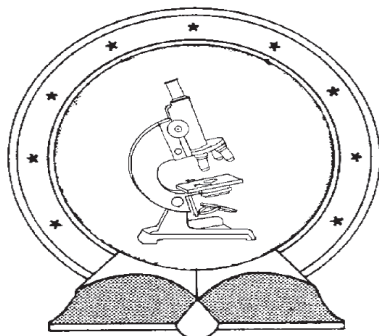


DE TTK



1949

RADIOKARBON ALAPÚ MÉRÉSI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSAIK NUKLEÁRIS KÖRNYEZETELLENŐRZÉSHEZ

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Janovics Róbert

Témavezetők:

Dr. Molnár Mihály

Dr. Svingor Éva

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Debrecen, 2015.

Készült

a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Fizikai módszerek
interdiszciplináris kutatásokban programja keretében a Magyar Tudományos
Akadémia Atommagkutató Intézetben.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2015.október 30.

.....
Janovics Róbert
jelölt

Tanúsítom, hogy Janovics Róbert doktorjelölt 2008-2011 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2015. október 30.

.....
Dr. Molnár Mihály
témavezető

Tanúsítom, hogy Janovics Róbert doktorjelölt 2008-2011 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programjának keretében irányítással végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2015. október 30.

.....
Dr. Svingor Éva
témavezető

RADIOKARBON ALAPÚ MÉRÉSI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSAIK NUKLEÁRIS KÖRNYEZETELLENŐRZÉSHEZ

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében,
Fizika tudományágban

Írta: Janovics Róbert okleveles környezetkutató (vegyész-fizika szakirány)

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében.

Témavezetők:

Dr. Molnár Mihály, Dr. Svingor Éva

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr. Kiss Ádám

tagok: Dr. Sailer Kornél

Dr. Csige István

A doktori szigorlat időpontja: 2014. január 22.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1. A radiokarbon és jelentősége.....	3
2.1.1. Természetes forrásai.....	3
2.1.2. Mesterséges forrásai.....	5
2.1.3. A ^{14}C szerepe a nukleáris környezetellenőrzésben.....	7
2.2. A radiokarbon mérésének módjai.....	9
2.2.1. Gáztöltésű proporcionális számlálás.....	9
2.2.2. Folyadékszcintillációs számlálás.....	9
2.2.3. Gyorsítós tömegspektrometria.....	10
2.2.4. A radiokarbon mértékegységek.....	11
2.3. Minta feldolgozási módszerek áttekintése.....	14
2.3.1. Vízminták és karbonátok feldolgozása.....	14
2.3.2. Szerves minták feldolgozása.....	15
2.3.3. A széntartalom kinyerése.....	17
3. Alkalmazott mérés technikák.....	18
3.1. A MICADAS AMS módszer.....	18
3.2. Grafit céltárgy előállítás.....	20
3.3. A gázionforrás.....	21
4. A módszerfejlesztések terén elért eredmények.....	22
4.1. Online CO_2 feltáró és gázkezelő rendszer fejlesztése.....	22
4.1.1. Az online feltárórendszer.....	22
4.1.2. A feltárás hatásfokának vizsgálata.....	25
4.1.3. Referencia minták feltárása.....	27
4.2. Módszerfejlesztés víz szervesetlen ^{14}C tartalmának preparálására.....	30
4.2.1. A minta előkészítése.....	30
4.2.2. A vízfeltárás hatásfokának vizsgálata modell-vizekkel.....	32

4.2.3. A modell-vizek ¹⁴ C tartamának mérése.....	32
4.3. Integrált talajvíz mintavevő fejlesztése	33
4.3.1. Laboratóriumi modellkísérletek	34
4.3.2. A kísérletek eredményei.....	35
4.3.3. Az ioncserés módszerrel vett minták mérése AMS technikával	38
4.4. Vizek ¹⁴ C tartalmának mérése hélium vivógázos rendszerben.....	40
4.4.1. A módszer ellenőrzése valós vízminták segítségével.....	42
4.4.2. Vízminták közvetlen AMS mérése gázionforrással	43
4.5. Módszerfejlesztés vízminták szerves ¹⁴ C tartalmának mérésére	44
4.5.1. Összes oldott ¹⁴ C tartalom meghatározása	44
4.5.2. Nem illékony oldott szerves ¹⁴ C tartalom meghatározása.....	47
4.6. Zártcsöves MnO ₂ -os égetési módszer fejlesztése	49
4.6.1. Az oxidáció határfokának vizsgálata	49
4.6.2. A szükséges tisztítási lépések meghatározása	50
4.6.3. Referencia minták ¹⁴ C tartalmának mérése	54
4.6.4. A mangán-oxidos eljárás összehasonlítása más módszerekkel	56
4.6.5. A módszer alkalmazhatósága különböző mintatípusokra	57
5. A módszerek alkalmazásai terén elért eredmények	59
5.1. A Paksi Atomerőmű környezetében nőtt fa ¹⁴ C tartalmának vizsgálata	59
5.1.1. Mintavételi pontok leírása	60
5.1.2. A minták feldolgozása.....	60
5.1.3. Az évgyűrűk radiokarbon eredményei	60
5.1.4. Az évgyűrű eredmények összevetése légköri háttér adatokkal	62
5.2. A Püspökszilágyi RHFT környezetében nőtt fa ¹⁴ C tartalmának vizsgálata.....	64
5.2.1. Mintavételi pontok leírása	64
5.2.2. A regionális természetes háttér meghatározása	65
5.2.3. Az RHFT területén gyűjtött fa eredményei	66

5.2.4. A légköri ^{14}C adatok összehasonlítása a faévgyűrűk eredményeivel	68
5.3. Szerves ^{14}C vizsgálata a Püspökszilágyi RHFT talajvizeiben	71
5.3.1. Mintavétel és mintaelőkészítés	71
5.3.2. A vizek szerves szenének radiokarbon eredményei	72
5.3.3. A vizek összes szenének radiokarbon eredményei	73
5.3.4. A vizek szerves szenének radiokarbon eredményei	74
5.4. Szerves ^{14}C vizsgálata a Paksi Atomerőmű talajvizeiben	77
5.4.1. Mintavétel és mintaelőkészítés	78
5.4.2. A vizek szerves szenének radiokarbon eredményei	79
5.4.3. A vizek összes szenének radiokarbon eredményei	80
5.4.4. A vizek szerves szenének radiokarbon eredményei	81
6. Összefoglalás	82
7. Summary	85
8. A kutatás eredmények hasznosíthatósága	88
9. Köszönetnyilvánítás	89
10. Publikációs jegyzék	91
11. Felhasznált irodalom	94

1. Bevezetés

Willard F. Libby a radiokarbon kormeghatározás alapjainak megalkotásával olyan tudományos eszközt hagyott az utókorra, mely mára nélkülözhetetlenné vált az emberiség múltját, jelenét és jövőjét érintő sarkalatos kérdések megválaszolásában. Segítségével az elmúlt hatvanezer év geológiai, klimatológiai és hidrológiai folyamatait, a régészeti leletek vizsgálatával pedig az emberi civilizáció fejlődését követhetjük nyomon (*Libby, 1969*). Információkat szerezhetünk a múltbéli klíma alakulásáról, amelynek alaposabb megismerésével igyekszünk megjósolni a klimatikus változások jövőbeli hatásait (*Zapf, et al., 2013; Hua, 2009; Thompson, et al., 1998*).

Ellenőrizhetjük vízbázisaink sérülékenységet (*Hertelendi, et al., 1999*). Alkalmazhatjuk biológiai kutatások során, hogy jobban megérthessük az élő szervezetek működését, vagy éppen hatékonyabb gyógyszereket fejleszthetünk segítségével (*Salehpour, et al., 2013; Turteltaub, et al., 1990*).

Mindezek mellett, a nukleáris iparhoz kapcsolódóan felhasználhatjuk a nukleáris létesítmények kibocsátás és környezetellenőrzéséhez is (*Dias, et al., 2008; Molnár, et al., 2007; Isogai, et al., 2002; Stenstörn, et al., 1996*).

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet, Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában (MTA Atomki HEKAL) az 1970-es évek óta foglalkoznak a radiokarbon régészeti, környezetkutatási, és nukleáris környezetvédelmi célú vizsgálatával. A HEKAL laboratórium mára nemzetközi szinten is elismert kutatóhely, amit nem utolsó sorban a mintavételi és mérési módszerek fejlesztése terén végzett tevékenységének köszönhet.

Közel tízéves előkészítő munkát követően 2011-ben egy kifejezetten radiokarbon mérésére alkalmas kompakt gyorsító tömegspektrométer (MICADAS AMS) beüzemelése történt laboratóriumunkban az Isotopech ZRt., az Atomki és a zürichi Szövetségi Műszaki Egyetem (ETH, ETHZ) együttműködésében. A korábbi radiometrikus mérés technikákkal több tíz liter vízminta, illetve több gramm szilárd minta feldolgozása volt szükséges a mérésekhez elegendő mennyiségű szén kinyeréséhez. Az új AMS technikával azonban már néhány milligramm minta széntartalma is elegendő a megfelelő pontosságú mérés elvégzéséhez (*Molnár, et al., 2013*). Immár olyan típusú minták mérése is lehetővé vált, amelyeket korábban egyáltalán nem vagy csak igen nagy energia befektetés árán lehetett volna megvalósítani.

Mindazonáltal éppen a parányi mintamennyiségek miatt a mintakezeléssel bevitt szennyeződés egyben nagy veszélyforrássá is válik. Az AMS méréshez a

korábbiaktól lényegesen eltérő minta-előkészítési módszerek alkalmazása szükséges. Az új módszerek kidolgozása a tiszta, szennyezés mentes eljárások bevezetése és fejlesztése kulcsfontosságú feladatomban és célomban volt.

Az AMS mérés technika fejlesztése mellett, célul tűztem ki, hogy a kidolgozott módszerek felhasználásával meghatározzam a magyarországi nukleáris létesítmények környezetének eddig nem vizsgált elemeiben a radiokarbon kibocsátásból eredő járulékat, többek között a talajvizek szerves komponenseinek és a légkörbe kerülő radiokarbon növényekbe történő beépülésének vizsgálatával.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A radiokarbon és jelentősége

A radiokarbon a szén 14-es tömegszámú izotópja (megnevezése, jelölése: radiokarbon, ^{14}C , illetve C-14). Neutrontöbblete miatt radioaktív. Részaránya a Földön mindössze 10^{-12} a leggyakoribb stabil szénizotóp (^{12}C) mellett. (*Svingor, 2009; Kiss, 2003; Libby, 1969*).

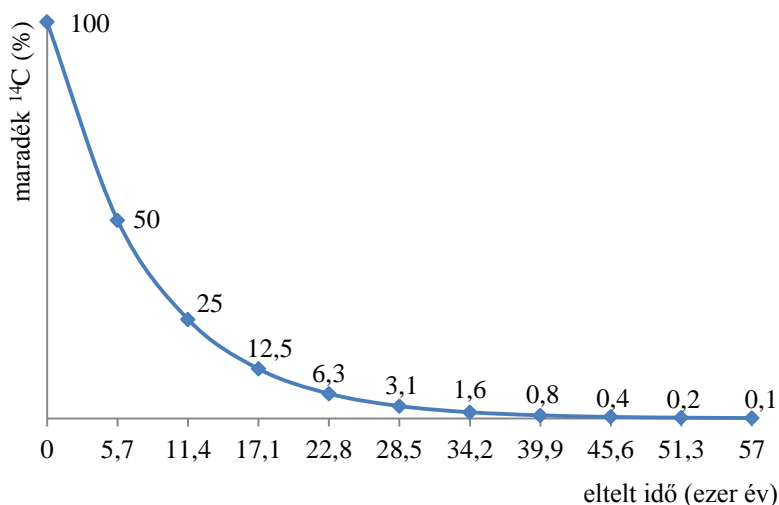
2.1.1. Természetes forrásai

Földi körülmények között természetes módon főként a sztratoszférában keletkezik. A világuórból érkező nagy energiájú kozmikus háttérsugárzás a légkör atomjaival ütközve nagy mennyiségben hoz létre másodlagos részecskéket, amelyek közül a lassú neutronok a légköri nitrogén 14-es tömegszámú izotópjával magreakcióba lépnek és $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ folyamat révén radiokarbon keletkezik. A ^{14}C mag β^- bomlással egy elektron és egy antineutrínó kibocsátása mellett 5700 ± 40 éves felezési idővel visszabomlik a kiindulási ^{14}N maggá. Amennyiben megmérjük egy széntartalmú minta aktuális fajlagos radiokarbon koncentrációját (A) és időben állandónak fogadjuk el a légkörét (A_0), akkor a radioaktív bomlástörvény felhasználásával kiszámolható a minta légköri szénnel való kapcsolatának megszűnése óta eltelt idő, azaz a lelet kora (*NNDC, 2015; Libby, 1969*).

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_0}{A} \right)$$

ahol Δt : a friss szén beépülésének megszűnése óta eltelt idő, λ : a ^{14}C bomlásállandója, A_0 : a kezdeti aktivitás, A : a légkörrel egyensúlyban lévő szerves anyagok széntartalmának fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációja (fajlagos aktivitáskoncentráció: a minta széntartalmára vonatkoztatott aktivitáskoncentráció [pl.: Bq/kg C]).

A módszer megközelítőleg 10 felezési időre (kb.: 60 000 év), visszamenőleg alkalmazható kormeghatározásra (1. ábra).



1. ábra. A minta radiokarbon koncentrációjának csökkenése az eltelt idővel

A kozmikus sugárzás által keltett neutron fluxus valamelyest ingadozik, de hozzávetőleg állandónak tekinthető. A Föld egy négyzetcentiméternyi felületére vetítve átlagosan 2-2,5 db ¹⁴C atom keletkezik másodpercenként, ami rövid időn belül szén-dioxiddá oxidálódik, és jelentős része a csapadékkal kimosódik a légkörből és bekerül a földi szenciklusba. Az így felhalmozódott radiokarbon $5,1 \cdot 10^4$ kg, amelynek hozzávetőleg 94,3 %-a a hidroszférában halmozódott fel. További 3,8 % a bioszférában, míg a maradék 1,9 % a légkörben található. Így a radiokarbon egyben természetes nyomjelzője a geológiai, hidrológiai és biológiai rendszereknek is (Molnár, 2006; Kiss, 2003; Hertelendi, 1997).

A csapadékvízzel kihulló radiokarbon beszivárog a talaj pórussterébe és az idő múlásával egyre mélyebb rétegekig jut le. Amennyiben zárt rendszerként viselkedik a beszivárgó víztest, akkor a víz ¹⁴C/¹²C izotóparánya utal az adott víztömeg leszivárgása óta eltelt időre. Ez a feltétel nem mindig teljesül maradéktalanul. A legtöbb esetben figyelembe kell venni más vizekkel való keveredést, illetve a talaj vízdoldható karbonátjainak hígító hatását is. Ezek a szennyezők a legtöbb esetben régen eltemetődött szenet tartalmaznak, így a talajvíz fajlagos radiokarbon koncentrációját általában csökkentik. A felszín alá jutott vízben oldódik a talaj szerves és szervesetlen összetevőiből származó szén is. Ennek a szénnek jelentős része a szerves anyagok bomlása során keletkező CO₂, amely a víz pH értékét savas irányba tolja el. Ennek következtében a talaj szilárd karbonátjainak egy része is oldatba kerül. A felsorolt folyamatok miatt a talajvíz kezdeti szén izotóparánya jelentős mértékben is eltérhet a friss

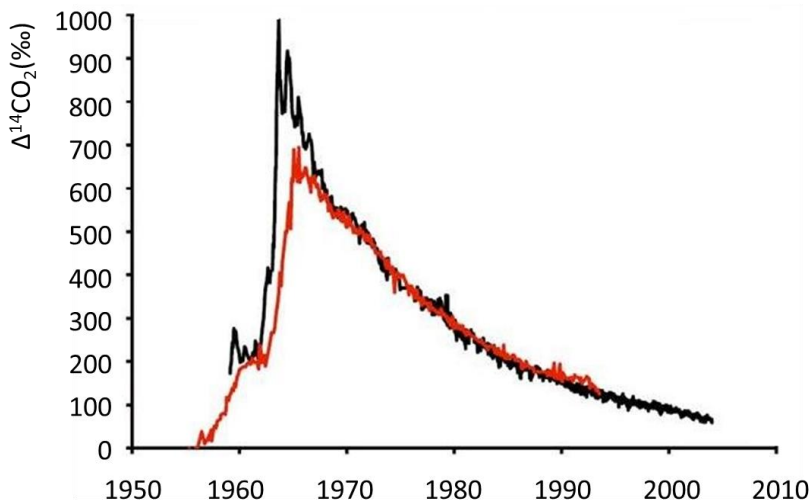
csapadékétől. A radiokarbon koncentráció talajvízben történő változását hidrológiai és matematikai modellek felhasználásával közelíthetjük (*Kiss, 2003; Mebus, 2000; Hertelendi, 1997*).

A szárazföldi növények asszimilációs folyamataik révén a radiokarbon tartalmú szén-dioxid szénét is beépítik a szerves anyagaikba. Így a légkör aktuális $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya megőrződik a szövetekben. Azt csak az egyes izotópok eltérő fizikai és kémiai tulajdonságaiból eredő izotóparány-eltolódás befolyásolja. Ez a jelenség azonban ismert és korrekcióba vehető. A kialakult arány a teljes táplálékláncban nyomon követhető. Az élőlény elpusztulását követően nem történik további friss szén beépülés, így annak $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya a radiokarbon bomlásának következtében exponenciálisan csökken. Így minden szerves fosszília információt hordoz elpusztulásának időpontjáról, ami a régészeti kutatások egyik legfontosabb abszolút kronológiai módszerévé tette a radiokarbon kormeghatározást (*Libby, 1969; Hertelendi & Csongor, 1982; Levin, et al., 1985*).

A radiokarbon nem csak a légkörben keletkezhet. A földfelszín elérő neutronsugárzás a kitett kőzetek oxigénjével magreakcióba lép: $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$. Az így keletkezett radiokarbon bizonyos esetekben a kőzetekbe zártan megőrződik. Így a kőzet radiokarbon tartalmának mérésével az adott felszín kitettségének időtartamára lehet következtetni. Ezt nevezik „in situ”, vagy kitettségi kormeghatározásnak. Hegyvidéki területeken ezzel a módszerrel kedvező feltételek mellett meghatározható egy gleccser visszahúzódása óta eltelt idő, ami hasznos információt jelent a múltbéli klíma kutatásában (*Molnár, et al., 2014; Lal, et al., 2001; Jull, et al., 2000*).

2.1.2. Mesterséges forrásai

A mesterségesen előidézett maghasadás következtében is jelentős mennyiségű szabad neutron keletkezik, amely a kozmikus sugárzáshoz hasonlóan a légkör nitrogén atomjaival reakcióba lépve radiokarbont termel. Az 1950-es 60-as években elsősorban hadászati céllal megközelítőleg 400 légköri kísérleti atombomba robbantás történt zömében az északi féltekén. A robbantások következtében mindössze 13 év alatt (1950-1963) az északi félgömbön a légköri szén fajlagos radiokarbon koncentrációja a duplájára emelkedett az azt megelőző értékhez képest (*Levin & Kromoer, 2004; Hertelendi & Csongor, 1982*), amely az 1963-ban hatályba lépett atomcsend egyezményt követően folyamatosan csökken (2. ábra).



2. ábra. A légköri CO₂ radiokarbon koncentrációjának változása 1950 és 2010 között (piros: Új-Zéland fekete: Európa) (NOAA, 2015a)

Az exponenciális csökkenést nem a radiokarbon bomlása, hanem az óceánok és a légköri CO₂ közötti gyors kicserélődési folyamatok okozzák. Az óceánok jelentős mennyiségű szén-dioxidot képesek oldani, ezért nagy puffer kapacitással rendelkeznek (Povinec, et al., 1986).

Napjainkban a mesterséges radiokarbon kibocsátás leginkább a békés célú nukleáris energiatermeléshez és hulladékainak tárolásához köthető. A Nemzetközi Atomenergiái Ügynökség (IAEA) adatai alapján, a világon jelenleg 439 reaktorblokk üzemel és további 69 építés alatt áll (NOAA, 2015b). Az atomreaktorokban lejátszódó maghasadási folyamatok következtében keletkező neutronok a hűtőközeggel, moderátor-, illetve szerkezeti anyagokkal reakcióba lépve jelentős mennyiségű radiokarbondot termelnek a következő magreakciók szerint: $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$; $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$; $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ (Mughabghab, et al., 1981; Magnusson, 2005).

A fűtőelemekben, illetve a szerkezeti anyagokban keletkező radiokarbon a legtöbb esetben kötött állapotban marad, onnan csak a reprocesszási vagy korróziós folyamatok révén szabadul ki. A környezetbe potenciálisan kikerülő radiokarbon elsődleges forrása a reaktorokban található hűtőközeg és a moderátor anyag, amely elsősorban a szellőzőkéményeken keresztül és a tervszerűen kibocsátott hulladékvizekkel juthat ki a környezetbe (UNSCEAR, 2000; IAEA, 2004). Az atomerőművek normál üzemű működése során kibocsátott radionuklidok közül globálisan a radiokarbon a legjelentősebb a

kollektív effektív dózis hozzájárulás tekintetében. Az összesített légnemű ^{14}C kibocsátásuk 110 TBq/év, míg a fűtőelem reprocesszáló üzemeké 37 TBq/év (Magnusson, 2005; UNSCEAR, 2000).

A nukleáris hulladéktárolók kialakításakor arra törekednek, hogy a hosszú távú tárolási idő alatt se jusson a környezetbe olyan mértékű radioaktív szennyezés, ami veszélyeztetné a környezetet. Ennek érdekében többszörös műszaki gátat és megfelelő geológiai környezetet alakítanak ki (Svingor, et al., 2003; IAEA, 1965). Azonban a leggondosabb létesítés esetén sem biztosítható a környezettől történő teljes elzárás (Szántó, et al., 2007).

2.1.3. A ^{14}C szerepe a nukleáris környezetellenőrzésben

A nukleáris környezetellenőrzési tevékenységek elsődleges feladata a légkörbe, illetve a talaj- és felszíni vizekbe kijutott radioaktivitás terjedésének nyomon követése, ellenőrzése. A légkörbe jutó radioaktív szennyeződés rövid idő alatt nagy távolságokra is eljuthat, míg a vizek esetében az ivóvíz készletet is veszélyeztetheti.

A radiokarbon viszonylag gyorsan terjed a talaj- és felszíni-vizekben, oldott szerves CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ (dissolved inorganic carbon: DIC) és oldott szerves vegyületek (dissolved organic carbon: DOC) formájában (Mebus, 2000; Clark & Fritz, 1997). Továbbá terjedhet a levegőben szén-dioxid, illetve szénhidrogénekként is (Molnár, et al., 2007).

Amennyiben egy nukleáris létesítmény környezetében nagy érzékenységu méréseket végeznek, akkor egy esetleges műszaki hiba (csőtörés, tároló cella szivárgása, nem tervezett légköri kibocsátás) még abban a fázisban felismerhető lehet, amikor még viszonylag egyszerűbb módszerekkel és kisebb költségekkel megoldható a kárelhárítás. Ellenkező esetben jóval nagyobb kármentesítési költségekkel, illetve nagyobb mennyiségű radioaktív hulladék keletkezésével kell számolni, ezért is indokolt a lehető legérzékenyebb ellenőrző módszerek használata, s ebben a radiokarbon mérésnek jelentős szerepe van.

A nukleáris létesítmények által kibocsátott ^{14}C lokálisan megnövelheti a levegő radiokarbon tartalmát (Isogai, et al., 2002; Hua, et al., 1999). A szárazföldi növények elsősorban a levegő CO₂-jából építik fel szerves anyagaikat. A felvett CO₂ jelentős részét cellulóz formájában beépítik vázanyagaikba. A cellulóz a képződését követően már nem vándorol a növény szöveteiben, ezért egy-egy évgyűrű az adott év átlagos légköri radiokarbon koncentrációját tükrözi. Az emelkedett ^{14}C szint a környékbéli fák évgyűrűiben

is mérhető koncentráció növekedést okoz (*Mazeika, 2010; Dias, et al., 2008; Stenstörn, et al., 1996*).

A nukleáris létesítmények környezeti vizekbe történő radiokarbon kibocsátásának ellenőrzése a hazai gyakorlatban az oldott szerves formában jelen lévő radiokarbon meghatározása alapján történik. A nemzetközi irodalomban azonban fellelhető olyan publikáció, mely az oldott szerves frakciót is vizsgálja (*Cook, et al., 2004; Wolsteinholm, et al., 1998*). Pontos dózisszámítás a környezetbe jutó teljes aktivitás ismeretében lehetséges, mivel az ilyen létesítményekből adott esetben jelentős mennyiségű szerves formában kötött radiokarbon is juthat a környezetbe (*Veres, et al., 1995*). A talajvizekben jelen lévő nagy mennyiségű, oldott szerves szén (karbonátok: HCO_3^- , CO_3^{2-} és oldott CO_2) jelentősen felhígítja a kijutott szennyeződést, csökkentve ezzel az adott mérési módszer detektálási érzékenységét. Ezzel szemben a talajvizek szervesanyag-tartalma jelentősen kisebb a szerves frakcióhoz képest, így nem lép fel olyan nagymértékű hígulás, mint a szerves frakció esetében.

A hagyományos ^{14}C mérés technikákkal a nyomokban jelen lévő szerves frakciók mérése kezelhetetlenül nagy térfogatú minta feldolgozását igényelné. A gyorsító tömegspektrometria alkalmazásával azonban lehetőség nyílik a szerves frakciók radiokarbon koncentrációjának rutinszerű vizsgálatára is.

A talajvízből történő szénizotóp vizsgálatok (^{13}C , illetve ^{14}C) igen elterjedt eszközei a környezeti állapot, illetve szennyezés-terjedés tanulmányozásának is. Mindemelllett a radiokarbon eredmények értelmezése, egy-egy terület hidrológiai felderítése még ma sem mindig egyszerű feladat (*Conrad & DePaolo, 2004; Gulliver, et al., 2001; Geyh, 2000*).

A radioaktívan szennyezett területek ellenőrzésének egyik legerjedtebb eszköze a talajvíz és a felszíni vizek átfogó izotópanalitikai vizsgálata, mely a radiokarbonon kívül egyéb béta-sugárzók (pl.: ^3H , ^{90}Sr ...), gamma-sugárzók (pl.: ^{60}Co , ^{137}Cs ...) és alfa-sugárzók koncentrációit is figyelembe veszi (*Janovics, et al., 2013; Muslow, et al., 1999; Stow, et al., 1986; Eggers, 1976*).

A mintavételi eljárás megfelelősége kulcskérdés egy-egy használni kívánt analitikai módszer érzékenysége, illetve megbízhatósága szempontjából. A legegyszerűbb módszerek az alkalmi mintavételek, amelyek azonban csak egy adott időpontra jellemző állapotot rögzítenek (*HWB, 2001*). A pillanatszerű állapot felmérésénél hatékonyabb és megbízhatóbb a hosszabb időszakot átfogó, integrált minták gyűjtése (*Svingor, et al., 2006; King, 1993*).

2.2. A radiokarbon mérésének módjai

A radiokarbon mérése alapvetően kétféleképpen történik. A radioaktív atommagok bomlásakor keletkező béta-részecskék detektálásával, amit bomlásszámlálási technikának neveznek; illetve tömegspektrometriás módszerrel az izotóparány közvetlen mérésével.

2.2.1. Gáztöltésű proporcionális számlálás

A gáztöltésű proporcionális számlálási technika (**GPC**: gas proportional counting) a radioaktív bomlás során keletkező β -részecske detektálásán alapszik. A módszer leggyakoribb alkalmazási módjai esetén a mintából előállított és tisztított szén-dioxidot olyan vákuum-tömör fémcsőbe töltik be, melynek hossz tengelyében vékony aranyozott volfrámszál fut. A mintagázban történő radioaktív bomlás következtében a töltőgáz egy pillanatra vezetővé válik, amelynek következtében a bomlások számával arányos elektromos jel keletkezik (*Bódizs, 2009*).

Az Atomkiban kifejlesztett mérőrendszer ^{14}C aktivitásmérést tesz lehetővé. A minél alacsonyabb háttérsugárzási szint biztosítása érdekében a mérőszámlálók passzív és aktív védelemmel vannak ellátva. A passzív védelemről a mérőszámlálók körül elhelyezett 5 cm falvastagságú bórparafin réteg és 150 mm falvastagságú ólomház gondoskodik. Aktív védelemül 5 db propántöltésű proporcionális síklapszámlálóból álló antikoincidencia számláló szolgál, amelyek teljes térszögben biztosítják a töltött részecskék által keltett jelek kiszűrését. A technikával elérhető háttér ~ 45.000 év BP (before present). A háttérközeleli radiokarbon koncentrációjú minták mérése 3-5 napot vesz igénybe (*Hertelendi, 1997; Hertelendi, et al., 1989*).

2.2.2. Folyadékszintillációs számlálás

A folyadékszintillációs számlálási technika (**LSC**: liquid scintillation counting) széles körben hozzáférhető érzékeny detektálási módszernek számít. A mérési elv a GPC technikához hasonlóan a radioaktív bomlás számlálásán alapul. A detektálás alapja a radioaktív bomlaskor keletkező töltött részecske energiájának fotonná alakítását követő fotondetektálás. Erre azért van szükség, mert az elektron anyagon való áthatoló képessége néhány centiméter nagyságrendű, ami azt jelenti, hogy a részecske még a detektálás előtt elnyelődhet a levegőben vagy magában a mintában. A folyadékszintillációs mérés technika alkalmazásával ebből az önabszorpcióból eredő veszteség

jelentősen csökkenthető. A mintát ebben az esetben speciális szerves folyadékkal (szcintillációs koktél) keverik össze. A bomláskor keletkező elektron a szcintillátormolekula kémiai kötéseit gerjeszti. A molekula legerjesztődése során foton keletkezik, amely már kis intenzitásvesztéssel el tudja hagyni a minta térfogatát. A kibocsátott fotonokat fotoelektron-sokszorozóval detektálják. (Bódizs, 2009).

A szcintillációs mérés technika mintaigénye és mérésidő szükséglete hasonló a GPC technikához. A nagy pontosságú LSC méréshez a minta széntartalmából benzolt szintetizálnak, vagy a tiszta CO₂-ot speciális vegyszerekben (pl.: Carbosorb) direkt módon abszorbeálják (Molnár, et al., 2005). Az LSC mérés technikával elérhető háttér benzolszintézis esetében hasonló a GPC módszeréhez, direkt adszorpció esetében valamelyest elmarad attól (Nair, et al., 1995; Varlam, et al., 2007; Calf, 1978).

2.2.3. Gyorsítós tömegspektrometria

A radiokarbon a fentebb bemutatott bomlásszámláson alapuló módszerek mellett hosszú felezési ideje miatt tömegspektrometriai elven is mérhető. A tömegspektrometriai módszerek esetében nem szükséges megvárni, hogy a bomlás bekövetkezzen, mert nem a bomláskor keletkező elektront, hanem magát a ¹⁴C atomok számlálása történik. A mérési elvnek köszönhetően a bomlásszámláláshoz képest jelentősen rövidebb mérésidő és három-négy nagyságrenddel kisebb mintamennyiség is elegendő a korábbi módszerekkel azonos statisztikájú mérés elvégzéséhez. A rendkívül nagy szén stabilizotóparány miatt (egy darab ¹⁴C atomra 10¹² darab ¹²C jut) a mérés csak gyorsítós tömegspektrometriai módszerrel (AMS) lehetséges.

Az tömegspektrométeres mérés esetén a minta szilárd grafit vagy CO₂ gáz formájában juttatható be az ionforrásba. A szén ionizációja általában termikusan gerjesztett céziummal történik. Az ionizáció során a szénatomok egy részéből negatív töltésű ionok jönnek létre, melyeket a kivonó feszültség a kisenergiás analizátor irányába gyorsít. A mágneses térben a különböző tömegű ionnyalábok szétválnak. A gyorsító térbe jutott nyalábot fosztógázzal ütköztetik, hogy a molekulaionok szétöredezenek. A molekulaionoktól megtisztított nyalábot ezt követően a gyorsítófeszültség a nagyenergiás analizátor irányába gyorsítja, ahol a nyaláb újabb szeparálása történik. A háttér csökkentése érdekében a detektor előtt egy elektrosztatikus analizátorral még eltérítik a nyalábot. A detektálás gáztöltésű ionizációs detektorral történik.

A mérés a kezdetekben több millió volt gyorsítófeszültségű műszerekkel történt. Ilyen például a High Voltage Engineering Europe (HVEE) 5 MV terminálfeszültségű Tandetron gyorsítóval forgalmazott készüléke. Ez a készülék a hidrogéntől egészen az uránig terjedő tömegszámú izotópok mérésére alkalmas (HVEE, 2015). A gyorsító tömegspektrometria elterjedését elsősorban a nagyon nagy beruházási költségek és a készülékek nagy helyigénye korlátozta. A későbbiekben a gyorsítófeszültség csökkentésével (~ 1 MV) kisebb műszerek építése vált lehetővé, mint például az National Electrostatics Corporation (NEC) által gyártott kompakt gyorsító tömegspektrométer (UAMS), amely a szén mellett már csak berillium, alumínium és kalcium izotópok mérésére alkalmas. A HVEE fejlesztette az első célzottan radiokarbon mérésére optimalizált AMS készüléket (Gott dang, et al., 2001).

