

Természetes eredetű radioizotópok és kioldódásuk vizsgálata NORM anyagokból

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2018.675

Pannon Egyetem

Vegyésmérnöki és Anyagtudományi Doktori Iskola

Készítette:

Hegedűs Miklós

okleveles környezetmérnök

Témavezető:

Dr. Somlai János

egyetemi docens

Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Veszprém

2018

Természetes eredetű radioizotópok és kioldódásuk vizsgálata NORM anyagokból

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Anyagtudományi Doktori iskolája keretében környezetmérnöki tudományok tudományágban

Írta: Hegedűs Miklós
Témavezető: dr. Somlai János

Elfogadásra javaslom (igen / nem)
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,
.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,
.....
Az EDT elnöke

KIVONAT

Természetes eredetű radioizotópok és kioldódásuk vizsgálata NORM anyagokból

Hegedűs Miklós

A különféle nyersanyagok kitermelésük, feldolgozásuk és felhasználásuk során azok különböző fizikai, kémiai hatásoknak vannak kitéve, melyek képesek megváltoztatni az anyagok tulajdonságait, többek között a kioldódási tulajdonságokat is. A radionuklidok kioldódása ezen nyers- és feldolgozott anyagokból az ivóvízen és a táplálékláncon keresztül jelenthet kockázatot a lakosságra nézve. A kioldódási vizsgálatok egységesítésére is léteznek nemzetközi törekvések, azonban az Európai Unió még nem rendelkezik egy egységes, általánosan elfogadott módszerrel a NORM anyagok kioldódási karakterisztikájának vizsgálatára.

A rendelkezésre álló lehetőségek áttekintése után három módszert választottam ki a természetes eredetű radionuklidok kioldódásának vizsgálatára, vörösiszap, vörösiszap tartalmú építőanyagok, és foszfát tartalmú műtrágyák esetén. A vizsgálatok során kiderült, hogy a ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb és ^{210}Po aktivitáskoncentrációja nincs egyensúlyban a vörösiszapban, valamint egyes műtrágyákban sem. A vörösiszapon végzett kioldódási vizsgálatok alapján az egyes izotópok kioldódási karakterisztikája jelentősen eltér egymástól, az esővíz számára való elérhetőségük általában viszonylag alacsony, azonban a környezeti körülmények változásával már számottevő mennyiség mobilizálható.

A vörösiszaptartalmú téglák vizsgálata során a téglaminták az eddig vizsgált fizikai tulajdonságaik alapján alkalmasak lehetnek építőanyagként való felhasználásra, a kiégetés megváltoztatja a kioldódási karakterisztikát, azonban a szakirodalomban korábban leírt radon emanációra gyakorolt szignifikáns (> 75 % csökkenés) hatással ellentétben a kioldódás mindössze ~10 %-ot csökkent.

Ezek után 8 foszfát műtrágyát értékeltem gamma spektrometriai és U kioldódási szempontból. A műtrágyák aktivitáskoncentrációja és kioldódási karakterisztikája igen változatos, mind a kategóriák között, mind a kategóriákon belül. Az irodalomban megtalálható jó korreláció a P_2O_5 tartalom és a radioaktivitás között nem áll fenn, csak a szuperfoszfátok esetén, azonban a NPK műtrágyáknál nincs összefüggés a P_2O_5 tartalommal. Végül a mérési tapasztalatok alapján javaslatot tettem a NORM anyagokra használható mérési protokoll bevezetésére.

ABSTRACT

Radioisotopes of natural origin and their leaching from NORM materials

Miklós Hegedűs

During the gathering, processing and utilization of various materials they are subject to different physical and chemical effects, which are able to change the properties of said materials, among those the leaching characteristics. The leaching of radionuclides can pose a risk to the general population through drinking water and the food-chain. Albeit there are some efforts for the standardization of leaching tests the EU does not have a commonly accepted protocol for the investigation of the leaching characteristics of NORM materials.

After taking into account the available options, three methods were selected for the characterisation of leaching from NORM materials, then these were tried out on red mud, red mud containing bricks and finally phosphate fertilizers. During the studies it became apparent that the ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po activity concentrations are not in equilibrium in red mud nor in certain fertilisers. In case of red mud, the leaching characteristics of the mentioned isotopes are distinctly different, the directly rainwater available portion is usually low, but with the changing of environmental conditions a significant amount can be mobilized.

In case of red mud containing bricks based on the tested physical properties of the samples could be utilized; the firing process changed the leaching characteristics, however contrary to the significant effect on other properties such as radon emanation ($> 75\%$ reduction), the total amount leached was reduced only by $\sim 10\%$.

Next, 8 phosphate fertilizers were tested by gamma spectrometry and for leaching characteristics. The activity concentrations of the fertilizers and their leaching characteristics show great variation, both in and between categories. The good correlation reported in the literature between P_2O_5

content and radioactivity is not present in our case, only in the case of superphosphates, in case of the NPK fertilisers no correlation was found with P_2O_5 content.

Finally based on my experiences during the measurements I propose a measurement protocol for testing the leaching characteristics of NORM materials.

AUSZUG

Natürliche Ursprung Radioisotope und ihr Auslaugung aus NORM-Materialien

Miklós Hegedűs

Während der Ausbeutung, der Verarbeitung und der Verwendung von verschiedenen Materialien unterliegen sie unterschiedlichen physikalischen und chemischen Effekten, deshalb die Eigenschaften dieser Materialien können zu ändern, zum beispiel die Auslaugungseigenschaften. Die Auslaugung von Radionukliden kann ein Risiko für die allgemeine Bevölkerung durch Trinkwasser und die Lebensmittelkette darstellen. Wenn es jedoch Anstrengungen für die Standardisierung von Auslaugtests gibt, hat die EU kein allgemein anerkanntes Protokoll für die Untersuchung der Auslaugungseigenschaften von NORM-Materialien.

Nach Berücksichtigung der verfügbaren Optionen wurden von diesen drei Methoden für die Charakterisierung der Auslaugung von NORM-Materialien ausgewählt, dann wurden diese auf Rotschlamm, Ziegelsteine mit Rotschlamm und schließlich Phosphat Düngemitteln ausprobiert. Während der Studien zeigte sich, dass die Aktivitätskonzentrationen von ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po nicht im Gleichgewicht im Rotschlamm noch in bestimmten Düngemitteln liegen. Im Falle von Rotschlamm sind die Auslaugcharakteristiken der genannten Isotope deutlich unterschiedlich, der direkte Regenwasser-verfügbare Anteil ist in der Regel klein, aber mit der Veränderung der Umgebungsbedingungen kann eine signifikante Menge mobilisiert werden.

Im Falle von Ziegelsteinen mit Rotschlamm, auf den getesteten physikalischen Eigenschaften der Proben beruhen, verändert der Brennvorgang die Auslaugcharakteristiken, aber im Gegensatz zu den signifikanten Auswirkungen auf andere Eigenschaften wie Radon Emanation (75% und mehr Reduktion) wurde die Gesamtmenge, die ausgelaugt wurde, reduziert Nur um ~ 10%.

Als nächsten acht Phosphatdüngern war durch Gamma-Spektrometrie und für Auslaugungseigenschaften getestet. Die Aktivitätskonzentrationen der Düngemittel und ihre Auslaugcharakteristiken zeigen so in den Kategorien als auch zwischen den Kategorien eine große Variation. Die gute Korrelation in der Literatur zwischen P_2O_5 -Gehalt und Radioaktivität ist in unserem Fall nicht vorhanden, nur bei Superphosphaten, im Falle der NPK-Düngemittel wurde keine Korrelation mit P_2O_5 -Gehalt gefunden. Zuketzt auf der Grundlage meiner Erfahrungen während die Messungen schlage ich ein Messprotokoll zum Testen der Auslaugungseigenschaften von NORM-Materialien vor.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK	3
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
II.1. Természetes eredetű radioizotópok.....	4
II.1.1. Az ionizáló sugárzás hatása az élővilágra és a sugárterhelés meghatározására leggyakrabban használt mennyiségek.....	7
II.1.2. NORM anyagok.....	12
II.1.2.1. Vörösiszap.....	14
II.1.2.2. Foszfor tartalmú műtrágya.....	18
II.2. Kioldódás.....	24
II.2.1. Kioldódási tesztek és szabványok.....	27
II.2.2. Kioldódási tesztek és szabványok alkalmazása radionuklidokra és a jogi környezet.....	38
II.2.3. A vizsgált radionuklidok aktivitáskoncentrációjának meghatározására szolgáló módszerek.....	40
III. KÍSÉRLETI RÉSZ	46
III.1. Kiválasztott vizsgálati módszer bemutatása.....	46
III.1.1. Mintaelőkészítés.....	46
III.1.1.1. Vörösiszap.....	46
III.1.1.2. Vörösiszap tartalmú téglá, mechanikai vizsgálatok.....	47
III.1.1.3. Foszfát tartalmú műtrágya.....	51
III.1.2. Gamma-spektrometriai mérések.....	51
III.1.3. Kioldódási módszerek ismertetése.....	52
III.1.3.1. MSZ 21470-50-on alapuló módszer.....	54
III.1.3.2. CEN/TS 14429 standardon alapuló módszer.....	56
III.1.3.3. Tessier 5 lépéses speciációs eljárás.....	57
III.1.4. U, Th és Po elválasztása, források készítése.....	59
III.1.5. Alfa spekrometriás mérések.....	60
III.1.6. A sugárterhelés-többlet becslésére alkalmazott kalkulációk.....	60
III.1.6.1 Külső sugárterhelés számítása.....	60
III.1.6.2 Belső sugárterhelés számítása.....	61

IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	65
IV.1. Vörösiszappal kapcsolatos kísérletek eredményei	65
IV.1.1. Gamma-spektrometriás eredmények	65
IV.1.2. Kioldódási vizsgálatok eredményei.....	67
IV.1.3. A belső dózisbecslés során kiszámított sugárterhelés-többletek.....	73
IV.1.4. Eredmények értékelése	75
IV.2. Vörösiszap tartalmú téglákkal kapcsolatos kísérletek eredményei	78
IV.2.1. Mechanikai vizsgálatok eredményei	78
IV.2.2. Gamma-spektrometriás eredmények	82
IV.2.3. Kioldódási vizsgálatok eredményei.....	83
IV.2.4. Eredmények értékelése	85
IV.3. Foszfátműtrágyákkal kapcsolatos kísérletek eredményei	86
IV.3.1. Gamma-spektrometriás eredmények	86
IV.3.2. Kioldódási vizsgálatok eredményei.....	89
IV.3.2.1 A kiszámított sugárterhelés-többletek	91
IV.3.3. Eredmények értékelése	96
IV.4. Javasolt mérési protokoll leírása	97
IV.4.1. Kioldódási protokoll.....	97
IV.5. A kutatómunka folytatásának lehetséges irányai.....	99
V. ÖSSZEFOGLALÁS	100
VI. MOZAIKSZAVAK ÉS RÖVIDÍTÉSEK.....	104
VII. IRODALOMJEGYZÉK	106
VIII. A DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI.....	115
IX. THESES OF THE PHD DISSERTATION.....	117
X. ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE	119
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	124

I. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Egyes ipari termékeket, melléktermékeket, meddőket, (amelyekben a feldolgozás során a teresztriális radionuklidok feldúsulhatnak) vagy felhasználják, vagy nagy területen többnyire rekultiválatlanul helyezik el. A különféle kezelési eljárások és a más típusú hulladékokkal való közös lerakás lehetősége a környezeti körülmények széles palettáját vonultatják fel. A kezelés során alkalmazott fizikai, kémiai hatások jelentősen megváltoztatják az anyagok szerkezetét, így megváltozik az egyes radionuklidok oldhatósága is, ami a táplálékláncon és az ivóvízvíz-fogyasztáson keresztül potenciális veszélyhelyzetet jelenthet a lakosságra nézve. Az urán, tórium, illetve a bomlási soraikban található izotópok a természetes eredetű sugárterhelés nem elhanyagolható hányadéért felelősek. A jelenlegi szabályozás az élelmiszerek és az ivóvíz aktivitáskoncentrációin keresztül szavatolja a lakosság biztonságát. A NORM anyagokkal kapcsolatos tevékenységek engedélyhez kötöttek, az engedélyezési eljárás során bizonyítani kell, hogy a tevékenység az engedélyben megadott maximális dózishozzájárulást nem haladja meg teljes életciklusa során, beleértve a lezárást és a rekultiválást is. Ennek része a kioldódás és az azon keresztüli sugárterhelés becslése is. Jelen munka célja az, hogy a természetes eredetű radionuklidok kioldódásának vizsgálatára alkalmas vizsgálati protokollt javasoljon. Ennek érdekében a jelen munka bemutatja az elérhető kioldódási módszereket és a radionuklidkoncentráció meghatározására alkalmas technikákat. Ezután szemlélteti a kiválasztott módszerek alkalmazását vörösiszap, vörösiszap tartalmú téglák és foszfát műtrágya példáján, végül pedig javaslatot tesz egy általánosan alkalmazható mérési protokollra.

II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

II.1. Természetes eredetű radioizotópok

A környezetben természetes úton előfordul az ionizáló sugárzás [1]. A természetben megtalálható izotópok egy részének atommagja nem stabil, viszont az energiaminimumra törekvés elve alapján azzá kíván válni, ezért átalakul [2]. A radioaktivitás az időegység alatt elbomló, átalakuló atommagok számát jellemző mennyiség. Ezt adott készítményre, tömegre vagy térfogatra vonatkoztatva kapjuk az aktivitáskoncentrációt [1].

$$A = dN / dt \quad (1)$$

Ahol:

A a radioaktivitás,

N a bomlásra készen álló, instabil atommagok száma,

t az idő

A bomlás valószínűsége az atommag szerkezetétől függ, az adott atomra jellemző, a bomlás üteme adott izotópra mindig ugyanaz. Az atommagok számának változását differenciálegyenletbe felírva megkapjuk az adott izotóp bomlására jellemző arányossági tényezőt, a λ bomlási állandót. [1]

$$dN / dt = -\lambda * N \quad (2)$$

Ami megoldva az alábbi algebrai alakban fejezhető ki

$$N(t) = N_0 * e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Ahol

$N(t)$ a radioaktív atommagok száma t idő eltelte után,

N_0 a kezdeti aktív magok száma, ami arányos a radioaktív anyag mennyiségével,

λ a bomlási állandó

A fenti egyenleteket átrendezve

$$A = \lambda * N \quad (4)$$

Tehát az exponenciális egyenlet felírható az aktivitásokra is

$$A(t) = A_0 * e^{-\lambda t} \quad (5)$$

A bomlási állandó helyett gyakran a szemléletesebb felezési időt alkalmazzák, ami az az időtartam, ami alatt az aktivitás (az egyenlet a bomlási állandóval egyszerűsítve felírható az aktív magok számára is) a felére csökken.

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad (6)$$

A radioaktív bomlás fajtája szerint lehet részecske vagy elektromágneses az ionizáló sugárzás. A részecske-sugárzások közé tartozik az alfa (He^{2+}), a béta (e^- vagy e^+) és a neutron sugárzás (n^0). Az elektromágneses sugárzások közé tartozik az elektronhég eredetű röntgen- és az atommag eredetű gamma-sugárzás. A folytonos spektrumú fékezési röntgensugárzás elemi meghatározásra nem alkalmas, ellenben a diszkrét energiájú karakterisztikus röntgensugárzással és a gamma-sugárzással.

A természetes eredetű radioaktív izotópokat osztályozhatjuk az eredet és a bomlás fajtája alapján. A radioaktív izotópok eredet alapján lehetnek kozmogén és primordiális eredetűek.

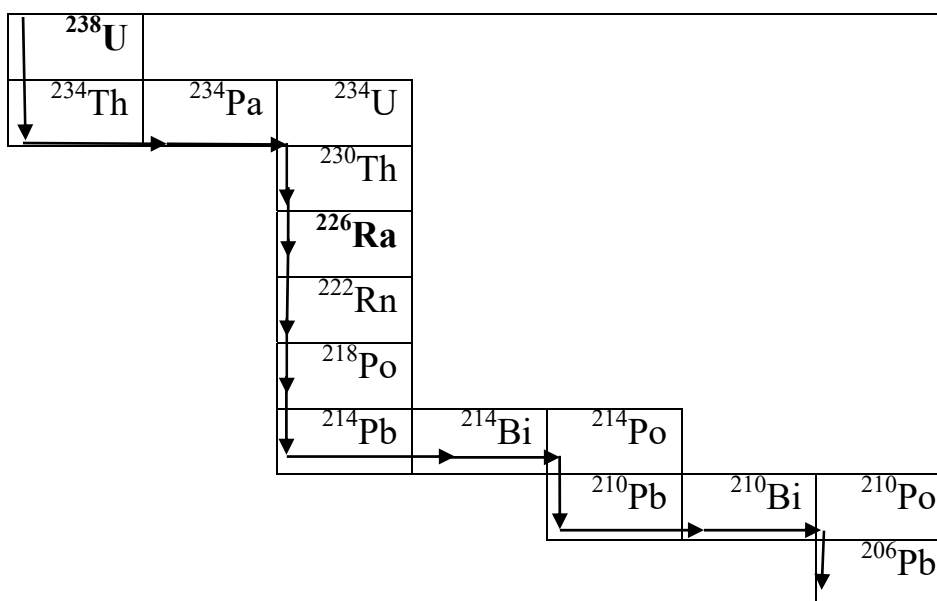
A kozmogén radionuklidok a légkör felső rétegeiben a kozmikus sugárzás hatására folyamatosan keletkeznek magreakció során. A legnagyobb sugárterhelést okozó kozmogén radionuklidok a ^{14}C , ^3H , ^{22}Na és ^7Be , de keletkeznek más izotópok is, például a több éves felezési idejű ^{10}Be , ^{35}S , ^{36}Cl és ^{39}Ar , vagy a rövidebb felezési idejű ^{24}Na , ^{28}Mg , ^{32}P , ^{33}P és ^{39}Cl . [1], [2]

A primordiális radionuklidok a Föld kialakulásakor kerültek a földkéregbe. Két típusuk van, a bomlási sort képző és a bomlási sort nem képző. Bomlási sort nem képző például a ^{40}K és ^{87}Rb , ezek közvetlenül stabil izotóppá bomlanak le. A

bomlási sort képezők, mint az ^{238}U , ^{235}U és ^{232}Th , valamint a már elbomlott ^{237}Np a stabil állapot eléréséig több bomláson megy keresztül, a bomlások során aktív magok keletkeznek, egészen az utolsó, stabil állapot eléréséig [1], [2]. A bomlási sorok egyik legnagyobb jelentőségű eleme a radon, mely nemesgázként nagyobb mobilitással bír, mint a többi elem, képes kijutni a pórusközi térbe és onnan a levegőbe. A bomlástermékei ezután képesek megtapadni aeroszolokon, és a tüdőbe bejutva számottevő belső sugárterhelést okozni. A Rn izotópok közül a ^{222}Rn -t tekintik általában a sugárterhelés szempontjából a legjelentősebbnek, azonban egyes országokban a ^{232}Th bomlási sorában lévő a toront (^{220}Rn -t) is hasonlóképp fontos, ha nem a ^{222}Rn -nél is nagyobb jelentőségű tényezőként veszik figyelembe. A ^{219}Rn felezési ideje a másik kettőéhez képest nagyon rövid, továbbá a ^{235}U bomlási sorába tartozik, ami az urán-izotópok jelenlegi izotóparányából fakadóan jóval kisebb koncentrációban van jelen a természetben, mint az ^{238}U leányelemei, így a belégzés valószínűsége is csekély [1].

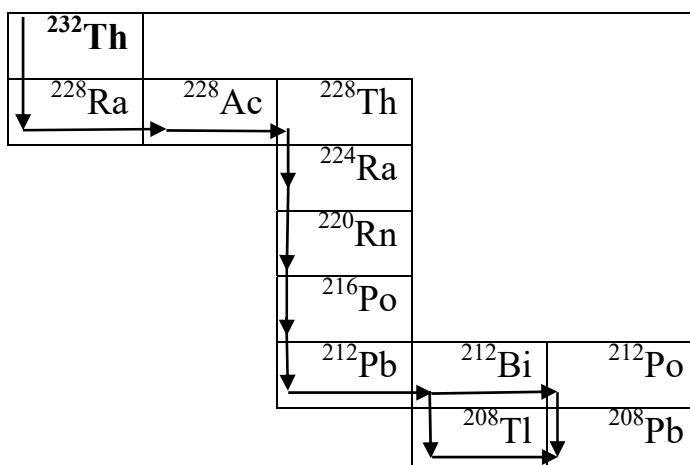
A bomlási sorok ismerete a kioldódás szempontjából fontos, mivel az eltérő elemek kémiai viselkedése különböző, ennek megfelelően az oldhatóságuk és a mobilitásuk is eltér. A következő két ábra (II.1. és II.2. ábra) a ^{238}U és ^{232}Th bomlási sorát mutatja be.

^{238}U bomlási sora



II.1. ábra ^{238}U bomlási sora csak a fő bomlási irányt mutatva, a lefelé mutató nyilak alfa, az oldalra mutató nyilak béta-bomlást jeleznek

^{232}Th bomlási sora



II.2. ábra ^{232}Th bomlási sora csak a fő bomlási irányt mutatva a lefelé mutató nyilak alfa, az oldalra mutató nyilak béta-bomlást jeleznek

II.1.1. Az ionizáló sugárzás hatása az élővilágra és a sugárterhelés meghatározására leggyakrabban használt mennyiségek

A fent említett természetes eredetű radioizotópok ionizáló sugárzást bocsátanak ki. Ez azt jelenti, hogy a kibocsátott sugárzás képes közvetve (töltéssel nem rendelkező sugárzások, mint a gamma, a röntgen vagy a neutron) vagy közvetlenül (töltéssel rendelkező sugárzások, mint az alfa, vagy béta) ionizációt okozni, azaz anyaggal kölcsönhatásba lépve elektron – pozitív töltésű ion párokat létrehozni. Amennyiben ez a kölcsönhatás élő szervezeten belül történik meg, akkor az ionizáló sugárzások kémiai kötések felszakítására alkalmas energiája a kölcsönhatás helyétől függően képes közvetlenül DNS vagy egyéb sejtalkotók károsodását okozni, vagy nagy reakcióképességű szabad gyököket (például H_2O -ból hidratált e^- -t és OH gyököt) képezni, és azokon keresztül károsítani a sejteket. A kettős DNS törés jellemző a sugárzás okozta károsodásra, nagyon kevés más oka lehet, ezért ezt és a következményeként kialakuló dicentrikus, gyűrű alakú kromoszómákat alkalmazzák mind annak megállapítására, hogy kapott-e valaki sugárdózist, mind annak a megállapítására, hogy mekkora dózist kapott az adott személy [3]. A sugárterhelés annak a mértéke, hogy mennyi sugárzást kapott az adott tárgy vagy élőlény, azonban számos dóziszfogalom létezik.

Az elnyelt dózis, az adott anyagmennyiségben elnyelt energia, azaz:

$$D = dE / dm \quad (7)$$

Ahol D az elnyelt dózis, mértékegysége a J kg^{-1} , amit Gray-nek [Gy] neveztek el,
 E az elnyelt energia,
 m pedig a tömeg

Az elnyelt dózis egy fizikai mennyiség, értelmezhető mind a közvetve, mind a közvetlenül ionizáló sugárzásokra és bármilyen geometriára, az adott térfogatban leadott energia és a benne lévő tömeg hányadosával lesz egyenlő.

Az időegység alatt elnyelt dózis a dózisteljesítmény, mértékegysége a $[\text{Gy s}^{-1}]$ vagy $[\text{J kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$.

$$D' = dD / dt \quad (8)$$

Ahol D' a dózisteljesítmény,
 D az elnyelt dózis,
 t pedig az eltelt idő.

A további dóziszfogalmak már származtatottak, nem fizikai mennyiségek. Az egyenérték dózis $H_{T,R}$ az adott sugárzásra jellemző súlytényezővel van korrigálva. Mértékegységük továbbra is J kg^{-1} , azonban a származtatott mennyiségek megkülönböztetésére az elnevezése már nem Gray, hanem Sievert [Sv].

$$H_{T,R} = w_R * D_{T,R} \quad (9)$$

Ahol $H_{T,R}$ az R típusú sugárzás T szövetben elnyelt egyenérték dózisa [Sv],
 w_R az R sugárzásra jellemző súlytényező
 $D_{T,R}$ pedig a T szövetben elnyelt dózis átlagértéke

II.1. táblázat: R sugárzásra jellemző súlytényezők az ICRP 103 alapján [3]

Sugárzás fajtája	Sugárzásra jellemző súlytényező (w_R)
	ICRP 103
foton	1
elektron, müon	1
proton	
proton és pion	2
alfa-részecske és nehéz magok	20
neutron	< 1 MeV $2.5 + 18.2e^{(- \ln(En) ^2/6)}$
	1 MeV – 50 MeV $5.0 + 17.0e^{(- \ln(2En) ^2/6)}$
	> 50 MeV $2.5 + 3.25e^{(- \ln(0.04En) ^2/6)}$

Az effektív dózis, H_E az emberi test szöveteinek és szerveinek eltérő érzékenységét is figyelembe veszi:

$$H_E = \sum w_T * H_{T,R} = \sum w_T \sum w_R * D_{T,R} \quad (10)$$

Ahol H_E az effektív dózis [Sv].,

w_T a T szövetre jellemző szöveti súlytényező,

$H_{T,R}$ az R típusú sugárzásból származó a T szövetben elnyelt egyenértékű dózis,

w_R az R sugárzásra jellemző súlytényező,

$D_{T,R}$ az R típusú sugárzásból származó a T szövetben elnyelt sugárterhelés.

II.2. táblázat: T szövetre jellemző szöveti súlytényezők az ICRP 103 alapján [3], [4]

Testszövet	Szöveti súlytényező w_R
	ICRP 103
tüdő, gyomor, csontvelő, vastagbél	0,12
emlő	0,12
ivarmirigyek	0,08
pajzsmirigy, hólyag, nyelőcső, máj	0,04
csontfelszín, bőr	0,01
agy	0,01
nyálmirigy	0,01
maradék	0,12
összes	1,00

A külső gamma sugárzás okozta sugárterhelés az adott térrész dózisteljesítményétől függ, a nagy dózisteljesítményű terület csak az ott tartózkodás időtartama alatt okoz sugárterhelés-növekményt, azonban a szervezetbe bejutó, inkorporeált radionuklidokból okozta dózisteljesítmény a szervezettel együtt mozog. A belső sugárterhelés időfüggésének kiszámításánál figyelembe kell venni azt is, hogy a radionuklidok a fizikai felezési időn túl biológiai felezési idővel is rendelkeznek. Az előzőekhez hasonlóan az elnyelt, egyenérték és effektív dózisok rendre:

$$D_\tau = \int D(t) dt \quad (11)$$

Ahol D_τ a lekötött elnyelt dózis

$D(t)$ a kapott elnyelt dózis az idő függvényében

t pedig az eltelt idő, amennyiben nincs megadva gyermekekre 70 év, felnőttekre 50 év.

$$H_T(\tau) = \int H(t) dt \quad (12)$$

Ahol $H_T(\tau)$ a lekötött egyenérték dózis

$H(t)$ a kapott egyenérték dózis az idő függvényében

t pedig az eltelt idő, amennyiben nincs megadva gyermekekre 70 év, felnőttekre 50 év.

$$H_E(\tau) = \sum w_T * H(t) dt \quad (13)$$

Ahol $H_E(\tau)$ a lekötött effektív dózis

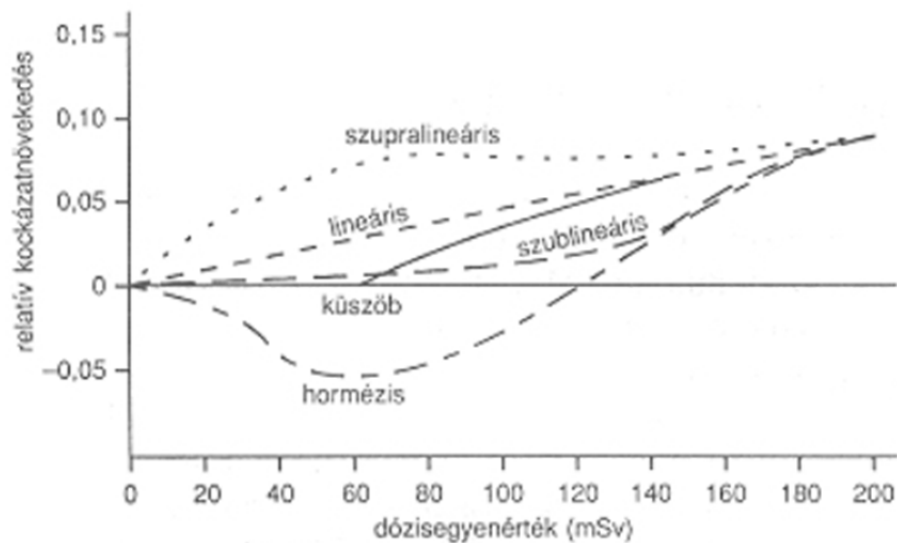
w_T a T szövetre jellemző szöveti súlytényező,

$H(t)$ a kapott egyenérték dózis az idő függvényében

t pedig az eltelt idő, amennyiben nincs megadva gyermekekre 70 év, felnőttekre 50 év.

Amennyiben a sejtek öngyógyító folyamatai nem képesek megbírkózni a sugárzás okozta károsodással, úgy az elváltozások már nemcsak sejtszinten, hanem a szövetek, szervek szintjén is megjelennek. Akut, nagy sugárterhelés esetén egy bizonyos küszöbdózist (évi 0,5 Sv) meghaladva elkezdenek jelentkezni a determinisztikus hatások, mint a sterilitás, bőrpír vagy 1 Gy fölött a sugárbetegség tünetei, azonban a lakossági és a munkahelyi dóziskorlátozást úgy szabják meg, hogy normál körülmények között ennek csak a töredékét kaphatja meg az ember [5].

A sztochasztikus hatások ezzel ellentétben nem minden esetben következnek be, hanem a kapott sugárterheléstől függően a különböző rákok illetve a genetikai károsodás bekövetkezésének statisztikai valószínűségét növelik meg. A növekedés mértéke 200 mSv fölött lineáris egyenlettel közelíthető, azonban kis sugárterhelés esetén (150 mSv alatt) ez az összefüggés erősen vitatott. Léteznek olyan elméletek, miszerint egy küszöbdózis alatt nincsen hatás, vagy a kis dózisok veszélyesebbek, mint a lineáris összefüggés, vagy a kis dózisok kevésbé veszélyesek, mint a lineáris összefüggés, vagy a kis dózisoknak jótékony hatása van és végül a lineáris összefüggés meghosszabbításán alapuló modell [6].



II.3. ábra: Sztochasztikus hatások alacsony sugárterhelés esetén [6]

Mindegyik feltevés ellen, és mindegyik feltevés mellett is szólnak érvek, részben sejtbioológiai, részben állatokon végzet kísérletek alapján, illetve az epidemiológiai megfigyelések alapján. A legáltalánosabban elfogadott a lineáris összefüggés, ami alapján a rák kialakulásának kockázata a teljes lakosságra $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$, a genetikai károsodás kockázata $0,2 \cdot 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$, a felnőtt lakosságra nézve pedig a rák kialakulásának kockázata $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$, végül a genetikai károsodás kockázata $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$ [4].

