízminta több hetes tárolása során számottevő héliumbeszivárgás léphet fel. Ennek nagy része a külső levegőből jut be a fémlobbikba a hegesztési egyenetlenségeken, illetve a fémszelep zárófelületén keresztül. A fémlobbik belsejébe jutó hélium egy másik forrása a fémfalban és a hegesztések mikrorepedéseiben megülő héliumatomok bediffundálása a víz feletti részbe. A fémlobbikból tehát már eleve egy kevert eredetű héliumgáz jut be a tömegspektrométer beeresztőrendszerébe, egy része trícigén, egy része idegen eredetű. Mindezek mellett a mintagáz a tömegspektrométerbe való bejuttatás során szintén szennyeződik légköri héliummal. A beeresztőrendszer tömítetlenségein bejutó légköri hélium növeli a mérendő mintagáz szennyezettségének mértékét.

Megjegyzem, ezek az effektusok általában nagyon kicsiny hatások, de a kimutatási határ értékét nagyban befolyásolják, nagyobb tríciumkoncentrációk (néhány tized TU fölött) mérésénél viszont hatásuk elhanyagolhatóvá válik. A trícigén hélium mennyiségét általában a következő egyenlettel (4.5.1.) számolják ki:

$$V_{^3\text{He-trícigén}} = \frac{^3\text{He}_{\text{minta}}}{^3\text{He}_{\text{levegő}}} \cdot V_{^3\text{He-levegő}} - V_{^3\text{He-beszivárgó}} \quad (4.5.1)$$

A beszivárgó ^3He mennyisége a mért ^4He mennyiségéből számítható ki (4.5.2).

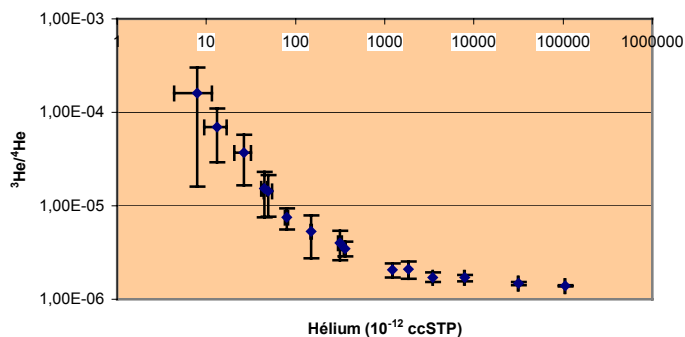
$$V_{^3\text{He-beszivárgó}} = \frac{^4\text{He}_{\text{minta}}}{^4\text{He}_{\text{levegő}}} \cdot \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot V_{^4\text{He-levegő}} \cdot 1,3841 \cdot 10^{-6} \quad (4.5.2)$$

Ahol a ${}^3\text{He}_{\text{minta}}$, a ${}^4\text{He}_{\text{minta}}$, a ${}^3\text{He}_{\text{levegő}}$ és a ${}^4\text{He}_{\text{levegő}}$ a mintában és a kalibráló levegőmintában mért héliumizotóp-csúcsmagasságok, a $V_{3\text{He-triciogén}}$ és a $V_{3\text{He-beszivárgó}}$ a trícium bomlásából származó, illetve a beszivárgott helium-3 térfogata, a $V_{3\text{He-levegő}}$ és a $V_{4\text{He-levegő}}$ a levegőminta héliumizotópjainak térfogata, az $1,3841 \cdot 10^{-6}$ az atmoszférikus ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ izotóparány, a $\sqrt{\frac{4}{3}}$ pedig a hélium beszivárgásakor jelentkező frakcionálódási faktor [Cla76] [Fou00].

A beszivárgott ${}^3\text{He}$ mennyisége tehát a mért hélium-4 mennyiségéből számolható ki úgy, hogy egy, a ${}^4\text{He}$ nagyságától függetlenül állandónak vett faktoral kell beszorozni a ${}^4\text{He}$ mennyiségét. Ez a faktor a hélium atmoszférikus izotóparányának és a hélium beszivárgására jellemző statisztikus fizikai alapon meghatározott konstansnak a szorzata. Meglátásom szerint helytelen az a felfogás [Fou00], miszerint a beszivárgó hélium izotóparánya állandónak veendő, függetlenül attól, hogy mennyi szivárgott be. Alacsony, nullához közeli tríciumkoncentrációjú vízminták mérése során az volt a tapasztalat, hogy a mért héliumizotóp-arány mindig a ${}^3\text{He}$ felé tolódott, azaz mintha mindig lenne benne triciogén hélium.

Egy kísérletsorozatot végeztem annak bebizonyítására, hogy a beszivárgott hélium mennyisége és izotóparánya között létezik összefüggés. Három fémlombikot korábbi méréseim szerint alacsony tríciumkoncentrációjú vízzel töltöttem meg. A radiokarbon mérések szerint a víz több ezer éves, tehát a vízminták nem tartalmazhattak kimutatható tríciumot. Két deciliter vizet tettem mindegyik lombikba, majd kigázosítottam őket. A víz a lombikba csak azért kellett, hogy a beszivárgó héliumot majd a tömegspektrométer beeresztő rendszerébe hajtja. Különböző várakozási idők után (1-6 hónap) (szándékosan nem nevezem tárolási időnek, mert itt nem a trícium bomlása a lényeg, hanem a beszivárgás) megmértem a beszivárgott hélium mennyiségét és izotóparányát. A mérés során persze a lombikba szivárgott héliumhoz hozzáadódott a beeresztő rendszerbe szivárgó hélium is, de ezeknek a megkülönböztetése lényegtelen, hiszen tríciummérésnél is ugyanaz a helyzet. A mérések eredményét a 4.5.3. ábra mutatja.

Az ábra alapján az látszik, hogy kevesebb beszivárgott hélium esetén nagyobb a $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparánya. Tehát a beszivárgó ^3He kiszámításánál lévő szorzófaktor koncentrációfüggő. A megfelelő faktort, azaz izotóparányt az alábbi ábráról lehet leolvasni.



4.5.3. ábra: A beszivárgott hélium izotóparánya a beszivárgott hélium mennyiségének függvényében

4.6 Standardizáció és reprodukálhatóság

A tríciummérések helyességét interkalibrációs program keretében végzett összemérés eredményeinek ismertetésével és a Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Rt. (VITUKI) által ugyanazon mintákon végzett méréseink összehasonlításával igazolom.

A Sixth IAEA Intercomparison Exercise of Low-Level Tritium Measurement in Water - TRIC2000 elnevezésű nemzetközi összemérésen kb. ötven laboratórium vett részt világszerte. Ennek keretében hat darab vízmintát elemeztem, melyek tríciumkoncentrációja 0-500 TU között volt. Öt mintából fél-fél liter érkezett, ezek tríciumtartalma 0-25 TU között volt, míg az 500 TU körüli tríciumkoncentrációval rendelkező mintából egy decilitert küldött az ügynökség. Ezt az egy deciliteres mintát két részre osztottam, és tríciummentes vízzel felhígítottam olyan mennyiségűre, hogy kigázósítható formába kerüljön. A többi vízmintát hígítatlanul gázosítottam ki.

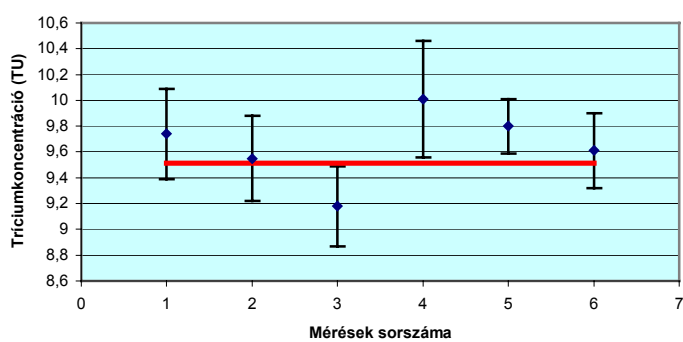
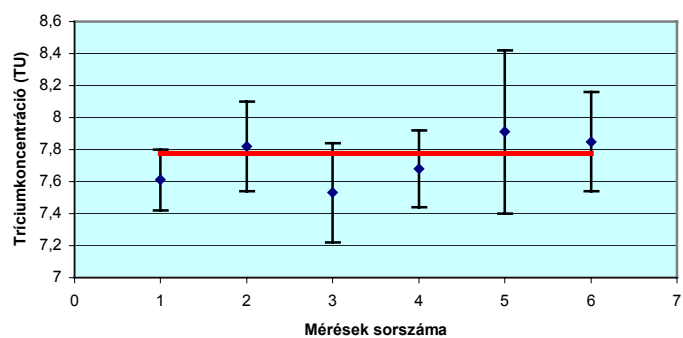
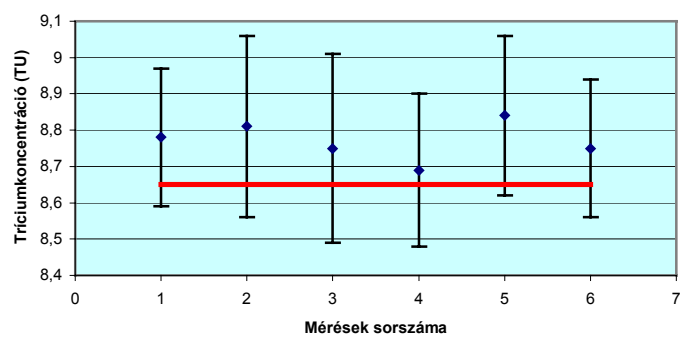
A mérések eredményei az utólag közölt hiteles adatokkal együtt a 4.6.1. táblázatban látható. Megfigyelhető, hogy az eredmények hibahatáron belül megegyeznek az International Atomic Energy Agency által megadott értékekkel.

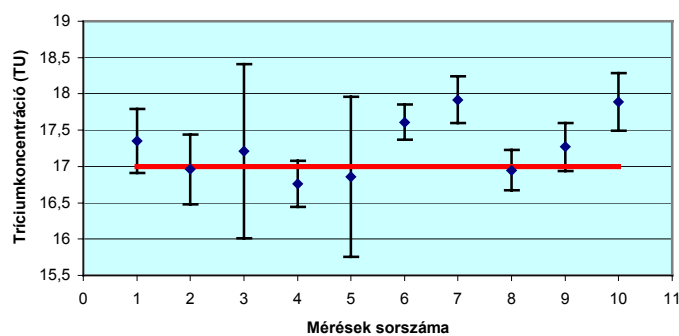
4.6.1. táblázat: *A TRIC2000 nemzetközi összemérés keretén belül végzett vizsgálatok tríciumeredményei*

Minta neve	Saját mérés (TU)	IAEA szerint (TU)
IAEA-T1	$9,7 \pm 0,4$	10,112
IAEA-T2	$2,3 \pm 0,2$	2,152
IAEA-T3	$0,04 \pm 0,02$	0
IAEA-T4	$5,0 \pm 0,2$	5,252
IAEA-T5	$25,4 \pm 0,7$	26,118
IAEA-T6	495 ± 13	505,83
IAEA-T6	508 ± 14	505,83

A reprodukálhatóság ellenőrzése végett ezekből a mintákból referenciamintákat készítettem. A T1-T5 mintákat összekevertem, s így egy 8,65 TU-s vízmintát kaptam. A T6 jelű mintából már eleve két hígított mintát készítettem, egy 7,775 (T6-1) és egy 9,514 (T6-2) TU-s mintát. Ezeken kívül volt egy 17 TU-s standardmintám, amit a VITUKI-ból kapott vízmintából hígítottam. Egymás után többször is megmértem ezeket az ismert koncentrációjú vízmintákat, melyek eredményeit a 4.6.1. ábra tartalmazza. A mérések kellően tükrözik a módszer reprodukálhatóságát, legtöbb esetben hibahatáron belül adják a várt értéket.

A sorozatmérések szerint az átlagolt eredmények nagyon jól megközelítik a várt értékeket, és a relatív hiba is alacsonyabb, mint más módszereknél (4.6.2. táblázat).





4.6.1. ábra: A tríciumstandardok mérése során kapott eredmények, a piros vonal jelenti a standard ismert értékét

A sorozatmérésektől eltérően az egyes mérések relatív hibája ilyen koncentrációjú vízminták esetén 3-4 % között mozog.

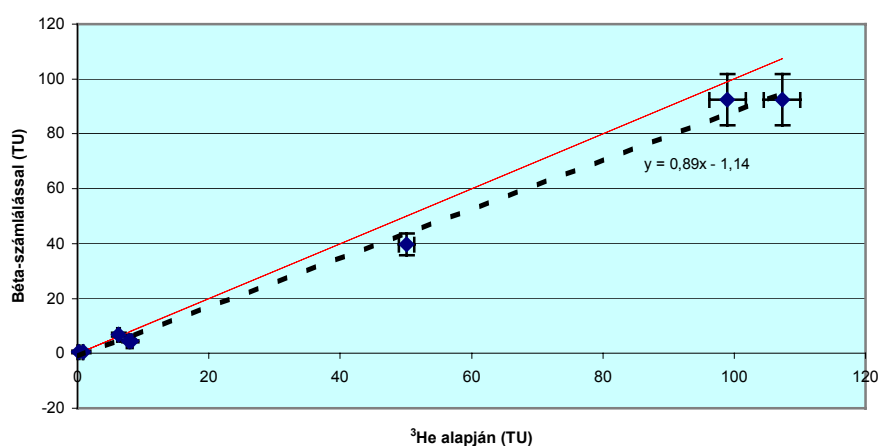
4.6.2. táblázat: A tríciumstandardok sorozatmérésének eredményei

Standard mintakódja és értéke (TU)	Sorozatmérés		
	átlaga (TU)	hibája (TU)	relatív hiba(%)
T1-T5: 8,65	8,77	0,09	1,04
T6-1: 7,775	7,73	0,13	1,71
T6-2: 9,514	9,65	0,14	1,41
Vituki: 17	17,28	0,20	1,11

Az általam használt módszer egy másik technikával való összevetése végett egy hazai összemérést kezdeményeztem a Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Rt.-vel. A standardminták mérése mellett nyolc darab ismeretlen tríciumtartalmú környezeti vízmintát megmértem dúsítósos béta-számlálós mérés technikával is (VITUKI). A két módszerrel kapott eredmények a 4.6.3. táblázatban láthatók. Az elektrolitikus dúsítást követően folyadékszcintillációs (LSC) technikával kapott értékek hibája 8-12% (95%-os valószínűségnél). A 4.6.2. ábrán feltüntettem az általam használt termelőő héliumon alapuló mérés során kapott értékek függvényében a béta-számlálással kapott eredményeket.

4.6.3. táblázat: Két különböző módszerrel kapott tríciumeredmények

Minta neve	Tríciumkoncentráció (TU)	
	³ He alapján	Béta-számlálással
PL1	7,8 ± 0,2	4,6
PL2	8,2 ± 0,3	4,4
PL3	50 ± 1	39,7
PL4	107 ± 3	92,5
PL5	99 ± 3	92,5
PL6	0,2 ± 0,1	< 1
PL7	6,2 ± 0,2	6,8
PL8	0,87 ± 0,06	< 1

**4.6.2. ábra:** Az összemérés során kapott értékpárok egymás függvényében ábrázolva

A piros vonal az elméletileg várt egy meredekségű egyenest jelenti, míg a szaggatott vonal az értékpárokra illesztett egyenes, melynek meredeksége 0,89, tengelymetszete pedig -1,14 TU, vagyis az értékpárok nem illeszkednek a piros vonalra. A két módszer között megállapítható egy 1,14 TU-s szisztematikus eltérés is. Méréseim során legtöbbször nagyobb értékeket kaptam, mint az LSC-s méréseknél kapott eredmények, de ezek az eltérések az illesztett egyenes meredekségéből számolva nem többek várhatóan 11%-nál.

4.7 Az üveglombik és a fémlombik összehasonlítása

Az előző alfejezetekben bemutatam a fémlombik alkalmazásainak előnyeit. A 4.7.1. táblázatban feltüntettem az üveglombiknál és a fémlombiknál tapasztalható paramétereket és a részfolyamatok jellemzőit. Az előzőekben leírtak alapján megállapíthatom tehát, hogy a fémlombikok alkalmazása a tríciumméréseknél előnyösebb, mint üveglombik alkalmazása.

4.7.1. táblázat: *Az üveglombiknál és a fémlombiknál előforduló jellemzők összehasonlítása*

	Üveglombiknál	Fémlombiknál
Előkezelés	az üveglombik kikályházása	a vízminta ledesztillálása
Mintamennyiség	0,05-0,5 liter	0,1-3 liter
Vákuumtömítés	gumigyűrű	réztömítés
Kigázosítás ideje	30-60 perc	2-szer 90 perc
Tárolás	fagyasztószekrényben	szobahőmérsékleten
Minimális beeresztési idő	1 perc	4 perc
Alkalmazott beeresztési idő	10 perc	10 perc
Detektálási határ (2 hónap tárolás)	20-30 mTU	3 mTU
Felhasználhatóság	2-3-szor	sokszor

5. A tríciummérések alkalmazásai

5.1 Ivóvízbázis sérülékenysége Kótaj környékén

Jó minőségű ivóvizet olyan víztartóból nyerhetünk, amely viszonylag mélyen, valamilyen jól záró réteg (pl. agyag) alatt helyezkedik el. A víztartó évezredek óta zárt, nem szivárog bele a felszínről friss víz, vagyis ezek a vizek maguk is időssek. A vízminőség romlásának tipikus esete, amikor ilyen idős, több tízezer éves vízhez keveredik friss komponens. A friss víz hozzákeveredése a szennyezők leszivárgásának veszélyét is jelenti. Ez a veszély elsősorban olyan vízbázisoknál áll fenn, ahol a fokozott vízkitermelés következtében lecsökken a víztartó rétegben a nyomás, a nyomáscsökkenés hatására a vízzáró rétegeken keresztül a felszínről víz szivárog le és keveredik az idős rétegvízzel. Egy vízbázis sérülékeny, ha kimutatható a friss víz jelenléte (felszíni víz hozzákeveredése). Ennek vizsgálatára nagyon jól alkalmazhatóak a környezeti izotópok, köztük a trícium. Ha egy víztartó réteg olyan vizet tartalmaz, amelyik több ezer évvel ezelőtt keletkezett, azután nem kapott utánpótlást, akkor a keletkezése idején benne lévő trícium szinte teljesen elbomlott, lévén felezési ideje csak tizenkét év. Tehát minél idősebb egy víz, a tríciumtartalma annál alacsonyabb, 100 év esetén már csak néhány mTU. Felszín közeli vizek (talajvizek) közvetlenül a csapadékból kapják az utánpótlást. Attól függően, hogy a talajvízben mennyi a csapadék részaránya, a tríciumtartalom 1-20 TU között változik. (Ugyanez érvényes a parti szűrészű vízbázisokra is, csak ott a folyóvíz adja a trícium hozzájárulást.) Amikor egy vízbázis sérülékenységét vizsgáljuk, akkor arra keresünk választ, hogy a sekélyebb víztartóból lejuthatott-e a néhány TU tríciumot tartalmazó víz a mélyebben fekvő, tehát idősebb vizet tartalmazó víztartóba. Ehhez meg kell mérni a víz tríciumtartalmát.

A Kótaj környéki ivóvízbázis veszélyeztetettségét a Nyírség néhány falvának ivóvízkútjaiból származó vízminták tríciumtartalma alapján vizsgáltam.

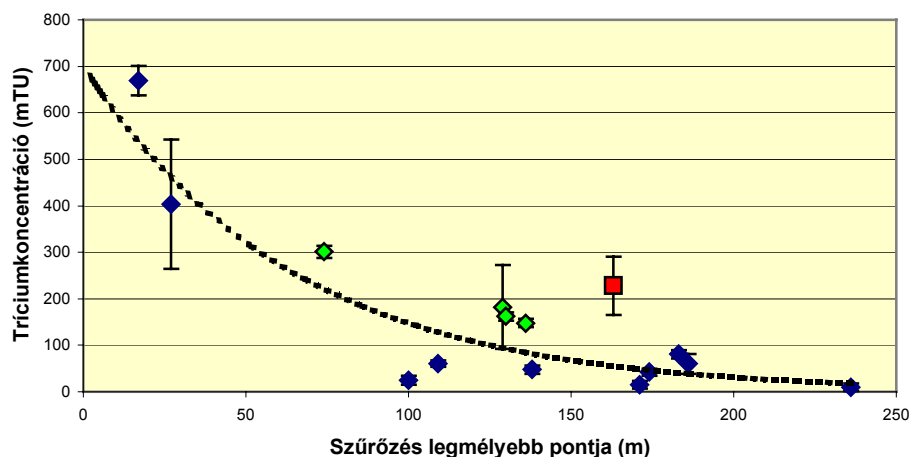
A trícium koncentrációja a vizsgált kutak egyikében sem éri el az 1 TU értéket (5.1.1. táblázat) [Pal01a].

5.1.1. táblázat: *A Kótaj környéki ivóvízkutakból származó vízminták tríciumeredményei és a kutak jellemző adatai*

Minta neve	Mélység (m)	Szűrőzés (m)	Üzemi vízhozam (liter/perc)	Trícium-koncentráció (mTU)
Kótaj S2/II.	20	12-17	15	669 ± 32
Kótaj S5/III.	30	12-27	60	404 ± 139
Kótaj 2/A	163	135-148, 153-163	2200	228 ± 63
Kótaj 3/A	136	82-96, 120-136	1800	148 ± 9
Levelek 5.kút	193	149-154, 162-174	1500	42 ± 7
Napkor 3.kút	139	95-99, 136-138	1500	48 ± 9
Nyírbogdány 1.kút	172	140-150, 156-171	1100	15 ± 8
Nyírtelek 4.kút	183	134-142, 171-183	660	81 ± 9
Nyírtelek 5.kút	186	121-156, 181-186	450	60 ± 21
Paszab 13/A	109	53-67, 80-109	1500	61 ± 7
Paszab 15.kút	74	31-36, 63-74	1100	301 ± 13
Tiszadada 1/B	100	65-81, 88-100	600	25 ± 10
Tiszadob 1.kút	236	105-110, 232-236	400	10 ± 8
Tiszaeszlár 2.kút	136	74-89, 119-129	820	182 ± 90
Tiszalök 1.kút	139	76-102, 109-130	800	162 ± 9

Az 5.1.1. ábrán a szűrőzési mélység és a tríciumkoncentráció kapcsolatát ábrázoltam. Mivel egyes kutak több helyen is vannak szűrözve, az ábrázolásnál azt feltételeztem, hogy a kútból mintázott víz a legmélyebb rétegből származik. Jól látszik az a tendencia, hogy minél mélyebbről termelik ki a vizet, annál kevesebb tríciumot tartalmaz. A legnagyobb tríciumtartalmat a Kótaj S2/II. (szűrőzés: 12-17 m, trícium: 669±32 mTU) és a Kótaj S5/III. (szűrőzés: 12-27 m, trícium: 404±139 mTU) figyelőkutakban találtam (5.1.1. táblázat), amelyet a kutak kis mélysége indokol. Ugyanez vonatkozik a Paszab 15. kútra is (301±13

mTU), figyelembe véve azt, hogy az első szűrőzött réteg 31-36 m mélyen található, és a Paszab 13. kútban csak 61 ± 21 mTU található. A Tiszaeszlár 2. kútban és Tiszaölök 1. kútban a trícium valamivel több, mint 160 mTU. Ezek a kutak közel, néhány kilométerre helyezkednek el egymástól a két szomszédos faluban. Ezeknek a kutaknak a tríciumtartalma azonosnak vehető, és több, mint azt a szűrőzési mélységek alapján várhatnánk. A víztermelés ebben a két kútban nem tekinthető túlzottnak (800-820 liter/perc), ezért a relatíve magas tríciumtartalom fiatalabb víz hozzákeveredésének gyanúját vonja maga után. Sérülékenységi szempontjából a legfigyelemreméltóbb két kút a Kótaj 2/A és 3/A. Ezek a kutak elég mélyen szűrőzöttek (2/A: 135-148 m, 153-163 m, 3/A: 82-96 m, 120-136 m), viszont víztermelés szempontjából nagyon igénybevetettek (2/A: 2200 liter/perc, 3/A: 1800 liter/perc). Valószínűsíthető, hogy a két kút túltermelik, és a kialakult nagy depresszió miatt a felsőbb vízzáró rétegek átszivárognak, ami a többi kutakhoz és a mélységadatokhoz képest magas tríciumtartalmat eredményez (2/A: 228 ± 63 mTU; 3/A: 148 ± 9 mTU). Hangsúlyozni szeretném, hogy a tríciumkoncentrációk ezekben a kutakban is nagyon kicsinyek, de a kissé megemelkedett értékek figyelmeztető jelként értékelhetők.



5.1.1. ábra: A Kótaj környéki ivóvízkutakból származó vízminták tríciumeredményei a kutak mélységének függvényében (a szaggatott vonal az adatpontokra illesztett exponenciális függvényt, a zöld rombusz (◆) a potenciálisan sérült kutakat, a piros négyzet (■) a Kótaj 2/A kutat jelöli)

5.2 A püspökszilági Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló alatti víztartó rétegek áramlási rendszerének rekonstrukciója

A gazdaság számos területén alkalmaznak radioaktív izotópokat: a nukleáris energetikában, a mezőgazdaságban, a kutató-fejlesztő munkák során, az orvosi tevékenységben, stb. Mint minden felhasználás, ez is hulladékok keletkezésével jár együtt. Minden olyan anyagot, melynek további hasznosítására nincs igény, és amely az ellenőrzést nem igénylő elhelyezésre, kibocsátásra vonatkozó koncentrációnál nagyobb koncentrációban tartalmaz radionuklidokat, radioaktív hulladéknak nevezünk.

A radioaktív hulladékok eredetüket, összetételüket és aktivitásukat tekintve különbözőek, de kezelésük minden esetben megkülönböztetett figyelmet igényel. A hulladékkezelés alapszabálya, hogy minden fázisban (keletkezés, gyűjtés és szállítás, kondicionálás, csomagolás, átmeneti tárolás, végleges elhelyezés), mindenkire nézve, mindenhol az elsődleges szempont a biztonság. A végleges elhelyezés speciálisan kiépített, hatóságilag engedélyezett létesítményben történik oly módon, hogy a hulladék további kezelést nem igényel, illetve visszanyerésére nincs mód.

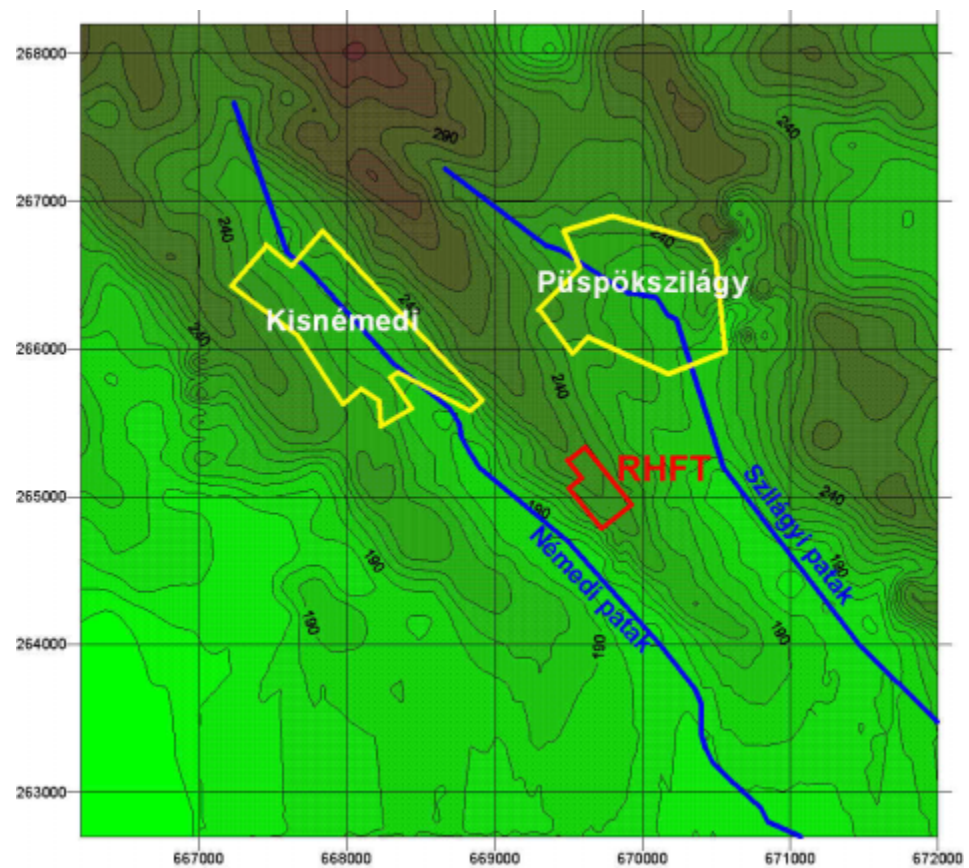
Magyarország egyetlen radioaktív hulladékot tároló helye Budapesttől kb. 30 km-re, a Püspökszilág és Kisméredi községeket elválasztó dombháton helyezkedik el. Ez egy rövid felezési idejű izotópokat tartalmazó, kis és közepes aktivitású hulladékok tárolására alkalmas, felszínközeli, mérnöki gáttal ellátott tároló. A létesítmény 1976 óta üzemel, a kutatási, gyógyászati, ipari és mezőgazdasági tevékenységből származó radioaktív hulladékok végleges elhelyezésére szolgál. A telephely üzemeltetője 2000. december 31-ig rendelkezett érvényes ideiglenes üzemeltetési engedéllyel. Az engedély többek között feltételként írta elő a telephely biztonsági értékelésének elvégzését és jóváhagyásra való benyújtását, ennek eredménye alapján volt kiadható a további üzemeltetési engedély. A biztonsági értékelés összetett, multidiszciplináris feladat, amely arra a kérdésre keresi a választ, hogy mi várható, mi történhet a tároló lezárása, majd az intézményes ellenőrzés megszűnte után. Az elemzés részét képezi a lehetséges kibocsátás – terjedési útvonalak vizsgálata.