Az NEC által kifejlesztett Single Stage AMS (SSAMS) volt az első olyan gyorsító tömegspektrométer, amelynél már nem volt szükség külön szigetelőgázzal töltött tartályra a gyorsító szigeteléséhez. A szigetelőtartály elhagyását a korábbiaknál lényegesen kisebb, mindössze 250 kV gyorsítófeszültség tette lehetővé (Schroeder, et al., 2004).

Az zürichi ETH-ban kifejezetten radiokarbon mérésére optimalizált gyorsító tömegspektrométer (Mini Carbon Dating System, MICADAS) fejlesztését végzik. A készülék nagy előnye a korábbiakkal szemben, hogy a külvilággal érintkező alkatrészei mérés közben is földpotenciálon vannak, így a műszer kezelése lényegesen egyszerűbbé vált (Synal, et al., 2007). Egy ilyen készülék üzemel az Atomkiban is, amelynek működését az alkalmazott méréstechnikákat bemutató fejezetben tárgyalom.

2.2.4. A radiokarbon mértékegységek

A radioaktivitás mértéke jellemezhető az egységnyi tömegben vagy térfogatban időegység alatt bekövetkezett bomlások számával (pl.: Bq/g, Bq/m³), amit aktivitáskoncentrációnak nevezünk. Az archeológia és a környezetkutatás területén számos más mértékegység is használatban van. Ezekben az esetekben általában nem a minta radiokarbontól eredő abszolút aktivitása, hanem annak egységnyi széntartalmára vonatkoztatott fajlagos radiokarbon aktivitáskoncentrációja hordoz hasznos információt. A dolgozatomban a radiokarbon koncentráció, illetve radiokarbon tartalom alatt minden esetben a fajlagos radiokarbon aktivitáskoncentrációt értem.

A radiokarbon bomlása miatt nem létezik olyan referencia anyag, amelynek időben állandó lenne az aktivitása. Az Egyesült Államokbeli Nemzeti

Szabványügyi Hivatal (NBS) által forgalmazott oxálsav (OxI vagy SRM 4990B) 1950-ben mért, stabilizotóp-aránnyal korrigált aktivitásának 95 %-a, az emberi behatásoktól még mentes (fosszilis CO₂ kibocsátás és nukleáris légköri kísérletek) 1890-ben nőtt faévgyűrű aktivitásával egyezik meg, amelyet elméleti abszolút fajlagos radiokarbon standardként definiáltak (A_{abs}). Ennek értéke 226 Bq/kg szén. A fizikailag létező standard és az abszolút fajlagos radiokarbon standard közötti összefüggés az alábbi egyenlettel írható le:

$$A_{abs} = A_{ON} \cdot e^{\lambda \cdot (y-1950)}$$

ahol A_{ON} : a standard aktuálisan mért aktivitásának 95 %-a, $\delta^{13}\text{C} = -19 \text{‰}$ (vs. PDB) frakcionációra normálva, λ : a ¹⁴C bomlásállandója, y : a mérés éve.

Az mérési eredmények összehasonlíthatósága érdekében az eredményeket gyakran a mérés évétől függetlenül 1950-re normalizálják és figyelembe veszik az izotópfractionálódást is, amelyet az egyes izotópok fizikai, kémiai és biológiai folyamatokban való eltérő viselkedése okoz. (*Mook & van der Plicht, 1999; Hertelendi, 1997*). Egy minta 1950-hez viszonyított hipotetikus korát (konvencionális radiokarbon kor), a radioaktív bomlástörvény segítségével az alábbi módon fejezhetjük ki:

$$t = -\lambda \cdot \ln \frac{A_{SN}}{A_{ON}}$$

ahol A_{SN} : a minta izotópfractionációval korrigált értéke. A fogalom feltételezi, hogy a légkör radiokarbon koncentrációja a múltban állandó volt. A konvencionális radiokarbon kor nem egyezik meg a minta tényleges naptári korával. Ahhoz ismerni kell a légkör radiokarbon koncentrációjának múltbéli alakulását. A kalibrációt ismert korú faévgyűrű sorozatok mérésével és korallminták felhasználásával végezték. A mintára kapott eredményeket a kalibrációval összevetve megadható a minta naptári kora (*Stenström, et al., 2011; Hertelendi, 1997*).

A környezetkutatásban, geokémiában, illetve nukleáris környezetellenőrzési vizsgálatok esetében a radiokarbon kor helyett a természetesnek tekinthető 1890-ben nőtt, a légkörrel egyensúlyban lévő faévgyűrűk radiokarbon aktivitásától való eltérés mértékét fejezik ki. A bomlás miatt a minta radiokarbon aktivitása az idővel csökken, ezért a mérési eredmények közlésekor rögzíteni kell, hogy az eredmény a minta keletkezési/formálódási idejére, a mintavétel idejére vagy

éppen a mérés időpontjára vonatkoztatva értendő. Az alábbiakban csak a munkám során használt mértékegységekre térek ki.

Gyakran használt mértékegység a **modern szén százalék** (pMC: percent modern carbon), amely az elméleti nemzetközi standard aktivitását tekinti 100 %-nak. A modern szén százalékot az alábbi módon fejezhetjük ki:

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} \cdot 100 \%$$

ahol A_{SN} és A_{ON} rendre a minta és a standard mért normalizált aktivitása. Mivel a radioaktív bomlás mindkét tagot ugyanúgy érinti, ezért az eredmény időben állandó és az eredmények mindig 1950-re vonatkoztatva értendők.

Ha a légkör vagy egy vízminta aktuális aktivitását akarjuk kifejezni, akkor az **abszolút modern százalék** (pM: absolute percent modern) mértékegység használata ajánlott:

$$pM = \frac{A_{SN}}{A_{abs}} \cdot 100 \%$$

Ekkor a mért aktivitást közvetlenül az abszolút standard aktivitásához viszonyítjuk. Ez az érték csökken az idővel és függ a mérés évétől. A szakirodalomban a pM és pMC mértékegységek használata nem következetes, így távolodva az 1950-es referencia dátumtól egyre nagyobb jelentősége lesz a precíz mértékegység használatának (*Stenström, et al., 2011*).

Az időben egymást követő ismételt mintavételek/mintasorozatok esetében, amelyek egymáshoz képesti változását akarjuk vizsgálni, korrekcióba kell vennünk a minta formálódása és a mérés időpontja között eltelt időt, hogy a minta keletkezésének idejére jellemző aktivitást kapjuk. A **delta érték** (Δ) segítségével a minta keletkezésekor jellemző radiokarbon koncentráció ezrelékes eltérését fejezhetjük ki az abszolút radiokarbon standardhoz képest:

$$\Delta = \left(\frac{A_{SN} \cdot e^{\lambda(y-x)}}{A_{abs}} \right) \cdot 1000\text{‰}$$

ahol y a mérés éve, x a minta keletkezésének éve. A kifejezés korrekcióba veszi az izotópfractionálódásból eredő eltérést is (*Stuiver & Polach, 1977*).

2.3. Minta feldolgozási módszerek áttekintése

A különböző minták radiokarbon mérésre történő előkészítésének fő lépései általában a minta fizikai és kémiai tisztítása majd széntartalmának elválasztása. A széntartalom kinyerése mintamátrixtól függetlenül általában CO₂ formájában történik. Ebben a fejezetben elsősorban a gyorsítós tömegspektrometriai méréshez használt módszereket mutatom be.

2.3.1. Vízminták és karbonátok feldolgozása

A természetes vizekben a szén oldott és lebegő formában lehet jelen, amelyek összessége a teljes széntartalom (TC: total carbon). A szervesetlen lebegő frakció magában foglalja a szilárd karbonátokat és az elemi szenet. A teljes oldott szervesetlen szén (DIC: dissolved inorganic carbon) a vízben fizikailag oldott CO₂-ből és az ionos karbonátokból (HCO₃⁻, CO₃²⁻) áll.

A szén szerves molekulákban is előfordulhat a vizekben. Az összes szerves szén (TOC: total organic carbon) magában foglalja a lebegő szerves anyagokat és az oldott szerves széntartalmat. Az oldott frakciót (DOC: dissolved organic carbon) tovább bontva megkülönböztetünk illékony (POC: purgeable organic carbon) összetevőket és a nem illékony / nem kiűzhető (NPOC: non purgeable organic carbon) szerves komponenseket (*Bisutti, et al., 2004*).

Míg egy átlagos talajvíz karbonát tartalma 100-500 mg/dm³, addig általában mindössze néhány mg/dm³ koncentrációban tartalmaz oldott szerves anyagot, ezért a talajvizek radiokarbon koncentrációja alatt hagyományos értelemben az oldott karbonátok által hordozott aktivitás értendő (*Hertelendi, 1997*).

A szervesetlen frakció mintavételéhez bomlászám-lálásos mérés technikák (GPC, LSC) esetében a víz karbonát tartalmától függően 30-60 liter vízmintát szükséges venni. A vízminta karbonát tartalma lúgos közegben csapadék formájában választható le az oldatból. A csapadék széntartalma, savas feltárással CO₂ formájában nyerhető ki. A tisztított CO₂ GPC mérés technikával közvetlenül, vagy metánná szintetizálva mérhető (*Hertelendi, 1997*). Az LSC mérés technika alkalmazása esetében a CO₂ speciális abszorbensben (pl.: Carbosorb[®]) köthető meg vagy benzol szintézist követően mérhető (*Nair, et al., 1995; Varlam, et al., 2007; Calf, 1978*).

Az AMS mérés technika alkalmazása esetén a mintavétel lényegesen egyszerűbben hajtható végre, mivel a szükséges mintamennyiség a vízminta karbonát tartalmától függően mindössze 10-1000 ml. Ebben az esetben vegyszeres (NaI, HgCl₂) tartósítással vagy tartósítás nélkül hűtve tárolható a

minta a feldolgozásig (IAEA, 2015b). A vízminták oldott szervesanyag-tartalma (DIC) foszforsav segítségével CO₂ formájában szabadítható fel.

A vizek oldott szervesanyag-tartalma csak ritkán több néhány milligrammnál literenként, ezért a gyakorlatban csak az AMS méréstechnika alkalmazásával mérhető. Azonban még ezzel a módszerrel is általában legalább 1 liter minta feldolgozása szükséges a méréshez elegendő mennyiségű szén kinyeréséhez. A nagy mennyiségű vizet és a minta szervesanyag-tartalmát savanyítást követően fagyasztva szárítással vagy vákuumbepárlással távolítják el a szerves komponensek mellől. A bepárlási maradékot oxigénáramban égetik el, vagy folyékony közegben erélyes oxidálószerrel CO₂-á oxidálják (Leonard, et al., 2013; Burr, et al., 2001). Más módszerekkel a vízminta szervesanyag-tartalmát UV fényel oxidálják szén-dioxidá (Steier, et al., 2013).

A karbonát minták előkészítésének első lépése a minta mechanikai tisztítása, melyet őrlés, majd esetleg híg salétromsav oldattal történő mosás követ. Az előkészített karbonátmintát vákuumrendszerben általában kétujjas ampullában tömény foszforsavval tájrik fel. A keletkező CO₂ mellől kriotechnikai úton távolítható el a vízgőz (Adkins, et al., 2002; Laborde, et al., 2001; Lowe, et al., 1988).

2.3.2. Szerves minták feldolgozása

Szerves anyagok fajlagos ¹⁴C koncentrációját a környezetből származó szervesanyagok, humin anyagok és más széntartalmú vegyületek módosíthatják, ezért a körültekintő mintavételtől függetlenül minden szerves eredetű mintát tisztítani kell és a mintára legjellemzőbb összetevőt el kell választani, hogy a feltáráskor csak a minta ténylegesen eredeti saját széntartalmát kapjuk.

A szárazföldi növények a légkörből felvett CO₂-ből építik fel szerves anyagaikat, ezért a légköri CO₂ fajlagos ¹⁴C koncentrációja megőrződik a szövetekben. Azt csak az egyes izotópok eltérő fizikai és kémiai viselkedése változtatja meg valamelyest, de ez ismert jelenség és korrekcióba vehető. A növényi eredetű anyagok fő összetevői a cellulóz (40-60 %), a lignin (16-33 %) a hemicellulóz, gyanták és viaszok (5-10 %). A cellulóz olyan stabil vegyület, amely a növények vázanyagául szolgál és kialakulását követően már nem vándorol a fa szövetében. A lignin és a hemicellulóz könnyen kicserélhető kötésben tartja a szenet, ezért nem alkalmas kormeghatározásra.

A minta égetése előtt a cellulóztartalmat ki kell nyerni. Az előkezelés történhet szerves oldószeres kivonással, amely a lipidek és gyanták eltávolítására

alkalmas, és kloritos oxidációval (Hua, et al., 1999; Hertelendi & Csongor, 1982). Němec és kutatócsoportja alternatív módszert fejlesztett ki cellulóz elválasztására. A hagyományosan alkalmazott savas - lúgos - savas módszerrel (ABA: acid-base-acid) nem minden esetben sikerül eltávolítani a szennyező komponenseket, ezért a módszert újabb lépésekkel egészítették ki (BABAB: base-acid-base-acid-bleaching). Ez utóbbi a bázisos lépést használja a folyamat elején, hogy az alkoholokat, fenolokat és karboxil csoporttal rendelkező alkotókat eltávolítsa. Az ezt követő lépésben a cellulóz jobban hozzáférhetővé válik. A laboratóriumunkban ezt a módszert adaptáltuk cellulóz preparálásához (Němec, et al., 2010).

Régészeti faminták feldolgozására enzimatis hidrolízist is alkalmazhatnak. Egy kutatócsoport két ilyen módszert tanulmányozott. Szervetlen sav és celluláz enzim segítségével végeztek hidrolízist. A glükóz monomert erősen bázikus anioncserélő gyantán választották el HPLC technikával (Hodgins, et al., 2001).

A cellulóztisztítás mellett egyes kutatók kísérleteznek lépcsőzetes égetéssel. Ennek lényege, hogy az előtisztítási lépéseket követően a keletkezett cellulózt lépcsőzetesen emelt hőmérsékleten égetik el, feltételezve, hogy egy bizonyos hőmérsékleten csak a cellulózból származó szénat kapják vissza (Santos, et al., 2001).

A faszén könnyen szennyeződik a mátrixanyagból (talaj, tőzeg, víz) származó karbonát, humusz és egyéb szerves anyagokkal. A legtöbb ^{14}C laboratóriumban a minták preparálása a famintáknál alkalmazott ABA módszerrel történik. Általában a lúgos mosófolyadék színéből következtetnek a minta tisztaságára. Objektív módszer a minta Raman spektrumának vizsgálata. A humuszanyagok fluoreszkálnak, ezért a Raman spektrum felvételével megbecsülhető a minta szennyezettségének mértéke (Alon, et al., 2002).

Pollen minták minőségi és morfológiai vizsgálatával egy adott terület paleoklimatikus viszonyairól kaphatunk információt. Mindaddig a paleoklíma kutatásához a pollen vizsgálata mellett nagyobb szerves anyag tartalmú minták (fa, faszén) radiokarbon korolására volt szükség. A pollenfrakció kormeghatározása pontosabb eredményt ad az egyéb szerves anyagokból való mérésekhez képest, de ez csak az AMS mérés technika alkalmazásával lehetséges (Vandergoes & Prior, 2003).

A talaj háromfázisú polidiszperz rendszer. Széntartalma oldott, szilárd és gáznemű formában található meg és mindezek szerves, illetve szeretlen kötésben is előfordulhatnak. A talajmintát hagyományos ABA kezelést és szárítást követően oxigén atmoszférában alacsony vagy több hőmérsékleti lépcsőben égetik el. A lépcsőzetes égetés a különböző szerves vegyületek eltérő

hőmérsékleti stabilitását használják ki. Alacsonyabb hőmérsékleten a fiatalabb könnyebben éghető komponensek, míg nagyobb hőmérsékleten a már átalakult idősebb összetevők, illetve a faszén égethető el (*Brock, et al., 2010; McGeehin, et al., 2001*).

2.3.3. A széntartalom kinyerése

A fizikai és kémiai módszerekkel megtisztított, előkészített minták széntartalmát CO₂ formájában fel kell szabadítani és meg kell tisztítani a szennyező gázoktól. A minta oxidációjakor a szén-dioxid mellett nagy mennyiségű víz, kén-dioxid, illékony halogén vegyületek és nitrogén-oxidok is keletkezhetnek. Az oxidáció és a CO₂ tisztítása többféle módon történhet.

Nedves oxidáció esetén a minta szerves széntartalma folyékony közegben erős oxidálószerekkel, vagy UV fény segítségével szén-dioxiddá konvertálható (*Steier, et al., 2013; Leonard, et al., 2013; Burr, et al., 2001*).

A nedves oxidációhoz képest elterjedtebbek az oxigén atomszférában történő online vagy zárt csöves égetési módszerek. A direkt oxigéngázzal történő égetéskor a kvarccsőbe mért mintát oxigén atomszférában általában lépcsőzetesen több hőmérsékleten égetik el (*McGeehin, et al., 2004; Brock, et al., 2010; Ertunc, et al., 2007*). Az égési gázok megtisztítása kriotechnikai csapdákkal és réz-ezüst katalizátor kemencékkel történik. A réz a mintagázban lévő nitrogén-oxidokat nitrogénné redukálja, míg az ezüst a kén-dioxidot köti meg (*Getachew, et al., 2006*).

Az égéshez szükséges oxigén hozzáadása történhet szilárd formában is. Erre a célra a legáltalánosabban elterjedt a réz(II)-oxid (réz-oxid, CuO). Az online réz-oxidos módszerek esetében a direkt oxigénnel történő égetéshez hasonlóan a minta elégését követően történik a szennyező gázok eltávolítása. Az offline égetéssel az égető kvarccsőbe a minta és a réz-oxid mellé ezüstgyapot is kerül a szennyező gázok megkötése érdekében. A reagensek által bevitt szén-szennyezés mértékének ismerete kritikus a helyes radiokarbon koncentráció meghatározása szempontjából. Gyártótól függően a réz-oxid széntartalma néhány µg/g nagyságrendű is lehet (*Ertunc, et al., 2007; Boutton, 1991*). A reagensek használat előtti hőkezelése mind az ezüstgyapot mind a réz-oxid esetében csökkenti azok széntartalmát (*Park & Lee, 2004*).

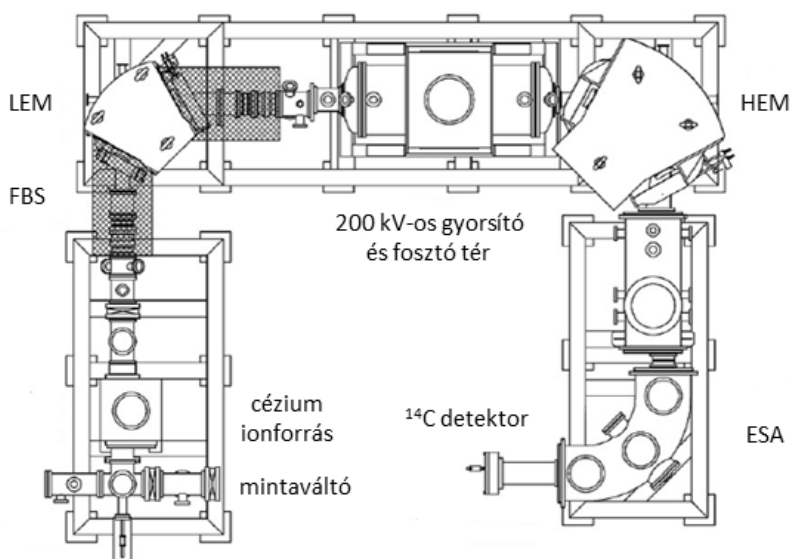
Az automatizált égetési módszerek esetében a minta széntartalmát elem analizátor segítségével nyerik ki (*Aerts-Bijma, et al., 2001; Ramsey & Humm, 2000; Wacker, et al., 2010*).

3. Alkalmazott mérés technikák

Ebben a fejezetben mutatom be a módszerfejlesztésekhez alkalmazott mérés technikákat.

3.1. A MICADAS AMS módszer

A zürichi ETH-ban kifejezetten radiokarbon mérésre optimalizált gyorsító tömegspektrométer (Mini Carbon Dating System, MICADAS AMS) fejlesztését végzik. A készülék nagy előnye a korábbiakkal szemben, hogy a külvilággal érintkező alkatrészei mérés közben is földpotenciálban vannak, így a műszer kezelése lényegesen egyszerűbb (Synal, et al., 2004). Egy ilyen készülék üzemel az Atomkiban is 2011 nyara óta (3. ábra).



3. ábra. Az Atomkiban telepített MICADAS AMS alaprajza (Synal, et al., 2007)

A radiokarbon tömegspektrometriai mérésekor az általánosan elterjedt pozitív ionforrás nem alkalmazható, mert a műszerben a levegőből származó maradékgáz 14-es tömegszámú nitrogénjéből keletkező ionok jelentősen zavarnák a mérést, ezért negatív ionforrás alkalmazása szükséges. Ugyanis a szénnel ellentétben a nitrogénből nem képződik stabil negatív ion. A szén ionizációja termikusan ionizált cézium ionnyalábbal történik. Az ionforrás mintaváltóval és a műszer burkolatával érintkező része földpotenciálban van, ami lényegesen megkönnyíti az eszköz kezelését.

A negatív töltésű szénionokat a 40 kV-os gyorsítófeszültség az alacsony energiás analizátormágnes (low energy magnet, LEM) irányába gyorsítja. A konstans gyorsítófeszültségre nagy frekvenciával szuperponálnak további potenciált (fast beam switching system, FBS). A váltakozó potenciál hatására a ^{12}C , ^{13}C és ^{14}C ionnyaláb időben eltoltan halad át a gyorsítón.

A tandem elrendezésű maximum 200 kV terminálfeszültségen üzemelő gyorsító egy, szigetelt vákuumkamrában került elhelyezésre. A molekulaionok szétördelése a gyorsítóban történik nitrogén fosztó-gáz segítségével. A fosztást követően már pozitív töltésű szén-ionnyaláb halad tovább. Az egyes ionnyalábok intenzitása a gyorsító előtt és után is mérésre kerül, amellyel a gyorsító transzmissziós tényezője határozható meg. A fosztást és gyorsítást követően a nyaláb újbóli szétválasztása szükséges, amely a nagyenergiás analizátormágnes segítségével történik. Az eltérítést követően három Farady kalitka található, melyek a gyorsítón átjutott ^{12}C és ^{13}C ionáram mellett a ^{14}C mérést jelentősen zavaró ^{13}CH molekulaionokat is mérik. A molekulaion detektor által nyert információval jelentősen csökkenthető a háttér. A detektorokat egy elektrosztatikus-tér analizátor (electrostatic analyser, ESA) követi, mely kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő ^{14}C detektálás érdekében. Mindamelllett a nyaláb útjába különböző rések helyezhetők, amelyekkel a nyaláb méréshez legmegfelelőbb része választható ki. A ^{14}C ionok számlálása gázionizációs-detektorral történik.

A MICADAS-al $\pm 3\%$ számlálási statisztikus bizonytalanság érhető el modern minta esetén, mindössze 30 perces mérési idővel. Megfelelő számú normalizációs és háttér mintával, illetve egy órás mérési idő mellett 2% pontosságú mérések kivitelezésére is alkalmas. Mindennek egyik alapfeltétele az a körülmény, amely más kompakt AMS rendszereknél korántsem triviális, hogy a ^{14}C analízissal párhuzamosan, online módon végez $\delta^{13}\text{C}$ mérést a megbízható frakcionációs korrekció érdekében. A berendezés háttere ~ 50.000 év BP (before present) (Synal, et al., 2007; Synal, et al., 2004).

Az zürichi ETH-ban további kutatások folynak gyorsító nélkül üzemelő ^{14}C mérésére alkalmas tömegspektrométerek fejlesztésére. A tömegspektrométer mindössze az ionforrás 45 kV-os kivonófeszültségét használja a szén-ionnyaláb továbbítására, illetve a zavaró molekulaionok fosztására. Az eszköz jelenlegi állapotában fiatalabb minták esetében alkalmazható (Seiler, et al., 2015).

A gyorsítófeszültség és a méret csökkenésével a műszerek beruházási költségei is jelentősen csökkennek, ami a ^{14}C -AMS mérés technika széles körben való elterjedését egyre inkább elősegíti.

3.2. Grafit céltárgy előállítása

A MICADAS szilárd és gáz céltárgy mérésére is alkalmas. Szilárd céltárgy mérése esetén a mintafeltáráskor keletkező szén-dioxidból grafitot állítunk elő, ami alumínium céltárgyba préselve közvetlenül felhasználható AMS méréshez. A grafitizálás többféle módon is lehetséges.

Hidrogénes redukció esetén a CO_2 -ot adott mennyiségű H_2 gázzal keverjük össze, majd 400-450 °C-on kezeljük. A CO_2 a H_2 hatására szén-monoxiddá redukálódik. A szén-monoxidból vaspör felületén elemi szén válik ki. A reakció során keletkező víz káros hatással van a reakcióra, ezért annak eltávolításáról gondoskodni kell. Ez történhet hideg felületen történő kondenzálással, illetve cink vagy valamilyen abszorbens (pl.: magnézium perklorát) hozzáadásával (Rinyu, et al., 2007; D'Elia, et al., 2004; Vogel, et al., 1984). Az optimális CO_2 - H_2 arány beállításához összetett gázkezelő rendszerre van szükség. A nem megfelelően megválasztott CO_2 - H_2 arány a metánképződés irányába tolja a reakciót (McNichol, et al., 1992).

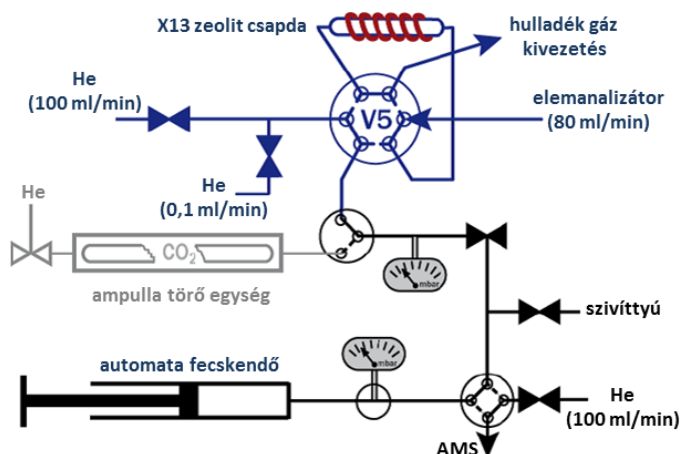
A zürichi ETH-ban kifejlesztettek egy a hidrogén-redukció elvén működő automatikus grafitizáló egységet (AGE: Automated Graphitization Equipment). Az eszköz elemanalizátorral történő összekapcsolásával a teljes égetési, CO_2 tisztítási és grafit előállítási folyamat beavatkozás nélkül online lezajlik. Az AGE megfelelő mennyiségű hidrogént kever a szén-dioxidhoz és előre definiált fűtési program szerint elvégzi a grafitizálást (Wacker, et al., 2010).

A redukció leforrasztott zárt üvegcsőben is történhet. A redukcióhoz szükséges hidrogént ekkor szilárd titán-hidrid (TiH_2) formában mérjük be a reakciócellába. A titán-hidridből 500 °C fölött hidrogén szabadul fel, amely a fentebb ismertetett módon reakcióba lép a CO_2 -al. A víz megkötésére ebben az esetben cinket használunk (Rinyu, et al., 2013; Khosh, et al., 2010; Marzaioli, et al., 2008; Xu, et al., 2007).

A CO_2 redukciója megfelelő körülmények között hidrogén nélkül, csak cink jelenlétében is lejátszódik. Magas hőmérsékleten a cink szén-monoxiddá redukálja a szén-dioxidot, a szén-monoxid pedig a vaspör felületén elemi szénné redukálódik. A folyamatnak elengedhetetlen feltétele a reakciócella minél kisebb térfogata és a két vége közötti hőmérsékleti gradiens. A módszer a titán-hidrides eljárásnál érzékenyebb a mintagázban esetlegesen előforduló szennyezőkre (Rinyu, et al., 2013; Slota, et al., 1987). A módszer fejlesztésekhez ezért elsősorban a titán-hidrides grafitizálást alkalmaztuk. A grafitizált mintát mintatartó céltárgyakba (target) préseljük be. A céltárgyak mérési tárban (magazin) helyezhetőek a műszer mintaváltó egységébe.

3.3. A gázionforrás

A grafit céltárgy mellett lehetőség van a CO₂ közvetlen mérésére is gázionforrás segítségével. A gázionforrással történő mérés előnye, hogy a grafitizálással bevitt szennyeződés kiküszöbölhető, így mikrogramm nagyságrendű minták is mérhetővé válnak (Wacker, et al., 2013). A zürichi ETH-ban fejlesztés alatt áll egy olyan mérési módszer, amellyel elemanalizátorban elégetett minta héliumáramban közvetlenül bejuttatható a MICADAS ionforrásába (4. ábra).



4. ábra. A MICADAS-GIS kapcsolt gázadagoló rendszere

Mindamellet offline módon karbonát feltárására és gázionforrással történő mérésére is alkalmas. A preparálás a stabilizotóp-analitikában alkalmazott karbonát $\delta^{13}\text{C}$ mérés minta-előkészítési módját veszi alapul. A mintát egy szeptum (fecskendőtível átszúrható szilikon gumilap) betétes kupakkal zárható üvegcémcsőbe (reakciócella / ampulla) mérik be és egy duplafalú tű (Thermo[®], Gasbench) segítségével héliummal kiöblítik a cémcsőből a levegőt. Ezt követően a szeptumon keresztül foszforsavat adagolnak a mintához. A felszabaduló CO₂-ot szintén a dupla falú tű segítségével öblítik be a gázionforrás gázkezelő rendszerébe. A CO₂ egy zeolit (X13) töltetű kromatográfiás oszlopon kötődik meg. A zeolit felfűtésére a CO₂ felszabadul és egy automata fecskendőbe tölthető. A héliummal kevert CO₂-ot a fecskendő juttatja be az ionforrásba. A MICADAS ionforrásában ekkor gáz céltárgyak használata szükséges. Ezzel a módszerrel 5-100 μg szén esetében 0,8-1 pMC háttér érhető el (Ruff, et al., 2010).

4. A módszerfejlesztések terén elért eredmények

Ebben a fejezetben mutatom be a kutatómunkám során kidolgozott legfontosabb módszereket.

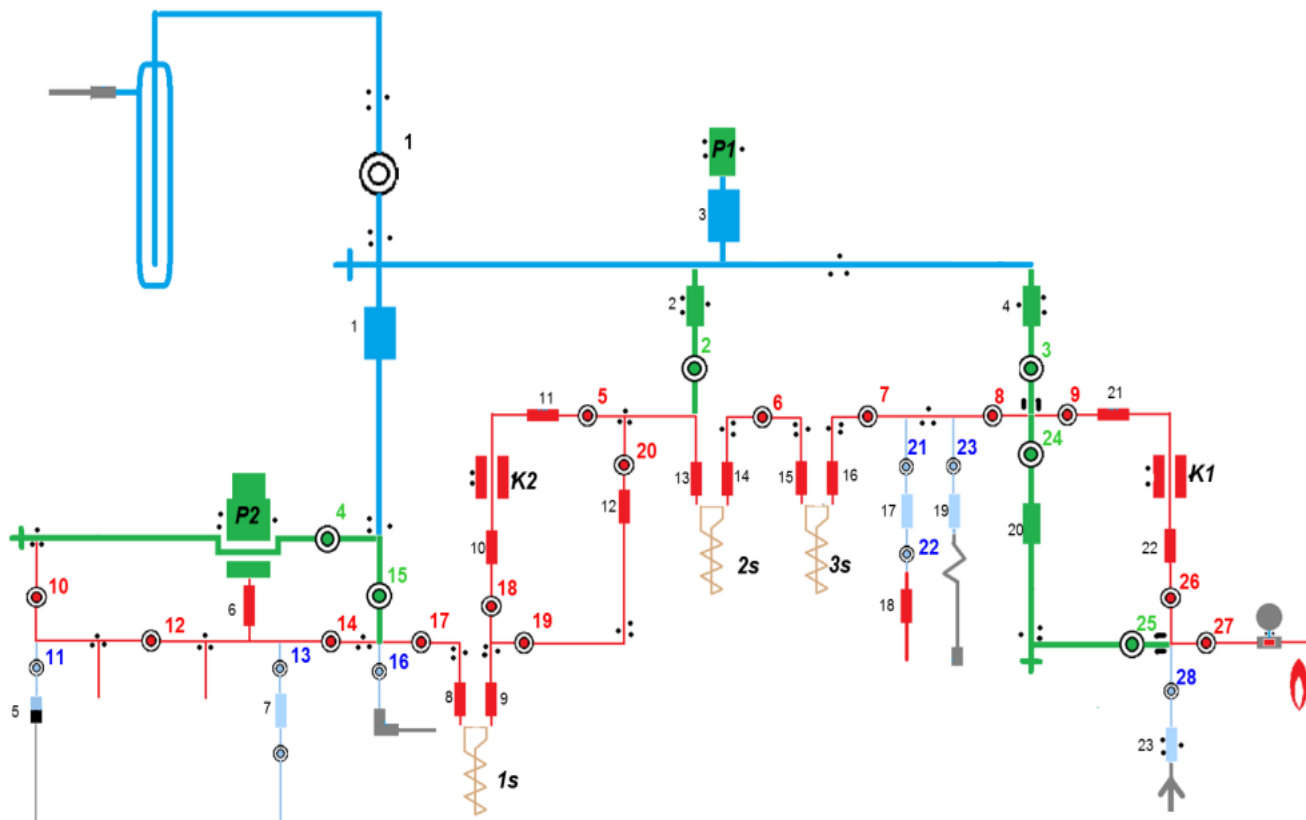
4.1. Online CO₂ feltáró és gázkezelő rendszer fejlesztése

Laboratóriumunk a hagyományos mérésekhez optimalizált, több gramm széntartalmú minták feldolgozására alkalmas mintafeltáró rendszerekkel rendelkezett, amelyek nem alkalmasak a milligrammos nagyságrendbe eső minták kezelésére, ezért mindenekelőtt kis minták kezelésére alkalmas nagytisztaságú mintafeltáró és gázkezelő rendszer tervezését, építését és validálását kellett elvégeznem. A munkában nagy segítségemre voltak a tucsoni NSF-Arizona AMS laboratórium kutatói.