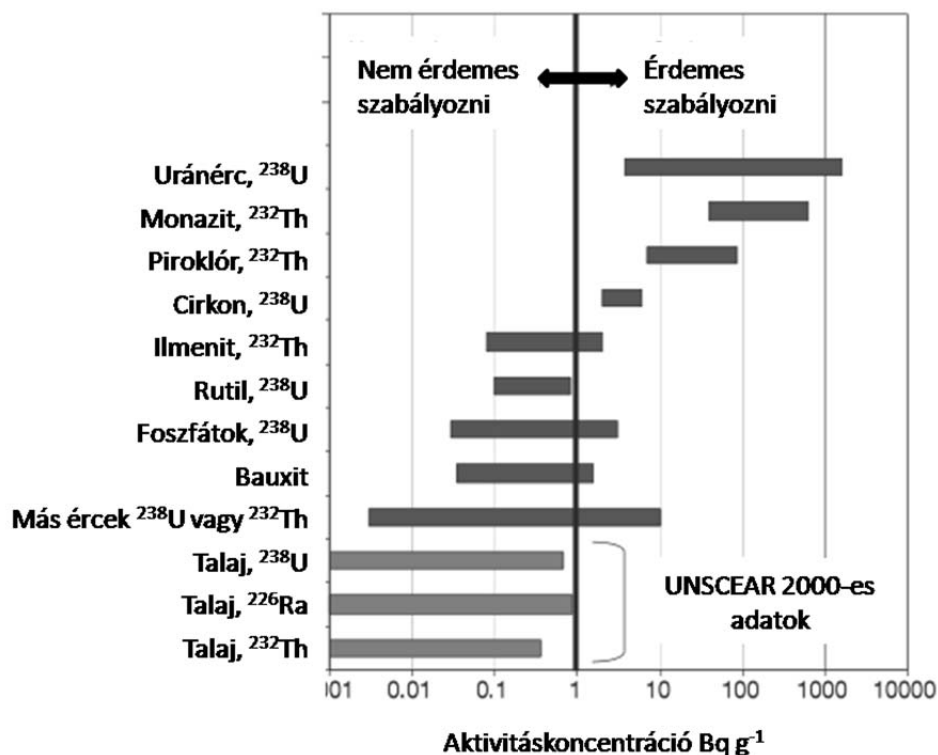
II.1.2. NORM anyagok

A NORM (Naturally-Occurring Radioactive Material), azaz természetesen előforduló radioaktív anyag számos különféle megközelítésű definícióval rendelkezik, ezek közül a Radiation Protection 135-ben is szereplő megfogalmazást tekintik jelenleg a legmegfelelőbbnek, NORM-nak minősül minden olyan természetesen előforduló radioaktív anyag, ahol az emberi tevékenység az eredeti szituációhoz képest megnöveli a sugárterhelés növekmény lehetőségét [7]. Ez a definíció a régi NORM – TENORM (Technologically Enhanced Naturally-Occurring Radioactive Material) megkülönböztetéstől független, az emberi tevékenység hatását az aktivitáskoncentráció változására nem

tekinti mérvadónak, csak azt, hogy a tevékenység sugárterhelés növekménnyel jár. A TENORM definíció használata ma már nem preferált, az egységes NORM megnevezés használatos. A NORM anyagokhoz számos tevékenységek kapcsolódik, melyek különféle olykor nagy mennyiségű, olykor magas aktivitásuk miatt problémás mellékterméket termelnek:

- szénbányászat és széntüzelésű erőművek
- olaj és gázkitermelés
- fémfeldolgozás, különösen a vas és acélipar, de más fémek bányászata és előállítása is, például a tantál és nióbbium [8], vagy az alumínium és a mangán
- a foszfátipar, és műtrágyagyártás
- a titán-oxid pigment gyártása
- a cirkon gyártás és a cirkon tartalmú kerámiák előállítása (ipari kerámiák, hőálló téglák és téglák)
- a cementgyártás
- a vízipar, beleértve a vízvezetékrendszereket és az ivóvíz előállítást is.
- geotermikus energia előállítása melegvíz alapon

A különböző NORM anyagok fajlagos aktivitása a fajtájukhoz hasonlóan széles skálán mozog a néhány Bq kg⁻¹-től a több MBq kg⁻¹-ig [9]. Jogi szempontból ez egy bonyolult problémát jelent, az 1 kBq kg⁻¹ feletti anyagokat jogilag a NORM kategóriába sorolják, és gyakran külön szabályozzák, azonban a jog és a jogalkotók számára az 1 kBq kg⁻¹ alatti tartomány problémás kérdés, különösen a nagy mennyiségben keletkező melléktermékek esetén, mint a vörösiszap vagy a foszfofópsz. Annak ellenére, hogy az aktivitásuk alacsonyabb, mint 1 kBq kg⁻¹ mennyiségük miatt komoly terhelést jelenthetnek, ha a tározókat nem megfelelően határolják el a környezetüktől; továbbá egyéb tulajdonságaik, például nehézfém-tartalmuk, savas vagy lúgos jellegük miatt a sugárzásnál nagyobb problémát képesek okozni.



II.4. ábra: NORM anyagok aktivitáskoncentrációi Wymer alapján [10]

II.1.2.1. Vörösiszap

A vörösiszap az alumínium gyártás nagy mennyiségben keletkező mellékterméke. Magyarországon intenzív bauxit bányászat és alumínium-gyártás folyt 1940 és 1990 között, melyek során a Bayer eljárásnak megfelelően a bauxitot 270 °C-os NaOH oldattal kezelték a timföld előállítás céljából. Az alumínium tartalmú ércek feloldódása után oldhatatlan maradék marad vissza (0,3-2,5 tonna maradék / tonna alumínium), melyet a technológiának megfelelően szűréssel vagy ülepitéssel távolítanak el az oldatból. Ezt az oldhatatlan maradékot nevezik vörösiszapnak [11].

Az alumíniumipar évi 90-120 millió tonna vörösiszapot állít elő, a jelenlegi „rendelkezésre álló” készlet a világon meghaladja a 2,7 billió tonnát [12], [13]. A vörösiszap kezelésének hagyományos módja a lerakás. Ennek számos válfaja létezik, a tárolási módokat fel lehet bontani szárazföldi és tengeri megoldásokra. A szárazföldi tárolási módokat tovább lehet bontani száraz és

nedves tárolásra. Nedves tárolás során a technológiában használt lúggal együtt kerül kibocsátásra a vörösiszap a tározókba, ahol hagyják ülepedni, majd a lúgot visszavezetik a technológiába. A modernebbnek tekintett eljárás a száraz tárolás, ahol a lúgot már a kihelyezés előtt eltávolítják az iszaptól, majd annak tixotróp tulajdonságait kihasználva juttatják ki a tározóba. A tengeri lerakás az általa okozott súlyos környezeti károk miatt kikerült a gyakorlatból és számos országban szigorúan tiltott [12]–[14]. A vörösiszap kezelésének fő problémáját az elhelyezendő hatalmas mennyiség és az ennek megfelelő nagy területigény jelenti, amit kiegészít a lúgos kémhatás, a toxikus elemek és nehézfémek jelenléte nyomnyi mennyiségben, és a természetes radionuklid tartalom [12], [13]. A vörösiszapot alkalmazzák savas bányavizek [15], [16] és meddők kezelésére is [17]. Lerakás előtt egyes esetekben a lúgos kémhatás semlegesítésére alkalmaznak tengervizet, CO₂-t, SO₂ tartalmú gázokat, gipszet és biológiai kioldást [17]–[19]. A vörösiszapot, általában semlegesítés után, alkalmazzák talajjavításra és szennyvízkezelésre is [17]. A fent említett változatos felhasználási módok rendkívül sokféle környezeti hatásnak teszik ki a vörösiszapot, ami a benne található radionuklidok kioldódásának szempontjából érdekes lehet.

Az egyes vörösiszapok összetétele igen nagy változatosságot mutathat, a kiinduló bauxittól és az alkalmazott technológiától függően. Ahogy a II.3. táblázat is mutatja a fő összetevők a vas-oxidok, általában több mint 1/3 részben, ez után következnek az alumínium oxidok és hidroxidok. Ezen kívül különféle szilikátokat is jelentős mennyiségben tartalmaznak, míg a titán-dioxid tartalom elérheti akár az 5%-ot is. A jelentős mennyiségű nátronlúg tartalom hosszan tartóan biztosítja vízzel érintkezve a lúgos kémhatást. A vörösiszap tartalmaz továbbá különféle értékes ritka elemeket és radionuklidokat is [11], [16].

II.3. táblázat: A vörösiszap fő komponensei tömegszázalékban kifejezve [20]

Fe ₂ O ₃	33-40 %	Al ₂ O ₃	15-19 %
SiO ₂	10-15 %	Na ₂ O	7-11%
TiO ₂	4-6 %	CaO	3-9 %
V ₂ O ₅	0,2-0,4 %	P ₂ O ₅	0,5-1 %
CO ₂	2-3 %	SO ₃	0,8-1,5 %
MgO	0,3-1 %	F	0,1-0,15 %
C	0,15-0,2 %	ritkaföldfémek	1% alatt

A vörösiszap összetétele további hasznosítási lehetőségeket vet fel. Így például a vörösiszap vas és alumínium tartalmának kinyerését, a TiO_2 kinyerését, a ritkaföldfémek kinyerését különféle feltárási módszerekkel, vagy a vörösiszap építőiparban való felhasználhatóságát, nemcsak töltőanyagként például geopolimerekben, cementgyártásnál, kerámiatermékek vagy téglák előállítására, betonokban esetleg olcsó színezőanyagként. [17], [18]. A vörösiszap sűrűsége alapanyagtól és technológiától függően viszonylag tág határok között mozog, $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ -tól $3,26 \text{ g cm}^{-3}$ -ig, a Bayer eljárás a szinterelésinél általában alacsonyabb sűrűségű vörösiszapot eredményez [21]–[24]. A vörösiszap azonban nem tömör, jelentős hézagterfoggal bír, ezért a látszólagos sűrűsége csak $1,09\text{-}1,53 \text{ g cm}^{-3}$ [21].

A vörösiszap aktivitása az alumíniumgyártás alapanyagából, a bauxitból ered. A bauxit már a kibányászásakor tartalmaz természetes eredetű radionuklidokat, melyek a gyártási folyamat során a keletkező melléktermékekben képesek feldúsulni. Egyes bauxitok, mint azt az alábbi (II.4.) táblázat is mutatja a földkérgi átlagnál (UNSCEAR2008 Annex B [25] ^{226}Ra : 32 Bq kg^{-1} , ^{232}Th : 45 Bq kg^{-1} , ^{40}K : 412 Bq kg^{-1}) magasabb aktivitáskoncentrációval rendelkeznek egy vagy több radioizotópra nézve.

II.4. táblázat: Átlagos bauxit aktivitáskoncentrációk (Bq kg^{-1}) [26]

Ország	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Ausztrália	57	421	28
Brazília	769	98	13
Kína	370	420	3,36
Guinea	159	175	-
Guyana	68	230	24
Magyarország	419	256	47
India	68	510	-
Indonézia	56	170	27
Törökország	17,1	19,8	43,2

A bauxitból többféle módon ki lehet nyerni az alumíniumot, az egyik legelterjedtebb módszer a Bayer eljárás, azonban a volt Szovjet Unió holdudvarába tartozó országokban elterjedt a szinterelési eljárás is, továbbá vannak példák a két eljárás kombinálására is, például a vörösiszap szinterelési eljárás (Red Mud Sinter) Kínában. Ezen kívül léteznek savas eljárások is, mint például az Orbite-eljárás, azonban ezek általában kisebb mennyiségű, de nagy tisztaságú alumíniumot állítanak elő, és jelentősen költségesebbek, mint a Bayer-eljárás. A Bayer-eljárás az olcsósága miatt szinte teljesen kiszorította a többi módszert, és csak különleges esetben éri meg mást alkalmazni, például a szinterelési eljárás alkalmas magas szilícium és alacsony alumínium tartalmú érc feldolgozására, viszont a pirometallurgiai folyamatok miatt költségesebb [27]–[30].

A fejezet elején említett módon a Bayer eljárás során a porított bauxitot forró (akár 270 °C-os), tömény NaOH oldattal kezelik, ami a főbb alumínium-tartalmú ásványokat feloldja. Ezután az oldhatatlan maradékot szűréssel eltávolítják, az oldatot lehűtik és a feloldott alumíniumot gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) formájában kicsapják. A gibbsitet elválasztják, mossák, majd kalcinálással tiszta alumínium-oxidá (Al_2O_3), timfölddé alakítják át. A technológiai folyadékot elválasztják az oldhatatlan maradéktól, majd újra felmelegítik és újra felhasználják [28]. A technológiai folyadék kezelésére többféle metódus létezik. Nedves technológia esetén a vörösiszap-tározóban üleptik ki az oldhatatlan maradékot, majd visszanyerik a folyadékot. Ezt a módszert alkalmazták a 2010-es vörösiszap-katasztrófa előtt az Ajkai Timföldgyárban is. Ezzel ellentétben az úgynevezett száraz eljárás esetén az üzemben belül szűrés segítségével nyerik vissza a folyadékot és az oldhatatlan maradékot külön deponálják. A folyamatba a bauxittal bevitt természetes radionuklidok jelentős része az oldhatatlan maradékkal, a vörösiszappal együtt távozik, mitöbb, mivel jelentős mennyiségű alumínium timföldként távozott a rendszerből, így fajlagosan a maradékban a radioaktív izotópok koncentrációja megnövekedik, éppúgy, mint a ritkaföldfémeké [31], [32].

II.5. táblázat: Átlagos vörösiszap aktivitáskoncentrációk (Bq kg^{-1}) [11], [12], [26]

Ország	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Ausztrália	318	1320	190
Belgium	550	640	-
Brazília	139	350	45
Kína	380	507	361
Németország	156	216	-
Görögország	306	408	33
Magyarország	289	285	121
Olaszország	97	118	15
Jamaika	708	339	300
Románia	566	434	-
Törökország	210	539	112
Ukrajna	165	328	53

II.1.2.2. Foszfor tartalmú műtrágya

A világ megnövekedett élelmiszer igényének kielégítése érdekében szükséges nagy hozamokat adó, intenzív mezőgazdasági tevékenység egyik alappilére a foszfor tartalmú műtrágyák használata. Az éves terméshozamok szintentartása igényli a termőterületek megfelelő kezelését, valamint a természeti kívánt növény szükségleteinek megfelelő makro és mikrotápanyag ellátást. A talaj alapvető tápanyagainak pótlására nagy mennyiségű nitrogén (N), foszfát (P_2O_5) és kálium tartalmú természetes és műtrágyákat alkalmaznak, ami esetenként, különösen a fejlődő országokban, túlzott felhasználáshoz vezet [33].

A Nemzetközi Műtrágyaipari Szövetség (International Fertilizer Industry Association, IFA) egyik jelentése szerint a Föld tápanyag szükséglete elérheti a 188 Mt-át, (rendre 114,3 Mt N, 42,6 Mt P_2O_5 , 31,0 Mt K_2O) 2018/2019-ig évi becsült 1,8 %-os növekménnyel [34]. Az ipari forradalom előtt a mezőgazdaság és az egyéb, a lakosság mindennapi élete által előállított anyagokat alkalmazták erre a célra, mint például az állati trágya, porított állati csontok, halak és maradványaik, emberi és madárürülék, városi hulladék és a tüzelésből származó hamu. A

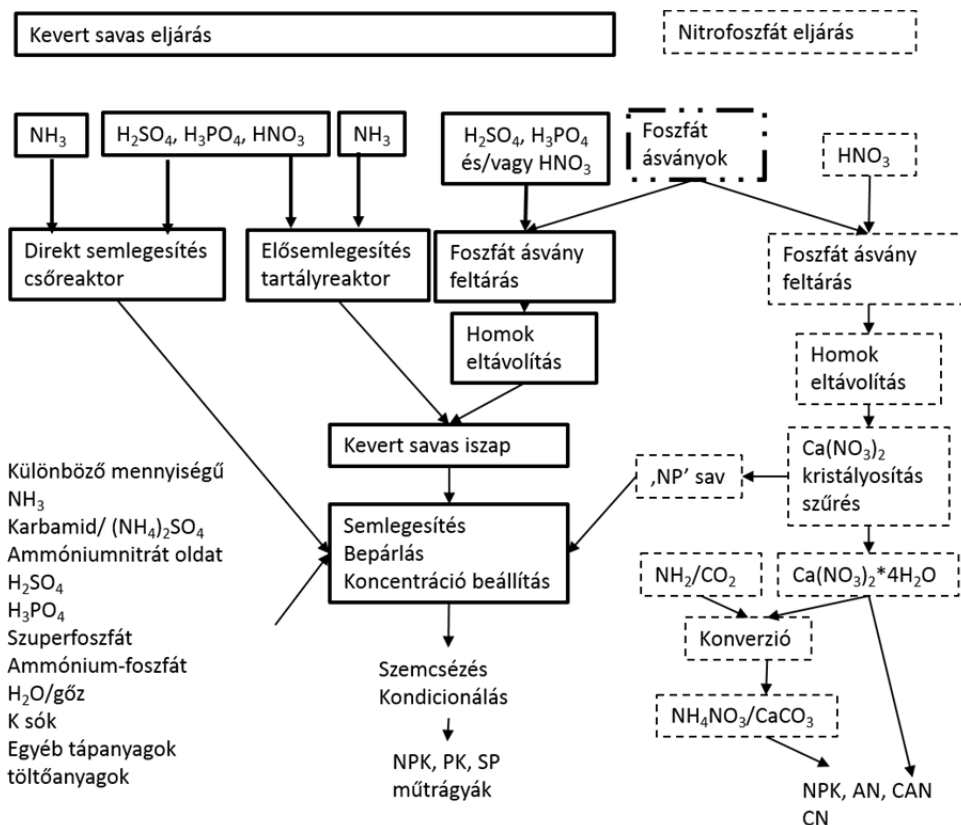
lakosság lélekszámának növekedésével együtt járó élelmiszerszükséglet-növekmény azonban a megújuló források kapacitását meghaladó mértékben növelte meg a tápanyagutánpótlás iránti igényt. A helyzet megoldására koncentráltabb, jobb minőségű forrásokra volt igény, amit az emberek az ásványi készletek és egyedi, természetesen kialakult lehetőségek (például guanó, azaz felhalmozódott denevér vagy madárürülék) kiaknázásával elégítettek ki [35], [36]. A nitrogénvegyületek bányászható formában, mint például a salétrom (kálium-nitrát, KNO_3), is rendelkezésre állnak, azonban a 20. század eleje óta rendelkezésre áll egy hatékonyabb lehetőség. A Haber-Bosch szintézis segítségével a levegő nitrogénje megköthető, és felhasználható N tartalmú műtrágya előállítására. Az ezzel kapcsolatos kutatások jelenlegi iránya a meglévő technológia fejlesztése mellett egy hatékonyabb nitrogén-megkötési eljárás kifejlesztése [37]. 2014-ben 152,77 millió tonna N termelő kapacitás állt rendelkezésre és a közeli jövőben várhatóan a kapacitás az igény előtt fog maradni [34]. A kálium szükségletet K_2O formájában hagyományosan a fával való fűtés után visszamaradó fahamu biztosította, majd az igény növekedésével a természetes sólerakatok, sós tavak és vizek kiaknázása is megkezdődött. A jelenlegi becslések a rendelkezésre álló jó minőségű kálium készlet 9 és 20 billió tonna K_2O -nak felel meg és a jelenlegi fogyasztás mellett legalább 350 évre elegendő, amit az egyéb források (150 millió tonna) jelentősen meghosszabbítanak. A kálium-klorid (KCl) a kálium műtrágyák döntő többségének hatóanyaga (95%), a magas fajlagos K tartalom (60%), az alacsony ár, a könnyű elérhetőség és az egyszerű feldolgozás a gyártás során gazdaságilag a legvonzóbb lehetőséget kínálja [38]. A foszfor esetében közel 46,71 millió tonna P_2O_5 -nek megfelelő mennyiségű ásványt termeltek ki 2014-ben az IFA jelentése szerint, folyamatosan növekvő igény és lassan csökkenő ásványkincs mellett. Az újonnan felfedezett lelőhelyek Afrikában és Ázsiában 2018-ig 258 millió tonnára növelték a rendelkezésre álló készletet [34].

A foszfát ásványok a műtrágyagyártás fő foszforforrásai, a jelenleg kitermelt ásványok P_2O_5 tartalma 25 és 37% között változik, a magasabb P_2O_5 tartalmú lelőhelyeket részesítve előnyben. A nyersanyagok közül a vezető szerep egyértelműen az üledékes tengeri kőzeteké (kb. 75%), amit a vulkáni és a

mállásból származó lelőhelyek követnek, míg a biogén eredetű nyersanyagok csak 1-2%-kal járulnak hozzá a termeléshez. Az elsődleges foszfor-ásványok közé tartozik a fluor-apatit $[(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)]$, a hidroxipapatit $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$, a karbonát-hidroxipapatitok $[(Ca_{10}(PO_4)_6CO_3(OH))]$, és a Frankolit $[(Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_6-z(CO_3)_zF_0.4zF_{2.2})]$. A foszfát ásványok különféle toxikus elemeket tartalmazhatnak, mint a fluor (F), kadmium (Cd), arzén (As), higany (Hg), króm (Cr) és ólom (Pb), a különféle radionuklidok mellett, mint ^{238}U , ^{232}Th és leányelemeik [39].

A foszforsavgyártás technológiája két fő típusra osztható fel, a termikus és a nedves eljárásokra. A termikus eljárás, ami tovább osztható a külső fűtésű és az elektromos kemencés módszerre, drágábban állít elő jobb minőségű, magasabb koncentrációjú foszforsavat. A termikus eljárások során a foszfátásványokat 1200 °C fölött szén segítségével redukálva elemi foszfort állítanak elő, majd az elemi foszfort levegővel oxidálva és vízben elnyelve foszforsavat állítanak elő [40], [41].

A nedves eljárásnak számos különböző válfaja létezik. A hozzáadott sav típusa szerint lehet salétromsavas, sósavas vagy kénsavas eljárás, melyek közül a kénsavas eljárás a leggyakoribb Európában. A kénsavas eljárás ezután tovább osztható a keletkező kalcium-szulfát típusa szerint anhidrites, hemihidrátos és dihidrátos módszerekre, amiből Európában a dihidrátos, a hemihidrátos, a dihemihidrátos kétlépéses és a hemi-dihidrátos egy- és kétlépéses módszereket alkalmazzák. A nedves eljárás menete minden esetben nagyjából azonos, a foszfát ásványok fizikai előkezelésével (megfelelő méretre őrlés) kezdődik, majd a reakciótartályban sav alkalmazásával feltárják a nyersanyagot. Az oldhatatlan maradékot és a kalcium-szulfátot szűréssel eltávolítják, a foszforsavat pedig kinyerik. Az alkalmazott technológiai elemeket, a működési paramétereket, az elválasztást és a további lépéseket a kiválasztott kalcium-szulfát típusa határozza meg [41], [42].



II.5. ábra: Foszfát műtrágya gyártás sematikus ábrája [43]

A különféle foszfát tartalmú kőzetek átlagosnál magasabb természetes radionuklid tartalma jól ismert. Az üledékes eredetű foszfát ásványok tipikus aktívításkonzentrációi 1500 és 1700 Bq kg^{-1} között mozognak az ^{238}U bomlási sorában, gyakran szekuláris egyensúlyban, általában alacsony, a földkérgi átlaghoz hasonló tórium tartalommal, míg a vulkáni eredetű kőzetek alacsonyabb összes aktivitással és magasabb tóriumtartalommal bírnak [44]–[46]. Érdemes megjegyezni azt is, hogy egyes foszfát ásványok akár $20,000 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ U}_3\text{O}_8$ -at is tartalmazhatnak [25]. A II.6. táblázat a különféle foszfát ásványokra leírt aktivitáskonzentrációkat mutatja be országokénti bontásban. A táblázatból jól látszik, hogy az egyes foszfátásványok lelőhelytől függően nagyságrendekkel eltérő radionuklid koncentrációkat tartalmaznak.

II.6. táblázat: Különféle foszfát ásványok aktivitáskoncentrációi (Bq kg⁻¹) [47]

Ország	Urán	Tórium	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra
USA	259-3700	3,7-22,2	1540	-
Florida	1500-1900	16-59	1800	-
Dél- és Közép- Florida	847-1980	-	881-1980	-
Észak-Florida	241-981	-	229-884	-
Idaho	1850	30	300	-
Wyoming	2300	10	1200	-
Brazília	114-880	204-753	330-700	350-1550
Chile	40	30	40	-
Algéria	1295	56	1150	-
Marokkó	1500-1700	10-200	1500-1700	-
Szenegál	1332	67	1370	-
Dél-Afrika	163-180	483-564	-	-
Dél-Afrika	100-200	-	-	300-500
Tanzánia	5000	-	5000	-
Togo	1360	110	1200	-
Tunézia	590	92	520	-
Egyiptom	1520	26	1370	-
Izrael	1500-1700	-	-	-
Jordánia	1300-1850	-	-	-
Ausztrália	15-900	5-47	28-900	-

A foszforsavgyártás során a radionuklidok egy része a foszfogipsszel együtt távozik (a ²¹⁰Po jelentős hányada), némelyik közel egyenlően oszlik meg (²²⁶Ra), mások viszont a foszforsavban maradnak (az urán többsége), és bekerülnek a műtrágyákba [44], [48]. A megoszlás aránya az alapanyagtól és a technológiától függően változhat [44],[49]. Az UNSCEAR 2008 jelentés [25] azt írja, hogy a műtrágyák némileg feldúsulnak uránra nézve (akár 150%-ig a nyersanyaghoz képest), míg a ²²⁶Ra 80%-a, a ²³²Th 30%-a, és az urán 5%-a a foszfogipsszel távozik. Más források eltérő arányokról számolnak be, urán esetén a foszfát

ásványok összetétele is befolyásolja a megoszlást, az U^{4+} -ban gazdag ásványokból csak 60-80%-ban oldódik be a foszforsavba, míg az U^{6+} -ban gazdag ásványokból akár 90%-ban a foszforsavba kerül [50]. A tórium esetén a feltáró sav is jelentős szerepet játszhat, a sósavas feltárás esetén a tórium ugyan jól oldódik, viszont szinte teljes egészében az iszappal távozik, míg a kénsavas feltárással akár fel is dúsulhat a foszforsavban [50]. A rádium részben nem oldódik fel, részben pedig a többi kétértékű kationhoz hasonlóan a szulfáttal oldhatatlan csapadékot képez, ezért akár 98%-ban távozhat a foszfogipsszel. A ^{210}Pb sorsa szintén erősen függ a technológiától, sósavas eljárásban komplex formában a foszforsavban maradhat a kész termék kiválasztásáig, sőt akár feldúsulhat a kész termékben, más elválasztási technológiával azonban csak a 13%-a jut el a folyamat végéig, míg a kénsavas eljárásban a technológiától függően megjelenhet főként a savban, egyenlő megoszlásban a sav és a foszfogipsz között és szinte teljes egészében oldhatatlan csapadékot képezve is [50]. A ^{210}Po közel harmada jut sósavas eljárásnál a késztermékbe, míg a kénsavas eljárásnál szinte teljes egészében a foszfogipsszel távozik, ugyanakkor viszont a ^{210}Po koncentráció idővel a ^{210}Pb bomlásának köszönhetően ismét elkezdi felépülni a műtrágyában [50]. Mivel a foszfát tartalmú műtrágyák a földkérgi átlagnál nagyobb mennyiségben tartalmaznak radionuklidokat és nehézfémeket, ezért a tartós és kiterjedt használatuk a termőföldek fokozatos elszennyezéséhez vezethet [51]. Az ilyen műtrágyák használata a lakosság sugárterhelésének növekedéséhez vezethet, elsősorban az élelmiszereken keresztül. Ez a hatás fokozottan érvényesülhet olyan területeken ahol a talaj gyengébb minőségéből vagy az intenzív növénytermesztési tevékenységből adódóan az átlagosnál jelentősen nagyobb mennyiségű műtrágyamennyiség kerül alkalmazásra.

II.7. táblázat: Különféle foszfát műtrágyák aktivitáskonzentrációi [52]

Termék	Aktivitáskonzentráció Bq kg ⁻¹		
	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th
Foszforsav	1200-1500	300	
Szuperfoszfát	520-1100	110-960	15-44
Tripla szuperfoszfát	800-2130	230-800	44-48
Ammónium-foszfát	2000	20	60
Di-ammónium-foszfát	2300	210	<15
Di-kalcium-foszfát		740	<37
NPK	440-470	210-270	<15
PK	410	370	<15

II.2. Kioldódás

A kioldódási tesztek eredményei számos célra felhasználhatóak. A kioldódási karakterisztika ismerete szükséges a dózisbecslésen túl a technológiai eljárások tervezéséhez (például a bányászatban használatos hidrometallurgiai eljárások), az elszennyezett területek remediálási lehetőségeinek felméréséhez, a veszélyes vagy akár radioaktív hulladékok biztonságos tárolásához. Az anyagok viselkedésének vizsgálata kívánt alkalmazási körülményei között szintén kiemelt fontosságú kérdés. A különféle anyagok együttes lerakásakor a szélsőségesebb fogja meghatározni a pórusvíz karakterisztikáját, például a savas és lúgos anyagok bizonyos mértékben képesek semlegesíteni egymást, azonban az arányuk és a semlegesítő kapacitásuk erősen befolyásolja a kialakuló környezetet. A természetes pH-n történő kioldódási tesztek már nem elégségesek a jövőbeni kioldódási viselkedés megbecsléséhez, az ANC/BNC (sav/lúg semlegesítő kapacitás) meghatározása és a pH függő kioldódási profil relevánsabb információkat adhat [53].

A lenyelésből származó sugárterhelés és a termőföldre kijutó radionuklid tartalom közötti összefüggés leírásához a radionuklidok kioldódási tulajdonságainak ismerete rendkívül fontos, hiszen az határozza meg a mobilitásukat, és ezáltal a tápláléklánccal, valamint a felszíni és felszín alatti

vizekkel való viszonyukat is. A növények a szükséges makro- és mikro-tápanyagokat képesek felvenni a talajból, azonban az említett elemek rendelkezésre álló mennyisége nagy fontossággal bír. Amennyiben nincs elegendő esszenciális elem, mint a Zn, Cu, B, Cl, Mo vagy akár Fe, a növények növekedése megsínyli a hiányukat [54]. Ezzel szemben az esszenciális vagy nem esszenciális fémek túlzott jelenléte toxikus hatással bír és a növekedés hasonlóképp gátoltta válik. A radionuklidok a periódusos rendszerbeli csoportjukban lévő elemekhez hasonlóan viselkednek és hasonló felvételi mechanizmussal kerülnek bele a növényekbe [39]. A növények gyökérszónája, annak ellenére, hogy egyes növények képesek a leveleiken vagy akár a szárakon keresztül is felvenni bizonyos anyagokat, kritikus szerepet játszik a fémek felvételében. A talajszemcsékhez kötött vagy kicsapódott sók formájában jelen lévő fémek a növények számára felvehetővé válhatnak víz, a gyökerek által termelt enzimek és szerves savak és a talaj mikrobiális tevékenységének segítségével. A ^{238}U bomlási sorába tartozó főbb elemek kémiai tulajdonságait a II.8. táblázat mutatja be.

II.8. táblázat: A ^{238}U bomlási sorába tartozó főbb elemek kémiai tulajdonságai [55]

Elem	Z	Oxidációs állapot	Geokémiai tulajdonságok	Ionizációs potenciál kJ mol^{-1}
U	92	0,3,4,5,6	Litofil Elegyíthetetlen Oldható (+6) Oldhatatlan (+4)	584
Pa	91	3,4,5	Litofil Elegyíthetetlen Oldhatatlan	568
Th	90	0,3,4	Litofil Elegyíthetetlen Oldhatatlan	587
Ra	89	2	Litofil Elegyíthetetlen Oldható	509.3
Rn	86	0,2	Illékony, oldható	1037
Po	84	-2,2,4,6	Illékony*	812
Pb	82	0,2,4	Kalkofil Elegyíthetetlen Illékony* Oldhatatlan	715.5

*kis mértékben

Az adott elem felvétele tehát számos faktortól függ, mint a talajban élő mikroorganizmusok, a növény által termelt kelátképző anyagok és szerves savak, red-ox folyamatok, a növény transzporter proteinjei, vagy akár a jelenlévő többi ion szinergisztikus vagy antagonisztikus hatása [39].

Az urán kioldódásának ismerete nem elsősorban az alfa-sugárzása miatt fontos, hanem nehézfém volta miatt, az urán kémiai toxicitása a sugárzásánál jelentősebb kockázati forrás a lakosság számára [51]. Az urán toxicitása a tüdőn és a vesén keresztül egy jól ismert jelenség, míg a bőrön keresztül való felvétel csak később került be a fő felvételi útvonalak közé. Az újabb kutatások a kémiai karcinogén hatás újabb mechanizmusait fedezték fel, az uranil ionok UV sugárzás hatására képesek aktiválódni, ami DNS lánc törések, urán-DNS csoportok és mutációk megjelenéséhez vezethet [56]–[58].

A ^{232}Th egy alfa-bomló radionuklid, amelyik képes beágyazódni a csontthártyába, ezzel növelve a csontokban kialakuló rák kockázatát [59]. A különféle kutatások szerint az uránhoz hasonlóan rendelkezik bioakkumulációs képességgel, így képes feldúsulni a táplálékláncban [60], valamint a geokémiai viselkedése hasonló a ritkaföldfémekhez, a cirkóniumhoz, a hafniumhoz és az uránhoz [61].