A tároló cellák anyagának degradációja után a hulladékkal érintkező csapadék kioldja, majd tovább szállítja a radioaktív szennyezőket a talajvízbe. Kérdés, hogy milyen védelmet biztosít ez ellen a geológiai környezet. A kérdés megválaszolására „A Püspökszilági Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése” című projekt keretében széleskörű geológiai és hidrológiai kutatások indultak 1999-ben, amelyekben a telephely környezetében létesített figyelő- vagy észlelőkutak, a Szilági- és a Némedi-patakok vizében lévő trícium vizsgálatával vettem részt [Pal01b][Pal01c][Pal02d]. Az alábbi kérdésekre kerestem a választ:

- Kimutatható-e friss csapadék jelenléte a talajvízben?
- Honnan kapja a talajvíz az utánpótlását?
- Mennyi a víz átlagos tartózkodási ideje?
- Mi a talajvíz mozgás legvalószínűbb iránya?
- Van-e keveredés a különböző típusú talajvizek között?
- Kimutatható-e a talajvíz kiáramlása a patakokba, illetve visszatáplálás a patakokból?

Domborzati viszonyok és talajvízfelszín a létesítmény közvetlen környezetében

A hulladéktároló a Püspökszilági és Kisnémedi falvak között húzódó dombháton helyezkedik el. A dombhátat a Szilági- és a Némedi-patakok határolják (5.2.1. ábra). Mint az a szintvonalakból látható, a dombhát aszimmetrikus: meredek lejtővel csatlakozik a Némedi-patakhhoz, és lankás hegyoldal vezet a Szilági-patakhhoz. A telephely mélyfekűjét (egységes vízzáró réteg, amire a többi üledék-összlet telepedik) az 1000 m körüli vastagságú, uralkodóan iszapos kifejlődésű oligocén tengeri képződmények adják. A telephely alapját képező domb ÉK-i oldalán az oligocén képződmények felett többszintes pleisztocén terasz rendszer és terasz üledékek (báziskavics, felette homok, ártéri agyag) fejlődtek ki, s ezeket fosszilis talaj betelepülésekkel tagolt 15-25 m vastag lejtőlész összlet fedi. Az ÉK-i oldalon a pleisztocén együttes vastagsága 20-30 m közötti. A domb DNy-i meredekebb lejtőjét általában csak vékony, pár méteres fiatal lejtőlész borítja.

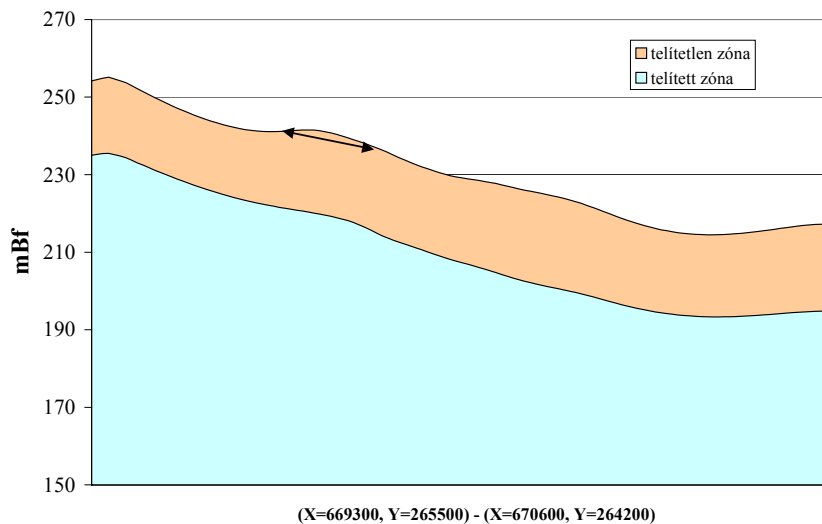


5.2.1. ábra: A hulladéktároló tágabb környezetének domborzati térképe EOVS koordinátarendszerben

A telephely alatt elhelyezkedő legfelső víztömeg felszíne tendenciájában követi a terület morfológiai viszonyait. A 5.2.2.a ábra a felszín és a talajvíz felületének a gerinccel párhuzamos, a 5.2.2.b ábra az erre merőleges metszetét mutatja. A domboldalon és dombtetőn kialakuló talajvízszintek nagyobb területen 20 m-nél mélyebben vannak, ahonnan párolgás már gyakorlatilag nincs, és a vízfelszín mozgása nem hozható korrelációba a csapadékkal. A patak völgyekben a víz 1-2 m-rel a felszín alatt megjelenik, mert a talajvizet a helyi csapadék mellett a domboldalakról lefolyó vizek és a magasabban elhelyezkedő talajvíz is táplálja.

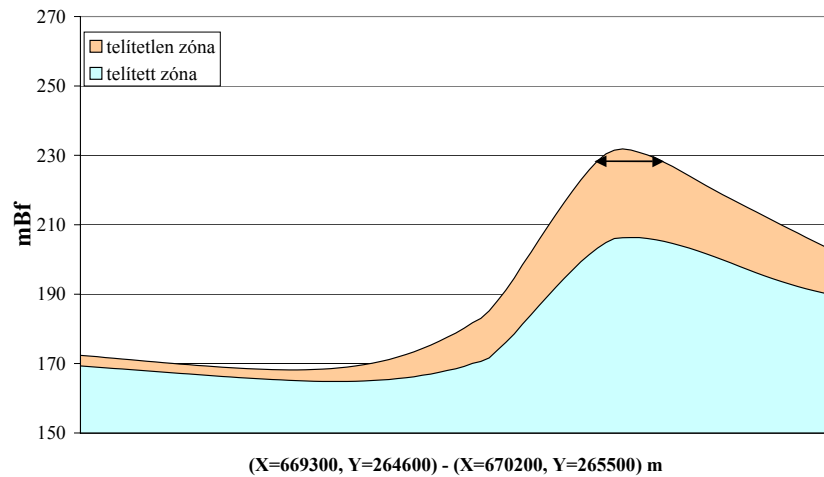
Az első víztartó réteg vízszintjét a telephely körül kialakított észlelő-kutakban mérik (5.2.3. ábra). Egyes kutak esetében a pleisztocén rétegben,

másoknál csak az oligocénben érték el a talajvizet. A gerincen és attól északnyugatra mélyített, valamint a Szilágyi-patak felőli oldalon lévő figyelőkutak a pleisztocén rétegekben vizsgálják a vízjárást, a Némedi-patak oldali észlelőkutak az oligocénben található víz járását mutatják.

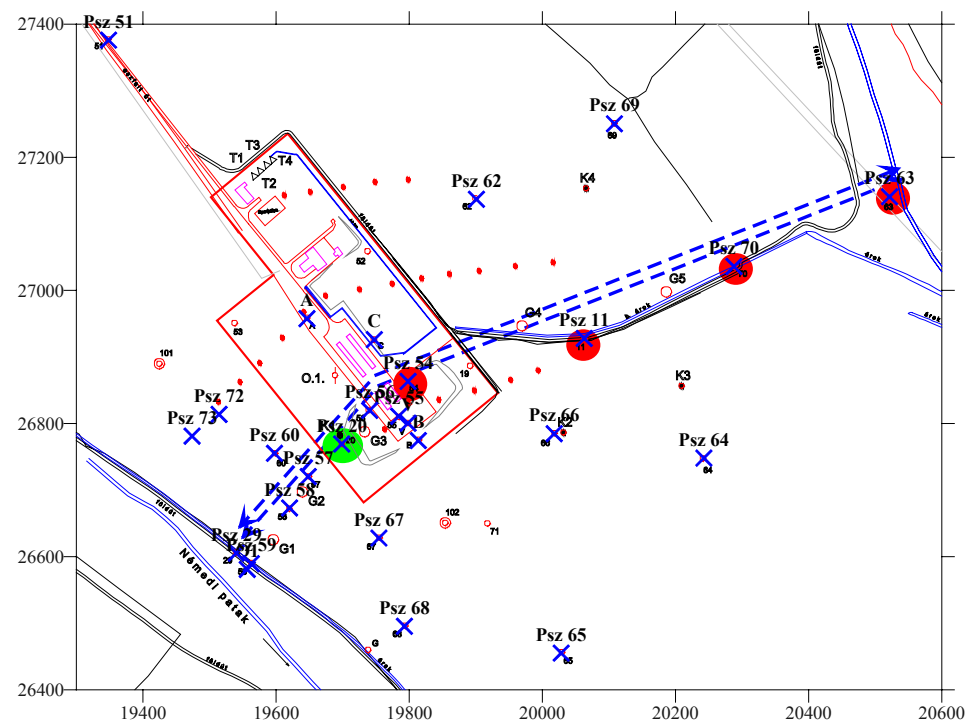


5.2.2.a. ábra: Felszín-átlagos talajvízszint ÉNy-DK irányú metszeten, a nyíl mutatja a telep helyzetét (EOV koordinátarendszerbeli metszet, mBf: Balti-tenger feletti magasság méterben)

A hulladéktároló környezetében telepített észlelőkutakat úgy alakították ki, hogy a talajvízszint rendszeres ellenőrzésén kívül mintavételre is alkalmasak legyenek. A kutakból rendszeresen vízmintát véve mérik a talajvíz kémiai összetételét és radioaktivitását. A kutak a tároló körül (gerincen) és a tárolótól a Némedi- és a Szilágyi-patakhoz vezető legrövidebb út mentén (legvalószínűbb szennyezés terjedési útvonalak) egymáshoz közel helyezkednek el, így a tároló szivárgása esetén a talajvízbe kerülő radioaktív szennyező megjelenése hamar észlelhető és mozgása nyomon követhető.



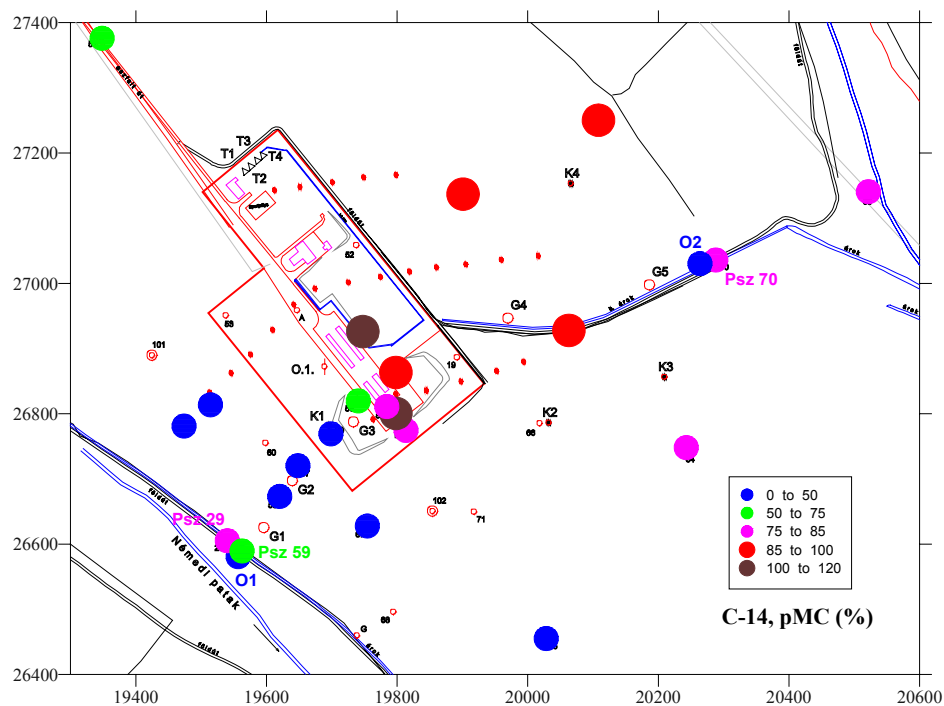
5.2.2.b. ábra: Felszín-átlagos talajvízszint DNy-ÉK irányú metszeten, a nyíl mutatja a telep helyzetét (EOV koordinátarendszerbeli metszet, mBf: Balti-tenger feletti magasság méterben)



5.2.3. ábra: Észlelőkutak a hulladéktároló körül. A szaggatott vonalak a szennyezés terjedésének feltételezett irányát mutatják. (Helyi koordinátarendszer)

A vizek kora

Annak ellenére, hogy a víz a megfigyelőkutak egy részében először a pleisztocénban, másokban csak az oligocénban jelenik meg, a legfelső vízréteget általában egyetlen összefüggő víztömegként kezelik. „A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése” című projekt keretében több mérési sorozatban vizsgáltuk a vizek kémiai összetételét és a vízben oldott szerveszén ^{14}C aktivitását. A vizsgálatok azt mutatták, hogy mind kémiai tulajdonságaikat, mind ^{14}C tartalmukat tekintve a pleisztocén és oligocén rétegekben megjelenő vizek élesen elkülönülnek egymástól. A 5.2.4. ábrán az észlelőkutakban mért ^{14}C aktivitás értékeket tüntettem fel.



5.2.4. ábra: Az észlelőkutakban a vízben oldott szerveszén ^{14}C tartalma (Helyi koordinátarendszer)

A légköri szén természetes ^{14}C aktivitása 100 pMC (percent modern carbon). Vízmintákban a ^{14}C H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} formában van jelen. Amikor a vízminta ^{14}C aktivitáskoncentrációjáról beszélünk, akkor ezen a szerveszén

kötésben lévő szén fajlagos ^{14}C aktivitását értjük, ezt fejezzük ki pMC-ben, azaz a természetes háttér százalékában [Stu77]. A beszivárgás során a víz inaktív karbonátot old ki a kőzetből, ennek következtében a talajvizek (felszín közeli, fiatal víz) ^{14}C aktivitáskoncentrációja rendszerint 85 pMC érték körül mozog. Zárt víztartóban a vízben oldott szén fajlagos aktivitása a ^{14}C bomlása következtében csökken, azaz minél idősebb a víz, annál kevesebb ^{14}C -t tartalmaz [Gey90]. A 5.2.4. ábrán látható, hogy az idős vizet tartalmazó kutak a némedi, a nagy ^{14}C tartalmú kutak a szilági oldalon, illetve a gerincen helyezkednek el. Kivételt képez a Szilági-pataktól nem messze található O2 jelű kút, amelyet az oligocénban megjelenő víz figyelésére mélyítettek. Ebben a kútban valószínűleg egy második, az oligocénban található vízréteg szintjét mérik. Az O2 kúttól néhány méterre lévő, pleisztocén rétegből táplálkozó Psz-70 jelű kútban a víztükör kb. 20 m-rel magasabb, mint az O2 kútban, ^{14}C tartalma több mint 80 pMC, szemben az O2 kút 10 pMC alatti ^{14}C tartalmával. A ^{14}C mérések eredményei azonban egy sor újabb kérdést vetettek fel, amelyekre a vizek tríciumtartalmának alapján kerestem a választ. Ezek a következők voltak:

- A Némedi oldalon lévő kutakban mért ^{14}C aktivitások nem voltak egyformák, 20-50 pMC tartományba estek, ami 10000-2000 éves tartózkodási időnek felel meg. Tekintetbe véve, hogy mindkét réteg igen kis szivárgási tényezőjű kőzetekből épül fel, a vízmozgás, így a keveredés is rendkívül korlátozott. Az oligocénban található, évezredek alatt összegyűlt víz különböző helyeken mintázva más beszivárgási időt tükrözhet. Ebben az esetben a vízben trícium gyakorlatilag nem mutatható ki, a víztartó a beszivárgással szemben védett. Ha viszont a vizek tríciumot tartalmaznak, az az utolsó 50 évben kerülhetett a talajvízbe. A friss csapadékkal modern szén került az eredetileg nagyon idős vizekbe, ez vezetett a korok „megfiatalodásához”.

- A gerincen és a szilági oldalon lévő kutak némelyikében a ^{14}C tartalom meghaladja a 85 pMC-t, ami a felszín alatt néhány méter mélységben összegyűlt talajvízre jellemző érték. A gerincen a talajvíz kb. 20 méter mélyen van. Ha ez a víz a csapadék leszivárgásából keletkezett, akkor a megtett út alatt beoldott inaktív karbonát 20-30% csökkenést okozott volna [Ken98] [Cla97b].

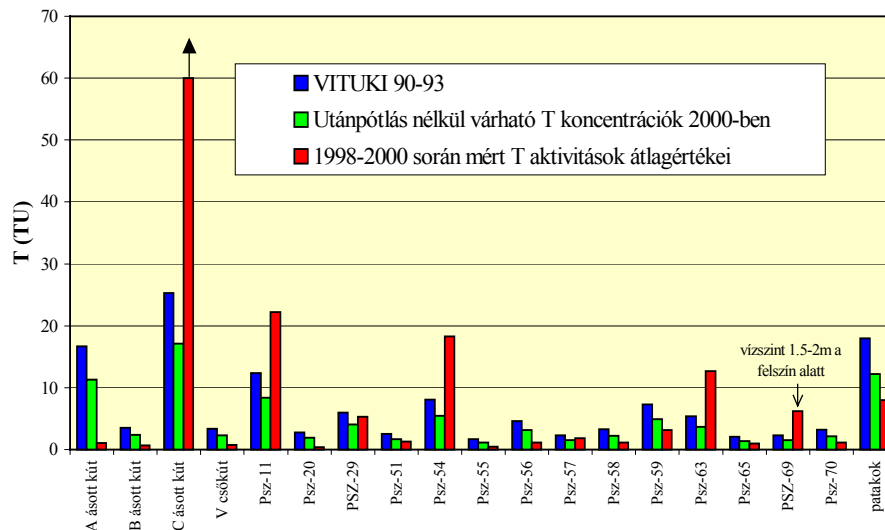
Az észlelt ^{14}C aktivitás nem feltétlenül jelenti friss technológiai eredetű ^{14}C jelenlétét. A tároló a 70-es évek közepén épült, amikor a nukleáris fegyverkísérletek következtében az atmoszféra, ezzel együtt az akkori csapadékban lévő szén aktivitása kb. 140 pMC volt. Az építkezés során mélyített munkagödörökből friss csapadék szivároghatott a talajba. Figyelembe véve a tárolót befogadó kőzetek kis porozitását és rossz vízvezető képességét feltehető, hogy a kis mértékű keveredés és hígulás miatt a ^{14}C nagy része a tároló közelében maradt. A ^{14}C nem konzervatív szennyező, egy része a talajszemcséken megkötődik, nem mozdul el a vízzel együtt, hosszú felezési ideje (5730 ± 40 év) miatt pedig aktivitása 30 év alatt nem csökkent számottevően. A trícium jelenléte és mennyisége információt szolgáltat arról, hogy a tároló üzemeltetéséből eredő, vagy a tárolt hulladékoktól független szennyeződéssel állunk-e szemben.

Tríciumkoncentrációk mérése az észlelőkutakban

1998. augusztus és 2000. december között 8 alkalommal mértem a hulladéktározó környezetében telepített észlelőkutakban a trícium koncentrációját (5.2.1. táblázat). Hasonló méréssorozatot végzett a VITUKI 1990-1993 során [VIT93]. Kiszámítottam, hogy ha az egyes kutakban a VITUKI által mért tríciumkoncentrációkat kezdeti aktivitásnak fogadjuk el, és feltesszük, hogy az eltelt 7 év során újabb trícium nem került a talajvízbe, akkor milyen trícium koncentrációt kellett volna észlelni 2000-ben az egyes megfigyelőkutakban. A számítás eredményeit összevetettem az általam mért értékekkel. Az összehasonlítás eredményét a 5.2.5. ábra szemlélteti. A számítások alapján várható tríciumkoncentrációnál lényegesen magasabb értéket észleltem a C ásott kútban, a Psz-11, Psz-54, Psz-63 kutakban (a kutak pontos helyét lásd a 5.2.3. ábrán). Valamivel meghaladta a számított értéket a trícium koncentrációja a Psz-29 és Psz-69 kutakban is. Ez utóbbi két kút vízszintje a felszín közelében van, így friss csapadék hozzákeveredése valószínű, ami magyarázza a bomlástörvényből számított mennyiséghez képest a többlet trícium jelenlétét.

5.2.1. táblázat: *Tríciumkoncentráció a radioaktív hulladék-tároló körüli
figyelő kutakban*

Kút neve	Szűrőzés (m)	³ H koncentráció (TU)			
		1998.08.17.	1998.10.27	1999.07.28.	1999.09.25
A kút	-	6,5±0,1	5,75±0,44	0,84±0,05	0,89±0,04
B kút	-	1,7±0,1	2,2±0,2	0,91±0,04	0,87±0,04
C kút	-	-	-	62,4±2,8	48,3±1,7
V	20-24	1,61±0,06	0,7±0,2	0,44±0,04	0,45±0,05
Psz-11	14-16	6,06±0,11	-	28,4±1,1	20,6±1,3
Psz-20	17-20	0,41±0,03	-	0,35±0,02	-
Psz-51	19-28	1,64±0,04	-	1,74±0,05	-
Psz-54	20-32	12,6±0,2	-	26,0±0,5	-
Psz-55	21-29	0,304±0,030	0,05±0,05	0,26±0,03	-
Psz-56	16-27	3,24±0,12	-	1,73±0,05	-
Psz-57	16-22	0,216±0,024	-	0,15±0,02	-
Psz-58	21-26	0,73±0,04	-	0,44±0,02	-
Psz-59	6-9	4,1±0,13	-	2,97±0,09	-
Psz-63	5-14	13,3±0,2	-	12,0±0,4	16,3±0,09
Psz-65	22-26	0,11±0,02	-	0,03±0,02	-
Psz-70	5-15	0,34±0,02	-	0,59±0,03	-
		2000.03.16.	2000.06.22.	2000.09.18.	2000.12.06
A kút	-	1,54±0,04	-	-	-
B kút	-	0,31±0,04	-	-	-
V	20-24	1,48±0,02	-	-	-
Psz-11	14-16	16,52±0,19	23,3±0,9	16,4±0,3	-
Psz-20	17-20	0,364±0,01	-	-	-
Psz-29	5,4-8,4	5,31±0,04	-	-	-
Psz-51	19-28	0,92±0,02	-	-	-
Psz-54	20-32	14,94±0,08	13,9±0,3	12,4±0,3	-
Psz-55	21-29	0,646±0,01	-	-	-
Psz-56	16-27	0,625±0,03	-	-	-
Psz-57	16-22	3,52±0,03	0,89±0,02	-	-
Psz-58	21-26	1,85±0,02	1,63±0,03	-	-
Psz-59	6-9	3,30±0,03	-	-	-
Psz-60	20-27	-	-	-	0,04±0,01
Psz-62	16-22	-	-	1,86±0,06	-
Psz-63	5-14	9,56±0,11	-	-	8,62±0,18
Psz-64	18-23	-	-	0,114±0,006	-
Psz-65	22-26	2,03±0,02	-	-	-
Psz-66	16-26	-	-	0,181±0,007	-
Psz-68	9-13	-	-	0,29±0,01	-
Psz-69	3,5-6,5	6,24±0,06	-	-	6,51±0,15
Psz-70	5-15	1,71±0,02	2,66±0,10	2,52±0,08	2,49±0,12
Psz-73	nincs adat	-	-	-	3,05±0,11
O-1	nincs adat	1,06±0,01	0,234±0,018	-	-



5.2.5. ábra: A mért és számított trícium-aktivitáskoncentrációk összehasonlítása. A zöld oszlopok magassága azt a trícium-aktivitáskoncentrációt reprezentálja, amelyet az 1990-93-ban mért értékeket kezdeti értéknek elfogadva a kutakban 2000-ben észlelni kellett volna, ha a trícium mennyisége csak a radioaktív bomlás következtében változott.

A trícium mennyisége a legtöbb kútban nem éri el a felszíni vizekben (patakokban) mért értéket. A Psz-63 kút szintén sekély, közel helyezkedik el a Szilágyi-patakhhoz, de a kútban mért tríciumaktivitás meghaladta a patakokban mért értékeket (lásd 5.2.5. ábra). A Psz-54 a telep Szilágyi-patak felőli oldalán, még a gerincen, a Psz-11 kút a lejtőn, a Psz-63 kút a Szilágyi-patak mellett helyezkedik el (5.2.3. ábra). Tríciumtartalmuk alakulásának pontosabb nyomon követése érdekében ezekben a kutakban 2001-ben havonta mértem a tríciumszintet. A Psz-11 és Psz-63 kút között kb. félúton, de már közel sík terepen található a Psz-70 kút, amelyben a mérések megemelkedett tríciumszintet nem mutattak, de helyzete miatt célszerűnek látszott ezt is havonta mintázni. A némedi oldal ellenőrzésére a Psz-20 kút tríciumtartalmát mértem havonta. Mivel az előző évek mérései szerint ezekben a kutakban a „megemelkedett” tríciumkoncentráció max. 30 TU (a Psz-20 kútban < 1 TU), a méréseket $T\text{-}^3\text{He}$

módszerrel végeztem. A többi kút esetében 2001-ben két alkalommal, tisztító szivattyúzást követően mértem a trícium koncentrációját.

Tríciumkoncentrációk az észlelőkutakban 2001-ben

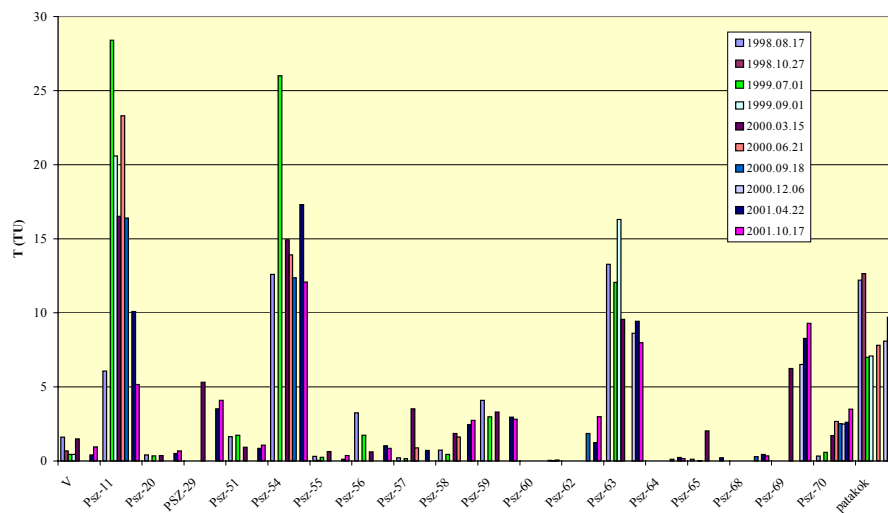
5.2.2. táblázat: *Tríciumkoncentráció az évi két alkalommal mintázott kutakban.*

Tisztító szivattyúzás: 2001. április 4. és október 2.