A módszer elve, hogy az égés vagy savas hidrolízis során keletkező gázkeverékből kriotechnikai csapdák és katalizátorkemencék segítségével a szennyező gázok elválaszthatóak a CO₂ mellől.

4.1.1. Az online feltárórendszer

A mintafeltáró rendszer építéséhez Viton[®] gumitömítéssel ellátott Kontes[®] Hi-Vac típusú nagyvákuum üvegcsapokat használtam. A csapok és összekötő üvegcsövek belső átmérője 23, 14, 10 és 7 mm (5. ábra). Az egyes egységeket Swagelok[®] Ultra-Torr csatlakozókkal kötöttem össze. Az elérendő végvákuum $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, amelyet egy Varian[®] Navigator TV-301 turbomolekuláris szivattyú biztosít, Varian[®] SH-110 típusú scroll segédvákuum szivattyúval. A vákuummérés a P1-el jelölt helyen történik Edwards[®] WRG-S típusú vákuummérővel. A feltáró rendszert használat közben többször fel kell levegőzni, majd újra vákuumra szívni, ezért egy Edwards[®] BRV típusú három állású váltóselepet építettem a szivattyúrendszerbe, mely egyik állásában az üvegrendszer leszívását, másik állásában a turbószivattyú elővákuumát biztosítja. Az ábra bal felső részén látható egy folyékony nitrogénnel hűtött kifagyasztó csapda, mely a turbomolekuláris szivattyút védi a mintagáz korrozív komponenseitől.



5. ábra. Az online feltáró rendszer sematikus rajza (kék: 23, zöld:14, piros:10 és világoskék:7 mm belső átmérőt jelent)

A minták égetéses feltárása kvarccsőben történik, amelyet gázlánggal vagy csőkemencével fűthetünk. Az égéshez szükséges oxigén kétféle módon adagolható a mintához. Egyik esetben a kvarccsőbe a minta mellé réz-oxid bemérése szükséges, amelyből 800°C fölötti hőmérsékleten oxigén szabadítható fel. Másik esetben a rendszer 23-as csapján keresztül nagy tisztaságú oxigént engedhetünk a mintához. Ez a módszer abban az esetben indokolt, amikor ugyanazon mintát egymás után több hőmérsékleten is el szeretnénk égetni.

A mintagázban maradt el nem égett szerves illékony komponensek utóégetéséről egy 1000°C-ra fűtött kvarcgolyókkal töltött kemence (K1) gondoskodik.

Szerves minták égése esetén a CO₂ mellett, főként H₂O, NO_x, SO₂ és O₂ keletkezik. A következő lépésekben a mintagázból a nem kívánt égéstermékeket kell eltávolítani. A mintagáz keresztülhalad a „3s” jelű izopropil-alkohol és szárazjég keverékével -78°C-ra hűtött spirál kifagyasztó csapdán. Ezen a hőmérsékleten a víz teljes mértékben, a nitrogén és kén oxidok jelentős része kifagy. A mintagáz ezt követően egy folyékony nitrogénnel -196°C-ra hűtött csapdán (2s) halad keresztül, ahol a szén-dioxid fagy ki, továbbá az elemi oxigén és a nitrogén elszívható. Ezt követően a mintagáz a K2 jelű 500°C-ra fűtött réz-ezüst töltetű katalizátorkemencén halad keresztül. Itt a maradék nitrogén és kén oxidok redukciója, illetve megkötődése zajlik, míg a CO₂ változatlanul halad át rajta. A kemence után a gáz az „1S” jelű szintén -78°C-ra hűtött csapdán jut keresztül, ahol a redukció alatt keletkező további szennyezők csapdáznak.

A 10-es és 14-es csapokkal lehatárolt térfogatot pontosan kimértem. A CO₂ ebbe a térfogatba terjeszthető ki és a P2-vel jelölt nagy pontosságú nyomásmérővel (MKS® Baratron 626B) megmérhető a gáz nyomása. A nyomás és a térfogat ismeretében a mintából kinyert szén mennyisége számolható.

Víz vagy karbonát minták esetében a 23-as csapon keresztül különböző reakció cellák (lásd: 4.2.1. fejezet) csatlakoztathatóak a feltáró rendszerre. Savas hidrolízis esetében a legkritikusabb szennyező a vízgőz. Ilyenkor a 2s és 3s csapdák is vízcsapdaként funkcionálnak. Víz vagy karbonát feltárása esetén a mintagáz nem tartalmaz számottevő mennyiségű nitrogén és kén oxidokat, ezért a K2-es katalizátor kemence is megkerülhető.

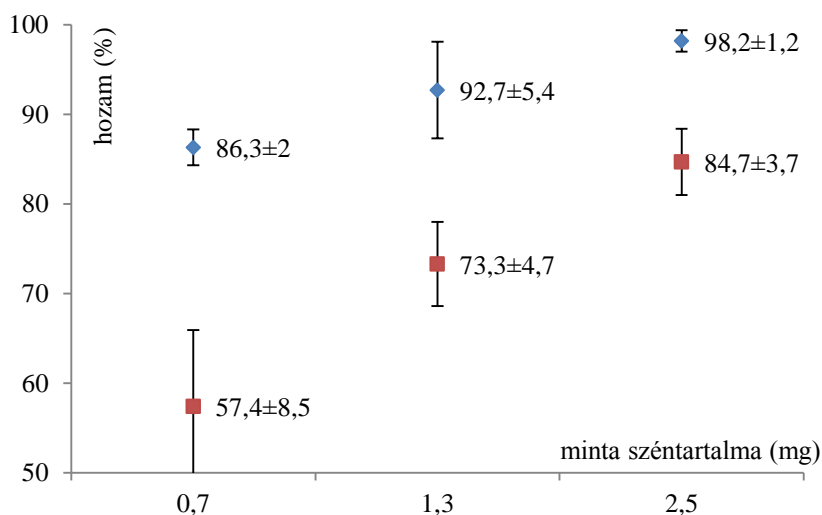
A mintafeltáró a Tucsoni Egyetemen használt rendszer adaptált és továbbfejlesztett változata. Megfelelően optimalizált tervezéssel a feltáró rendszer méretét sikerült csökkenteni, úgy, hogy a felhasználhatósága nem változott. A megváltozott geometriai felépítés miatt a tucsoni rendszeren alkalmazott feltárási protokollokat felülvizsgáltam és a mi rendszerünkre optimalizáltam.

4.1.2. A feltárás hatásfokának vizsgálata

A beüzemelési próbák első lépéseként ismert mennyiségű (~1 mg szén) CO₂ gázt vezettem át a feltáró rendszeren, amellyel optimalizáltam a lefejtési protokollt. A lefejtés egyes fázisaiban a kifagyasztási és szívási időket optimalizáltam, így a CO₂ gáz veszteség nélkül végigvezethető a feltáró rendszeren. Ezt követően ismert széntartalmú szerves minták égetésével meghatároztam az égés hatásfokát, amely a minta és az oxidálószer arányán kívül az égési hőmérséklettől és az égetési időtől is függ, ezért különböző égőfejekkel kísérleteztem. A legalkalmasabbnak egy CFH[®] típusú égőfejet találtam, amely propán-bután gázkeverékkel üzemel és 1000-1050°C-os hőmérsékletet biztosít. Amennyiben a minta anyaga kémiaiilag homogén, a 100 %-os hozam nem követelmény, de törekedni kell a minél jobb hatásfokú égetésre, mert ezzel az izotópfractionálódás eredményt befolyásoló hatása csökkenthető, továbbá a minta széntartalma pontosabban határozható meg.

A referencia anyagokkal történő égetési próbákat megelőzően kiválasztottam a legkisebb szénzennyezést tartalmazó réz(II)-oxidot (CuO). Több gyártó által forgalmazott reagenst egyéb minta hozzáadása nélkül tártam fel és mértem a kinyerhető CO₂ mennyiségét, amely valós minta esetében szennyezőként jelentkezik. A feladatra legalkalmasabbnak az Alfa Aesar[®] által forgalmazott Puratronic 99,995 % tisztaságú réz(II)-oxid bizonyult.

Ezt követően csökkenő mennyiségű szerves minta égetésével vizsgáltam a mintamennyiség hatását az égés hatásfokára (6. ábra).



6. ábra. A mintamennyiség hatása a szénhozamra
(négyzet: IAEA-C4, rombusz: IAEA-C5)

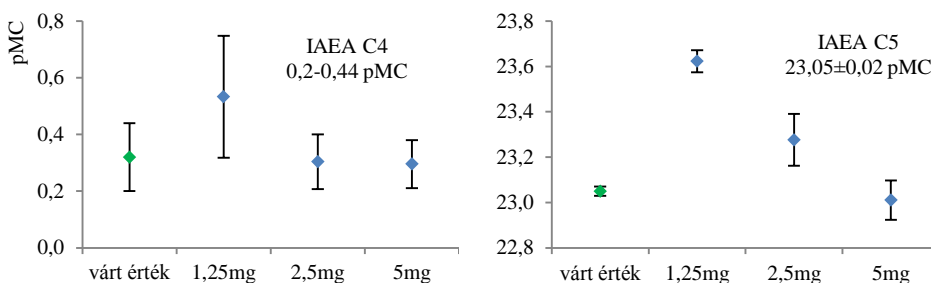
A mintamennyiség növelésével a hozamok növekedését figyeltem meg a vizsgált tartományban. Az égéstér térfogata állandó, az oxidációhoz szükséges réz-oxid mennyiségét a bemért minta várható széntartalma alapján adagoltam a mintához. Ellenkező esetben az oxidálószer által bevitt szennyeződés nem lenne arányos a mintamennyiséggel, ami megnehezítené a mérés kiértékelését. A mintamennyiség csökkenése az égetés reprodukálhatóságát is hátrányosan befolyásolja. Az optimalizálást követően 4-5 mg minta égetésével 90 % fölötti hatásfok értem el.

Kollagén minta esetén azonban a várt széntartalomnak csak az 59 %-át kaptam vissza, 5 mg-os minták égetése esetén is. A famintákkal ellentétben, amelyeknek jelentős része könnyen éghető szénhidrát, a kollagén magas fehérjetartalmú vegyületekből áll (fő alkotója a 7-hidroxi-propilamin). Ilyen típusú vegyületek égésekor nagy mennyiségben keletkeznek kevésbé illékony, aromás gyűrűvel rendelkező vagy hosszú szénláncú égéstermékek, amelyek kikerülve a magas hőmérsékletű zónából, a hidegebb felületeken kondenzálódnak. Ennek hatására a kitermelés hatásfoka jelentősen romlik. A bemért minta mennyiségét ezért ennek figyelembe vételével kell meghatározni.

4.1.3. Referencia minták feltárása

Az optimális mintamennyiség meghatározása érdekében az IAEA C4 és C5 faminták radiokarbon tartalmának változását vizsgáltam a feltárt mintamennyiség függvényében. A különböző tömegű minták eredményeinek átlagát véve (C4: $0,38 \pm 0,13$; C5: $23,30 \pm 0,31$ pMC), mindkét minta esetben 1σ hibán belüli egyezést kaptam a várt értékekkel.

Ellenben ha a mintatömegtől való függést vizsgáltam, akkor a csökkenő mintamennyiség mindkét esetben a radiokarbon koncentráció változását eredményezte (7. ábra).



7. ábra. A mintamennyiség hatása a referencia minták radiokarbon tartalmára

A radiokarbon koncentráció valós értéktől való eltéréseinek több lehetséges oka van. Ilyen például a minta kémiai előkészítése, égetése és grafitizálása során használt vegyszerekben lévő szén hozzákeveredése. A mintamennyiség csökkenésével ezeknek a tényezőknek a hatása egyre meghatározóbbá válik. A hozzáadott szennyeződés mértéke a gyakorlatban csak egy bizonyos határig csökkenthető a körültekintő mintakezeléssel és a lehető legtisztább vegyszerek használatával. Mivel a mintapreparálás levegőn történik, a légköri modern szénszennyezést (~ 100 pMC) gyakorlatilag lehetetlen kiiktatni. Ezekben az esetekben a szennyeződés mértékét a mérések kiértékelésekor kell figyelembe vennünk.

A MICADAS Bats[®] nevű kiértékelő szoftvere lehetőséget kínál háttérkorrekció végzésére. A háttérkorrekciót a standard minták névleges értéktől való eltérése alapján végezzük, ezért a szennyezés mértéke egy mintasorozat esetében konstansként levonható.

Az általunk alkalmazott korrekció azonban figyelembe veszi a feldolgozott mintamennyiségeket is. Első lépésben a szennyező mennyiségének meghatározása (m_{sz}) szükséges, amely a referencia anyagra kapott eredmények felhasználásával számolható ki:

$$m_{sz} = m_{std} \cdot \frac{{}^{14}C_{mért} - {}^{14}C_{std}}{{}^{14}C_{sz} - {}^{14}C_{mért}}$$

ahol: m_{std} : a bemért standard tömege, ${}^{14}C_{mért}$: a standardra mért ${}^{14}C$ koncentráció, ${}^{14}C_{std}$: a standard nominális ${}^{14}C$ koncentrációja, ${}^{14}C_{sz}$: a szennyező ${}^{14}C$ koncentrációja (ez utóbbi az aktuális légköri ${}^{14}C$ koncentráció).

A szennyezés mértékének ismeretében a minta radiokarbon koncentrációja korrigálható. A minta valós ${}^{14}C$ koncentrációja (${}^{14}C_m$) a minta mért radiokarbon koncentrációjának (${}^{14}C_{mért}$), tömegének (m_m), illetve a szennyező tömegének (m_{sz}) és radiokarbon koncentrációjának (${}^{14}C_{sz}$) súlyozott eredőjeként fejezhető ki:

$${}^{14}C_m = \frac{{}^{14}C_{mért} \cdot (m_m + m_{sz}) - {}^{14}C_{sz} \cdot m_{sz}}{m_m}$$

Egy mintasorozat mérése alkalmával a normalizációs standardokon kívül referencia anyagok mérését is végezzük a mintapreparálás hatásának figyelembevétele érdekében.

Rutin mérések esetén a szennyezésre legkevésbé érzékeny 5 mg-os mintamennyiségeket használjuk, amelyeknek a széntartalma kb. 2-2,5 mg. Az AMS mérés szempontjából ez a legideálisabb mintamennyiség, mert egy céltárgy elkészítéséhez 1 mg szén a legmegfelelőbb, így a mérésre szánt minta mellett további 1 mg-ot biztonsági tartalékként tárolni lehet, továbbá a szennyezők hatása minimális szinten tartható.

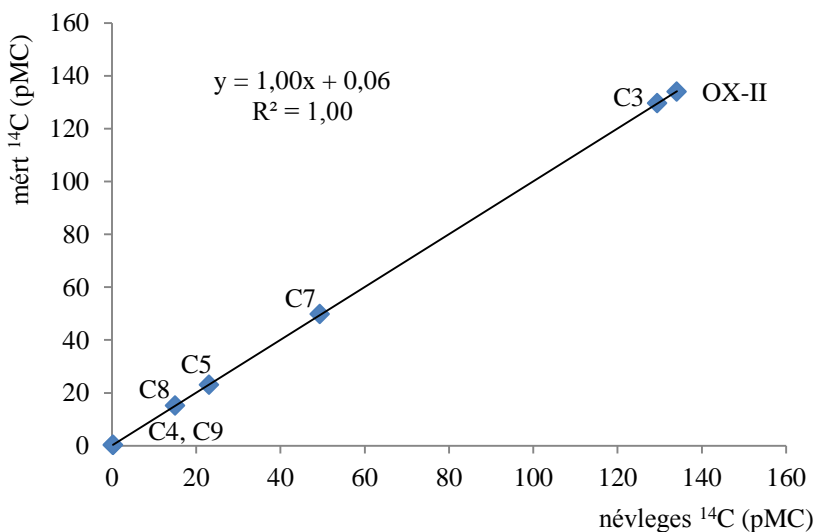
Az előzőeket követően az IAEA által forgalmazott különböző radiokarbon koncentrációjú és anyagi minőségű, optimális mennyiségű referencia anyagok feltárását és mérését végeztem el (1. táblázat).

1. táblázat. Különböző referencia anyagok mérési eredményei

mintanév	minta anyaga	névleges $^{14}\text{C}^*$ (pMC)	mért átlag ^{14}C (pMC)
IAEA-C9	fa	0,2-0,33	0,21±0,16
IAEA-C4	fa	0,2-0,44	0,30±0,08
IAEA-C8	oxálsav	15,03±0,17	15,18±0,09
IAEA-C5	fa	23,05±0,02	23,01±0,09
IAEA-C7	oxálsav	49,35±0,12	49,82±0,14
IAEA-C3	cellulóz	129,41±0,06	129,6±0,4
OX-II	oxálsav	134,07±0,04	134,0±0,1

*: (Gröning, 2007)

A több mérés átlagából képzett eredmények 1σ hibán belüli egyezést mutatnak a várt értékekkel, koncentrációtól és mintatípustól függetlenül. A mérési eredményeket a várt értékek függvényében ábrázoltam és lineáris függvényt illesztettem rájuk (8. ábra). A függvény meredeksége 1,000 bizonytalansága 0,001, továbbá a tengelymetszet $0,06\pm 0,11$. A mérési eredmények függvényre való illeszkedését jellemző determinációs együttható szintén 1,00, megfelelő egyezést mutat.



8. ábra. A referencia anyagok mérési eredményei a névleges értékek függvényében (bizonytalanság: $< 0,5$ pMC)

A párhuzamos minták feltárása egymástól függetlenül történt, továbbá a háttér minta feltárását követően nagyobb aktivitású minta feltárását végeztem és fordítva. Ezzel bizonyítani tudtam, hogy a minták keresztszennyeződése nem kimutatható, normál mintamennyiségek, azaz 2-3 mg széntartalmú minta feldolgozása esetében. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a kidolgozott módszer alkalmas a legtöbb a radiokarbonos mérési gyakorlatban előforduló szerves minta széntartalmának égetéssel történő kinyerésére és nagy pontosságú ^{14}C mérésére.

- Az eredmények összefoglalása

Milligramm mennyiségű szerves szilárd és víz minták szén tartalmának elválasztására alkalmas online mintafeltáró és gázkezelő rendszer adaptálását és továbbfejlesztését végeztem. Szerves minták esetében 90 % fölötti hozamot értem el 0,3 pMC háttér mellett. Keresztszennyeződés 0-10000 pMC közötti aktivitás tartományban nem jelentkezett.

4.2. Módszerfejlesztés víz szervesen ^{14}C tartalmának preparálására

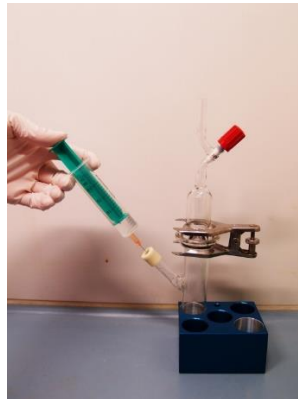
Vizek radiokarbon tartalma alatt konvencionálisan a víz oldott szervesen komponenseinek (DIC) aktivitását értjük (*Hertelendi, 1997*). A korábban szükséges több tíz liter mintamennyiség helyett az AMS mérés technikával már néhány ml vízminta is elegendő lehet a rutinszerű radiokarbon méréshez. Ilyen kis mennyiségű minta esetén a mintavétel lényegesen egyszerűbbé válik, mindamelllett a szennyeződés veszélye is növekszik.

Az MSZ EN ISO 9963-1:1998 számú szabvány a vízminták lúgosságának, hidrokarbonát és karbonát tartalmának meghatározását szabályozza (*ISO9963, 1998*). A radiokarbon méréseket elsősorban a minták oldott szervesen szenéből végezzük, ezért ezt a szabványt vettem alapul a radiokarbon mérés mintavételéhez is. A mintavétel alkalmával 500 - 1000 ml szűretlen mintával színültig töltött barna üveg mintavevő edényt hermetikusan lezárjuk, majd a feldolgozásig hűtőben tároltuk.

4.2.1. A minta előkészítése

A vízminták feltárását kezdetben a tucsoni NSF-Arizona AMS laboratóriumban alkalmazott módszer szerint végeztük. A tucsoni laboratóriumban a minta széntartalmától függetlenül ez 200-300 ml minta feldolgozását jelenti. Erre a módszerre a továbbiakban nagy-lombikos

módszerként fogok hivatkozni (NL) (9. ábra bal). Meghatároztam a mintafeltárás optimális körülményeit, illetve vizsgáltam az előállított minták megfelelőségét AMS mérésre.



9. ábra. Az arizonai nagy-lombikos (baloldalon) és a továbbfejlesztett reakciócella (jobboldalon) fotója.

A módszer lényege, hogy egy 1000 ml térfogatú gömblombikba még levegőn nyitott állapotban bemérünk maximum 500 ml vízmintát, amelyhez szárazjéggel hűtött izo-propil alkoholos csapdát csatlakoztatunk. A lombikot vákuumra szívjuk, majd a szeptumon keresztül injekciós fecskendővel foszforsavat adagolunk a mintához. A mintában található szerves karbonátok hidrolizálnak és CO_2 formájában felszabadulnak. A keletkezett CO_2 a 4.1. fejezetben bemutatott vákuumrendszer segítségével nyerhető ki.

Rutinszerű AMS mérés elvégzéséhez körülbelül 1 mg szénre van szükség. Egy átlagos magyarországi felszíni vagy felszín alatti víz oldott szerves széntartalma $50\text{-}100 \text{ mg/dm}^3$ között változik. A méréshez szükséges mennyiségű szén kinyeréséhez ezért 10-20 ml vízminta is elegendő lehet.

Ennek tudatában a nagy-lombikos módszert tovább fejlesztettem. A klasszikusan karbonát feltárásához használt ún. „kétujjas ampullát” alapul véve a reakciócella egyik ujját egy szeptumos kupakkal helyettesítettem. Továbbá a foszforsav és a minta bejuttatásának sorrendjét felcseréltem. A reakciócella az előzetesen bemért 2 ml foszforsavval vákuumra szívható, mivel a tömény foszforsav gőznyomása nagyon alacsony. Ezt követően a szeptumon keresztül maximum 20 ml vízmintát juttathatunk a reakciócellába $0,45 \mu\text{m}$ porósméretű fecskendőszűrőn keresztül. A reakciócellát ezt követően 1 órára 75°C -ra fűtött fűtőblokkba helyezük, ami szintén nagy előny a nagylombikos módszerrel

szemben, hiszen így a minta szervesetlen széntartalma jobb hatásfokkal nyerhető ki.

4.2.2. A vízfeltárás hatásfokának vizsgálata modell-vizekkel

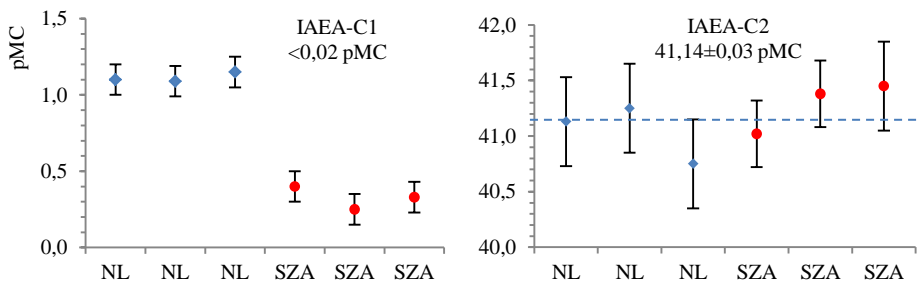
Vizes oldatok szervesetlen-széntartalma nem stabil. A tároló edény kinyitását követően a légköri CO₂ azonnal oldódna a vízben, ezért nemzetközileg elfogadott víz szervesetlen ¹⁴C referencia anyag nem létezik. Úgy modelleztem a vízmintákat, hogy nagy tisztaságú, szénmentes (MilliQ®) ioncserélt vizet adtam az IAEA-C1 (< 0,02 pMC, márvány) és az IAEA-C2 (41,14 ± 0,03 pMC, mészkő) nemzetközi szilárd karbonát referencia anyagokhoz, amik így nem voltak kezdetben feloldva, hanem szilárd/folyadék kétfázisú rendszert adtak a vízzel. A szilárd karbonát bemérését követően a reakciócellát evakuáltam, majd a szeptumon keresztül szénmentes vizet fecskendeztem a reakciócellába. Ezt tekintettem ismert széntartalmú és aktivitású „modell oldatnak”, bár valójában a karbonát oldódása majd csak a preparálás következő lépésében, a sav adagolásakor történik meg. A modellkísérleteket mindkét reakciócella (nagy-lombikos és a kis szeptumos) esetében elvégeztem.

A feltáráskor visszanyert szén mennyiségéből meghatározható a feltárás és a kitermelés hatásfoka. Ez a nagy-lombikos módszer esetében a fenti modell-összeállításban a várt szén 97±1 %-a míg a kis szeptumos esetében 81±9 %-a volt. A kis szeptumos reakciócellában bennmaradt oldott CO₂-ot többszöri lefejtéssel tudtam kinyerni. A reakció során a karbonátok CO₂-dá reagálnak, de a CO₂ egy része fizikailag oldva továbbra is a folyadékfázisban marad, és a két fázis között a Henry féle oldódási törvénynek megfelelően oszlik meg. Ha a gáztérből elszívjuk a CO₂-ot és hagyunk időt a gáz-folyadék fázis közötti újbóli egyensúly beállítására, akkor a maradék CO₂ is lefejthető. Megjegyzendő, hogy a ¹⁴C méréshez nem szükséges a 100 %-os kihozatal, csak, hogy a karbonát teljes mennyisége átalakuljon CO₂-á, elkerülve ezzel az izotópfractionálódás veszélyét.

4.2.3. A modell-vizek ¹⁴C tartamának mérése

A feltáráskor keletkezett CO₂-ot grafitizálást követően AMS ¹⁴C mérésre használtam fel. A légköri ¹⁴C szennyezést leginkább az IAEA-C1-es karbonát jelzi, mivel ennek nincs mérhető radiokarbon tartalma. A nagy-lombikos módszerrel feltárt mintáknál szignifikáns (1,1 pMC) háttérnövekedést tapasztaltam, ami egyértelműen a nagy lombiktérfogatból a víz intenzív

párolgása miatt csak korlátozottan kiszívható laborlevegő rovására írható. Ezzel szemben a kis szeptumos módszerrel a háttérnövekmény lényegesen kisebb (0,2-0,3 pMC) volt (10. ábra).



10. ábra. A modelloldatok ^{14}C koncentrációja a két feltárási mód esetében (NL: nagy-lombik, SZA: szeptumos kis ampulla)

A nagyobb ^{14}C tartalmú IAEA-C2 referencia anyag kevésbé érzékeny a légköri maradék CO_2 szennyezésre, mert szignifikáns ^{14}C tartalma van. Ebben az esetben nem tapasztaltam lényegi eltérést a két módszer között, az eredmények minden alkalommal 1σ hibán belül egyeztek a várt értékkel.

A bevitt szennyezés korrekcióba vétele érdekében a valós minták feltáráskor párhuzamosan minden alkalommal C1 és C2 referenciaminták feldolgozását is elvégezzük. A háttérkorrekcióval mindkét eljárás használható rutinszerűen radiokarbon-méréshez. A hazai gyakorlatban általában a kis szeptumos módszer alkalmazása elegendő, mert a magyarországi vizek oldott karbonát tartalma nem indokolja a nagyobb mintamennyiség feldolgozását.

- Az eredmények összefoglalása

Az Tucsoni AMS laboratóriumban használt nagylombikos feltárási módszert továbbfejlesztve vízminták feltáráására kisméretű reakciócellát fejlesztettem, amellyel a korábbiakhoz képest egyszerűbb feltárás és alacsonyabb háttér (0,25 pMC) érhető el.

4.3. Integrált talajvíz mintavevő fejlesztése

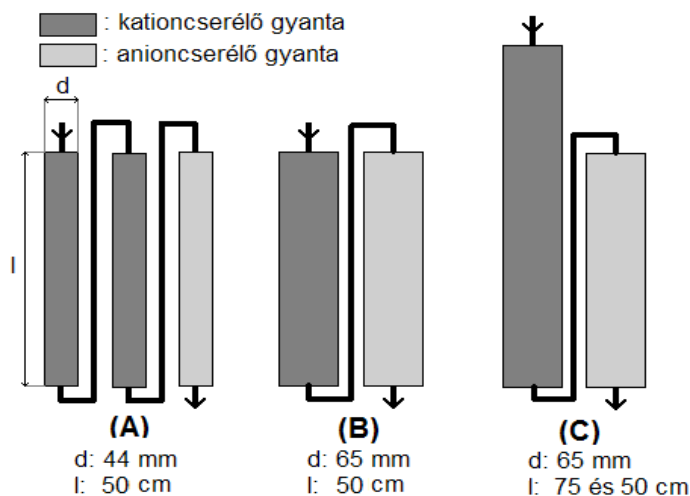
A HEKAL és az Isotoptech ZRt. közös fejlesztése egy olyan automata talajvíz mintavevő egység (Radaqua), amely a hagyományos radiokarbon méréshez (LSC, GPC) szükséges 30-40 liter talajvízmennyiséget képes tetszőleges időtartam alatt több részletben begyűjteni végül egy integrált mintát

szolgáltatva. Így a minta a talajvíz átlagos radiokarbon aktivitását reprezentálja egy hosszabb időszakra, ami a pillanatnyi mintavételhez képest sokkal informatívabb egy nukleáris létesítmény környezetellenőrzése szempontjából. Az alkalmazott mintavételi eljárás az ionsere elvén alapszik. A ^{14}C mérést a hidroxid ciklusban működő VARION® AT-OH típusú anioncserélő töltetben megkötődött karbonátok szénéből végezzük.

Ebben a fejezetben a mintavétel és feldolgozás megfelelőségének ellenőrzésére irányuló kísérleteimről és azok eredményeiről számolok be.

4.3.1. Laboratóriumi modellkísérletek

A mintavevő méreteit a talajvízfigyelő kutak korlátozott belső átmérője miatt geometriailag optimalizálni kell, figyelembe véve a legkedvezőbb térkihasználást és a legjobb mintavételi hatásfok elérését, ezért három különböző geometriai összeállítású gyantátöltet tulajdonságait vizsgáltam (11. ábra).



11. ábra A háromféle alkalmazott gyantageometria (A, B és C) sematikus rajza

A modellkísérleteket a Paksi Atomerőmű M08-as számú talajvízfigyelő kútjából származó valós mintákkal végeztem. Minden kísérlet esetében két párhuzamos gyantátöltetet alkalmaztam (*GI* és *GII*), amelyek mellett folyamatosan azonos programmal egy kontroll, gyanta nélküli mintavételi ág is üzemelt (*V*). A mintavételi program szerint a szivattyúk minden 30. percben automatikusan 1-1 liter talajvizet nyomtak keresztül a gyantátölteteken, illetve a kontroll mintavételi ágon. Egy kísérleti periódus 30 órán át tartott, amely összesen 60 liter vízminta kezelését jelentette.

A kísérletek alatt minden 12. ciklusban megmértem a gyantákon átfolyt és a kontroll vízminta vezetőképességét, pH-ját, és hőmérsékletét. A mérésekkel egy időben 1,5 liter vízmintát vettem ^{14}C mérésre a kontroll mintavételi ágból. Ezeket a részmintákat a kísérletek végén egyesítettem és BaCO_3 csapadékképzést követően GPC technikával történő ^{14}C mérésre dolgoztuk fel.

4.3.2. A kísérletek eredményei

Az anioncserélő gyantákról leoldott (eluált) (GI, GII) és a párhuzamosan hagyományos bárium-karbonátos lecsapással vett minták (V) széntartalmát a HEKAL-ban kifejlesztett feltáró rendszer segítségével nyertük ki. A feltáráskor keletkezett CO_2 -ot GPC technikával mértük.

Mind mennyiségben, mind ^{14}C koncentrációban eltérés jelentkezett a kétféle mintavételi módszerrel kapott eredmények között (2. táblázat). A gyantáról ioncserével nyert szén-dioxid mennyisége szisztematikusan több volt, mint a hagyományos módszerrel mért érték, illetve a gyantáról leoldott karbonát fajlagos radiokarbon koncentrációja szisztematikusan körülbelül 10 %-kal kisebb volt a hagyományos BaCl_2 -os módszerrel mért értéknél.

2. táblázat. A radiokarbon mérések összesített eredményei

minta név	keletkezett szén (mg/dm^3)	hozam a kontroll mintához képest (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) $\pm 0,2$	^{14}C (pMC) $\pm 0,4$
GI-A	71	127 %	-12,81	94,7
GI-A	82	144 %	-12,85	94,4
V-A	57	-	-11,04	104,1
GI-B	87	119 %	-14,66	92,3
GI-B	76	105 %	-14,99	93,2
V-B	74	-	-11,37	102,7
GI-C	87	110 %	-14,56	94,3
GI-C	98	121 %	-14,17	93,8
V-C	79	-	-12,47	104,6

Az eredmények arra utalnak, hogy az ioncserélő gyantával vett minta valamilyen alacsonyabb ^{14}C koncentrációjú szénnel szennyeződik a mintavétel vagy mintafeldolgozás során.