A rádium az uránnal ellentétben nem toxikus, azonban különböző izotópjai alfa-, béta- és gamma-sugárzást bocsátanak ki különböző kombinációkban. Ezek közül a nagy energiájú, rövid hatótávú alfa részecskéket tekintik a legnagyobb kockázatnak. A rádium orális úton történő bejutása a szervezetbe különféle csont, feji és orrüregi rákok gyakoriságának megnövekedéséhez kapcsolható. A rádium körülbelül 20%-a a véren keresztül először a lágy szövetekbe kerül, azonban végül a csontszövetben rakódik le [62], azonban eloszlása nem egyenletes, hanem forró foltok alakulnak ki [63]. A rádium mobilitása nem csak magában fontos, hanem a leányelemei miatt is. A rádium után következő radon egy radioaktív nemesgáz, ami mobilitása és a bomlási sor utána következő elemei miatt rendkívül nagy szerepet játszik a lakosság természetes eredetű sugárterhelésében.

A ^{210}Po hasonlóképp alfa-sugárzó izotóp, de a kibocsátott alfa-részecske energiája magasabb, míg az izotóp felezési ideje jelentősen rövidebb (mindössze 138,376 nap). A ^{210}Po az eddigekhez hasonlóan képes bekerülni a táplálékláncba

és a bioakkumuláció lehetősége a potenciális egészségügyi kockázatok sorába emeli. [45]. A ^{210}Po képes megnövelni a csont és lágyszöveti rákok kialakulási kockázatát, és ezáltal a belső sugárterhelés jelentős forrásai közé tartozik [45]. A polónium közeli kapcsolatban áll a kénnel, ennek következtében a kénháztartás és a kénbaktériumok különösen nagy hatással bírnak a polóniumfelvételre [45].

II.2.1. Kioldódási tesztek és szabványok

A kioldódás vizsgálatára alkalmazott teszt kiválasztása egy komoly tudományos érdeklődésre számot tartó, bonyolult, és ellentmondásos kérdés. Különböző kioldódási módszerek garmadáját alkalmazzák különböző törvényi szabályozásnak megfelelően, műszaki vagy éppen tudományos célokra, melyek a kioldódás egy-egy tulajdonságára fókuszálnak [64]–[66], beleértve az egylépéses kioldódási teszteket, a perkolációs módszereket [67] és a többlépéses extrakciókat is [68]. A szabványosított kioldódási tesztek az Európai Unióban csak megvásárolhatók, míg a változatos kísérleti metódusokat leíró tudományos cikkek és az US EPA (az Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala) standardizált módszerei [65] ingyenesen elérhetők és szabadon felhasználhatók.

A kioldódással kapcsolatos ismeretszerzési módszereket a következő öt kategóriába lehet sorolni:

- Ipari és balesetek utáni monitoringtapasztalat
- Terepi vagy terepközeli kioldódási vizsgálatok
- Oszlopos kioldódási vizsgálatok
- Egylépéses kioldódási tesztek
- Többlépéses extrakciók

Az ipari és balesetek utáni monitoringtapasztalat nem kioldódási vizsgálat, azonban az általa szolgáltatott adatok nagyon értékesek. A különböző tevékenységek monitoringja számos ország törvényei alapján előírt kötelesség. A

monitoring hatalmas mennyiségű adathalmazt szolgáltat, a probléma azonban a paraméterek kontrolljának hiánya és meghatározásuk nehézsége. Ugyanakkor a mért értékek, például egy hulladéklerakó csurgalékvizének monitoringja a tényleges kioldott anyagmennyiséget határozza meg (természetesen ez a telephelyre nézve a körülményektől függően vagy reprezentatív vagy nem). Ez a lehetőség új anyagok vagy kezelési lehetőségek vizsgálatára nem alkalmas, hiszen ismeretlen mértékű szándékos szennyezés okozása nehezen indokolható lépés, viszont a balesetek és egyéb nem szándékos szennyezések esélyt szolgáltatnak a remediációs munkálatok során a tényleges kioldódás meghatározására [13]. A begyűjtött információk kiértékeléséből következtetések vonhatók le és a következtetések alapján előrejelzéseket lehet tenni. Továbbá ezek az adatok alkalmasak annak a meghatározására, hogy milyen jók az általunk alkalmazott módszerek a kockázatok felbecsülésére.

A terepi vagy terepközeli kioldódási vizsgálatok vagy természetes körülmények között történnek, például aládrénezéssel vagy talajvíz mintavételezéssel, vagy nagy mennyiségű, lehatárolt mintán kontrollált körülmények között. A szennyezés vagy már jelen van, vagy szándékosan helyezik ki. A kísérlet területe leválasztható, a ki és bemenő anyagáramok kontrollálhatók (akár a természetes csapadék, akár kivonószerek szándékos alkalmazása, a folyadék gyűjtése alul), így számos fontos környezeti faktor meghatározható és irányítás alá vonható. A talaj/növény megoszlási hányadosok lehetnek közvetlenül is fontosak, vagy a tápláléklánc és a bioakkumulációs potenciál segítségével azzá válhatnak. Az ilyen típusú tesztek végrehajtása hosszú időt és nagy területet vesz igénybe, így inkább csak a mezőgazdaság, illetve a remediációval és hosszú távú környezeti monitoringgal foglalkozók alkalmazzák. A módszer legnagyobb előnye, hogy a természetes körülmények megközelítésével reprezentatív adatokat lehet szerezni, azonban ezek csak az adott területre vagy anyagra és csak az adott szennyezőre vonatkoznak. További hátrány, hogy az ilyen típusú vizsgálatok eszközigénye a legmagasabb [69]–[75].

Az oszlopos kioldódási teszteknek két fő típusa van a keresztülfolyó és a körülfolyó típusú. Ezek a tesztek realiztikusabbak az egylépéses teszteknel,

azonban nem olyan realiztikusak mint a terepi vizsgálatok. Az eljárások közti különbségek az oszlopok paramétereiben, a minta mennyiségében, a kioldásra használt oldószer típusában és koncentrációjában, az áram irányában (a lefelé irányuló áramlás az eső hatását szimulálja, míg a fordított irányú áramlás minimálisra csökkenti a csatornák kialakulását a mintában és a pórusok eltömődését) és térfogatában, a folyadék/szilárd arányban és a kontaktidőben rejlenek. A fő probléma az eredmények értelmezésében rejlik. Az oszlopos kioldódási módszerek főbb előnyeit és hátrányait a II.9. táblázat mutatja be.

II.9. táblázat : Az oszlopos kioldódási módszerek előnyei és hátrányai [76]

Előnyök	Hátrányok
A paraméterek könnyebben irányíthatók	A reprezentativitás egy adott területre
A környezeti paraméterek viszonylag jól megközelíthetőek	Az oszlop számára a minta eredeti tulajdonságainak megőrzése problémás
Használható ömlesztett minta	A minta permeabilitása korlátja a módszernek
Előkezelés nem vagy csak kis mértékben szükséges	Az eredmények értelmezése egyes esetekben problémás
Alkalmazható nyomás	Gyakran csak kvalitatív eredményt ad
Könnyebb folyadék-szilárd elválasztás	Viszonylag nagy eszközigény

Néhány példa az oszlopos kioldási módszerekre:

- MSZ CEN/TS 14405:2007 hulladékokra – Fordított irányú perkolációs vizsgálat – desztillált vízzel 10:1-hez folyadék-szilárd aránnyal meghatározott körülmények között
- NEN 7343 – Fordított irányú perkolációs vizsgálat – pH 4-re beállított desztillált vízzel - 3 héten keresztül
- Method 1314 – Fordított irányú perkolációs vizsgálat – desztillált vízzel, 0,2 és 10 folyadék-szilárd arány között adott pontokon vett mintákkal

- ASTM D4874-95 (2014) – Szabványos módszer szilárd anyagokból való kioldódás vizsgálatára oszlopos készülékben
- OECD/OCDE M312 teszt, 48 óra alatt 200 mm mesterséges eső (0,01 M CaCl₂) alkalmazása

Az egylépéses kioldódási vizsgálatokból szó szerint több száz létezik, a fő különbségek a minta mennyisége, a kivonószer típusa és mennyisége, a folyadék-szilárd arány, a kontaktidő és a keverés módja. A módszerek általános célja egy adott frakció meghatározása, ami leggyakrabban a vízoldható, a növények által felvehető vagy a teljes tartalom (A SiO₂-höz kötött frakciót is beleértve vagy anélkül). A II.10. táblázat az egylépéses kioldási tesztekre mutat néhány példát.

II.10. táblázat: Példák egylépéses kioldódási tesztekre [77]–[80]

Módszer	Kivonószer	Mintaméret g	pH	Folyadék- szilárd arány	Idő h
ASTM D-3987	Víz	70		20	18
EPTOX	Víz	100	5.0	20	24
SPLP	Salétrom vagy kénsavval megsavanyított víz	100	4.2	20	18
TCLP	Ecetsav vagy acetát puffer	100	2.88	20	18
CA WET	0,2 M nátrium-citrát	50	5.0	10	48
LEP	Víz megsavanyítva 0,5 N-os ecetsavval	50	5.0	16	24
SGLP	mesterséges talajvíz	10		20	1440
EN 12457-2	desztillált víz	20		10	24
DIN 38414-S4	desztillált víz	100		10	24
PN-Z-155009	desztillált víz	10		5	25

II.11. táblázat: Az egy lépéses kioldódási módszerek előnyei és hátrányai

Előnyök	Hátrányok
Gyors A rövid vizsgálatok is informatívak	Nem reprezentálja jól a környezeti körülményeket
Viszonylag olcsó	A szárítás és őrlés befolyásolja a mintát
Viszonylag egyszerű	A kivonószer karakterizálása is szükséges
Könnyen beállítható szilárd-folyadék arány	A kivonószer időben változik
Használható természetes vagy mesterséges kivonószer	A szűrés és a centrifugálás módja befolyásolja az eredményeket
Az egyensúly elérése után a kivonószer cserélhető	A körülmények megváltozása jelentősen befolyásolhatja az eredményt
A megzavart minták vizsgálata is egyszerű	Két hasonló módszer sem feltétlenül összehasonlítható
Reprodukálható	

Az egy lépéses kioldódási tesztek körülményeit szűk határok között kell tartani, az irodalmi adatok alapján számos paraméter viszonylag csekély mértékű megváltoztatása, különbségek a minta kezelésében, vagy a folyadék és szilárd fázisok elválasztásának különbsége jelentős változásokat okozhat a vizsgálat eredményében, ahogy azt a II.12. táblázat is mutatja. Ennek megfelelően a különböző módszerekkel végzett vizsgálatok eredményeinek értelmezése és azok összehasonlítása nem triviális feladat. Az azonos célra alkalmazott tesztek eredményei között jelentős eltérés lehet, ezért rendkívül fontos a kioldódási vizsgálatok standardizálása, ami nagymértékben megkönnyíti az eredmények értelmezését és összehasonlítását.

II.12. táblázat: Miért fontos a standard módszerek paramétereinek meghatározása? [76]

Paraméter	Eltérés	Megengedhető eltérés	Megjegyzés
Kontaktidő	+/- 2 óra	+/- 0,5 óra	Nincs jelentős különbség
Folyadék-szilárd arány	+/- 10%	+/- 2%	Több komponensre kritikus
Minta tömege	50, 100 és 200g	100g +/- 5 g	Több komponensre kritikus (a minta fölötti gáztérfogat)
Hőmérséklet	10-30 °C	20+/-5 °C	Néhány komponensre jelentős
Rázás módja	End-over-end Görgös asztal Rázóasztal	End-over-end javasolt, de a görgös asztal is megfelelő	Jelentős hatás
Szűrő méret	47-147 µm	Nincs megadva, csak minimum térfogatáram	Több komponensre jelentős hatás
Minta porításának módja	Pofás törő Kalapácsos malom Golyósmalom	Pofás törő	Több komponensre jelentős hatás

A többlépéses kioldódási tesztek egymást követő egy lépéses kioldásokból állnak. Az eljárások közti fő különbségek a minta méretében, a kioldószer típusában és koncentrációjában, a folyadék-szilárd arányban, a kontaktidőben, a keverés módjában és a lépések számában jelennek meg. Az általános cél az adott szempontrendszer alapján történő részletes információ szerzése a mintáról, mint például a speciációs vizsgálatok vagy a változó folyadék-szilárd arány vizsgálata.

Példák többlépcsés kioldásokra:

- US EPA Method 1315 – darabos vagy szemcsés anyagokból való kioldódás vizsgálatára – 9 desztillált vizes lépés – a kioldódás az idő függvényében és az összes kioldott mennyiség
- MEP (US EPA Method 1320) – mesterséges eső hatása a hulladéklerakókon 9 lépésben (első lépésben a Method 1310-nek megfelelően, aztán áttérve pH 3-ra) – hulladék hosszú távú viselkedésének meghatározására
- Serial Graded Batch Extraction Procedure – Az amerikai hadsereg módszere terepi körülményekre – desztillált vizes lépések folyamatosan növekvő folyadék-szilárd arány mellett – kezelés hatása deszorpciós izotermák mellett.
- Tessier speciációs eljárás – tudományos módszer - 5 frakció – vízoldható, karbonátokhoz kötött, Mn és Fe-oxidokhoz kötött, oxidálható és maradék
- Ahnstrom és Parker féle speciációs eljárás – 5 frakció – vízoldható/ioncsérélhető, karbonátokhoz kötött, oxidálható, redukálható és maradék
- BCR teszt – EU – hulladék minősítésre – 4 frakció: savban oldható, redukálható, oxidálható és maradék

II.13. táblázat: A többlépéses kioldások előnyei és hátrányai [81]

Előnyök	Hátrányok
Részletesebb információk	Nem reprezentálja jól a környezeti körülményeket
Kisebb mintaigény, mint a párhuzamos teszteknel	A szárítás és őrlés befolyásolja a mintát
Tesztől függetlenül alkalmas speciációra	Hosszú eljárás
Tesztől függetlenül alkalmas hosszú távú hatások vizsgálatára	A szűrés és a centrifugálás módja befolyásolja az eredményeket
	Nem szelektív
	Reabszorpció

Különböző országokban különböző célokra rendszeresített kioldódási vizsgálatok találhatók az alábbi táblázatban.

II.14. táblázat: Standardizált vagy standardizálni kívánt módszerek [66],[75], [76],[81], [82]

Ország	Oldószer	Folyadék -szilárd arány	Idő	Referencia
Németország	1 M NH ₄ NO ₃			DIN V 19730
	Desztillált víz	10:1	24 h	DIN 38414-S4
Franciaország	0,01 M Na ₂ -EDTA+ 1 M CH ₃ COONH ₄ pH=7			AFNOR
	0,005 M DTPA+0,1 M TEA +0,01 M CaCl ₂ pH=7,3			
	Desztillált víz	10:1	24 h vagy 16 h	AFNOR NF X 31-210
Olaszország	0,02 M EDTA+ 0,5 M CH ₃ COONH ₄ pH=4,6			UNICHIM

Ország	Oldószer	Folyadék -szilárd arány	Idő	Referencia
	1) 0,5N ecetsav, pH=5 2) CO ₂ -vel telített víz	16:1	24 h	Italian CNR- IRSA
Hollandia	0.1 M CaCl ₂			V.J.G. Houba, I. Novozamski, T.X. Lexmon, J.J. van der Lee, Common. Soil Sci. Plant Anal., 21 (1990), pp. 2281–2291
	Desztillált víz pH 4-re beállítva HNO ₃ -mal	1 cm ³ /min 392,5 cm ³ mintára	3 hét	NEN 7343
	Desztillált víz pH 4-re beállítva HNO ₃ -mal	1:20	23 h	Standard Leach (v) Test (SLT Cascade Test). BEOP-31
	Desztillált víz pH 4-re beállítva HNO ₃ -mal	1:20 vagy 40 vagy 60 vagy 80 vagy 100	23 h	NVN 2508- Cascade Test
	Desztillált víz (pH 4-en és pH 7-en)	1:100	3h	NVN 5432- Maximum Leachability Test
Svájc	0,1 M NaNO ₃			VSBo Nr. 814.12
Egyesült Királyság	0,05 M EDTA pH=4			MAFF Reference Book 427

Ország	Oldószer	Folyadék -szilárd arány	Idő	Referencia
	Desztillált víz	2:1	24 h	BS EN 12457 part 1 (BSI 2002)
	Desztillált víz	10:1	24 h	BS EN 12457 part 2 (BSI 2002)
	Desztillált víz	2:1, majd 10:1	6 ± 0.5 h majd 18 ± 0.5 h	CEN / BS EN 12457 part 3 (BSI 2002)
	Desztillált víz	10:1	24 h	BS EN 12457 part 4 (BSI 2002)
	Desztillált víz Híg ecetsav puffer (pH 5)	5 kioldásig 1 térfogat majd 10 térfogat	2 - 80 h	Waste Research Unit Leach Test (WRU)
USA	Desztillált víz	4:1	48 h	ASTM
	Desztillált víz	20:1	18 h, 5 min állás	ASTM D 3987- 85
	Acetát puffer pH 5 vagy ecetsav-oldat pH 3	20:1	18 h	EPA SW-846 Method 1311
	0,04 M ecetsav pH 5-ön, majd pH 3-on	20:1	24 h/ lépés	EPA SW-846 Method 1320
	Desztillált víz pH 5-re beállítva	20:1	24-48 h	MEP EPA Method 1320
	Desztillált víz 0,5N ecetsav	20:1	24-48 h	EP Tox, USEPA 1310A
	Desztillált víz pH 4,2 és 5 között	20:1	18 h	EPA SW-846 Method 1312

Ország	Oldószer	Folyadék -szilárd arány	Idő	Referencia
	Desztillált víz	1:2 vagy 3 vagy 6 vagy 12 vagy 24 vagy 48 vagy 96	Az egyensúl y eléréséig	Graded serial batch test US Army
Kanada	Desztillált víz+ecetsav (2,0meq H ⁺ g ⁻¹ szilárd)	20:1	24 h	Leachate Extraction Procedure (LEP), Ontario
	Szervetlen anyagokra: ecetsav puffer (0,82meq H ⁺ g ⁻¹ szilárd)	10:1	24 h	Quebec R.s.Q., Q-2, R12.1
Puerto Rico	Választhatóan desztillált víz, vízüveg, brakkvíz vagy a lerakóból származó víz	10:1	28 nap- több év	Material Characterisatio n Centre MCC-3
Magyarország	cc. HNO ₃ +30%-os H ₂ O ₂	7:1	3 h	MSZ 21470-50
	cc. HNO ₃ +cc. HCl 1:3 arányban	9.6:1	17 h	MSZ 21470-50
	Desztillált víz	10:1	24 h+2 h rázás	MSZ 21470-50
	Lakanen-Erviö-oldat 0,5 mol/dm ³ NH ₄ OAc +0,5 mol/dm ³ HOAc + 0,02 mol/dm ³ EDTA	10:1	1 h	MSZ 21470-50

II.2.2. Kioldódási tesztek és szabványok alkalmazása radionuklidokra és a jogi környezet

A kioldódási vizsgálatok hasonlóságai, különbségei, alkalmazhatósága és a belőlük nyert információk a valóság modellezésére való felhasználhatósága egy rendkívüli érdeklődésre számot tartó téma [64]–[66],[68]. A kioldódási vizsgálatok egységesítésére is léteznek nemzetközi törekvések (pl. hulladékok lerakásával kapcsolatos vizsgálati módszerek egységes szabványosítása Európában vagy a LEAF protokoll [65]. Azonban mindezek ellenére az Európai Unió nem rendelkezik egy egységes, általánosan elfogadott módszerrel a NORM anyagok kioldódási karakterisztikájának vizsgálatára. A szabályozás ezen a területen még a külső gamma-dózis vagy a radonszint szabályozásánál is bonyolultabb. Általánosságban véve az EU-ban a NORM anyagokkal kapcsolatos tevékenységek engedélyhez kötöttek, míg a lakosság lenyelésből származó sugárterhelésének kontrollja az ivóvíz és az élelmiszerek monitoringján és az aktivitáskoncentrációk korlátozásán keresztül valósul meg. A NORM anyagokat különleges esetként kezelik, a bevezetett szabályozásnak megfelelő engedélyezési eljárások, és monitoring mellett, azonban a régi tározók problémákat jelenthetnek. Például Magyarországon a következő szabályok vonatkoznak a kérdésre:

- A “1996. évi CXVI. törvény az atomenergiáról” az összes radioaktivitással kapcsolatos kérdést szabályozó törvény Magyarországon, azonban ez csak a jogi keretet adja meg és felhatalmazza a különféle jogi személyeket a kérdés meghatározott részeinek szabályozására
- A “16/2000. (VI. 8.) EüM rendelet az atomenergiáról szóló 1996. évi CXVI. törvény egyes rendelkezéseinek végrehajtásáról” a munkavállalói dóziskorlátokat határozza meg
- A “201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről” meghatározza az ivóvíz maximális megengedhető fajlagos aktivitását

- A “12/1998. (XII. 11.) EüM rendelet az élelmiszerek radioaktív szennyezettségének megengedhető mértékéről” meghatározza az élelmiszerek maximális megengedhető fajlagos aktivitását
- A “47/2003. (VIII. 8.) ESzCsM rendelet a radioaktív hulladékok átmeneti tárolásának és végleges elhelyezésének egyes kérdéseiről, valamint az ipari tevékenységek során bedúsuló, a természetben előforduló radioaktív anyagok sugár-egészségügyi kérdéseiről” előírja a NORM iparágaknak (bauxit bányászat és feldolgozás, cirkonhomok felhasználás és kerámiagyártás, bányászat és ércfeldolgozás, foszfát feldolgozás és műtrágyagyártás, geotermikus energia használata, olaj és gázkitermelés, beleértve a próbafúrásokat is, a ritkaföldfém kitermelés és feldolgozás, a széntüzelésű erőművek és a szénbányászat, az uránbányászat és feldolgozás) az engedély megszerzését, a lakosság számára okozott sugárterhelés megbecslését, valamint azt is, hogy a lakosság éves effektív dózistöbblete még a lezárás után sem haladhatja meg az engedélyben előírtat
- A “20/2006. (IV. 5.) KvVM rendelet a hulladéklerakással, valamint a hulladéklerakóval kapcsolatos egyes szabályokról és feltételekről” előírja a hulladéklerakásra vonatkozó kívánalmakat, de nem szól a radionuklidokról
- A “102/1996. (VII. 12.) Korm. rendelet a veszélyes hulladékokról” a veszélyes hulladékokról szól (a radioaktív hulladék jogi kategóriára nem vonatkozik, a NORM anyagok többsége nem radioaktív hulladék, azonban egyéb tulajdonságaik, pl. szélsőséges pH miatt a veszélyes hulladék kategória hatályos lehet)
- A „275/2013. (VII. 16.) Korm. rendelet „az építési termék építménybe történő betervezésének és beépítésének, ennek során a teljesítmény igazolásának részletes szabályairól”
- A 2013/59/EURATOM direktíva az új EU-s irányelv a kérdésben

A különféle környezetvédelmi ügynökségek, hulladéklerakók, az építőipar, és a mezőgazdaság meg kell győződjön arról, hogy az ivóvíz és az élelmiszerek fogyasztásából származó sugárterhelés egy elfogadható szint alatt marad. A nehézfémek környezeti hatásának és a környezet számára való elérhetőségének

vizsgálatára számos tesztet kidolgoztak és alkalmaztak, mely teszteket változtatásokkal vagy azok nélkül a radioaktív izotópok vizsgálatára is felhasználnak. Az egyik fő különbség a radionuklidok koncentrációjának meghatározási lehetőségeiben rejlik.

II.2.3. A vizsgált radionuklidok aktivitáskoncentrációjának meghatározására szolgáló módszerek

A kioldódási vizsgálatok során a nyert oldatok aktivitáskoncentrációjának meghatározására többféle módszer alkalmazható. Mind a szilárd, mind a folyadék fázis vizsgálatára számos lehetőség adódik, azonban minden módszernek megvannak a maga előnyei és hátrányai.

A gamma-spektrometria széles körűen alkalmazott módszer [52], [83]–[95], ami alkalmas mind kvalitatív, mind kvantitatív meghatározásra is. A kvalitatív meghatározás alapja az, hogy az egyes izotópok által kibocsátott gamma-sugárzás a gerjesztett atomi pályák közti átmenet miatt diszkrét energiájú és jellemző a kibocsátó izotópra, ami ez alapján beazonosítható. A kvantitatív meghatározás a beérkező sugárzás intenzitása alapján történik. Mivel a gamma sugárzás nagy áthatoló képességű, ezért a gamma sugárzás detektálása esetén a nagy sűrűség és a nagy rendszám előnyös annak érdekében, hogy minél több detektálható kölcsönhatás jöjjön létre a detektor által elfoglalt térrészben. Gamma-spektrometriai célra több típusú detektor is alkalmazható. Ezek közé tartozik a gázionizációs detektorok közül az ionizációs kamra és a proporcionális számláló, azonban a Geiger-Müller számláló nem. A szcintillációs detektorok közül például a szerves NaI, CsI és a BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), és a szerves plasztik szcintillátorok egy része szintén alkalmazható gamma spektrometriai célra, azonban az energiafelbontásuk és a legkisebb detektálható energia korlátozhatja a felhasználásukat a kvalitatív meghatározásban. A félvezető detektorok közül számos választási lehetőség is létezik, például a Si (Li) detektorok, a Si (p-i-n) detektorok, a Si drift detektorok (SDD), a szilícium-karbid SiC detektorok, a Ge(Li) detektorok, vagy az űrkutatásban népszerű GaAs, CdTe és CdZnTe detektorok, azonban a jó felbontás miatt a nagy tisztaságú germánium (HPGe)

detektorok kiemelt szerepet élveznek a kvalitatív meghatározásban. A gamma-spektrometria megfelelő mintatartó használatával alkalmas szilárd, folyadék és gáz állapotú minták vizsgálatára. Az alkalmazott geometriától és mérési időtől függően a többi módszerhez képest nagyobb mennyiségű mintát igényel. Mivel az U, Ra és Th izotópok meghatározása a leányelemeiken keresztül történik, ezért fel kell tételezni a ^{238}U és ^{226}Ra egyensúlyát (ami az eltérő kémiai tulajdonságaik miatt nem feltétlenül tehető meg), és szükséges négy hét várakozási idő, hogy beálljon a szekuláris egyensúly a ^{226}Ra és a leányelemei között [94]. A ^{226}Ra aktivitás koncentrációjának meghatározására a ^{214}Pb és a ^{214}Bi egy vagy több gamma csúcsa használható fel, amennyiben beállt a szekuláris egyensúly. A ^{226}Ra rendelkezik ugyan 186,211 keV-nél (3,64%) direkt gamma csúccsal is, azonban ez átlapol a ^{235}U 185,715 keV-es (57%) csúcsával. Amennyiben az egyik ismert, a másik koncentrációja meghatározható, azonban a kivonási művelet jelentősen megnöveli a mérési bizonytalanságot. A ^{235}U koncentrációjából a természetes urán izotóparányát felhasználva a ^{238}U mennyisége is meghatározható. A gamma-spektrometria a kiindulási anyagmennyiségek meghatározására különösen hasznos, azonban a különböző kisebb léptékű kioldódási tesztek során keletkező változó anyagmennyiségek és kis aktivitáskoncentrációk problémássá teszi a meghatározást. A különböző NORM izotópok meghatározására használt gamma csúcsokat a II.15. táblázat mutatja be.

II.15. táblázat: Meghatározni kívánt gamma-sugárzó NORM izotópok

Meghatározni kívánt izotóp	Meghatározásra használt izotóp	Gamma energia	Gyakoriság
^{226}Ra	^{226}Ra	186,21 keV	3,64%
	^{214}Bi	609,32 keV	45,49%
		1120,29 keV	45,49%
	^{214}Pb	351,93 keV	35,60%
		295,22 keV	18,42%
^{232}Th	^{228}Ac	911,20 keV	25,80%
	^{208}Tl	2614,51 keV	99,75%
^{235}U	^{235}U	185,72 keV	57,00%
^{40}K	^{40}K	1460,82 keV	10,66%
^{210}Pb	^{210}Pb	46,54 keV	4,25%

(Készült az IAEA Isotope Browser alkalmazás adatbázisa alapján)

Érdemes megjegyezni, hogy bár általános gyakorlat, hogy a ^{228}Ac és a ^{208}Tl aktivitáskoncentrációiból ^{232}Th aktivitáskoncentrációt számolunk és a különféle gamma-spektrometrián alapuló indexek is így kezelik a kérdést, azonban a különféle ipari melléktermékek esetén a ^{228}Ra és a ^{232}Th egyensúlya nem nem szükségképpen áll fenn, ténylegesen ^{232}Th -t tömegspektrometria vagy alfa-spektrometria segítségével határozhatunk meg.

Az alfa-spektrometria szintén alkalmas mind kvalitatív, mind kvantitatív meghatározásra. A gamma-spektrometriához hasonlóan alfa spektrometriai célokra is számos detektortípus alkalmazható, mint az ionizációs kamra, proporcionális számláló, különféle szcintillációs detektorok, továbbá a félvezetődetektorok is. A szcintillációs detektorok közül a folyadékszcintillációs detektorok külön említést érdemelnek, ebben az esetben a minta és a szcintillátorfolyadék keveredik, így nagyon jó geometriai hatásfok érhető el, és a jó minőségű alfa-forrás előállításának problémája is elkerülhető, ugyanakkor a minta színe, lebegőanyagtartalma és egyéb fényáteresztéssel kapcsolatos tulajdonságai jelentőséget nyernek. A félvezető detektorok közül a felületi záróréteges Si detektorok és a PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) detektorok népszerűek az alfa-spektrometriában, vékony belépő ablakkal és vákuumkamrával ellátva. Az alfa részecske viszonylag nagy tömege és két pozitív töltése miatt rövid úton nagyszámú kölcsönhatást képes létrehozni, ezért nagyon fontos, hogy ezekből a kölcsönhatásokból minél több a detektor érzékeny térfogatában történjen meg. A vákuumkamra azért fontos, mert már maga a minta és a detektor között lévő levegő is jelentős mennyiségű alfa-sugárázással lép kölcsönhatásba. Az alfa-spektrometria alkalmas folyadék, gáz és szilárd minták radionuklid koncentrációjának meghatározására, továbbá a kisebb léptékű kioldódási tesztek során keletkező kis aktivitáskoncentrációk meghatározására is, akár a tömegspektrometriával versenyképes érzékenységgel [95]. Az alfa-spektrometria hátránya azonban, hogy viszonylag hosszú, több lépésből álló mintaelőkészítést, illetve belső standardként tracerek alkalmazását igényli, valamint kis aktivitások esetén maga a mérési idő is hosszú. Depozíciós vagy elektrodepozíciós technikával készült alfa-sorrások esetén különösen fontos a jó minőségű, vékony depozíciós előállítás, a depozíciós réteg megvastagodása a

csúcsok kiszélesedését és kiértékelési problémákat okozhat. A Radiokémiai és Radioökológiai Intézet rendelkezésre álló műszerparkja kézenfekvő választással teszi az alfa-spektrometria alkalmazását a kioldódási tesztekkel származó oldatok aktivitáskoncentrációinak meghatározására. A különböző NORM izotópok meghatározására használt alfa csúcsokat a II.16. táblázat mutatja be.

II.16. táblázat: Meghatározni kívánt alfa-sugárzó NORM izotópok

Meghatározni kívánt izotóp	Alfa energia	Gyakoriság
^{238}U	4198 keV	79%
	4151 keV	21%
	4038 keV	0,078%
^{234}U	4774,6 keV	71,38%
	4722,4 keV	28,42%
	4603,5 keV	0,2%
^{232}Th	4012,3 keV	78,2%
	3947,2 keV	21,7%
	3811,1 keV	0,069%
^{226}Ra	4784,34 keV	93,84%
	4601 keV	6,16%
^{210}Po	5304,33 keV	100%

(Készült az IAEA Isotope Browser alkalmazás adatbázisa alapján)

A tömeg-spektrometria első pillantásra egy nagyon vonzó lehetőség, hiszen alacsony mintaigényű, gyors (10-20 perc), pontos (10^{-8} - 10^{-10} g l^{-1} , azaz $2,5 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-6} Bq l^{-1} természetes U) és alkalmas az U és Th izotópszелеktiv meghatározásra [95]. A legtöbb detektor nagy negatív feszültséget alkalmaz a pozitív ionok jobb detektálása érdekében. Ezek a detektorok érzékenyek, elhasználódnak, károsodhatnak a magas beütésszámtól, drágák és fényérzékenyek [96]. Az ICP-MS vonzó lehetőség, hiszen számos elem meghatározására alkalmas, és a rövid mérési idő nagyszámú minta feldolgozását teszi lehetővé, azonban a radioizotópok szelektív meghatározására használt nagy érzékenységgű

rendszerek drágák, és a detektor tulajdonságai miatt gyakran a minta hígítását, illetve az alfa spektrometriához hasonló viszonylag hosszú, több lépésből álló mintaelőkészítési folyamatot igényelnek.