Minta (kút jele)	Szűrőzés (m)	³ H koncentráció (TU)	
		2001.04.22.	2001.10.17.
Psz-29	5,4-8,4	3,5 ± 0,2	4,08 ± 0,12
Psz-51	19-28	0,84 ± 0,03	0,72 ± 0,05
Psz-55	21-29	0,11 ± 0,02	0,36 ± 0,03
Psz-56	16-27	1,02 ± 0,02	0,85 ± 0,05
Psz-57	16-22	0,72 ± 0,03	0,65 ± 0,03
Psz-58	21-26	2,45 ± 0,05	2,75 ± 0,10
Psz-59	6-9	2,96 ± 0,07	2,82 ± 0,05
Psz-60	20-27	0,019 ± 0,012	0,06 ± 0,04
Psz-62	16-22	1,23 ± 0,04	2,99 ± 0,09
Psz-64	18-23	0,235 ± 0,023	0,73 ± 0,07
Psz-65	22-26	0,203 ± 0,018	0,16 ± 0,03
Psz-68	9-13	0,440 ± 0,044	0,47 ± 0,04
Psz-69	3,5-6,5	8,27 ± 0,17	9,3 ± 0,2
Psz-72	nincs adat	0,660 ± 0,053	0,39 ± 0,04
Psz-73	nincs adat	1,47 ± 0,06	0,87 ± 0,06
V csőkút	nincs adat	0,406 ± 0,025	0,30 ± 0,03

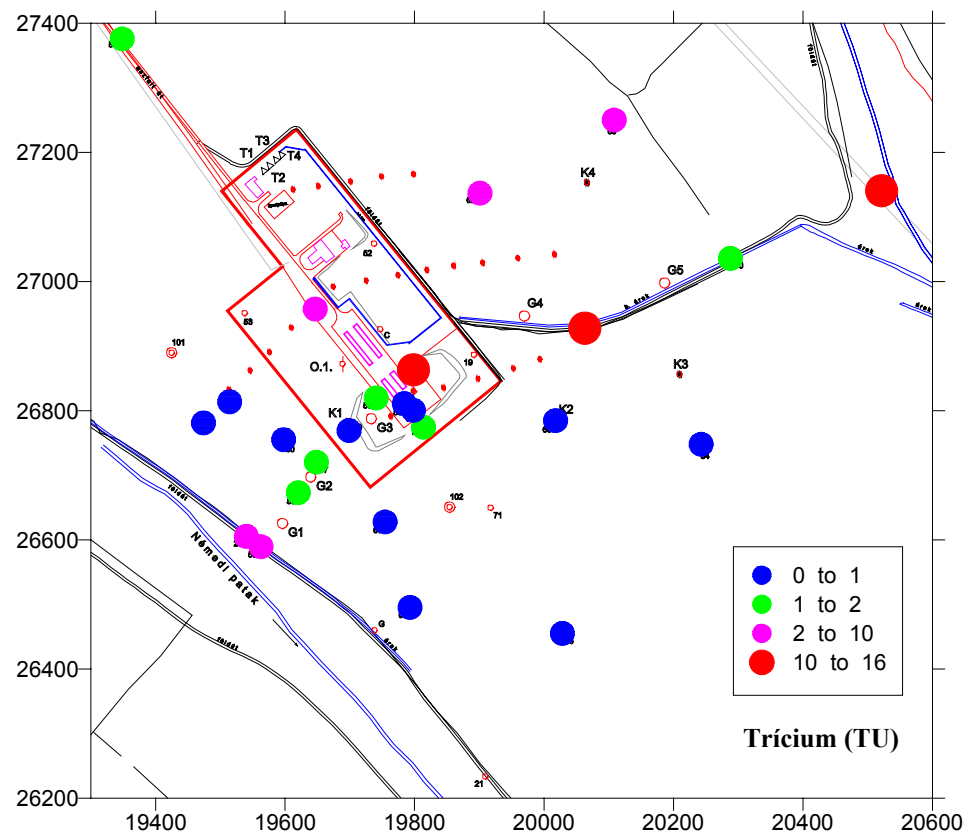
Az évi kétszeri mintázás eredményeit a 5.2.2., a havonta mintázott kutakban mért tríciumkoncentrációkat a 5.2.3. táblázat tartalmazza. A 5.2.6. ábrán összehasonlítottam az eddig végzett 10 mérési sorozat eredményeit. Az ábra azt mutatja, hogy a kutak többségében a trícium koncentrációja nem éri el az 5 TU értéket. Egy-egy kútban a tríciumtartalom kisebb-nagyobb ingadozást mutat, de egyértelmű tendencia nem látszik, ezért a mérési eredményeket átlagoltam és a ¹⁴C koncentrációkhoz hasonlóan (5.2.4. ábra) térképen ábrázoltam (5.2.7. ábra).

A két eloszlás hasonlósága mellett lényeges eltéréseket is mutat, amelyek alapján a következőket állapítottam meg: Két kút kivételével a domb némedi oldalán található, a ¹⁴C mérések alapján (5.2.4. ábra) idős vizet tartalmazó kutakban a trícium koncentrációja kevesebb, mint 1 TU.



5.2.6. ábra: A trícium aktivitáskoncentrációjának változása az egyes kutakban 1998-2001 között

Ez azt mutatja, hogy a kutakban mintázott talajvízhez friss csapadék nem, vagy csak nagyon korlátozott mértékben keveredett, a talajvíz védett a beszivárgás, azaz a szennyeződés ellen. Az idős vizeket tartalmazó kutak közül kettőben a 2000. márciusi mintázás során mértem először 1 TU fölötti tríciumkoncentrációt (3,5, illetve 1,8 TU). A domboldalon magasabban elhelyezkedő kútban ezt követően ismét 1 TU alatti koncentrációban észleltem tríciumot, az alacsonyabban és a tárolótól távolabb fekvő kútban a trícium mennyisége kis mértékben növekszik. Ez arra utal, hogy a talajvízbe tríciumtartalmú víz szivárog, amely valószínűleg nem a tárolóból származik, hanem csapadék eredetű.



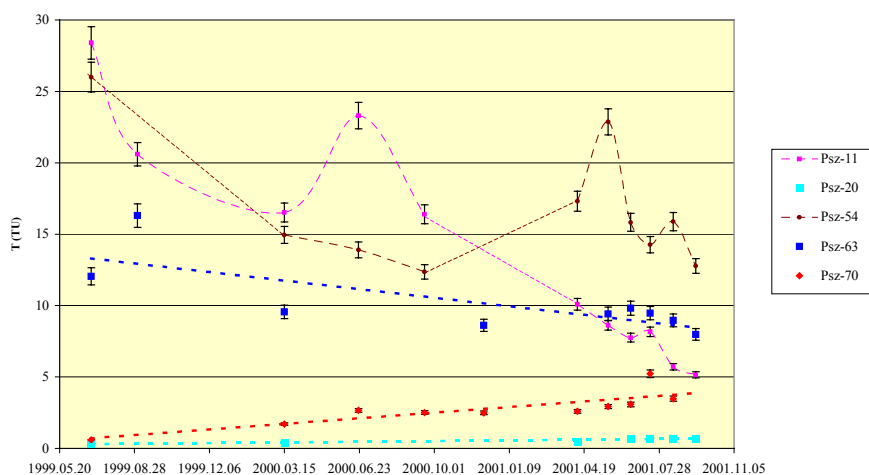
5.2.7. ábra: Az észlelőkutakban 1998-2001 során mért tríciumkoncentrációk átlagértékei

A patak völgyekben lévő sekély vízszintű kutak esetében a 3-8 TU körüli tríciumkoncentráció csapadék eredetű utántöltődésre enged következtetni. A gerincen és a szilági oldalon a talajvíz ^{14}C tartalma alapján fiatal, sőt egyes kutak esetében antropogén eredetű ^{14}C jelenlétére lehet következtetni (5.2.4. ábra). Ezen kutak többségében a trícium koncentrációja nem érte el, két esetben pedig kevéssel haladta csak meg az 1 TU értéket. A kis tríciumtartalmú kutak közül négy a tárolócellák közelében (20 m-en belül) található: három a délkeleti, egy a némedi lejtő irányában. Valószínűnek látszik, de ez még egy nyitott kérdés, hogy a ^{14}C a 70-es évek végén esett csapadékból maradt a talajvízben, amikor a légkör radiokarbon-tartalma 130 pMC volt. A tárolócellákból sem délkeleti, sem délnyugati irányba tríciumszennyezés nem került a talajvízbe a közelmúltban,

tehát az esetleges tríciumszennyezéssel együtt haladó radiokarbon sem kerülhetett ki. A ^{14}C , mint nem konzervatív szennyező a talajszemcséken megkötve maradhatott a kutakban, majd később került bele az ottani immáron alacsony tríciumtartalmú vízbe. Néhány kútban 1998-2000-ben a trícium meghaladta az 1993-ban mért értékeket. A kutak a szennyezés terjedésének feltételezett irányában (5.2.3. ábra), a Szilágyi-patak felé eső oldalon találhatók. 2001-ben havonta mértem tríciumtartalmukat (5.2.3. táblázat, 5.2.8. ábra).

5.2.3. táblázat: Tríciumkoncentráció a havonta mintázott kutakban

Kút jele	^3H koncentráció (TU)						
	2001.04.	2001.05.	2001.06.	2001.07.	2001.08.	2001.09.	2001.10.
Psz-11	$10,1 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,2$
Psz-20	$0,50 \pm 0,04$	-	$0,68 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,04$	$2,00 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,03$
Psz-54	$17,3 \pm 0,6$	$22,9 \pm 0,4$	$15,8 \pm 0,2$	$14,3 \pm 0,3$	$15,9 \pm 0,4$	$12,8 \pm 0,4$	$11,2 \pm 0,4$
Psz-63	-	$9,4 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,2$
Psz-70	$2,6 \pm 0,1$	$2,90 \pm 0,06$	$3,08 \pm 0,07$	$5,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$



5.2.8. ábra: Tríciumtartalom a víz legvalószínűbb áramlási irányában lévő kutakban

A némedi oldalon a gerinc közelében lévő, kontrollként használt (Psz-20) kút tríciumtartalma a mérési sorozat alatt kisebb fluktuációktól eltekintve állandó

volt. A tároló közelében keleti irányban a gerincen található 20-22 m mély kútban (C-kút) és ugyanebben az irányban a domboldalon elhelyezkedő 10-12 m mély kútban (54-es kút) a tríciumtartalom 1999-ben meghaladta a 20 TU-t, majd kisebb-nagyobb ingadozások mellett csökkent. Ha a tározóból tríciumtartalmú szennyezés került ki a környezetbe, az valószínűleg ezen az útvonalon halad. A terjedés lassú, mert a víz legvalószínűbb áramlási irányában elhelyezkedő következő kútban (70-es kút) az első években 1 TU körüli értéket tapasztaltam, 2000-2001-ben pedig ehhez képest minimális növekedést észleltem. A kis mértékű növekedést az is indokolhatja, hogy a kútban a vízszint az utóbbi két évben mindössze a felszíntől 1,5-2,5 m mélyen ingadozott, így a beszivárgó friss csapadék növelte a víz tríciumtartalmát.

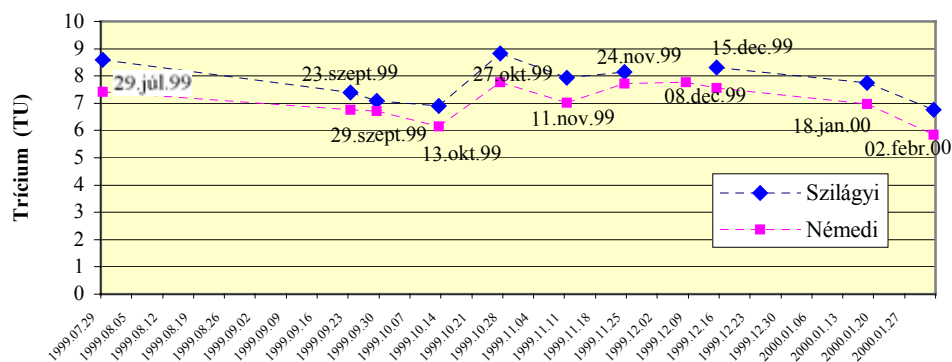
A kút tríciumtartalma jelenleg a Némedi-patak melletti sekély vizű kutakéhoz hasonló. A Szilágyi-patakhöz legközelebb eső (Psz-63) kút tríciumtartalma az elmúlt években tapasztalt értékekhez képest 2001-ben csökkent (5.2.8. ábra), jelenleg nem éri el a Szilágyi-patakra jellemző tríciumszintet.

Felszíni és csapadékvizek tríciumtartalma

1999 második felében kéthetente és 2000 elején havonta mintáztam a dombhátat közrefogó két patakot. A mintázást a telephely fölött a faluban végeztem. A 5.2.9. ábra a mérések idősorát mutatja. Látszik, hogy a Szilágyi-patak vizének tríciumkoncentrációja szisztematikusan meghaladja a Némedi-patakban mért értékeket.

Felmerült a kérdés, hogy kimutatható-e a talajvízből tríciumkiáramlás a patakok felé. Ennek érdekében a Szilágyi-patakban három, a Némedi-patakban két alkalommal, 3-3 helyen mértem a víz tríciumtartalmát (5.2.4. táblázat): a folyásirány szerint a tároló előtt (faluban), a tárolóval kb. egy vonalban (kutak vonala) és a tároló után. A Némedi-patakban a tríciumtartalom a három ponton azonosnak tekinthető. A Szilágyi-patakban a tárolótól lefelé valamivel magasabb a tríciumkoncentráció, mint a faluban, de az eltérés nem szignifikáns.

A két patak vizének tríciumtartalmában tapasztalható szisztematikus eltérés tehát nem azzal magyarázható, hogy a hulladéktározóból trícium szennyezi a Szilágyi-patakot. Jelen dolgozat keretein belül nem volt lehetőség annak mélyreható kiderítésére, hogy mi okozza az eltérést, de legvalószínűbb ok lehet a két patak vizének eltérő eredete. Egy későbbi vizsgálat során fel kell térképezni a két patak vízgyűjtőterületét, és a rajta lévő forrásokat, és újabb mérési eredmények segítségével választ lehet kapni a tríciumtartalom állandó eltérésére.



5.2.9. ábra: A trícium koncentrációjának időbeli változása a patakokban

5.2.4. táblázat: A trícium koncentrációjának időbeli és térbeli változása a patakokban

Minta neve	³ H koncentráció (TU)		
	2000.06.23.	2001.04.22.	2001.10.17.
Püspökszilágyi patak a faluban	8,8 ± 0,2	9,05 ± 0,15	13,5 ± 0,2
Püspökszilágyi patak a kutak vonalában	10,6 ± 0,1	11,4 ± 0,2	11,3 ± 0,3
Püspökszilágyi patak a vadlesnél	8,9 ± 0,1	12,0 ± 0,2	12,1 ± 0,2
Kisnémedi patak a faluban	-	9,1 ± 0,2	9,9 ± 0,2
Kisnémedi patak a 65. kút vonalában	-	8,7 ± 0,2	8,6 ± 0,2
Kisnémedi patak a kutak vonalában	-	8,2 ± 0,2	9,6 ± 0,3

Négy alkalommal mértem a Püspökszilágyon gyűjtött esővíz tríciumtartalmát (5.2.5. táblázat). Az esővizek tríciumtartalma a természetes évszakos ingadozást követi. Ezek a minták jó egyezést mutatnak a következő fejezetben ismerttetendő, Berettyóújfaluban gyűjtött esővízminták tríciumeredményeivel.

5.2.5. táblázat: *Püspökszilágyon hullott esővizek tríciumtartama 2001-ben*

Dátum	^3H koncentráció (TU)
április 21.	$9,5 \pm 0,3$
június 20.	$14,7 \pm 0,2$
július 17.	$11,9 \pm 0,2$
szeptember 17.	$13,1 \pm 0,3$

5.3 Csapadékvíz tríciumkoncentrációjának hidrológiai vonatkozásai

A környezeti, fiatal (0-50 év), illetve nagyon fiatal (néhány hónap vagy 1-2 év) vizek korának, vagy pontosabb megfogalmazással élve, átlagos tartózkodási idejének számolásához a lehullott csapadék izotópösszetételének ismerete szükséges. Ilyen nagyon fiatal vizek lehetnek patakok, folyók, tavak vagy források vizei. Egyik legalkalmasabb izotóp erre a feladatra a trícium.

Képződése után a kozmogén trícium bekerül a földi vízkörforgásba, ahol a földfelszínt csapadék formájában éri el. A lehullott víz felszíni vizekben gyűlik össze vagy beszivárog a felszín alá. A kormeghatározáshoz szükséges modellek bemeneti paramétereit a csapadék tríciumkoncentrációjának tér- és időbeli eloszlásából lehet meghatározni. Céлом az, hogy felvegyem a hazánk területére jellemző csapadék tríciumának idősorát, és meteorológiai adatok alapján megmagyarázzam a görbében mutatkozó változásokat.

A Berettyóújfaluban elhelyezett ombrométerrel gyűjtött, 2001-ben hullott csapadékvíz-mintáknak mértem a tríciumkoncentrációját, valamint a δD és a $\delta^{18}\text{O}$ stabilizotóp-arányeltolódásait (5.3.1. táblázat).

5.3.1. táblázat: A csapadékvíz izotópadatai (a fekete betűvel írt adatok esőre, a világoskékkel írtak zúzmara, a kékkel írtak hóra, a zölddel írtak pedig harmatra vonatkoznak). A δ -értékek referenciája a SMOW nemzetközi standard.

Mintavétel ideje	Makro- szinoptikus kódok típusa*	Csapadék- mennyiség (mm)	Mérés típusa		
			δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	Trícium (TU)
2000.12.23.-12.28.	5-12-4-4-6-6	27,6	-48,82	-6,78	5,5±0,2
2000.12.28.-12.31.	6-1-6-1	5,7	-65,66	-9,10	4,4±0,1
2001.01.01.-01.07.	12-5-6-9-6-1-3	1,4	-57,03	-7,12	6,1±0,5
2001.01.08.-01.15.	13-6-9-9-2-2-2	3,2	-89,40	-11,72	6,1±0,5
2001.01.22.	10	zúzmara	-66,90	-10,47	10,0±0,4
2001.01.22.-01.29.	10-5-5-4-5-1-1-6	17,0	-33,54	-5,27	7,2±0,2
2001.01.29.-01.31.	6-6-6	12,0	-66,30	-9,97	6,0±0,2
2001.02.01.-02.04.	11-11-8-4	1,0	-43,97	-6,27	7,7±0,2
2001.02.05.-02.12.	4-7-9-5-5-8-10-12	6,8	-40,51	-4,95	7,7±0,2
2001.02.22.-02.25.	1-1-1-4	4,2 (hó)	-136,89	-17,51	10,0±0,2
2001.02.22.-03.03.	1-1-1-4-6-3-5-6-6-4	26,8	-89,92	-12,46	7,7±0,2
2001.03.04.-03.05.	1-4	10,4	-36,67	-3,54	4,8±0,2
2001.03.09.	1	3,8	-32,68	-4,33	6,3±0,8
2001.03.12.-03.18.	9-1-1-1-1-4-13	21,8	-49,55	-6,53	7,8±0,3
2001.03.21.	9	zúzmara	-48,94	-7,77	9,9±0,2
2001.03.18.-03.25.	13-4-1-9-4-1-4-4	12,2	-56,59	-7,78	8,5±0,3
2001.03.28.	10	1,5 (hó)	-137,45	-17,10	8,3±0,3
2001.03.25.-04.02.	4-13-10-10-10-5-6-5-5	2,5	-91,41	-11,51	9,7±0,4
2001.04.17.-04.22.	6-13-11-1-13-13	33,7	-26,12	-3,85	-
2001.04.22.-04.25.	13-6-6-9	13,7	-76,52	-9,95	11,6±0,3
2001.04.25.	9	9,4	-53,68	-6,88	10,5±0,3
2001.05.19.-06.04.	2-2-2-2-10-5-2-10-12-9-8-1-4-13-8-13-13	24,8	-43,05	-7,66	11,9±0,2
2001.06.04.-06.06.	13-8-9	19,6	-63,57	-8,95	10,1±0,3
2001.06.06.-06.16.	9-9-9-9-10-13-8-12-5-13-9	18,4	-29,69	-4,65	17,1±0,3
2001.06.16.-06.23.	9-1-3-6-13-6-1-1	34,9	-39,62	-5,23	14,1±0,3
2001.06.23.-07.04.	1-1-2-2-12-1-8-8-8-8	16,2	-57,40	-7,84	14,2±0,4
2001.07.04.-07.12.	10-10-10-12-1-1-8-5-8	15,5	-44,10	-5,91	13,6±0,5
2001.07.12.-07.18.	8-12-5-5-5-13-1	8,5	-28,86	-4,32	12,6±0,4
2001.07.18.-07.24.	1-1-6-3-8-8-13	14,9	-53,77	-8,25	18,1±0,5
2001.07.24.-07.26.	13-1-1	8,9	-52,00	-7,92	17,5±0,4
2001.07.26.-07.29.	1-10-2-10	6,2	-62,60	-8,68	18,1±0,4
2001.07.29.-08.12.	10-8-8-2-2-5-5-5-8-8-9-5-6-13-8	31,4	-34,71	-5,24	11,2±0,3

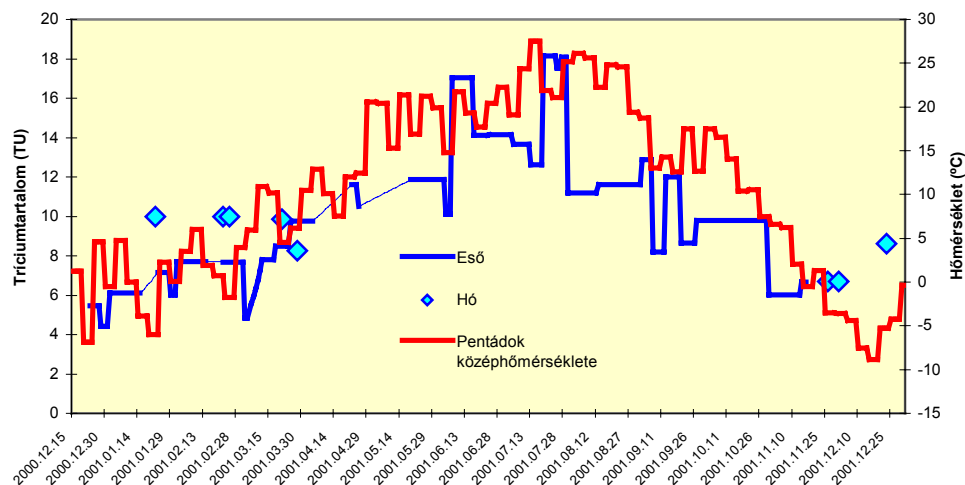
5.3.1. táblázat folytatása:

Mintavétel ideje	Makro-szinoptikus kódok típusa*	Csapadék-mennyiség (mm)	Mérés típusa		
			δD (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	Trícium (TU)
2001.08.12.-09.01.	8-12-12-12-10-5-10-10-11-8-11-11-11-11-11-12-1-1-11-11-1	harmat	-22,46	-3,16	11,6±0,3
2001.09.01.-09.06.	1-4-8-12-1-13	26,4	-25,17	-4,00	12,9±0,4
2001.09.06.-09.09.	13-4-4-1	31,4	-70,11	-10,23	8,2±0,3
2001.09.09.-09.12.	1-6-4-8	6,9	-86,91	-11,69	8,2±0,3
2001.09.12.-09.18.	8-12-1-13-13-6-13	20,4	-51,89	-7,33	12,0±1,4
2001.09.18.-09.19.	13-12	16,3	-69,38	-10,75	12,0±1,4
2001.09.19.-09.26.	12-5-5-5-5-6-1-1	25,0	-58,42	-8,73	8,7±0,4
2001.09.26.-10.29.	1-10-12-9-11-5-9-9-7-6-12-10-4-1-5-8-12-12-12-10-5-3-11-11-11-1-8-11-10-5-5-12-12	5,9	-35,25	-5,86	9,8±0,3
2001.10.29.-11.13.	12-9-9-1-2-2-12-12-8-4-4-1-6-8-6-6	16,5	-48,91	-7,00	6,2±0,2
2001.11.15.-11.16.	2-2	6,8	-59,55	-9,49	6,7±0,2
2001.11.17.-11.25.	2-12-9-2-2-8-1-1-1	-	-	-	-
2001.11.26.-12.01.	13-4-6-8-8-5	20 (hó)	-134,33	-19,28	6,7±0,2
2001.12.15.-12.22.	11-11-11-2-2-9-2-4	-	-	-	-
2001.12.23.	4	6 (hó)	-136,76	-19,04	8,6±0,3

*a makroszinoptikus kódokat lásd az 5.3.2. táblázatban

A csapadékvíz tríciumkoncentrációjának változásáért (az antropogén hatásokon kívül) három alapvető tényező felelős: a szélességi hatás, a szezonális hatás és a kontinentális hatás [Fer82] [Cla97] [Ken98]. A szélességi hatás azt eredményezi, hogy a csapadék tríciumtartalma az egyenlítőtől a sarkok felé növekszik. Ez azzal magyarázható, hogy a trícium termelődésében alapvető szerepet játszó kozmikus sugárzás a Föld mágneses mezejének eltérítő hatása miatt a légkört nagyobb fluxussal éri a sarkoknál, mint az egyenlítőnél. Így a sarkok felé több trícium termelődik, mint az alacsonyabb szélességi körökön. Ez az effektus a Magyarországon hulló csapadéokban úgy jelentkezik, hogy az északról jövő időjárási frontból származó esőben vagy hóban több a trícium, mint a délről jövőből. A csapadék tríciumkoncentrációja attól is függ, hogy a csapadék az év melyik szakában hullik. Nyáron több, télen kevesebb a trícium a csapadéokban [Moo00], ez a szezonális effektus. Magyarázata az, hogy a

sztratoszférában képződött trícium csak akkor jut le a troposzférába, amikor a hőmérséklet emelkedésével mind gyakoribbá váló felfelé szálló meleg légáramlatok megkavarják a két légréteget. A csapadék tríciumának éves menetében ez a hatás egy haranggörbe képében mutatkozik meg, melynek maximuma nyáron, minimuma pedig télen van. A harmadik, tríciumkoncentrációt befolyásoló hatás a kontinentális hatás, mely szerint a szárazföldek belsejében hulló csapadéknak nagyobb a tríciumtartalma, mint a tengerparti részekén. Ez azzal magyarázható, hogy az óceánokból és a tengerekből kipárolgó alacsonyabb (0,2-2 TU) tríciumkoncentrációjú vízpára a tengerek közelében felhígítja az esőfelhők több tríciumot magában hordozó víztartalmát. Ennél fogva tehát, ha Magyarország területére az ázsiai kontinens belseje felől érkezik a csapadékot hozó felhőrendszer, akkor a lehulló csapadéknak várhatóan magasabb lesz a tríciumtartalma, mint ha nyugatról, a tengerekhez közelebb eső részről jönne.



5.3.1. ábra: A csapadék tríciumidősora és az ötnaponkénti középhőmérsékletek 2001-ben

A csapadék tríciumtartalmának változása az 5.3.1. ábrán látható, mellette feltüntettem a napi középhőmérséklet menetét szemléltető görbét is. A hőmérsékletadatok és az időjárási viszonyokra jellemző makroszinoptikus kódok segítségével magyarázatot kerestem a tríciumkoncentráció változásaira.

Magyarország éghajlatára a légnyomásváltozásokon alapuló tizenhárom féle időjárási helyzet jellemző, melyeket a makroszinoptikus kódok tipizálják (5.3.2. táblázat) [Kár99].