Kiválasztam a GII-A mintára kapott eredményeket, mivel ebből volt a legnagyobb fajlagos hozam. Ez alapján, az anyagmérleggel számolva a többlet szén mennyiségére 2,3 mg 1 cm³ gyantára vetítve, és annak ¹⁴C koncentrációja 72,4 pMC, míg δ¹³C stabilizotóp-aránya -17 ‰. Ez az oldatokra és a BaCO₃-os lecsapással kapott, valószínűleg tekinthető eredeti talajvíz eredmények összevetéséből számolható ki, feltételezve, hogy a szénizotóp koncentrációk a talajvíz és gyanta eredetű karbonátra jellemző értékek súlyozott átlagaként jelennek meg az oldatban. Az elmélet alapján számított és a valóságban mért értékek 2-3 pMC-vel térnek el egymástól (igaz szisztematikusan alulbecsli a számolás a valós eredményt) (3. táblázat).

3. táblázat. A gyantaarányos többlet szén és visszanyerési hatások

minta név	gyanta (cm ³)	gyantából többlet szén (g)	¹⁴ C (pMC)		δ ¹³ C (‰)		számolt visszanyerési hatásfok (%)
			számolt	mért	számolt	mért	
GI-A	684	1,59	94,4	94,7	-12,8	-12,8	88 %
GII-A	684	1,59	94,4	94,4	-12,8	-12,9	100 %
GI-B	1492	3,46	89,8	92,3	-13,8	-14,7	69 %
GII-B	1492	3,46	89,8	93,2	-13,8	-15,0	60 %
GI-C	1492	3,46	91,3	94,3	-14,4	-14,6	64 %
GII-C	1492	3,46	91,2	93,8	-14,4	-14,2	71 %

A δ¹³C mérésekre a számított eredmények mindössze 0,2-1,2 ezrelékkal térnek el a ténylegesen mért értékektől és szisztematikusan pozitív irányba mutatnak, azaz a valóságban negatívabbak voltak a δ¹³C értékek, mint az anyagmérlegből ez a számítás eredményezné. Amennyiben igaz, hogy a leoldás hatásfoka elmarad 100 %-tól, akkor logikusnak tűnik, hogy a könnyebb irányba frakcionálódik a leoldott karbonát (azaz a könnyebb-mobilabb szén könnyebben leoldható), tehát a számítottnál a valóságos értékek valóban negatívabbak kell, hogy legyenek.

A fenti feltételezések alapján következtettünk a visszanyerés hatásfokára az egyes kísérletekben (3. táblázat). Az első geometria (2 kation és 1 anioncserélő töltet) mellett kaptuk a legjobb hatásfokokat. A másik két elrendezés esetén, ahol a gyanta mennyisége majdnem háromszorosa az elsőhöz képest, kevésbé volt hatékony a leoldás. Ezekben az esetekben 60-70 % közötti értékeket kaptunk.

Ahol a legrosszabb volt a leoldás hatásfoka, ott volt a legnagyobb az eltérés a számított és mért $\delta^{13}\text{C}$ adatok között, ami elvileg indokolt is.

A ^{14}C és $\delta^{13}\text{C}$ adatoknak a valósághoz való korrigálásához tudnunk kell a többlet szén mennyiségén és szénizotóp jellemzőin túl a mintából kinyerhető szén teljes mennyiségét. A korrekcióhoz általánosan használható képlet a következő:

$$^{14}\text{C}_{\text{viz}} = \frac{^{14}\text{C}_e \cdot m_o - ^{14}\text{C}_g \cdot m_g}{m_o - m_g}$$

ahol, $^{14}\text{C}_{\text{viz}}$, $^{14}\text{C}_e$ és $^{14}\text{C}_g$ rendre a talajvíz, az oldatból feltárt szén és a gyantáról származó többlet szén fajlagos radiokarbon tartalma pMC egységekben megadva. Az m_o és m_g pedig rendre a gyantán kötött összes szén és a gyantáról származó többlet szén mennyisége. A $^{14}\text{C}_{\text{viz}}$ a mintázott víz radiokarbon tartalma. A $^{14}\text{C}_e$ az oldatból feltárt és GPC-vel megmért ^{14}C eredmény. A $^{14}\text{C}_g$ a számítások szerint 72,4 pMC, amely a gyantaeredetű többlet szén fajlagos ^{14}C tartalma.

Az m_o elvileg a teljes mennyiségű oldat feltárásából nyerhető összes szén mennyiségével azonos, amennyiben a leoldás hatásfoka 100 %. A hatásfokot az **A**-geometria esetén közel 95 %-nak mértem. Az m_o így kiszámolható a feltáráshoz használt oldat és az abból keletkezett szén mennyiség alapján.

A leoldási hatásfok az **A**-geometria esetében: $\sim 95 \pm 5$ %, a **B** és **C** geometriákra pedig $\sim 65 \pm 5$ %. A gyantáról származó többlet CO_2 (m_g) a gyanta térfogatának ismeretében számolható, ami az **A**-geometriára 1,59 gramm, a **B** és **C** geometriák esetén pedig 3,46 gramm. Tehát a képlet legegyszerűbb formában pl. az **A**-geometriára:

$$^{14}\text{C}_{\text{viz}} = \frac{^{14}\text{C}_e \cdot m_e - 115}{m_e - 1,59}$$

Amennyiben nem 100 %-os a visszanyerés hatásfoka, akkor a CO_2 mennyiségét a hatásfokkal ($0 < \eta_e < 1$) korrigálni kell, ami az **A**-geometriára:

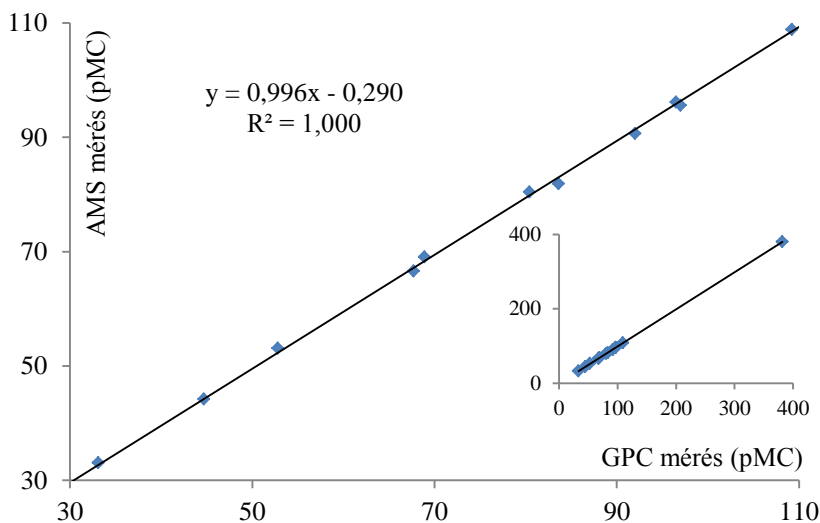
$$^{14}\text{C}_{\text{viz}} = \frac{^{14}\text{C}_e \cdot \frac{m_e}{\eta_e} - 115}{\frac{m_e}{\eta_e} - 1,59}$$

A **B** és **C**, azonos anion-gyanta geometriájú elrendezésekre a fenti képletek úgy módosulnak, hogy a „115” helyett „250” áll, míg az „1,59” helyett pedig „3,46”. A fenti megfontolások a $\delta^{13}\text{C}$ értékekre, illetve azok korrekciójára is teljesen azonos módon teljesülnek.

Összességében megállapítható, hogy a ^{14}C anioncserés mintavételek eredményeinek közlésekor korrekciós faktor bevezetése szükséges, mert szisztematikusan eltolt radiokarbon tartalmat adnak az ioncserével begyűjtött minták a valóshoz képest a gyantáról beoldódó idegen szén miatt.

4.3.3. Az ioncserés módszerrel vett minták mérése AMS technikával

A gyantán megkötött karbonát a leoldást követően NaCO_3 oldat formájában kerül további feldolgozásra. A mintákat hagyományosan a laboratóriumunk GPC feltáró rendszerén savas feltárással dolgoztuk fel és GPC-vel mértük. A minták koncentráltan tartalmazzák a talajvíz oldott karbonát tartalmát, ezért néhány milliliter minta elegendő szenet tartalmaz rutinszerű AMS méréshez is. A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) területéről származó valós mintákat a 4.2. fejezetben bemutatott vízfeltáráshoz alkalmazott kis szeptumos reakciócella segítségével tártam fel és AMS méréshez készítettem elő. Ezzel párhuzamosan a minták GPC méréshez is elő lettek készítve. A GPC mérést referenciaként fogadtam el, és az AMS mérés eredményeit GPC eredmények függvényében ábrázoltam (12. ábra). A jobb láthatóság érdekében a 110 pMC alatti eredményeket kinagyítva ábrázoltam, míg a legnagyobb, 380 pMC-s érték csak a kisebb ábrán van feltüntetve.



12. ábra. Valós minták GPC és AMS mérésének összevetése
(mérési bizonytalanság < 0,5 pMC)

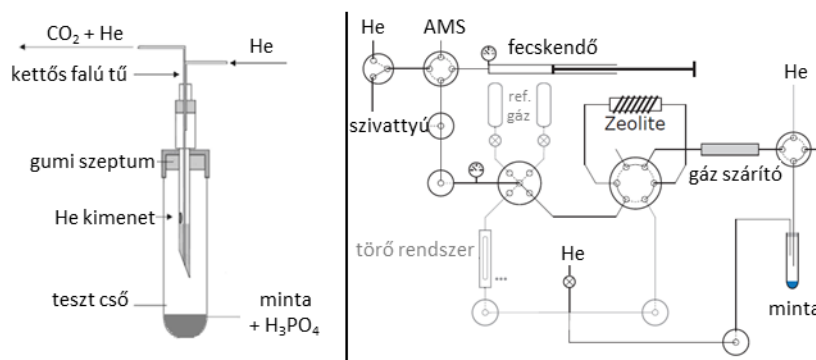
A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a GPC és AMS mérésre külön-külön feldolgozott minták radiokarbon tartalma között nincs számottevő különbség. Az összetartozó mérési eredmények közötti legnagyobb eltérés kisebb 2 %-nál. Az illesztett lineáris egyenes meredeksége 0,996, bizonytalansága 0,002, továbbá a tengelymetszet $-0,29 \pm 0,25$. A mérési eredmények függvényre való illeszkedését jellemző determinációs együttható szintén 1,00, kielégítő egyezést jelent. A kis reakciócellás AMS feltérési módszer ezért fenntartások nélkül alkalmazható az ilyen minták feltérására nukleáris környezetellenőrzési munkák esetében.

- Az eredmények összefoglalása

A nukleáris technikai alkalmazásra szánt Varion AT-OH anion cserés mintavételek radiokarbon eredményeinek közlésekor a gyantamennyiséget figyelembe vevő korrekciót vezettem be, mivel méréseim szerint a gyanta $2,3 \text{ mg/cm}^3$ szennyező szén tartalmaz, amelynek fajlagos ^{14}C koncentrációja 72,4 pMC, míg $\delta^{13}\text{C}$ stabil izotóp aránya -17 ‰ (vs. PDB). A mintavétellel vett mintákból származó oldatok alkalmasak AMS technikával való mérésre.

4.4. Vizek ^{14}C tartalmának mérése hélium vivőgázos rendszerben

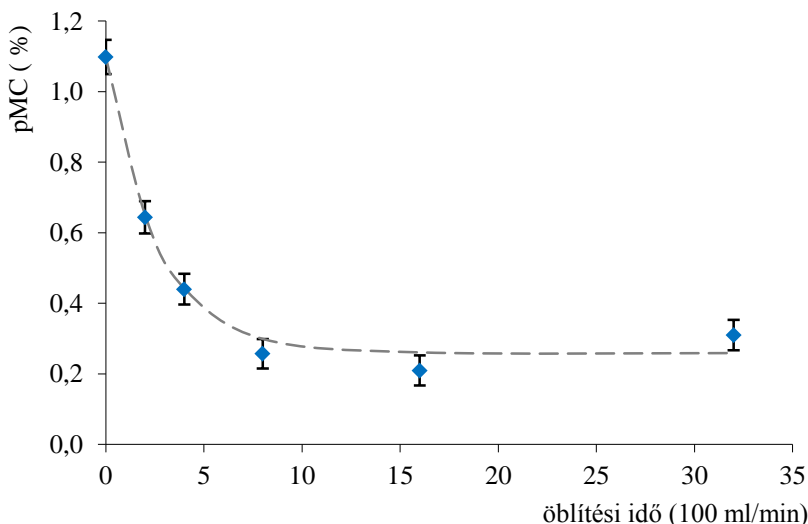
A 3.3. fejezetben bemutatott gázkezelő rendszer karbonát minták feltárására és gázionforrással történő AMS mérésre is alkalmas (13. ábra). Kutatómunkám során a módszer vízmintákra való továbbfejlesztésében vettem részt.



13. ábra. Karbonát feltárására használt reakciócella és a gázionforrás gázkezelő rendszere (Molnár, et al., 2013).

A természetes vizek átlagos szervesanyag-tartalmát figyelembe véve 1-20 ml vízminta feldolgozására van szükség. A rutinszerűen alkalmazott reakciócella egy 12 ml térfogatú szeptumos kupakkal ellátott kémcső, melybe a szükséges mintamennyiség számos esetben nem mérhető be. A minták feltárásához ezért terveztünk egy nagyobb, 36 ml térfogatú reakciócellát, amelybe 10-20 ml vízminta már gond nélkül bejuttatható. A reakciócellát a minta bejuttatása előtt át kell öblíteni héliummal, hogy a légköri eredetű ^{14}C -et eltávolítsuk. A kis térfogatú cella esetében az öblítési paraméterek a korábbi módszerből ismertek. A nagyobb térfogatú reakciócellára azonban meg kellett határozni a szükséges öblítési időt. Ezt úgy végeztük, hogy 1 mg szénnek megfelelő ^{14}C mentes IAEA-C1 karbonátot mértünk a reakciócellákba és 100 ml/perces áramlási sebességgel különböző ideig öblítettük, nagytisztaságú hélium (99,995 %) áramban. Az öblítést követően 10 ml szénmentes MilliQ vizet és 0,5 ml nagytisztaságú foszforsavat fecskendeztünk a karbonáthoz. A mintát ezt követően 75 °C-os fűtőblokkban melegítettük. A reakciókor keletkezett CO_2 -ot dupla falú tüvel héliumáramban öblítettük be a gázionforrás (GIS), vagy az automatikus grafitizáló egység (AGE) gázkezelő rendszerébe. A gázkezelő rendszer elé egy foszfor-pentoxiddal töltött csapdát is beépítettünk, amely a nagy mennyiségű vízpárát köti meg. Az AGE-ben a mintagáz CO_2 tartalma egy reakciócellába jut, amelyben hidrogén és vaspár jelenlétében végbemegy a CO_2

redukciója grafittá. A mérési eredményekből az következik, hogy az üres ampullában néhány pernyi öblítést követően még szignifikáns mennyiségű légköri szén marad vissza (14. ábra).



14. ábra. A He-os öblítési idő hatása 100 cm³/min áramlási sebesség mellett az IAEA-C1 karbonát ¹⁴C tartalmára a 36 ml-es reakciócella esetében (Molnár, et al., 2013)

Tíz perc (azaz 1000 cm³ He átáramoltatása) után már nem tapasztalható további javulás a háttér értékében, ezért a továbbiakban 10 perces öblítést alkalmaztunk a minták feldolgozásakor.

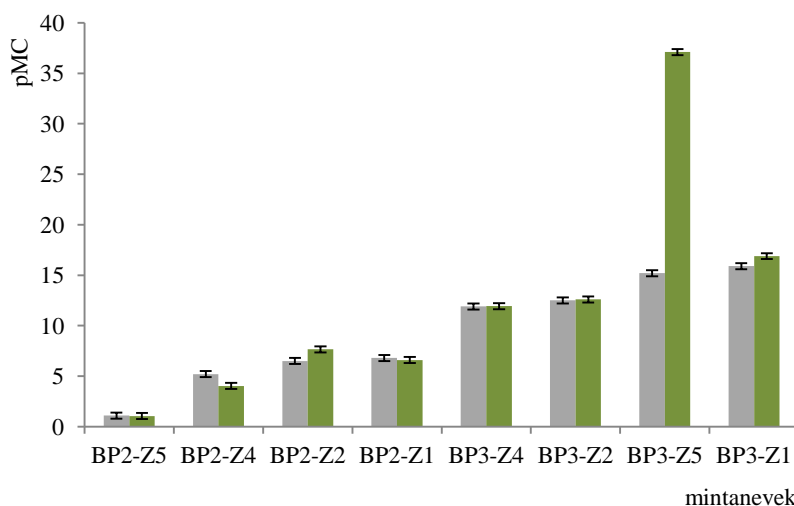
A radiokarbonmentes minták mellett ismert ¹⁴C tartalmú anyagból is készítettünk modell oldatokat. Ehhez az IAEA-C2 karbonátot használtuk, amelynek névleges radiokarbon koncentrációja 41,14 ± 0,03 pMC. A mérések eredményei 1σ hibán belül (41,18±0,07 pMC) egyeznek a várt értékkel.

A karbonát minták esetében a kémcsőben a gázfázis folyadékfázishoz képesti aránya igen nagy (~11:1), ezért a keletkező CO₂ jelentős része a gáztérben halmozódik fel és könnyen kiöblíthető a reakciócella gázteréből. A vízminták feltárása esetén a gáz-folyadék arány már számottevően kisebb és a folyadékfázisból sokkal lassabban nyerhető ki az oldódott CO₂, ezért meghatároztuk a kinyerési hatásfokokat az egyes reakciócellákra az alkalmazott öblítési idők mellett. A 12 ml-es reakciócellában 1 ml térfogatú minta bemérésekor a kinyerési hatásfok jobb, mint 90 %. A 36 ml térfogatú reakciócella esetében 10 ml-es mintatérfogat mellett a kitermés hatásfoka 80-85 %-nak adódott. Megjegyzendő, hogy nem követelmény az összes keletkezett

CO₂ kinyerése a ¹⁴C méréshez csak az, hogy a mintafeltárás reprezentatív legyen.

4.4.1. A módszer ellenőrzése valós vízminták segítségével

A módszer valós mintákra való alkalmazhatóságát a Bábaapáti Nemzeti Radioaktív hulladék-tároló lejtőszaknáinak oldalfalába telepített multipakkerekből (repedezett kőzetek víz áramlási és nyomás viszonyainak vizsgálatára kialakított szakaszonként lehatárolt furatok) vett vízmintákkal ellenőriztük. Az itt található vizek ¹⁴C tartalma 0-20 pMC között változik. Minden mintavételi pontról 30 liter vízmintát gyűjtöttünk hagyományos GPC technikával való mérésre (*Hertelendi, 1997*). Ezzel párhuzamosan 10-10 ml mintát vettünk előzetesen He-al kiöblített 36 ml-es üveg ampullákba is. A mintát a mintavétel helyszínén műanyag fecskendővel 0,45 µm pórusméretű membránszűrőn keresztül juttattuk be az ampullába. A minták feldolgozása és mérése egymástól függetlenül történt. A GPC mintákat az Atomkiban dolgoztuk fel, míg a kis térfogatú mintákat a zürichi ETH-ban. Az összemérés eredményeit a következő ábra szemlélteti (15. ábra).



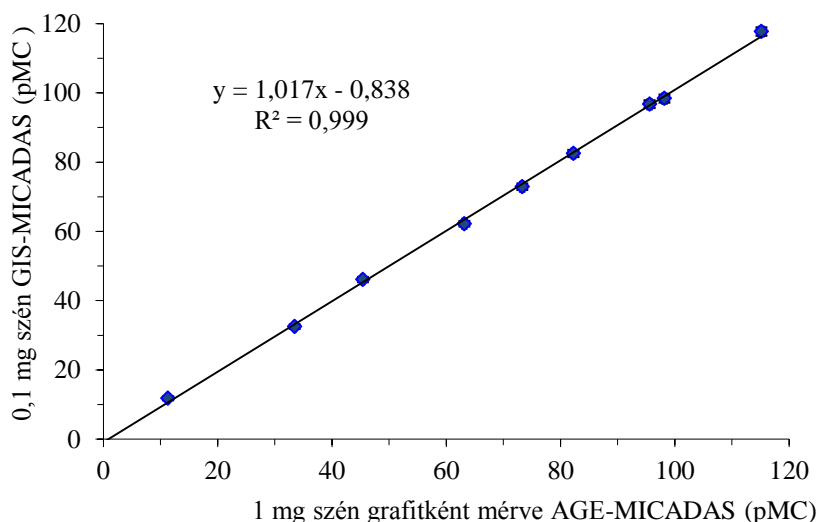
15. ábra. A Bábaapáti NRHT multipakkereiből gyűjtött vízminták ¹⁴C koncentrációi. (szürke: GPC mérés eredménye, zöld: AGE-MICADAS mérés)

A BP3-Z5 esetében a GPC mérés eredménye hasonló volt a többi minta eredményéhez, míg az AMS módszerrel mért minta eredménye lényegesen eltért (37 pMC) a GPC-vel mért párjától. Ebben az esetben a minta ampullába történő

befecskendezésekor nem volt hallható az öblítőgáz túlnyomásának lefújását jelző hang. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a kidolgozott módszer idős vizek esetén is alkalmas a hagyományos GPC technikával való víz ^{14}C mérés kiváltására.

4.4.2. Vízminták közvetlen AMS mérése gázionforrással

Miután az előző módszert alkalmasnak találtuk vízminták feltárására és hagyományos grafit céltárgy előállítására közvetlen gázionforrással (GIS-MICADAS) való mérési módszert is megvalósítottunk. A direkt gázionforrással történő mérés nagy előnye, hogy a grafit céltárgy előállításával bevitt szennyeződés elkerülhető, ami kisebb mintamennyiség esetén már zavarná a mérést. A módszer fejlesztéséhez valós mintákat használtunk. 1 ml vízmintát fecskendeztünk He-al kiöblített és 0,5 ml foszforsavat tartalmazó 12 ml-es szeptumos kémcsövekbe 0,45 μm pórusméretű cellulóz-nitrát membránszűrőn keresztül. 30 perces 75 °C-on történt melegítést követően a keletkezett CO_2 -ot héliumáramban beöblítettük a gázionforrás gázkezelő rendszerébe foszfor-pentoxiddal töltött vízcsapdán keresztül. A mérésekkel párhuzamosan az előzőekben kidolgozott AGE-MICADAS mérést is elvégeztünk. Az összemérés eredményeit a 16. ábra szemlélteti.



16. ábra. Talajvíz minták ^{14}C tartalmának eredményei grafit és gáz target esetén

Az eredményekre illesztett lineáris egyenes meredeksége 1,017, bizonytalansága 0,008, továbbá a tengelymetszet $-0,84 \pm 0,64$. Ebből is látszik,

hogy a gázionforrásos mérés esetén a háttér valamelyest alacsonyabb. A mérési eredmények függvényre való illeszkedését jellemző determinációs együttható 0,999. A gázionforrással mért minták széntartalma mindössze 0,1 mg, ennek ellenére még az igen öreg 10 pMC-s mintánál sem jelentkezett szennyeződés. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a módszer kiválóan alkalmas természetes talajvizek ^{14}C tartalmának mérésére is.

A két kidolgozott módszer egyik legjelentősebb technikai előnye a korábbiakhoz képest, hogy a 30-60 liter minta helyett 1 ml-nél kevesebb víz is elegendő a pontos méréshez abban az esetben, ha a víz oldott szervesanyag-tartalma legalább 50 mg/dm^3 , ami a legtöbb talajvíz esetében teljesül. További előnye, hogy a laboratóriumi feldolgozás lényegesen kevesebb vegyszert és élőmunkát igényel. Mindezek hatására a mintavétel és feldolgozás egyszerűsége folytán a módszer analitikai teljesítőképessége a jobb lett.

- Az eredmények összefoglalása

Vízminták közvetlen AMS mérésére alkalmas kapcsolt mérés technikát dolgoztunk ki, mellyel 1 ml-nél kevesebb (10- 100 μg széntartalmú) minta szervesetlen eredetű radiokarbon mérése vált lehetővé közvetlenül a feltárásakor keletkező CO_2 gázból grafit céltárgy előállításával. A módszerrel 80 - 85 %-os hatásfok érhető el, a mérési ^{14}C háttér 0,2 - 0,3 pMC.

4.5. Módszerfejlesztés vízminták szerves ^{14}C tartalmának mérésére

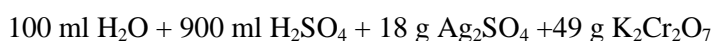
A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló talajvíz kútjaiból származó vízminták oldott szervesetlen szénének időben eltolt többszöri mérésekor néhány esetben a minták radiokarbon koncentrációja a tárolási idővel a természetes szintet lényegesen meghaladó mértékben növekedett. Feltehetőleg a szobahőmérsékleten történt mintatárolás alatt a biológiai bomlási folyamatok hatására a vízminta oldott szervesanyag-tartalma (DOC) szervesetlen formákká alakulhatott, ami így már hozzáférhető lett a később megismételt hagyományos feltárási módszerrel. A tapasztaltak ismeretében mintaelőkészítési módszert dolgoztunk ki vízminták oldott összes (T^{14}C) és nem illékony szerves (NPO^{14}C) radiokarbon tartalmának feltárására.

4.5.1. Összes oldott ^{14}C tartalom meghatározása

A MSZ ISO 6060:1991-es szabvány a vizek kémiai oxigénigényének meghatározását írja le (*ISO6060, 1992*). A módszer elve, hogy a vízmintában

jelen lévő szerves anyagokat kénsavas kálium-dikromát ($K_2Cr_2O_7$) oxidálószerrel ezüstkatalizátor (Ag_2SO_4) jelenlétében elroncsolják, majd a főlegben alkalmazott oxidálószer maradékát visszatitrálják. A titráló oldat fogyásából a minta oxidálható szervesanyag-tartalmára lehet következtetni. A roncsolás során a szerves anyagok CO_2 -dá alakulnak. A radiokarbon-mérés szempontjából a CO_2 -ra van szükség, ezért a roncsolást zárt rendszerben kell végezni, hogy a keletkező CO_2 ne szökhesse el. A roncsoláshoz a 4.2.1. fejezetben bemutatott szeptummal ellátott kisméretű reakciócella alkalmas lenne. A kezdeti kísérletek alkalmával azonban kiderült, hogy az oxidálószer a reakciócella műanyag és gumi alkatrészeit is roncsolja, ezért egy gumi mentes inert feltárási reakciócellát terveztem. Az oxidálószer bejuttatását lehetővé tevő szeptumot a teflonból gyártott csapszárba integráltam. A gumi szeptumot pedig teflonbevonatúra cseréltem, így az oxidálószer csak üveg és teflon alkatrészekkel érintkezhet.

A szabványban leírt receptúrát úgy módosítottam, hogy nem készítettem külön $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ és $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ oldatokat, hanem egy olyan kénsav oldatot állítottam elő, amiben mindkét vegyszert feloldottam, amely a reagensek egylépéses adagolását könnyítette meg. Továbbá a roncsoló oldat kálium-dikromát tartalmát megnöveltem. A módosított roncsoló oldat receptúrája a következő:



A roncsoló oldattal szemben támasztott egyik fontos követelmény, hogy ne szennyezze szénnel a mintát. Az első próbák alapján a vegyszerek nem voltak elegendően tiszták és számottevő CO_2 keletkezett, ezért azok megtisztítása vált szükségessé. A kész oldatot $120^\circ C$ -on 6 órán keresztül fűtöttem és a keletkező CO_2 -ot nagy tisztaságú N_2 gázzal buborékolattam át. Az előkezelést követő újabb próbák alkalmával lényegesen kisebb mennyiségű CO_2 keletkezett, amely már elfogadható mértékű, illetve korrekcióba vehető.

A mérésekhez IAEA-C6 (cukor) és IAEA-C9 (fa) referencia anyagokból készítettem modell mintákat szénmentes MilliQ[®] víz felhasználásával. Az evakuált reakciócellába 6 ml roncsoló oldatot és 15 ml modell oldatot fecskendeztem be. A C9 esetében a reakciócellába előzőleg bemértem a szilárd fa referencia anyagot, majd evakuálás után fecskendeztem hozzá a szénmentes MilliQ[®] vizet és a roncsoló oldatot. A reakciócellákat ezt követően fűtőblokkban 2 óráig $120^\circ C$ -on melegítettem. A roncsolást követően a keletkezett CO_2 -ot az online feltárási rendszer segítségével fejtettem le. A bemért referencia anyagok

tömegéből és a keletkezett CO₂ mennyiségéből megállapítottam a kitermelés hatásfokát. A minták grafitizálását követően pedig AMS ¹⁴C méréssel ellenőriztem a mintaelőkészítés megfelelőségét (4. táblázat).

4. táblázat. Referencia minták hozamai és ¹⁴C koncentrációi

mintatípus	tömeg (mg)	hozam a minta szénére (%)	¹⁴ C konc. (pMC)
IAEA-C9 (fa) (0,2-0,3 pMC)	4,81	79 %	0,91±0,2
	4,83	74 %	
	4,86	77 %	
IAEA-C6 (cukor) (150,6 pMC)	4,30	79 %	149,5±0,5
	4,75	77 %	
	5,26	77 %	

A minta szénére vonatkoztatott hozam mintatípustól függetlenül reprodukálhatóan átlagosan 77±2 % volt. A vízfeltáráshoz hasonlóan a veszteség a gáz/folyadék arány miatti oldódási egyensúlyra vezethető vissza. Az eredményekből kitűnik, hogy a minták kis mértékben feltehetőleg légköri eredetű (100 pMC) szennyeződést kapnak, amely a fajlagos ¹⁴C tartalmat a C9 esetén fölfelé, a C6 esetén pedig lefelé mozdította el. Valós minták esetén a fenti adatok ismeretében korrekciót tudunk végezni, amivel a valós mintákat ért szennyeződés levonható.

$$pMC_{\text{minta}} = \frac{pMC_{\text{mért}} \cdot (m_{\text{minta}} + m_{\text{szenny}}) - 100 \cdot m_{\text{szenny}}}{m_{\text{minta}}}$$

A szennyező tömege a standardokra kapott pMC értékekből fejezhető ki. A korrekció általában csak nagyon kis mértékben befolyásolja a végeredményt, mert esetünkben a szennyeződés mindössze 0,01 mg légköri szénnek felel meg.

A kidolgozott módszer elsősorban nukleáris létesítmények környezetellenőrzési vizsgálatainál lehet hasznos, mert segítségével a talajvíz összes radiokarbon aktivitás meghatározható hasonlóan egyszerű módon mintha csak a szerves frakciót vizsgálnánk. Ezzel lehetőség nyílik a nukleáris környezetellenőrzésben eddig csak ritkán vizsgált oldott szerves frakcióban megjelenő ¹⁴C szennyezések felderítésére is.

4.5.2. Nem illékony oldott szerves ^{14}C tartalom meghatározása

A természetes vizek szerves formában lévő szene mindössze néhány milligramm literenként. A hagyományos mérés technikák alkalmazásával (GPC, LSC) kezelhetetlenül nagy mennyiségű minta vételére és feldolgozására lenne szükség, hogy a vizek szerves eredetű radiokarbon tartalmát meg lehessen határozni. Az AMS technika alkalmazásával azonban már 500 - 1000 ml minta is elegendő szén tartalmat tartalmaz, ezért olyan mintaelőkészítési módszert dolgoztunk ki, amellyel vízminták nem illékony szerves széntartalmának kinyerése lehetséges. A mintafeltérési módszer alapja az Arizona AMS laboratóriumban alkalmazott eljárás (*Leonard, et al., 2013*). A módszer szerint 1 liter vízmintát 15 ml foszforsavval megsavanyítanak, majd a felszabaduló CO_2 -ot és a minta víztartalmát vákuumbepárlással eltávolítják. A bepárlási maradékban a nem illékony szerves komponensek maradnak vissza. A bepárlást követően a lombikot levegőn kinyitják és 100 mg KMnO_4 -ot adnak a bepárlási maradékhoz, majd 10 órán át 70°C -on tartják. Kutatásaimhoz ezt a bepárlási módszert kisebb technikai módosításokkal adaptáltam, de a roncsoláshoz nem KMnO_4 -ot, hanem a kromátos kémiai oxigénigény meghatározásához használt szabvány alapján kénsavas kálium-dikromát oldatot alkalmaztam (*ISO6060, 1992*), mint a teljes szén feltérásnál is. A bepárló lombikokba mért referencia anyagokhoz (IAEA-C6 és -C9) 500 ml nagy tisztaságú szénmentes MilliQ vizet, majd 15 ml tömény foszforsavat adagoltunk. A lombikot 35°C -os vízfürdőben 24 órán át pároltuk, amelynek hatására a vízzel együtt a minta szerves és illékony szerves széntartalma is eltávozott. Ezt követően a lezárt lombikba az előző fejezetben bemutatott módszer szerint 20 ml kifűtött kálium-dikromátos, ezüst-szulfátos kénsav oldatot adagoltunk szeptumon keresztül, a lombik kinyitása nélkül és 120°C -on 2 órán keresztül melegítettük. A roncsolást követően a CO_2 gázt az online vákuumrendszeren fejtettük le.