Urán meghatározására használható a fluorimetria és a komplexképzés utáni fotometriás meghatározás is. Mindkét módszer rendelkezik a tervezett kísérletekhez szükséges kellő érzékenységgel, azonban csak összes urán meghatározására alkalmasak és mindkét módszer érzékeny a zavaró ionok jelenlétére [95], [97].

Szilárd vagy folyékony minták ^{226}Ra tartalma meghatározható a szekuláris egyensúly beállta után a ^{222}Rn emanációján keresztül. A ^{222}Rn a ^{226}Ra közvetlen leányeleme így jól felhasználható erre a célra. A ^{226}Ra bomlása során a Szilárd-Chalmer effektussal a radon képes kilépni a részecskék közti térbe, és így többféle módszerrel mérhetővé válik [84], [91], [94], [98]–[102]. Ilyen módszerek a bomlástermékek aktivitáskoncentrációjának meghatározása radon-záró mintatartóban [84], [101], vagy aktív szén adszorberes elnyeletés után [102], vagy a radon közvetlen mérése [91], [94], [98]–[100], [103]. A Radiokémiai és Radioökológiai Intézetben szilárd mintáknál törőcellás [94] és emanációs cellás [66] eljárások, folyadék mintából emanációs cellás módszer segítségével a szekuláris egyensúly beálltához szükséges idő után beállta után meghatározható a radon mennyisége. A meghatározásra alkalmazható Lucas-cella, egy 10 cm magas és 10 cm átmérőjű henger ZnS(Ag) szcintillátorral bevonva, ami ugyan nem energiaszelektív, azonban alkalmas a radon bomlása során keletkező kb. 5 MeV-es alfa-részecske detektálására. A Lucas-cella helyett az intézetben rendelkezésre álló radon mérésére szolgáló aktív eszközök (ALPHAGuard, stb.) is alkalmazhatóak, amennyiben a kimutatási határunk kellően alacsony vagy a minta mennyiségét a kimutatási határ figyelembevételével választjuk meg.

A voltametria korlátozott körülmények között szintén alkalmas lehet kioldással kapcsolatos vizsgálatokra. Mishra és társai DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry) segítségével vizsgálták az urán megkötődését mintáikon, a mintákat előzetesen egyensúlyba hozva az oldattal, majd természetes urán tracer hozzáadása után a vezetőképesség-csökkenést arányosítva a megkötött anyagmennyiséggel (és így az aktivitással is) [104]. A kiszámolt megoszlási

hányados feltételezi, hogy a megkötődés és a kioldódás ugyanazon görbe mentén történik, ami nem feltétlenül igaz, azonban a minták viszonylag gyors előzetes vizsgálatára alkalmas lehet.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III.1. Kiválasztott vizsgálati módszer bemutatása

Ebben a szekcióban mutatom be az általam választott és alkalmazott módszereket, a kísérletek részletes leírását és a kísérletek során szerzett tapasztalatokat és megfigyeléseket.

III.1.1. Mintaelőkészítés

A mintaelőkészítést a minták típusainak csoportosításával és az egyes típusokon végrehajtott kiegészítő vizsgálatokat is ismertetve írom le.

III.1.1.1. Vörösiszap

A kísérletek során felhasznált vörösiszap az ajkai vörösiszap-tárolóból származik. A 2010-es vörösiszap katasztrófát megelőzően a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézete is komoly felmérési kampányt folytatott a vörösiszap radioaktivitásának meghatározására. A mérési kampányból származó, átlag mintákat kaptam, melyeket $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tömegállandóságig szárítottam, dörzsmozsárban porítottam, 0,63 mm-es szitán szitáltam át. Ezt követően egy közepes méretű műanyag hordó segítségével homogenizálást végeztem el három órán keresztül három tengely mentén történő alternáló és egy tengely mentén történő forgó mozgással, mintegy 5 kg homogén átlagmintát nyerve ezáltal a saját kísérleteim kivitelezéséhez. A homogenizálás sikerességét a homogenizált minta különböző mélységeiből vett részmintáinak kisebb, 100g kapacitású műanyag mintatartóban történő gamma-spektrometriai vizsgálata igazolta. A radionuklidok mennyiségi meghatározására használt részmintákat egy ismételt $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tömegállandóságig történő szárítás után 30 napig 600 cm^3 térfogatú, radonzáró, alumínium, Marinelli-geometriájú edényben tároltam a ^{226}Ra , ^{222}Rn és rövid felezési idejű leányelemei közötti szekuláris egyensúly beállása érdekében. A

kioldódási tesztek során felhasznált részmintákat szintén felhasználásuk előtt ismételen 105 °C-on tömegállandóságig szárítottam.

A homogenitás ellenőrzésére a belső külső bizonytalansági kritériumot (internal external uncertainty criterion) alkalmaztam [105], [106].

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i / \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^N 1 / \sigma_i^2} \quad (14)$$

$$\alpha_{in}^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^N 1 / \sigma_i^2} \quad (15)$$

$$\alpha_{ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) / \sigma_i^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N 1 / \sigma_i^2} \quad (16)$$

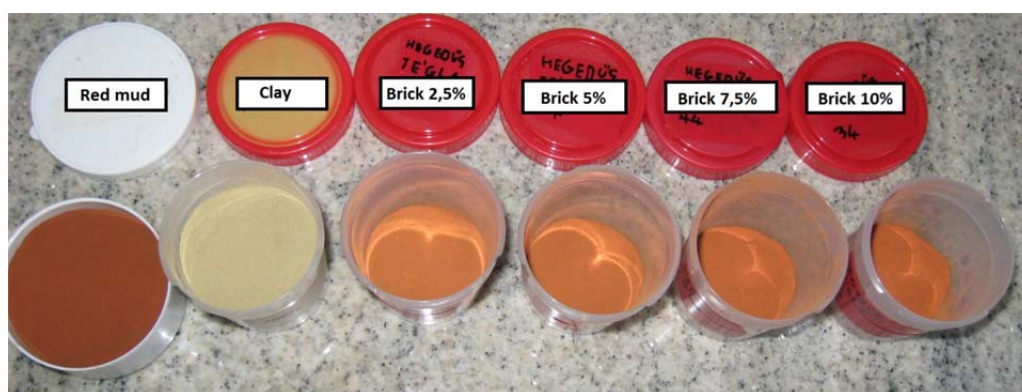
$$Z = \frac{\alpha_{ex}}{\alpha_{in}} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma_i^2}}{(N-1)} \right]^{0,5} \quad (17)$$

Ahol x_i az i -edik érték, \bar{x} a súlyozott átlag, N az értékek darabszáma, α_{in} és α_{ex} a belső és külső konzisztencia kritériumok Z pedig a döntési kritérium. Végtelen normál eloszlású populációkból vett minták esetén amennyiben a Z döntési kritérium megegyezik eggyel a kritérium $1/((2*(N-1))^{0,5})$ standard hibáján belül, akkor a minta homogénnek tekinthető. Amennyiben a Z döntési kritérium jelentősen kisebb, mint egy, akkor a mérés bizonytalansága magasabb, mint az értékek közti különbség.

III.1.1.2. Vörösiszap tartalmú téglá, mechanikai vizsgálatok

A III.1.1.1.-es fejezetben ismertetett módon előállított homogén vörösiszapot és egy magyar téglagyárból származó, hasonlóképp szárított, porított, 0,63 mm-re szitált agyagot használtam fel különböző vörösiszap tartalmú téglák előállításához. Az agyagot a vörösiszaphoz hasonlóan egy ismételt 105 °C-on tömegállandóságig történő szárítás után 30 napig 600 cm³ térfogatú, radonzáró, alumínium, Marinelli-geometriájú edényben tároltam, majd HPGe detektor

segítségével meghatároztam a vizsgált természetes eredetű radionuklidok aktivitáskoncentrációját. A gamma spektrometriai vizsgálatok eredményei alapján a RRI által mért vörösiszap, illetve agyagminták radionuklid koncentrációjának ingadozását figyelembe véve biztonságosan maximum 10% vörösiszap bekeverése javasolható. Ezek alapján az Anyagmérnöki Intézet munkatársainak segítségével és útmutatásával a homogenizált vörösiszából és agyagból a vörösiszpra nézve 2,5; 5; 7,5; és 10 %-os keverékeket készítettem, azonos mennyiségű desztillált vizet felhasználva előállítottam a téglák alapanyagát, elláttam a mintadarabokat a megfelelő jelzésekkel, majd 900 °C-on 2 órán keresztül kiégettem.



III.1. ábra: Vörösiszap-, agyag- és a vörösiszap tartalmú téglaminták

A téglákon a következő, a Szilikátkémiai Technológiai Laboratóriumi Vizsgálatok Gyakorlati segédletében leírt mechanikai vizsgálatokat hajtottam végre [107]: Meghatároztam a lineáris száradási zsugorodást. (A lineáris zsugorodás a próbatest nyers, frissen formázott állapotában mért valamely dimenziójának és a kiszáritott ugyanazon méretének különbsége az eredeti érték százalékában kifejezve.) A kiformázott próbatestek (5 db) felszínére adott mintával meghatározott távolságra jelzéseket vittem fel, néhány napig hagytam száradni szobahőmérsékleten, majd 110 °C-on szárítottam. Lehűlés után a próbatest méreteit tolmérővel 0,1 mm pontossággal meghatároztam.

$$\text{Lineáris száradási zsugorodás \%} \left(\frac{1}{1} \right) = \frac{\text{eredeti méret} - \text{szárítás utáni méret}}{\text{eredeti méret}} * 100 \quad (18)$$

Ezt követte a próbatestek kiégetése 900 °C-on 2 órán keresztül. Az égetés során többek között változik a kerámia próbatestek zsugorodása, porozitása, vízfelvevő képessége, szilárdsága és színe. Az égetési zsugorodás ugyanazon mintákon mérendő, mégpedig egyenlő, a kiszáritott próbatest és a kiégetett próbatest ugyanazon méretének különbségével az eredeti érték százalékában kifejezve:

$$\text{Lineáris égetési zsugorodás \%} \left(\frac{1}{1} \right) = \frac{\text{száritás utáni méret} - \text{égetés utáni méret}}{\text{eredeti méret}} * 100 \quad (19)$$

$$\text{Összes zsugorodás \%} \left(\frac{1}{1} \right) = \frac{\text{eredeti méret} - \text{égetés utáni méret}}{\text{eredeti méret}} * 100 \quad (20)$$

A vizsgálati tűrés az MSZ 12788/4-72 szerint a párhuzamos vizsgálatok minimuma és maximuma között mind a száritási, mind az égetési zsugorodásra 10% alatt 0,3 abszolút %, 10 % felett 0,5 abszolút %.

A kiégetett próbatestek tömegét lemértem (m_1), majd behelyeztem azokat egy szobahőmérsékletű desztillált vizet tartalmazó 400 ml-es főzőpohárba, majd ügyelve arra, hogy a próbatestek fölött egy centiméter víz legyen minden időpontban, másfél órán át forraltam, majd hagytam kihűlni. A mintákat ezután egyesével cérnaszálra függesztve vízbe merítettem, úgy, hogy ne érjenek hozzá se az edény falához, se az edény aljához, lemértem a tömegüket (m_3), majd a vízből kivéve és a felületről a nedvességet leitatva ismét mértem a tömegüket (m_2). Ezután kiszámoltam a szabályos alakú próbatestek testsűrűségét, vízfelvételét és látszólagos porozitását az alábbi képletek segítségével:

$$\text{Testsűrűség} \left[\frac{g}{cm^3} \right] = \frac{m_1[g]}{m_2[g] - m_3[g]} \quad (21)$$

$$\text{Vízfelvétel \%} = \frac{m_2[g] - m_1[g]}{m_1[g]} * 100 \quad (22)$$

$$\text{(Látszólagos porozitás)} = \frac{\text{testsűrűség} * \text{vízfelvétel}}{\text{víz sűrűsége}} \quad (23)$$

Ezek után az Anyagmérnöki Intézet munkatársainak segítségével koloriméterrel meghatároztam a mintadarabok színének változását, és a színelkülönbséget az alábbi képlet alapján, ahol L a világosság, a a piros és b a sárga szín műszerről leolvasott értékei [108].

$$\Delta E_{ab}^* = \left[(L_p^* - L_B^*)^2 + (a_p^* - a_B^*)^2 + (b_p^* - b_B^*)^2 \right]^{1/2} \quad (24)$$

Ezt követte a mintadarabok hajlítószilárdságának meghatározása. A hasáb alakú kiégetett téglamintákat két ponton feltámasztva az alul látható hajlítószilárdság mérő műszer segítségével az alátámasztási pontok távolságának felezőpontjában nyomás alá helyezve törésig terheltem, majd az eredmények számtani középértékét vettem.



III.2. ábra: Plast-Bend-Tester hajlítószilárdság mérő műszer

Ezután a téglamintákat dörzsmozsárban porítottam, 0,63 mm-es szitán szitáltam át, 105 °C-on tömegállandóságig szárítottam, egy részüket elraktam gamma-spektrometriai mérésre 30 napra. A téglamintákat a rendelkezésre álló kevesebb tömeg miatt a 600 cm³-es alumínium Marinelli helyett kisebb fém mintatartókba tettem. Ezzel párhuzamosan a megfelelő hányadokat előkészítettem a kioldódási tesztek elvégzéséhez.

III.1.1.3. Foszfát tartalmú műtrágya

8 különböző, az általános kereskedelmi forgalomban szabadon kapható foszfát tartalmú műtrágya radiológiai és kioldódási vizsgálatát végeztem el Németh Szabolcs hallgató közreműködésével. A műtrágyák csomagolásán megadott adatok alapján a műtrágyákat három kategóriába soroltam, a komplex nitrogén-foszfór-kálium tartalmú NPK, a kétkomponensű, foszfort és káliumot tartalmazó PK és a csak foszfort tartalmazó szuperfoszfát típusú műtrágyák kerültek megkülönböztetésre. A műtrágya mintákat az eddigiekhez hasonlóan porítottam, szitáltam egy 0,63 mm lyukméretű szitán, tömegállandóságig szárítottam, majd radonzáró fém mintatartóba tettem 30 napra, hogy a minta ^{226}Ra tartalma és annak rövid felezési idejű leányelemei között beálljon a szekuláris egyensúly és így gamma-spektrometria segítségével meghatározhatóvá váljon [109].

III.1. táblázat. A vizsgált foszfát tartalmú műtrágyák típusai és összetétele

Azonosító	N [m/m%]	P ₂ O ₅ [m/m%]	K ₂ O [m/m%]	S [m/m%]
NPK1	15	15	15	-
NPK2	10	5	10	10,16
NPK3	15	15	15	-
PK1	-	10	24	6
PK2	-	10	24	8
SP1	-	16,2	-	-
SP2	-	20,5	-	-
SP3	-	18	-	-

III.1.2. Gamma spektrometriai mérések

A mintákat egy ORTEC GMX40-76 típusú HPGe (relatív hatásfok 42%), ORTEC DSPEC LF 8196 MCA-hoz kapcsolt detektorral mértem 80000 s-ig. A ^{226}Ra aktivitás koncentrációját a ^{214}Pb 295,22 és 351,93 keV-es és a ^{214}Bi 609,32 és 1120,29 keV-es vonalaiból számítottam ki, a ^{232}Th aktivitását a ^{228}Ac 911,20

keV-es vonalából és a ^{208}Tl 2614,51 keV-es vonalából számítottam ki, míg a ^{40}K -t közvetlenül az 1460,82 keV-es gamma vonala segítségével határoztam meg [110]. Hasonlóképp a ^{210}Pb -t közvetlenül 46,54 keV-nél mértem. A ^{210}Pb esetén az alacsony energia miatt jelentős önabszorpcióval kell számolni, amit a Długosz-Lisiecka és Bem által leírt, a ^{214}Pb 295 keV és ^{214}Bi 609 keV vonalainak arányát és az ^{228}Ac 209 és 911 keV gamma vonalainak arányát felhasználó módszer segítségével korrigáltam [111], [112]. A rendszer kalibrálásának ellenőrzéséhez az IAEA 326-os talajmintát használtam fel. A Marinelli geometriájú mintatartókra az alkalmazott mérési geometria és 80 000 s mérési idő mellett a kimutatási határok rendre $2\pm 0,24$; $2,4\pm 0,24$ és $20\pm 0,55$ Bq kg^{-1} voltak ^{226}Ra , ^{232}Th és ^{40}K esetén [109]



III.3. ábra: ORTEC GMX40-76 típusú HPGe ólomtoronyban, ORTEC DSPEC LF 8196 MCA-val

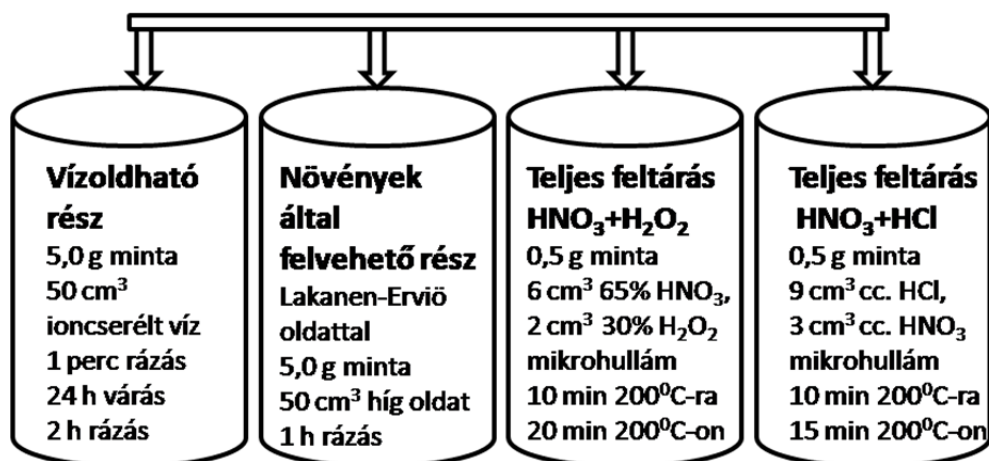
III.1.3. Kioldódási módszerek ismertetése

A rendelkezésre álló szabványok és cikkekben leírt kísérleti módszerek tucatjai közül hármát választottam ki. Mivel az Európai Unióban nem álltak rendelkezésre a radionuklidok kioldódásának vizsgálatára rendszeresített metódusok, ezért a meglévő nehézfémek vizsgálatára alkalmazott módszerek felé fordultam, összehasonlítva azokat az irodalomban található kísérletek leírásával. A magyar MSZ-21470-50 szabványt a magyar hatóságok környezetvédelmi és

mezőgazdasági célokra való gyakori használata miatt választottam ki. A többi módszerrel összehasonlítva a minta, munkaidő és költségigénye alacsony, ami részben magyarázza népszerűségét a hatósági alkalmazásokban. A módszer két 'teljes feltárást' is magába foglal, egy királyvizes és egy salétromsav – hidrogénperoxid elegyes feltárást, melyek a kioldódási vizsgálatok alapját képező összes tartalom meghatározására is szolgálnak. Érdeemes megjegyezni, hogy ezek az úgynevezett 'teljes feltárási módszerek' valójában nem teljesek, van valamennyi maradék (főleg SiO_2), a tényleges teljes feloldáshoz további reagensekre lenne szükség, mint a HF vagy a HClO_4 . A MSZ-21470-50-ben található másik két módszer a környezetbe való kikerülés lehetőségét vizsgálja, a desztillált vizes az eső segítségével a vízkörforgásba való bejutás lehetőségét vizsgálja (hasonlóan az EN 12457-2, DIN 38414-S4 vagy az ASTM D 3987-85 szabványokhoz), míg a Lakanen-Erviö oldatos kivonat a növények gyökérrendszerén keresztüli felvételt hivatott szimulálni. Ismételten megjegyzendő, hogy míg az egylépéses kioldódási tesztek egyszerűségük és gyorsaságuk miatt népszerűek a különféle hatóságok körében, azonban csak egy megközelítést vagy becslést adnak a jövőbeni kioldódási viselkedésre. A valós kioldódási karakterisztikát számos egyéb faktor befolyásolja, például a talaj és a környezet paraméterei, vagy a területen termesztett növények fajtája [13]. A CEN/TS 14429 standard a hulladékgazdálkodásban használatos, a kioldódás pH függésének meghatározására használt szabványok egyike, (hasonlóan az US EPA Method 1313-hoz vagy a CEN/TS 14997 szabványokhoz), ami a környezetben valószínűleg előforduló pH tartományt öleli fel és hasznos információkat nyújthat nem csak a lerakás utáni viselkedéshez, hanem a hasznosítás során bekövetkező változások tervezéséhez is. A Tessier ötlépeses speciációs vizsgálat (hasonlóan a BCR módszerhez [81] és más hasonló speciációs eljárásokhoz) a radionuklidok kémiai formájára irányulón ad információt, és arról, hogy az adott frakció milyen körülmények között válik mobilizálhatóvá, ami a pH függéshez hasonlóan nagy segítséget jelenthet a tárolás vagy a hasznosítás megtervezése során.

III.1.3.1. MSZ 21470-50-on alapuló módszer

Magyarországon környezetvédelmi célokra az MSZ-21470-50 számú szabványt alkalmazzák a toxikus elemek, nehézfémek és króm (VI) kioldódásának mérésére talajminták esetén. A módszer az alábbi ábrán bemutatott négy párhuzamos, egy lépéses feltárásból áll. A szabványban leírtakat a saját laborunk eszközeire adaptáltam.



III.4. ábra: Az MSZ-21470-50 sz. szabványon alapuló módszer folyamatábrája

1. Desztilláltvizes kivonatkészítés

Ez a módszer az esővíz számára elérhető frakció meghatározására szolgál. 50 cm³ desztillált vizet adtam 5,0 ± 0,01 g mintához, majd 1 percig tartó intenzív rázása után a mintát szobahőmérsékleten 24 órán keresztül állni hagytam. A várakozási időszak után a mintát két órán keresztül ráztam, 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, majd a megfelelő tracereket hozzáadva a szűrletet átvittem radiokémiai szeparációra.

2. Lakanen-Erviö oldatos kivonatkészítés

Ez a módszer a híg Lakanen-Erviö pufferoldat (0,5 mol/dm³ ammónium-acetát + 0,5 mol/dm³ ecetsav + 0,02 mol/dm³ EDTA) által mobilizálható frakciót határozza meg, ami a növények által felvehető frakció megközelítésére szolgál. A tényleges felvétel a talajtól, a környezeti körülményektől és az adott növénytől is függ. A pufferoldatot a szabványban leírt 1000 cm³-s tétel helyett 100 cm³-as

normállombikban készítettem el, a tervezett vizsgálatok léptékének megfelelően. 2,925 g EDTA-hoz először 17,5 cm³ ammónium-hidroxidot adtam, majd az EDTA feloldódása után 40 cm³ desztillált vizet öntöttem az elegyhez. Ezt követően 28,5 cm³ 96 m/m%-os ecetsavat töltöttem a lombikba, majd további 40 cm³ desztillált vizet adtam hozzá, digitális pH mérő segítségével beállítottam a pH-t 4,65±0,03-ra, végül jelig töltöttem. A feltárás során használt híg Lakanen-Erviö oldatot a törzsoldatot ötszörösére hígítva kaptam meg. Egyszerre túl nagy mennyiség előkészítése nem praktikus, mivel idővel az oldat tulajdonságai megváltoznak, periodikusan friss oldat elkészítése szükséges. A kivonatkészítés során 50 cm³ híg oldatot adtam 5,0 ± 0,01 g mintához, egy órán keresztül rázattam, majd 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, végül a megfelelő tracereket hozzáadva a szűrletet átvittem radiokémiai szeparációra. Az eredeti módszerben a szűrlet első 10 cm³-ét el kell önteni méréstechnikai okokból, de a radiokémiai szeparáció esetünkben ezt nem igényli.

3. Teljes feltárás HNO₃+H₂O₂ elegy segítségével

A MSZ-21470-50 szabvány felkínálja a választási lehetőséget a hagyományos kémiai feltárás és a mikrohullámú feltárás között. Mivel a rendelkezésemre állt egy Milestone Ethos TC típusú mikrohullámú feltáró berendezés, így a mikrohullámú feltárás mellett döntöttem. Az eljárást a következőképp hajtottam végre: 0,5 g mintát mértem be teflon feltáró edényekbe, majd 6 cm³ 65% HNO₃-at, 2 cm³ H₂O₂-t és a megfelelő tracereket adtam hozzá. Az edényzetet megfelelően lezárva behelyeztem a mikrohullámú feltáróba, a helyére illesztettem a hőmérsékletszenzort, majd beállítottam a mikrohullámú feltáró programját úgy, hogy 10 perc alatt érje el a kívánt 200 °C-ot, majd 20 percig tartsa a beállított hőfokon a mintát. Miután az edényzet megfelelően visszahűlt (~40 °C), felnyitottam, majd az így kapott oldatot 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, végül átvittem radiokémiai szeparációra.

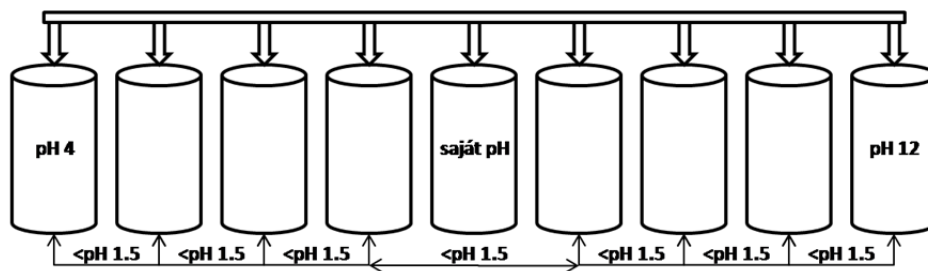
4. Teljes feltárás HNO₃+HCl elegy (királyvíz) segítségével

A MSZ-21470-50 szabvány ismét felkínálja a választási lehetőséget a hagyományos kémiai feltárás és a mikrohullámú feltárás között. Ismételten a mikrohullámú feltárás mellett döntöttem, így az eljárás a következőképpen zajlott:

0,5 g mintát mértem be a teflon mikrohullámú feltáró edényekbe, majd 9 cm³cc. HCl-t, 3 cm³of HNO₃-at és a megfelelő tracereket adtam hozzá. Az edényzetet megfelelően lezárva belehelyeztem a mikrohullámú feltáróba, a helyére illesztettem a hőmérsékletszenzort, majd beállítottam a mikrohullámú feltáró programját úgy, hogy 10 perc alatt érje el a 200 °C-ot, majd maradjon 200 °C-on 15 percig. Miután az edényzet megfelelően visszahűlt (~40 °C), felnyitottam, majd az így kapott oldatot 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, végül átvittem radiokémiai szeparációra.

III.1.3.2. CEN/TS 14429 standardon alapuló módszer

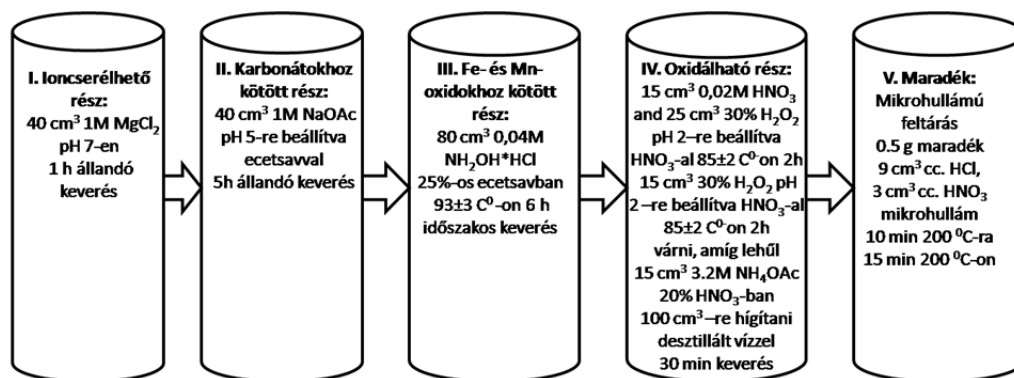
A CEN/TS 14429 a különféle hulladékok kioldódási karakterisztikájának pH függését vizsgáló módszerek egyike. A standard minimum nyolc párhuzamos, egy lépéses kivonatkészítésből áll, kezdeti sav és lúg hozzáadásával, pH 4 és 12 közti tartományban. Megfelelő mennyiségű (előkísérlettel meghatározott) HNO₃-t illetve NaOH-t adtam a mintatartókhöz három lépésben (kezdetben, 30 percnél és 2 óra után), melyekbe előzetesen 10 g mintát mértem be, úgy hogy a folyadék-szilárd arány 10 legyen. A HNO₃ illetve NaOH mennyiségét úgy választottam meg, hogy a kioldási folyamat végén a párhuzamos kioldások lefedjék a pH 4 és 12 közti tartományt, úgy hogy két szomszédos érték között ne legyen 1,5 pH-nál nagyobb különbség. Ezen kívül a kioldást a minta saját pH-ján is elvégeztem. A mintákat 20 °C-on 48 órán keresztül rázattam. Az oldatok pH-ját ellenőriztem 4, 44 és 48 óra után, amennyiben a 44 és 48 óra között a pH változás kisebb, mint 0,3 az egyensúlyi állapot küszöbértékét elérte a minta, amit 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, majd átvittem radiokémiai szeparációra. Amennyiben a 44 és 48 óra között a pH változás nagyobb, mint 0,3, a minta nem érte el az egyensúlyi állapotot és folytatni kell a feltárást. A CEN/TS 14429-en alapuló módszer folyamatábráját a III.5 ábra mutatja be.



III.5 ábra: A CEN/TS 14429-en alapuló módszer folyamatábrája

III.1.3.3. Tessier 5 lépéses speciációs eljárás

A Tessier speciációs eljárás egy öt egymást követő kioldási lépésből álló folyamat, ami eredetileg üledékek nehézfém tartalmának vizsgálatára szolgált [113], és amit azóta számos célra adaptáltak. Az eredeti módszer 1 g mintát használ, azonban az alacsonyabb aktivitáskoncentrációjú (néhány száz Bq kg^{-1}) minták esetén a kimutatási határ megfelelő szinten tartása érdekében (hogyan 1%-os kioldódás még kimutatható legyen) 5 g minta alkalmazása vált szükségessé.



III.6. ábra: A Tessier-féle speciációs vizsgálat folyamatábrája 5 g mintára

A Tessier féle speciációs vizsgálatot a fenti folyamatábrának megfelelően a következő öt lépésben hajtottam végre. A lépések között a szilárd frakciót 0,45 μm -es membránszűrő segítségével választottam el a szűrlettől, amit a megfelelő tracereket hozzáadva átvittem radiokémiai szeparációra. A szilárd frakciót 5 ml desztillált vízzel mostam, majd a lehető legkisebb tömegveszteséggel átvittem a következő lépésre.

1. Ioncserélhető rész, ami a víz ionösszetételének megváltozásával válik elérhetővé
Az 5 g mintához pH 7-re beállított 40 cm³ 1M MgCl₂-t adtam, majd szobahőmérsékleten 1 órán keresztül folyamatosan kevertetem.
2. Karbonátokhoz kötött rész, ami a pH megváltozásával kerül oldott állapotba
Az előző lépés szilárd maradékához 40 cm³ pH 5-re ecetsavval beállított 1M NaOAc-t (nátrium-acetátot) adtam, majd szobahőmérsékleten 5 órán keresztül folyamatosan kevertetem.
3. Vas- és mangán-oxidokhoz kötött frakció, ami anoxikus közegben termodinamikailag instabil (alacsony Eh esetén)
Az előző lépés szilárd maradékához 80 cm³ 0,04M NH₂OH·HCl-t adtam 25%-os ecetsavban, majd vízfürdő segítségével 93±3 °C-on tartottam 6 órán keresztül időnkénti keverés mellett.
4. Oxidálható frakció, ami oxidáló körülmények között válik elérhetővé
Az előző lépés szilárd maradékához 15 cm³ HNO₃-al pH 2-re beállított 0,02M HNO₃-t és 25 cm³ 30% H₂O₂-t adtam, majd vízfürdő segítségével, 85±2 °C-on tartottam két órán keresztül, majd ismét 15 cm³ HNO₃-al pH 2-re beállított 30% H₂O₂-t adtam hozzá és 85±2 °C-on tartottam további két órán keresztül. Ezután a vízfürdőből kiemelve megvártam, amíg visszahűl, hozzáadtam 15 cm³ 3,2M NH₄OAc-t (ammónium acetátot) 20% HNO₃-ban, felhígítottam 100 ml-re desztillált vízzel, végül 30 percen keresztül kevertetem.
5. Maradék, ami a természet számára ésszerű időskálán nem elérhetőnek tekinthető
'Teljes' mikrohullámú feltárást hajtottam végre. 0,5 g maradékhoz 9 cm³ cc. HCl-t és 3 cm³ cc. HNO₃-t adtam, majd a MSZ-21470-50 szerinti királyvizes feltáráshoz hasonlóan a mikrohullámú feltárót úgy állítottam be, hogy 10 perc alatt érje el a 200 °C-ot, majd maradjon 200 °C-on 15 percig

III.1.4. U, Th és Po elválasztása, források készítése

A szűrletek a szilárd fázistól való elválasztása után a mintákat UTEVA (urán és négyértékű aktinidák szelektív megkötésére használatos extrakciós kromatográfiára szolgáló gyanta) gyantás radiokémiai szeparációra vittem át [66]. A mintákat bepároltam, majd 10 cm^3 8 M HNO_3 -al és 1 csepp cc. HCl segítségével ismét felvettem. Az extrakciós kromatográfiát $1,5\text{ g NO}_3^-$ formájú (20 cm^3 8 M HNO_3 -al kondicionált) UTEVA gyantával végeztem, ami nem köti meg a rádium frakciót, viszont a Th és U izotópokat igen. Az oszlopot 10 cm^3 3 M HNO_3 -al átöblítettem, majd a gyantát 9 M HCl-el Cl^- formára változtatva először 5 M HCl-el a Th frakciót mostam le, majd az U frakciót nyertem ki 0,02M HCl segítségével.