5.3.2. táblázat: Időjárási helyzetek makroszinoptikus kódjai

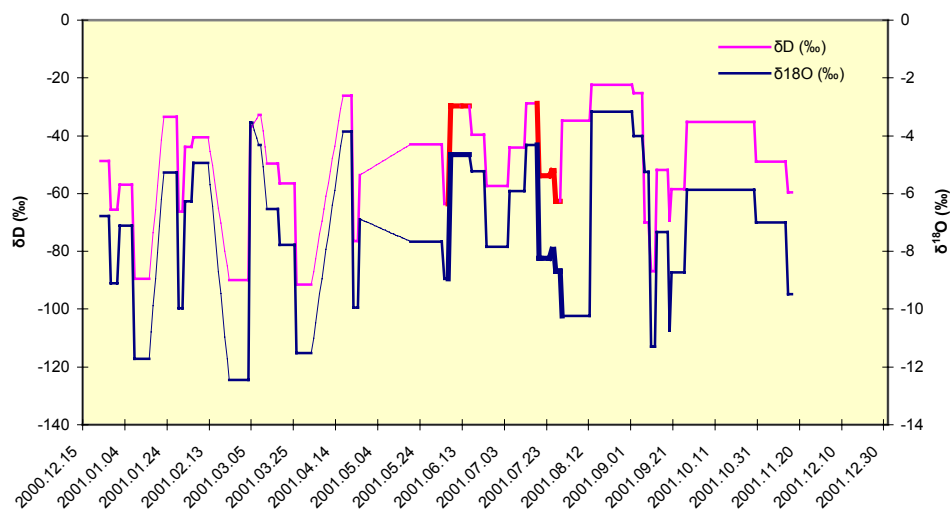
MERIDIONÁLIS IRÁNYÍTÁSÚ HELYZETEK ÉSZAKIAS ÁRAMLÁSSAL		
1.	ciklon hátoldali áramlásrendszere	mCc
2.	anticiklon a Brit-szigetek térségében	AB
3.	mediterrán ciklon hátoldali áramlásrendszere	CMc
MERIDIONÁLIS IRÁNYÍTÁSÚ HELYZETEK DÉLIES ÁRAMLÁSSAL		
4.	ciklon előoldali áramlásrendszere	mCw
5.	anticiklon Magyarországtól keletre	Ae
6.	mediterrán ciklon előoldali áramlásrendszere	CMw
ZONÁLIS NYUGATI ÁRAMLÁS HELYZETEI		
7.	zonális ciklonális	zC
8.	nyugatról benyúló anticiklon	Aw
9.	anticiklon Magyarországtól délre	As
ZONÁLIS KELETI ÁRAMLÁS HELYZETEI		
10.	anticiklon Magyarországtól északra	An
11.	anticiklon Fennoskandinávia térségében	AF
CENTRUM HELYZETEK		
12.	anticiklon a Kárpát-medence fölött	A
13.	cikloncentrum a Kárpát-medence fölött	C

Az 5.3.1. ábrán látható tríciumgörbe átlagos menete a szezonális hatás eredményeként nyári maximumot, illetve téli minimumot mutat (a havi súlyozott átlagok az 5.3.5. ábrán vannak feltüntetve). A görbe menetében megfigyelhető ingadozásokat az időjárási helyzetekkel és a hőmérsékleti adatokkal lehet magyarázni, illetve a hóadatok esetében, de az esőadatoknál is, a stabilizotóp-arányok vizsgálata is segít. A stabilizotóp-arányok vizsgálatában elterjedt mennyiség a δ -érték. Az ezrelékben kifejezett δ -érték jelentése az, hogy az adott minta izotóparánya (R_{minta}) relatíve mennyire tér el egy standardminta izotóparányától (R_{standard}) (5.3.1).

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{minta}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \cdot 1000 \quad (5.3.1.)$$

Az első nagyobb változás a március 4-i minimum, amikor egy háromnapos délies áramlás (CMw és mCw) után hullott nagy mennyiségű (20 mm) csapadék

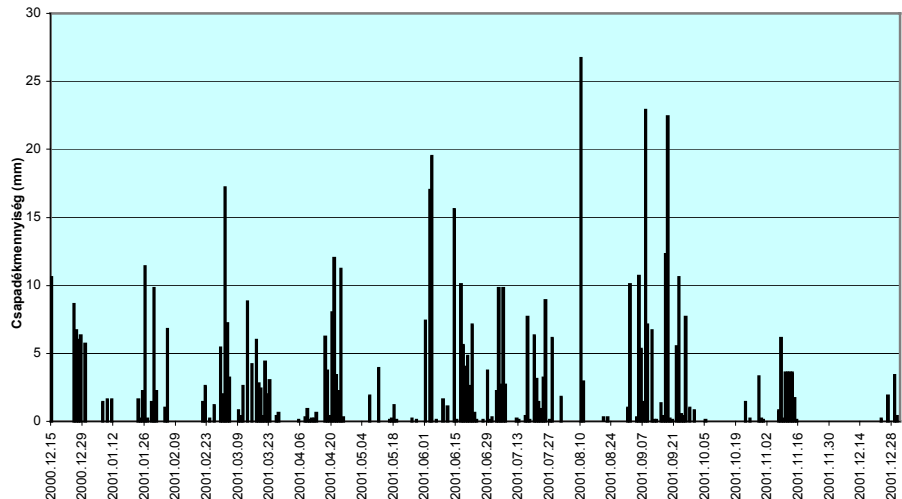
(5.3.2. ábra) tríciumtartalma 7,7 TU-ról lecsökkent 4,8 TU-ra. A délről származó, esőben gazdag felhőrétegben tehát alacsonyabb volt a tríciumkoncentráció, mint az előző napokban, amikor főleg az északias áramlás (mCc és CMc) volt a jellemző, melyből erősen negatív izotóparányú csapadék hullott. A déli áramlásokkal az izotóparányok pozitívabbakká váltak (a δD -90-ről -37 ‰-re, a $\delta^{18}O$ pedig -12,5-ről -3,5 ‰-re) (5.3.2. ábra). Ez megerősíti azt, hogy a március 4-én hullott vízmennyiség egy melegebb területről származik, ugyanis a térség hőmérséklete és a stabilizotóp-arányok között olyan a kapcsolat, hogy a melegebb területeken pozitívabb δ -értékek figyelhetők meg [Dan64].



5.3.2. ábra: A csapadék stabilizotóp-arányeltolódásainak változása 2001-ben

A tríciumkoncentráció egy újabb, többnapos északias áramlással (mCc) március közepére ismét megközelítette korábbi értékét (7,8 TU). Ami a kisebb minimumok magyarázatát illeti, feltűnő jelenség, hogy nagyobb esőzés után csökken a trícium mennyisége a csapadékban (5.3.1. és 5.3.3. ábra). Ilyen helyi minimum a 2000. december 28-31. között hullott eső tríciumtartalmában mutatkozik, amikor hat nap alatt 32 mm csapadék esett, főleg délies, részben északias áramlási viszonyok uralkodtak. Hasonló eset történt 2001 januárjának végén, amikor egy változékony szakaszt követően egy négynapos mediterrán ciklon határozta meg az időjárást, s három nap alatt 14 mm eső esett, minek

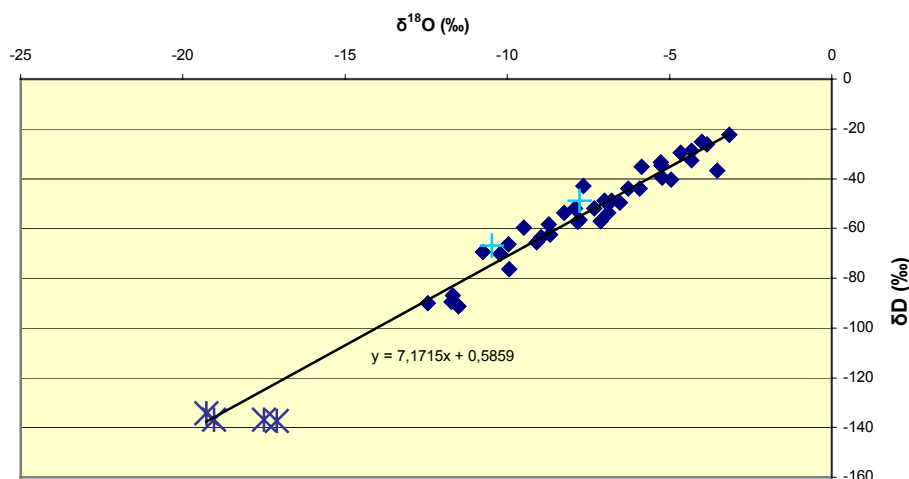
következtében 1 TU-t csökkent a csapadék tríciumtartalma. Az április 25-i, a június 4-i, és a szeptember 6-i minimumokért is hasonló tényezők felelnek. Áprilisban egy nyugati áramlást okozó déli anticiklon eredményezett nagyobb esőzést (15-20 mm), június elején is egy déli és egy nyugati anticiklon hatására jött létre kiadós csapadék (45 mm), szeptember elején pedig egy változékony időjárási helyzetet követő, inkább délies áramlási rendszerek okozta erőteljes esőzés (47 mm) következtében csökkent jelentős mértékben (12,9-ről 8,2 TU-ra) az eső tríciumja.



5.3.3. ábra: *A csapadékmennyiség időbeli változása*

A maximumok tekintetében a két nyári csúcs a legfeltűnőbb (június 6-16. és július 18-29.). A júniusi maximumot a hirtelen jött melegedéssel magyarázom. A 7°C-os átlaghőmérséklet-emelkedés következtében a főleg nyugati áramlatokkal érkező felhőrétegekhez nagyobb mennyiségű sztratoszférikus eredetű vízpára is hozzákeveredett, aminek következtében megnőtt a csapadék tríciumkoncentrációja. Mindezt az izotóparányok változása is alátámasztja, miszerint a melegedéssel együtt lett pozitívabb mind a δD (-63-ról -30), mind a $\delta^{18}O$ érték (-9-ről -4,7) (vastagabb júniusi vonalak az 5.3.2. ábrán). Ezzel szemben más folyamatokkal magyarázom a júliusi csúcsot, amikor az átlaghőmérséklet elérte a 27,5°C-ot, és kevés, zömében északról származó

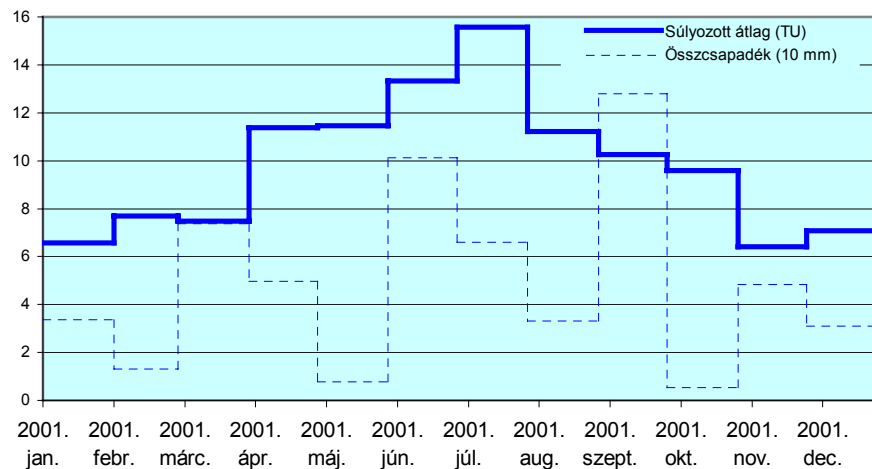
csapadék hullott. A hideg északi eredetet az izotóparányok csökkenése is bizonyítja: a deutérium izotóparánya -29-ről csökkent -52-60 ‰-re, az oxigén-18 izotóparánya pedig -4,3-ról -8-8,8 ‰-re (lásd: 5.3.2. ábra, júliusi vastagítás). Az egész évben gyűjtött csapadékvizek izotóparányai között megfigyelhető az ismert korreláció. A δD és a $\delta^{18}O$ értékek egymásnak lineáris függvényei [Fri53]. Az egész Földet nézve az összefüggés $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ alakban írható fel, ez a globális csapadékvonal. Ettől az egyenestől a lokális csapadékok eltérhetnek, de a lineáris összefüggés megmarad. Az általam mért helyi csapadékvonalat (a hó és zúzmara adatok figyelembe vétele nélkül) a $\delta D = 7,17 \cdot \delta^{18}O + 0,59$ függvény írja le (5.3.4. ábra). Megjegyzem, hogy a csapadék δ -értékeinek kapcsolatához havi mintavételt szoktak használni, és a lineáris kapcsolat felvételéhez csak az évi 12 adtpárt használják. Az egész évi csapadék havi δD és $\delta^{18}O$ értékeinek (lásd a fejezet végét) kapcsolatát a $\delta D = 7,4 \cdot \delta^{18}O + 3,93$ függvény írja le, ami a meredekséget illetően csak kis mértékben, a tengelymetszetet illetően pedig nagyobb mértékben tér el a sűrűn mintázott esővizekre felírható egyenletben szereplő paraméterektől.



5.3.4. ábra: Korreláció a csapadékok δD és $\delta^{18}O$ értékei között

Érdekes megállapítást tehetek a hóeredmények kapcsán. Az éveleji hó és zúzmara tríciumtartalma 10 TU volt, csak a március 28-i hó esetén csökkent le 8,3 TU-ra. A február 22-25. között hullott hó mindenképpen sarkköri eredetű

csapadék, hiszen erőteljes északias áramlással (mCc) érkezett, és az erősen negatív stabilizotóp-arányeltolódásai is arra utalnak, hogy hideg területről származik. A hóértékek az 5.3.4. ábrán elkülönülve láthatók (sötétkék csillagok). A január 22-én és a március 21-én képződött zúzmara (világoskék pluszjelek az 5.3.4. ábrán) izotóparányát tekintve inkább esőhöz hasonló, mint hóhoz, bár a vízpára kondenzációjának során fellépő izotópfractionáció pozitív irányba tolja el az izotóparányokat. Ezért az a nedvesség, amiből a zúzmara képződött, jóval negatívabb izotóparánnyal rendelkezhetett, mint a mért érték. Mindezek alapján az tűnik a leginkább valószínűnek, hogy ezek a csapadékok is sarkkörüi, de legalábbis északi eredetűek. A március 28-i hónál részben ugyanez a helyzet. Izotóparányait tekintve ugyanolyan, mint az előbb említett februári hó, csak a tríciumtartalma kevesebb 1,3 TU-val. Ha az időjárási helyzeteket és a hőmérsékletváltozásokat nézem, akkor megállapíthatom, hogy zömében déli áramlásokat követett egy keleti áramlás, ami hideg légtömegeket hozott hazánk fölé. Mivel a hideg, keleti felhőrendszerből hullott csapadék tríciumtartalma alacsonyabb, mint az északról származónak, a hó tríciumtartalma ezért kevesebb lett, mint a korábbiaké. A novemberi és a decemberi havazás teljesen hasonló az előzőekhez. A november 26-i havazás egy erőteljesen északias áramlást követett, és az izotóparányokat tekintve hideg helyről származik.



5.3.5. ábra: *A csapadék tríciumkoncentrációjának és mennyiségének havi eloszlása*

Hasonlóképpen a december 23-án esett hó a keleties áramlást (AF) követő északias áramlásból (AB) származik. Az alacsony tríciumkoncentrációra talán az lehet a magyarázat, hogy a víztömegek nem egészen távolról jöttek, csak a messzebből jövő hideg légtömegekkel keveredve alkottak havazást kiváltó felhőzeteket. Az egész 2001-es évre nézve a csapadék tríciumtartalma 4,8 és 18 TU között mozgott (5.3.1. ábra), a havi, csapadékmennyiségre súlyozott átlagot tekintve pedig 6,4-15,6 TU között (5.3.5. ábra). A maximum júliusban, a minimum pedig januárban volt. A csapadék átlagos tríciumtartalma az egész 2001-es évre nézve pedig $10,4 \pm 0,3$ TU volt. A havi átlagos stabilizotóperedmények tekintetében, azon túl, hogy a szezonális változást mutatják, az ismert lineáris összefüggés figyelhető meg a δ -értékek és a havi középhőmérséklet (T) között. Az 5.3.3. táblázatban megfigyelhető havi adatokra illesztett lineáris függvény jó egyezést mutat más, Közép-Európában kapott eredményekkel [Cla97b]. Az általam kapott két összefüggés ($\delta D_{\text{havi}} = 2,164 \cdot T_{\text{havi}} - 82,83\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{havi}} = 0,277 \cdot T_{\text{havi}} - 11,56\text{‰}$) hasonló a Fekete-erdő térségében kapottakhoz ($\delta D_{\text{havi}} = 2,13 \cdot T_{\text{havi}} - 85,7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{havi}} = 0,38 \cdot T_{\text{havi}} - 12,6\text{‰}$) [Cla97b].

5.3.3. táblázat: Havi középhőmérséklet adatok és δ -értékek 2001-ben

	Középhőmérséklet (°C)	δD_{SMOW} (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
Január	-0,4	-55,8	-8,3
Február	1,7	-70,9	-9,2
Március	7,4	-62,2	-8,3
Április	11,6	-40,7	-5,7
Május	19,6	-43,1	-7,7
Június	19,0	-43,9	-6,5
Július	23,0	-47,6	-6,8
Augusztus	23,9	-34,1	-5,1
Szeptember	14,8	-58,2	-8,6
Október	12,8	-44,5	-6,6
November	1,5	-76,3	-11,1
December	-5,4	-136,8	-19,0
2001	10,8	-52,8	-7,6

A trícium és a stabilizotóp eredmények a felszín alatti nagyon fiatal vizek későbbi vizsgálatánál fontos bemeneti paraméterek lesznek az átlagos tartózkodási idők és a keveredési viszonyok kiszámításánál, ezen kívül

hidrometeorológiai vonatkozásai is lehetnek a kapott eredményeknek. A mért értékek elég jól általánosíthatók Magyarország egész területére, hiszen a Berettyóújfaluban (5.3.1. táblázat) és a Püspökszilágyban (a távolság kb. 200 km légvonalban) (5.2.5. táblázat) gyűjtött esővízminták tríciumkoncentrációi jó egyezést mutatnak.

6. A nemesgázmérések alkalmazásai

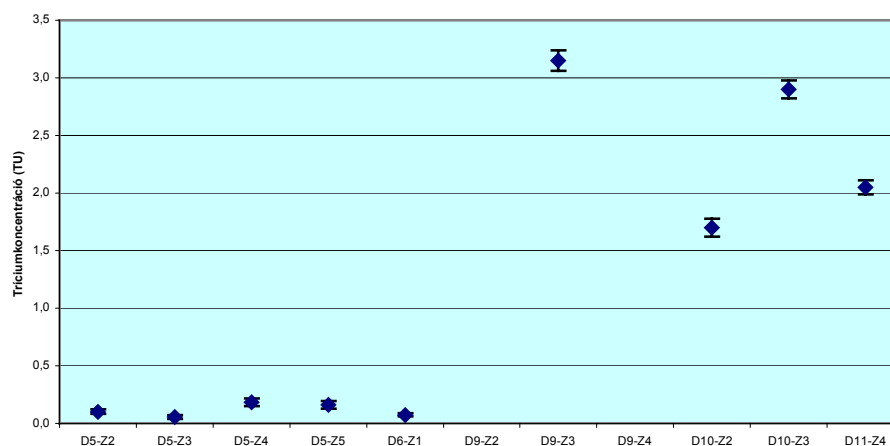
6.1 Felszín alatti vízben oldott nemesgázok vizsgálata

A bodai aleurolitban vizsgált nemesgázok

Napjaink egyik égető problémája a nagy aktivitású radioaktív hulladékok végső elhelyezése. Az atomerőművekben, így a magyar erőmű négy reaktorában is, évente több tonna nagy aktivitású, kiégett fűtőelem keletkezik. Míg korábban a Szovjetunió visszaszállította ezeket a fűtőelemeket, addig erre már nincs lehetőség, elhelyezéséről a hazai szakembereknek kell gondoskodniuk. A radioaktív hulladékokat általában felszín alatti tározókba szokták elhelyezni. A veszélyesebb, nagy aktivitású hulladékok számára létesítendő tárolókat jóval, akár több száz méterrel a felszín alá helyezik.

A mecseki uránbánya alatti aleurolit formáció az egyik lehetséges felszín alatti tárolóhely Magyarországon. Alkalmasságának feltérképezésére az elmúlt néhány évben nagy gondot fordítottak, s ezen vizsgálatokban én tríciummérésekkel és vízben oldott nemesgázok mérésével vettem részt. Több mint 900 méterrel a felszín alatt az uránbányai tárnák alatt található az alfa-vágat, melyet az aleurolitba fűrtak. Az aleurolit agyagos kőzet, elhelyezkedésénél és jó tulajdonságainál fogva reményteljesnek tűnt, hogy nagy aktivitású hulladéktározó épüljön benne. A kőzetbe vízmintavevőket, ún. pakkereket telepítettek, amelyekből 1998 nyarán mintákat vettem. A tríciumvizsgálataimhoz szükséges vízmintákat műanyagkannába, a nemesgázmintákat pedig rézcsőbe vettem. Szándékomban állt kideríteni, hogy a bányászati tevékenység milyen mértékben érződött a bánya alatti kőzet vízrendszerében, ezek a hatások mennyire érzékelhetők a pórusvíz trícium- és nemesgáztartalmában. A vizsgált tizenegy darab mintából tríciumot és nemesgáz izotóparányokat mértem. Mivel akkoriban kezdtem lényegileg foglalkozni a nemesgázmérésekkel, ezért csak

izotóparányokat tudtam meghatározni. Koncentrációméréseket csak hélium és argon esetén tudtam végezni kvadrupol tömegspektrométerrel. Tríciumkoncentrációt kilenc mintából, xenonizotóp-arányt ötből, hélium-, kripton- és argonizotóp-arányt az összes mintából mértem, és a következő eredményekre jutottam. Számottevő tríciumot találtam négy mintában (6.1.1. ábra) [Pal01a] [Pal99].



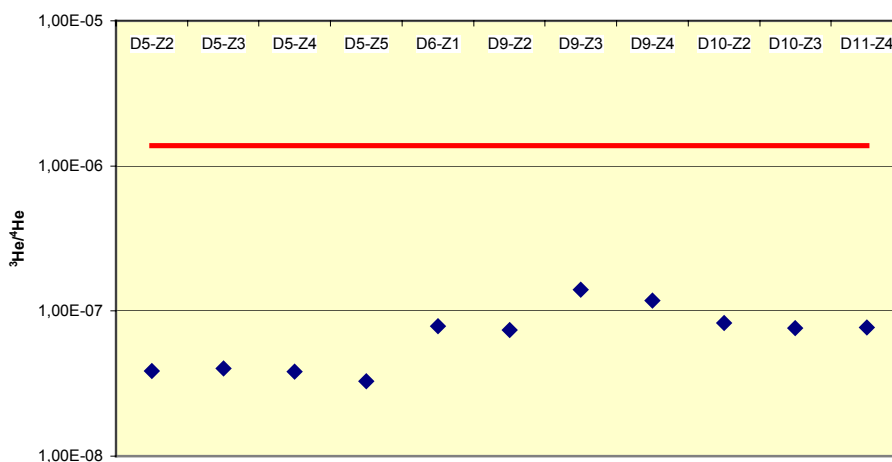
6.1.1. ábra: Az aleurolitból származó vízminták tríciumkoncentrációi

A D5 kezdőjelű minták és a D6-Z1 tríciumtartalma 0,2 TU alatt volt, míg a többi négy pakkerből eredő mintában 1,5 és 3 TU között volt. Mivel a környező kőzetek urántartalma nagy, ezért elképzelhető az az eset, hogy magas lítiumkoncentráció esetén az urán spontán hasadásából keletkező neutronok és a lítiummagok reakciójaként trícium termelődik [Gey90]. Ez azonban elméleti számolások szerint [Cla97b] sem eredményez a pórúsvízben magasabb tríciumtartalmat, mint 0,7 TU. Ez utóbbi négy mintánál ezért biztosra vehető, hogy a bányaművelés során használt fiatal víz keveredett a több tízezer éves vagy idősebb vízhez. A hozzákeveredés mértéke csak becsülhető, mert az évtizedekig tartó bányászat során használt víz tríciumtartalma nagyságrendekkel változott, változhatott. A légköri atomfegyver-kísérletek hatására a csapadék tríciumkoncentrációja akár a százszorosára 2000-3000 TU-ra is nöhetett 1962-63-ban [Ran92]. Ez az érték a trícium kiürülésével folyamatosan csökkent a

bányászat beszüntetéséig. A 90-es évek elején, a bánya bezárásakor is még 40-50 TU volt az eső tríciumkoncentrációja. Ha azt feltételezem, hogy a bányászathoz esővizet használtak, akkor az aleurolitban lévő víz bányászati eredetű komponensének részaránya 0,3-5% között van.

A nemesgázmérések célja az volt, hogy kimutassam az urán hasadásából eredő nemesgáztermékeket, ami alapján becsülni lehet, hogy a víz milyen mértékben származik az uránércet tartalmazó kőzetből. Általában a vízben oldott hélium egy része atmoszférikus, egy része a köpenyből [Nic57] és a kéregből [Kur81] ered, egy része pedig valamilyen izotóp bomlás- vagy hasadási terméke, pl. trícium és alfa-bomló izotópok. Az 6.1.2. ábrán a vízmintákban oldott hélium izotóparányai vannak feltüntetve (a piros vonal mindenütt a levegőre vonatkozó értéket jelöli). Az 6.1.1. táblázatban a kvadrupol tömegspektrométerrel kapott hélium és argonértékek találhatók. Mindegyik mintánál megállapítható, hogy nagyságrendekkel több oldott hélium található a vízmintákban, mint az eredetileg az oldódási egyensúly szerint várható lett volna. Az is szembetűnő, hogy a $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparány az atmoszférikushoz ($1,384 \cdot 10^{-6}$) képest eltolódott a ^4He felé több mint egy nagyságrenddel. Ahol tríciumot is találtam a vízben, ott enyhébb ez az eltolódás. Első közelítésben ez azzal lenne magyarázható, hogy a fiatal víz atmoszférikushoz nagyon közeli izotóparányú oldott héliumot hoz magával, és ahol látszik a fiatal tríciumos víz hozzákeveredése az idős víztömegekhez, ott ez a hélium izotóparányában is érzékelhető. Ez azonban nem lehet magyarázat, mert egyensúlyi oldódás esetén egy liter esővízben $5,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ oldott hélium található, szemben a méréseim során kapott $2,58 \cdot 10^{-3}$ - $1,74 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{liter}$ közötti értékekkel. A kvadrupolos mérésekkel kapott eredmények szerint 2-4 nagyságrenddel több oldott hélium található a vizekben, mint például felszínközeleli vizek esetében várható lenne [And89], s ezért nem érzékelhető az atmoszférikus járulék mennyisége a mintákban lévő hélium izotóparányában. A tríciumeredetű ^3He is okozhat eltolódást a hélium izotóparányában, de a trícium bomlásából származó hélium mennyisége csak $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{liter}$, aminek hatása a többi hélium mellett eltörpül. A hélium számottevő része tehát a kőzetből, a környező formációkból ered. A ^4He többlet az urán és leánytermékei alfa-bomló

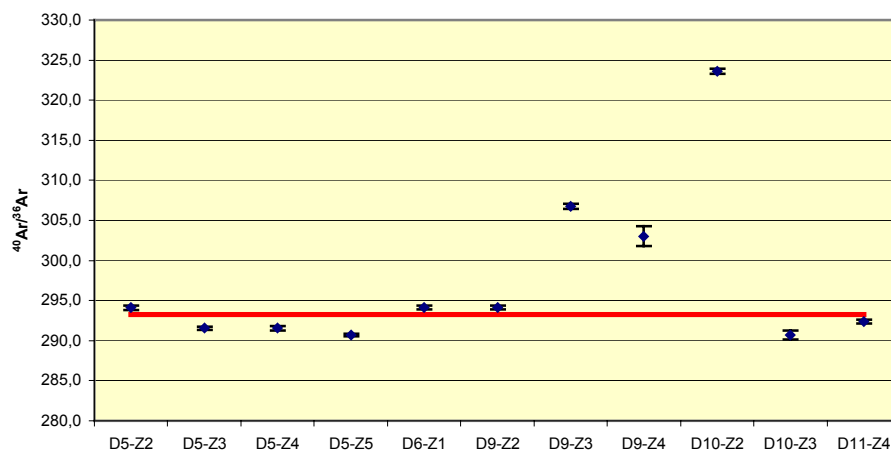
izotópjainak bomlásából származik, míg a ^3He a földköpeny felső rétegéből diffundál felfelé. Azt lehet tehát mondani, hogy a hélium összetételében a kéreg eredet a domináns a köpeny eredettel szemben, bár az is érzékelhető. A hélium mellett az oldott argon eredete is magyarázható. Ha az argonkoncentráció mellett még megnézzük az $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ arányt is (6.1.3. ábra), akkor megállapítható, hogy szignifikáns radiogén argon csak három mintában látszik.