A kísérletek során azonban a felhasznált Fischer gyártmányú analitikai tisztaságú foszforsav sem bizonyult elég tisztának, ezért többféle foszforsavat is kipróbáltunk. A Sigma Aldrich által forgalmazott 99 % és 99,99 % tisztaságú foszfor-pentoxidból készített foszforsav sem bizonyult megfelelően szervesszénmentesnek, így a háttér az alkalmazott vegyszerekkel 5-8 pMC alá nem sikerült leszorítani. A szennyeződés mértékét úgy állapítottuk meg, hogy a mintákkal párhuzamosan foszfor-szerves szén (IAEA-C9-es faminta), és nagyobb aktivitású cukor oldatot (IAEA-C6-ot) is preparáltunk és a mérést követően a várt értékektől tapasztalt eltérésekből kiszámítható volt a szennyező szén mennyisége és ^{14}C tartalma. Az alkalmazott vegyszerekkel bevitt

szennyeződés miatt ez a módszer nem igazán alkalmas háttér közeli minták méréséhez (vízkor > 10 ezer év, fajlagos ^{14}C < 25 pMC), mert a szennyező miatt a végeredmény nagy bizonytalansággal lenne terhelve. Mindazonáltal fiatalabb vizek, és különösen a nukleáris környezetellenőrzés terén ez a preparálási módszer kielégítően alkalmazható. A szennyezőtől eredő hiba elhanyagolható mértékű marad, illetve korrekcióba vehető.

- Az eredmények összefoglalása

Mintapreparálási módszert dolgoztam ki, mellyel vízminták összes széntartalmának és nem illékony oldott szerves széntartalmának elkülönített mérése lehetséges AMS technikával. A kitermelés összes szén mérés esetén reprodukálhatóan 74-79 % volt, az elérhető háttér < 2 pMC, nem illékony oldott szerves szén esetében 80-90 %-os hozam és 5-8 pMC-s háttér volt elérhető, rendre 20 ml, illetve 800 ml vízmintából.

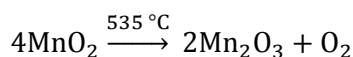
4.6. Zártcsöves MnO₂-os égetési módszer fejlesztése

A 4.1. fejezetben bemutatott online mintafeltárási és CO₂ gáztisztító rendszer beüzemelését követően már ezernél több valós minta feldolgozása történt meg. Az online mintafeltárási rendszernek nagy előnye a rugalmassága. Kisebb átalakításokkal igen széles körű felhasználási módokat kínál (többhőmérsékletű lépcsőzetes égetés, változatos oxidációs reagensek alkalmazhatósága), miközben minden egyes paramétert folyamatosan kontroll alatt tarthatunk.

Azonban a nagy belső térfogata miatt nagyvákuum szivattyúk alkalmazása szükséges, ami igen költséges és érzékeny technológia. Továbbá szerves minták égetése esetén olyan illékony vegyületek is keletkeznek, amelyek kikerülve a magas hőmérsékletű zónából az égető rendszer nem fűtött hidegebb felületein kondenzálódnak. Ez különösen a nagy fehérje tartalmú mintáknál jelentkezik, mint például a kollagén. A jelenség idővel memóriaeffektust okozhat, hiszen a korábbi minták anyagának egy része a rendszerben ragadhat. Ennek elkerülése érdekében bizonyos elemeit rendszeres időközönként tisztítani kell.

Az online technika fent leírt hátrányai miatt az AMS szerves minta égetési módszerünket továbbfejlesztettem.

Az irodalomban fellelhető néhány publikáció, melyekben mangán-oxid (MnO₂) és réz-oxid keveréket alkalmaztak elsősorban aeroszolok széntartalom, stabilizotóp-arány ($\delta^{13}\text{C}$) és ¹⁴C meghatározására (Fung, *et al.*, 2002; Fung, 1990; Vandeputte, *et al.*, 1996). A mangán-oxid kémiai tulajdonságai alapján azonban elméletileg önmagában is alkalmazható lenne szerves minták égetésére. A bomlása a következő reakcióegyenlettel írható le:



A mangán-oxid bomlási hőmérséklete lényegesen alacsonyabb a réz-oxidénál, ezért az égetéshez nem szükséges kvarccső használata, ami nagyban egyszerűsíti a módszer gyakorlati alkalmazhatóságát.

4.6.1. Az oxidáció határfokának vizsgálata

Az égetés hőmérsékletének az oxidáció határfokára gyakorolt hatását nem vizsgáltam, mert a MnO₂ bomlásához legalább 535 °C szükséges, a használni kívánt boroszilikát üvegcső pedig már 600 °C közelében lágyulni kezd, ezért minden égetést 550 °C-on végeztem. A hőkezelés szükséges idejét grafit minták égetésével vizsgáltam, mivel a grafit az egyik legnehezebben éghető mintatípus

a ^{14}C mérések körében. Az égetőcsövekbe századmilligramm pontosan mért grafit mintákat mértem, amelyeknek tipikus mennyisége 1 mg volt. A mintákhoz 100-szoros mennyiségű MnO_2 -ot adagoltam. A próbák alkalmával 24, 48 és 72 órás égetési időket alkalmaztam. A viszonylag alacsony égetési hőmérséklet ellenére már a 24 órás égetési idő alkalmazása mellett is 89 ± 3 %-os hozam érhető el, míg 48 órás égetés esetén a grafit gyakorlatilag teljes mértékben elégethető (98 ± 2 %).

A grafitmintákat követően többféle referencia anyag égetését végeztem el, amelyknél szintén meghatároztam a hozamokat (5. táblázat). Olyan típusú mintákat vizsgáltam, amelyek leginkább előfordulnak a laboratóriumi munka során. Ezek a mintatípusok lényegesen könnyebben éghetőek, mint a grafit, ezért rövidebb, 12 órás égetési időt alkalmaztam.

5. táblázat. A MnO_2 -al égetett referencia minták hozamai

minta típus	átlagos mintatömeg (mg)	minta várt széntartalma (%)	hozam a minta szénére (%)
szulfanilamid	2,16	41,8	$96,4 \pm 1,4$
„kollagén” ^a	1,91	46 ^a	$102,7 \pm 5,0$
IAEA C6 szukróz	2,48	42,1	$97,2 \pm 2,4$
IAEA C7 oxálsav ^b	3,76	19	$85,9 \pm 3,2$
IAEA C7 oxálsav ^c	2,92	26,7	$86,9 \pm 2,6$
IAEA C9 Kauri fa	4,3	48	$98,2 \pm 0,6$
Heidlebergi fa	2,64	48	$100,4 \pm 0,6$
IAEA C3 cellulóz	2,18	44,4	$87,2 \pm 0,7$

^a:7-hidroxi-propilamin (a kollagén fő komponense),

^b:kristályvizes ^c:krisztyálvíz mentes

Az égés reprodukálható volt és hatásfoka a legrosszabb esetben is jobb volt, mint 85 %.

4.6.2. A szükséges tisztítási lépések meghatározása

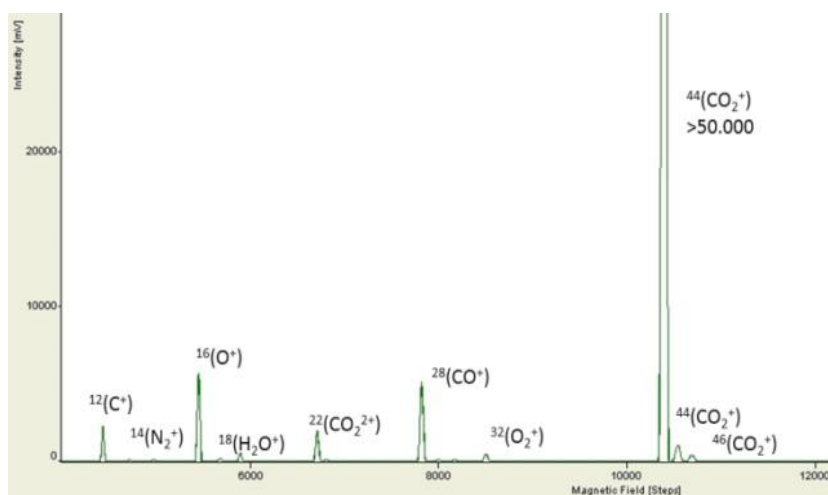
A zártcsöves égetési módszer rutinszerű alkalmazásához egy gázkezelő rendszer megtervezése, megépítése is szükséges volt. Ehhez megvizsgáltam, hogy a mangán-oxiddal történő zárt csöves égéskor milyen égéstermékek keletkeznek és, hogy ezek milyen módszerrel választhatóak el a CO_2 -tól.

Az online mintapreparáló rendszer elvi alapjait figyelembe véve különböző geometriai összeállítású gázkezelő rendszereket építettem (6. táblázat).

6. táblázat Különböző gázkezelő rendszerek felépítése

teszt összeállítás	1. vízcsapda	Ag-Cu katalizátor	2. vízcsapda	CO ₂ csapda	ismert térfogat
1. teszt	✓	✓	✓	✓	✓
2. teszt	✓	✓	-	✓	✓
3. teszt	✓	-	-	✓	✓

Az égetési próbák alkalmával szulfanilamidot használtam, amely ismert sztöchiometriai arányban tartalmaz szenet és a potenciális szennyezőként jelentkező nitrogént, hidrogént és ként is. Az egyes összeállítások megfelelőségét a gázkezelő rendszereken végigvezetett elégetett minták gázösszetételének mérésével ellenőriztük Thermo Delta^{plus}XP típusú stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerrel. A mérést scan módban hajtottuk végre, mely azt jelenti, hogy a műszer a beállított tömegszám tartományt adott tömegegységenként méri végig. Ezzel a módszerrel a gáz tömegspektrumát mérjük, s így képet kapunk a mintagáz tisztaságáról. A próbákat a 6. táblázatban feltüntetett sorrendben végeztem, a bonyolultabb összeállítástól az egyszerűbb felé. Az eredmények alapján mindhárom összeállítás esetében tiszta CO₂ gázt kaptam (17. ábra). A tömegspektrumban csak a CO₂ molekula- és töredékionjai voltak azonosíthatóak.



17. ábra A szulfanilamid 3. rendszer összeállítással kapott tömegspektruma

Mivel mindhárom elrendezés tartalmazott vízkifagyasztó csapdát, a víz jelenléte nem is volt várható. A $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os csapda hőmérsékletén a NO_2 és a SO_2 gőznyomása rendre 9 és 58 mbar. Ezen a hőmérsékleten a tömegspektrumban jelentkeznie kellett volna NO_2 és a SO_2 csúcshoz. A jelenség alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a nitrogén- és kén-oxidok a MnO_2 mangán tartalmával reakcióba lépnek és szilárd halmazállapotú vegyületet alkotnak. A szakirodalomban fellelhető, hogy a MnO_2 -al eltávolítható a minta kéntartalma (Jull, et al., 2000).

A 3. elrendezés alapján rozsdamentes acél (Swagelok[®]) alkatrészekből építettem egy gázkezelő rendszert (18. ábra).

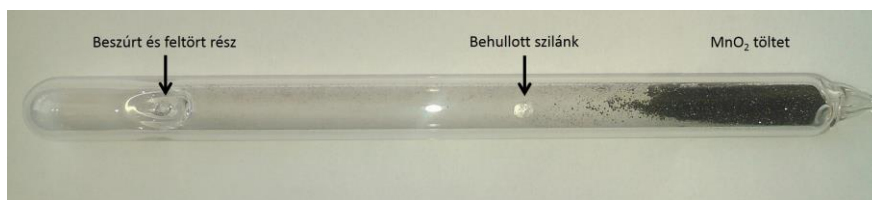


18. ábra. Gázkezelő rendszer MnO_2 -os feltáráshoz

Az építéséhez nagyvákuum technikai alkalmazásra szánt szelepeket használtam, hogy a levegő beömlést minimálisra csökkentsem. A rendszerben csak a legszükségesebb helyeken van gumitömítés, ahol lehetett fémtömítéses (VCR Swagelok[®]) csatlakozókat alkalmaztam, így a feltáró 10^{-7} mbar-ig gáztömör lett.

A gázkezelő rendszer első egysége a törő (1-es szelep alatt). Zártcsöves égetés esetén megoldandó probléma volt a leforrasztott üvegszövek felnyitása, ami csak töréssel lehetséges. Sajnos a feltöréskor keletkező nagy mennyiségű üvegszilánk idővel tönkre teszi a tömítéseket és a legelterjedtebben használt harmonikacsöves törő egységeket is. Az általam tervezett törő egység segítségével azonban üvegtörmelék nélkül lehet feltörni az égetőcsöveket, amely

mindamelllett, hogy kíméli a gázkezelő rendszer alkatrészeit gyors mintacserét tesz lehetővé (19. ábra).



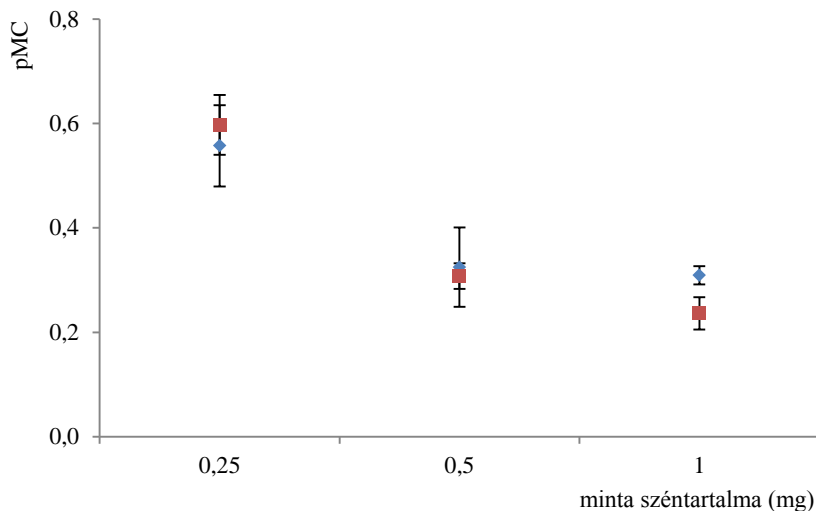
19. ábra A feltört MnO₂-os égetőcső fotója

A törő az üvegcső beszívott homorú részét töri be. A keletkező szilánk az üvegcső belsejébe hullik. A törő további előnye, hogy a leforrasztott csővég a vákuumtérrel kívül helyezkedik el, ezért az esetlegesen hibás leforrasztásból eredő hibák könnyen észrevehetőek.

A következő egység egy felületnövelt U alakú üvegből készült kifagyasztó csapda, mely az égés során keletkező vizet köti meg (18. ábra, „Vcs”). A csapdát szárazjég és izopropil-alkohol keverékével hűtjük, amelyet folyékony nitrogénes csapda követ. Ebben a CO₂ kifagyasztása történik („CO₂cs”). A CO₂ kifagyasztását követően CO₂-ot kiterjesztjük egy pontosan ismert térfogatba. Az ide kiterjesztett gáz nyomását egy 0,01-660 mbar közötti nyomástartományban működő nagy pontosságú MKS[®] Baratron 626 típusú nyomásmérővel mérjük.

A gázkezelő rendszer belső térfogata lényegesen kisebb az online feltáró rendszerénél, ezért nem szükséges nagyvákuum szivattyúk alkalmazása. A rendszer szívását ezért a drága és érzékeny turbomolekuláris szivattyú kihagyásával száraz, olajmentes scroll szivattyúval (Varian[®] SH-110 és annak segédvákuumaként egy Varian[®] IDP-3) oldottam meg. A sorba kötött két scroll szivattyúval $8 \cdot 10^{-3}$ mbar végvákuum érhető el, olajmentesen.

A végvákuum megfelelőségét és a maradéklevegő hatását csökkenő mennyiségű ¹⁴C mentes (mélygeológiai, fosszilis) CO₂ gáz mintaként történő feltárásával és mérésével ellenőriztem. Az modell mintákkal párhuzamosan azonos mennyiségű CO₂ gázt is lefejtettem nagyvákuum rendszeren, hogy a grafitizációs háttérrel is nyomon követhessem. A minták radiokarbon koncentrációit a szénmennyiség függvényében ábrázoltam (20. ábra).

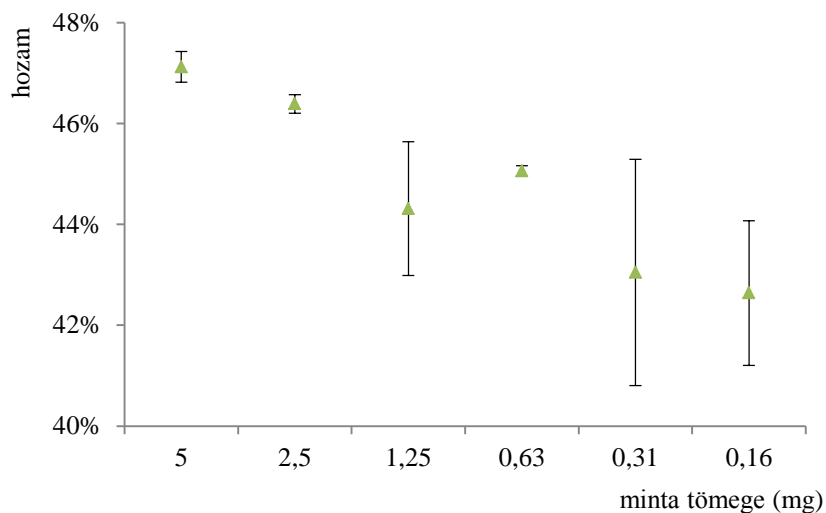


20. ábra A maradéklevégő hatása a minta radiokarbon tartalmára (barna négyzet: feltárón átvezetett CO₂ gáz, kék rombusz: tiszta háttér CO₂ feldolgozás nélkül)

A csak elővákuumra szívott feltárón átvezetett háttér gáz ¹⁴C tartalma nem mutatott eltérést a nagyvákuum rendszeren lefejtett kezeletlen mintákhoz képest. De mindkét esetben megfigyelhető háttérnövekedés a mintamennyiség csökkenésével arányosan, amely a grafitizációs háttér eredménye.

4.6.3. Referencia minták ¹⁴C tartalmának mérése

A minél jobb égési hatások mellett a mérés eredményét elsősorban a preparáláskor bevitt szennyező szén határozza meg. Ebben az esetben a fő szennyező forrás a MnO₂ lehet. A legtisztább MnO₂-ot néhány előméréssel választottam ki. IAEA-C9 háttér mintát égettem el különböző gyártmányú 450 °C-on kiizzított MnO₂-al. A legalkalmasabbnak a Sigma Aldrich® által forgalmazott MnO₂ Reagent Plus >99 % vegyszer bizonyult. Szokványos mennyiségű (1-2 mg C) IAEA-C9 esetében nem tapasztaltam háttér növekményt. Az előző próbákat követően csökkenő mennyiségű IAEA-C9 mintákat arányos mennyiségű MnO₂-al égettem el és ellenőriztem az égés hatásfokát (21. ábra).

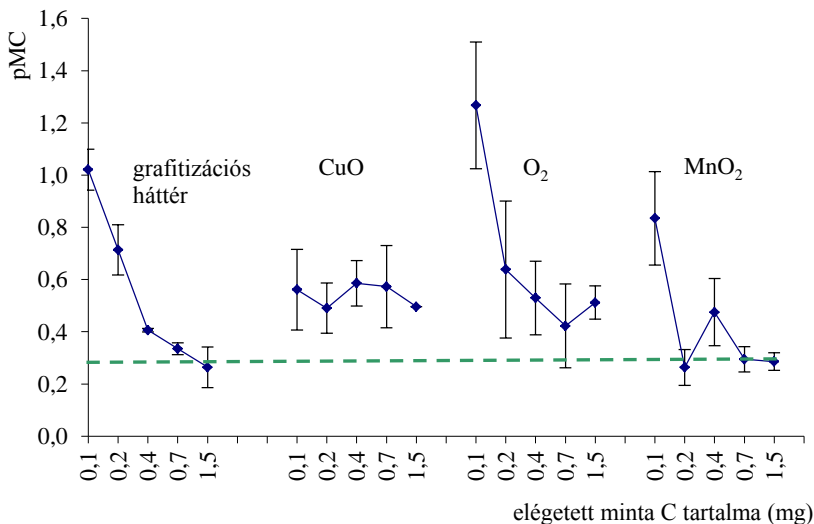


21. ábra Az IAEA-C9 hozama a bemért mintamennyiség függvényében

A hozama a nagyobb minták esetében a várt értéket adta, de a mintamennyiség csökkenésével egyértelműen csökkent. A reprodukálhatóság a kis minták esetében elmaradt a normál mintákétól. Ezt a bemérés és a nyomásmérés hibájának növekedése okozza.

4.6.4. A mangán-oxidos eljárás összehasonlítása más módszerekkel

A módszert összehasonlítottam a laboratóriumunkban alkalmazott réz-oxid, illetve oxigén segítségével történő online égetéssel. Az eredmények alapján a MnO_2 -os égetés jobb hozammal és jobb reprodukálhatósággal rendelkezik a másik két módszernél. A keletkezett mintákat zárt csöves titán-hidrides grafitizálást követően AMS ^{14}C mérésre használtuk fel (22. ábra).



22. ábra. Az egyes égetési módok szennyező hatása az IAEA-C9 faminta radiokarbon tartalmára

Az ábrán a zöld szaggatott vonal az IAEA-C9 referencia anyag névleges radiokarbon tartalmát jelöli. A grafitizációs háttér a grafitizálással a mintához adott szennyezés, ami minden mintában jelentkezik. A grafitizációs háttér minden esetben levontam. A három módszert összehasonlítva látható, hogy a névleges értéket leginkább a MnO_2 esetén kaptuk vissza. A réz-oxiddal történő égetés adataiból látható, hogy 0,2 pMC-s többlet ^{14}C szennyezést kap a minta, mely lényegében független a mintamennyiségtől. Az oxigénes égetés esetében is háttérnövekedés tapasztalható a mintamennyiség csökkenésével, mivel az alkalmazott oxigén mennyisége állandó, így a konstans szennyező hatása egyre erőteljesebben jelenik meg a csökkenő szénmennyiséget adó, egyre kisebb mintaméret mellett. Összességében megállapítható, hogy a minta várt radiokarbon tartalmát legkevésbé a MnO_2 -al való égetés befolyásolja.

4.6.5. A módszer alkalmazhatósága különböző mintatípusokra

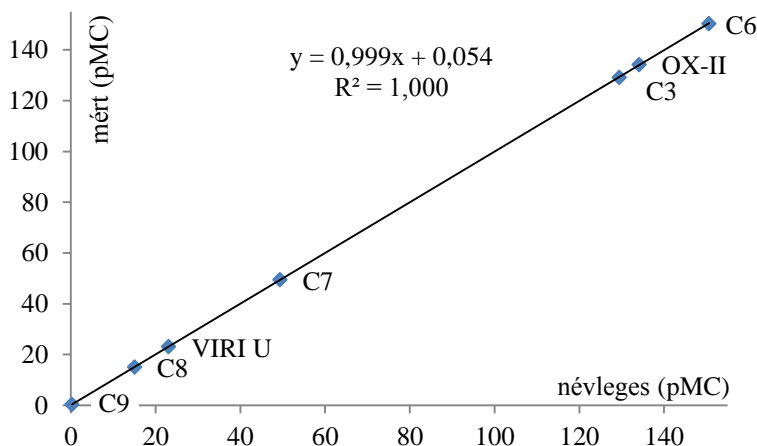
A kidolgozott módszerrel többféle anyagi minőségű ismert radiokarbon tartalmú minta égetését és mérését végeztem el (7. táblázat).

7. táblázat. Különböző referencia anyagok mérési eredményei

mintanév	minta anyaga	névleges (pMC)*	mért átlag (pMC)
C9	fa	0,2-0,33	0,29±0,05
C8	oxálsav	15,03±0,17	15,05±0,15
VIRI U	huminsav	23,05±0,02	23,05±0,03
C7	oxálsav	49,35±0,12	49,44±0,06
C3	cellulóz	129,41±0,06	129,20±0,45
OX-II	oxálsav	134,07±0,04	134,21±0,2
C6	cukor	150,61±0,11	150,31±0,33

*: (Gröning, 2007)

Az adatokat több egymástól függetlenül feltárt, égetett és grafitizált minta eredményeinek átlagából képeztem. A következő ábrán a mérési eredmények átlagait ábrázoltam a névleges értékek függvényében (23. ábra).



23. ábra. A referencia anyagok mérési eredményei a névleges értékek függvényében

A mérési eredményekre lineárisan illesztett függvény meredeksége 0,999 bizonytalansága 0,001, a tengelymetszet 0,05±0,12. A determinációs együttható szintén 1,000 ami igen erős korrelációt jelent, amely a módszer különböző mintatípusokra való alkalmazhatóságát támasztja alá.

- Az eredmények összefoglalása

Alacsony hőmérsékletű (550 °C) zárt csöves égetési módszert dolgoztam ki mangán-oxid oxidálószer segítségével szerves minták égetésére, mellyel a szokványos mintamennyiség töredékének (0,1 mg) feltárása esetében is szennyezés mentes égetés lehetséges. Ez a korlátozott mennyiségben rendelkezésre álló minták hatékony feldolgozását is lehetővé teszi (pollen, bakteriológiai, orvosbiológiai minták stb.). Továbbá a módszer élőmunka igénye a korábban használt réz-oxidos égetéshez képest a körülbelül hatodára csökkent.

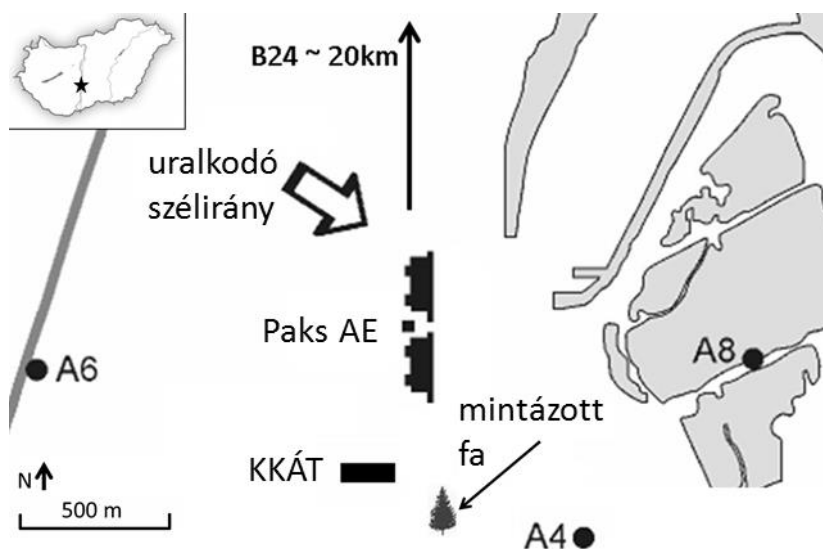
5. A módszerek alkalmazásai terén elért eredmények

Az előzőekben bemutatott módszerek fejlesztésére azért volt szükség a HEKAL AMS laboratóriumban, hogy számos kutatási területen alkalmazhassuk az AMS technika adta előnyöket és lehetőségeket többek között a nukleáris környezetellenőrzés területén is.

5.1. A Paksi Atomerőmű környezetében nőtt fa ^{14}C tartalmának vizsgálata

A Paksi Atomerőmű környezetében számos légköri ^{14}C ellenőrző állomás üzemel. Többek között a térképen A4, A6 és A8-al jelölt pontokon (24. ábra.). Az erőműtől délkeleti irányban az A-4-es állomáson gyűjtött légköri mintákban kismértékű, de egyértelműen emelkedett radiokarbon koncentrációk mérhetőek, különösen a légköri szén szerves frakciójában (Molnár, et al., 2007).

Az előbbieket ismeretében az erőmű környezetéből erdei fenyő (*Pinus sylvestris* L.) faégygyűrű mintákat gyűjtöttünk a légköri radiokarbon kibocsátás környező növényekben jelentkező járulékának, mérték és időbeli alakulásának tanulmányozása céljából. Azért esett a választás fás szárú évelő növényzetre, mert a faégygyűrűk mérésével több évre visszamenőleg éves felbontásban kaphatunk képet a létesítmények múltbéli radiokarbon kibocsátásának alakulásáról.



24. ábra. A Paksi Atomerőmű (AE) közelében mintázott fa és az A4, A6 és A8-as légköri ^{14}C ellenőrző állomások elhelyezkedése

5.1.1. Mintavételi pontok leírása

A mintákat 2010 októberében az A4-es állomás közelében, az erőmű kéményeitől DDK-i irányban 400 m-re (É 46° 35', K 18° 51'), és az erőműtől 20 km-re északra található Dunaföldvár határában a B-24-es ellenőrző állomás környezetében (É 46° 46', K 18° 56') vettük. A dunaföldvári mintavétel célja a regionális természetes ¹⁴C szint megállapítása volt. A vizsgált időszak 2000-tól 2009-ig terjedt.

A mintavétel növedékfűróval történt (Haglöf®), amellyel 5 mm átmérőjű sebet ejtettünk a fákon, sztenderd mellmagasságban. Legalább 3-4 furatot vettünk az egyes növényekből. A többszörös furatok segítségével a nehezen azonosítható évgyűrűk könnyebben elkülöníthetőek egymástól.

5.1.2. A minták feldolgozása

Az évgyűrűk szélességének és pontos határainak meghatározásához LINTAB digitális pozicionált táblát és TSAP szoftvert használtunk. Az azonosítást követően szike segítségével mikroszkóp alatt évgyűrűnket daraboltuk a furatokat (*Stokes & Smiley, 1968*). Az évgyűrűk α -cellulóz tartalmát el kell választani, hogy a mérést zavaró lignintől és viaszoktól megszabaduljunk. A mintapreparálást Némec által publikált lág-sav-lág-sav-fehéritési eljárással (BABAB) végeztem (*Némec, et al., 2010*).

A mintákat a 4.1. fejezetben tárgyalt online feltárával égettem el. A keletkezett szén-dioxidból zárt csöves grafitizálási technikával készítettünk grafitot és azokat MICADAS AMS-el mértük (*Rinyu, et al., 2013*). A mérés összeállításakor a két mintavételi pontról származó, de azonos évekhez tartozó mintákat egy mérési sorozatban mértük. A mérési időket úgy állítottuk be, hogy a mérés hibája a normalizációt és a háttér levonást követően is $\pm 5\%$ alatt maradjon. A mérési eredményeket bomlás- és stabilizotóp-korrekción követően Δ ezrelékben fejeztem ki, mert ez a mértékegység a legalkalmasabb olyan típusú vizsgálatoknál, ahol a radiokarbon koncentrációkat a keletkezés évére kell vonatkoztatni nem pedig a konvencionálisan elfogadott 1950-es évre (*Stenström, et al., 2011*).

5.1.3. Az évgyűrűk radiokarbon eredményei

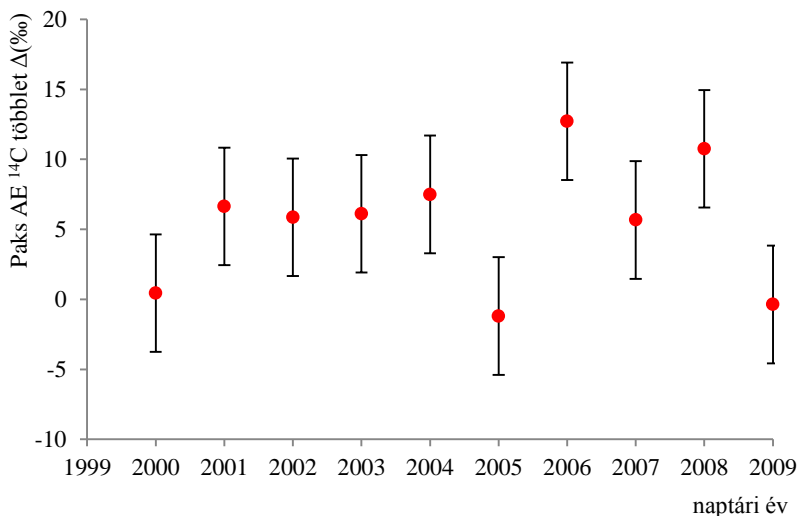
A légkör ¹⁴C koncentrációja a felszíni nukleáris fegyverkísérletek eredményeként az 1960-as évek elejére megduplázódott. Az 1963-as atomcsend egyezményt követően ez a légköri többlet az óceánokban oldott nagy

mennyiségű CO₂, a bioszférával való kicserélődés és a Suess effektus következtében folyamatosan csökken (Levin & Kromer, 2004; Hua, et al., 2000). A csökkenés mértéke napjainkban évente megközelítőleg 4-5 ‰, amely a mintázott faégyűrűk esetében is megfigyelhető volt. A faégyűrűk ¹⁴C koncentrációja mind a háttér (B-24) mind az Atomerőmű környezetében gyűjtött mintasorozat (Paks AE) esetében 44 ‰-kel csökkent a vizsgált 10 éves időszak alatt (8. táblázat).

8. táblázat. A faégyűrűk radiokarbon koncentrációjának változása ($\Delta \pm 5$ ‰).