A tórium és az urán frakciókat bepároltam, 10 cm^3 0,75 M H_2SO_4 és 2 cm^3 35%-os NaHSO_4 segítségével felvettem, ismét bepároltam, ismét 10 cm^3 0,75 M H_2SO_4 -al felvettem, majd timolkék indikátor és tömény NH_4OH segítségével beállítottam az oldatok pH-ját (a savas közeg lilás színéből lazacrózsaszínre állítottam be, pH 1,5-2). Ezek után egy platina elektróddal ellátott Canberra Electro α készülék segítségével 1 órán keresztül 1 A mellett hajtottam végre az elektrodepozíciót egy magas nikkeltartalmú acéllemezzel (WNR. 1.4539, DIN 17740, 25% Ni) [66], [114], [115]. A depozíció vége előtt 2 perccel a mintához $1,5\text{ cm}^3$ cc. NH_4OH -t adtam, a visszaoldódás elkerülése érdekében. A depozíció lejárta után a források felületére különösen ügyelve néhány cm^3 desztillált vízzel majd propil-alkohollal leöblítettem a kész forrást, majd 150 °C-os fűtőlap segítségével (10-15 perc) fixáltam a leválasztott réteget a forrás felületén.

A polóniumforrásokat spontán depozíció segítségével állítottam elő. A mintákból 100 ml törzsoldatot készítettem, melyeket pH 2-re savanyítottam, 50 ml-t egy magas nikkeltartalmú acéllemezzel (WNR. 1.4539, DIN 17740, 25% Ni) ellátott depozíciós készülékbe helyeztem, 100 mg aszkorbinsavat adtam hozzá a Fe^{3+} redukálására, majd folyamatos keverés mellett vízfürdőn három órán keresztül 80 °C-on tartottam [66], [114], [115]. A kész forrásokat a felületükre különösen ügyelve eltávolítottam a depozíciós készülékből, majd szobahőmérsékleten hagytam megszáradni.

III.1.5. Alfa spektrometriás mérések

Az elkészült alfa-forrásokot három, PIPS detektorral ellátott, Silena 9302 (2018 csatorna) típusú analizátor kártyákhoz kapcsolt alfa kamrával mértem 80000 másodpercig. A kamrák Ortec Soloist, Canberra Model 7401 és Tennelec TC 256 típusúak voltak. A háttérmérés 200000 másodpercig történt. A kamrák energia kalibrálását egy ^{239}Pu , ^{241}Am , és ^{244}Cm tartalmú hármas forrás, a kamrák határfok kalibrálását egy hitelesített ^{241}Am -es kalibrálóforrás (7400 dpm referencia dátum 1992.10.03.) segítségével végeztem el. A kamrák kimutatási határa $2\pm 0,02 \text{ Bq kg}^{-1}$ volt ^{238}U -ra, $1,5\pm 0,015 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{232}Th -ra és $1,41\pm 0,014 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{210}Po -ra az adott kísérletek elvégzése során. A polónium kimutatási határa a mérési eredményeknél tárgyalt forrás leválasztási problémák miatt akár $22,56\pm 2,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ fölé is emelkedhetett, amikor az oldatok vastartalma többszöri hígítást tett szükségessé a sikeres leválasztáshoz [66], [115].

III.1.6. A sugárterhelés-többlet becslésére alkalmazott kalkulációk

III.1.6.1 Külső sugárterhelés számítása

A vörösiszap és a vörösiszap tartalmú keverékek gamma-dózis potenciáljának felmérésére az építőipari célra használatos I indexet használtam fel az alábbi képlet alapján [83]:

$$I = A_{Ra-226} / 300 + A_{Th-232} / 200 + A_{K-40} / 3000 \quad (25)$$

Ahol A_{Ra-226} , A_{Th-232} és A_{K-40} a ^{226}Ra , a ^{232}Th és a ^{40}K aktivitáskoncentrációi Bq kg^{-1} -ban.

Az EU-s és a hazai szabályozástól függően az építőanyagként felhasználható anyagok I indexére korlátozások vonatkoznak, a 487/2015. (XII. 30.) Korm. rendelet alapján amennyiben az index értéke 1 alatt van, az építőanyag alkalmazásából eredő többletsugárzás automatikusan a vonatkoztatási szint alattinak vehető, azok, amelyek meghaladják a vonatkoztatási szintet nem hozhatók forgalomba.

A műtrágyaminták gamma-dózis potenciáljának összehasonlítására kiszámítottam a rádium ekvivalens aktivitás indexet (Ra_{eq}) az alábbi képletnek megfelelően [116]

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + A_{Th} * 1,43 + A_K * 0,077 \quad (26)$$

ahol A_{Ra} , A_{Th} és A_K a ^{226}Ra , a ^{232}Th és a ^{40}K aktivitáskoncentrációi Bq kg^{-1} -ban.

A talaj felszín fölött 1 m-rel mért elnyelt gamma-dózis megbecslésére az alábbi egyenletet alkalmaztam: [25], [48], [117], [118]

$$D = 0,462 * A_{Ra} + 0,604 * A_{Th} + 0,0417 * A_K \quad (27)$$

Ahol A_{Ra} , A_{Th} és A_K a ^{226}Ra , a ^{232}Th és a ^{40}K aktivitáskoncentrációi Bq kg^{-1} -ban és D a kiszámolt dózisteljesítmény nGy h^{-1} -ban.

Az éves átlagos effektív dózisekvivalenst az alábbi képlet segítségével számítottam ki [118]

$$AED = D * t * FC \quad (28)$$

Ahol D a kiszámított dózisteljesítmény (nGy h^{-1}), t a munkaórák száma egy évben és FC pedig a konverziós faktor (felnőttekre $0,7 \text{ Sv Gy}^{-1}$) [25]. Évenkénti 1820 h munkaidőre számoltam.

III.1.6.2 Belső sugárterhelés számítása

A lenyelésből származó dózisznövekmény számolásához néhány feltételezéssel kell élnem. A foszfát műtrágya esetén a figyelembe vett forgatókönyv során a kijuttatott műtrágya mennyisége $80 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ per év volt (a tényleges alkalmazás ettől jelentősen eltérhet a termesztett növény igényeitől és a talaj tulajdonságaitól függően). A talaj felső 20 cm-ben homogén radionuklid

eloszlást feltételeztem és a talaj látszólagos sűrűségét $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ -nek vettem [48]. A talaj ^{238}U koncentrációját 32 Bq kg^{-1} -nak vettem, az UNSCEAR 2008 Annex B [25]. által megadott ^{226}Ra értékkel egyensúlyban lévő koncentrációt feltételezve.

A vörösiszap esetén a dózisbecsléshez felhasznált forgatókönyv a műtrágyánál használttól természetesen eltér. A nyers vörösiszapot szándékosan nem szórják ki a földekre (bár semlegesítés után felhasználható talajjavítás céljából), azonban havária jellegű eseményeknél, mint az Ajkai vörösiszap katasztrófa, nagy mennyiségben kikerülhet a környezetbe. Az ilyen jellegű esemény azonban nem a növények igényeitől függ, mint a műtrágya esetén, hanem a kiömlött mennyiség, az elborított terület, a kibocsátás helyétől való távolság, a domborzati viszonyok, és egyéb tényezők. A dózisbecslést egy 5 cm vastag vörösiszaprétegre végeztem el, a talaj látszólagos sűrűségét a műtrágya esetén alkalmazott számításokhoz hasonlóan $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ -nek vettem. A vörösiszapok látszólagos sűrűsége $1,09\text{-}1,53 \text{ g cm}^{-3}$ között mozog, a dózisbecslés során a talajhoz hasonlóan $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ -vel számoltam. A talaj ^{238}U koncentrációját 32 Bq kg^{-1} -nak vettem, az UNSCEAR 2008 Annex B [25] által megadott ^{226}Ra értékkel egyensúlyban lévő koncentrációt feltételezve. A talaj ^{232}Th koncentrációját szintén az UNSCEAR 2008 Annex B [25] alapján 45 Bq kg^{-1} -nek vettem. A talaj polónium koncentrációja kissé bonyolultabb, a $20\text{-}240 \text{ Bq kg}^{-1}$ közötti értékek jellemzőek [119]. A légköri kihullás miatt a bolygatatlan talajok esetén a felszín mutatja a legnagyobb aktivitáskoncentrációt, azonban a megművelés alatt álló területeken a szántási zónában homogénnek tekinthető. Persson alapján a talajok átlagos ^{210}Po aktivitáskoncentrációja $60\pm 13 \text{ Bq kg}^{-1}$, a számítások során ezt alkalmaztam [120].

A növények radionuklid koncentrációjának meghatározásához a Vandenhove és társai által meghatározott transzfer faktorok geometriai átlagát használtam fel, a felhasznált értékek a III.2. táblázatban láthatók [68].

III.2. táblázat A belső sugárterhelés kiszámításánál felhasznált transzfer faktorok

Bq kg ⁻¹ a talajban => Bq kg ⁻¹ a növényekben	U	Th	²¹⁰ Po
Gabonafélék	6,18 E-03	2,05 E-03	2,42 E-04
Leveles zöldségek	1,97 E-02	1,22 E-03	7,43 E-03
Gumók	5,01 E-03	1,98 E-04	2,69 E-03
Hüvelyesek	2,23 E-03	5,26 E-04	2,73 E-04
Gyümölcsök	1,20 E-02	6,25 E-03	-

A talajok radionuklid tartalma a vizsgált mintákhoz hasonlóan nem teljes egészében elérhető a növények számára, a megoszlás függ a talaj típusától (mit milyen formában képes megkötni, és mekkora a kapacitása) és a talajban uralkodó kémiai környezettől is (milyen kémiai formában van az adott radionuklid). Urán esetén a különböző források 38,8-64,5% közötti a környezet számára nem elérhető frakciókat írnak le, a számolás során az értékek átlagát, 51,6%-t használtam fel [121]–[123]. Tórium esetén Guo és társai 81,77%-os a környezet számára nem elérhető frakciót határoztak meg [124]. A ²¹⁰Po talajkémiaja még mindig kutatások tárgyát képezi, azonban Jia és társai 94,6%-os a környezet számára nem elérhető frakciót határoztak meg [125]. Amennyiben a talaj aktivitásának jelentős hányada nem elérhető a növények számára, mivel a transzfer faktorok a talaj összes aktivitásával számolnak a külső forrásból származó, a környezet számára elérhető frakciók jelentősége megnő. Ennek bemutatása érdekében a belső sugárterhelés becslését a kioldódás figyelembevételével és anélkül is elvégeztem.

Az éves átlagos, a műtrágyákkal kezelt vagy vörösiszappal érintett területeken termelt növények fogyasztásából származó, effektív dózisekvivalens kiszámításához az alábbi egyenletet használtam fel [48]:

$$IAED_i = C_i * U_i * EDC \quad (29)$$

Ahol $IAED_i$ a lenyelésből származó éves átlagos effektív dózisekvivalens,
 C_i az adott izotóp aktivitáskoncentrációja az adott növényben
 U_i az adott növény éves fogyasztási rátája az Európai Élelmiszer-biztonsági
Hatóság INRAN SCAI 2005-06 jelentése alapján
 EDC pedig az adott izotóp effektív dóziskoefficiense az UNSCEAR 2000 jelentés
alapján (^{238}U 0,045 $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$, ^{234}U 0,049 $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$, ^{232}Th 0,23 $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$, ^{210}Po
11,2 $\mu\text{Sv Bq}^{-1}$).

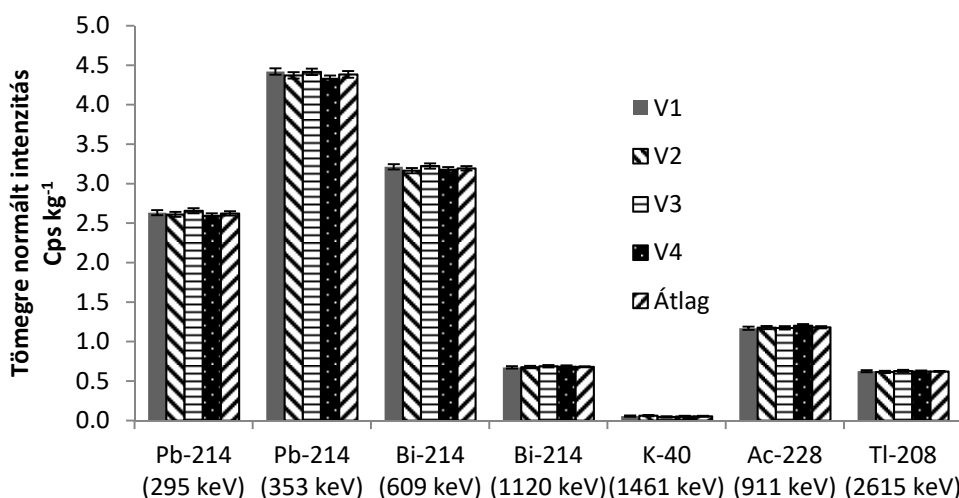
IV. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

IV.1. Vörösiszappal kapcsolatos kísérletek eredményei

A vörösiszappal végzett kísérletek eredményeit a IV.1. fejezet alfejezetei mutatják be.

IV.1.1 Gamma-spektrometriás eredmények

A vörösiszap homogenizálás sikerességének megállapításához elvégzett gamma-spektrometriai mérések eredményeit a IV.1. Ábrán tüntettem fel.



IV.1. ábra: A vörösiszap homogenitásának vizsgálata

A homogenitás vizsgálatához vett négy minta mért intenzitás értékeinek szórása a mérési hibával megegyező nagyságrendű, a mért értékek átlaga a mérési hibán belülre esik, így a vörösiszap homogenizálását sikeresnek ítélt meg. Ezt megerősítendő elvégeztem a belső és külső bizonytalanságok kritériuma (internal external uncertainty criterion) alapján a minta homogenitás vizsgálatát. A homogenitás vizsgálat azt mutatta, hogy a minta a vizsgált izotópokra vagy teljesíti a homogenitás kritériumát vagy homogénebb, mint ami a műszer mérési bizonytalanságával megállapítható [111]. A homogenitás vizsgálat során kapott háttérrel korrigált, tömegegységre vonatkoztatott intenzitásértékeket és a homogenitás meghatározására használt számított értékeket a IV.1. táblázat mutatja be.

IV.1. táblázat: A homogenitás vizsgálat során kapott háttérrel korrigált, tömegegységre vonatkoztatott intenzitásértékek és homogenitási vizsgálat kritériumai

	A	B	C	D	\bar{x}	α_{in}^2	α_{ex}^2	Z
	cps kg ⁻¹	cps kg ⁻¹	cps kg ⁻¹	cps kg ⁻¹	cps kg ⁻¹			
²¹⁰ Pb 46.5 keV	0.448 ±0.036	0.452 ±0.037	0.473 ±0.040	0.463 ±0.040	0.458	3.59E-04	3.22E-05	0.30 ±0.41
²²⁸ Ac 209 keV	0.567 ±0.042	0.506 ±0.042	0.510 ±0.041	0.543 ±0.043	0.531	4.43E-04	2.08E-04	0.69 ±0.41
²¹⁴ Pb 295 keV	2.632 ±0.032	2.611 ±0.032	2.657 ±0.032	2.594 ±0.032	2.623	2.54E-04	1.86E-04	0.85 ±0.41
²¹⁴ Pb 353 keV	4.421 ±0.041	4.371 ±0.041	4.416 ±0.041	4.330 ±0.040	4.384	4.09E-04	4.68E-04	1.07 ±0.41
²¹⁴ Bi 609 keV	3.214 ±0.034	3.166 ±0.033	3.224 ±0.033	3.177 ±0.033	3.195	2.77E-04	1.98E-04	0.85 ±0.41
²¹⁴ Bi 1120 keV	0.674 ±0.016	0.677 ±0.016	0.688 ±0.016	0.683 ±0.016	0.680	6.01E-05	1.01E-05	0.41 ±0.41
⁴⁰ K 1461 keV	0.056 ±0.008	0.063 ±0.008	0.047 ±0.008	0.053 ±0.008	0.055	1.53E-05	1.10E-05	0.85 ±0.41
²²⁸ Ac 911 keV	1.169 ±0.021	1.177 ±0.021	1.174 ±0.021	1.201 ±0.021	1.181	1.09E-04	5.09E-05	0.68 ±0.41
²⁰⁸ Tl 2615 keV	0.625 ±0.014	0.616 ±0.014	0.629 ±0.014	0.621 ±0.013	0.623	4.57E-05	8.14E-06	0.42 ±0.41

Az aktivitáskoncentrációkat a nagyobb kapacitású, Marinelli-geometriájú mintatartók segítségével határoztam meg, amit az alább látható IV.2. táblázat-ban mutatok be.

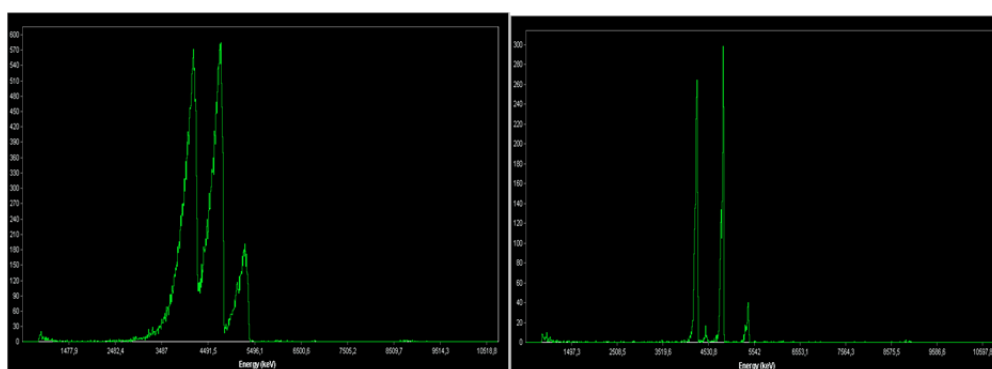
IV.1. táblázat: A vörösiszap átlagos aktivitáskoncentrációja

	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Átlagos aktivitáskoncentráció a mintában Bq kg ⁻¹	312 ± 86	414 ± 48	326 ± 44	59 ± 6
Átlagos aktivitáskoncentráció Európában [12]		337	480	205

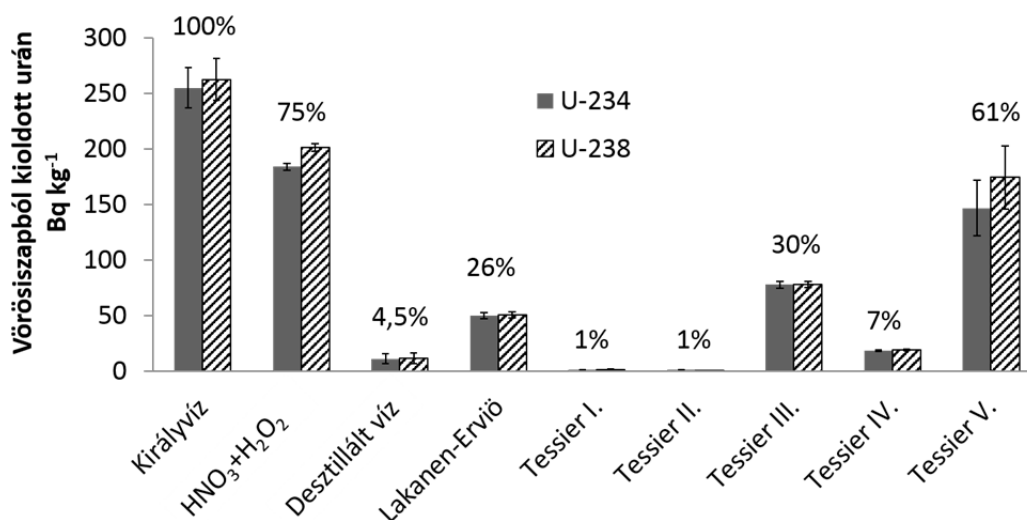
A vizsgált vörösiszap átlagosan $414 \pm 48 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{226}Ra -t, míg $326 \pm 44 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{232}Th -t és a $59 \pm 6 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{40}K -t tartalmazott. Más vörösiszapokkal összehasonlítva ezek az értékek az átlagosnál (337 Bq kg^{-1} ^{226}Ra , 480 Bq kg^{-1} ^{232}Th , 205 Bq kg^{-1} ^{40}K magasabb ^{226}Ra , alacsonyabb ^{232}Th és jóval alacsonyabb ^{40}K tartalmat jelent [12]. A mért ^{210}Pb aktivitáskoncentrációja az önabszorpció korrekciója után $312 \pm 86 \text{ Bq kg}^{-1}$ volt [111].

IV.1.2 Kioldódási vizsgálatok eredményei

Az urán kioldódási vizsgálatok során egyetlen módszernél sem tapasztaltam jelentős zavaró hatást, minden oldat leválasztása sikerült. A minták vastartalma némely forrásnál a leválasztott réteg megvastagodását és ezáltal a csúcsok kiszélesedését eredményezte, azonban ez a dolgotatban nem tárgyalt ^{235}U , a kis aktivitás miatt egyébként is nehezen észlelhető csúcsát (több energiából adódik össze, $4395,4 \text{ keV}$ 57,73%, $4364,3 \text{ keV}$ 18,92%, $4215,8 \text{ keV}$ 6,01%, stb.) takarta el. A kioldódási vizsgálatok eredményeit az alábbi ábrák mutatják be. Az uránhoz hasonlóan a tóriumforrásoknál is a vörösiszap vastartalma némely esetben túl vastag réteg kialakulását eredményezte a forráson, azonban ismételt méréssel minden esetben sikerült jól értékelhető forrást készítenem.



IV.2. ábra: Egy vastag leválasztott réteg miatt kiszélesedett (bal oldal) és egy jó felbontású (jobb oldal) urán spektrum (mérési idő 80000 s)

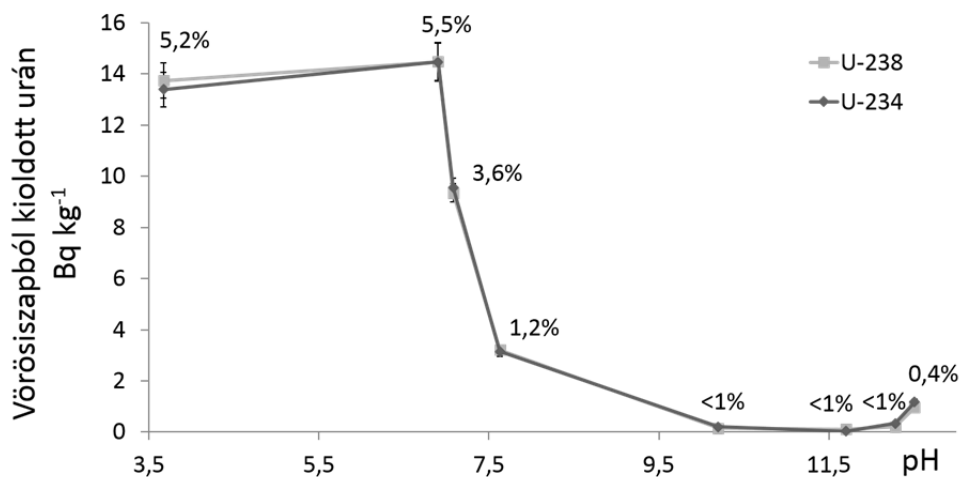


IV.3. ábra: A vörösiszapból kioldott urán mennyisége Bq kg⁻¹-ban

A homogén vörösiszap átlagminta esetén a királyvizes feltárás eredménye 262 ± 19 Bq kg⁻¹ volt ²³⁸U-ra (100%), míg a kioldott mennyiség ~75% volt HNO₃+H₂O₂ feltárással, ~26 % Lakanen-Erviö oldattal, és ~4,5 % desztillált vízzel. A Tessier-féle speciációs vizsgálat során az I. lépés ~1 %, a II. lépés ~1 %, a III. lépés ~30 %, a IV. lépés ~7%, az V. lépés ~61% volt. A mérési eredmények azt mutatják, hogy míg a közvetlenül víz számára elérhető frakció viszonylag alacsony féle desztillált vizes kivonatkészítéssel), a pH vagy a red-ox potenciál megváltozásával a vörösiszap urán tartalmának jelentős hányada elérhetővé válik. A Tessier módszer alapján a kioldható urán döntő hányada a vas és mangán-oxidokhoz kötődik. A MSZ 21470-50 féle Lakanen-Erviö oldatos kivonatkészítés alapján a vörösiszap urántartalmának negyede érhető el a növények számára és ez kerülhet be a táplálékláncba.

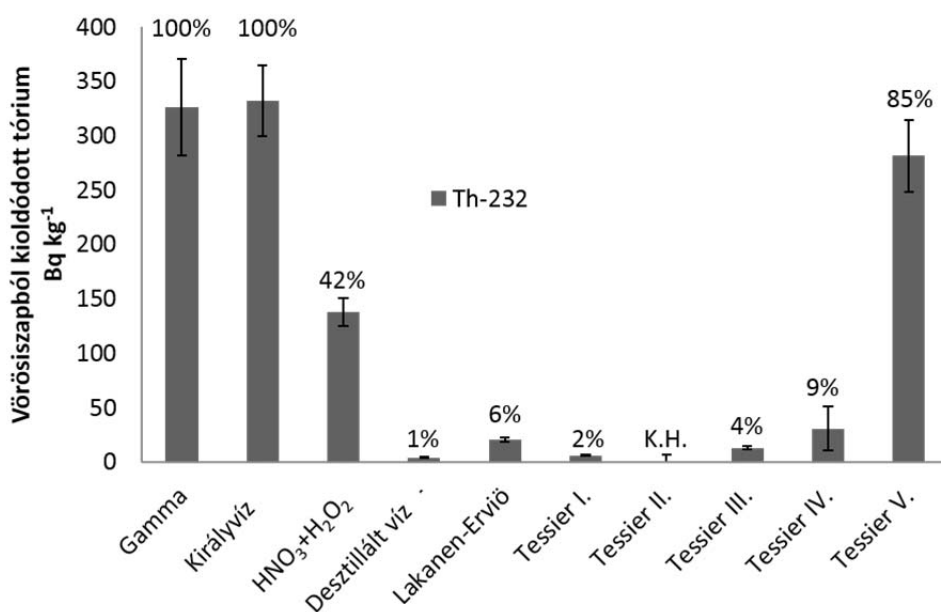
A CEN/TS 14429 alapján minimális mennyiségű U oldódik ki a vörösiszapból lúgos körülmények között (a Bayer eljárás során a bauxitból tömény lúg segítségével nyerik ki az alumíniumot, így a lúgos állapotban elérhető urán nagy része már kioldódott), míg savas körülmények között a vörösiszap aktivitásának 5,5%-a elérhetővé válik. A kísérletek végrehajtása során a párhuzamos egylépéses extrakciók végrehajtása jelentősen könnyebbnek és gyorsabbnak bizonyult a Tessier módszer egymás után sorosan következő

lépéseinél. A ^{238}U és a ^{234}U mennyisége majdnem megegyezik, ebből azt lehet feltételezni, hogy már az alapkőzetben is egyensúlyban voltak.



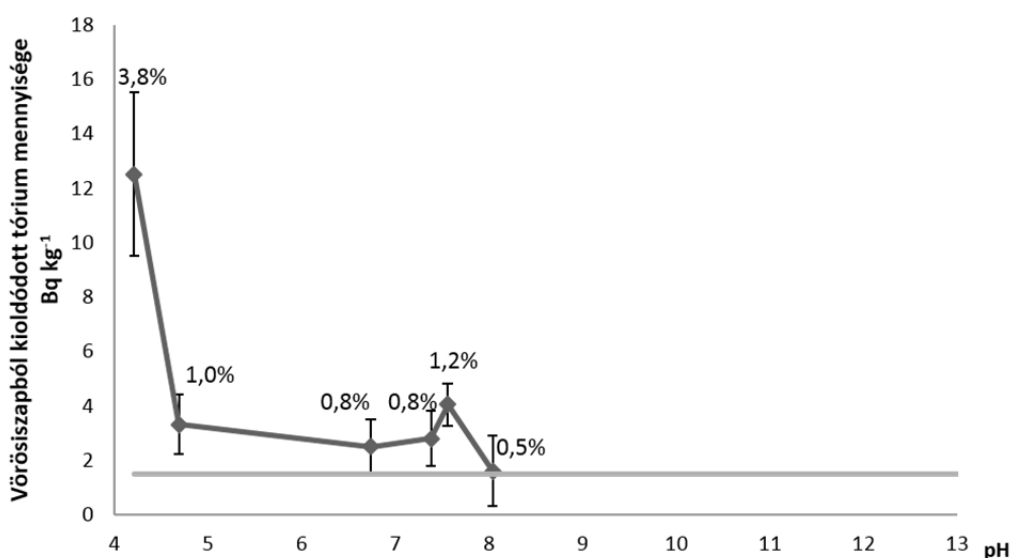
IV.4. ábra. A vörösiszaból kioldott urán mennyisége a pH függvényében Bq kg^{-1} -ban

Az uránhoz hasonlóan az alkalmazott módszerek könnyedén adaptálhatók voltak a ^{232}Th mérésére, a különféle alkalmazott oldatok nem befolyásolták észlelhetően a leválasztást. Ahogy az alábbi ábrán is látható, a királyvizes feltárás eredményei rendkívül jó egyezést mutatnak a gamma spektrometriás mérés eredményével, ami a minta teljes tóriumtartalmának feltárására utal és megerősíti a királyvizes feltárás segítségével kapott érték ($332 \pm 33 \text{ Bq kg}^{-1}$) alkalmazhatóságát 100%-ként, a későbbi mérések összehasonlítási alapjaként. A gondolatmenetet megfordítva a ^{232}Th , a ^{228}Ac és a ^{208}Tl aktivitáskoncentrációja megegyezik, nem csak a gamma-spektrometriával mért beütésszámok alapján, hanem a ^{232}Th -ra számolt és az alfa spektrometriával mért érték alapján is. Ez azt jelenti, hogy a tórium bomlási sora egyensúlyban van.



IV.5. ábra: A vörösiszaphál kioldott tórium mennyisége Bq kg⁻¹-ban

A korábban a ²³⁸U (és a hozzá teljesen hasonló ²³⁴U) kioldódási eredményeihez képest a tórium kioldódási karakterisztikájára eltérő eredményeket kaptam. A H₂O₂+HNO₃ eleggyel történő feltárás kevésbé hatékonynak bizonyult, a teljes érték mintegy 42%-át sikerült csak oldatba vinnie. A ²³²Th hozzáférhetősége víz számára az uránhoz hasonlóan alacsony ~1% volt, míg a Lakanen-Erviö oldatos feltárás (a növények által felvehető rész megközelítésére szolgáló teszt) mindössze a ²³²Th 6%-át vitte oldatba, ami 14%-kal kevesebb, mint az ²³⁸U esetén. A Tessier féle speciációs vizsgálat is további érdekes eredményeket tárt fel, az ioncserélhető (Tessier I ~2%) és a pH változással elérhetővé váló frakciók (Tessier II. kimutatási határ alatt) alacsonyak voltak, a jelentős változást a további lépések hozták. Míg az urán izotópoknál az aktivitás ~30%-a a vas és mangánoxidokhoz kötődött, a ²³²Th esetén ez a frakció alig érte el a 4%-ot. A Tessier módszer IV. lépése a ²³²Th tartalom 9%-át mobilizálta, míg az V. lépésre visszamaradt maradék az összes aktivitás 85%-át tartalmazta, és természetes körülmények között nem elérhetőnek tekinthető.