6.1.2. ábra: *A vízmintákban oldott hélium izotóparánya*

6.1.1. táblázat: *A vízben oldott gáz hélium- és argontartalma (kvadrupollal mérve), és a nemesgázmérő tömegspektrométerrel kapott argonizotóp-arányok*

Minta neve	Hélium (ppm)	Argon (ppm)	Hélium ($\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)	Argon ($\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
$\Delta 5\text{-Z2}$	3519	4725	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	294,1
$\Delta 5\text{-Z3}$	4011	5681	$1,74 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{-1}$	291,5
$\Delta 5\text{-Z4}$	6346	7714	$1,52 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	291,5
$\Delta 5\text{-Z5}$	9801	8981	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	290,7
$\Delta 6\text{-Z1}$	13275	9287	-	-	294,1
$\Delta 9\text{-Z2}$	31	1720	-	-	294,1
$\Delta 9\text{-Z3}$	24	3785	-	$2,96 \cdot 10^{-1}$	306,7
$\Delta 9\text{-Z4}$	170	3465	$2,58 \cdot 10^{-3}$	$5,27 \cdot 10^{-2}$	303,0
$\Delta 10\text{-Z2}$	5756	10747			323,6
$\Delta 10\text{-Z3}$	2296	7686	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$3,40 \cdot 10^{-1}$	290,7
$\Delta 11\text{-Z4}$	6406	8343	$1,19 \cdot 10^{-1}$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	292,4



6.1.3. ábra: A vízmintákban oldott argon izotóparánya

A radiogén argon és a héliumkoncentráció között általában összefüggés található. A $\Delta 9$ -Z3 és $\Delta 9$ -Z4 mintákban a többihez képest nagyon kevés a hélium, viszont az argon izotóparány radiogén argon jelenlétét mutatja. A $\Delta 10$ -Z2 mintában találtam a legtöbb argont, és ennek a radiogén argontartalma a legnagyobb (6.1.3. ábra). Míg az összes többi minta hélium- és argontartalma hasonló (kivéve talán a $\Delta 9$ -Z2), ezért a radiogén argont tartalmazó három minta eredete különbözik a többitől. Ehhez a három mintához csatolom még a $\Delta 9$ -Z2-t is.

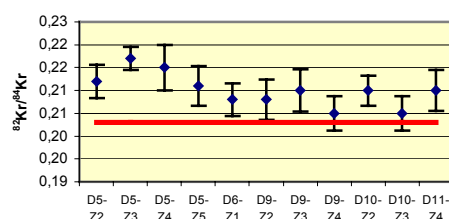
Az urán spontán hasadása során különféle izotópok keletkeznek, melyeknek egy számottevő része kripton- és xenonizotóp [Ozi83]. A hasadás során főként nehezebb izotópok keletkeznek, az izotóparányuk ezért lényegesen eltér az atmoszférakustól. Az 6.1.2. táblázat mutatja az ^{238}U spontán hasadásakor és a bomlási sorok folyamán (^{235}U és ^{232}Th -mal együtt) keletkező hélium-, xenon- és kriptonizotópok relatív hozamát [Whe53] és a termelődés mértékét [Stu89].

Látszik, hogy a legnagyobb mértékben xenonból ^{136}Xe , kriptonból pedig ^{86}Kr keletkezik, s vannak olyan izotópok, amelyek a hasadás során nem termelődnek, a levegőben pedig jelen vannak, mint például a $^{128,130}\text{Xe}$ vagy a $^{78,80}\text{Kr}$. Ezáltal az izotóparányok és koncentrációk mérésével az oldott xenon és kripton hasadásból eredő járuléka számolható. A 6.1.4.a-c ábrákon az oldott

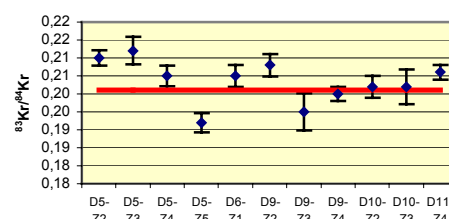
kripton izotóparányok, a 6.1.4.d-g ábrákon pedig a xenon izotóparányok láthatók.

6.1.2. táblázat: Az ^{238}U hasadásakor és a bomlási sorok folyamataiban keletkező hélium-, xenon- és kriptonizotópok hozamai

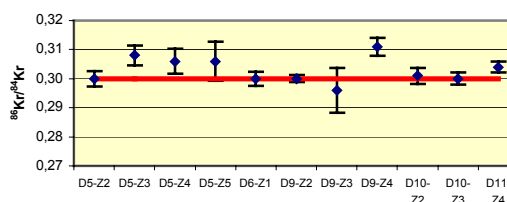
Folyamat	Felezési idő (10^9 év)	Termék	Izobár hozam (%)	Termelődés (ccSTP/g/év)
^{232}Th -ból α	14,01	^4He		$2,868 \cdot 10^{-8}$
^{238}U -ból α	4,468	^4He		$1,16 \cdot 10^{-7}$
^{235}U -ból α	0,7038	^4He		$4,67 \cdot 10^{-9}$
^{238}U spontán hasadása	446,8	^{129}Xe	<0,013	
	"	^{131}Xe	3,75	$3,78 \cdot 10^{-17}$
	"	^{132}Xe	5,24	$2,96 \cdot 10^{-16}$
	"	^{134}Xe	0,48	$4,14 \cdot 10^{-16}$
	"	^{136}Xe	6,3	$4,98 \cdot 10^{-16}$
	"	^{83}Kr	0,029	
	"	^{84}Kr	0,124	
	"	^{86}Kr	0,95	$7,51 \cdot 10^{-17}$



6.1.4.a

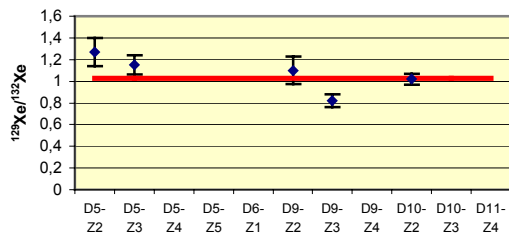


6.1.4.b

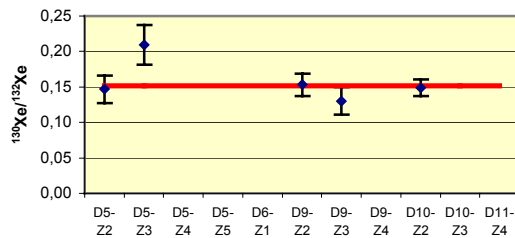


6.1.4.c

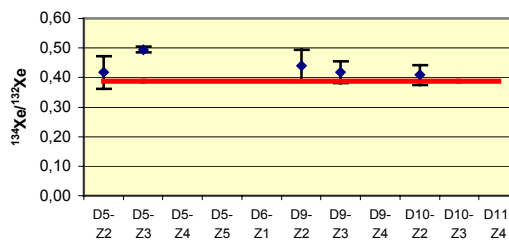
6.1.4.a-c ábra: A vízmintákban oldott kripton izotóparányai



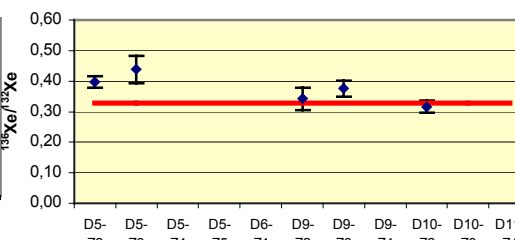
6.1.4.d



6.1.4.e



6.1.4.f



6.1.4.g

6.1.4.d-g ábra: A vízmintákban oldott xenon izotóparányai

A kripton-izotóparányok hibahatáron belül az atmoszférikushoz hasonlatosak, bár a $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ arány esetén látszik egy kis eltolódás minden mintában, ami kripton-86 többletet jelent. Az oldott xenonnál is többlet látszik, hiszen a $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ és a $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ izotóparányoknál is eltolódás tapasztalható a nehezebb izotópok felé. A $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ arány viszont atmoszférikus, ezért azt lehet mondani, hogy a xenon-132 nem az urán hasadásából származik, míg a fentebb elhangzottak miatt a ^{134}Xe és a ^{136}Xe izotópokban megtalálható a hasadási járuléék, igaz csak nagyon kicsiny mennyiségben.

Az izotóphidrológiai vizsgálatok alapján megállapíthatom, hogy az uránércet tartalmazó kőzet pórúsvízrendszere szoros kapcsolatban áll az aleurolit egy részével, amit a tríciumadatok igazolnak. Nem meglepő, hogy az összes vízmintában találtam nagy mennyiségű oldott héliumot, mivel az uránércben lévő alfabomló izotópok által termelt hélium könnyen kijuthat a pórúsvízbe, majd a vízárammal és diffúzióval eljuthat az aleurolitba. A hélium- és az argonkoncentrációk alapján el tudtam különíteni egy négy mintából álló

csoportot a többitől. Ezek a vizek jelentékeny radioargon-tartalommal rendelkeznek, és egy kivételével relatíve kevés bennük a hélium, ráadásul fiatal, tríciumos vízzel "szennyezettek". Ezen nemesgázok eredete ezért nem annyira kötődik az urántartalmú közethez, mint a többi esetben. A xenon- és a kriptonizotópok megerősítették azt az elképzelést, hogy legalább egy kicsiny kapcsolat mindenképpen található az uránérc és az aleurolit vízrendszere között. Mindezekből megállapítható, hogy a hulladéktárolás szempontjából az aleurolitba fúrt alfa-vágatnak az a része a legalkalmasabb, ahonnan a D5- és D6-jelű minták származnak, mivel az onnan származó víz- és nemesgázminták jelentősen eltérnek a többitől (D9- D10-es minták). Ez utóbbiak közvetlenebb kapcsolatba hozhatók az uránbányászati tárnákkal.

Termálvizekben oldott nemesgázok vizsgálata

Termálvízutak vizében oldott nemesgázok vizsgálata önmagában is egy sokrétű ismeretanyagot hozó tudományos tevékenység. Ezen az úton tettem kezdeti lépéseket, amikor az olajbányászat során visszasajtoló víz hatását vizsgáltuk termálutakban. Az országban több mint negyven termálvíz adó kútban mértük a radiokarbon és a trícium mennyiségét, az oldott gázok összetevőiben pedig a stabilizotópokat. Négy kút vizéből oldott nemesgáz mintázására is lehetőség volt. (Nevezetesen: TMV-008: Hajdúszoboszló B-212, TMV-009: Karcag K-70, TMV-010: Földes K-29, TMV-011: Füzesgyarmat B-34). Ezeknek a kutaknak a vízáadó rétege a felső-pannóniai homokkőben található.

6.1.2. táblázat: A négy nemesgázra mintázott termálvízút fontosabb adatai

Minta neve	Szűrőzés (m)	Hőmérséklet (°C)	Trícium (TU)	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)*	vízkor (év)*
TMV-008	969-1054	68,8	$0,015 \pm 0,008$	0,56	18500
TMV-009	533-1182	54,2	$0,003 \pm 0,004$	0,63	23800
TMV-010	998-1236	59,8	$0,006 \pm 0,007$	2,46	10100
TMV-011	805-1044	61,6	$0,011 \pm 0,008$	0,86	32000

*a VITUKI mérései

A 6.1.2 táblázat mutatja a vizsgált négy kút néhány fontos adatát, úgymint a víz hőmérsékletét, a tríciumkoncentrációját, a vízben oldott inorganikus szén radiokarbon tartalmát, a víz Ingerson-Pearson-modell által számolt korát.

A radiokarbon eredményekből számolt kor alapján megállapítható, hogy mind a négy kút mélyről jövő időszak, több tízezer éves vizet ad. A kutak vizében oldott nemesgázok értékei a 6.1.3. táblázatban láthatók. A táblázat utolsó két oszlopában feltüntettem a levegővel egyensúlyi koncentrációban oldott gázok irodalomban talált mennyiségét [And89] [Stu89].

6.1.3. táblázat: *A termálvizekben oldott nemesgázok mennyiségei, és levegővel érintkező vízben oldott nemesgázmennyiségek két hőmérsékleten*

	TMV-008	TMV-009	TMV-010	TMV-011	Víz 0°C	Víz 30°C
	(cm ³ /literH ₂ O)				(cm ³ /literH ₂ O)	
He	7,91·10 ⁻⁴	2,01·10 ⁻²	5,15·10 ⁻²	2,28·10 ⁻³	5,24·10 ⁻⁵	5,24·10 ⁻⁵
Ne	-	2,73·10 ⁻⁵	-	2,44·10 ⁻⁵	2,18·10 ⁻⁴	2,00·10 ⁻⁴
Ar	4,85·10 ⁻²	2,76·10 ⁻²	1,65·10 ⁻¹	7,81·10 ⁻¹	4,95·10 ⁻¹	2,71·10 ⁻¹
Kr	7,56·10 ⁻⁶	6,76·10 ⁻⁶	2,09·10 ⁻⁵	9,12·10 ⁻⁵	1,25·10 ⁻⁴	5,70·10 ⁻⁵
Xe	6,70·10 ⁻⁷	1,04·10 ⁻⁶	3,78·10 ⁻⁶	7,25·10 ⁻⁶	1,93·10 ⁻⁵	7,57·10 ⁻⁶

A táblázatból azt a legfontosabb tény lehet megállapítani, hogy mind a négy termálvízmintában jelentős mennyiségű héliumtöbblet található. Míg a többi nemesgáz egyensúlyihoz közeli koncentrációban van jelen a vizekben, addig a héliumból 1-3 nagyságrenddel több található. A többlethélium-értékek és a hélium-izotóparányok a 6.1.5. táblázatban találhatók.

6.1.5. táblázat: *A termálvizekben oldott héliumtöbblet (ccSTP/literH₂O), illetve a hélium izotóparányai*

	TMV-008	TMV-009	TMV-010	TMV-011	Levegő
He _{többlet}	7,39·10 ⁻⁴	2,00·10 ⁻²	5,14·10 ⁻²	2,23·10 ⁻³	
³ He/ ⁴ He	5,94·10 ⁻⁷	6,05·10 ⁻⁷	4,26·10 ⁻⁷	1,66·10 ⁻⁶	1,384·10 ⁻⁶

Az izotóparányokból megállapíthatom, hogy az oldott hélium főleg kéreg eredetű, mivel az arányok a ^4He felé tolódtak. Kivételt képez a TMV-011, ahol kissé a ^3He irányába mozdult az izotóparány, ami azt jelenti, hogy a héliumnak számottevőbb köpenyeredetű komponense is van. Amikor már a radiokarbon-kormeghatározás elérte teljesítőképességének határát, akkor nagyon idős vizek esetén a héliumadatok segítségül jöhetnek. A kőzetekben, az urán és a tórium bomlási soraiban jelenlevő, alfa-bomló izotópok ^4He -et termelnek, melyek akumulálódnak a pórusvízben. Ha ismerjük az akumulálódás sebességét ($k_{4\text{He}}$) és mérjük a vízben oldott többlet ^4He koncentrációját ($C_{4\text{He}}$), héliumkort ($\tau_{4\text{He}}$) lehet meghatározni (6.1.1.) [And79] [Wei87].

$$\tau_{4\text{He}} = \frac{C_{4\text{He}}}{k_{4\text{He}}} \quad (6.1.1.)$$

A hélium akumulálódásának sebessége függ a kőzet sűrűségétől (ρ), effektív porozitásától (ϕ), illetve az urán- és tóriumtartalmától (C_U ill. C_{Th}). Ha a sűrűséget g/cm^3 -ben, az urán és a tórium mennyiségét pedig $\mu\text{g}/\text{g}$ -ban adjuk meg, akkor az akumulálódásának sebességére ($\text{cm}^3/\text{g}/\text{év}$) a következő összefüggést kapjuk (6.1.2):

$$k_{4\text{He}} = \frac{\rho}{\phi} \cdot (1,19 \cdot 10^{-13} \cdot C_U + 2,88 \cdot 10^{-14} \cdot C_{Th}) \quad (6.1.2.)$$

Ennek az összefüggésnek a felállításánál azt kell feltételezni, hogy a kőzet anyagában keletkező héliumatomok teljes mértékben ki tudnak diffundálni a pórusvízbe és ott is maradnak. A feltételezés első része hélium esetén eléggé helytálló, hiszen a hélium nagyon jól diffundál a legtöbb kőzetfajtában. A feltételezés második része már nem minden esetben tekinthető biztosnak, de zárt rendszerek esetén jól alkalmazható. A héliumkor kiszámolásához valamilyen módon ki kell deríteni az alfabomlásból származó hélium mennyiségét ($^4\text{He}_{\text{alfa}}$). Ehhez a következő két egyenlet használható (6.1.3. és 6.1.4.) [Wei87]:

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mért}} = \frac{^3\text{He}_{\text{tríc}} + 1,384 \cdot 10^{-6} \cdot ^4\text{He}_{\text{eq}} + 1,107 \cdot 10^{-5} \cdot ^4\text{He}_{\text{köpeny}}}{^4\text{He}_{\text{eq}} + ^4\text{He}_{\text{köpeny}} + ^4\text{He}_{\text{alfa}}} \quad (6.1.3.)$$

$$He_{\text{mért}} = ^4\text{He}_{\text{eq}} + ^4\text{He}_{\text{köpeny}} + ^4\text{He}_{\text{alfa}} \quad (6.1.4.)$$

A két egyenletben a két ismeretlen a köpenyből feláramló (${}^4\text{He}_{\text{köpeny}}$) és a kőzetben az alfabomlással képződő ${}^4\text{He}$ mennyisége (${}^4\text{He}_{\text{alfa}}$). A víz eleve tartalmaz egy egyensúlyi levegőeredetű héliumot (${}^4\text{He}_{\text{eq}}$), a víz összes tríciumából pedig ${}^3\text{He}$ fejlődött (${}^3\text{He}_{\text{tríc}}$) $5\cdot 10\cdot 10^{-9}$ ccSTP/liter H_2O mennyiségben. Előfordulhat, hogy a víz még tartalmaz levegőeredetű többlethéliumot, ami a neonnal arányos lenne. Mivel neont alig találtam, ezért a számításban ezzel az eshetőséggel nem számoltam.

6.1.6. táblázat: *A termálvizekben oldott hélium köpenyeredetű és alfabomlásból származó összetevői (ccSTP/liter H_2O -ben), illetve a számított héliumkor*

	TMV-008	TMV-009	TMV-010	TMV-011
$\text{He}_{\text{köpeny}}$	$2,69\cdot 10^{-5}$	$1,08\cdot 10^{-3}$	$1,97\cdot 10^{-3}$	$3,26\cdot 10^{-4}$
He_{alfa}	$7,12\cdot 10^{-4}$	$1,90\cdot 10^{-2}$	$4,95\cdot 10^{-2}$	$1,90\cdot 10^{-3}$
kor (ezer év)	44,2	1192,6	3112,6	119,1

A számításhoz szükséges felső-pannóniai homokkő adatait csak becsülni tudtam, miszerint a sűrűsége $1,8\text{ g/cm}^3$, effektív porozitása 0,1, urán- és tóriumtartalma pedig 5 és $10\text{ }\mu\text{g/g}$ [Wei87]. A 6.1.6. táblázatban láthatóak az előbbi számítással kapott eredmények. A héliumkoradatok 44 ezer évtől 3 millió évig terjednek és látszólag ellentmondásban vannak a radiokarbon-koradatokkal. Mivel a két számítás teljesen más modell alapján született, ezért másféle információtartalommal is bírnak. A radiokarbonkor egy átlagos vízkor, amiben benne foglaltatik az, hogy a vízminta egy többféle korú víztömegekből álló keverék, míg a héliumkor egy maximumkort ad. A héliumkor leginkább azt jelenti, hogy a víz biztosan, és nagymértékben tartalmazza a héliumkor alapján datált víztömeget. A vizsgált termálkutakban lévő víz tehát akár több millió éves is lehet.

6.2 Atomerőmű primerkörü hőhordozójában oldott nemesgázok vizsgálata

Az atomerőmű primerkörü vizében oldott nemesgázok koncentrációjából és izotóparányából sokrétű információ szerezhető az energiatermelő folyamatokról és a szerkezeti elemek állapotáról [Pal01d] [Pal01e]. Ebben az alfejezetben

bemutatom, hogy az oldott xenon izotóparányából hogyan lehet felismerni a fűtőelemek sérültségét.

A paksi atomerőműben a fűtőrudak 9 mm átmérőjű urán-oxid pasztillákkal töltött cirkónium pálcákból állnak. A cirkónium pálcák között áramlik a primerkörüi víz, mely moderátorként és hőhordozóként viselkedik. Ha egy pálca sérült, repedt vagy lyukas, akkor a hasadási termékek belekerülhetnek a primerkörüi hőhordozóba. Érzékenyen detektálható a sérülés léte a primerkörüi vízben oldott xenon és a kripton mérése alapján [Bal84], mivel az urán hasadási termékeinek jelentős része ennek a két nemesgáznak az izotópjaiból kerül ki. Egy 3,5%-os dúsítású üzemanyagot használó, $3,2 \cdot 10^{13}$ n/s·cm² neutronfluxussal és 1375 MW/t_{urán} fajlagos teljesítménnyel jellemezhető reaktorban a hároméves kampány során 5,4 kg xenon és 0,36 kg kripton képződik egy tonna uránból [Biè96]. A folyamat során az ²³⁵U hasadása mellett az ²³⁸U-ból ²³⁹Pu is keletkezik, majd ez az izotóp is hasad, megváltoztatván a hasadásból eredő xenon és kripton izotóparányait (6.2.1. táblázat). Méréseim és számításaim csak a xenonra vonatkoznak, mivel ennél az elemnél lényegesen látványosabb effektusok lépnek fel, mint a kriptonnál [Pal02c].

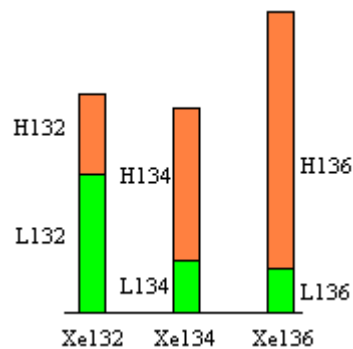
6.2.1. táblázat: *Dúsított urántartalmú fűtőelemben keletkezett xenonizotópok arányai a neutronsugárzási térben eltöltött idő függvényében [Biè96], illetve a levegőben lévő xenon izotóparányai*

	1 hónap után	36 hónap után	atmoszférikus
¹²⁸ Xe/ ¹³² Xe	$4,13 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$
¹²⁹ Xe/ ¹³² Xe	0	$4,7 \cdot 10^{-6}$	0,9832
¹³⁰ Xe/ ¹³² Xe	$8,12 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	0,1518
¹³¹ Xe/ ¹³² Xe	0,6046	0,3756	0,7876
¹³⁴ Xe/ ¹³² Xe	1,6887	1,3433	0,3883
¹³⁶ Xe/ ¹³² Xe	2,4957	2,1176	0,3298

Minél régebb óta van a fűtőelem a reaktorban, annál több plutónium termelődött benne, és annál inkább eltérő izotóparánnyal képződnek a xenon és a

kripton izotópjai. Ha ismerjük a tisztán uráneredetű izotóparányokat és a plutóniummal dúsult uránból származó két nemesgáz izotóparányait, akkor a primerköri vízben oldott xenon és kripton izotóparányainak mérésével meg lehet határozni, hogy a sérült fűtőelem mióta van a reaktorban.

A 6.2.1. táblázatban látható izotóparányok olyan dúsított uránt tartalmazó fűtőelemekben képződött xenon izotóparányai, melyek közül az egyik egy hónapig volt kitéve a hasadási folyamatnak, míg a másik teljes három évig. Látható, hogy az, amelyik három évig volt a reaktor része, és volt idő ahhoz, hogy jelentős mennyiségű ^{239}Pu képződjön, lényegesen eltérő izotóparányokkal rendelkezik, mint az egy hónapig hasadó, plutónium nélküli fűtőelem esetében. Ha azt feltételezem, hogy az izotóparányok az egy hónaptól a három évig terjedő időszak alatt folyamatosan és lineárisan változnak, akkor három izotóp mérésével meg lehet határozni azt, hogy mennyi ideje van az adott (lyukas) fűtőelem a reaktorban.



6.2.1. ábra: Háromizotópos számolás: a három xenonizotóp összetételének eredet szerinti szétválasztása: a zöld a levegőből, a piros a hasadóizotópok hasadásból eredő xenont jelzi.

A három izotópra felírható egy hétismeretlenes lineáris egyenletrendszer, melyben az ismeretlenek az egyes izotópok levegő- (L_{136} , L_{134} , L_{132}), illetve hasadási járuléka (H_{136} , H_{134} , H_{132}) (6.2.1. ábra), és a reaktorban eltöltött idő (t) [Pal02c]. Az egyenletrendszer paraméterei az ismert levegőbeli izotóparányok, a primerkörből vett gázban lévő xenon mért izotóparányai, valamint a hasadási xenonizotóparányok időbeli változására jellemző lineárisnak feltételezett

függvények meredekségei (m_{136} és m_{134}) és tengelymetszetei (b_{136} és b_{134}). Az egyenletrendszer a következő egyenletekből áll:

$$\left(\frac{{}^{136}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}}\right)_{\text{mért}} = \frac{(H_{136} + L_{136})}{(H_{132} + L_{132})} \quad (6.2.1) \quad \left(\frac{{}^{134}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}}\right)_{\text{mért}} = \frac{(H_{134} + L_{134})}{(H_{132} + L_{132})} \quad (6.2.2)$$

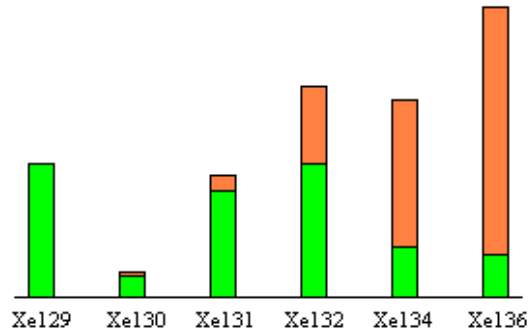
$$\frac{L_{136}}{L_{132}} = 0,3298 \quad (6.2.3) \quad \frac{L_{134}}{L_{132}} = 0,3883 \quad (6.2.4)$$

$$\frac{H_{136}}{H_{132}} = m_{136} \cdot t + b_{136} \quad (6.2.5) \quad \frac{H_{134}}{H_{132}} = m_{134} \cdot t + b_{134} \quad (6.2.6)$$

$$H_{136} + L_{136} + H_{134} + L_{134} + H_{132} + L_{132} = 1 \quad (6.2.7)$$

Az egyenletrendszer megoldásával meghatározható a három izotóp összetételének eredete, valamint a lyukas fűtőelem reaktorban eltöltött ideje. Az előbb említett számolást nevezem háromizotópos számolásnak. Mivel a tisztán az urán hasadásából származó és a plutónium-urán keverék hasadásából származó izotóparányok viszonylag közel vannak egymáshoz (6.2.1. táblázat), ezért a módszer gyakorlati hátránya az, hogy nagyon pontosan kell mérni az izotóparányokat ahhoz, hogy elég pontos időket lehessen meghatározni. Ehhez az kell, hogy a primerköri víz jelentős (jól mérhető) mértékben tartalmazzon oldott xenont. A számolások elméleti korlátozó tényezője pedig pontosan az, hogy mennyire tekinthetők elfogadhatónak az irodalomból vett izotóparány-értékek (6.2.1. táblázat). Más szerzők szerint [Ozi83] ugyanis az urán-235 neutronok hatására úgy hasad, hogy a hasadási termékek között lévő xenon ${}^{134}\text{Xe}/{}^{132}\text{Xe}$ aránya 1,84, a ${}^{136}\text{Xe}/{}^{132}\text{Xe}$ aránya pedig 1,48 lesz, ami különösen a xenon-136 esetén lényegesen eltér a 6.2.1. táblázatban feltüntetett értékektől. Mindenesetre számításaim a táblázatban lévő adatokkal történtek, hiszen a leghitelesebb izotóparányokat csak konkrét paksi modellkísérletekkel lehetne kideríteni, amire nem volt mód.

Egy másféle kalkulációt is kerestem a xenonizotóp-arányok és a reaktorban eltöltött idő kiszámolásához. A számítások alapja az, hogy a xenon 129-es izotópja csak a levegőből származhat. Ezáltal a primerköri vízben oldott xenon levegőjáruléka kiszámolható, a maradék xenon pedig a hasadásból származik.