égyűrű keletkezési éve	B-24	Paks AE	Paks AE többlet
2000	86	87	1
2001	79	85	6
2002	71	77	6
2003	68	74	6
2004	59	67	8
2005	54	53	-1
2006	45	58	13
2007	45	50	5
2008	40	51	11
2009	42	42	0

Három olyan év volt (2000, 2005 és 2009) amikor az Atomerőmű környezetében gyűjtött minta radiokarbon koncentrációja a háttér B-24-es minta értékeinél kisebb volt. Az erőmű környezetében mintázott fa csak egy két évvel volt idősebb a vizsgált időszaknál. Feltehetőleg az első 1-2 évben csemeteként valahol távolabb növekedhetett. Ezzel magyarázható az első teljes év háttérrel azonos értéke. A többi nyolc esetben, kis mértékben, de szisztematikusan $5,5 \pm 1,4$ ‰-el nagyobb a Paksi AE környezetéből gyűjtött fa égyűrűinek ¹⁴C koncentrációja a dunaföldvári regionális háttér értékénél (25. ábra).



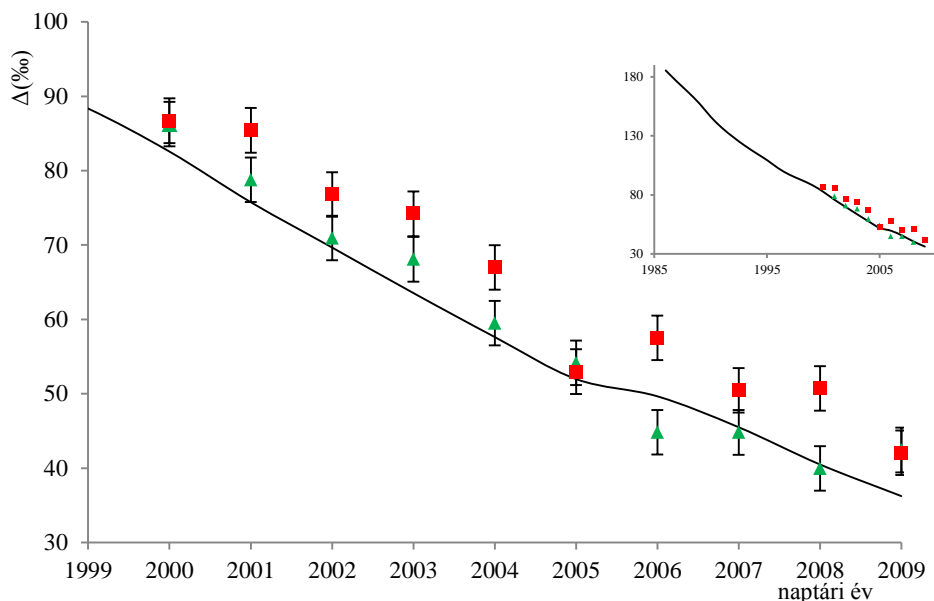
25. ábra. A Paksi AE fa többlet ¹⁴C tartalma a B-24 háttéréhez képest

A legnagyobb többlet 2006-ban jelentkezett, ami 13 ± 4 ‰-kel haladta meg a dunaföldvári azonos évhez tartozó értékét.

Az erőmű környéki fa közelében lévő A-4-es ellenőrző állomáson havi ciklusban légköri CO₂ és szénhidrogén mintavétel is történik. A fenyő legintenzívebb vegetációs időszakára (április-október) átlagolt a B-24 háttérállomáshoz viszonyított légköri ¹⁴C koncentráció többlet 12 ‰ a CO₂ és 67 ‰ a szénhidrogén frakcióra (Molnár, et al., 2007). Ezen értékek alapján megállapítható, hogy az erőmű által kibocsátott szénhidrogén frakcióban jelen lévő ¹⁴C nem vagy csak nagyon kis mértékben épül be a fenyő vázanyagaiba.

5.1.4. Az évgyűrű eredmények összevetése légköri háttér adatokkal

A mérési eredményeket a svájci Alpok Jungfraujoch hegycsúcson (3466m) folyamatosan mért levegő adataival (JFJ) (Levin, et al., 2008) is összevettem (26. ábra). A JFJ levegő eredményei közül az április és október közötti havi értékek számtani átlagát képeztem, hogy a mintául szolgáló fa vegetációs időszakára jellemző légköri radiokarbon átlag értékeket reprezentáljam.



26. ábra. A Paksi (piros négyzet) és a dunaföldvári (zöld háromszög) faévgyűrűk ^{14}C eredményeinek összehasonlítása a Jungfrauoch-i levegő (folytonos vonal) fajlagos radiokarbon koncentrációjával.

A JFJ levegőre vonatkozó 2008-2009-es értékeket a korábbi adatok alapján becsültem. Az ábráról leolvasható, hogy a háttér mintául szolgáló dunaföldvári fa eredményei szinte minden esetben hibán belül egyeznek a tőle légvonalban 800 km-re lévő 3466 m magas Jungfrauoch csúcs légköri CO_2 adataival. A Paksi Atomerőmű környezetéből származó évgyűrűk átlagos többlet ^{14}C koncentrációja 7 ± 1 ‰, mely összemérhető az éves természetes csökkenés mértékével.

- Az eredmények összefoglalása

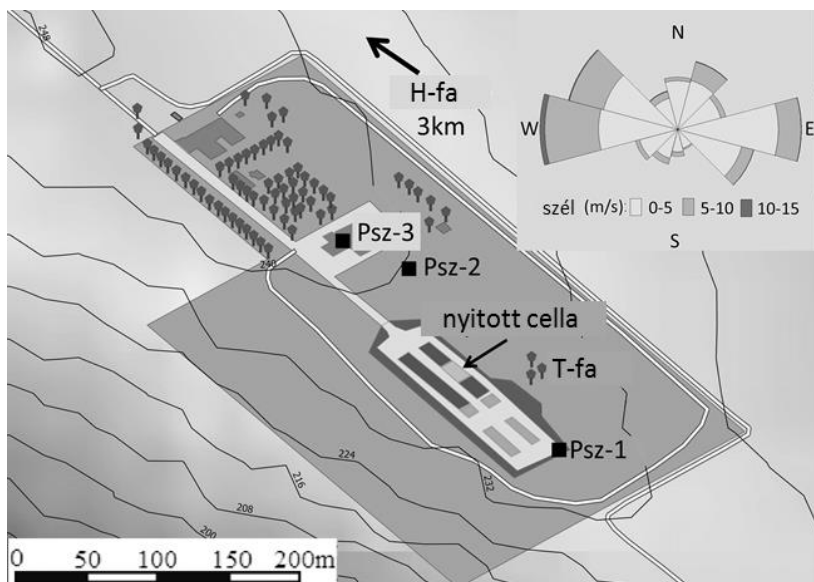
A Paksi Atomerőmű környezetében nőtt fa évgyűrűinek fajlagos radiokarbon koncentrációja kis mértékben, de szisztematikusan nagyobb a háttérként választott dunaföldvári fa radiokarbon koncentrációjánál. A többlet a 10 vizsgált évre átlagosan $5,5 \pm 1,4$ ‰ volt. A dunaföldvári fa radiokarbon eredményei a tőle 800 km-re lévő svájci Jungfrauoch hegycsúcs légköri adataival hibahatáron belül egyeznek, ezért megállapítható, hogy a dunaföldvári háttér terület nem terhelt jobban sem helyi fosszilis, sem nukleáris környezetszennyezés által, mint a svájci Alpok levegője.

5.2. A Püspökszilágyi RHFT környezetében nőtt fa ^{14}C tartalmának vizsgálata

A Püspökszilágyi RHFT területén 2004-től a Paksi Atomerőmű környezetében is üzemelő lévő légköri ^{14}C mintavételre alkalmas berendezések üzemelnek. A területről származó légköri mintákban a természetes szintet szignifikánsan meghaladó radiokarbon koncentrációk jelentkeztek (*Isotoptech, 2012*).

5.2.1. Mintavételi pontok leírása

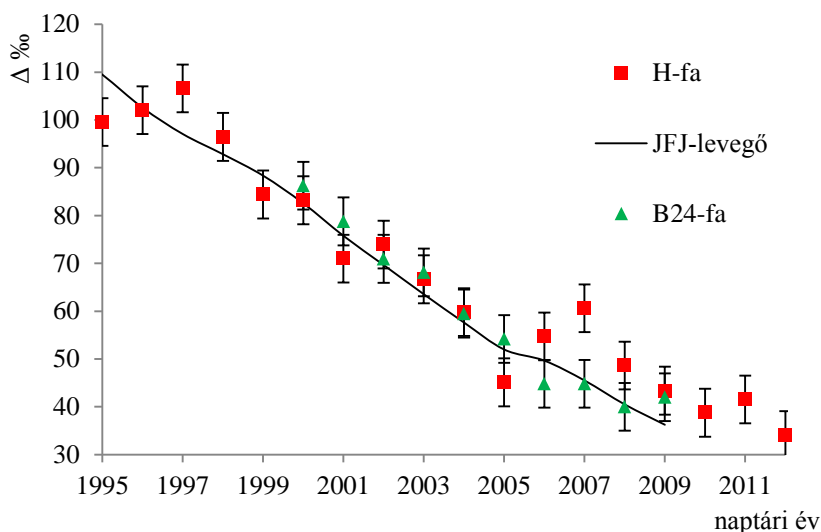
A Püspökszilágyi RHFT környezetében 2013 májusában gyűjtöttünk nemesnyár (*Populus euramericana*) faévgyűrű mintákat. A mintavételt a hulladéktároló területén a nyitott állapotban lévő A65-66-os cellától 50 m-re az uralkodó szélirányban végeztük (É 47°43', K19°18') (27. ábra). A regionális természetes háttér megállapításának céljából a háttér mintát az uralkodó széliránnyal ellentétes irányban ~3 km-re (É47°44', K19°16') vettük meg. A mintázott időszak 1995-től 2012-ig terjedt. A mintafeldolgozás és mérés az 5.1.2. fejezetben leírtak szerint történt.



27. ábra. A Püspökszilágyi RHFT közelében gyűjtött (T-fa) és a háttérként vizsgált fa (H-fa) elhelyezkedése

5.2.2. A regionális természetes háttér meghatározása

Ahhoz, hogy megállapítsam a mintavételi területre jellemző természetes regionális radiokarbon szintet a radioaktív hulladéktárolótól 3 km-re északra nőtt háttérfa (H-fa) radiokarbon tartalmát is megvizsgáltam. Kérdés volt, hogy vajon ebben a távolságban nőtt fa kezelhető-e az RHFT radiokarbon kibocsátásától mentes természetes háttérként. Ehhez a mérési eredményeket összehasonlítottam az előző kutatásban szereplő dunaföldvári (B-24), illetve a Jungfraujoch-i levegő a nyárfa vegetációs időszakára átlagolt adatival (28. ábra).



28. ábra. A Püspökszilágyi háttérfa ^{14}C koncentrációjának összehasonlítása a dunaföldvári fa és a Jungfraujoch levegő értékeivel

A faévyűrű adatok a legtöbb esetben hibán belül egyeznek. Ez azt jelenti, hogy a két terület légköri radiokarbon koncentráció tekintetében azonos. Hibán túli (1σ) különbség csak 2007-ben jelentkezett. A mintavételből és a mérés bizonytalanságából eredő hibák kiküszöbölése érdekében az adatsorok átfedő 10 évének átlagait képeztem. A H-fa hibán belüli elhanyagolható 3 ± 7 ‰ átlagos többletet mutatott a B-24-hez képest.

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a RHFT nincs mérhető hatással az uralkodó széliránnyal ellentétes irányban tőle 3 km-re nőtt fa fajlagos radiokarbon koncentrációjára, így ez a telephelyen nőtt fa többlet ^{14}C tartalmának meghatározásához vonatkoztatási szintként felhasználható. Ugyanakkor a faévyűrűk mérését célszerű lenne kiegészíteni a környező

falvakból vett faminták méréseivel, így információt kapnánk a lakosságot érintő esetleges terhelésről is.

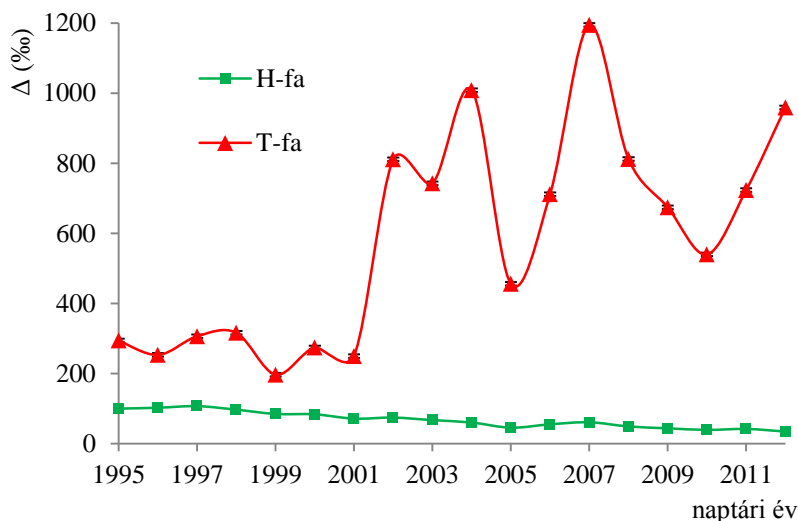
5.2.3. Az RHFT területén gyűjtött fa eredményei

Az RHFT telephely járulékát úgy fejezhetjük ki, hogy a telephelyen gyűjtött fa (T-fa) radiokarbon eredményeiből levonjuk a természetes regionális háttérrel (9. táblázat).

9. táblázat. A tárolói fa ^{14}C koncentrációi és a háttérhez viszonyított többlet értékei (Δ ‰)

évvörű keletkezési éve	RHFT fa ^{14}C $\Delta_{\text{T-fa}} (\pm 10)$	többlet ^{14}C $\Delta_{\text{T-fa}} - \Delta_{\text{H-fa}} (\pm 15)$
1995	294	195
1996	253	151
1997	306	199
1998	316	219
1999	197	112
2000	274	191
2001	250	179
2002	811	737
2003	743	676
2004	1008	949
2005	456	411
2006	712	657
2007	1194	1134
2008	812	763
2009	674	631
2010	540	501
2011	723	682
2012	959	925

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy mesterséges eredetű radiokarbon mutatható ki a hulladéktárolóhoz közeli fában. A fa radiokarbon koncentrációja időben nagy változékonyságot mutat (29. ábra). Az 1999-ben mért legkisebb többlet is 112 %-kal volt nagyobb a háttérfa azonos évéhez tartozó eredményénél. 2007-ben a természetes szintet kétszeresen meghaladó 1134 %-es többlet jelentkezett a T-fában. A háttér feletti átlagos többlet radiokarbon koncentráció a vizsgált 18 évre 517 ± 321 % volt.



29. ábra. A telephelyi fa és a háttérfa ^{14}C koncentrációjának összehasonlítása

A mintázott időszak alapvetően két szakaszra osztható. Az első 1995-től 2001-ig terjedő viszonylag konstans 178 %-os többlettel és mindössze ± 36 %-es szórással jellemezhető. Ebben a szakaszban feltételezhetően a korábban elhelyezett és lezárt cellákból történő diffúz kibocsátás hozzájárulását láthatjuk. Ezt 2001-től a vizsgált időszak végéig jelentős ingadozással rendelkező szakasz követ, amely átlagosan 520 ± 320 % volt.

2000-ben kezdődött két tároló cella (A65-A66) feltöltése. A cellákba ideiglenesen néhány száz liter nagyobb ^{14}C aktivitású folyékony szerves hulladék betárolása történt. A T-fában 2002-ben tapasztalt kiugró értékek oka lehet a hulladékok biodegradációjának következtében jelentkező többlet radiokarbon kibocsátás.

A 2003-as évgűrűben kisebb visszaesés figyelhető meg. Ekkor a területen útburkolat felújítás történt, ami korlátozta a betárolási munkálatokat, továbbá a nyitott cellák védelme érdekében azokat sátor takarással látták el. A takarás

jelentősen korlátozta a még nyitott cellákban a levegő mozgását, így kevésbé jutott ki radiokarbon a környezetbe.

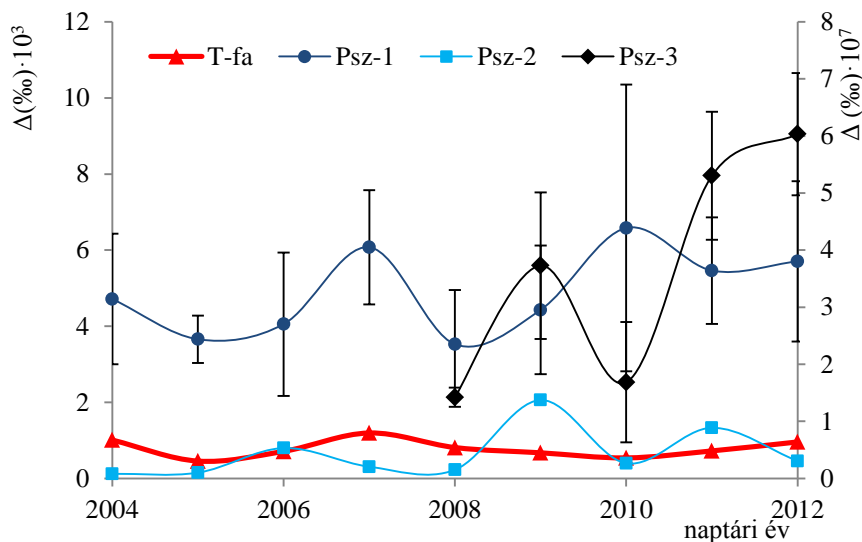
2005-ben jelentős visszaesés figyelhető meg, ekkor a cellák ideiglenes lezárása történt, amelyet 2007 és 2009 között más, korábban lezárt medencék újrainyitása követett. Ekkor egy demonstrációs program keretein belül a hulladékok kitermelése, újra csoportosítása és modern technológiával történő visszatárolása történt. Az intenzív hulladék kitermelés jelentkezhett a 2007-es faévgyűrűben. 2011-ben megnyitották a 2005-ben ideiglenesen bezárt cellákat, hogy a hulladékokat megfelelően kondicionálják. A 2011-es kiugró érték ezzel a tevékenységgel lehet összefüggésben.

Természetesen az előbbi feltevések nem feltétlenül magyarázzák a tapasztalt jelenségeket, de a faévgyűrűk radiokarbon koncentrációjának ilyen mértékű ingadozása mindenképpen összefügg a telephelyen végzett tevékenységekkel. Ellenkező esetben inkább közel állandó, a háttérhez képest megemelkedett értékeket kellene tapasztalnunk, a lezárt cellákból egyenletes diffúzió kibocsátás miatt, mint ahogyan az a 2001 előtti időszakban is tapasztalható volt.

A mérési eredményeket összevetettük az atombomba-csúcs idejét reprezentáló debreceni mérésorozat eredményeivel (*Hertelendi & Csongor, 1982*). A debreceni fa 1964-ben növekvő évgyűrűjében mért radiokarbon koncentráció 938 ‰ volt, amely nagyságrendileg egyezik a hulladéktároló területén növekvő fa 2007-es 1190 ‰-es legmagasabb értékével.

5.2.4. A légköri ^{14}C adatok összehasonlítása a faévgyűrűk eredményeivel

A Püspökszilágyi RHFT területének légköri ^{14}C terhelése folyamatos ellenőrzés alatt áll. A környezet és kibocsátás ellenőrzés 2004-ben kezdődött két kültéri egységgel, majd 2008-tól egy harmadik mintavevő egység is telepítve lett a hulladék feldolgozó üzem kéményében (Psz-3) (27. ábra). A kültéri egységek közül egy közvetlenül a tároló cellák szomszédságában (Psz-1), egy másik pedig a cellamező és a hulladék feldolgozó üzem között helyezkedik el (Psz-2). A légköri adatokból (*Isotopech, 2012*) a nemesnyár vegetációs időszakára átlagolt eredményeit összevettem a T-fára kapott értékekkel (30. ábra).



30. ábra. A légtéri mintavevők adatainak összehasonlítása a tároló helyi fa eredményeivel (jobb tengely: Psz-3)

A cellamező szomszédságában vett levegőmintákban (Psz-1) a ^{14}C koncentrációk lényegesen nagyobbak, mint a tőle 210 méterre lévő, távolabbi mintavételi ponton (Psz-2) gyűjtött levegőben. A Psz-1 ponton a légtér fajlagos radiokarbon koncentrációja átlagosan 4970 ± 1600 ‰, a Psz-2 ponton ennek csak tizede, 470 ± 280 ‰. A faévgűrűk értékei az átfedő időszakban nagyságrendileg jobban hasonlítanak a Psz-2 adataira, mindamelllett az időbeli változás tekintetében inkább a Psz-1-el figyelhető meg hasonlóság. Ez magyarázható azzal, hogy a fa közelebb van a tároló cellákhoz és a Psz-1-es mintavételi helyhez, mint a Psz-2-höz. A 2004 és 2007 közötti időszakban a telephelyi fa és a Psz-1 értékei hasonló trend szerint alakultak. Mindkét esetben kismértékű csökkenés majd monoton növekedés figyelhető meg, amelyet mindkét esetben csökkenés követett 2008-ban. A későbbiekben nem figyelhető meg összefüggés a két mintasorozat időbeli alakulásában.

A fa radiokarbon koncentrációja tovább csökkent és 2010-ben helyi minimuma van, amely a több nagyságrenddel nagyobb kéménylevegő (Psz-3) esetében is jelentkezik. A faévgűrűkön 2011 és 2012-ben észlelt növekvő tendencia megfigyelhető a Psz-3 esetében is. A fa és a Psz-1 és Psz-2 mintavételi pontok eredményei között nincs statisztikailag kimutatható korreláció, míg a Psz-3 kémény esetében viszonylag szoros ($r=0,65$) korreláció állapítható meg. Tehát a fa szempontjából a kémény a domináns, meghatározó forrás, hiszen több

nagyságrenddel aktívabb levegő távozik a kéményen, mint ami a tárolók közelében mérhető.

A mintavételi helyek térbeli felbontása nem elegendő ahhoz, hogy leírassuk a telephelyi fára ható források részarányát. Modell felállításához több mintavételi pontra lenne szükség. Továbbá a mintázott fa közvetlen környezetében is üzemeltetni kellene egy légköri mintavevő egységet a modell validálásához. A jelenlegi eredményekből azt állapíthatjuk meg, hogy a telephelyi fára nem csak a közelében lévő tároló cellák, hanem a technológiai épület kibocsátásai is hatással vannak.

- A faévgyűrű eredmények összefoglalása

A Püspökszilágyi RHFT hulladéktároló celláinak környezetében nőtt fa évgyűrűinek fajlagos radiokarbon koncentrációját jelentősen befolyásolja a telephelyről kibocsátott légnemű radiokarbon. A többlet a cellák szomszédságában összemérhető a légköri nukleáris fegyverkísérletek idején, a hatvanas években a Föld atmoszféráját jellemző radiokarbon szinttel. A háttér feletti átlagos többlet radiokarbon koncentráció az RHFT területén nőtt fa a vizsgált 18 évére igen nagy változékonysággal 517 ± 321 ‰ volt. A faévgyűrűk és a telephely légköri radiokarbon adatit összehasonlítva megállapítható, hogy lokálisan jelentős radiokarbon koncentráció különbségek jellemzik a terület levegőjét, amelyet feltehetőleg a váltakozó széljáráson és a domborzati viszonyokon túl a kibocsátási pontok inhomogén térbeli elhelyezkedése okoz.

5.3. Szerves ^{14}C vizsgálata a Püspökszilágyi RHFT talajvizeiben

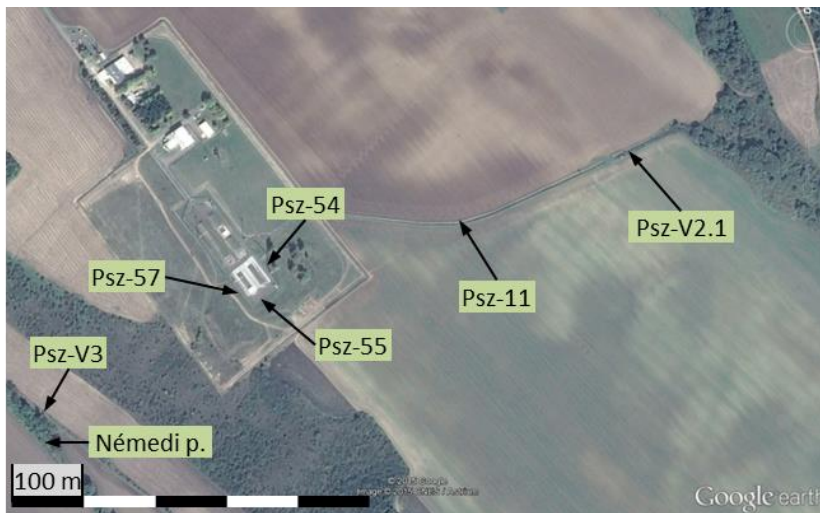
A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló talajvízfigyelő kútjaiból származó vízminták oldott szerveszénen időben eltolt többszöri mérésekor néhány minta esetében különös jelenséget tapasztaltunk. A vizek fajlagos radiokarbon koncentrációja a tárolási idővel a természetes szintet (100 pM) jóval meghaladó mértékben növekedett. Bizonyos minták esetében közel háromszoros aktivitás növekedést tapasztaltunk az első mérést követően 16 nappal (110 pM-ről 360 pM-re), amely három hónappal később a tárolás alatt tovább növekedett 430 pM-ig.

Ha feltételezzük, hogy a mintatartó edények nem megfelelően zártak és a minták légköri eredetű radiokarbonnal szennyeződtek a tárolás alatt, akkor a növekmény 100-105 pM-ig magyarázható lenne. Jelen esetben 400 pM-et meghaladó mérési eredményeink is születtek, amely már nem magyarázható az edények rossz zárásából adódó természetes radiokarbon szennyezéssel. A jelenség alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a vízmintákban eredendően jelen voltak olyan feltehetőleg szerves vegyületek, amelyek a természetesnél nagyobb fajlagos ^{14}C koncentrációval rendelkeztek, de a hagyományos foszforsavas feltárással nem táródtak fel. Azonban a szobahőmérsékleten történt mintatárolás közben a biológiai bomlási folyamatok hatására a vízminta oldott szerves széntartalma (DOC) szerveszén formákká alakulhatott, ami így már hozzáférhető lett a később megismételt foszforsavas feltárási módszerrel is. A tapasztaltak ismeretében célzott mintavételt végeztünk az RHFT talajvizeinek szerves ^{14}C tartalmának vizsgálatára.

5.3.1. Mintavétel és mintaelőkészítés

A talajvízfigyelő kutak közül azokat választottuk ki, melyekben várható volt, hogy a szerves frakciókban is jelentkezik valamilyen mértékű a létesítményekből származó többlet aktivitás (31. ábra). Továbbá néhány olyan kút is mintázásra került, amely feltételezhetően nem tartalmaz mesterséges eredetű radiokarbot, így referenciául szolgálhatott. A kutak tisztító szivattyúzását követően 1-1 liter szűretlen vízmintát vettünk, amelyet egyéb tartósítás nélkül, 4 °C-on hűtve sötétben tároltunk a feldolgozásig.

Feldolgozás előtt a mintákat 0,45 μm pórusméretű membránszűrőn szűrtük majd a 4.2. és 4.5. fejezetben bemutatott módszerekkel oldott szerveszén (DIC), teljes oldott szén (TC) és a nem illékony oldott szerveszén frakciók (NPOC) fajlagos radiokarbon koncentrációt mértünk AMS technikával.

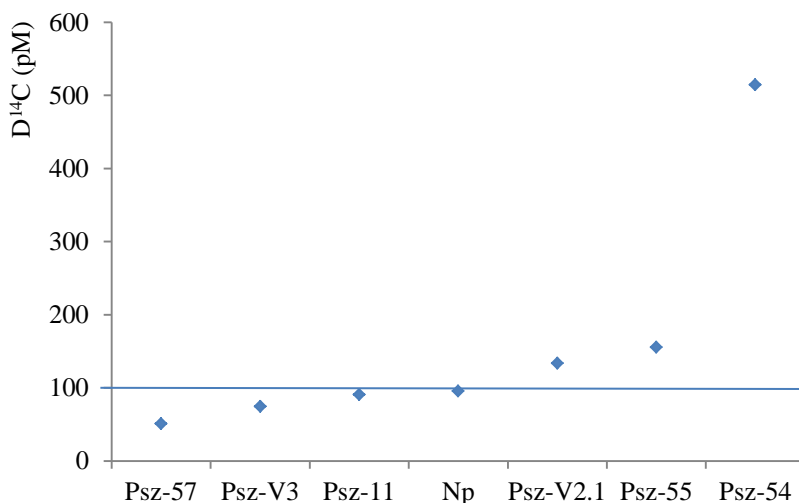


31. ábra. A Püspökszilágyi RHFT mintázott talajvízkútjainak elhelyezkedése (Google_Earth, 2015)

A ^{14}C mintafeltárás során nem határozható meg pontosan a szerves szén mennyisége, mely a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány mérés mellett az abszolút aktivitáskoncentráció kifejezéséhez szükséges információ, ezért Shimadzu típusú TOC-TN mérőműszerrel meghatározásra került a vizek szerves széntartalma (DIC), az összes oldott széntartalom (TC) és a nem illékony szerves szén mennyisége (NPOC) is.

5.3.2. A vizek szerves szénének radiokarbon eredményei

A korábbi összetétel mérésekből kiderült, hogy az összes szén meghatározó része (átlag $101 \pm 42 \text{ mg/dm}^3$ 95%) a szerves frakcióban van jelen, ezért várhatóan az aktivitás döntő hányadát is a szerves frakció fogja adni, kivéve, ha a szerves frakció fajlagos aktivitása lényegesen meghaladja a szerves frakcióét. A mérési eredményeket ábrázolva látható, hogy a vizsgált kút vizek fajlagos radiokarbon koncentrációja igen széles határok között változik (32. ábra). A Psz-57 kút régebben leszivárgott idősebb vizet (51 pM), a Psz-V3 kút idős és modern víz keverékét tartalmazza (74 pM). A Psz-11 kút vize friss csapadékvíz leszivárgásból származik, mert 91 pM-es értékével közel van a természetes $\sim 100 \text{ pM}$ szinthez. Három kút esetében mesterséges eredetű többlet radiokarbon észleltünk a szerves szén frakcióban, amelyek közül a Psz-54 kútban a természetes szintet csaknem ötszörösen meghaladó (514 pM) fajlagos radiokarbon koncentrációt mértünk.



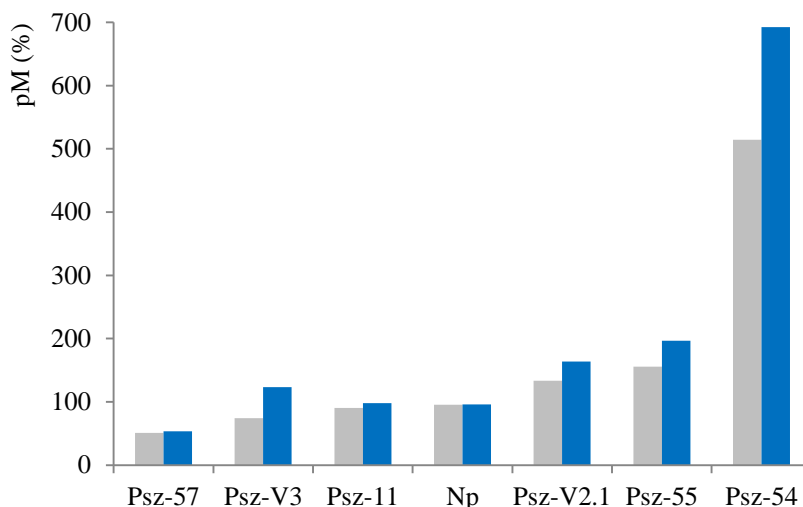
32. ábra. A vízminták oldott szerveszénének fajlagos radiokarbon koncentrációja az egyes kutakban (kék vonal: természetes szint) (bizonytalanság <0,5 %)

A telephely déli lejtője a Némedi patak vízgyűjtő területéhez tartozik, ezért a talajvizekkel párhuzamosan a patakából (Np) is gyűjtöttünk vízmintát. A patak vizének szerveszén eredetű radiokarbon koncentrációja csak néhány százalékkal marad el (95 pM) a természetes radiokarbon szinttől. Ez könnyen értelmezhető, hiszen a patak vize közvetlen kapcsolatban van a légkörrel.

5.3.3. A vizek összes szerveszénének radiokarbon eredményei

A dózisbecslési számításokhoz és a létesítményből kijutó összes radiokarbon mennyiségének meghatározásához a víz teljes széntartalmának feltárása és mérése szükséges. A vízminták összes széntartalmát a 4.5.1. fejezetben leírt módon króm-kénsavas roncsolással nyertük ki. Amennyiben a szerves frakció szerveszénének fajlagos radiokarbon koncentrációja különbözik a szerveszén frakciótól, akkor annak a teljes szén radiokarbon koncentrációjában is jelentkeznie kell.

Három minta (Psz-57, Psz-11, Np) esetében a szerveszén és az összes szerveszén radiokarbon tartalma között nem volt szignifikáns különbség (33. ábra). Négy mintánál (Psz-V3, Psz-V2.1, Psz-55 és Psz-54) azonban számottevő többlet jelentkezett az összes szerveszén mérése esetében a pusztán szerveszén frakcióhoz képest.