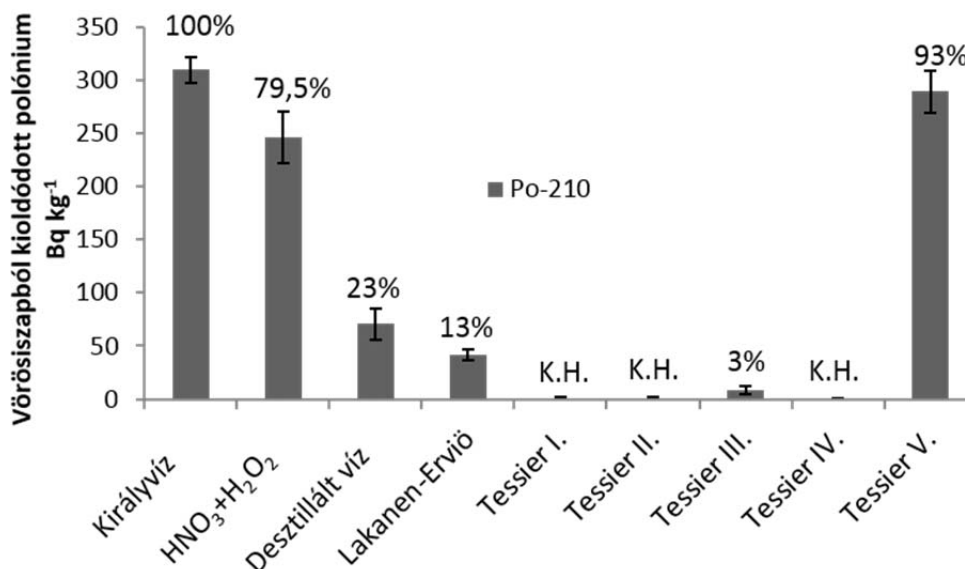


IV.6. ábra: A vörösiszappból kioldódott tórium mennyisége a pH függvényében Bq kg⁻¹-ban

A CEN/TS 14429-nek megfelelő egylépéses kioldások során a ²³²Th még a ²³⁸U-nál is kisebb hajlandóságot mutatott az oldatba kerülésre, pH 7,5 alatt a ²³²Th tartalom minimális hányada (0,5-1%) mobilizálódott, egyedül a pH skála legalacsonyabb értékén nőtt meg a mobilitás, de még az se érte el a 4%-ot. Az eltérő körülmények között jelentősen eltérő U és Th izotóp mobilitás azt is jelenti, hogy a egyes kormeghatározási módszerek, mint a ²³⁰Th/²³²Th és a ²³⁸U/²³²Th arányon alapuló [126]–[129] vörösiszappal szennyezett területeken nem fognak pontos eredményt adni. Továbbá valószínűsíthető, hogy hasonló eltérés más anyagok esetén is fennáll, így állandó körülmények esetén a módszerek jól működnek, azonban változó körülmények között a kioldódás különbség aránya nem állandó, így a módszer bizonytalansága jelentősen megnő.

A polónium mérések során számos problémával találkoztam. Számos esetben a ²¹⁰Po nem vált le megfelelően vagy épp ellenkezőleg túl vastag réteg vált le, nagyon rossz felbontást és a ²⁰⁹Po tracer és a mérni kívánt ²¹⁰Po csúcsainak átlapolását eredményezve. A hozzáadott aszkorbinsav mennyiségének növelése nem oldotta meg a problémát, gyakran a hozzáadott aszkorbinsavval arányos mennyiségű fekete maradék képződése mellett továbbra sem sikerült jó minőségű forrásokat előállítani. Az oldatok bepárlása és klasszikus savas feltárása (bepárlás 3x HNO₃-al, 3x HCl-el, 3x desztillált vízzel) sem hozta a kívánt eredményt, a

problémák továbbra sem szűntek meg. Az oldatok hígítása (4-16x a mintától függően) lehetővé tette a sikeres depozíciót, azonban ez jelentősen megnövelte a kimutatási határt (16x-os hígítás esetén az összes aktivitás 7%-át meghaladó mennyiség mutatható csak ki), míg a tracer csúcsa minden esetben megfigyelhető volt.



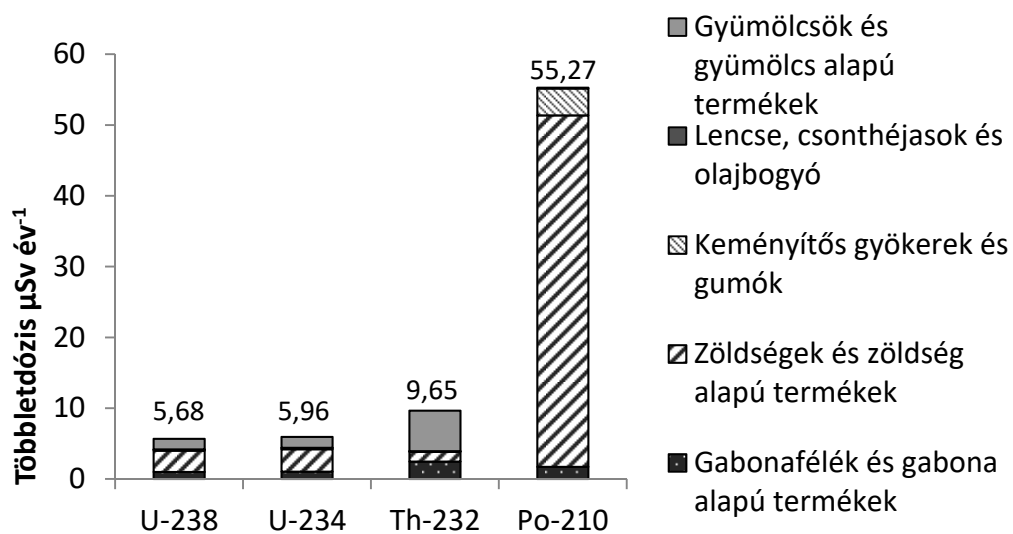
IV.7 ábra: A vörösiszaptól kioldott polónium mennyisége Bq kg⁻¹-ban

Ahogy az a fenti ábrán látható a királyvizes feltárás segítségével 310 ± 12 Bq kg⁻¹ (100%) ²¹⁰Po-t mértem, körülbelül 25%-kal kevesebbet, mint a gamma spektrometria segítségével meghatározott 414 ± 48 Bq kg⁻¹ ²²⁶Ra. A HNO₃+H₂O₂ oldatos feltárás hasonló volt a ²³⁸U karakterisztikájához, a királyvizes feltárás ~79,5%-át érve el. A MSZ 21470-50-szabvány alapján a desztillált víz számára elérhető rész ~23%, míg Lakanen-Erviö oldattal ~13%-ot sikerült oldatba vinni. A Tessier speciációs vizsgálat során a vas és mangán-oxidokhoz kötött frakció 3%, míg a maradék 93% volt, míg a többi érték a kimutatási határ alatt maradt. A CEN/TS 14429-nek megfelelő pH függési vizsgálat során majdnem minden érték a kimutatási határ alatt volt, a saját pH-n végzett kioldás kivételével, ami az összes aktivitás 2,5%-át mutatta ki. Ez egy ugyanolyan típusú desztillált vizes kioldás, mint amire a MSZ 21470-50 alapján 23%-ot kaptunk, és a hasonló célra szolgáló Tessier I. frakció, ami kimutatási határ alatt volt. Első látásra ez ellentmondásnak tűnhet, azonban ez a jelenség mindhárom vizsgálat megismétlése után is fennállt. A különbség magyarázata lehet, hogy

a MSZ 21470-50:2006 a minta erőteljes összerázásával kezdődik, ami befolyásolhatja a kioldódási vizsgálat eredményét. Ugyanazt a fordulatszámot alkalmaztam az összes teszt során. Az erőteljes rázás a vörösiszap szemcsék felületének károsodását okozhatta, ami miatt a ^{210}Po magasabb arányban került az oldatba.

IV.1.3. A belső dózisbecslés során kiszámított sugárterhelés-többletek

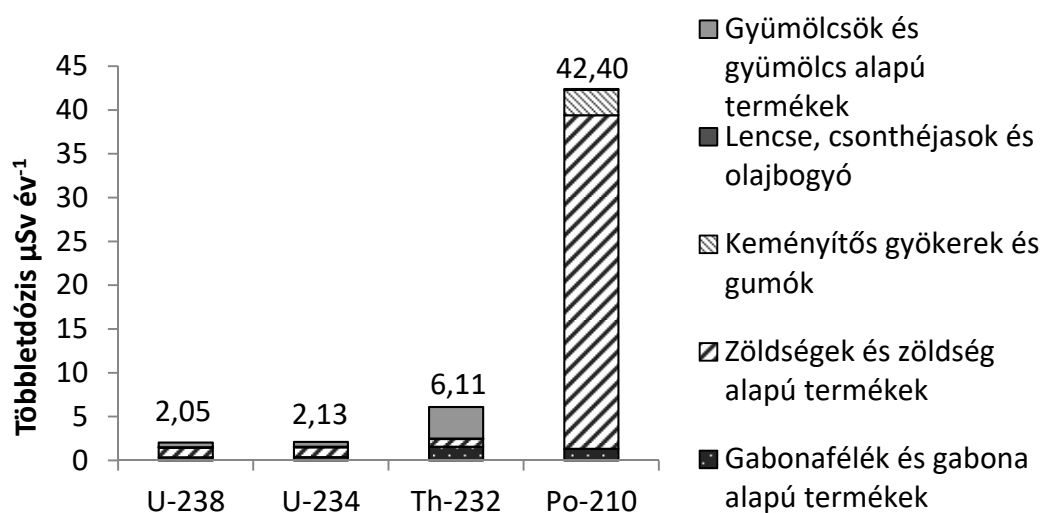
A belső sugárterhelés számítása a III.1.6.2 fejezetben leírt paraméterek alapján történt. A dózisbecslést egy 5 cm vastag vörösiszaprétegre végeztem el, a talaj látszólagos sűrűségét és a vörösiszap sűrűségét $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ -nek vettem. A talaj esetén 32 Bq kg^{-1} ^{238}U , 45 Bq kg^{-1} ^{232}Th és 60 Bq kg^{-1} ^{210}Po aktivitáskoncentrációval számoltam. A növények radionuklid koncentrációjának meghatározásához felhasznált értékek a III.2. táblázatban találhatóak meg [68]. A kiszámított az adott területeken a vörösiszap által okozott, a termesztett növények fogyasztásából származó átlagos éves sugárterhelés-többletek az alábbi két ábrán (IV.8. és IV.9.) láthatók. A függőleges tengely 0 értéke az esemény nélküli, a talaj aktivitáskoncentrációjából számított érték.



IV.8 ábra: Az 5 cm vastag vörösiszap kikerüléséből fakadó aktivitáskoncentráció növekményből számított átlagos éves sugárterhelés-többletek

A IV.8. Ábrán látható értékek összesítve számottevő változást (~64%-os növekmény) jelentenek az UNSCEAR2008 jelentés szerinti az U és Th bomlási sorokba tartozó izotópok lenyeléséből származó 0,12 mSv év⁻¹ sugárterheléshez viszonyítva. A talaj aktivitáskoncentrációból számított értékekhez képest (4,59 μSv év⁻¹ ²³⁸U, 5,00 μSv év⁻¹ ²³⁴U, 7,57 μSv év⁻¹ ²³²Th, 51,02 μSv év⁻¹ ²¹⁰Po) ez a változás még jelentősebb, külön-külön több mint 100%. A ²¹⁰Po zöldségek fogyasztásából származó, a többihez képest igen jelentős éves 49,65 μSv év⁻¹ sugárterhelése a leveles zöldségek magas transzfer faktorából származik.

A következő ábrán (IV.9. ábra) a kioldódást két szempontból vettem figyelembe, az egyik a mérések során általam meghatározott nem oldható frakció, melyet a növények nem képesek felvenni, a másik a talajok környezet számára nem elérhető frakciója. Mivel a felhasznált transzfer faktorok a talaj összes aktivitásából származnak, ezért a fenti, IV.8. ábrán egyszerűen behelyettesíthetők a képletbe. Azonban a talaj és a kikerült vörösiszap oldható/környezet számára elérhető frakciójának aránya nem azonos, ezért az arány megváltozását figyelembe kell venni a számolás során. A talaj környezet számára nem elérhető frakciójának a III.1.6.2 fejezetben leírtak alapján urán 51,6%; tórium 81,77%; ²¹⁰Po 94,6% értékeket használtam fel a számolás során.



IV.9 ábra: Az 5 cm vastag vörösiszap kikerüléséből fakadó aktivitáskoncentráció növekményből számított átlagos éves sugárterhelés-többletek a kioldódás figyelembevételével

Az oldhatóságot figyelembe véve a ^{238}U és a ^{234}U -ból származó többlet sugárterhelés ~64%-kal, ^{232}Th -ból származó 36%-kal, a ^{210}Po -ból származó pedig ~14%-kal csökkent. A IV.3.2.1. fejezetben a foszfát műtrágyák alkalmazásából számolt többlet sugárterhelésekkel összehasonlítva 5cm vörösiszapréteg jóval nagyobb tömeget jelent, emiatt nagyságrendekkel nagyobb értékeket kaptam. Az egyes izotópok eltérő oldhatósággal, transzfer faktorokkal és dóziskonverziós tényezővel rendelkeznek, látható, hogy a ^{210}Po a leveles zöldségeken keresztül képes a legnagyobb éves effektív belső sugárterhelést okozni (~38 $\mu\text{Sv év}^{-1}$ vagy a polóniumból számolt sugárterhelés ~90%-a), és a gumós növények hozzájárulása is jelentős. A tórium esetén a gyümölcsök ~3,6 $\mu\text{Sv év}^{-1}$ értéke a tóriumból számolt összes sugárterhelés 59%-a. Az urán izotópok esetén szintén a zöldségek hozzájárulása a legnagyobb, körülbelül az összes sugárterhelés 50%-a. A lencse, csonthéjasok és olajbogyó fogyasztási értékei olyan alacsonyak, hogy az ezekből származó sugárterhelés a többihez képest elhanyagolható. Ezek alapján a balesettel érintett területeken a leveles zöldségek termesztése járna a legnagyobb sugárterhelés-többlettel (~41 $\mu\text{Sv év}^{-1}$), a gyümölcsök (~ 4,7 $\mu\text{Sv év}^{-1}$), gabonafélék (~3,6 $\mu\text{Sv év}^{-1}$), és gumós növények (~3,1 $\mu\text{Sv év}^{-1}$) termesztése nagyjából azonos kockázattal jár, míg a kis mennyiségben fogyasztott lencse, csonthéjasok és olajbogyó termesztése mindössze 0,11 $\mu\text{Sv év}^{-1}$ többletet jelent.

IV.1.4. Eredmények értékelése

Az urán kioldódási vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy míg a közvetlenül víz számára elérhető frakció viszonylag alacsony, a pH vagy a red-ox potenciál megváltozásával a vörösiszap urántartalmának jelentős hányada elérhetővé válik. A Tessier módszer alapján a kioldható urán döntő hányada a vas és mangán-oxidokhoz kötődik. A MSZ 21470-50 féle Lakanen-Erviö oldatos kivonatkészítés alapján a vörösiszap urántartalmának ~20%-a érhető el a növények számára és ez kerülhet be a táplálékláncba. A CEN/TS 14429 alapján minimális mennyiségű U oldódik ki a vörösiszapról lúgos körülmények között (a Bayer eljárás során a bauxitból tömény lúg segítségével nyerik ki az alumíniumot, így a lúgos állapotban elérhető urán nagy része már kioldódott), míg savas körülmények között a vörösiszap aktivitásának 5,5%-a elérhetővé válik.

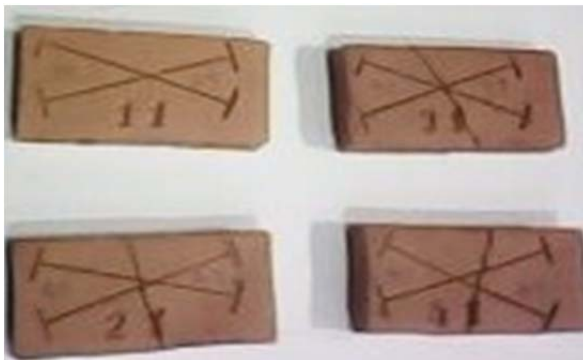
^{232}Th esetén a királyvizes feltárás eredményei rendkívül jó egyezést mutatnak a gamma spektrometriás mérés eredményével, ami a minta teljes tóriumtartalmának feltárására utal és megerősíti a királyvizes mikrohullámú feltárás segítségével kapott érték ($332 \pm 33 \text{ Bq/kg}$) alkalmazhatóságát 100%-ként, a későbbi mérések összehasonlítási alapjaként. A $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ eleggyel történő feltárás kevésbé hatékonynak bizonyult, a teljes érték mintegy 42%-át sikerült csak oldatba vinnie. A ^{232}Th hozzáférhetősége víz számára az uránhoz hasonlóan alacsony $\sim 1\%$ volt, míg a Lakanen-Erviö oldatos feltárás (a növények által felvehető rész megközelítésére szolgáló teszt) mindössze a ^{232}Th 6%-át vitte oldatba, ami 14%-kal kevesebb, mint az ^{238}U esetén. A Tessier féle speciációs vizsgálat is további érdekes eredményeket tárt fel, az ioncserélhető (Tessier I $\sim 2\%$) és a pH változással elérhetővé váló frakciók (Tessier II. kimutatási határ alatt) alacsonyak voltak, a jelentős változást a további lépések hozták. Míg az urán izotópoknál az aktivitás $\sim 30\%$ -a a vas és mangán-oxidokhoz kötődött, a ^{232}Th esetén ez a frakció alig érte el a 4%-ot. A Tessier módszer IV. lépése a ^{232}Th tartalom 9%-át mobilizálta, míg az V. lépésre visszamaradt maradék az összes aktivitás 85%-át tartalmazta, és természetes körülmények között nem elérhetőnek tekinthető.

A polónium mérések során számos esetben a ^{210}Po nem vált le megfelelően vagy épp ellenkezőleg túl vastag réteg vált le. A probléma feltételezett oka a vörösiszap magas vas tartalma, amit sem a hozzáadott aszkorbinsav mennyiségének növelése, sem bepárlás utáni klasszikus savas feltárás nem oldott meg. Az oldatok hígítása (4-16x a mintától függően) lehetővé tette a sikeres depozíciót, azonban ez jelentősen megnöveli kimutatási határt. A királyvizes feltárás segítségével $310 \pm 12 \text{ Bq kg}^{-1}$ (100%) ^{210}Po -t mértem, körülbelül 25%-kal kevesebbet, mint a gamma spektrometria segítségével meghatározott $414 \pm 48 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{226}Ra . A $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ oldatos feltárás hasonló volt a ^{238}U karakterisztikájához, a királyvizes feltárás $\sim 79,5\%$ -át érve el. A MSZ 21470-50-szabvány alapján a desztillált víz számára elérhető rész $\sim 23\%$, míg Lakanen-Erviö oldattal $\sim 13\%$ -ot sikerült oldatba vinni. A Tessier speciációs vizsgálat során a vas és mangán-oxidokhoz kötött frakció 3%, míg a maradék 93% volt, míg a többi érték a kimutatási határ alatt maradt. A CEN/TS 14429-nek

megfelelő pH függési vizsgálat során majdnem minden érték a kimutatási határ alatt volt, a saját pH-n végzett kioldás kivételével, ami az összaktivitás 2,5%-át mutatta ki. A vízoldható frakciók jelentős különbsége első pillantásra ellentmondásnak tűnhet, azonban a párhuzamos mérések során konzisztensen megfigyelhető. A különbség magyarázata a minták rázásának különbsége lehet. Az erőteljes rázás a vörösiszap szemcsék felületének károsodását okozhatta, ami miatt a ^{210}Po magasabb arányban került az oldatba. A ^{210}Po meghatározás során fellépő nehézségek további vizsgálatok szükségességét vetik fel, mint más típusú redukálószeres kipróbálása vagy a vas szelektív eltávolítása, úgy hogy a ^{210}Po veszteség minimális legyen.

A IV.1.3. fejezetben kiszámolt, 5cm vörösiszappal elszennyezett területen a dózisbecslés során a kioldódás figyelembevétele nélkül jelentős növekményt kaptam, Az UNSCEAR 2008 0,12 mSv év^{-1} -hez képest ~64%-ot, míg az egyes izotópokra számolt többlet sugárterhelés a talaj szennyezés nélküli aktivitáskoncentrációiból kapott értékeket az összes izotópra több mint duplájára növelte. Az környezet számára nem elérhető rész figyelembe vétele jelentős hatással bír, a ^{238}U és a ^{234}U -ból származó többlet sugárdózis ~64%-kal, ^{232}Th -ból származó 36%-kal, a ^{210}Po -ból származó pedig ~14%-kal csökkent. Az UNSCEAR 2008 0,12 mSv év^{-1} -hez képest a vizsgált izotópok a kioldódás figyelembevétele után 44%-os növekményt jelentenek, míg a talaj aktivitáskoncentrációiból számolt értékekhez képest rendre ^{238}U 45%, ^{234}U 43%, ^{232}Th 81%, ^{210}Po 83% többletet okoznak. Az egyes növénycsoportokat külön-külön nézve a leveles zöldségek termesztése járna a legnagyobb sugárterhelés-többlettel (~41 $\mu\text{Sv } \text{év}^{-1}$), a gyümölcsök (~ 4,7 $\mu\text{Sv } \text{év}^{-1}$), gabonafélék (~3,6 $\mu\text{Sv } \text{év}^{-1}$), és gumós növények (~3,1 $\mu\text{Sv } \text{év}^{-1}$) termesztése nagyjából azonos kockázattal jár, míg a kis mennyiségben fogyasztott lencse, csonthéjasok és olajbogyó termesztése és fogyasztása mindössze 0,11 $\mu\text{Sv } \text{év}^{-1}$ többletet jelent.

IV.2. Vörösiszap tartalmú téglákkal kapcsolatos kísérletek eredményei

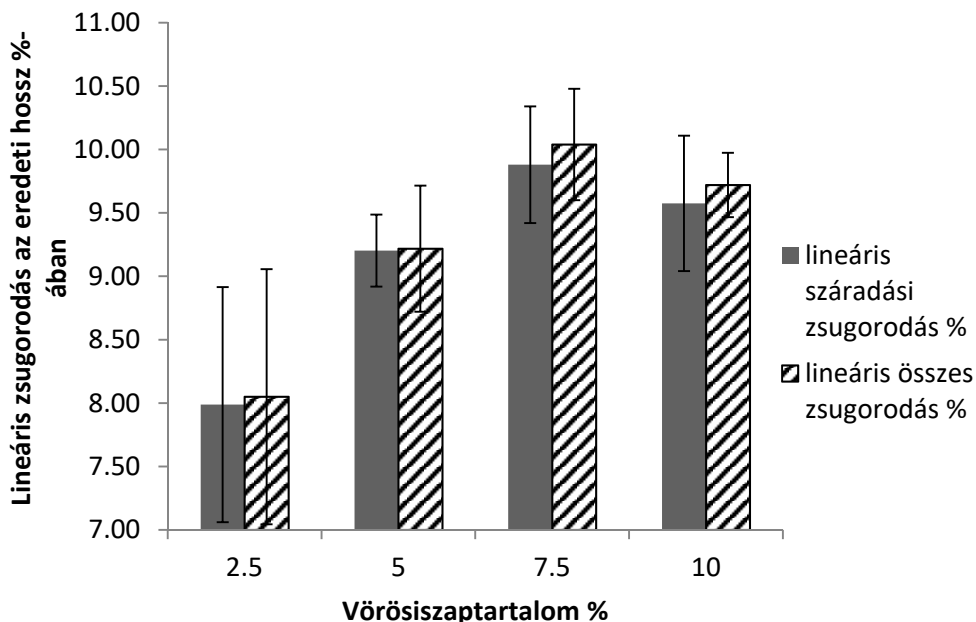


IV.10. ábra: Egy-egy példány a négyféle keverékből készült téglákból

A téglákon az első szám a keveréket jelöli, ahol az 1-es a 2,5%-os keverék, a 2-es az 5%-os keverék, a 3-as a 7,5%-os, a 4-es a 10%-os mix a vörösiszapra nézve, a második szám pedig a párhuzamos minta száma.

IV.2.1 Mechanikai vizsgálatok eredményei

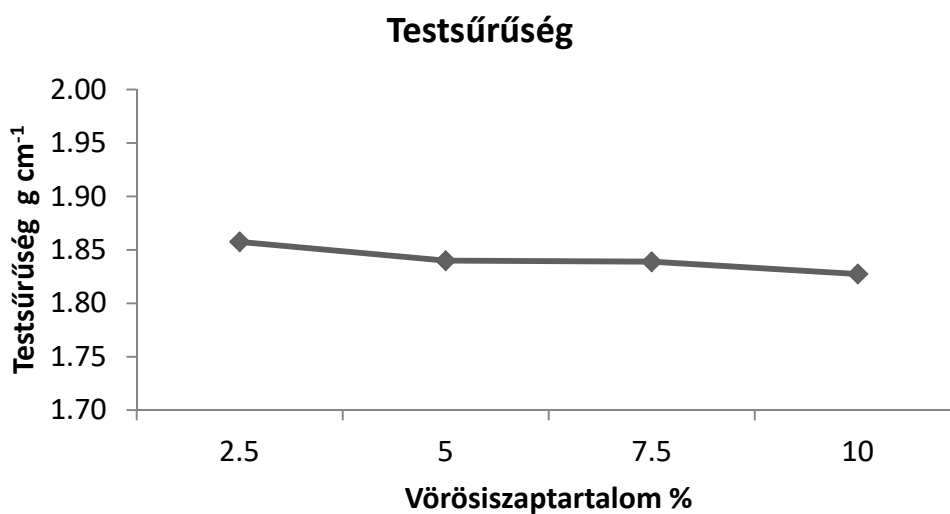
A mechanikai vizsgálatok eredményeit a IV.12.-től IV.17-ig terjedő ábrákon tüntettem fel. A IV.11. ábra a vörösiszap tartalmú téglaminták lineáris zsugorodási értékeit ábrázolja.



IV.11. ábra: Vörösiszap tartalmú téglaminták lineáris zsugorodási értékei

A fenti ábrán látható módon a vörösiszaptartalom növekedésével minimálisan megnőtt a lineáris száradási zsugorodás. A viszonylag magas (8% feletti) száradási zsugorodással ellentétben az égetési zsugorodás értékei jóval alacsonyabbak, egy diagrammon nem is ábrázolhatók. A legmagasabb lineáris égetési zsugorodást a 10% vörösiszaptartalmú téglánál mértem, mégpedig 0,46%-ot, azonban a mért eredmények szórása meghaladta a 0,57%-ot, a másik három esetben a mért érték alacsonyabb, a szórás nagyobb volt. A lineáris összes zsugorodás ennek megfelelően a lineáris száradási zsugorodáshoz hasonlóan a vörösiszap tartalommal együtt nő. A lineáris zsugorodási értékek szórása nagyobb, mint 0,3 abszolút %, így a MSZ 12788/4-72 szabvány szerint kívül esik a vizsgálati tűréshatáron.

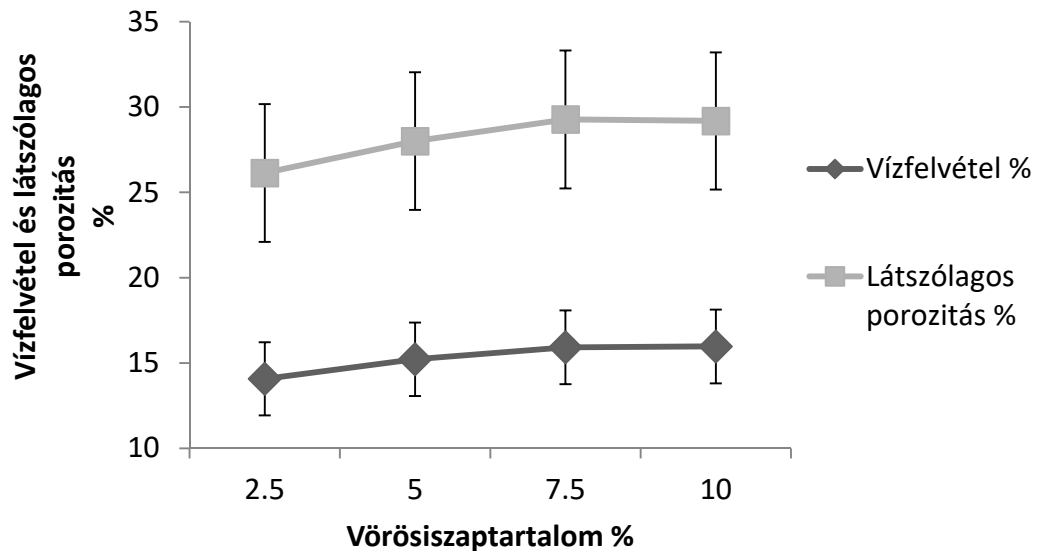
A IV.12. ábra a testsűrűség és a vörösiszaptartalom összefüggését ábrázolja.



IV.12. ábra: A testsűrűség és a vörösiszaptartalom összefüggése

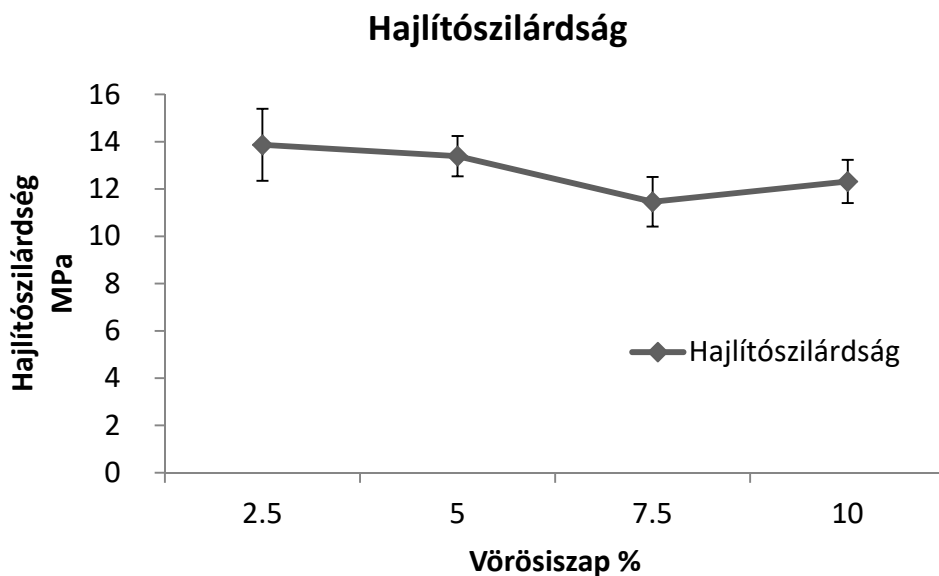
A testsűrűség mérésnél a mért eredmények szórása a tömeg és a tolmérős hosszúság mérés pontosságából adódóan olyan alacsony (különbség csak a negyedik tizedesjegyben vagy az után jelenik meg), hogy ezen a léptéken nem is látszik az ábrán. A téglák testsűrűsége a vörösiszaptartalom növekedésével kis mértékben csökken.

A IV.13. ábra a vízfelvétel, a látszólagos porozitás és a vörösiszaptartalom összefüggését mutatja be.



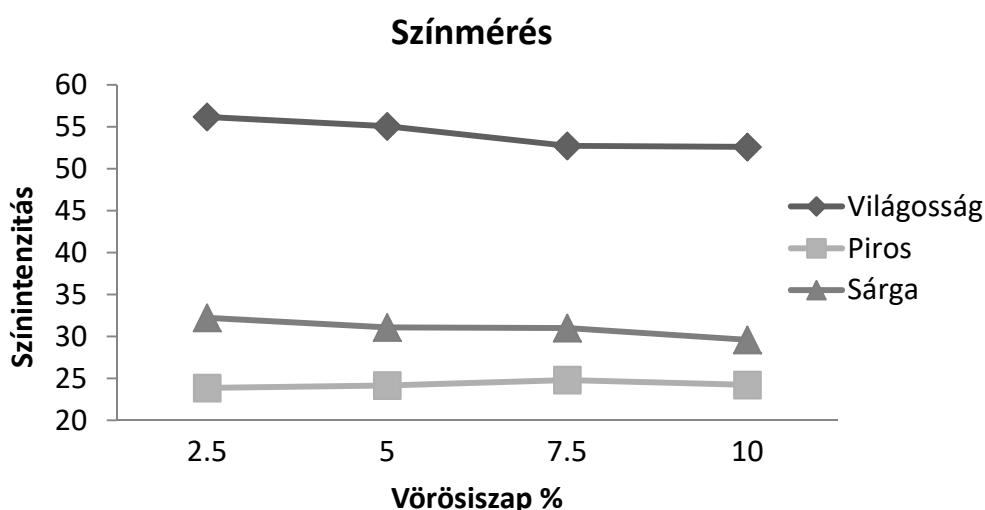
IV.13. ábra: A vízfelvétel, a látszólagos porozitás és a vörösiszaptartalom összefüggése

A vörösiszaptartalom növekedésével mind a téglák vízfelvétele, mind a látszólagos porozitása kis mértékben megnövekedett.