6.2.2. ábra: Hatizotópos számolás: hat xenonizotóp eredet szerint megkülönböztetve: a zöld a levegőből, a piros a hasadásból eredő xenont jelöli

A hasadási izotóparányokból pedig egy egyszerű lineáris függvény segítségével, hasonlóan a fentebb említett háromizotópos számoláshoz, az idő kiszámítható. Ennél a hat izotópot (6.2.2. ábra) használó számolásnál egy tizenegy-ismeretlenes lineáris egyenletrendszer gyökei szolgáltatják az izotópok különféle járulékait:

$$\frac{L_{129}}{L_{130}} = 6,476 \quad (6.2.8.) \quad \frac{L_{129}}{L_{131}} = 1,248 \quad (6.2.9.)$$

$$\frac{L_{129}}{L_{132}} = 0,9832 \quad (6.2.10.) \quad \frac{L_{129}}{L_{134}} = 2,532 \quad (6.2.11.)$$

$$\frac{L_{129}}{L_{136}} = 2,981 \quad (6.2.12.) \quad \left(\frac{{}^{129}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_{\text{mért}} = \frac{L_{129}}{L_{132} + H_{132}} \quad (6.2.13.)$$

$$\left(\frac{{}^{130}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_{\text{mért}} = \frac{L_{130} + H_{130}}{L_{132} + H_{132}} \quad (6.2.14.) \quad \left(\frac{{}^{131}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_{\text{mért}} = \frac{L_{131} + H_{131}}{L_{132} + H_{132}} \quad (6.2.15.)$$

$$\left(\frac{{}^{134}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_{\text{mért}} = \frac{L_{134} + H_{134}}{L_{132} + H_{132}} \quad (6.2.16.) \quad \left(\frac{{}^{136}\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_{\text{mért}} = \frac{L_{136} + H_{136}}{L_{132} + H_{132}} \quad (6.2.17.)$$

$$\sum_i (L_i + H_i) = 1 \quad , \text{ ahol } i \text{ a hat izotópot jelöli} \quad (6.2.18.)$$

Három éve folyamatosan mintázom a paksi atomerőmű négy blokkjának primerköri hőhordozójában oldott gázokat. A főösszetevők koncentrációjának

kvadrupol tömegspektrométeres meghatározásán túl elvégzem az oldott nemesgázok analitikai vizsgálatát. A koncentrációértékek (ppb) mindig a már kivont gázra vonatkoznak. A gáz nagy része H_2 és N_2 (~70 % és ~30 %), mely 50-100 cm^3 /liter koncentrációban van jelen a primerköri vízben. Ha például a xenon koncentrációja a primerköri gázban 1 ppb, és egy liter primerköri vízben 50 cm^3 gáz van, akkor a xenon abszolút koncentrációja $5 \cdot 10^{-11} cm^3_{gáz}/cm^3_{víz}$.

6.2.2. táblázat: *A 3.blokk primerköri vizében oldott xenon izotóparányai és koncentrációja (a vastag betűvel szedett értékek a leállások idején vett mintákra vonatkoznak)*

Mintavétel	$\frac{^{129}Xe}{^{132}Xe}$	$\frac{^{130}Xe}{^{132}Xe}$	$\frac{^{131}Xe}{^{132}Xe}$	$\frac{^{134}Xe}{^{132}Xe}$	$\frac{^{136}Xe}{^{132}Xe}$	Xenon (ppb)
2000.03.11.	0,762	0,117	0,798	0,704	0,809	0,5
2000.03.12.	0,724	0,127	0,779	0,705	0,81	1,1
2000.05.19.	0,588	0,084	0,771	0,88	1,11	3,2
2000.05.20.	0,505	0,095	0,728	0,89	1,13	4,8
2000.06.17.	0,559	0,0639	0,739	1,08	1,42	2,2
2000.06.18.	0,349	0,0553	0,604	1,1	1,47	7,7
2000.07.28.	0,222	0,0409	0,565	1,49	2,19	4,6
2000.07.29.	0,229	0,0327	0,592	1,41	2,13	6
2000.07.29.	0,237	0,0285	0,627	1,35	2,06	6,9
2000.07.29.	0,528	0,0519	0,671	1	1,4	9,3
2000.07.29.	0,724	0,105	0,741	0,696	0,857	55,1
2000.07.29.	0,726	0,109	0,742	0,717	0,885	43,4
2001.03.15.	0,324	0,069	0,63	1,303	1,725	20,2
2001.03.15.	0,299	0,045	0,604	1,27	1,876	27,1
2001.04.27.	0,14	0,026	0,498	1,276	1,961	33,52
2001.04.28.	0,194	0,032	0,517	1,235	1,866	106,5
2001.06.01.	0,052	0,015	0,537	1,433	2,259	4,3
2001.06.01.	0,06	0,023	0,498	1,36	2,163	5,3
2001.07.20.	0,095	0,091	0,295	1,275	2,005	2,5
2001.07.21.	0,006	0,071	0,301	1,291	2	4,4
2001.07.21.	0,0005	0,008	0,316	1,321	2,017	146
2001.07.21.	0,121	0,021	0,381	1,257	1,846	188,2
2001.07.21.	0,226	0,04	0,435	1,133	1,673	208,5
2002.03.14.	0,193	0,0298	0,587	1,489	2,23	0,6
2002.03.14.	0,0218	0,00173	0,489	1,392	2,029	0,5
2002.04.26.	0,59	0,165	0,738	0,809	1,089	0,2
2002.04.26.	0,322	0,0588	0,671	0,97	1,965	0,2
2002.04.26.	0,301	0,0834	0,699	1,02	2,055	0,2

Jelen fejezet szempontjából a 3.blokk elemzése kíván különösebb figyelmet. A 6.2.2. táblázatban látható xenonizotóp-arányok azért érdekesek, mert arra

utalnak, hogy hasadásból eredő xenont is tartalmaz a 3.blokk primerköri vize. Igaz, hogy a xenon általában csak kis, néhány ppb-nyi koncentrációban van jelen az oldott gázban, de izotóparányaiban (főleg a $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ és a $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$) eltolódás figyelhető meg a hasadási járulékok felé. Míg az oldott levegő izotóparánya $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ esetén 0,3883, addig a mért értékek 0,7 és 1,5 között változnak, attól függően, hogy mennyi a hasadási és a levegőeredetű járulék aránya. A hasadási xenon jelenléte legjobban a $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ arány vizsgálatával bizonyítható. A mért izotóparányok 0,8 és 2,3 között mozognak, szemben a 0,3298 levegőbeli értékkel. A mérések relatív hibája akár 20-30 % is lehet, mivel gyakran csak nagyon alacsony koncentrációkat lehetett mérni. Ezen adatok elemzésével teljes bizonyossággal állíthatom, hogy a 3.blokk reaktorában van olyan fűtőelem, ami sérült, ezáltal hasadási termékek jutnak ki belőle a primerköri hőhordozóba. Az erőmű többi reaktoránál nem tapasztaltam ilyen effektust, ezért azokat az adatokat nem szemléltetem. (Van olyan elmélet, miszerint nem azért található hasadási termék a vízben, mert sérült a fűtőelem, hanem mert a gyártása során a külső falára uránszennyezés rakódott, s a reaktor működése során ez is hasad. Ez a magyarázat nem elfogadható, hiszen méréseim bizonyítják, hogy állandó jelleggel, sőt leállások során, akár nagy mennyiségű hasadási xenon is található a primerköri vízben.) Felmerül a kérdés, hogy a sérült fűtőelem(ek) mióta van(nak) a reaktorban. Ha meghatározható az az időtartam, hogy mennyi ideje van a sérült fűtőelem a reaktorban, akkor jósolhatóvá válik, hogy mikor fog onnan végleg kikerülni, mivel a reaktort évente átrakják, és a három éve bennlévő rudakat kiveszik. A 6.2.3. táblázatban láthatók a 3.blokkra vonatkozó különféle számításokkal kapott időértékek. Szembetűnő, hogy az értékek nagyon szórnak. Ideális esetben ezek 0 és 36 hónap között változhatnak, még akkor is, ha több különböző korú sérült fűtőelemről van szó. Ez utóbbi eset szerintem nagyon valószínűtlen, leginkább arról lehet szó, hogy ha van sérült fűtőelem, akkor csak egy van, de ezt jelen esetben bizonyítani nem tudom.

A számítások során mindenesetre azt feltételeztem, hogy egykorú sérült fűtőelemek okozzák a xenon izotóparányaiban az anomáliákat. Az erősen szóró

értékek között sok olyat is találni, amely fizikailag is lehetetlen eredmény. Ilyenek a negatív, és a 36 hónapot jóval meghaladó értékek.

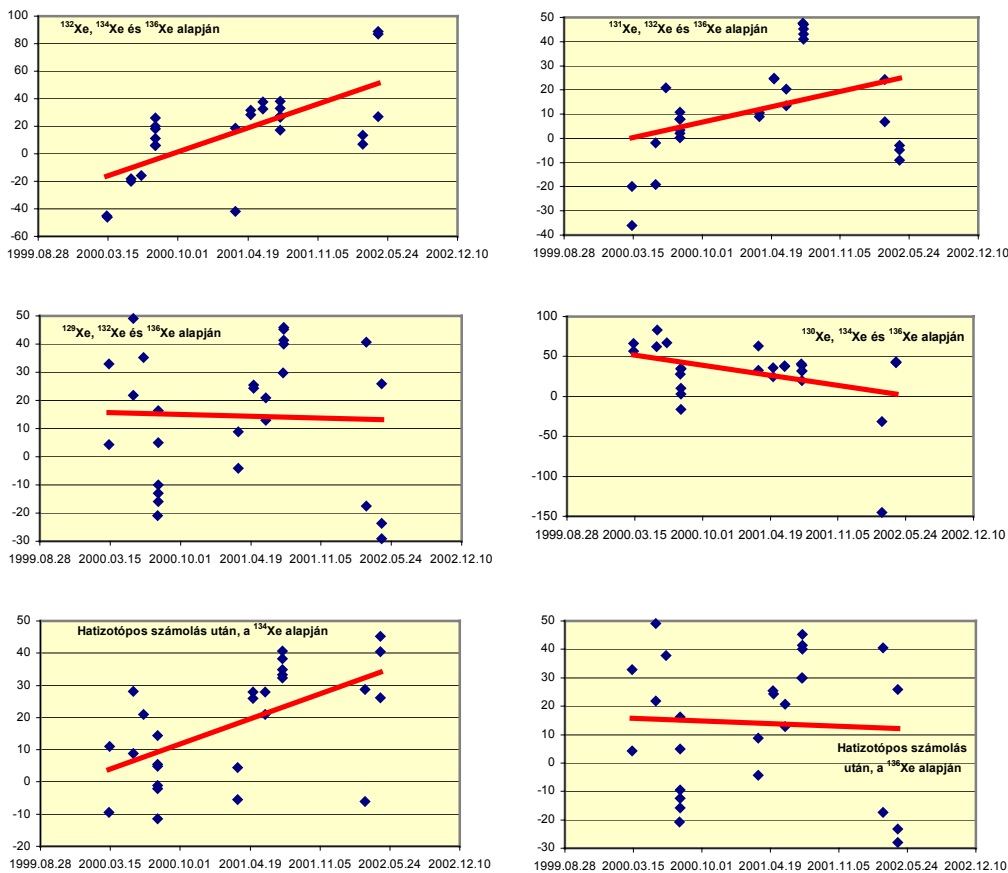
6.2.3. táblázat: *A xenon-izotóparányokból számított időértékek (hónapban megadva) (a vastag betűvel szedett értékek a leállások idején vett mintákra vonatkoznak)*

Mintavétel	Háromizotópos számolás				Hatizotópos	
	^{132,134,136} Xe	^{131,132,136} Xe	^{129,132,136} Xe	^{130,134,136} Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe
2000.03.11.	-45	-36	4,3	57	-9,5	4,3
2000.03.12.	-46	-20	32,9	66	11	32,9
2000.05.19.	-20	-19	21,8	62	8,8	21,8
2000.05.20.	-18	-2	49,2	83	28,2	49,2
2000.06.18.	-16	21	35,2	67	20,9	37,9
2000.07.28.	6,1	10,7	-21	27,9	-11,4	-20,8
2000.07.29.	20	7,8	-16	33,9	-2,2	-15,8
2000.07.29.	26	3,4	-10	35,1	4,9	-9,4
2000.07.29.	18	7,9	-13	10,1	-1,2	-12,5
2000.07.29.	11,2	2,1	16,4	-16	14,5	16,3
2000.07.29.	6,2	0,3	5	3,2	5,4	5
2001.03.15.	-42	8,9	8,9	63	-5,5	8,8
2001.03.15.	18,6	10,5	-4,2	32,3	4,4	-4,2
2001.04.27.	31,5	24,8	25,4	35,8	27,9	25,4
2001.04.28.	28,2	24,5	24,3	24,5	25,9	24,3
2001.06.01.	32,7	13,4	12,9	37,2	21	12,9
2001.06.01.	37,8	20,3	20,8	38,3	27,9	20,8
2001.07.20.	38,1	47,7	29,8	40,5	33,3	29,9
2001.07.21.	33,2	47,2	46	39,5	40,7	29,9
2001.07.21.	27,4	45,2	45,2	32	38,3	45,2
2001.07.21.	17,2	43,1	41,4	19,8	32,4	41,4
2001.07.21.	26,7	41,1	40	32,2	34,8	40
2002.03.14.	13,7	6,9	-17,4	-31,2	-6	-17,4
2002.03.14.	7	24,4	40,6	-145	28,7	40,6
2002.04.26.	27	-4,7	25,8	42	26,2	25,8
2002.04.26.	89	-2,9	-23,6	43,1	45,2	-23,2
2002.04.26.	87	-9,1	-29	43,2	40,5	-28

Mint már említettem fentebb, a számítások során előforduló nagy hibákért a kis koncentrációjú xenon mérésének pontatlansága és a bemeneti paraméterek nagyfokú bizonytalansága okolható. Mégis, az adatok nyújthatnak valamiféle információt, ha az értékpárookra egyenest illeszttek. A 6.2.3. ábrákon láthatók a különféle számításokkal kapott időértékek a mintázás időpontjának függvényében az illesztett egyenesekkel együtt. Az illesztett lineáris függvények

bizonytalansága mindenesetre elég jelentős, ezért az értelmezéseknél ezeket a bizonytalanságokat figyelembe kell venni.

Az atomerőmű blokkjainak mintázását évi négy alkalommal, mindig valamelyik blokk leállításának idején hajtom végre. Mivel a négy blokk közül mindig a 3-as blokkot állítják le utoljára, ezért a mintázását általában leghamarabb nyolc hónappal azután tudom csak elkezdni, hogy előző nyáron újraindult a blokk reaktora. Éppen ezért, az illesztett egyenes akkor ad helyes eredményt, ha 2000 márciusára 8, 20 vagy 32 hónapos érték jön ki, a későbbi mintázásokra értelemszerűen annyival több, minél távolabb vannak 2000 márciusától.



6.2.3. ábra: A különféle számolásokkal kapott hónapban kifejezett időértékek a mintavétel időpontjának függvényében és a rájuk illesztett egyenesek

Látható, hogy a hat ábra közül az a három, ahol az illesztett egyenesnek negatív a meredeksége, nem használható, elméletileg is helytelen eredményt ad, hiszen az idő múlásával "fiatalodnak" a sérült fűtőrudak. Ezek a lineáris illesztésekkel kapott értékek átlagosan még így sem adnak a várttól nagyon elütő eredményt, mivel a 3. és a 6. ábra egyenese a 15 hónapos, a 4. ábra a 25 hónapos érték körül mozog, ami tekinthető átlagosnak. A pozitív meredekséggel rendelkező többi három ábra tendenciájában helyes eredményre vezethet. Mindhárom ábra szerint az egyenesek olyan sérült fűtőelemekre utalnak, amelyek ténylegesen idősödnek a reaktorban eltöltött idő múlásával. Ezen három ábra közül az 1. és a 2. nem tökéletesen adja az elvárható korokat. Az 1. ábrán az illesztett egyenes meredeksége túl nagy, ami által gyorsabb "öregedést" ad, mint az lehetséges lenne. 2000 szeptemberére jelzi a nulla hónapos kort, ami nem lehetséges, mivel a fűtőelemek azelőtt, 1999 nyarán lettek a reaktorba helyezve. Sőt, a 36 hónapos kort már bő egy évvel későbbre, 2001 novemberére jósolja, ami szintén nem helyes. Hasonló a helyzet a 2. ábrán látható egyenes esetén. Igaz, az egyenes meredeksége megfelelő lenne, csak a nulla hónapos kort ugyanolyan helytelenül adja, mint az az előző ábrán volt látható. A hat ábra közül egyedülként teljességgel elfogadható illesztett egyenest az 5. ábrán lehet látni. Az illesztett függvény elméletileg teljesen korrekt, sőt gyakorlatilag is kiértékelhető információt nyújt. Az egyenes vizsgálatával megállapítható (ha a többi ábrán látottaktól eltekintek), hogy a sérült fűtőelemek az 1999 nyarán történt átrakáskor kerültek a reaktorba, mivel az 5. ábrán az egyenes a 12 hónapos kort 2000 októberére, a 24 hónapos kort 2001 szeptemberére mutatja, a 36 hónapos kort pedig 2002 júliusára becsüli. Tehát a sérült fűtőrudak már harmadik éve vannak a reaktorban.

Mindezen adatok és kiértékelési módszerek figyelembevételével megállapíthatom, hogy a sérült fűtőelemek a 2002 augusztusában esedékessé vált átrakás során valószínűleg kikerültek a 3-as blokk reaktorából. A fűtőelemek tökéletlen zártságának (inhermetikusságának) biztosabb kiderítése céljából a közeljövőben szükséges lesz növelni a xenonmérések pontosságát. Az

eredmények kiértékelését fejleszteni kell, s megbízhatóbb külső paramétereket kell keresni akár az irodalomból, akár kísérleti úton.

6.3 Aktívszenes nemesgázsűrítő dinamikus adszorpció tényezőjének meghatározása

A fejezet előző részében már szó volt arról, hogy az atomerőmű primerkörében sokfajta radioaktív és inaktív gáz fejlődik. A fejlődött gázok egy számottevő része radioaktív nemesgáz, melyek jelentős mértékben hozzájárulnak az erőmű radioaktív kibocsátásának mértékéhez. A primerkörben fejlődött, illetve a primerkörbe jutott gázok eltávolítása végett a primerköri vizet folyamatosan kigázosítják. Ezek a gázok a nagynyomású, 260-290°C-os vízben oldott állapotban vannak. A gázok nagy része hidrogén és nitrogén, kis része oxigén, szén-dioxid és nemesgáz. A hidrogén kibocsátását azért kell nagymértékben redukálni, mivel az tríciumot tartalmaz. A primerköri vízből kivont hidrogént ezért oxidálják, majd a képződött vizet zeoliton kötik meg. A gáztartalom egy kis része radioaktív nemesgáz, amelyek hagyományos kémiai módszerekkel nem köthetők meg. A radioaktív nemesgázok kibocsátását úgy lehet csökkenteni, hogy ha a gázt aktívszenes oszlopon engedik át, amelyen az argon-, a xenon- és a kriptonizotópok adszorbeálódnak. Az aktívszén nagy felületénél fogva szobahőmérsékleten is adszorbeálja a kripton és a xenont [Sha61]. Így aktívszénrel töltött oszlopon átáramoltatva a primerköri radioaktív nemesgázt is tartalmazó gázt, az egy bizonyos ideig visszatartja őket, mialatt a rövid felezési idejű izotópok (pl. ^{85m}Kr , ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe , ^{135}Xe) aktivitása jelentős mértékben csökkenhet [Vin97].

A Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem munkatársai laboratóriumi minősítő méréseket végeztek a különböző típusú aktívszenek (orosz-régi, orosz-új és angol jelöléssel) adszorpció tulajdonságainak kiderítése végett. Tömegspektrométeres méréseim segítségével meghatároztam a három különböző típusú aktívszén nemesgáz-visszatartó (Kr, Xe) képességét szárazon és különböző nedvességtartalom mellett. Vizsgálógázként kriptonnal és xenonnal dúsított levegőt alkalmaztam.

A közös munka során a laboratóriumi mérések célja az volt, hogy kiszámítsuk a kriptonra és a xenonra vonatkozó dinamikus adszorpciós tényezőket a három vizsgált szorbensre. A aktívszén adszorpciójának vizsgálatához használt berendezés alkalmas arra, hogy a különböző szénágyon kontrollált áramlási sebesség mellett gázkeveréket nyomjon keresztül, mérve annak hőmérsékletét, relatív nedvességtartalmát és nyomását a be- és a kimenő ágon. Emellett a be- és a kimenő ágon mintavételt biztosít különböző mennyiségű oszloptöltetek mellett. Kontrollált körülmények között az előzetesen elkészített vizsgálógáz állandó bementi áramával terheltük a modellágyat. A vizsgálat alatt mintát vettünk a modellágyak bemenő- és kimenő gázáramából, majd a tömegspektrométerrel meghatároztam a gázminták kripton- és xenontartalmát.

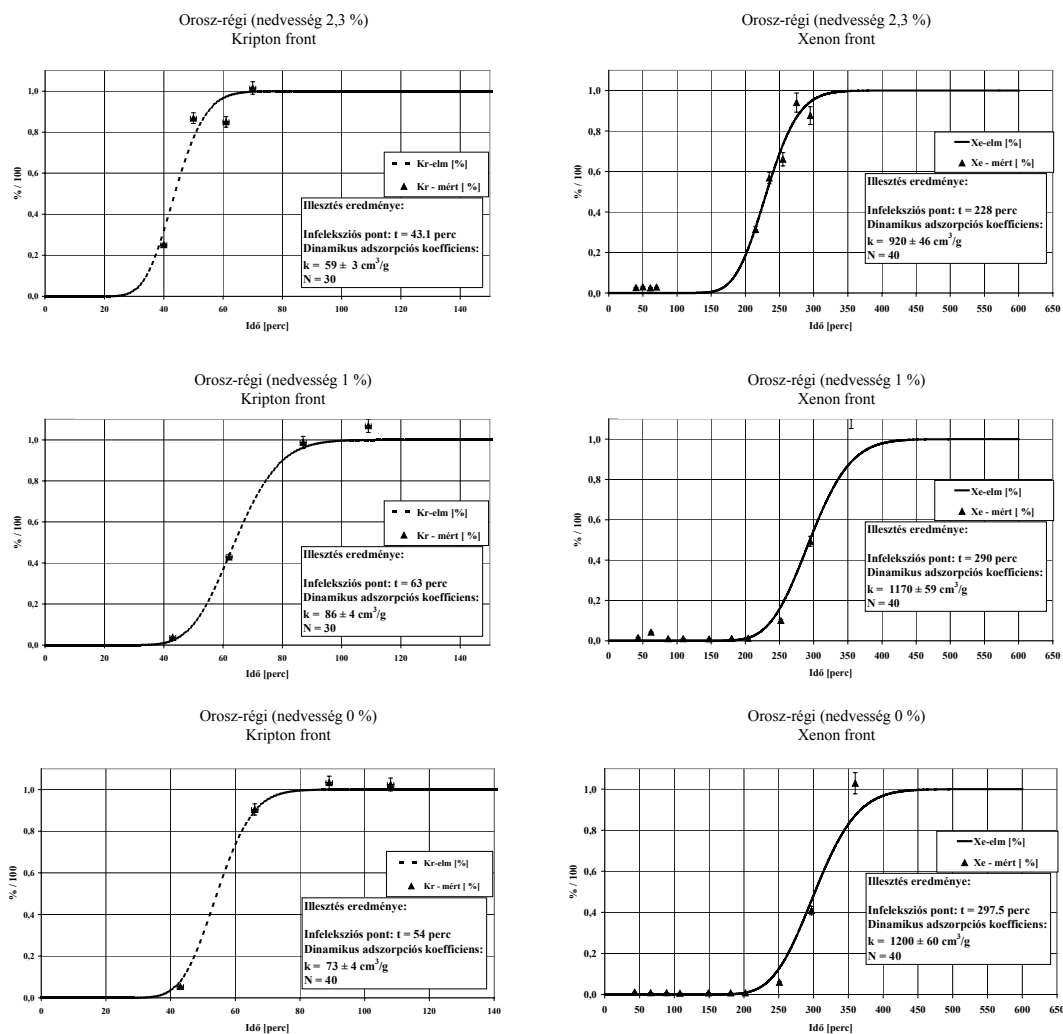
A mért koncentrációértékeket a beadagolt koncentrációértékekre normáltan ábrázoltam az idő függvényében. Az így kapott idő – relatív koncentráció adatpárokra a következő függvényt (6.3.1.) illesztettem [Ada59]:

$$\frac{1}{c_b} \int_{\tau=0}^t \frac{c_b \cdot N^N \cdot F^N \cdot \tau^{N-1}}{(N-1)!(k \cdot m)^N} \cdot \exp\left(-\frac{N \cdot F}{k \cdot m} \cdot \tau\right) d\tau \quad (6.3.1.)$$

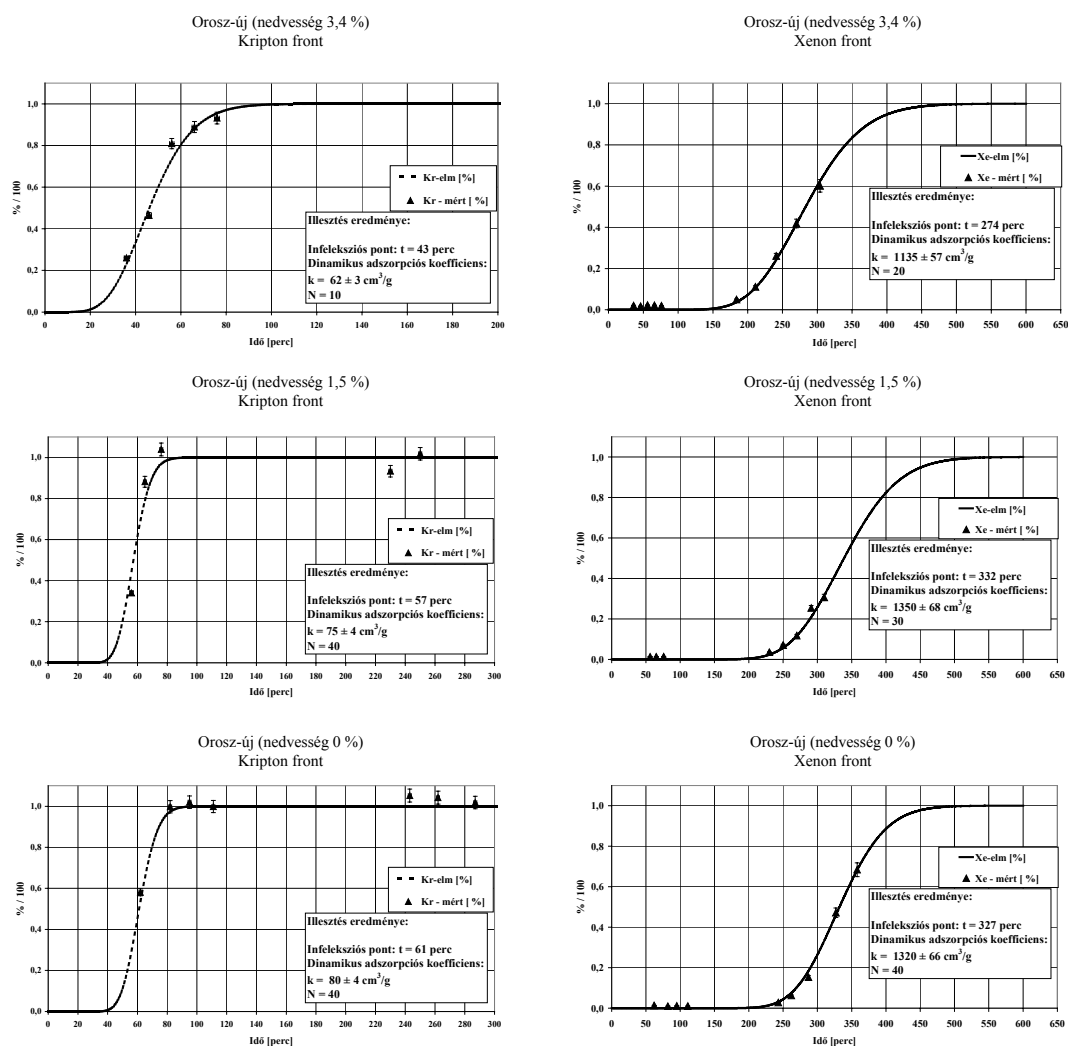
ahol a c_b a bemeneti koncentráció ppm-ben, az F a bemeneti összes gázáram cm^3/perc -ben, az m a szénágy tömege gramm-ban, a t az indulás óta eltelt idő perc-ben, a k a dinamikus adszorpciós tényező cm^3/gramm -ban, az N pedig az elméleti tényérok száma.