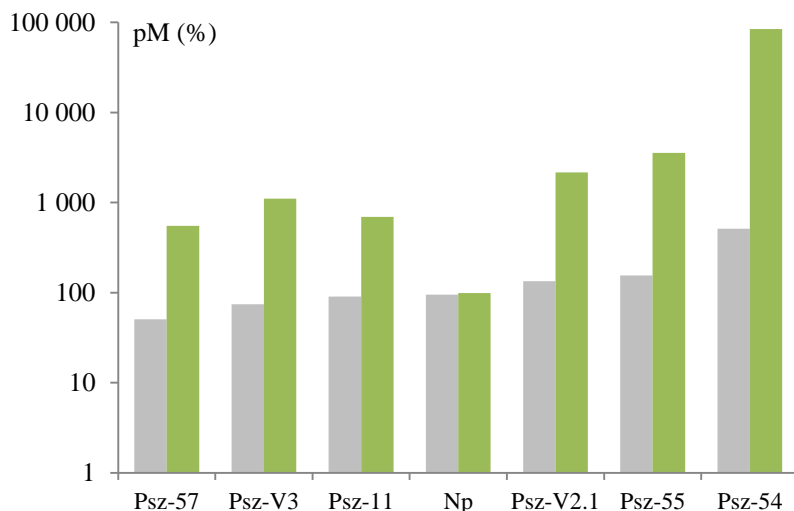
33. ábra. Az RHFT talajvíz minták szervesetlen (szürke) és összes oldott szénének (kék) fajlagos radiokarbon koncentrációinak összehasonlítása (bizonytalanság: <0,5 %)

Ebből arra következtethetünk, hogy a vizek szerves anyag tartalma mesterséges eredetű radiokarbondot tartalmaz. A Psz-54-es kút esetében a teljes frakció radiokarbon koncentrációja közel 7-szeresen haladja meg (692 pM) a természetes szintet. A Psz-V3 érdekessége, hogy pusztán a szervesetlen frakció figyelembevételével a telephely radiokarbon kibocsátásaitól mentes mintavételi pontnak tekinthető, ellenben ha figyelembe vesszük a teljes frakciót is, akkor egyértelműen terhelt kútnak mondható.

A Némedi patak a teljes szén eredményei alapján is külön választható a kútvíz mintáktól. Az összes és szervesetlen frakciók eredményei mérési hibán belül egyeznek egymással, ami azt jelenti, hogy a vízben oldott szerves alkotók is a légkörrel egyensúlyban lévő komponenseket tartalmaznak.

5.3.4. A vizek szerves szénének radiokarbon eredményei

A frakciónkénti összetétel mérésekből tudjuk, hogy csak néhány mg/dm³ a minták szerves eredetű széntartalma, ezért a szerves frakció várhatóan jelentős fajlagos aktivitással rendelkezik. Ennek igazolására a 0. fejezetben leírtak alapján feltártuk a minták nem illékony szerves széntartalmát és AMS mérést végeztünk. A mérés eredményeit összevetettük a létesítmény környezeti ellenőrzéséhez jelenleg elfogadottan használt szervesetlen frakció értékeivel (34. ábra).



34. ábra. Az RHFT talajvizeinek szervesen (szürke) és nem illékony szerves szénében (zöld) mért fajlagos radiokarbon koncentrációk összehasonlítása (bizonytalanság <10 %) (logaritmikus skála)

A vártak megfelelően jelentős radiokarbon aktivitás volt mérhető az RHFT talajvizeinek szerves frakciójából. A szervesen mérés alapján természetesnek, vagy természetes szint alattinak tartott kutak (Psz-57, Psz-V3, Psz-11) mindegyikében egyértelműen szignifikáns $\delta^{13}C$ aktivitást mértünk a szerves frakcióból. Ezekben az esetekben a szerves komponens fajlagos aktivitása 6-10 szerezsen meghaladta a szervesen mérés aktivitását.

A már a szervesen mérés alapján is terheltnek számító Psz-V2.1, Psz-55 kutak esetében még jelentősebb, 20-30 szoros aktivitástöbbletet mértünk a szerves frakcióban. A Psz-54 kút szerves radiokarbon koncentrációja kivételesen nagy, 84300 pM volt. Azonban a nem illékony szerves frakció anyagmennyisége csak 2,1 mg/dm³ szemben a szervesen mérés 101 mg/dm³-es értékével, ezért a víz abszolút aktivitását nem növeli meg ilyen mértékben, ahogyan azt a teljes szénre vonatkozó radiokarbon mérésekből is láthattuk. A talajvizek radiokarbonból származó abszolút aktivitáskoncentrációja az esetenként extrém nagy szerves aktivitás ellenére sem haladta meg a 0,2 Bq/dm³ értéket.

A Némedi patak volt az egyetlen olyan minta, melyben a szervesen és a nem illékony szerves frakció fajlagos radiokarbon koncentrációja nem különbözött egymástól. Tehát a szerves frakció is tükrözi a légkör aktuális fajlagos radiokarbon koncentrációját.

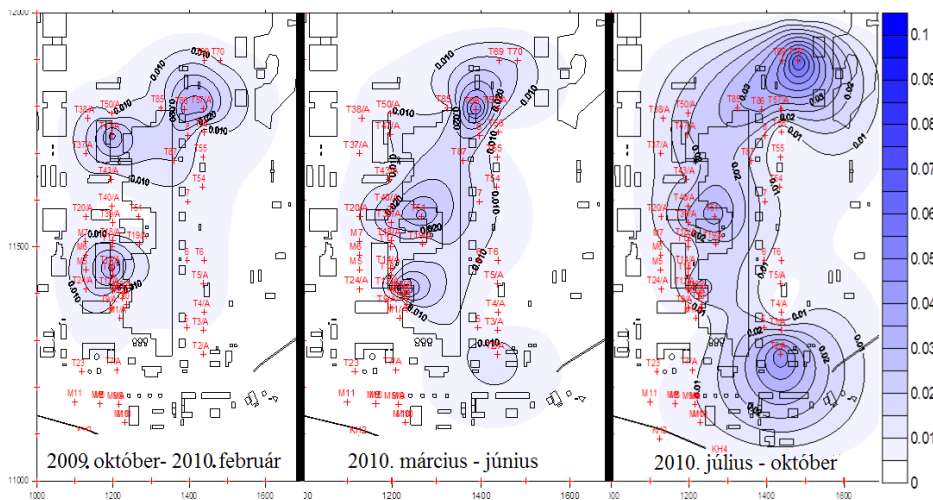
- Az eredmények összefoglalása

A Püspökszilágyi RHFT talajvizeiben mesterséges eredetű szerves kötésben előforduló radiokarbon található. A Psz-54-es figyelőkút vizében a nem illékony szerves eredetű fajlagos radiokarbon koncentrációja a természetes szintet 800-szorosan haladta meg. A szerves frakció anyagmennyisége azonban igen kicsi, ezért a minta teljes radiokarbon tartalmából származó abszolút aktivitáskoncentrációja ez esetben sem haladja meg a $0,2 \text{ Bq/dm}^3$ értéket.

Az eredmények ismeretében megállapítható, hogy az RHFT környezeti ellenőrzése során indokolt lenne a talajvíz teljes oldott széntartalmának radiokarbon koncentrációját mérni, mert a szerves frakció mellett a víz szerves anyag tartalma is jelentős radiokarbon aktivitást hordozhat. Ez még indokoltabb annak tudatában, hogy az RHFT-ben betárolt ^{14}C aktivitás jelentős része szerves anyag formájában (szcintillációs koktélok, biológiai kutatások hulladékai...) van jelen.

5.4. Szerves ^{14}C vizsgálata a Paksi Atomerőmű talajvizeiben

A Püspökszilágyi RHFT területén gyűjtött minták eredményeinek ismeretében a kutatást a Paksi Atomerőműre is kiterjesztettük. Az erőmű területén 25 db talajvízfigyelő kútban üzemel, az általam is fejlesztet vízminta vevő egység (0 fejezet) (Janovics, 2008; Svingor, et al., 2006). Az egyes kutak radiokarbon eredményeit Surfer[®] programmal ábrázolva könnyebben felkutathatóak az esetleges szivárgási pontok (35. ábra) (Isotoptech, 2010).



35. ábra. A Paksi Atomerőmű területén található talajvíz radiokarbon koncentrációjának változása (2009. október – 2010. október) (Isotoptech, 2010)

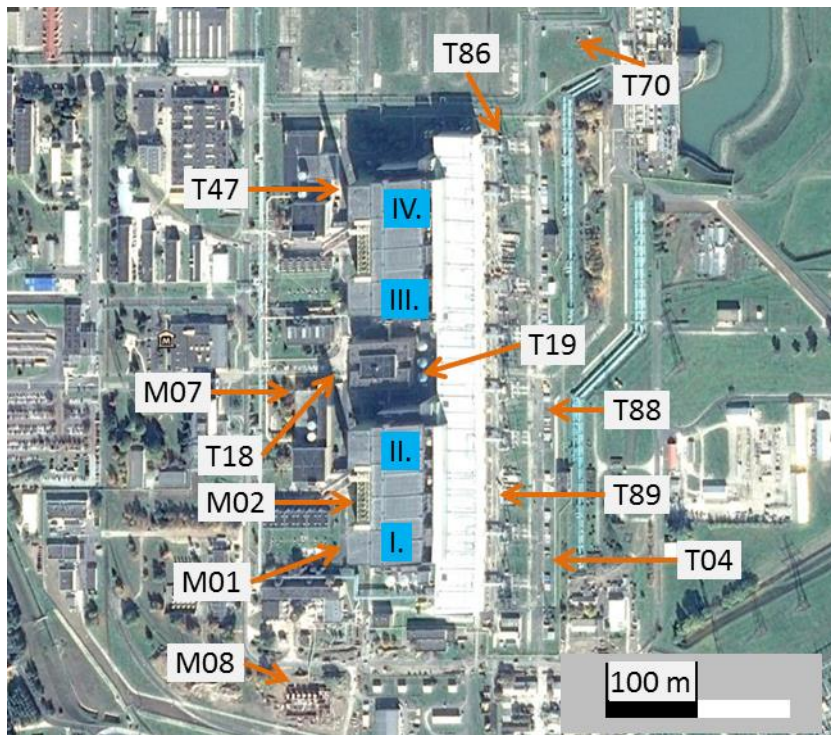
Az ábrán három egymást követő mintavételi ciklus eredményéből képzett eloszlástérképeket szemléltetnek. Látható, hogy az erőmű talajvizeiben sem időben sem térben nem állandó a vizek radiokarbon koncentrációja. A szemléltetett időszakban egy határozott egyre szélesedő emelkedett radiokarbon tartalmú folt terjedt a hidegvíz csatorna felé. Megjegyzendő, hogy a legnagyobb mért érték is jóval $0,1 \text{ Bq/dm}^3$ alatt van. A radiokarbon ilyen érzékeny mérésével ezért lehetőség nyílik arra, hogy egy esetleges felszín alatti radioaktív szivárgást még abban a stádiumban észlelhessünk, amikor még a kibocsátott aktivitás a mentességi szintek alatt van, így a kármentesítés költségei és kockázatai jelentős mértékben csökkenthetők.

A talajvizek azonban nem csak szervetlen, hanem szerves eredetű szén is tartalmazhatnak (lásd: 2.3.1 fejezet). A létesítmény által szerves formában a talajvízbe kibocsátott radiokarbonnal kapcsolatos vizsgálatok ez idáig még nem

történtek, ezért mintavételeket végeztünk a szerves komponensek fajlagos radiokarbon koncentrációjának meghatározásához is.

5.4.1. Mintavétel és mintaelőkészítés

A talajvízfigyelő kutak közül azokat választottuk ki, melyekben az emelkedett szervetlen radiokarbon koncentrációk alapján várható volt, hogy esetleg a szerves frakciókban is jelentkezik valamilyen mértékű a létesítményekből származó többlet aktivitás (36. ábra). Továbbá néhány olyan kút is mintázásra került, amely feltételezhetően nem tartalmaz erőművi eredetű radiokarbont, így referenciául szolgálhat. A mintavételeket és a minta előkészítését az 5.3.1. pontban leírtakkal azonos módon végeztük.

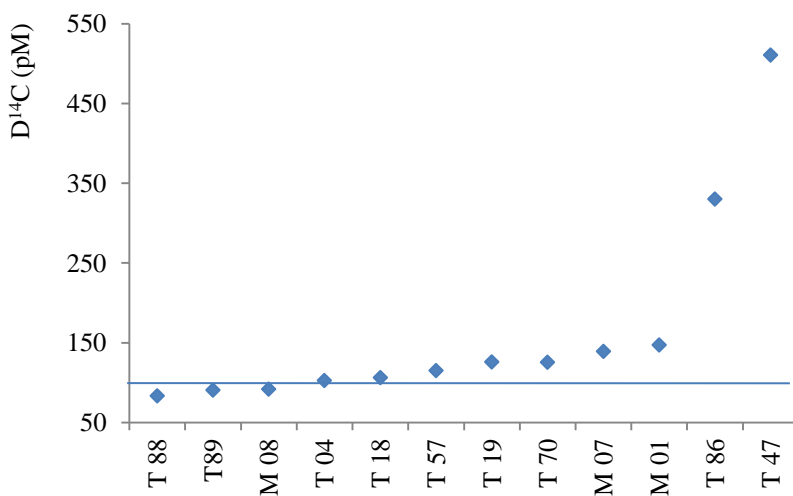


36. ábra. A Paksi Atomerőmű mintázott kútjainak elhelyezkedése
(Google_Earth, 2015)

5.4.2. A vizek szervesetlen szénének radiokarbon eredményei

A vízminták szervesetlen eredetű széntartalmát a Püspökszilágyi mintákhoz hasonlóan a 4.2. fejezetben leírt módon foszforsavval tártuk fel. Az összetétel mérésekből az összes szén meghatározó hányada ($67 \pm 9 \text{ mg/dm}^3$ 85%) itt is a szervesetlen kötésben van jelen. A kútvizek mellett a Duna és a meleg víz csatorna (MVCS) vizét is mintáztuk. A két felszíni víz összes oldott széntartalma a kútvizekéhez képest alacsonyabb, mindamelllett a nem illékony szerves széntartalmuk közel kétszerese a kútvizekének és nem tartalmaznak illékony frakciót, amely magyarázható a felszíni vizek légkörrel való közvetlen kapcsolatával.

A radiokarbon eredmények igen változatos képet mutatnak. A Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjaiban viszonylag friss leszivárgásból származó csapadék és a Dunából a kavicságyon át szivárgó víz található, ezért a minták aktivitásának valamivel a légkörre jellemző jelenlegi 100-105 pM alatt kellene lennie. Ezzel szemben a 12 db mintázott kútból csak 4 esetben volt 105 pM alatti a szervesetlen frakció fajlagos radiokarbon koncentrációja (37. ábra).



37. ábra. A vízminták oldott szervesetlen szénének fajlagos radiokarbon koncentrációja kék (vonal: természetes szint) (bizonytalanság <0,5 %)

Előfordulhat olyan eset, hogy a talajvíz még az légköri nukleáris fegyverkísérletekből származó radiokarbonot tartalmaz. Ekkor 200 pM-ig magyarázható lenne a magasabb érték, de jelen esetben ez nem valószínű. A 100 pM-et jelentősen meghaladó talajvíz radiokarbon koncentrációk vélhetően az

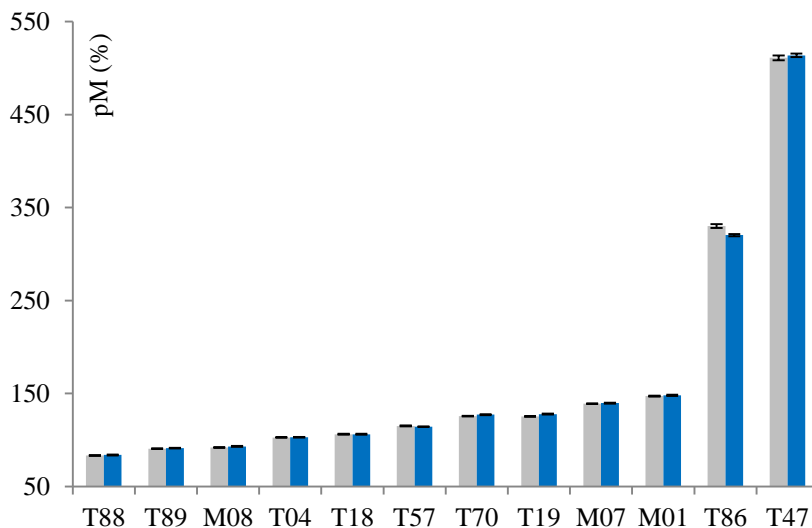
atomerőműből származó kibocsátások következményei. A T86 és a T47-es kútban a természetes radiokarbon szintet jelentősen meghaladó koncentrációkat mértünk, amelyek értéke rendre 330 és 511 pM volt.

Az erőmű talajvizeinek átlagos oldott szervesetlen széntartalma 67 mg/dm^3 , amely nagymértékben felhígítja a kibocsátott aktivitást, ezért az erőműből ténylegesen kibocsátott szervesetlen kötésben jelen lévő radiokarbon fajlagos aktivitása jelentősen is meghaladhatja a kapott értékeket.

A talajvizek mellett az erőmű friss (Duna) és használt hűtővizének szervesetlen eredetű fajlagos radiokarbon koncentrációját is meghatároztuk. Az eredmények között nincs kimutatható különbség. A friss és használt hűtővíz radiokarbon koncentrációja rendre $94,2 \pm 0,3$ és $95 \pm 0,6$ pM volt. Tehát a hűtővízként használt Duna vize nem szennyeződik számottevően szervesetlen eredetű többlet radiokarbonnal.

5.4.3. A vizek összes szénének radiokarbon eredményei

A vízminták összes széntartalmát a 4.5.1. fejezetben leírt módon krómkénsavas roncsolással nyertük ki. Amennyiben a szerves frakció szénének fajlagos radiokarbon koncentrációja különbözik a szervesetlen frakciótól, akkor annak a teljes szén radiokarbon koncentrációjában is jelentkeznie kell. A szervesetlen frakció és az összes oldott szén radiokarbon eredmények azonban nem különböznek számottevően egymástól (38. ábra).



38. ábra. A Paksi talajvíz minták oldott szervesetlen szénének (szürke) és teljes oldott szénének (kék) fajlagos radiokarbon koncentrációi (bizonytalanság: <0,5 %)

A legtöbb esetben az eltérés összemérhető volt a mérés bizonytalanságával. A szerves és összes szén aktivitása közötti eltérés koncentrációtól független. A Duna és a melegvíz csatorna szerves és az összes szerves szén eredetű radiokarbon koncentráció is egyeznek, szignifikáns eltérést itt sem tapasztaltunk.

5.4.4. A vizek szerves szénének radiokarbon eredményei

Az előbbi eredmények alapján arra következtettünk, hogy nincs számottevő radiokarbon járuléka a szerves frakciónak. Ennek igazolására néhány kút esetében célzottan elvégeztük a szerves széntartalom elválasztást és mérést (10. táblázat).

10. táblázat. A Paksi Atomerőmű talajvizeiben lévő szerves és nem illékony szerves ^{14}C tartalom összevetése

mintanév	szerves ^{14}C (pM) hiba <2 %	nem illékony szerves ^{14}C (pM) hiba <2 %
T89	91	109
M 01	147	101
T 86	330	139
T 47	511	91

A nem illékony szerves szén ^{14}C eredményei lényegesen kisebb változékonyságot (± 20 pM) mutatnak, mint a szerves frakcióé (± 190 pM), és sokkal közelebb vannak a természetes szinthez is. Mindamelllett a T86-os kút esetében a közel 140 pM radiokarbon koncentráció nem magyarázható természetes eredettel, ha figyelembe vesszük, hogy a terület hidrológiai viszonyai miatt jellemzően nem rég leszivárgott vizeket mintáztunk. Azt azonban nem jelenthetjük ki egyértelműen, hogy az erőműből szerves eredetű radiokarbon kibocsátás is történik, mert a megnövekedett érték származhat a szerves eredetű radiokarbonból biológiai asszimiláció eredményeként is.

- Az eredmények összefoglalása

A Paksi Atomerőmű talajvizeinek szerves és szerves kötésben jelen lévő radiokarbon tartalmának elkülönített mérésével megállapítottuk, hogy az erőmű talajvizeiben a radiokarbon döntő módon szerves formában fordul elő (270 ± 190 pM), a szerves frakciónak nincs számottevő radiokarbon járuléka, az a természetes szinthez közeli aktivitással rendelkezik (110 ± 20 pM).

6. Összefoglalás

Kutatásaim célja mérési módszerek fejlesztése volt, gyorsító tömegspektrometriai módszerrel (MICADAS-AMS) való radiokarbon méréshez. A kidolgozott módszereket felhasználtam a magyarországi nukleáris létesítmények talajvizeiben és a növényzetben eddig nem vizsgált összetevők radiokarbon tartalmának tudományos vizsgálatára.

Első lépésben milligramm mennyiségű szerves szilárd és víz minták szén tartalmának elválasztására alkalmas online mintafeltáró és gázkezelő rendszer adaptálását és továbbfejlesztését végeztem. Szerves minták esetében 90 % fölötti hozamot értem el 0,3 pMC háttér mellett. Vízminták feltárására kisméretű reakciócellát fejlesztettem, amellyel a korábbiakhoz képest egyszerűbb feltárás és alacsonyabb háttér (0,25 pMC) érhető el. Keresztszennyeződés 0-10000 pMC közötti aktivitás tartományban nem jelentkezett.

Majd mintapreparálási módszert dolgoztam ki, mellyel vízminták összes széntartalmának és nem illékony oldott szerves széntartalmának elkülönített mérése lehetséges AMS technikával. A kitermelés összes szén mérés esetén reprodukálhatóan 74-79 % volt, az elérhető háttér < 2 pMC, nem illékony oldott szerves szén esetében 80-90 %-os hozam és 5-8 pMC-s háttér volt elérhető, az előbbinél 20 ml, az utóbbinál 800 ml vízmintából.

Az online feltáró fejlesztése és üzemeltetése közben szerzett tapasztalatim felhasználásával a korábban használatosnál alacsonyabb hőmérsékletű (550 °C) zárt csöves égetési eljárást dolgoztam ki mangán-oxid oxidálószerrel szerves minták égetésére. A módszerrel szennyezés mentes mintafeltárás lehetséges még a szokványos mintamennyiség töredékének (0,1 mg) égetése esetén is. Ez a korlátozott mennyiségben rendelkezésre álló minták hatékony feltárását is lehetővé teszi (pollen, bakteriológiai, orvosbiológiai minták stb.). Mindamellet a munkafolyamat időigénye a korábban használt online égetéshez képest hatodára csökkent.

A fentebb kidolgozott módszerek elsősorban hagyományos grafit céltárgy előállításához szükségesek. Ezek mellett vízminták közvetlen AMS mérésére alkalmas kapcsolt méréstechnikát dolgoztunk ki, mellyel 1 ml-nél kevesebb (10-100 µg széntartalmú) vízminták szerves eredetű radiokarbon mérése vált lehetővé grafit céltárgy előállítása nélkül. A MICADAS gázionforrásának gázkezelő rendszerét alkalmassá tettük vízminták közvetlen fogadására, ezzel kiküszöböltük a grafitizálással bevitt szennyezést, ami nagyságrendileg csökkentette a szükséges mintamennyiséget. A módszerrel 80 - 85 %-os hatások érhető el, a mérési ¹⁴C háttér 0,2 - 0,3 pMC.

A kidolgozott és fentebb bemutatott módszereket felhasználtam a magyarországi nukleáris létesítmények talajvizeiben és a növényzetben eddig nem vizsgált összetevők radiokarbon tartalmának tudományos vizsgálatára.

A Paksi Atomerőmű környezetében (400 m távolságban) nőtt fa évgyűrűinek fajlagos radiokarbon koncentrációjának vizsgálatával az erőműből a légkörbe jutó radiokarbon fákba történő beépülését vizsgáltam. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a Paksi Atomerőmű környezetében nőtt fa radiokarbon koncentrációja kis mértékben, de szisztematikusan nagyobb a háttérként választott dunaföldvári fa (20 km távolságban) radiokarbon koncentrációjánál. A többlet a 10 vizsgált évre átlagosan $5,5 \pm 1,4$ ‰ volt. A dunaföldvári fa radiokarbon eredményei a tőle 800 km-re lévő svájci Jungfrau-joch hegycsúcs légköri adataival hibahatáron belül egyeznek, ezért megállapítható, hogy a dunaföldvári háttér terület nem terhelt jobban sem helyi fosszilis, sem nukleáris környezetszennyezés által, mint a svájci Alpok levegője.

A Paksi Atomerőmű környezetében szerzett információk alapján a kutatást kiterjesztettük a Püspökszilágyi RHFT radioaktív hulladék tároló környezetére is. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a hulladék tároló cellák környezetében nőtt fa évgyűrűinek fajlagos radiokarbon koncentrációját jelentősen befolyásolja a telephelyről kibocsátott légnemű radiokarbon. A többlet a cellák szomszédságában összemérhető a légköri nukleáris fegyverkísérletek idején, a hatvanas években a Föld atmoszféráját jellemző radiokarbon szinttel. A háttér feletti átlagos többlet radiokarbon koncentráció az RHFT területén nőtt fában a vizsgált 18 évre igen nagy változékonysággal 517 ± 321 ‰ volt. A faévgyűrűk és a telephely légköri radiokarbon adatit összehasonlítva megállapítható, hogy lokálisan jelentős radiokarbon koncentráció különbségek jellemzik a terület levegőjét, amelyet feltehetőleg a váltakozó széljáráson és a domborzati viszonyokon túl a kibocsátási pontok inhomogén térbeli elhelyezkedése okoz.

A faévgyűrű vizsgálatok mellett mindkét telephelyen a talajvizek szerves és szervetlen és a korábban nem vizsgált szerves kötésben jelen lévő radiokarbon tartalmát is vizsgáltuk. A szervetlen komponens mintavételéhez egy talajvíz szervetlen eredetű radiokarbon tartalmának mintavételére alkalmas ioncsere elvén működő automata integrált mintavevő fejlesztését végeztem el. A fejlesztés eredményeként a nukleáris technikai alkalmazásra szánt Varion AT-OH anion cserés mintavételek radiokarbon eredményeinek közlésekor a gyantamennyiséget figyelembe vevő korrekciót vezettem be, mivel méréseim szerint a gyanta már használat előtt $2,3 \text{ mg/cm}^3$ szennyező szén-tartalmat tartalmaz,

amelynek fajlagos ^{14}C koncentrációja 72,4 pMC, míg $\delta^{13}\text{C}$ stabil izotóp aránya - 17 ‰ (vs. PDB).

A Paksi Atomerőmű talajvizeinek szervesen és szervetlenül kötött állapotban jelen lévő radiokarbon tartalma elkülönített mérésével megállapítottuk, hogy az erőmű talajvizeibe kijutó radiokarbon szennyeződés döntő módon szervesen kötött állapotban kerül kibocsátásra (270 ± 190 pM), a szerves frakciónak nincs számottevő radiokarbon járuléka, az a természetes szinthez közeli aktivitással rendelkezik (110 ± 20 pM).

Megállapítottuk, hogy a Püspökszilági RHFT talajvizeiben mesterséges eredetű szervesen kötött állapotban jelen lévő radiokarbon található. A Psz-54-es figyelőkút vizében a nem illékony szerves eredetű fajlagos radiokarbon koncentrációja a természetes szintet 800-szorosan haladta meg. A szerves frakció anyagmennyisége azonban igen kicsi, ezért a talajvíz összes radiokarbonból származó abszolút aktivitáskoncentrációja ez esetben sem haladja meg a $0,2 \text{ Bq/dm}^3$ értéket.

A fentiek ismeretében a nukleáris létesítmények környezeti monitoringja során indokolt lenne a talajvíz teljes oldott széntartalmának radiokarbon koncentrációját mérni, mert a szervesen kötött állapot mellett a víz szerves anyag tartalma is jelentős radiokarbon aktivitást hordozhat.

7. Summaray

The aim of my studies was to develop of measuring methods for radiocarbon measurements by accelerator mass spectrometry (MICADAS-AMS). The elaborated methods were used for the scientific investigation of the radiocarbon content of the groundwater and the plants around the Hungarian nuclear facilities especially in the constituents where it was not investigated so far.

As a first step, I performed the adaptation and the improvement of the online sample preparation and gas treatment system applicable for the separation of the carbon content of solid organic and water samples with an amount of milligrams.

In case of organic samples, a yield above 90% was achieved at a background of 0.3 pMC. For the digestion of water samples, a small reaction cell was designed offering simpler digestion and lower background (0.25 pMC) compared to the earlier methods. In case of the novel methods above, no cross-contamination was found within the activity range of 0 - 10000 pMC.

Afterwards, I elaborated a sample preparation method able to perform the separate AMS measurement of the total carbon content and the non-volatile dissolved organic carbon content of water samples. The yield for total carbon measurement was reproducibly 74 - 79% and the achievable background was < 2 pMC. For the non-volatile dissolved organic carbon fraction, a yield of 80-90% and a background of 5-8 pMC was achieved. The typical required sample sizes are 20 ml for total carbon analyses and 800 ml water sample for the dissolved organic fraction.

By using the experience obtained during the development and operation of the online sample digestion system above, I elaborated a sealed tube combustion method with the use of manganese oxide oxidising agent, working at a lower temperature (550°C) than the earlier methods for combustion of organic samples. With the help of this new method, a quasi contamination-free sample digestion is possible even for the one-tenth fraction of the usual sample amount (0.1 mg), making possible the efficient digestion of samples which are often available only in a very limited quantity (pollen, bacteriological samples, biomedical samples etc.), as well. Additionally, the time demand of the sample digestion was reduced by a factor of sixth compared to the previously used online combustion technique.

The elaborated methods above are necessary primarily for the production of the conventional AMS graphite target. Besides, a coupled measuring technique applicable for water samples was elaborated by us, making possible the direct on-line AMS ^{14}C measurement of the inorganic radiocarbon content of water

samples below 1 ml (carbon content: 10 - 100 μg) without the production of graphite target. The gas treatment system of the gas ion source of the MICADAS was made capable to directly accept water samples, eliminating the contamination introduced by graphitisation. These developments led to the decrease of the necessary sample amount by an order of magnitude. By this method, an efficiency of 80 - 85 % yield and a ^{14}C background of 0.2 - 0.3 pMC can be achieved.

The developed novel methods introduced above were used for the scientific investigation of the radiocarbon content of the groundwaters and the plants around the Hungarian nuclear facilities, especially in the constituents where it was not investigated so far.

By the measurement of the specific radiocarbon concentration of the annual rings of a tree in the vicinity (400 m) of the Paks Nuclear Power Plant I investigated the incorporation of the emitted airborne radiocarbon into the surrounding plants. The radiocarbon concentration of the tree in the vicinity of the power plant was slightly, but systematically higher than that of a background (20 km away) tree at Dunaföldvár. The mean excess radiocarbon amount was $5,5 \pm 1,4$ ‰. The radiocarbon data of the Dunaföldvár tree showed identical values within error margin to the atmospheric ^{14}C values on the top of the Jungfrauoch peak (Switzerland, 800 km away from Dunaföldvár), therefore, it can be stated that the selected background area in Dunaföldvár is not more affected by any local fossil and nuclear pollution than the air in the Swiss Alps.

Based on the results obtained for the vicinity of the Paks Nuclear Power Plant, a similar study was started to investigate the environment of the Püspökszilágy Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility, as well. On the basis of the observations it can be stated that the specific radiocarbon concentration of the annual rings of the investigated trees in the vicinity of the radioactive waste vaults of the disposal facility are significantly influenced by the emitted gaseous radiocarbon. The ^{14}C excess next to the vaults are comparable with the Northern Hemisphere mean atmospheric radiocarbon level in the 1960's, the time of the worldwide "bomb-peak" caused by the atmospheric nuclear weapon tests. The mean excess radiocarbon concentration of the studied tree in the site was 517 ± 321 ‰ with a very high variability during the investigated 18 years period. Comparing the local atmospheric radiocarbon data and the tree rings of the site it can be stated that the atmosphere of the site can be characterised by significant local differences in the radiocarbon content, presumably due to the varying wind, the relief and the inhomogeneous distribution of the sources of local emissions.

Besides the tree ring studies, the inorganic and the previously not investigated organically bound radiocarbon content of the groundwater were measured, as well, in both nuclear sites. I performed the development of an automated integrating sampler for the sampling of inorganic radiocarbon content of groundwater by ion exchange. Owing to the results of the development, I introduced a correction upon the publication of the radiocarbon results considering the quantity of applied Varion AT-OH anion exchange resin of the samples taken by, since I found that the resin contains 2.3 mg/cm^3 contaminating carbon with a specific ^{14}C concentration of 72.4 pMC and a $\delta^{13}\text{C}$ value of -17 ‰ (VPDB) even before the first use.

By the separate measurement of the inorganic and organically bound radiocarbon content of the groundwater in the monitoring wells of the Paks Nuclear Power Plant that the radiocarbon contamination getting into the groundwater of the power plant is emitted mostly in inorganic form (270 ± 190 pM) and the organic fraction does not have significant radiocarbon contribution as an activity close to the natural background (110 ± 20 pM) level.

It was stated that there is organically bound radiocarbon of artificial origin in the groundwater of the Püspökszilágy Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility. In the groundwater of the monitoring well Psz-54, the non-volatile organically bound specific radiocarbon concentration was 800 times higher than the natural level. However, the amount of the organic fraction is very small, therefore, the absolute ^{14}C activity concentration of the groundwater due to the total radiocarbon did not exceed 0.2 Bq/dm^3 .

According the observations above, I suppose that it would be justified to measure the radiocarbon concentration of the total dissolved carbon content of the groundwater in the framework of the regular environmental monitoring of nuclear facilities, since besides the inorganic fraction, the dissolved organic material content of the water may have a significant radiocarbon activity as well.