IV.14. ábra: a hajlítószilárdság és a vörösiszaptartalom összefüggése

A vörösiszaptartalom növekedésével a téglák hajlítószilárdsága enyhén csökkenő tendenciát mutatott. A mért értékek hasonlóak (11,9 MPa [130]) vagy meghaladják (3,55 MPa [131], 5 MPa [132]) az általam talált irodalmi értékeket. Mitöbb, a mért hajlítószilárdság értékek számos esetben összehasonlíthatók vagy meghaladják kereskedelmi forgalomban kapható termékek nyomószilárdsági értékeit [133]. A két érték közvetlenül nem összehasonlítható, azonban az Anyagmérnöki Intézet munkatársainak tapasztalatai és az irodalmi adatok [130]–[132] azt mutatják, hogy mindig a hajlítószilárdság a kisebb érték. Ez alapján a vörösiszaptartalmú téglák akármelyik keveréke építésre felhasználható lenne. Természetesen az építőanyagoknak számos szabványnak meg kell felelnie, azonban a kellő szilárdság alapfeltétele a későbbi felhasználásnak.

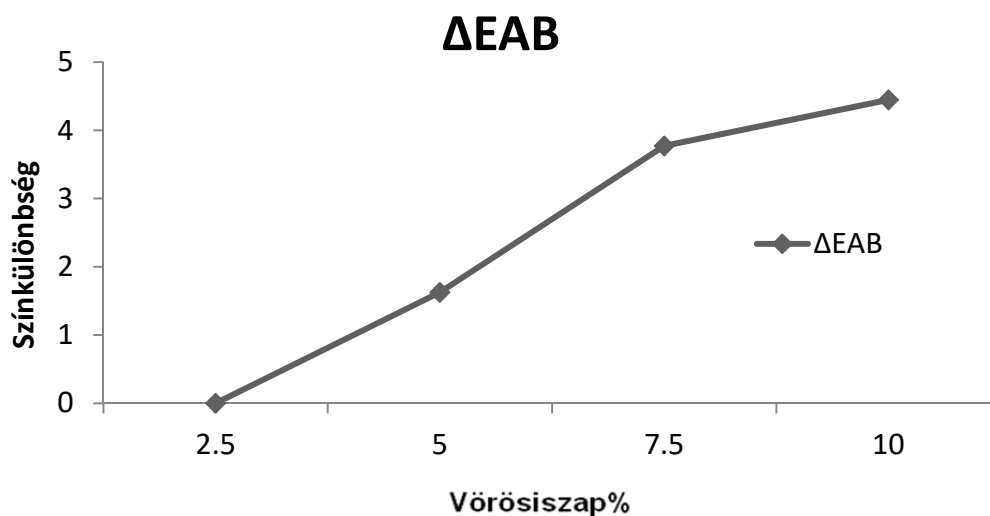


IV.15. ábra: A téglák színének változása a vörösiszaptartalommal

A vörösiszaptartalom növekedésével a téglák színe szemmel láthatóan változott, a téglák sötétebbek és vörösebbek lettek, amit a fenti ábrán a világosság és a sárga színhányad csökkenő, a piros hányad növekvő tendenciája is jelez.

Az alábbi IV.16. ábra a színelkülönbség változását mutatja be a vörösiszaptartalom növekedésével. A színelkülönbséget a ΔE_{AB} értékkel jellemeztem. A ΔE_{AB} érték a Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság (CIE) által meghatározott formula eredménye az adott színkoordináta rendszerben a még

észlelhető különbség meghatározására. A $\Delta EAB=1$ változás már szemmel látható különbséget jelent.



IV.16. ábra: A színkülönbség a vörösiszaptartalom növekedésével

Az utolsó két ábra adatai alapján a vörösiszap alkalmas a téglák színezésére és olcsó vörös színezőanyag lehet.

IV.2.2 Gamma-spektrometriás eredmények

A gamma spektrometriás vizsgálatok eredményeit az alábbi táblázat foglalja össze.

IV.3. táblázat: A vörösiszaptartalmú téglakeverékek aktivitáskoncentrációi

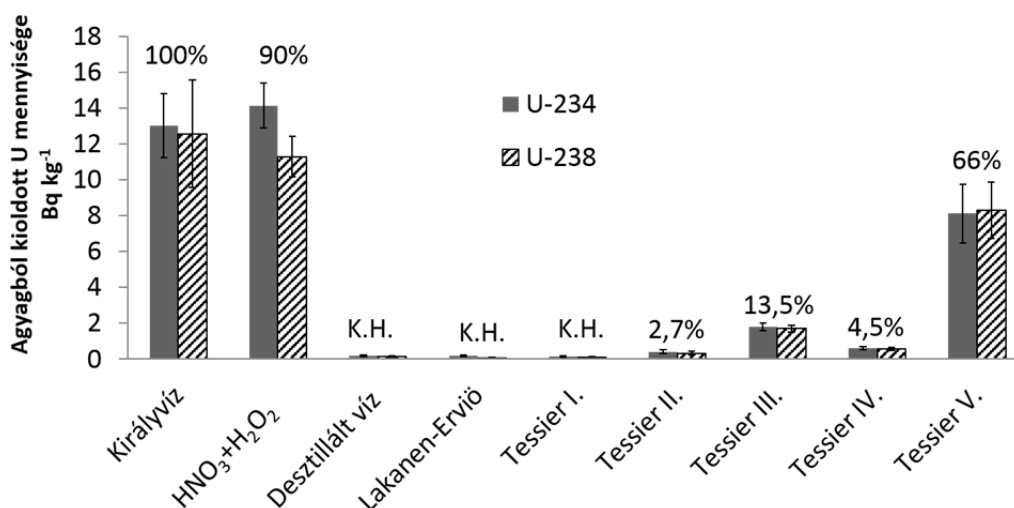
	^{226}Ra [Bq kg ⁻¹]	^{232}Th [Bq kg ⁻¹]	^{40}K [Bq kg ⁻¹]	I-index
Vörösiszap	414 ± 48	326 ± 44	59 ± 6	3,03 ± 0,38
Agyag	49 ± 6	63 ± 9	858 ± 51	0,77 ± 0,08
Tégla 2,5%	61 ± 7	70 ± 10	804 ± 54	0,82 ± 0,09
Tégla 5%	68 ± 8	77 ± 11	817 ± 48	0,88 ± 0,09
Tégla 7,5%	74 ± 9	81 ± 11	806 ± 49	0,92 ± 0,10
Tégla 10%	86 ± 10	90 ± 12	778 ± 45	0,99 ± 0,11

A fenti táblázatban látható módon a várakozásoknak megfelelően a vörösiszaptartalom növekedésével a téglák ^{226}Ra és ^{232}Th tartalma kis mértékben megnőtt, míg a ^{40}K aktivitáskoncentrációja kis mértékben csökkent. Az I-index

értékek minden esetben 1 alatt maradtak, azonban a kiindulási agyag viszonylag magas 0,77-es I-indexe miatt a vizsgált értékeknél magasabb koncentrációk bekeverése nem javasolt.

IV.2.3 Kioldódási vizsgálatok eredményei

A vörösiszap tartalmú téglákkal kapcsolatos kioldódási vizsgálatok eredményeit a IV.17. és IV.18.-as ábrák mutatják be. A vörösiszappal kapcsolatos eredményeket a IV.1.2. alfejezet írja le, itt nem kerülnek megismétlésre.

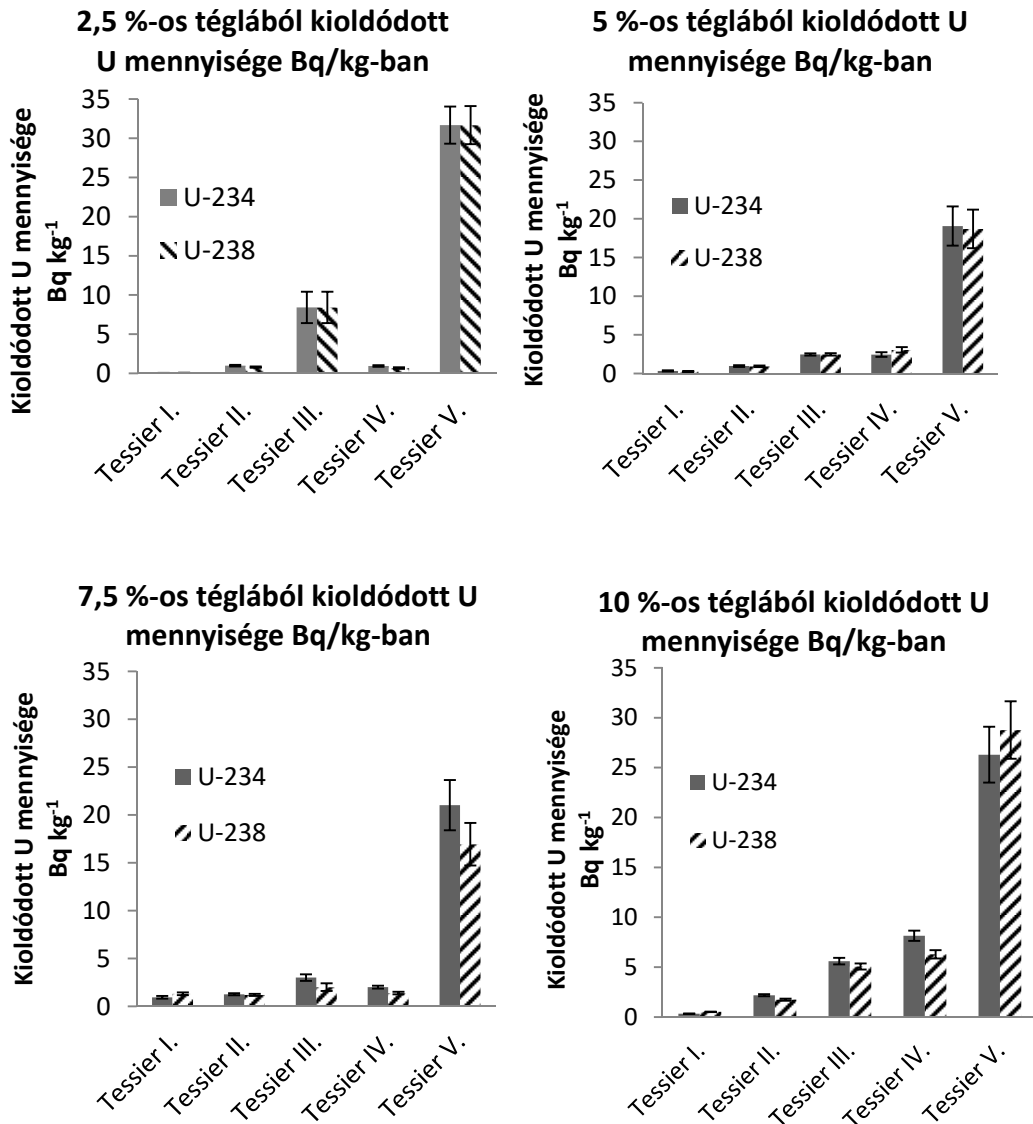


IV.17. ábra: Az agyagból kioldott urán mennyisége Bq kg⁻¹-ban

Az agyag esetében mért aktivitáskoncentrációk ($11,9 \pm 2,8$ Bq kg⁻¹) jóval elmaradnak a vörösiszaptól, és az arányuk is különbözik. A pH megváltozásával egy kisebb frakció elérhetővé válik (3,4%), 15,8 % a vas és mangánoxidokhoz kapcsolódik, 5,3 % az oxidálható frakcióhoz kötődik, míg 74,3 % a maradékban marad és a környezet számára nem elérhetőnek tekinthető.

A IV.18. ábra a négy különféle vizsgált vörösiszaptartalmú téglá Tessier féle speciációs vizsgálatának eredményeit mutatja be. A különféle keverési arányú téglák esetén a vörösiszaphoz képest kevesebb urán válik elérhetővé. A vörösiszaptartalom növekedésével az oxidálható frakció aránya megnő, az urán már nem válik elérhetővé a red-ox potenciál megváltozásával, csak anoxikus

környezetben. Ez arra utal, hogy az agyag képes visszatartani a vörösiszapból kioldódó urán egy részét. A hatás a vörösiszap arányának növelésével csökkenő tendenciát mutat. A minták kiegészítése a radon és toronexhalációra gyakorolt jelentős hatásával (Akár 75% fölötti [66], [103], [134], [135]) ellentétben a kioldódási karakterisztikát csekélyebb mértékben (<10%) befolyásolja.



IV.18. ábra: A négyféle téglá Tessier-féle speciációs vizsgálata U-izotópokra

IV.2.4 Eredmények értékelése

A vörösiszaptartalom növekedésével minimálisan megnőtt a lineáris száradási és az összes zsugorodás, a vízfelvétel, és a látszólagos porozitás, a minták testsűrűsége és hajlítózilárdsága ugyanakkor csekély mértékben csökkent. A várakozásoknak megfelelően a vörösiszaptartalom növekedésével a téglák ^{226}Ra és ^{232}Th tartalma megnőtt, míg a ^{40}K aktivitáskoncentrációja csökkent. Az I-index értékek minden esetben 1 alatt maradtak, azonban a kiindulási agyag viszonylag magas, 0,77-es, I-indexe miatt a magasabb koncentrációk bekeverése nem javasolt. A 2,5%-os és 5% keverék nagy mennyiségben alkalmazható, a 7,5% és 10% keverékek az alapanyag minőségének ingadozásával könnyedén meghaladhatják az I-index követelményt. A vörösiszap arányának növelésével a téglák észrevehetően sötétedtek és vörösebb színárnyalatot kaptak, így a vörösiszapot olcsó színezőanyagként fel lehet használni. A kioldódási vizsgálatok eredményei alapján a különféle keverési arányú téglák esetén (IV.16. ábra) a vörösiszaphoz képest kevesebb urán válik elérhetővé. A téglák kioldódási karakterisztikája eltér mind a vörösiszapétól, mind az agyagétól. A vörösiszaptartalom növekedésével az oxidálható frakció aránya megnő, az urán már nem válik elérhetővé a red-ox potenciál megváltozásával, csak anoxikus környezetben. Ez arra utal, hogy az agyag képes visszatartani a vörösiszaphoz kioldódó urán egy részét. A hatás a vörösiszap arányának növelésével csökken, ami az uránvisszatartás felső korlátosságára utal. A minták kiégetése a radon és toronexhalációra gyakorolt jelentős hatásával (néhány esetben 75% vagy magasabb [66], [103], [134], [135] ellentétben a kioldódási karakterisztikát csekélyebb mértékben (<10%) befolyásolja.

IV.3. Foszfátműtrágyákkal kapcsolatos kísérletek leírása

A IV.3. fejezet alfejezetei a foszfát tartalmú műtrágyákkal kapcsolatos kísérletek eredményeit mutatják be.

IV.3.1 Gamma-spektrometriás eredmények

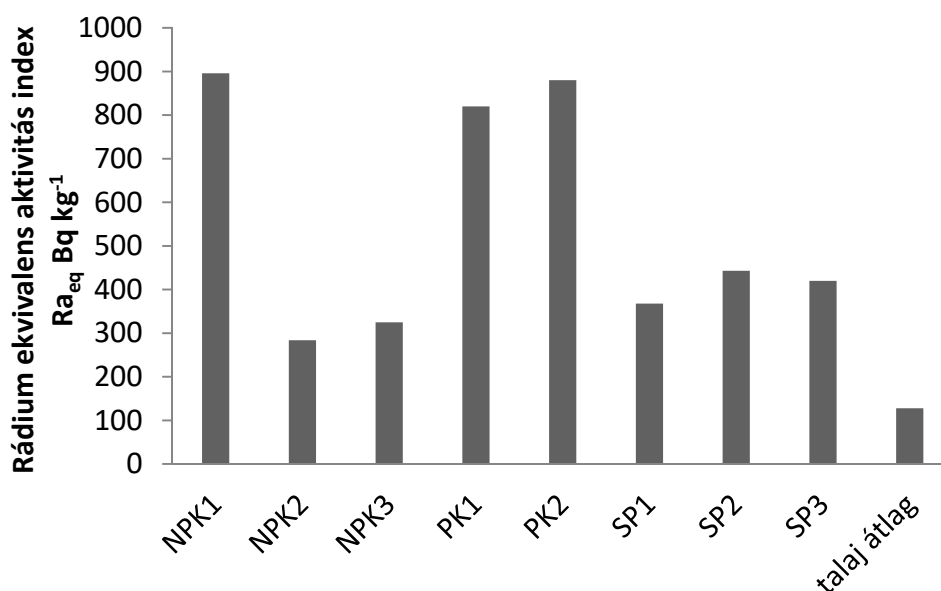
A vizsgált műtrágyák radionuklidtartalma jelentős különbségeket mutatott, mind azonos típuson belül, mind a különböző típusú kategóriák (NPK, PK, szuperfoszfát) között (IV.3. táblázat.). A táblázatban látható különbségekre a műtrágyák eltérő típusa, valamint a feltehetően eltérő nyersanyag és gyártási technológia ad magyarázatot. A kálium tartalmú műtrágyák esetén a ^{40}K aktivitáskoncentrációja arányosan magasabb a természetes izotóparányból fakadóan.

IV.4. táblázat: A műtrágyamintákban mért aktivitáskoncentrációk

	^{226}Ra [Bq kg ⁻¹]	^{232}Th [Bq kg ⁻¹]	^{40}K [Bq kg ⁻¹]
NPK1	570 ± 46	7 ± 6	4097 ± 148
NPK2	10 ± 8	7 ± 9	3429 ± 297
NPK3	38 ± 17	4 ± 7	3664 ± 307
PK1	310 ± 34	< K. H.	6623 ± 188
PK2	336 ± 48	< K. H.	7057 ± 427
SP1	351 ± 48	6 ± 9	111 ± 54
SP2	439 ± 55	< K. H.	51 ± 36
SP3	414 ± 53	< K. H.	76 ± 44

A Magyarországon kereskedelmi forgalomban kapható foszfát műtrágyák aktivitáskoncentrációi hasonlóak a más országban használatos műtrágyákban mértékéhez [117], [118], [136]. A vizsgált minták átlagos aktivitáskoncentrációja 309 ± 39 Bq kg⁻¹ ^{226}Ra , 6 ± 5 Bq kg⁻¹ ^{232}Th , és 3139 ± 188 ^{40}K volt. Ezek az értékek nem kiemelkedően magasak, azonban a ^{232}Th kivételével jóval a talajok átlagos radionuklid koncentrációja fölött vannak (UNSCEAR2008 Annex B [25] (^{226}Ra : 32 Bq kg⁻¹, ^{232}Th : 45 Bq kg⁻¹, ^{40}K : 412 Bq kg⁻¹; Radiation Protection 112

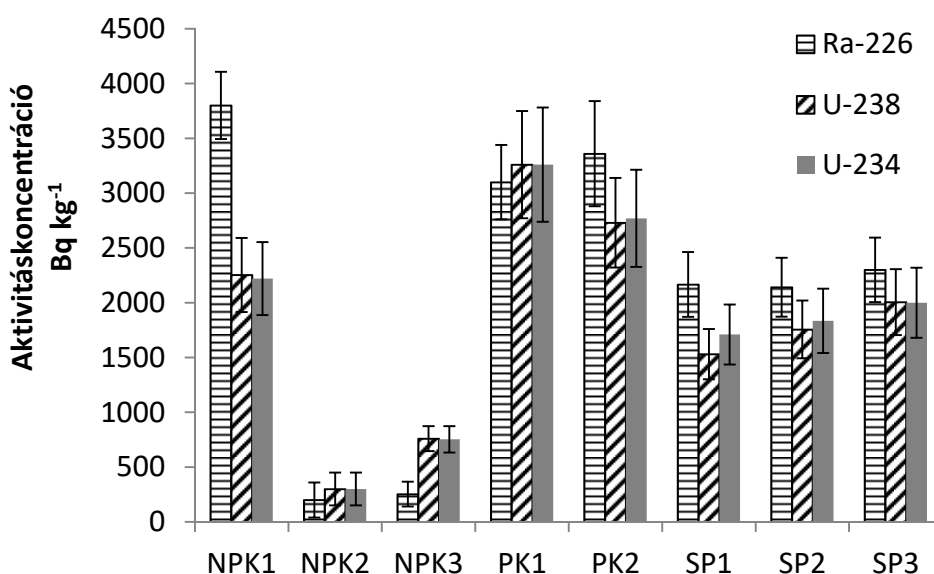
^{226}Ra : 40 Bq kg^{-1} , ^{232}Th : 40 Bq kg^{-1} , ^{40}K : 400 Bq kg^{-1}). A minták gamma-dózis potenciáljának összehasonlíthatósága érdekében az alábbi ábrán (IV.19. ábra) a minták rádium ekvivalens aktivitás indexe (Ra_{eq}) látható. A Ra_{eq} értékek egyértelműen elárulják, hogy a vizsgált műtrágyák az átlagos talajhoz képest rendelkeznek olyan aktivitással, ami képes lenne többlet külső gamma-dózist okozására. A mintákra számolt Ra_{eq} értékek az irodalomban található többi műtrágya értékeihez nagyon hasonlóak [117], [118]. A mezőgazdaságban hektáronként kiszórt műtrágya mennyisége (a talaj tömegéhez képest) és a dolgozók várható tartózkodási ideje nem indokol jelentős, a műtrágyahasználatból eredő gamma-dózist [136], [137], azonban a műtrágyagyártás és raktározás során a dolgozók számára ez már számításba veendő mennyiséget jelenthet ($0,2 \text{ mSv y}^{-1}$) [138].



IV.19. ábra. A foszfátműtrágyák rádium ekvivalens aktivitás indexe (Ra_{eq})

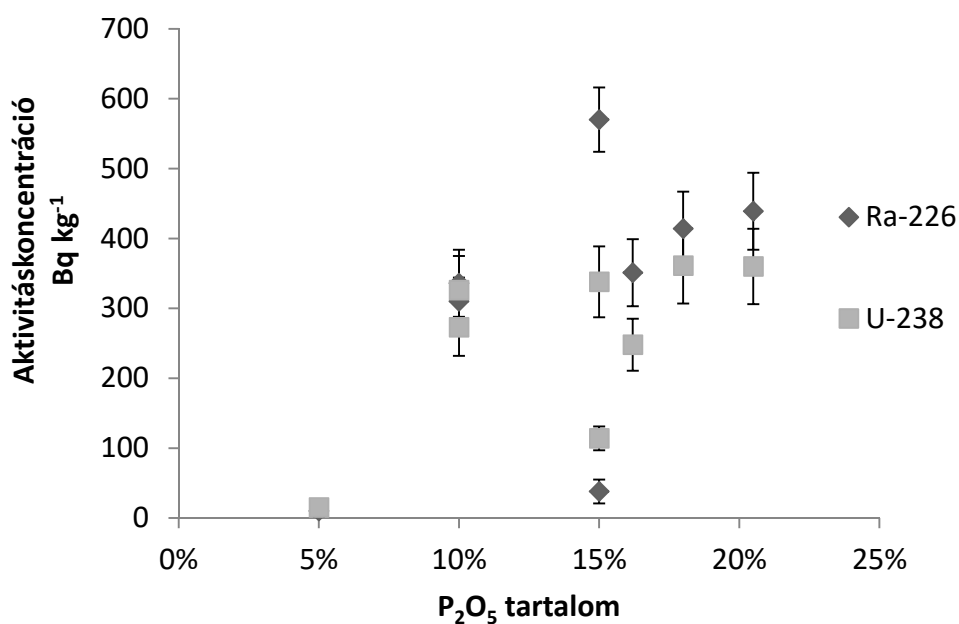
A foszfát műtrágyák aktivitásának és foszfáttartalmának összefüggését több alkalommal leírták [116], [139]. A vizsgált minták aktivitáskoncentrációját a jobb összehasonlíthatóság érdekében 1 kg foszfáttartalomra normáltam. Ahogy az alábbi ábrán is látható, a jó korreláció esetünkben nem áll fenn, egyedül a szuperfoszfát minták mutatják az irodalomban leírt tendenciát, azonban az NPK műtrágyáknál nem csak alacsony aktivitáskoncentrációjú minták fordultak elő,

hanem az aktivitáskonzentráció sem függött a foszfáttartalomtól. Ez valószínűsíthetően az eltérő nyersanyagra és gyártási technológiára vezethető vissza. Továbbá megfigyelhető az is, hogy míg a két urán izotóp koncentrációja minden esetben közel áll egymáshoz, addig egyes minták esetén jelentős ^{226}Ra többlet vagy hiány mutatkozik az egyensúlyi állapothoz képest, amire valószínűleg szintén a nyersanyag és a gyártási technológia különbségei adnak magyarázatot.



IV.20. ábra. 1 kg foszfáttartalomra normált aktivitáskonzentrációk

Amennyiben figyelmen kívül hagyjuk a műtrágyák típusát és a ^{226}Ra valamint a ^{234}U és ^{238}U koncentrációkat ábrázoljuk a foszfáttartalom függvényében (IV.21. ábra), akkor még jobban látható, hogy a fent említett összefüggés a vizsgált mintáknál nem áll fenn.

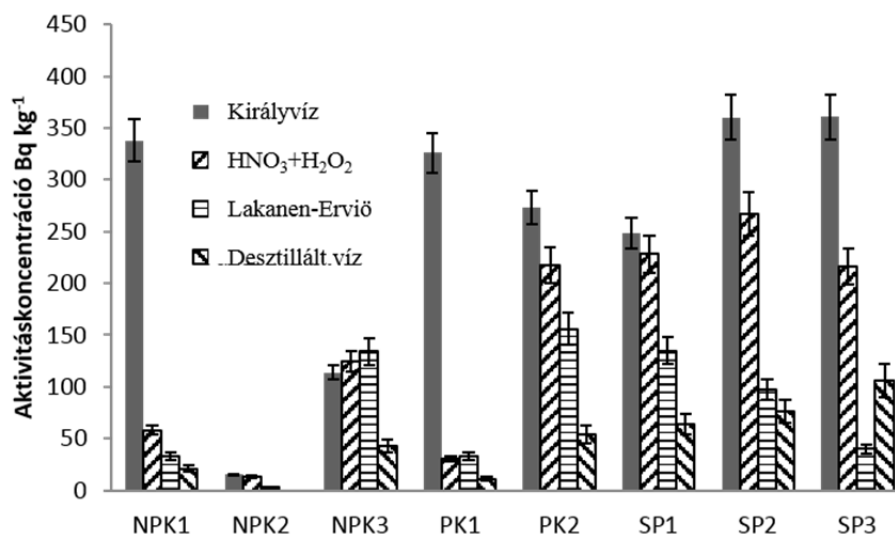


IV.21. ábra. ²²⁶Ra és ²³⁸U aktivitáskonzentrációk a foszfáttartalom függvényében

Az eredményeket összehasonlítva látható, hogy az NPK1 (jelentős ²²⁶Ra többlet) és az NPK3 (jelentős ²³⁸U és ²³⁴U többlet) kivételével a ²³⁸U, ²³⁴U és ²²⁶Ra megközelítőleg egyensúlyban van. A vizsgált minták közül az NPK2 és az NPK3 viszonylag alacsony ²³⁸U és ²²⁶Ra tartalommal rendelkeznek, nemcsak fajlagosan, hanem a P₂O₅ tartalmukat figyelembe véve is, az aktivitásuk döntő többségét a K tartalmukból egyenesen következő ⁴⁰K tartalmuk adja.

IV.3.2 Kioldódási vizsgálatok eredményei

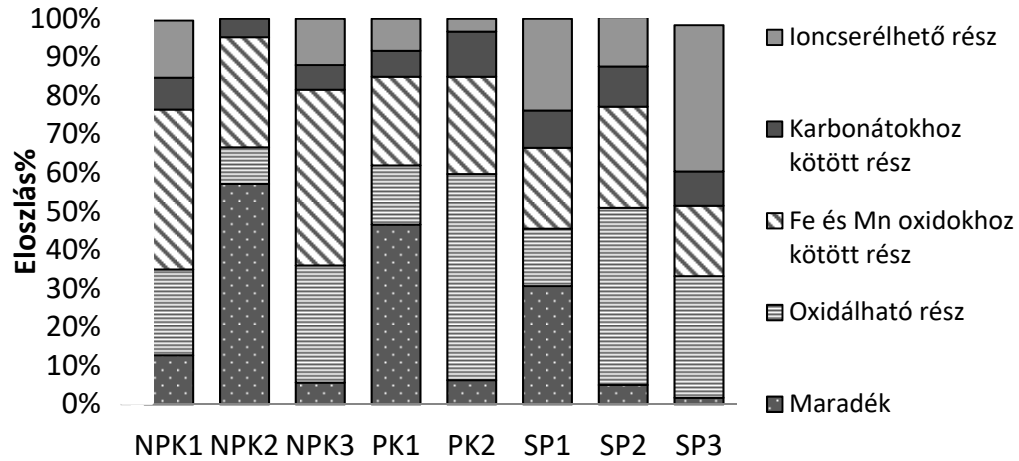
A foszfát tartalmú műtrágyákon végzett kioldódási vizsgálatok eredményei az alábbi, IV.22. ábrán láthatók:



IV.22. ábra. ²³⁸U kioldódása foszfát műtrágyákból

A minták királyvizes mikrohullámú feltárása során mért ²³⁸U aktivitás koncentrációi 21 Bq kg⁻¹-től 361 Bq kg⁻¹-ig terjedtek. A HNO₃ - H₂O₂ elegyes feltárás némely esetben (NPK2, NPK3, SP1) ugyanazt az eredményt adta, mint a királyvizes feltárás, ugyanakkor más esetekben (legfeltűnőbben a NPK1 és a PK1 esetén) az aktivitáskoncentráció súlyos alábecslését okozná. A víz és a növények számára elérhető frakció jelentős különbségeket mutatott az egyes minták között. A víz számára elérhető U izotópok mennyisége 3 és 28% között változott, míg a Lakanen-Erviö oldat a ²³⁸U tartalom 10 és 100%-át mobilizálta. Az NPK3 minta gyakorlatilag teljes U tartalma elérhető a növények számára, ugyanakkor más minták, mint a NPK1 és PK1 szinte a teljes U tartalmát megőrizte. A különbségek jobb felderítése érdekében a Tessier-féle speciációs eljárást is végrehajtottam.

Az U megoszlása a Tessier speciációs eljárásban



IV.23. ábra. ²³⁸U eloszlása megoszlása a Tessier eljárás során

A ²³⁸U speciációja elárulta, hogy nem csak az aktivitáskoncentrációk változnak jelentősen, hanem az U izotópok megoszlása is hasonlóképp változatos, még ugyanazon a kategórián belül is.

IV.3.2.1. A kiszámított sugárterhelés-többletek

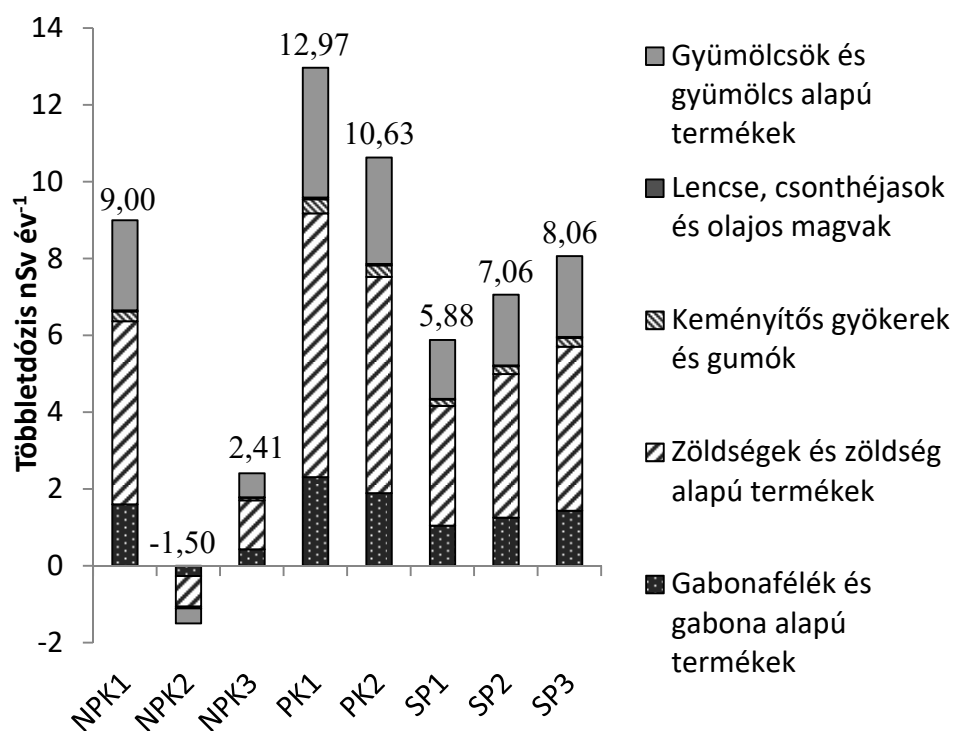
A III.1.6.1. fejezetben leírtak alapján a vizsgált foszfát műtrágyák aktivitáskoncentrációiból számított elnyelt dózisteljesítményeket és éves effektív dózisoskat a IV.5. táblázat mutatja be.