Az illesztés hibájának minimalizálásával megkaptuk az N és k paramétereket. N értéke fordítottan arányos a front kiszélesedésével, k értékét pedig az áttörési görbe súlypontjának a helye határozza meg. A k illesztési paraméter értékének a bizonytalanságát úgy becsültük, hogy az illesztés hibája ne legyen nagyobb a mérési pontok mérési hibájának összegénél.

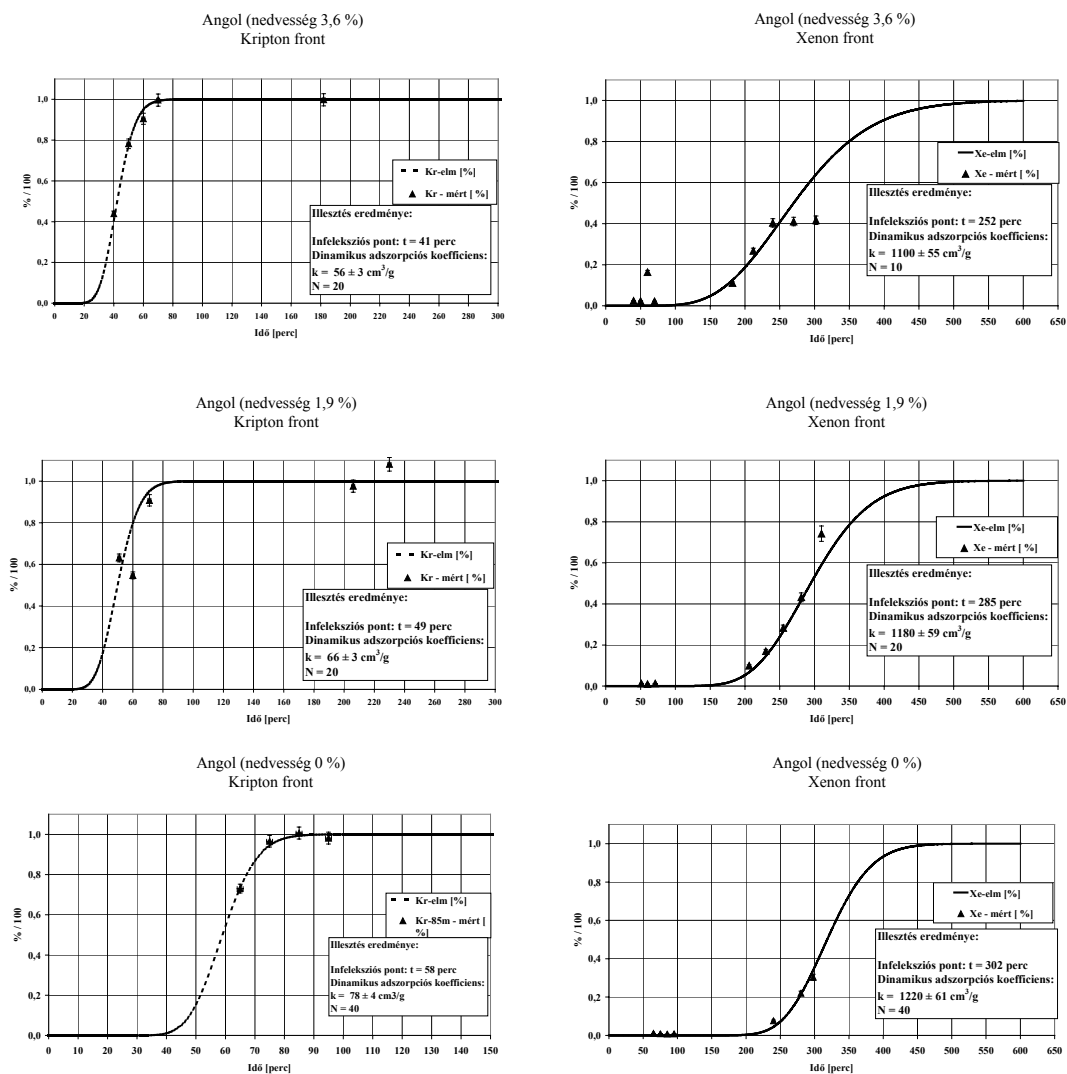
A 6.3.1.a-c ábrákon láthatók a mérési eredmények és az illesztett görbék. Az ábrákon található görbék mellett feltüntettem az illesztett függvény inflexiós pontjából számított dinamikus adszorpciós tényezők értékeit, melyeket a 6.3.1. táblázatban foglaltam össze.



6.3.1.a ábra: Az orosz-régi típusú aktívszén mintára kapott dinamikus adszorpciós tényezők és az illesztett függvény



6.3.1.b ábra: Az orosz-új típusú aktívszén mintára kapott dinamikus adszorpciós tényezők és az illesztett függvény



6.3.1.c ábra: Az angol típusú aktívszén mintára kapott dinamikus adszorpciós tényezők és az illesztett függvény

6.3.1. táblázat: *A tömegspektrométeres mérésekkel kapott dinamikus adszorpció tényezők értékei a három szénmintára különböző nedvességtartalom mellett*

Széntípus	Nedvesség (%)	Dinamikus adszorpció tényező (cm ³ /g)	
		Kryptonra	Xenonra
Orosz-régi	0	73 ± 4	1200 ± 60
"	1	86 ± 4	1170 ± 59
"	2,3	59 ± 4	920 ± 46
Orosz-új	0	80 ± 4	1320 ± 66
"	1,5	75 ± 4	1350 ± 68
"	3,4	62 ± 3	1135 ± 57
Angol	0	78 ± 4	1220 ± 61
"	1,9	66 ± 3	1180 ± 59
"	3,6	56 ± 3	1100 ± 55

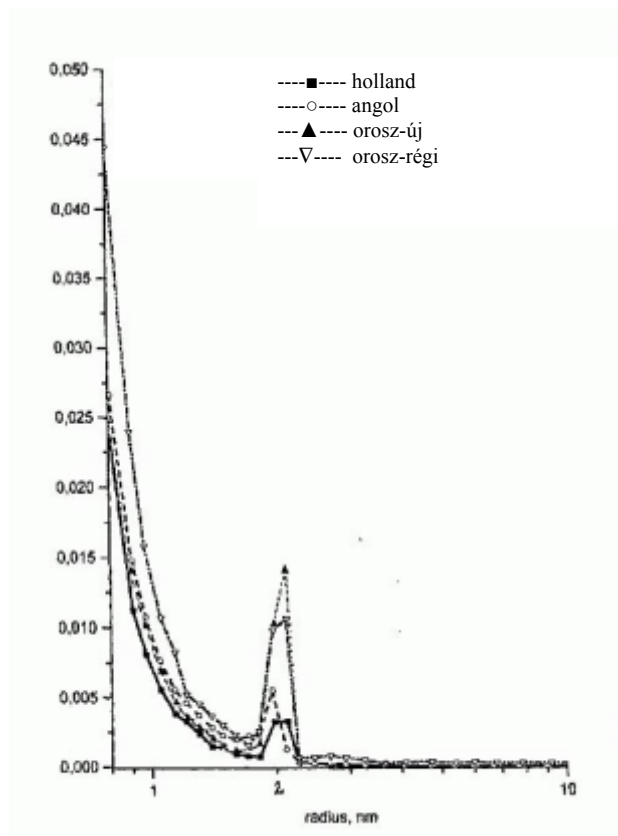
Az aktívszén szorbensek egyik fontos jellemzője a fajlagos felület, ill. a pórusméret eloszlása. A nagy fajlagos felület biztosítja a szén jó gázvisszatartó képességét, még abban az esetben is, ha a gáz molekulái és a szén között csak fizikai kötődés (adszorpció) jön létre.

6.3.2. táblázat: *A vizsgált aktívszén minták jellemző adatai*

Minta neve	Nedvességtartalom (%)	Fajlagos felület (m ² /g)	Átlagos pórus-sugár (nm)	Teljes pórus-térfogat (cm ³ /g)
orosz-régi	14,26	1042	1,16	0,605
orosz-új	9,74	797	1,16	0,461
angol	6,96	761	1,06	0,403

Az általunk laboratóriumban vizsgált aktívszének fajlagos felülete és a kryptonra, illetve a xenonra vonatkozó, tömegspektrometriás vizsgálatokkal meghatározott dinamikus adszorpció tényezők között első közelítésben az az összefüggés látható, hogy nagyobb fajlagos felülethez nagyobb adszorpció tényező tartozik (6.3.1. és 6.3.2. táblázat). Az adatok alapján látható, hogy a fenti

megállapítás a kriptonra gyakorlatilag igaz, de az adszorpció tényezői között nincs szembetűnő különbség.



6.3.2. ábra: Az aktívszén minták pórusméret-eloszlása

Hasonló megállapítást tehetünk a xenonra is, azzal a különbséggel, hogy itt az orosz-régi és új között ellentmondás fedezhető fel, mivel a $797 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű orosz-új dinamikus adszorpció tényezője $1320 \text{ cm}^3/\text{g}$, míg az $1042 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű orosz-régi dinamikus adszorpció tényezője csak $1200 \text{ cm}^3/\text{g}$. Az ellentmondás feloldható, ha megnézzük a fenti szenek pórusméret-eloszlását (6.3.2. ábra) (holland szénmintával kiegészítve). A 6.3.2. ábrán látható, hogy az orosz-régi lényegesen több mikropórust ($<2 \text{ nm}$) tartalmaz, mint az orosz-új. Ennek alapján feltételezhető, hogy az azonos típusként kezelt szén mégsem azonos szerkezetű, vagy a használat közben változott meg pórusmérete. A végeredmény szempontjából ez lényegtelen, hiszen a dinamikus adszorpció

tényező értéke kriptonra és xenonra még mindig elfogadható, így megfelelő retenciós időt kell biztosítani. A t retenciós idő számítása a következők alapján történik (6.3.2.):

$$t = \frac{k \cdot m}{F} \quad (6.3.2.)$$

ahol k a dinamikus adszorpciós tényező (cm^3/g), az m a szénagy tömege (kg), az F pedig a bemeneti gázáram (m^3/h). Az aktív szén gázvisszatartó képessége szempontjából fontos paraméter a szén nedvességtartalma is, ami dinamikus körülmények között a gáz relatív nedvességtartalmától függ. A fenti adatok jól tükrözik, hogy az orosz-régi típusú szén, amelynek nagy fajlagos felülete van ($1042 \text{ m}^2/\text{g}$) és nagyrészt mikropórusos, nagyon érzékeny a levegő nedvességtartalmára, mivel az abból felvett nedvesség nagyban csökkenti a nemesgázok visszatartását. Az 1 %-os nedvességtartalom-növekedés az adszorpciós tényező értékét a kriptonnál 13 %, a xenonnál 10 %-kal csökkenti. Más típusú szénknél ez a hatás nem ilyen nagy mértékű. A tömegspektrométeres méréseim eredményeiből kiszámolható, hogy az orosz-régi, azaz a jelenleg alkalmazott szorbenssel kriptonra 66 óra, xenonra 975 óra retenciós idő várható az atomerőmű nemesgázszűrőjének műszaki leírásában megadott (~ 10 tonna aktív szénrel töltött nemesgázszűrő $\sim 10 \text{ m}^3/\text{h}$ -ás) terhelése esetén. Az orosz-új szorbensre kriptonra 75 óra, xenonra 1374 óra a becsült retenciós idő, amely a vizsgált szenek közül a legjobbnak bizonyult.

7. Összegzés

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Környezetanalitikai Laboratóriumában több évtizedes fejlesztőmunka eredményeként az 1990-es évek közepén a ^{14}C módszer és a könnyűelemek (H, C, N, O, S) stabilizotópjainak vizsgálata képezte az izotóphidrológiai kutatások alapját. A következő lépés volt ezek kiegészítése a vizek tríciumtartalmának mérésével. Vízbázisok sérülékenységvizsgálatánál ez gyakran 1 TU alatti tríciumkoncentrációk mérését követeli meg. Ennek technikai hátterét teremtette meg egy Fisons Instruments gyártmányú, VG-5400 típusú nemesgáz-tömegspektrométer beszerzése 1994-ben. A berendezéssel meghatározható gázkeverékekben vagy vízben oldott nemesgázok koncentrációja, illetve izotóparányai.

A nemesgáz tömegspektrométer használhatóságát a hozzá csatlakoztatott mintakezelő egységek, illetve a kidolgozott mintavételi és kezelési módszerek szabják meg. A berendezéshez kifejlesztett gázbeeresztő és gáztisztító, valamint a vizek tríciumtartalmának meghatározását lehetővé tevő vízkigázosító rendszert diplomamunkámban már ismertettem.

Doktori dolgozatomban a nemesgáz-tömegspektrometria alkalmazásainak területén elért eredményeimről számoltam be, melyek az alábbi pontokban foglalhatók össze (az egyes tézisek után feltüntettem a *Közlemények* fejezetben található publikációim sorszámát):

1. A környezeti vízminták tríciumtartalmának meghatározására meghonosítottam a $\text{T}/^3\text{He}$ módszert az alábbi fejlesztésekkel. A módszer előnye, hogy egy kigázosított vízmintában adott tárolási idő

alatt a trícium bomlásából keletkező hélium mennyiségét megmérve igen kis (<1 TU) tríciumkoncentrációk határozhatók meg.

- Az üveglombikokkal kapcsolatban felmerülő problémák kiküszöbölésére fémlombikok használatát vezettem be. Mérésekkel bizonyítottam a fémlombik használatának előnyeit. A fémlombikok többször használatos mintatartó edények, melyek alkalmazásával háromliternyi vízminta mérése lehetséges, ami által a tárolási idő kevesebb, mint a harmadára csökkenhet.
- Kiszámoltam a módszer pontosságát (2-5% az 1 TU tríciumot tartalmazó vízminta esetén) és detektálási határát (3 ± 1 mTU). Igazoltam, hogy az általam használt módszer alkalmazásakor mind a bizonytalanság, mind pedig a detektálási határ alacsonyabb, mint más elterjedt módszerek esetén. A reprodukálhatóságot és a standardizálhatóságot méréseimmel bizonyítottam.

Munkám eredményeként jelenleg Magyarországon az ATOMKI-ban végezhető a legérzékenyebb tríciumkoncentráció-mérés. [1]

2. A kis tríciumkoncentrációk (<1 TU) mérésének jelentőségét és szerepét a vízbázisok veszélyeztetettségének felismerésében a kótaji vízbázis példáján mutattam be. A vizsgálataim során kimutattam, hogy egy 163 m mély ivóvízkút túltermelése valószínűsíthető, fennállhat három másik kút vízáadó rétegének veszélyeztetettsége, míg a többi kút vizének frissebb, fiatal vízzel való szennyezettsége kizárható. [2],[11]
3. A püspökszilágyi radioaktív hulladék-kezelő és -tároló alatti vízbázis példáján szemléltettem a tríciummérések szerepét és fontosságát komplex hidrológiai elemzésekben. Kimutattam, hogy a némedi oldalon lévő idős víztartó felé lassú és kis mértékű a csapadékvíz beszivárgása. A patak völgyekben található sekély kutak csapadékvízzel keveredett vizet tartalmaznak. Megállapítottam, hogy az esetlegesen kiszabaduló radioaktív szennyeződés a talajvízzel a domb szilágyi oldala felé haladhat, a Némedi-patak irányában viszont nem valószínű az áramlás. A telephelyen lévő kutak némelyikében és a szilágyi oldal

felső részén lévő kutakban kimutattam kis mennyiségű antropogén eredetű tríciumot, mely azonban nem jutott el a Szilágyi-patakhhoz. Méréseim szerint a környéken hulló csapadék a hulladéktárolóból származó tríciummal nem szennyezett, tríciumtartalma hasonló a Magyarországon szokásos értékekhez. [3],[4], [5]

4. Felvettem a 2001-es év csapadékvizeinek stabilizotóp és trícium idősorát. Hidrometeorológiai magyarázatot adtam az esővíz tríciumkoncentrációjában és stabilizotóp-arányaiban mutatkozó kisebb-nagyobb változásokra. Mindhárom érték (T , $\delta^{18}\text{O}$, δD) mutat szezonális változást, a tríciumértékek éves menetében jól felismerhető a nyári maximumot mutató szinuszgörbe. Az esővízben lévő trícium mennyisége függ az időjárási helyzettől és a csapadékmennyiségtől, mely paraméterek alapján magyarázatot adtam a tríciumkoncentrációk rövidtávú változásaira. A csapadékban lévő éves tríciumátlag 2001-ben 10,4 TU volt, ami már közel áll a nukleáris ipar megjelenése előtti természetes háttérhez. A stabilizotóp-arányok hasonlóak a Közép-Európára jellemző értékekhez: a $\delta^{18}\text{O}$ éves szinten átlagosan -7,6 ‰, a δD pedig -52,8 ‰ volt. [6]
5. Mintavételi eljárást vezettem be, és mérési eljárást dolgoztam ki felszín alatti vízben oldott nemesgázok vizsgálatához. A rézcsöves mintavevő alkalmazásával lehetővé vált mind az öt nemesgáz izotóparányának és koncentrációjának a felszín alatti viszonyokat reprezentáló mérése. [2]
6. Alkalmazhatóvá tettem az atomerőmű primerköri hőhordozójában oldott nemesgázok kivonására épített mintavevőt rutinszerű mintázásokhoz. [8],[9]
7. A paksi atomerőmű nagy aktivitású radioaktív hulladékainak végleges elhelyezésére szolgáló telephely kutatásaihoz csatlakozó izotóphidrológiai vizsgálatok során megállapítottam, hogy az uránércet tartalmazó kőzet pórúsvízrendszere szoros kapcsolatban áll az aleurolit formáció egy részével. A hélium- és az argonkoncentrációk alapján el tudtam különíteni egy négy mintából álló csoportot, amelyben a vizek

- jelentékeny radioargon-tartalommal rendelkeznek, és egy kivételével relatíve kevés bennük a hélium, továbbá fiatal, tríciumos vízzel "szennyezettek". A xenon- és a kriptonizotópokra kapott eredmények megerősítették azt az elképzelést, hogy az uránérc és az aleurolit vízrendszere között létezik kapcsolat. Mindezekből megállapítható, hogy hulladéktárolás céljára az aleurolitba fűrt alfa-vágatnak az a része a legalkalmasabb, ahonnan a D5- és D6-jelű minták származnak, mivel ez a terület alig áll összekötetésben az uránbányászati tárnákkal. [2],[7]
8. A termálvizek vizsgálata során a vizekben jelentős mennyiségű oldott héliumot találtam, melyek alapján héliumkorokat határoztam meg. Megállapítottam, hogy nagyon idős vizekről van szó, a vizekre számított korok 44 ezer évtől 3 millió évig terjednek. A radiokarbon-mérések szerint ezek a vizek több tízezer évesek, ami látszólag ellentmondásban van a héliumtartalom alapján becsült korokkal. Az ellentmondás feloldható, mivel a radiokarbonkor egy átlagos vízkor, amiben benne foglaltatik az, hogy a vízminta különböző korú víztömegek keverékéből származik, míg a héliumkor egy maximumkort ad. A vizsgált termálkutakban lévő víz tehát akár több millió éves is lehet.
 9. Hasadásból eredő xenonizotópokat mutattam ki a paksi atomerőmű 3-as blokkjának primerköri hőhordozójában. A hasadási termékek a fűtőelem-tokozás sérülése miatt juthattak ki a primerköri vízbe. A mérési adatok alapján megállapítottam, – figyelembe véve a kiértékelési módszerek korlátait – hogy a sérült fűtőelemeket nem később, mint 1999 nyarán kezdték energiatermelésre használni. Mivel a fűtőelemek három évet töltenek a reaktorban, a 2002 augusztusában esedékessé vált átrakás során a sérült fűtőelemek valószínűleg kikerültek a 3-as blokk reaktorából. [8],[9],[10].
 10. Együttműködésben a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem munkatársaival meghatároztam három különböző típusú aktívszén esetén a xenon és a kripton szobahőmérsékleten történő dinamikus

adszorpciójának koefficiensét. Méréseimmel kiderítettem, hogy az aktívszén gázvisszatartó képessége szempontjából fontos paraméter a szén nedvességtartalma, a fajlagos felület és a pórusméret-eloszlás. Vizsgálataimmal a három típus közül kiválasztottam a legjobbnak bizonyult "orosz-új" típusú aktívszén fajtát, amellyel az atomerőmű nemesgázszűrőjében üzemi terhelés mellett a kriptont 75 óráig, a xenont pedig 1374 óráig lehet visszatartani.

8. Summary

Introduction

The mission of the Laboratory of Environmental Studies in the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences is to work for the protection of the environment. The environmental isotopes are used for this work. The natural isotopes of the most common five elements (H, C, N, O and S), which build the hydrological, geological and biological systems, are considered as environmental isotopes. Some of these isotopes are stable (for example: ^1H - ^2H , ^{12}C - ^{13}C , ^{14}N - ^{15}N , ^{16}O - ^{18}O , ^{32}S - ^{34}S), others are radioactive (^3H , ^{14}C). The stable isotopes serve as tracers of water, carbon, nutrient and solute cycling. As they are also light elements, the relative mass differences between their isotopes are large, imparting measurable fractionations during physical and chemical reactions. Radioactive environmental isotopes are also important in hydrogeology. From their decay we have a measure of time and so environmental radionuclides such as ^{14}C and ^3H can be used to estimate the age or circulation of groundwater. The family of environmental isotopes is growing as new methods allow the routine analysis of additional isotopes. The noble gas isotopes have a special role in geological and hydrological investigations. Some of them as decay products help the determination of geological age (K/Ar method, (U+Th)/He method), and others are tracers in geological and hydrological processes due to their chemical neutrality.

As a result of a few decades of development the radiocarbon and stable isotope studies made the base of the research in our laboratory since the middle of 90's. The next step was to complete these studies with the measurement of

tritium content of environmental water samples. The investigation of aquifer vulnerability often requires the detection of tritium concentration less than 1 TU. Its technical background was created in 1994 by purchasing a VG-5400 type noble gas mass spectrometer (Fisons Instruments). Concentrations and isotope ratios of noble gases in gas mixtures and solids or dissolved in water can be determined with this equipment.

My dissertation presents the noble gas sampling methods and treatments introduced during the PhD work, the applications and the results.

Aims

The aims of this work can be summarized in the following:

1. Development of the methodology:
 - During the measurement of tritium concentration of water by ^3He ingrowth method glass bulbs are generally used for storage the degassed water sample. To get around the problems with glass bulbs I wanted to develop a new degassing and storage method.
 - I intended to present the equipment for sampling noble gases dissolved in water and the pre-treatment procedure.
2. Applications of the developments in the next research topics:
 - The role and significance of low-level tritium measurements (<1 TU) in the recognition of aquifer vulnerability. Studies of Kótaj aquifer in Eastern Hungary.
 - The role and importance of tritium measurements in complex hydrological investigations. Hydrological analysis of aquifer under the Püspökszilág Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility.
 - The role and importance of tritium measurements in hydrological and meteorological studies. Stable isotope ratio and tritium time series of precipitation in Eastern Hungary.

- Analyses of dissolved noble gases in thermal waters and in pore waters of the aleurolite facies under the uranium mine in Mecsek Mountains.
- Early detection of fuel element leakage via noble gas isotopes dissolved in the primary water of a nuclear power plant.
- Determination of the adsorption coefficient of xenon and krypton on active charcoal at room temperature.

Methods

Concentrations and stable isotope ratios of noble gases (helium, neon, argon, krypton and xenon) from several agents can be measured by noble gas mass spectrometer. Tritium concentrations in water samples were determined with the mass spectrometric measurement of ^3He produced by the tritium decay. The method consists of three main steps:

- Distillation of water samples to extract the dissolved salts.
- Degassing of the distilled samples to remove the dissolved gases, among them the helium.
- Measurement of the amount of ^3He accumulated during a few-week, generally a two-month storage period.

For the tritium measurement I used glass distillation system, gas extraction system equipped with diffusion pump, gas purification and separation system. I applied metal container instead of glass bulb for storage of water samples.

It is essential to avoid the air contamination during the sampling of noble gases dissolved in groundwater. I applied a copper tube pitched off at the ends for sampling. In the laboratory the gases were released in a gas extraction system, and were purified with vanadium-zirconium alloy and separated by cryo-technique methods.

In the case of noble gases from primary water of nuclear power plants a special sampler was used, which collected the gas dissolved in the primary water

into a glass ampoule. After sampling the glass ampoules were closed by flame sealing.

Results

New results achieved by the application of noble gas mass spectrometry (the numbers in the brackets represent the publications that refer to each thesis, see *Chapter 8.*):

1. I have initiated the measurement of low-level tritium concentration in water samples by helium-3 ingrowth method in our institute. To get around the problems with the glass bulbs I have introduced the application of metal containers equipped with metal valve. I have demonstrated the advantage of metal containers in contrast with glass bulbs. I have confirmed the reproducibility of the tritium measurement, and I have proved that the accuracy was higher and the detection limit was lower using my method than in case of other applied techniques. The metal containers are multiple use vessels, during their application three litres of water can be measured, thus the storage time can be reduced to two months or less. I have determined the accuracy of the measurement, which is 2-5 % in case of 1 TU. The detection limit is 0.003 ± 0.001 TU. [1]
2. I have demonstrated the role and the significance of the low-level (<1 TU) tritium measurement in investigations of aquifer vulnerability on the example of Kótaj aquifer. I have observed that a 163 m deep well contained too much tritium (0.23 ± 0.07 TU) compared to the other wells, which indicated that the well was overexploited. The overexploitation of three other wells can not be excluded, while in

case of other wells the contamination of the aquifer with fresh, young water can be excluded. [2],[11]

3. I have demonstrated the role and the importance of tritium measurement in complex hydrological analyses on the example of aquifer under Püspökszilágy Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility. The recharge to the aquifer in the Némedi side of the hill is very limited. The shallow wells at the valley of Némedi and the Szilágyi stream contain water mixed with precipitation. I have assessed that the potential radioactive contamination could move rather toward the Szilágyi stream than toward Némedi stream. I have found that a few wells at the facility and in the upper part of the Szilágyi side contained a small amount of anthropogenic tritium, however it did not reach the Szilágyi stream. The rainwater in the area was not contaminated with anthropogenic tritium, its tritium content is the same as in other parts of Hungary. [3],[4],[5]
4. I have taken the time series of the stable isotope ratios and tritium in precipitation in 2001. I have provided hydro-meteorological explanations of the changes in the tritium concentration and stable isotope ratios of rainwater and snow. The T, δD and $\delta^{18}O$ values followed the seasonal change, and the sinus curve with a summer peak could be observed in the yearly course of tritium. The tritium amount of the precipitation depends on the weather situations as well as the quantity of the precipitation. On the basis of these parameters I explained the short-term changes in tritium concentration. I have found that the average tritium content of the precipitation in 2001 was 10.4 TU, which is near to the natural background. The stable isotope ratios were the same as the data available for Central Europe: the average $\delta^{18}O$ value was -7.6 ‰, and the δD -52.8 ‰. [6]

5. I have developed and introduced a sampling and measurement procedure to examine the dissolved noble gas isotopes in groundwater. The use of the copper tube sampler makes possible the study of the noble gases in subsurface relation. [2]
6. For sampling the dissolved gas content of the primary water of nuclear power plants I have introduced a semi-automatic sampling unit for routine sampling. [8], [9]
7. There is a national research program in Hungary to establish an eventual high-level radioactive waste repository of the burned-out fuel elements of the nuclear power plant of Paks. In the framework of this project I have found that the rock containing uranium ore was in connection with a part of the aleurolite formation under the uranium mine. On the basis of helium and argon data I could separate a group (four samples), in which the water had significant radio-argon content and relative low amount of helium. Furthermore, the water in this group were mixed with young water including tritium. The xenon and krypton data also confirmed the conception that there was a connection between the water system of uranium mine and aleurolite formation. On the basis of these observations I have concluded that that part of the alpha-tunnel drilled to the aleurolite formation, where the D5- and D6- sampling points were located, were the most suitable for waste repository, since this area hardly was in connection with the uranium mine-shafts. [2],[7]
8. By analyses of dissolved noble gases in thermal water I could declare that these water samples were very old. I have found considerable amount of helium, by which I have determined helium-ages. The helium-ages varied from 44,000 to 3 million years, which were virtually inconsistent with the several 10.000 years radiocarbon ages.