8. A kutatás eredmények hasznosíthatósága

A dolgozatban részletezett kutatásaimmal hozzájárultam az AMS-¹⁴C minta feldolgozási módszerek magyarországi meghonosításához és továbbfejlesztéséhez. A fejlesztések eredményeként létrejött a HEKAL AMS ¹⁴C laboratóriuma, mely 2011 óta több mint 10000 sikeres AMS mérést végzett, ahol a mintapreparálások jelentős része a kutatómunkám során kifejlesztett eszközökön és módszereken alapult. A mérés technika hazánkban egyedülállóan csak a mi laboratóriumunkban érhető el. A kidolgozott módszereket széles körben alkalmazzuk a nukleáris környezetvédelmen túl az archeológiai kormeghatározástól kezdve a múltbeli klíma és biológiai kutatásokhoz is. Számos, a laboratóriumunktól független hazai és nemzetközi kutatási témához jelentősen hozzájárulnak az általunk kidolgozott módszerekkel feldolgozott minták mérési eredményei. A hazai nukleáris környezetvédelem területén rutinszerű használatban van az a talajvízminta-vevő, melynek átfogó vizsgálatát végeztem.

9. Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm témavezetőimnek Dr. Svingor Évának és Dr. Molnár Mihálynak a kutatómunkámban nyújtott rendkívüli segítőkészséget, amellyel hozzájárultak tudományos gondolkodásmódom formálásához.

Köszönöm Dr. Palcsu Lászlónak hogy, a Hertelendi Ede Környezet Analitikai Laboratórium laborvezetőjeként támogatta kutatómunkámat.

Köszönöm Veres Mihálynak az Isotopech ZRt. vezérigazgatójának, hogy jelentős mértékben hozzájárult ahhoz, hogy kutatásaimat ilyen magas színvonalú és modern körülmények között végezhettem.

Nagy hálával tartozom Prof. Dr. A.J. Timothy Jullnak és Alexander Leonardnak, hogy önzetlen segítségükkel megismertettek a parányi minták kezelésének, feldolgozásának rejtelseivel.

Köszönöm Prof. Dr. Hans-Arno Synal-nak, és Dr. Lucas Wackernak, hogy lehetőséget biztosítottak a zürichi ETH-ban végzett munkámhoz.

Nagyon nagy köszönettel tartozom Gönczi Renátának, Orsovszki Juditnak, Orsovszki Gergelynek, Hubay Katalinnak és Kállai Mariannak a fejlesztések alatt nyújtott segítségükért.

Köszönöm Molnár Anitának és Kelemen Dorottyának, pályafutásom első diploma dolgozóinak, hogy szorgalmas munkájukkal nagy segítségemre voltak a Püspökszilágyi RHFT és a Paksi Atomerőmű környezetében végzett talajvíz és faévgyűrű vizsgálatokban.

Köszönöm Kapitány Sándornak, hogy az RHFT területén végzett kutatásaimhoz szakmailag is hozzájárult. Köszönöm Bujtás Tibornak, hogy a Paksi Atomerőmű területén végzett kutatásaimat lehetővé tette.

Rendkívül nagy hálával tartozom Turi Ferencnek, aki pótolhatatlanul segítségemre volt a feltáró rendszerek üvegtechnikai munkáinak elvégzésében. A módszerek fejlesztéséhez jelentős számú egyedi gyártású alkatrészre volt szükségem, amely az Isotopech ZRt. és az Atomki műhely dolgozói nélkül nem igen valósult volna meg. Név szerint szeretném kiemelni Szőke Lászlót és Karacs Norbertet. Köszönöm Sándor Lászlónénak, hogy ittlétem kezdetétől fogva tanított és segítette munkámat.

Köszönöm Major Zoltánnak, Szádai Jánosnak és Ander Istvánnak, hogy a módszerek kidolgozásához szükséges elektronikai berendezéseket elkészítették. Köszönöm a Hertelendi Ede Környezet Analitikai Laboratórium minden dolgozójának, aki akár csak egy kicsit is, de hozzájárult a kutatásaim elvégzéséhez.

Külön köszönet illeti szüleimet, hogy gyermekkoromtól kezdve ösztönöztek a tanulás és tudás hasznosságára és áldozatos munkával biztonságos és nyugodt családi háttérrel biztosítottak számomra. Köszönöm kis feleségemnek, hogy végig támogatott dolgozatom elkészítésében.

A dolgozat elkészültéhez a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt járult hozzá. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

10. Publikációs jegyzék

Az értekezés témakörében tudományos folyóiratban megjelent közlemények

1. **Janovics R.**, Molnár M., Futó I., Rinyu L., Svingor É., Veres M., Somogyi I., Barnabás I.: *Development of an automatic sampling unit for measuring radiocarbon content of groundwater.* ^{SCI} Radiocarbon 52 (2010) 1141-1149./ IF.:**2.703**²⁰¹⁰
2. **Janovics R.**, Kern Z., Güttler D., Wacker L., Barnabás I., Molnár M. *Radiocarbon impact on a nearby tree of a light-water VVER-Type nuclear power plant, Paks, Hungary.*: ^{SCI} Radiocarbon 55 (2013) 2-3:826-832./ IF.:**1.037**²⁰¹³
3. Molnár M., Hajdas I., **Janovics R.**, Rinyu L., Synal H. A., Veres M., Wacker L.: *C-14 analysis of groundwater down to the millilitre level.* ^{SCI} Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 294 (2013) 573-576./ IF.:**1.186**²⁰¹³
4. Molnár M., **Janovics R.**, Major I., Orsovski J., Gönczi R., Veres M., Leonard A. G., Castle S. M., Lange T. E., Wacker L., Hajdas I., Jull A. J. T.: *Status report of the new AMS C-14 sample preparation lab. of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies, Debrecen, Hungary.* ^{SCI} Radiocarbon 55 (2013) 2-3:665-676./ IF.:**1.037**²⁰¹³
5. **R. Janovics**, D.I. Kelemen, Z. Kern, S. Kapitány, M. Veres, A.J.T. Jull, M. Molnár *Radiocarbon signal of a low and intermediate level radioactive waste disposal facility in nearby trees,* Journal of Environmental Radioactivity (közlésre elfogadva: 2015.10.07) IF.:**2,483**²⁰¹⁴

Az értekezés témakörében megjelent egyéb közlemények

6. **Janovics R.**, Molnár M., Svingor É., Veres M., Somogyi I., Braun M., Stefánka Zs.: *Automata talajvízminta vevő rendszer tesztelése izotópanalitikai és oldott ion vizsgálatok segítségével.* 4. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Debrecen, 2008. március 28-29. Szerk.: Orosz Z., Szabó V., Molnár G. etc. Debrecen, REXPO Kft. 1 (2008) 249-255./ IF.:**0.000**⁰

7. **Janovics R.**, Bihari Á., Molnár M., Stefánka Zs., Veres M., Braun M., Somogyi I.: *Isotope analytical and dissolved ion sampling test of an automatic groundwater sampling unit*. Acta Physica Debrecina **44** (2010)48-58./ IF.:**0.000**⁰
8. **Janovics R.**, Molnár M., Svetlik I., Major I., Wacker L.: *Advances in radiocarbon measurement of water samples*. Acta Physica Debrecina **45** (2011) 58-68./ IF.:**0.000**⁰
9. **Janovics R.**, Molnár M., Svetlik I., Major I., Wacker L.: *Advances in radiocarbon measurement of water samples*. International Symposium on Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies. Monaco, 27 March - 1 April, 2011. Proceedings. Vienna, IAEA **2** (2011) 369-376./ IF.:**0.000**⁰
10. Molnár M., Rinyu L., **Janovics R.**, Major I., Veres M.: *Az új debreceni C-14 laboratórium bemutatása (Introduction of the new AMS C-14 laboratory in Debrecen)*. (in Hung.) Archeometriai Műhely **9** (2012)3:147-160./ IF.:**0.000**⁰
11. **Janovics R.**, Molnár A., Orsovszki J., Molnár M. (2013) *¹⁴C measurement from dissolved organic carbon of groundwater at the Püspökszilágy RHFT*. Atomki Annual Report 2012 86-86 IF.:**0.000**⁰
12. **Janovics R.**, Kelemen D. I., Kern Z., Kapitány S., Molnár M.: *A Püspökszilágyi RHFT légnemű ¹⁴C kibocsátásának vizsgálata a közeli fák évgyűrűiben*. (in Hung.) Őszi Radiokémiai Napok 2014. Balatonszárszó, 2014. október 13-15. Magyar Kémikusok Egyesülete **0** (2014)62-66./ IF.:**0.000**⁰

Egyéb a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó tudományos folyóiratban megjelent közlemények

13. **Janovics R.**, Bihari Á., Papp L. , Dezső Z. , Major Z., Sárkány K. E., Bujtás T., Veres M., Palcsu L.: *Monitoring of tritium, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in the vicinity of the warm water outlet of The Paks Nuclear Power Plant, Hungary*.^{SCI} Journal of Environmental Radioactivity **128** (2014) 20-26./ IF.:**2.483**²⁰¹⁴

Egyéb közlemények

14. **Janovics R.**, Major Z., Papp L., Veres M., Barnabás I., László Z.: Az új magyarországi *nemzeti radioaktív hulladék-tároló (NRHT) környezetének alapszint felmérése radioanalitikai módszerekkel.* (in Hung.) 6. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Nyíregyháza, 2010. április 22-24. Proceedings. Szer.: Szabó B., Tóth Cs. Nyíregyháza, Nyíregyházi Főiskola 0 (2010)511-516./ IF.:**0.000**⁰
15. **Janovics R.**, Bihari Á., Papp L., Palcsu L., Major Z., Sárkány K. E., Bujtás T., Veres M.: *A Paksi Atomerőmű gamma-sugárzó izotóp és trícium kibocsátásának ellenőrzése folyóvízi és szárazföldi élőlényekben.* (in Hung.) 7. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2011. március 24-27. Szerk.: Mócsy I.A. Kolozsvár, Ábel Kiadó. 1 (2011) 1:85-90./ IF.:**0.000**⁰
16. Bihari Á., Molnár M., **Janovics R.**, Mogyorósi M.: *Egyszerűsített mérési módszer nukleáris létesítmények légnemű ¹⁴C kibocsátásának mérésére.* 8. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Veszprém, 2012, április 18-21. Szerk.: Fejes Lászlóné Utasi Anett, etc. Veszprém, Göttinger Kiadó 0 (2012) 342-346./ IF.:**0.000**⁰
17. Major I., Furu E., **Janovics R.**, Hajdas I., Kertész Zs., Molnár M.: *Method development for the ¹⁴C measurement of atmospheric aerosols.* Acta Physica Debrecina 46 (2012)83-95./ IF.:**0.000**⁰

Publikációk és előadások elektronikusan elérhető listája

<http://w3.atomki.hu/p2/authors/aut17155.htm#Table>

<http://w3.atomki.hu/p2/authorso/aut17155.htm#Table>

11. Felhasznált irodalom

- Adkins, J., Griffin, S., Kashgarian, M., Cheng, H., Druffel, E., Boyle, E., Shen, C. (2002). *Radiocarbon dating of deep-sea corals*. Radiocarbon, 44, 567-580.
- Aerts-Bijma, A., van der Plicht, J., Meijer, H. (2001). Automatic AMS sample combustion and CO₂ collection. Radiocarbon, 43(2A), 293-298.
- Alon, D., Mintz, G., Cohen, I., Weiner, S., Boaretto, E. (2002). *The use of Raman spectroscopy to monitor the removal of humic substances from charcoal: quality control for ¹⁴C dating of charcoal*. Radiocarbon, 44(1), 1-11.
- Bisutti, I., Hilke, I., Raessler, M. (2004). *Determination of total organic carbon an overview of current methods*. Trends in Analytical Chemistry, 23, 10-11.
- Bódizs, D. (2009). *Atommagasugárzások mérés technikái*. Budapest: Typotex.
- Boutton, T. (1991). *Stable carbon isotope ratios of natural materials: I. Sample preparation and mass spectrometric analysis*. San Diego: Academic Press.
- Brock, F., Froese, D. G., Roberts, R. G. (2010). *Low temperature (LT) combustion of sediments does not necessarily provide accurate radiocarbon ages for site chronology*. Quaternary Geochronology, 5, 625-630.
- Burr, G., Thomas, J., Reines, D., Jeffrey, D., Courtney, C., Jull, A., Lange, T. (2001). *Sample preparation of dissolved organic carbon in groundwater for ams ¹⁴C analysis*. Radiocarbon, 43(2A), 183-190.
- Calf, G. (1978). *A procedure for the preparation of benzene from ¹⁴C NBS oxalic acid standard*. Radiocarbon, 20(2), 169-170.
- Clark, I., Fritz, P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. Boca Raton Florida: CRC Press.
- Conrad, M., DePaolo, D. (2004). *Carbon isotopic evidence for biodegradation of organic contaminants in the shallow vadose zone of the radioactive waste management complex*. Vadose Zone Journal, 3(1), 143-153.
- Cook, G., MacKenzie, A., Muir, G., Mackie, G., Gulliver, P. (2004). *Sellafield-derived anthropogenic ¹⁴C in the marine intertidal environment of the NE Irish Sea*. Radiocarbon, 46(2), 877-883.
- D'Elia, M., Calcagnile, L., Quarta, G., Sanapo, C., Laudisa, M., Toma, U., Rizo, A. (2004). *Sample preparation and blank values at the AMS radiocarbon facility of the University of Lecce*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 223-224, 278-283.
- Dias, C. M., Santos, R. V., Stenstöröm, K., Nicoli, I. G., Skog, G., Correa, R. S. (2008). *¹⁴C content in vegetation in the vicinities of Brazilian nuclear power reactors*. Journal of Environmental Radioactivity, 99, 1095-1101.
- Eggers, D. (1976). *The Application of Borehole Geophysics to the Selection and Monitoring of Nuclear Waste Disposal Sites*. (old.: 4B-1 - 4B-3-7). Utah (USA): National Research Council.

- Ertunc, T., Xu, S., Bryant, C., Currie, M., Freeman, S., Maden, C., Murray, C. (2007). *Investigation onto background levels of small organic samples at the NERC radiocarbon laboratory*. Radiocarbon, 49(2), 271-280.
- Fung, K. (1990). *Particulate Carbon Speciation by MnO₂ Oxidant*. Aerosol Science and Technology, 12, 122-127.
- Fung, K., Chow, J. C., Watson, J. G. (2002). *Evaluation of OC/EC Speciation by Thermal Manganese Dioxide Oxidation and the IMPROVE Method*. Journal of the Air Waste Management Association, 52, 1333-1341.
- Getachew, G., Kim, S., Burri, B., Kelly, P., Haack, K., Ognibene, T., Clifford, A. (2006). *How to convert biological carbon into graphite for AMS*. Radiocarbon, 48(3), 325-336.
- Geyh, M. (2000). *An overview of ¹⁴C analysis in the study of groundwater*. Radiocarbon, 42(1), 99-114.
- Google_Earth. (2015). *Google Earth*. Letöltés dátuma: 2015, forrás: www.google.com/earth/
- Gottdang, A., Klein, M., Mous, D. (2001). *Accelerator mass spectrometry at High Voltage Engineering Europa (HVEE)*. Radiocarbon, 43(2A), 149-156.
- Gröning, M. (2007). *Reference Sheet for Quality Control Materials*. Vienna: IAEA Isotope Hydrology Laboratory.
- Gulliver, P., Cook, G., MacKanzie, A., Naysamith, P., Anderson, R. (2001). *Transport Of Sellafield-Derived ¹⁴C From The Irish Sea Through The North Channel*. Radiocarbon, 43(2B), 869-877.
- Hertelendi, E. (1997). *Radiokarbon kormeghatározás*. Debrecen: MTA Atommagkutató Intézet.
- Hertelendi, E., Csongor, É. (1982). *Anthropogenic ¹⁴C excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings*. Radiochemical and Radioanalytical Letters, 56(2), 103-110.
- Hertelendi, E., Csongor, É., Záborszki, L., Molnár, J., Dajkó, G., Györffi, M., Nagy, S. (1989). *A counter system for high-precision ¹⁴C dating*. Radiocarbon, 31, 399-x.
- Hertelendi, E., Futó, I., Szántó, Z., Palcsu, L., Molnár, M., Svingor, É. (1999). *Vizbázisok sérülékenységeinek vizsgálata*. (Á. Kiss, I. Rajta, szerk.) Debrecen: KLTE
- Hodgins, G., Butters, T., Ramsey, B. C., Hedges, R. (2001). *The chemical and enzymatic hydrolysis of archaeological wood cellulose and monosaccharide purification by high pH anion exchange chromatography for compound-specific radiocarbon dating*. Radiocarbon, 43(2A), 209-215.
- Hua, Q. (2009). *Radiocarbon: A chronological tool for the recent past*. Quaternary Geochronology, 4, 378-390.
- Hua, Q., Barbetti, M., Jacobsen, G. E., Zoppi, U., Lawson, E. M. (2000). *Bomb Radiocarbon in annual tree rings from Thailand and Australia*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 172, 359-365.

- Hua, Q., Barbetti, M., Worbes, M., Head, J., Levchenko, V. A. (1999). *Review of radiocarbon data from atmospheric and tree ring samples for period AD1945-1997*. IAWA Journal, 20(3), 261-83.
- HVEE. (2015). <http://www.highvolteng.com/A-M-S.html>.
- HWB. (2001). *Use of Low-Flow and Other Non-Traditional Sampling Techniques for RCRA Compliant Groundwater Monitoring*. New Mexico: Position paper of Hazardous Waste Bureau of New Mexico Environmental Department.
- IAEA. (1965). *Radiactive Waste Disposal into the Ground, Safety Series No. 15*. Bécs, Ausztria: Nemzetközi Atomenergiái Ügynökség.
- IAEA. (2004). *Management of waste containing tritium and carbon-14*. In Technical Report Series (421. kiad.). Bécs: IAEA.
- IAEA. (2015a). *IAEA PRIS*. Letöltés dátuma: 2015. január 29, forrás: <http://www.iaea.org/pris/>
- IAEA. (2015b). *Sampling Procedure for Isotope Hidrology*. <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/Sampling%20booklet%20web.pdf>: IAEA Water Resources Program. Letöltés dátuma: 2015. 01 16, forrás: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/Sampling%20booklet%20web.pdf>
- ISO6060. (1992). MSZ ISO 6060:1991 *A víz kémiai oxigénigényének meghatározása*. Magyar Szabványügyi Testület.
- ISO9963. (1998). *Vízminőség. A lúgosság meghatározása. 1. rész: Az összes és az összetett lúgosság meghatározása*. Magyar Szabványügyi Testület.
- Isogai, K., Cook, G. T., Anderson, R. (2002). *Reconstructing the history of ¹⁴C discharges for Sellafield: Part-1F atmospheric discharges*. Journal of Environmental Radioactivity, 59, 207-222.
- Isotoptech. (2010). *Környezeti monitoring rendszer üzemeltetése a Paksi Atomerőmű Zrt. területén*. Debrecen: Isotoptech Zrt.
- Isotoptech. (2012). *A Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló (RHFT) telepített automata mintavevő hálózatának, valamint hidrológiai rendszerének üzemeltetése és karbantartása*. Debrecen: Isotoptech Zrt.
- Janovics, R., Molnár, M., Svingor, É., Veres, M., Somogyi, I., Braun, M., Stefánka, Zs. (2008). *Automata talajvízminta vevő rendszer tesztelése izotópanalitikai és oldott ion vizsgálatok segítségével*. 4. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Debrecen, 2008. március 28-29. Szerk.: Orosz Z., Szabó V., Molnár G. etc. Debrecen, REXPO Kft. 1 249-255.
- Janovics, R., Bihari, Á., Papp, L., Dezső, Z., Major, Z., Sárkány, K., Palcsu, L. (2013). *Monitoring of tritium, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in the vicinity of the warm water outlet of the Paks Nuclear Power Plant, Hungary*. Journal of Environmental Radioactivity, 128, 20-26.
- Jull, A., Lal, D., Burr, G., Bland, P., Bevan, A., Beck, J. (2000). *Radiocarbon beyond this world*. Radiocarbon, 42(1), 151-172.

- Khosh, M., Xu, X., Trumbore, S. (2010). *Small-mass graphite preparation by sealed tube zinc reduction method for AMS ^{14}C measurements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268(7-8), 927-930.
- King, J. (1993). *Wastewater sampling*. The National Environmental Journal, 5(3), 414-418.
- Kiss, Á. (2003). *Fejezetek a környezetfizikából*. Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó.
- Laborde, N., Poupeau, J., Tannau, J., Paterne, M. (2001). *Development of a semi-automated system for routine preparation of carbonate samples*. Radiocarbon, 43, 299-304.
- Lal, D., Jull, A., . (2001). *In-situ cosmogenic ^{14}C : production and examples of its unique applications in studies of terrestrial and extraterrestrial processes*. Radiocarbon, 43(2), 731-742.
- Leonard, A., Castle, S., Burr, G., Lange, T., Thomas, J. (2013). *A wet oxidation method for ams radiocarbon analysis of dissolved organic carbon in water*. Radiocarbon, 55(2-3), 545-552.
- Levin, I., Kromer, B. (2004). *The tropospheric $^{14}\text{CO}_2$ level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003)*. Science of the Total Environment, 46(3), 1261-1272.
- Levin, I., Hammer, S., Kromer, B., Meinhardt, F. (2008). *Radiocarbon observations in atmospheric CO_2 : Determining fossil fuel CO_2 over Europe Using Jungfraujoch observations as background*. Science of the Total Environment, 391, 211-216.
- Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fischer, H., Bruns, M., München, M., Berdau, D., München, K. (1985). *25 years of trpospheric ^{14}C observations in central Europe*. Radiocarbon, 27(1), 1-19.
- Libby, W. F. (1969). *Radiocarbon dating*. Chemistry in Britain, 5(12), 548-552.
- Lowe, D., Brailsford, G., Drummond, G. (1988). *Microvave oven pretreatment of carbonates for ^{14}C dating by acceleratror mass spectrometry*. Radiocarbon, 30, 385-387.
- Magnusson, Å. (2005). *Carbon-14 Generated by Nuclear Power Reactors Investigations including ion exchange resins and environmental samples*. Lund: Lund University.
- Marzaioli, F., Borriello, G., Passariello, I., Lubritto, C., De Cesare, N., D'Onofrio, A., Terrasi, F. (2008). *Zinc reduction as an alternative method for AMS radiocarbon dating: Process optimization at CIRCE*. Radiocarbon, 50(1), 139-149.
- Mazeika, J. (2010). *Carbon-14 in Terrestrial and Aquatic Environment of Ignalina Nuclear Power Plant: Sources of Production, Releases and Dose Estimates*. (P. Tsvetkov, Szerk.) University Campus STeP Ri Slavka Krautzeka 83/A 51000 Rijeka, Croatia: Sciyo.
- McGeehin, J., Burr, G., Jull, A., Reines, D., Gosse, J., Davis, P., Southon, J. (2001). *Stepped-combustion ^{14}C dating of sediment: a comparison with established techniques*. Radiocarbon, 43(2A), 255-261.

- McGeehin, J., Burr, S., Hodgins, G., Bennett, S., Robbins, J., Morehead, N., Markewich, H. (2004). *Stepped-combustion ^{14}C dating of bomb carbon in lake sediment*. Radiocarbon, 46(2), 893-900.
- McNichol, A., Gagnon, A., Jones, G., Osborne, E. (1992). *Illumination of a black box: Analysis of gas composition during graphite target preparation*. Radiocarbon, 34(3), 321-329.
- Mebus, A. (2000). *An overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater*. Radiocarbon, 42(1), 99-114.
- Molnár, M. (2006). *A szén és az idő: Radiokarbon kormeghatározás*. Fizikai szemle, 6, 181-184.
- Molnár, M., Bujtás, T., Svingor, É., Futó, I., Svetlik, I. (2007). *Monitoring of atmospheric excess ^{14}C around Paks Nuclear Power Plant, Hungary*. Radiocarbon, 49(2), 1031-43.
- Molnár, M., Hajdas, I., Janovics, R., Rinyu, L., Synal, H.-A., Veres, M., Wacker, L. (2013). *C-14 analysis of groundwater down to the millilitre level*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 294, 573-576.
- Molnár, M., Janovics, R., Major, I., Orsovszki, J., Gönczi, R., Veres, M., Jull, A. J. (2013). *Status report of the new AMS ^{14}C sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies (Debrecen, Hungary)*. Radiocarbon, 55 No 2-3, 665-676.
- Molnár, M., Major, I., Jull, A. (2014). *"Clock in the rock" - In-situ C-14 rock surface exposure dating applications*. In 10. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár: Ábel kiadó.
- Molnár, M., Nagy, S., Svingor, É., Svetlik, I. (2005). *Refining the CO_2 absorption method for low level ^{14}C liquid scintillation counting in the Atomki*. International Conference on the Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, 407-415.
- Mook, W., van der Plicht, J. (1999). *Reporting ^{14}C activities and concentrations*. Radiocarbon, 41(3), 227-239.
- Mughabghab, S., Divadeenam, M., Holden, N.E. (1981). *Neutron cross sections, neutron resonance parameters and thermal cross sections, Part A, Z=1-60 (1. kiad.)*. New York: Academic Press.
- Muslow, S., Coquery, M., Doclete, C., Gastand, J., Ikeuchi, Y., Pham, M., Povinec, P. (1999). *Radionuclide concentrations in underground waters of Mururoa and Fangataufa Atolls*. Science of the Total Environment, 237-238(1-3), 287-300.
- Nair, A., Sinha, U., Joseph, T., Rao, S. (1995). *Radiocarbon dating up to 37,000 years using CO_2 absorption technique*. Nuclear Geophysics, 9(3), 263-268.
- Němec, M., Wacker, L., Hajdas, I., Gäggeler, H. (2010). *Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurements*. Radiocarbon, 52(2-3), 1358-1370.
- NNDC. (2015). *National Nuclear Data Center*. Letöltés dátuma: 2015. 10 15, forrás: <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/chartNuc.jsp>

- NOAA. (2015b). National Oceanic and Atmospheric Administration. Letöltés dátuma: 2015. augusztus 19, forrás: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/isotopes/bombspike.html>
- Park, J., Lee, C. (2004). *Development of a combustion system for liquid or gas samples*. Radiocarbon, 46(1), 141-145.
- Povinec, P., Chudy, M., Sivo, A. (1986). *Anthropogenic radiocarbon: past, present and future*. Radiocarbon, 28(2A), 668-72.
- Ramsey, C., Humm, M. (2000). *On-line combustion of samples for AMS and ion source developments at ORAU*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 172, 242-246.
- Rinyu, L., Futó, I., Kiss, Á., Molnár, M., Svingor, É., Quarta, G., Calcagnile, L. (2007). *Performance test of a new graphite target production facility in ATOMKI*. Radiocarbon, 49(2), 217-224.
- Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Synal, H. (2013). *Optimization of sealed tube graphitization method for environmental C-14 studies using MICADAS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 294(1), 270-275.
- Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Synal, H. A. (2013). *Optimised of sealed tube graphitisation method for environmental C-14 studies using MICADAS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 1, 270-275.
- Ruff, M., Fahrni, S., Gäggeler, H., Hajdas, I., Suter, M., Synal, H.-A., Wacker, L. (2010). *On-line radiocarbon measurements of small samples using elemental analyzer and MICADAS gas ion source*. Radiocarbon, 52(4), 1645-1656.
- Salehpour, M., Håkansson, K., Westermark, P., Antoni, G., Wikström, G., Possnert, G. (2013). *Life science applications utilizing radiocarbon tracing*. Radiocarbon, 55(2-3), 865-873.
- Santos, G., Bird, M., Pillans, B., Fifield, L., Alloway, B., Chappell, J., Arneith, A. (2001). *Radiocarbon dating of wood using different pretreatment procedures: application to the chronology of Rotoehu Ash, New Zealand*. Radiocarbon, 43(2A), 239-248.
- Schroeder, J., Hauser, T., Klody, G., Norton, G. (2004). *Initial results with low energy Single Stage AMS*. Radiocarbon, 46(1), 1-4.
- Seiler, M., Maxeiner, S., Wacker, L., Synal, H. (2015). *Status of mass spectrometric radiocarbon detection at ETHZ*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, In Press.
- Slota, P., Jull, A., Linck, T., Toolin, L. (1987). *Preparation of small samples for ¹⁴C accelerator targets by catalytic reduction of CO*. Radiocarbon, 29(2A), 303-306.
- Steier, P., Fasching, C., Mair, C., Liebl, J., Battin, T., Priller, A., Golser, R. (2013). *A new UV oxidation setup for small radiocarbon samples in solution*. Radiocarbon, 55(2-3), 373-382.

- Stenstöröm, K., Riandsson, B., Riellborg, R., Wiebert, A., Skog, G. (1996). *Environmental levels of carbon-14 arounds a Swedish nuclear power plant measured with accelerator mass spectrometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 113, 474-476.
- Stenström, K. E., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., Johansson, A. (2011). *A guide to radiocarbon units and calculations*. Lund: Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics.
- Stokes, M., Smiley, T. (1968). *An Introduction to Tree-Ring Dating*. Chicago: University of Chicago Press.
- Stow, S., Haase, C., . (1986). *Subsurface Disposal of Liquid Low-Level Radioactive Wastes at Oak Ridge, Tennessee*. (old.: 656-675). Dublin: National Water Well Association.
- Stuiver, M., Polach, H. (1977). *Discussion: reporting of ¹⁴C data*. Radiocarbon, 19(3), 355-363.
- Svingor, É. (2009). *Kormeghatározás*. In T. Fényes (Szerk.), *Atommagfizika I.* (old.: 526-530). Debrecen: Debreceni Egyetemi Kiadó.
- Svingor, É., Dezső, Z., Balogh, K. (2003). *Mesterséges eredetű sugárzások a környezetben*. In Á. Kiss (Szerk.), *Fejezetek a környezetfizikából* (old.: 147-226). Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó.
- Svingor, É., Molnár, M., Palcsu, L., Veres, M., Pintér, T., Köves, L. (2006). *Monitoring system with automatic sampling units in the surroundings Paks NPP*. Czechoslovak Journal of Physics, 56(1), 133-139.
- Synal, H. A., Stocker, M., Suter, M. (2007). *MICADS: A new compact radiocarbon AMS system*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 259, 7-13.
- Synal, H., Döbeli, M., Jacob, S., Stocker, M., Suter, M. (2004). *MICADAS: Radiocarbon AMS towards its low-energy limits*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 223–224, 339–345.
- Szántó, Z., Svingor, É., Futó, I., Palcsu, L., Molnár, M., Rinyu L. (2007). *A hydrochemical and isotopic case study around a near surface radioactive waste disposal*. Radiochimica Acta, 95(1), 55-65.
- Thompson, L., Davis, M., Mosley-Thompson, E., Sowers, T., Henderson, K., Zagorodnov, V., Francou, B. (1998). *A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores*. Science, 282(5395), 1858-64.
- Turteltaub, K., Felton, J., Gledhill, B., Vogel, J., Southon, J., Caffee, M., Davis, J. (1990). *Accelerator mass spectrometry in biomedical dosimetry: relationship between low-level exposure and covalent binding of heterocyclic amine carcinogens to DNA*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 87(14), 5288-92.
- UNSCEAR. (2000). *Sources and effects of ionizing radiation. In UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes* (I. kiad.). New York: United Nations.

- Vandeputte, K., Moens, L., Dams, R. (1996). *Improved sealed-tube combustion of organic samples to CO₂ for stable carbon isotope analysis, radiocarbon dating and percent carbon determinations*. *Analitical Letters*, 29(15), 2761-2773.
- Vandergoes, M., Prior, C. (2003). *AMS dating of pollen concentrates a methodological study of late quaternary sediments from south westland, New Zealand*. *Radiocarbon*, 45(3), 479-491.
- Varlam, C., Stefanescu, I., Varlam, M., Popescu, I., Faurascu, I. (2007). *Applying the direct absorption method and lsc for ¹⁴C concentration measurement in aqueous samples*. *Radiocarbon*, 49(2), 281-289.
- Veres, M., Hertelendi, E., Uchrin, G., Csaba, E., Barnabás, I., Ormai, P., Futó, I. (1995). *Concentration of radiocarbon and its chemical forms in gaseous effluents, environmental air, nuclear waste and primary water of a pressurized water reactor power plant in Hungary*. *Radiocarbon*, 37, 497-.
- Vogel, J., Southon, J., Nelson, D., Brown, T. (1984). *Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 5(2), 289-293.
- Wacker, L., Fahrni, S., Hajdas, I., Molnar, M., Synal, H., Szidat, S., Zhang, Y. (2013). *A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 294(315-319)
- Wacker, L., Nemeč, M., Bourquin, J. (2010). *A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple*. *Nuclear Instruments and methods B*, 268(7-8), 931-934.
- Wolsteinholm, A., Cook, G., MacKenzie, A., Naysmith, P., Meadows, P., McDonald, P. (1998). *The behavior of sellafield-derived ¹⁴C in the Nnortheast Irish Sea*. *Radiocarbon*, 40(1), 447-458.
- Xu, X., Trumbore, S., Zheng, S., Southon, J., McDuffee, K., Luttgen, M., Liu, J. (2007). *Modifying a sealed tube zinc reduction method for preperation of AMS graphite targets: Reducing background and attaining precision*. *Nuclear Instrumentes and Methods in Physics Research B*, 259(1), 320-329.
- Zapf, A., Nesje, A., S, S., Wacker, L., Schwikowski, M. (2013). *¹⁴C measurements of ice samples from the juvfonne ice tunnel, jotunheimen, Southern Norway validation of a ¹⁴C dating technique for glacier ice*. *Radiocarbon*, 55(2-3), 571-578.