The reason of this inconsistency is that the radiocarbon age is an average age of a water body, which may be a mixture of waters of different ages, while the helium content shows a maximum age. Thus, the thermal water samples could be several million years old.

9. I have detected fission origin xenon isotopes in the heat carrier of the reactor-3 of the nuclear power plant of Paks, which indicated the damage of some fuel elements. On the basis of xenon isotope ratio data I have concluded - taking into account the limits of the evaluation - that the damaged fuel element was installed on summer in 1999, therefore in the time of the refuelling procedure in August 2002 it was removed from the reactor. [8],[9],[10]
10. In collaboration with colleagues from the Miklós Zrínyi University of National Defence I have determined the dynamic adsorption coefficient of three different types of activated charcoal for xenon and krypton at room temperature. I have found that the gas retention ability of the charcoal depends on the moisture of the charcoal, the specific surface and the distribution of the pore size. I have found the "orosz-új" ("Russian-new") type charcoal to be the best retaining the krypton for 75 hours, and the xenon for 1374 hours in the noble gas filter of the nuclear power plant under operating conditions.

9. Közlemények -Publications

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. **Palcsu L.**, Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., Futó I.: *Metal container instead of glass bulb in tritium measurement by ^3He ingrowth method*, Fusion Science and Technology, Vol 41. No. 3., Part 2. (2002) 532-535.
2. Futó I., Molnár M., **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs.: *Application of a noble gas mass spectrometric system in environmental studies*, Vacuum, Vol. 61, (2001) 441-445.
3. *A Püspökszilági Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése*, Kutatási zárójelentés III. kötet 10. fejezet Hidrogeológia, (2001)
4. *A Püspökszilági Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése*, Kutatási zárójelentés IV. kötet 11. fejezet Geohidrológia, (2001)
5. Szántó Zs., Svingor É., Futó I., **Palcsu L.**, Molnár M.: *Chemical and isotopic studies around a near surface radioactive waste disposal*. Isotopes in Environmental and Health Studies. (in press)
6. **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs., Molnár M., Futó I., Major Z., Károssy Cs.: *Isotopic composition of precipitation in Hungary*, Journal of Hydrology (submitted)
7. Hertelendi E., Futó I., **Palcsu L.**, Molnár M.: *Isotope geochemistry of headspace gases of groundwater samples from the aleurolit formation near Mecsek mountains, Hungary*, Proceedings of 5th. International

- Conference on Rare Gas Geochemistry. Debrecen, Magyarország, 1999. augusztus 30. - szeptember 3., 81-88.
8. **Palcsu L.**, Molnár M., Szántó Zs., Svingor É., Futó I., Pintér T.: *Dissolved stable noble gas measurements from primary water of Paks NPP*, International Conference, Nuclear Energy in Central Europe. Portorož, Slovenia, 10-13 Sept., 2001. Proceedings, CD-ROM. Eds: I. Jencic, et al. Ljubljana, Nuclear Society of Slovenia (2001) pp. 612/1-7.
 9. **Palcsu L.**, Pintér T., Molnár M., Mogyorósi M., Szántó Zs., Svingor É., Futó I.: *Dissolved stable noble gas measurements from primary water of Paks NPP*, Proceedings of the 5th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants. Eger, Hungary, 17-20 Sept., 2001 (2001)
 10. **Palcsu L.**, Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., Futó I., Major Z.: *Detection of leakage of fuel elements by xenon isotope ratios in primary water of Paks NPP*, International Conference, Nuclear Energy for New Europe 2002. Kranjska Gora, Slovenia, 9-12 Sept., 2002. Proceedings, CD-ROM. Eds: I. Jencic, et al. Ljubljana, Nuclear Society of Slovenia (2002) pp. 0702/1-7. (in press)
 11. Szántó Zs., **Palcsu L.**, Futó I., Molnár M., Svingor É.: *A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései - Vízbázis sérülékenységi vizsgálati módszerek*, Proceedings, Magyar Földrajzi Konferencia, Szeged 2001. október 25-27., (CD-ROM) (in Hungarian)

Egyéb közlemények:

12. Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., **Palcsu L.**, Futó I.: *Approach to assessing the radiological impact of the Püspökszilágy RWTDF*, Proceedings of the International Conference on Issues and Trends in Radioactive Waste Management, Vienna, 9-13 December 2002. (CD-ROM) (submitted)

13. Molnár M., **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs., Futó I., Ormai P.: *Gas formation in drum waste packages of Paks NPP*, Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2000. Bled, Szlovenia, 11-14 September 2000. (CD-ROM)
14. Molnár M., **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs., Futó I., Ormai P.: *Composition and activity variations in bulk gas of drum waste packages of Paks NPP*, Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2001. Portorož, Slovenia, 10-13 September 2001. (CD-ROM)
15. Szántó Zs., Svingor É., **Palcsu L.**, Molnár M., Futó I.: *Near-field issues - Investigation of gas generation in situ*, Proceedings of International Conference on Radioactive Waste from Non-power Applications, Malta, 5-9 November 2001. (in press)
16. Szántó Zs., Szűcs Z., Svingor É., Molnár M., **Palcsu L.**, Futó I., Vajda N.; Molnár Zs., Kabai É.: *Determination of ^{129}I in low level radioactive waste by two different methods.*, Proceedings of International Conference, Nuclear Energy in Central Europe 2001. Portorož, Slovenia, 10-13 September 2001. (CD-ROM)
17. Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., **Palcsu L.**, Futó I.: *Application of carbon-isotope analysis in food technology*, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Physica, Special Issue 2001, Vol. 1. p. 124-129.
18. Molnár M., **Palcsu L.**, Pintér T., Patek G., Svingor É., Szántó Zs., Futó I.: *Application of a portable QMS in Paks NPP for control of steam generator chemical cleaning*, Journal of Mass Spectrometry, Vol. 37/2, (2002) 230-231.
19. Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., **Palcsu L.**, Futó I., Szűcs Z.: *Diffusion of ^3H , ^{99}Tc , ^{125}I , ^{36}Cl and ^{85}Sr in granite, concrete and bentonite*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 252, No. 1. (2002) 133-138.
20. Molnár M., **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs., Futó I.: *Headspace gas analysis of closed radioactive waste vaults in a near surface disposal facility of Hungary*, Proceedings of International Conference, Nuclear

Energy for New Europe 2002. Kranjska Gora, Slovenia, 9-12 September 2002. (CD-ROM) (in press)

21. **Palcsu L.**, Molnár M., Szántó Zs., Svingor É., Futó I., Major Z.: *Nemesgáz-analitika a primerkörü vízben oldott gázok vizsgálatában*, Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4. (in press)
22. Molnár M., **Palcsu L.**, Svingor É., Szántó Zs., Futó I.: *Kis- és közepes aktivitású radioaktív hulladékokban képződő gázok vizsgálatai*, Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4. (in press)
23. Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., **Palcsu L.**, Futó I.: *A püspökszilágyi RHFT monitoring vizsgálata*, Proceedings Magyar Nukleáris Technika Szimpózium 2002. Budapest, Magyarország, 2002. október 3-4. (in press)

10. Irodalomjegyzék

- [Ada59] Adams R.E., Browning W.E., Ackley R.D., *Industrial and Engineering Chemistry*, **51**:1467. (1959)
- [Aes99] Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer R.: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* **35**, 2779–2792. (1999)
- [Aes00] Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U., Kipfer R.: Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* **405**, 1040–1044. (2000)
- [Aes02] Aeschbach-Hertig W., Stute M., Clark J.F.: Reuter R.F. and Schlosser P. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**. 797–817. (2002)
- [And79] Andrews, J.N., Lee, D.J.: Inerte gases in groundwater from the Bunter sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *J. Hydrol.* **41** 233-252. (1979)
- [And82] Andrews J.N., Giles I.S., Kay R.L.F., Lee D.G., Osmond J.K., Cowart J.B., Fritz P., Barker J.F., Gale J.: Radioelements, radiogenic helium and age relationships of groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** 1533-1543. (1982)
- [And85] Andrews J.N.: The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chem. Geol.* **49** 339–351. (1985)

- [And89a] Andrews J.N., Hussain N., Youngman M.J.: Atmospheric and radiogenic gases in groundwaters from the Stripa granite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** 1831–1841. (1989)
- [And89b] Andrews J.N.: Mechanism for noble gas dissolution by groundwaters, *Proceedings of a Consultants Meeting*, Vienna, 29 May - 2 June, 87-110. (1989)
- [Ang97] Angeli I.: Mérési adatok kiértékelése, *Egyetemi előadás és Jegyzet*, (1997)
- [Bal84] Balogh K., Berecz I., Bódizs D.: Atomreaktor diagnosztikai eljárás fűtőelem tokok hermetikusságának ellenőrzésére a hasadvány nemesgázok tömegspektrométeres mérésével, *Szabadalom 191 119*, (1984)
- [Bal99], Ballentine C.J., Hall C.M.: Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **63**, 2315–2336. (1999)
- [Bat79] Bath A.H., Edmunds W.M., Andrews J.N.: Palaeoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of a Triassic sandstone aquifer, United Kingdom. In: *Isotope Hydrology 1978 (II)*. IAEA, Vienna, 545-566. (1979)
- [Bay85] Bayer R.: Bestimmung der Parameter eines massen-spektrometrischen Tritium-Meßsystems, *Diplomarbeit*, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, Heidelberg, (1985)
- [Bay89] Bayer R., Schlosser P., Bönisch G., Rupp H., Zaucker F., Zimmek G.: Performance and Blank Components of a Mass Spectrometric System for Routine Measurement of Helium Isotopes and Tritium by the ^3He Ingrowth Method, *Springer-Verlag*, Heidelberg, (1989)
- [Biè96] de Bièvre P., Aregbe Y., Mayer K., Valkiers S.: Release of anthropogenic xenon to the atmosphere: a large-scale isotope dilution, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **154**, 89-87. (1996).
- [Bot84] Bottomley D.J., Ross J.D., Clarke W.B.: Helium and neon isotope geochemistry of some groundwaters from the Canadian Precambrian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** 1973–1985. (1984)

- [Cla76] Clarke W.B., Jenkins W.J., Top Z.: Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He , , *Internaional Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **27**:515. (1976)
- [Cla97a] Clark, J.F., Stute, M., Schlosser, P., Drenkard, S., Bonani, G.: A tracer study of the Floridan aquifer in southeastern Georgia: implications for groundwater flow and paleoclimate. *Water Resour. Res.* **33** 281-289. (1997)
- [Cla97b] Clark I., Fritz P.: Environmental isotopes in hydrogeology, *Lewis Publishers*, New York, (1997)
- [Cse99] Cserepes L., Lenkey L.: Modelling of helium transport in groundwater along a section in the Pannonian basin. *J. Hydrol.* **225** 185–195. (1999)
- [Cso86] Csongor É., Hertelendi E.: Low-level counting facility for ^{14}C dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research "B"* **17** 493. (1986)
- [Dal69] Dalrymple, G.B., Lanphere M.A.: Potassium-Argon Dating: Principles, Techniques, and Applications to Geochronology, W.H. Freeman, San Francisco, pp.258 (1969)
- [Dan64] Dansgaard W.: Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, **16**:436-468. (1964)
- [Dav66] Davis S.N., De Wiest R.J.M.: *Hydrogeology*. Wiley, New York, pp.453. (1966)
- [Fan65] Fanale F.P., Schaeffer O.A.: Helium-uranium ratios for Pleistocene and Tertiary fossil aragonites. *Science*, **149** 312-316. (1965)
- [Fer82] Ferronsky V.I., Polyakov V.A.: Environmental isotopes in the hydrosphere, *Translated by Ferronsky S.V., John Wiley and Sons*, New York, 466 p., (1982)
- [Flo85] Florkowski T.: *Internaional Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **36**, p. 991. (1985)
- [Fon93] Fontes, J.C., Stute, M., Shlosser, P., Broecker, W.S.: Aquifers as archives of paleoclimate. *EOS* **74** 21-22. (1993)
- [Fri53] Friedman I.: Deuterium content of natural waters and other substances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**:89-103. (1953)
- [Fou00] Fourré E.: personal communication, 2000.

- [Gey90] Geyh M.A., Schleicher H.: Absolute Age Determination, *Springer Verlag*, Berlin, (1990)
- [Her87] Hertelendi E., Gál J., Paál A., Fekete S., Györffi M., Gál I., Kertész Zs., Nagy S.: Stable isotope mass spectrometer. *Fourth Working Meeting Isotopes in Nature*. Ed.: Wand, U., Strauch, G. Akademie der Wissenschaften der DDR Zentralinstitut für Isotopen und Strahlenforschung, Leipzig 323-328. (1987)
- [Her89] Hertelendi E., Csongor É., Záborszky L., Molnár J., Gál J., Györffi M., Nagy S.: A counter system for high-precision ^{14}C dating. *Radiocarbon* **31** 399-406. (1989)
- [Her90] Hertelendi E.: *Izotópanalitikai célú módszer és műszerfejlesztések és azok alkalmazásainak eredményei*. Kandidátusi értekezés. MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen, (1990)
- [Hou99] House M.A., Farley K.A. Kohn B.P.: An empirical test of helium diffusion in apatite: borehole data from the Otway Basin, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170** 463-474. (1999)
- [Jam00] James E.R., Manga M., Rose T.P., Hudson G.B.: The use of temperature and the isotopes of O, H, C, and noble gases to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow, *J. Hydrology* **237** 100-112. (2000)
- [Jea89] Jean-Baptiste P.: Helium-3 distribution in the deep world ocean - Its relation to hydrothermal fluxes and to terrestrial heat budget, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, Proc. of a Consultant Meeting, Vienna 29 May - 2 June 1989, (1989)
- [Jen76] Jenkins W.J., Clarke W.B.: The distribution of ^3He in the Western Atlantic Ocean, *Deep-Sea Research*, **23**:481. (1976)
- [Kár99] Károssy Cs.: Légekörtan I., *Oskar Kiadó*, Szombathely, (1999)
- [Kem90] Kemény S., Deák A.: Mérések tervezése és eredményeik értékelése, *Műszaki Könyvkiadó*, (1990)
- [Ken98] Kendall C., McDonnell J.: Isotope tracers in catchment hydrology, *Elsevier Science B.V.* (1998)

- [Kur81] Kurtz, M.D., Jenkins, W.I.: The distribution of helium in oceanic basalt glasses. *Earth Planet. Sci. Letter*, **53** 41-54. (1981)
- [Lal67] Lal D., Peters B.: Cosmic ray produced radioactivity on the earth, *Encyc. of Phys.*, 551-612. (1967)
- [Mar79] Marine I.W.: The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. *Water Resour. Res.* **15** 1130–1136. (1979)
- [Mar95] Marcantonio F., Kumar N., Stute M., Anderson R.F., Seidl M.A., Schlosser P., Mix A.: A comparative study of accumulation rates derived by He and Th isotope analysis of marine sediments, *Earth and Planetary Science Letters*, **133**:549-555. (1995)
- [Mar99] Marcantonio F., Turekian K.K., Higgins S., Anderson R.F., Stute M., Schlosser P.: The accretion rate of extraterrestrial ^3He based on oceanic ^{230}Th flux and the relation to Os isotope variation over the past 200,000 years in an Indian Ocean core, *Earth and Planetary Science Letters*, **170**:157-168. (1999)
- [Mas74] Mason A.S., Östlund H.G.: Atmospheric HT and HTO: Major HT injections into the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, **1**, 247-248. (1974)
- [McD88] McDougall I. Harrison T.M.: *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*. Oxford Monographs on Geology and Geophysics No. 9. Oxford university Press, Oxford, , pp.224 (1988)
- [Moo00] UNESCO/IAEA, 2000. Series on Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications, Edited by W.G. Mook Vienna/Paris, March 2000.
- [Nat99] Nativ R., Günay, G., Hötzl, H., Reichert, B., Solomon, D.K. Tezcan, L.: Separation of groundwater-flow components in a karstified aquifer using environmental tracers. *Appl. Geochem.* **14** 1001-1014. (1999)
- [Nic57] Nicolet, M.: The aeronomic problem of helium. *Ann. Geophys.* **13** 1-21. (1957)

- [Ose98] Osenbrück K., Lippmann J., Sonntag C.: Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62** 3041–3045. (1998)
- [Ozi83] Ozima M., Podosek F.: Noble Gas Geochemistry, *Cambridge University Press*, (1983)
- [Öst82] Östlund H.G., Brescher R.: GEOSECS Tritium, Tritium Laboratory Data Report, No. 12, *Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science*, University of Miami, pp. 205, (1982)
- [Pal98] Palcsu L.: Módszerfejlesztés a trícium bomlásából származó hélium tömegspektrométeres mérése céljából, *Diplomamunka*, Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen, (1998)
- [Pal02a] Palcsu L., Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., Futó I.: Metal container instead of glass bulb in tritium measurement by ^3He ingrowth method, *Fusion Science and Technology*, Vol 41. No. 3., Part 2. (2002) 532-535.
- [Pal01a] Futó I., Molnár M., Palcsu L., Svingor É., Szántó Zs.: Application of a noble gas mass spectrometric system in environmental studies, *Vacuum*, Vol. 61, (2001) 441-445.
- [Pal01b] A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése, *Kutatási zárójelentés III.* kötet 10. fejezet Hidrogeológia, (2001)
- [Pal01c] A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló biztonsági elemzéséhez szükséges vizsgálatok elvégzése, *Kutatási zárójelentés IV.* kötet 11. fejezet Geohidrológia, (2001)
- [Pal02b] Palcsu L., Svingor É., Szántó Zs., Molnár M., Futó I., Major Z., Károssy Cs.: Isotopic composition of precipitation in Hungary, *Journal of Hydrology* (submitted)
- [Pal99] Hertelendi E., Futó I., Palcsu L., Molnár M.: Isotope geochemistry of headspace gases of groundwater samples from the aleurolit formation near Mecsek mountains, Hungary, *Proceedings of 5th. International Conference on Rare Gas Geochemistry*. Debrecen, Magyarország, 1999. augusztus 30. - szeptember 3., 81-88.

- [Pal01d] Palcsu L., Molnár M., Szántó Zs., Svingor É., Futó I., Pintér T.: Dissolved stable noble gas measurements from primary water of Paks NPP, *Proceedings of the International Conference, Nuclear Energy in Central Europe*. Portoriz, Slovenia, 10-13 Sept., 2001., CD-ROM. Eds: I. Jencic, et al. Ljubljana, Nuclear Society of Slovenia (2001) 612.
- [Pal01e] Palcsu L., Pintér T., Molnár M., Mogyorósi M., Szántó Zs., Svingor É., Futó I.: Dissolved stable noble gas measurements from primary water of Paks NPP, *Proceedings of the 5th International Seminar on Primary and Secondary Side Water Chemistry of Nuclear Power Plants*. Eger, Hungary, 17-20 Sept., 2001 (2001)
- [Pal02c] Palcsu L., Szántó Zs., Svingor É., Molnár M., Futó I., Major Z.: Detection of leakage of fuel elements by xenon isotope ratios in primary water of Paks NPP, *Proceedings of the International Conference, Nuclear Energy for New Europe 2002*. Kranjska Gora, Slovenia, 9-12 Sept., 2002., CD-ROM. Eds: I. Jencic, et al. Ljubljana, Nuclear Society of Slovenia (2002) 0702. (in press)
- [Pal02d] Szántó Zs., Svingor É., Futó I., Palcsu L., Molnár M.: Chemical and isotopic studies around a near surface radioactive waste disposal. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. (in press)
- [Pea91] Pearson F.J., Balderer W., Loosli, H.H., Lehmann B.E., Matter, A., Peters Tj., Schmassmann H., Gautschi A.: *Applied isotope hydrogeology - A case study in northern Switzerland*. Studies in Environmental Science, **43**, Elsevier, Amsterdam, pp. 439. (1991)
- [Pol00] Polyak B.G., Tolstikhin I.N., Kamensky I.L., Yakovlev L.E., Marty B., Cheshko A.L.: Helium isotopes, tectonics and heat flow in the Northern Caucasus, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64** 1925-1944. (2000)
- [Ran92] Rank D., Rajner V., Lust G.: Tritium in precipitation: "Altitude effect" in the Alps? *Proceedings of the 14th Europhysics Conference on Nuclear Physics*. Singapore, World Scientific: 371-375, (1992)

- [Rud84] Rudolph, J., Rath, H.K., Sonntag, C.: Noble gases and stable isotopes in ^{14}C -date paleowaters from Central Europe and the Sahara. In: *Isotope Hydrology*. IAEA, Vienna, 467-477. (1984)
- [Rut06] Rutherford E.: Radioactive transformations. Scribner, New York, (1906)
- [Sam87] Samson S.D., Alexander E.C. Jr.: Calibration of the intralaboratory $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standard MMhb-1. *Chem. Geol.* **66**, pp. 27-34. (1987)
- [Sch88] Schlosser P., Stute M., Dörr H., Sonntag C., Münnich K.O.: Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater, *Earth and Planetary Science Letters*, **89**:363-374, (1988)
- [Sei78] Seifert A.: Methodischer Beitrag zur He-, Ne-, Ar-Isotopenuntersuchung an Grundwassern. *Z. Angew. Geol.*, **24** 97-100. (1978)
- [Sha61] Shay G.: A gázkromatográfia alapjai, *Akadémiai Kiadó*, Budapest, (1961)
- [Sol96] Solomon D.K., Hunt A., Poreda R.J.: Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resour. Res.* **32** 1805–1813. (1996)
- [Son92] Sonntag C.: Environmental isotopes and noble gases in brines from the Konrad iron mine, Salzgitter. *Isotope Techniques in water resources development* 1991, IAEA Vienna, 447–462. (1992)
- [Stu89a] Stute M.: Edelgase im Grundwasser - Bestimmung von Paläotemperaturen und Untersuchung der Dynamik von Grundwasserfließsystem, *Inaugural/Dissertation*, (1989)
- [Stu89b] Stute, M., Deák, J.: Environmental isotope study (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. *Radiocarbon* **31**, 902-918. (1989)
- [Stu92a] Stute M., Sonntag C., Deák J., Schlosser P.: Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56** 2051–2067. (1992)
- [Stu92b] Stute, M., Schlosser, P., Clark, J.F., Broecker, W.S.: Paleotemperatures in the southwestern United States derived from noble gas measurements in groundwater. *Science* **256** 1000-1003. (1992)

- [Stu93] Stute M., Schlosser P.: Principles and applications of the noble gas paleothermometer. In *Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysical Monograph Series*, (eds. P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie and S. Savin). American Geophysical Union, Washington, DC. **78**, pp. 89-100. (1993)
- [Stu95] Stute, M., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S., Bonani, G.: A 30,000-year continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico. *Quatern. Res.* **43** 209-220. (1995)
- [Stu97] Stuiver M., Polach H.A.: Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19(3), 355-363, (1977)
- [Stu00] Stute M., Schlosser P.: Atmospheric noble gases. *Environmental tracers in subsurface hydrology* (eds. P. Cook and A.L. Herczeg). Kluwer Academic Publishers, Boston, , pp. 349–377, (2000)
- [Suc90] Suckow A., Schlosser P., Rupp H., Bayer R.: "Diffusion and permeation constants of helium in various glasses" *Glass Technology*, **31**, 160-164 (1990)
- [Suc93] Suckow A., Sonntag C.: The influence of salt on the noble gas thermometer. *Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere*, IAEA Vienna, 307–318. (1993)
- [Tol69] Tolstikhin I.N., Kamensky I.L.: Determination of groundwater ages by the $\text{T}-^3\text{He}$ method, *Geochemical International*, **6**, 810-811, (1969)
- [Tol96] Tolstikhin I., Lehmann B.E., Loosli, H.H., Gautschi A.: Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground-waters: A case study in northern Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 1497–1514. (1996)
- [Ton01] Ton-That, T., Singer B., Paterne M.: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of latest Pleistocene (41 ka) marine tephra in the Mediterranean Sea: implications for global climate records, *Earth Planet. Sci. Let.* **184**, 3-4, 645-658. (2001)
- [Tor80] Torgersen T.: Controls on pore-fluid concentration of ^4He and ^{222}Rn and the calculation of $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$ ages. *J. Geochem. Explor.* **13** 57-75. (1980)

- [Tor85] Torgersen T. Ivey G.N.: Helium accumulation in groundwater, II: A model for the crustal 4He degassing flux. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** 2445–2452. (1985)
- [Vin97] Vincze Á., Volent G., Solymosi J.: *J.Radioanal.Nucl.Chem.*, Vol.**218**, No.1. p81. (1997)
- [VIT93] Püspökszilágyi RHFT Kutatási Program. *Izotóphidrológiai Vizsgálatok*. VITUKI, (1993)
- [Wei76] Weiss W., Roether W., Bader G.: Determination of blanks in low-level tritium measurement, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **27**:217-225. (1976)
- [Wei87] Weise S.M., Moser H.: Groundwater dating with helium isotopes, *Isotope Techniques in Water Resources Development* (Proc. Symp. Vienna), IAEA Vienna, 105-126. (1987)
- [Whe53] Wheterill G.W.: Spontaneous fission yields from uranium and thorium. *Physical Review*. **92**, 907-912. (1953)
- [Wol96] Wolf R.A, Farley K.A. Silver L.T.: Helium diffusion and low temperature thermochronometry of apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 4231-4240. (1996)
- [Zai87] Zaikowski A., Kosanke B.J., Hubbard N.: Noble gas composition of deep brines from the Palo Duro Basin, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** 73–84. (1987)
- [Zub95] Zuber A., Weise S.M., Osenbrück K., Grabczak J.: Cieżkowski W.: Age and recharge area of thermal waters in Łądek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data. *J. Hydrology*, **167** 327-349. (1995)
- [Zub97] Zuber A., Weise S.M., Osenbrück K., Matenko T.: Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas, and hydrochemical methods: Evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. *Appl. Geochem.* **2** 643–660. (1997)

11. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni volt témavezetőmnek, dr. Hertelendi Edének, aki elindított ezen a pályán, és tragikus haláláig segítette szakmai fejlődésemet. Szakmai tudása, munkabírása és tapasztalata örök példa lesz előttem.

Szeretnék köszönetet mondani jelenlegi témavezetőmnek, dr. Kiss Árpád Zoltánnak, aki doktori munkám során segítette és támogatta a disszertáció elkészültét.

Köszönettel tartozom a közvetlen kollégáimnak, akik tudományos munkám aktív részesei voltak. Megköszönöm dr. Svingor Évának a sok segítséget, a hosszas beszélgetéseket. Köszönetemet fejezem ki dr. Szántó Zsuzsának, a Környezetanalitikai Laboratórium vezetőjének, aki elősegítette a doktori munkámhoz szükséges instrumentális javak szabad használatát. Köszönöm dr. Futó Istvánnak a stabilizotóp-méréseket, Sándorné Mogyorósi Magdolnának a mintavételezéseknél és a mintakezeléseknél nyújtott segítségét.

Hálás köszönettel tartozom Molnár Mihálynak, akivel majdhogynem egyszerre készítettük saját PhD. dolgozatunkat, és egymást támogattuk mind szakmailag, mind lelkileg.

Köszönetet mondok mindazon kollégáknak, akikkel együttműködtem a dolgozat elkészítése során. Köszönöm dr. Károssy Csabának a hasznos konzultációkat az esővizekkel kapcsolatban. Köszönetet mondok dr. Horváth Istvánnak és kollégáinak a termálvizek vizsgálatai során nyújtott segítségért. Köszönöm dr. Pintér Tamásnak a sikeres együttműködést a primerköri vízben oldott nemesgázok vizsgálatában. Köszönetemet fejezem ki dr. Vincze Árpádnak és kollégáinak a xenon és a kripton szobahőmérsékletű aktívszénre vonatkozó

dinamikus adszorpciókoefficiensének meghatározásában nyújtott együttműködésért.

S végül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok a feleségemnek mindazokért a segítségekért, amit a tudományos munkám nyugodt háttérének biztosítása során nyújtott.