IV.5. táblázat. A vizsgált foszfát műtrágyák aktivitáskoncentrációiból számított elnyelt dózisteljesítmények és éves effektív dózisok

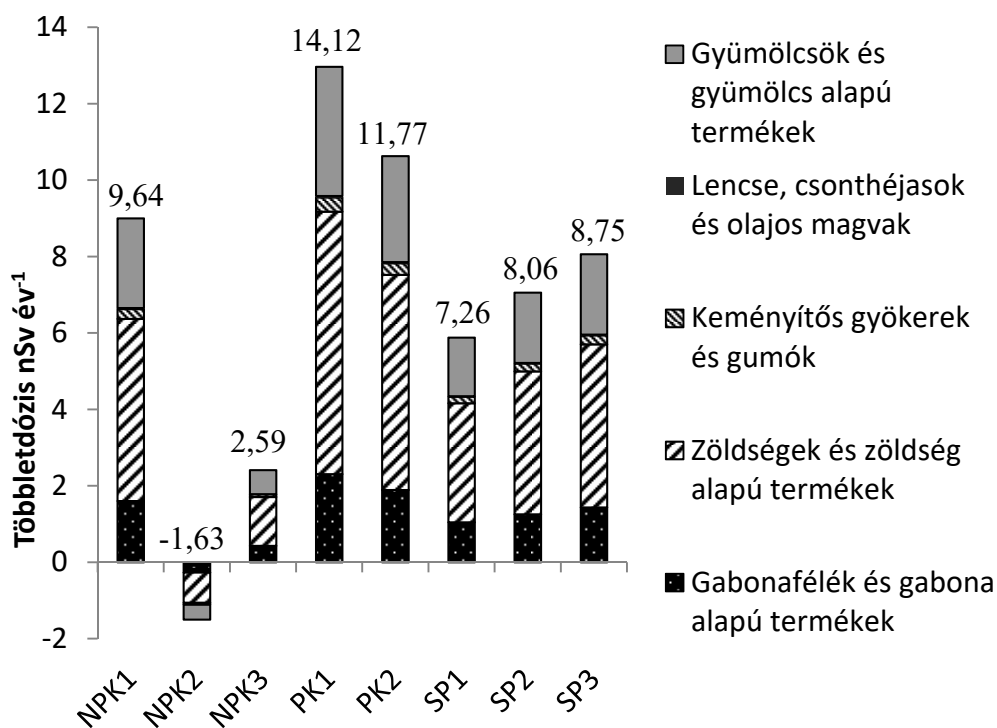
	D [nGy h⁻¹]	AED [mSv év⁻¹]
NPK1	438,4	0,56
NPK2	151,8	0,19
NPK3	172,7	0,22
PK1	419,4	0,53
PK2	449,5	0,57
SP1	170,4	0,22
SP2	204,9	0,26
SP3	194,4	0,25

A fenti táblázatban (IV.5. táblázat) bemutatott értékek a hasonlóak az ilyen típusú mintákra leírt értékekhez [118], [139]. Azt is érdemes megjegyezni, hogy a fenti effektív dózisok kiszámítása során alkalmazott feltételezések nem reprezentálják a lakosságot, de megközelítésül szolgálhatnak a műtrágya gyárakban vagy műtrágyával teli raktárakban dolgozók számára.

A lakosságot azonban érinti a foszfát műtrágyák alkalmazása a mezőgazdasági termékek fogyasztásán keresztül. A kiszámított az adott területeken a műtrágyázás által okozott a természetett növények fogyasztásából származó átlagos éves sugárterhelés-többletek az alábbi két ábrán (IV. 24. ábra és IV. 25. ábra) láthatók. A dózisbecslés során figyelembe vett forgatókönyv során a kijuttatott műtrágya mennyisége 80 kg P₂O₅ ha⁻¹ per év volt, ami egy átlagosnak mondható szántóföldek esetén, az aktuális alkalmazott mennyiség a természetett növények igényeitől és a terület adottságaitól függően ennél jelentősen magasabb is lehet. A talaj felső 20 cm-ben homogén radionuklid eloszlást feltételeztem és a talaj látszólagos sűrűségét 1,3 g cm⁻³-nek vettem. A talaj kezdeti ²³⁸U aktivitáskoncentrációjának 32 Bq kg⁻¹-ot, a környezet számára nem elérhető frakciójának pedig 51,6%-ot használtam fel. A függőleges tengely 0 értéke a műtrágya alkalmazása nélküli, a talaj aktivitáskoncentrációjából számított érték. A belső sugárterhelés számítása a III.1.6.2 fejezetben leírt paraméterek alapján történt.

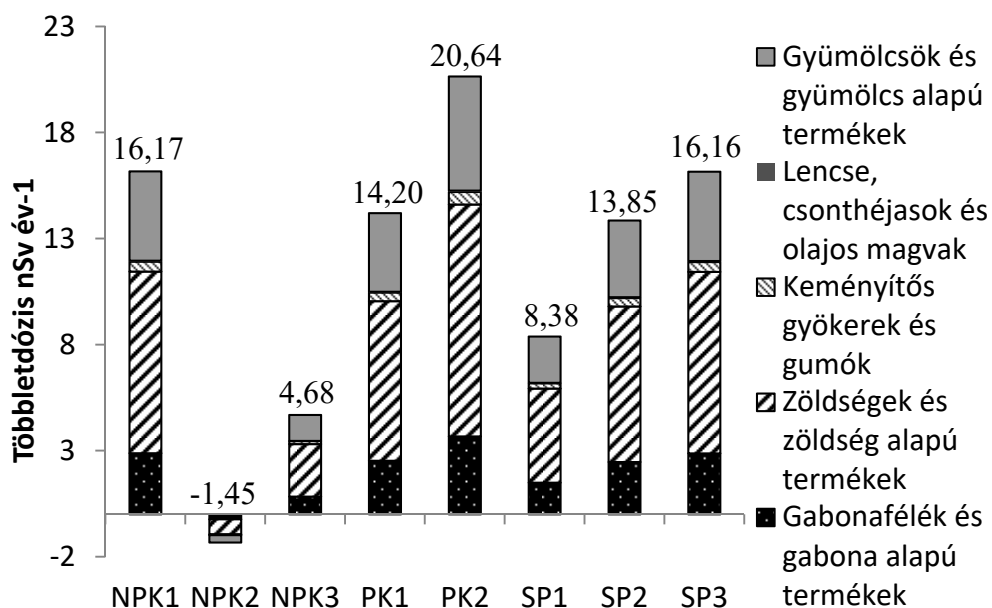


IV.24. ábra. A növények ²³⁸U tartalmából fakadó átlagos éves sugárterhelés-többletek az adott forgatókönyv alapján

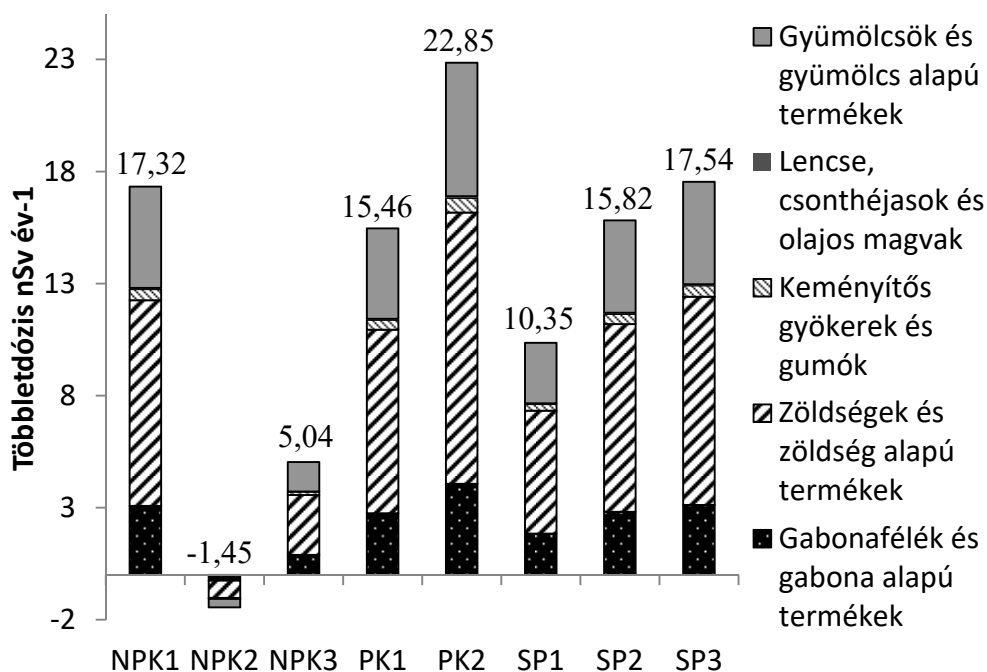


IV.25. ábra. A növények ²³⁴U tartalmából fakadó átlagos éves sugárterhelés-többletek az adott forgatókönyv alapján

Látható, hogy a legnagyobb többlet sugárterhelést a PK1 műtrágya képes okozni ($12,97 \text{ nSv év}^{-1} \text{ }^{238}\text{U}$ és $14,12 \text{ nSv év}^{-1} \text{ }^{234}\text{U-re}$). Az NPK2 műtrágya esetén megjelenő negatív értékek azt jelzik, hogy a kiszórt műtrágya aktivitáskoncentrációja alacsonyabb a talaj aktivitáskoncentrációjánál az adott forgatókönyv során, így mintegy hígítja a talaj radionuklid koncentrációját az éves effektív dózis csökkenését eredményezi. A talajból közvetlenül számolt sugárterhelésekkel összehasonlítva ($4,59 \mu\text{Sv év}^{-1} \text{ }^{238}\text{U}$, és $4,99 \mu\text{Sv év}^{-1} \text{ }^{234}\text{U}$) ezek az értékek alacsonynak tűnhetnek, azonban a mezőgazdasági évtizedeken keresztül történő folyamatos hozzájárulása már észrevehető szintet érhet el. A Tessier-féle speciációs folyamat első négy lépése a különféle környezeti körülmények között mobilissá váló frakciókat határozza meg. A maradék a környezeti körülmények között nem elérhető, amit a természetett növények fogyasztásából származó többlet sugárterhelés becslésénél is érdemes figyelembe venni. Az alábbi két ábrán a számított éves átlagos többletdózisok olyan forgatókönyv alapján kerültek kiszámításra, melyben megfelel a III.1.6.2 fejezetben leírtaknak, azonban a növények a környezet számára nem elérhető frakciót nem képesek felvenni, illetve a transzfer faktorok a kioldható/környezet számára nem elérhető frakciók különbségének figyelembevételével kerültek számításba.



IV.26. ábra. A növények ^{238}U tartalmából fakadó átlagos éves sugárterhelés-többletek a kioldódás figyelembevételével az adott forgatókönyv alapján



IV.27. ábra. A növények ²³⁴U tartalmából fakadó átlagos éves sugárterhelés-többletek a kioldódás figyelembevételével az adott forgatókönyv alapján

Amennyiben a négy ábrát összehasonlítjuk a PK1 és SP1 jelű minták szenvedték el a legnagyobb változást, mely esetekben a nagy aktivitáskoncentráció magas maradék aránnyal párosult. Mindkét esetben a legmagasabb értékek csak a 10 nSv év⁻¹ nagyságendet érik el, ami bár közvetlenül nem összehasonlítható, de messze elmarad az UNSCEAR2008 jelentés szerinti az U és Th bomlási sorokba tartozó izotópok lenyeléséből származó 0,12 mSv év⁻¹ sugárdózistól. A foszfát műtrágyák felhasználásából származó, a felvázolt forgatókönyv alapján kiszámolt (80 kg P₂O₅ ha⁻¹) többletdózisok ennél öt nagyságrenddel kisebbek. Érdeemes megjegyezni, hogy a kioldódás figyelembevétele ugyan csökkenti az elérhető aktivitást, azonban számos műtrágya esetében a kioldható frakciók a talajnál jóval nagyobb hányadban vannak jelen, ezért az eredetnél magasabb értékeket kaptam. A kioldódás figyelembevétele -11% és 100% között változtatta meg a kapott eredményt.

Azonban amennyiben a forgatókönyv alapján a talaj urán aktivitáskoncentrációjából kiszámolt sugárdózissal hasonlítjuk össze (4,59 μSv év⁻¹ ²³⁸U, és 4,99 μSv év⁻¹ ²³⁴U) a növekmény egy évszázad során már

összehasonlíthatóvá válhat (a növények nem veszik fel egy év alatt az összes elérhető aktivitást, így az képes felhalmozódni).

IV.3.3 Eredmények értékelése

8 kereskedelmi forgalomban elérhető foszfát műtrágyát értékeltem gamma spektrometriai és kioldódási szempontból a MSZ-21470-50 szabvány alapján és a Tessier féle speciációs eljárással. A kiválasztott kioldódási módszereket lehet alkalmazni a kioldódási karakterisztika meghatározására, azonban fontos megjegyezni, hogy a terepi körülmények között a tényleges kioldódás számos faktortól függ, a laborban történő egy lépéses tesztek csak a jövőbeni viselkedés megközelítésére szolgálnak. A HNO_3 - H_2O_2 elegyes feltárás némely esetben jelentősen alábecsülte a királyvizes feltárással meghatározott aktivitáskoncentrációt, de még a Tessier eljárás során elérhető mennyiséget sem érte el, így a foszfát műtrágyák értékelése során megbízhatatlannak bizonyult. A foszfát műtrágyák értékelése során a HNO_3 - H_2O_2 elegyes feltárás akár kihagyható lenne a mérési protokollból, vagy a királyvizes feltárás megismétlésével lehetne helyettesíteni hasonló költséggel és munkaráfordítás mellett.

A műtrágyák aktivitáskoncentrációja és kioldódási karakterisztikája igen változatos, mind a típusok között, mind az egyes műtrágyatípusokon belül. Az irodalomban megtalálható jó korreláció a P_2O_5 tartalom és a radioaktivitás között nem áll fenn, csak a szuperfoszfátok mutatják ezt a trendet, azonban az NPK műtrágyák között nem csak alacsony aktivitáskoncentrációk fordulnak elő, hanem a mért értékek nincsenek összefüggésben a P_2O_5 tartalommal. Ez valószínűsíthetően az eltérő nyersanyagokból és gyártási technológiából fakad.

Azok a műtrágyák, melyek az uránt vízoldható és növények által elérhető formában tartalmazzák a tápanyagláncon keresztül a belső sugárterhelés növekedéséhez vezetnek, míg a nem oldható frakciók a termőterület fokozatos, kismértékű elszennyeződéséhez vezetnek. A számított éves effektív gamma dózis értékek az irodalomban leírt ugyanolyan típusú műtrágyákhoz hasonlóak [118], [139].

A Tessier féle speciációs eljárás során meghatározott ^{238}U aktivitás koncentrációk alapján, míg némely minta U tartalma teljesen elérhető a környezet számára, addig más minták akár az U tartalmuk 57%-át megőrzik a maradékban, ami nem elérhető a környezet számára. Ez a kezelt területeken termelt növények fogyasztásából számított belső dózisosokra is jelentős kihatással van. Mindkét esetben a legmagasabb értékek csak $10 \text{ nSv } \text{év}^{-1}$ nagyságendet érik el, ami a talaj urán aktivitáskoncentrációjából kiszámolt dózissal összehasonlítva ($4,59 \mu\text{Sv } \text{év}^{-1} \text{ } ^{238}\text{U}$, és $4,99 \mu\text{Sv } \text{év}^{-1} \text{ } ^{234}\text{U}$) a növekmény egy évszázad során már összehasonlíthatóvá válhat. A kioldódás figyelembevétele -11% és 100% között változtatta meg a kapott eredményt.

IV.4. Javasolt mérési protokoll leírása

A vizsgálni kívánt anyagból reprezentatív mintavétellel kell előállítani a vizsgálni kívánt anyagmennyiséget/anyagmennyiségeket. A mintát a minta bolygatása nélkül kell a laborba szállítani. A mintákat a porításhoz ki kell szárítani, majd dörzsmozsár segítségével a szabványban megadott méret alá porítani. A nagyobb darabos szennyeződések a mérési kívánalmaknak megfelelően el kell távolítani, vagy szintén le kell porítani. A gamma-spektrometriához a mintából egy tömegállandóságig szárított részmintát 30 napig 600 cm^3 térfogatú, radonzáró, alumínium, Marinelli-geometriájú edényben kell tárolni, a ^{226}Ra , a ^{222}Rn és a meghatározáshoz használt ^{214}Pb és ^{214}Bi közötti szekuláris egyensúly beállításához. A kioldódási tesztek során felhasznált részmintákat a leporított összmintából felkúpolás és negyedelés vagy más megfelelő reprezentatív részmintavételi eljárás segítségével kell megvenni, majd felhasználásuk előtt $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on tömegállandóságig kell szárítani.

IV.4.1. Kioldódási protokoll

Javasolom a NORM anyagok vizsgálatára menetrend szerűen a MSZ-21470-50-en és a CEN/TS 14429 standardon alapuló módszer alkalmazását, ami könnyen beépíthető a jelenlegi magyar gyakorlatba. A Tessier féle speciációs

eljárás nagyobb mintaszám esetén a mindennapi alkalmazásra túl munkaintenzív, azonban a NORM tartalmú hulladékok hasznosításához vagy tudományos célokra hasznos információkkal szolgálhat. Egyszerű lerakás esetén az alkalmazását nem javaslom, azonban indokolt esetben esetileg alkalmazható. A MSZ-21470-50-en desztillált vizes feltárása (hasonlóan az EN 12457-2, DIN 38414-S4 vagy az ASTM D 3987-85 szabványokhoz) a vízdoldható rész meghatározására szolgál, a Lakanen-Erviö oldatos kivonat a növények gyökérrendszerén keresztüli felvételt hivatott szimulálni. Ismételten megjegyzendő, hogy míg az egy lépéses kioldódási tesztek egyszerűségük és gyorsaságuk miatt népszerűek a különféle hatóságok körében, azonban csak egy megközelítést vagy becslést adnak a jövőbeni kioldódási viselkedésre, a valós kioldódási karakterisztikát számos egyéb faktor befolyásolja, például a talaj és a környezet paraméterei, vagy a területen termesztett növények fajtája [7]. A királyvizes feltárás bár úgynevezett „teljes feltárás”, valójában csak részleges, a minta tényleges, maradéktalan feloldásához további reagensek használata lenne szükséges, azonban a kísérletek során a Tessier féle feltárás öt lépésének összege jól megfelel a királyvizes feltárás eredményének és tórium esetén a gamma-spektrometria mérési eredményeinek is. A vizsgált izotópok alapján a $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -es feltárás elhagyható lenne, ami miatt viszont mégsem javaslom az elhagyását, hogy némelyik fémnél, mint pl. a Ni, az irodalmi adatok alapján egyes mintatípusok esetén a királyvizes feltárás képes alámérni [140]. A CEN/TS 14429 standard alapján elvégzett kioldások a kioldódás pH függését vizsgálják (hasonlóan az US EPA Method 1313-hoz vagy a CEN/TS 14997 szabványokhoz), ami fontos információkat nyújthat egyes semlegesítési vagy együtt lerakási módszerek esetleges nem várt problémáiról pl. semlegesítés után a vörösiszaból U izotópok és más nehézfémek oldódhatnak ki.

A rendszeres mérések során a következő protokoll végrehajtását javaslom:

-Az MSZ-21470-50 4 egy lépéses kioldásának végrehajtása

-A CEN/TS 14429 9 egy lépéses kioldódásának párhuzamos végrehajtása

IV.5. A kutatómunka folytatásának lehetséges irányai

- A ^{210}Po meghatározás során fellépő nehézségek további vizsgálatok szükségességét vetik fel, mint más típusú redukálószer kipróbálása, a polónium szelektív extrahálása vagy a vas szelektív eltávolítása, úgy hogy a ^{210}Po veszteség minimális legyen.
- A műtrágyák vizsgálatának kiterjesztése a ^{210}Pb , ^{210}Po és ^{226}Ra izotópokra, a vizsgált műtrágyák nem tartalmaznak jelentős mennyiségű ^{232}Th -t így annak kioldódási vizsgálata esetünkben nem szükséges
- Érdeklődés esetén a vörösiszaptartalmú téglákkal kapcsolatos vizsgálatok kiterjesztése további építőipari szabványokkal esetlegesen célirányosan térkő vagy külső burkolóelem előállítására. A kísérlet kiterjesztése a normál téglánál magasabb égetési hőfokkal rendelkező klinkertéglákra.
- A kioldódási protokoll alkalmazhatóságának vizsgálata további NORM tartalmú anyagokon
- A kioldódási vizsgálatok eredményeinek integrálása a radioizotópok környezeti kompartmentek közti mozgását leíró modellekbe és összehasonlítása az említett modellek jelenlegi paramétereivel
- Igény esetén további módszerek alkalmazhatóságának vizsgálata és integrálása a mérési protokollba. Igény esetén további, akár nem természetes eredetű izotópok bevonása a mérési protokollba.

V. ÖSSZEFOGLALÁS

A természetben előforduló radionuklidok eloszlása a földkéregben nem egyenletes, egyes kőzetek az átlagosnál magasabb radioizotóp tartalommal rendelkeznek, amit a különféle emberi tevékenységek tovább növelhetnek. Az egyes ipari termékekben, melléktermékekben, meddőkből feldúsult radionuklidok ezután azokkal együtt vagy felhasználásra kerülnek, vagy többnyire rekultiválás nélkül deponálják őket. A különféle anyagok kitermelése, feldolgozása és felhasználása során azok különböző fizikai, kémiai hatásoknak vannak kitéve, melyek képesek megváltoztatni az anyagok tulajdonságait, többek között a kioldódási tulajdonságokat is. A radionuklidok kioldódása az ivóvízen és a táplálékláncon keresztül képes kockázatot jelenteni a lakosságra nézve. A kioldódási vizsgálatok és a belőlük nyert információk a valóság modellezésére való felhasználhatósága egy frekvenciánál magasabb téma, és a kioldódási vizsgálatok egységesítésére is léteznek nemzetközi törekvések, azonban az Európai Unió még nem rendelkezik egy egységes, általánosan elfogadott módszerrel a NORM anyagok kioldódási karakterisztikájának vizsgálatára.

Feladatom olyan mérési protokoll kidolgozása volt, ami alkalmas vörösiszap és más NORM anyagok esetén a terasztriális radionuklidok kioldódásának rutinszerű vizsgálatára. Ennek érdekében áttekintettem a rendelkezésre álló kioldódási tesztek és a radionuklid koncentráció meghatározására alkalmas módszereket. Az irodalmi adatok alapján kiválasztottam három kioldódási módszert, amit a rendelkezésre álló eszközparkra adaptáltam. Ezek után nekiálltam a kiválasztott mérési protokollok szisztematikus végrehajtásának.

Először előállítottam egy kellően nagy mennyiségű homogén vörösiszapmintát a későbbi kísérletek megalapozásához. A vizsgált vörösiszap aktivitását gamma spektrometria segítségével meghatároztam, az átlagos aktivitáskoncentrációk rendre $414 \pm 48 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{226}Ra , $326 \pm 44 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{232}Th , és $59 \pm 6 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{40}K -t voltak. Ezek után a vörösiszapon végrehajtottam a három kiválasztott kioldódási tesztet ^{228}U , ^{232}Th és ^{210}Po izotópokra. Az urán kioldódási vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a $262 \pm 19 \text{ Bq /kg}^{-1}$ ^{238}U -ból míg a

közvetlenül víz számára elérhető frakció viszonylag alacsony, az aktivitás ~20%-a érhető el a növények számára és ez kerülhet be a táplálékláncba. A CEN/TS 14429 alapján történő pH függés vizsgálat során kiderült, hogy minimális mennyiségű U oldódik ki a vörösiszapból lúgos körülmények között (a Bayer eljárás a lúgos állapotban elérhető urán nagy része feltehetően már kioldódott), míg savas körülmények között a vörösiszap aktivitásának 5.5%-a válik elérhetővé. ^{232}Th esetén a királyvizes feltárás és a gamma spektrometria eredményei jól megegyeznek ($332 \pm 33 \text{ Bq/kg}$) A ^{232}Th hozzáférhetősége víz számára az uránhoz hasonlóan alacsony ~1% volt, míg a Lakanen-Erviö oldatos feltárás ^{232}Th 6%-át vitte oldatba, ami 20%-kal kevesebb, mint az ^{238}U esetén. A Tessier féle speciációs vizsgálat első két lépése nem oldott ki jelentős aktivitást, azonban míg az urán izotópoknál az aktivitás ~30%-a a vas és mangán-oxidokhoz kötődött, a ^{232}Th esetén ez a frakció alig érte el a 4%-ot. A Tessier módszer IV. lépése a ^{232}Th tartalom 9%-át mobilizálta, míg az V. lépésre visszamaradt maradék az összes aktivitás 85%-át tartalmazta, és természetes körülmények között nem elérhetőnek tekinthető. A polónium mérések során számos esetben a ^{210}Po nem vált le megfelelően vagy épp ellenkezőleg túl vastag réteg vált le. A probléma feltételezett oka a vörösiszap magas vas tartalma, amit sem a hozzáadott aszkorbinsav mennyiségének növelése, sem bepárlás utáni klasszikus savas feltárás nem oldott meg. Az oldatok hígítása (4-16x a mintától függően) lehetővé tette a sikeres depozíciót, azonban ez jelentősen megnöveli kimutatási határt. A királyvizes feltárás segítségével $310 \pm 12 \text{ Bq kg}^{-1}$ (100%) ^{210}Po -t mértem. A MSZ 21470-50-szabvány alapján a desztillált víz számára elérhető rész ~23%, míg Lakanen-Erviö oldattal ~13%-ot sikerült oldatba vinni. A Tessier speciációs vizsgálat során a vas és mangán-oxidokhoz kötött frakció 3%, míg a maradék 93% volt, míg a többi érték a kimutatási határ alatt maradt. A CEN/TS 14429-nek megfelelő pH függési vizsgálat során majdnem minden érték a kimutatási határ alatt volt, a saját pH-n végzett kioldás kivételével, ami az összaktivitás 2,5%-át mutatta ki. A vízoldható frakciók jelentős különbsége első pillantásra ellentmondásnak tűnhet, azonban a párhuzamos mérések során konzisztensen megfigyelhető. A különbség magyarázata a minták rázásának különbsége lehet. Az erőteljes rázás a vörösiszap szemcsék felületének károsodását okozhatta, ami

miatt a ^{210}Po magasabb arányban került az oldatba. A ^{210}Po meghatározás során fellépő nehézségek további vizsgálatok szükségességét vetik fel, mint más típusú redukálószer kipróbálása vagy a vas szelektív eltávolítása, úgy hogy a ^{210}Po veszteség minimális legyen. A gamma spektrometriai és a kioldódási vizsgálatok kimutatták, hogy a vörösiszapban az U természetes bomlási sora nincs egyensúlyban, ami kihatással lehet a szennyezett területeken a különféle izotóparányon alapuló kormeghatározási módszerekre.

Ezt követően 4 különféle vörösiszap tartalmú, 2 órán keresztül $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on kiégetett téglamintát vizsgáltam meg. A vörösiszaptartalom növekedésével minimálisan megnőtt a lineáris száradási és az összes zsugorodás, a vízfelvétel, és a látszólagos porozitás, a minták testsűrűsége és hajlítószilárdsága ugyanakkor csekély mértékben csökkent. A várakozásoknak megfelelően a vörösiszaptartalom növekedésével a téglák ^{226}Ra és ^{232}Th tartalma megnőtt, míg a ^{40}K aktivitáskonzentrációja csökkent. Az I-index értékek minden esetben 1 alatt maradtak, azonban a kiindulási agyag viszonylag magas, 0,77-es, I-indexe miatt a magasabb koncentrációk bekeverése nem javasolt. A 2,5% és 5-os keverék nagy mennyiségben alkalmazható, a nagyobb arányú keverékek meghaladhatják az I-index követelményt. A vörösiszap arányának növelésével a téglák észrevehetően sötétedtek és vörösebb színárnyalatot kaptak, így a vörösiszapot olcsó színezőanyagként fel lehet használni. A különféle keverési arányú téglák esetén a vörösiszaphoz képest kevesebb urán válik elérhetővé. A téglák kioldódási karakterisztikája eltér mind a vörösiszapétól, mind az agyagétól. A vörösiszaptartalom növekedésével az oxidálható frakció aránya megnő, az urán már nem válik elérhetővé a red-ox potenciál megváltozásával, csak anoxikus környezetben. Ez arra utal, hogy az agyag képes visszatartani a vörösiszaphoz kioldódó urán egy részét. A hatás a vörösiszap arányának növelésével csökken, ami az uránvisszatartás felső korlátosságára utal. A minták kiégetése a radon és toronexhalációra gyakorolt jelentős hatásával (néhány esetben 75% vagy magasabb [66], [103], [134], [135] ellentétben a kioldódási karakterisztikát csekélyebb mértékben (<10%) befolyásolja.

Ezek után 8 kereskedelmi forgalomban elérhető foszfát műtrágyát értékeltem gamma spektrometriai és U kioldódási szempontból a MSZ-21470-50

szabvány alapján és a Tessier féle speciációs eljárással. A HNO_3 - H_2O_2 elegyes feltárás némely esetben jelentősen alábecsülte a királyvizes feltárással meghatározott aktivitáskoncentrációt, de még a Tessier eljárás során elérhető mennyiséget sem érte el, így a foszfát műtrágyák értékelése során megbízhatatlannak bizonyult. A foszfát műtrágyák értékelése során a HNO_3 - H_2O_2 elegyes feltárás akár kihagyható lenne a mérési protokollból, vagy a királyvizes feltárás megismétlésével lehetne helyettesíteni hasonló a költséggel és munkaráfordítás mellett. Ez nehézfém meghatározással kombinált protokollok esetén nem ajánlott, mivel egyes fémek, pl. a Ni a királyvizes feltárással nem minden esetben tárhatók jól fel. A műtrágyák aktivitáskoncentrációja és kioldódási karakterisztikája igen változatos, mind a kategóriák között, mind a kategóriákon belül. Az irodalomban megtalálható jó korreláció a P_2O_5 tartalom és a radioaktivitás között nem áll fenn, csak a szuperfoszfátok mutatják ezt a trendet, azonban az NPK műtrágyák között nem csak alacsony aktivitáskoncentrációk fordulnak elő, hanem a mért értékek nincsenek összefüggésben a P_2O_5 tartalommal. Ez valószínűsíthetően az eltérő nyersanyagokból és gyártási technológiából fakad. A Tessier féle speciációs eljárás során meghatározott ^{238}U aktivitás koncentrációk alapján, míg némely minta U tartalma teljesen elérhető a környezet számára, addig más minták akár az U tartalmuk 57%-át megőrzik a maradékban, ami nem elérhető a környezet számára. Ez a kezelt területeken termelt növények fogyasztásából számított belső sugárterhelésre is jelentős kihatással van. Mindkét esetben a legmagasabb értékek csak 10 nSv év^{-1} nagyságendűt érik el, ami a talaj urán aktivitáskoncentrációjából kiszámolt dózissal összehasonlítva ($4,59 \mu\text{Sv év}^{-1} \text{ }^{238}\text{U}$, és $4,99 \mu\text{Sv év}^{-1} \text{ }^{234}\text{U}$) alacsony, azonban a növekmény egy évszázad alatt lassan felhalmozódva már összehasonlíthatóvá válhat. A kioldódás figyelembevétele -11% és 100% között változtatta meg a kapott eredményt.

Végül a mérési tapasztalatok alapján javaslatot tettem a NORM anyagokra használható mérési protokoll bevezetésére.

VI. MOZAIKSZAVAK ÉS RÖVIDÍTÉSEK

ABC-rendben

AFNOR: Association Française de Normalization

ANC/BNC: sav/lúg semlegesítési kapacitás

ASTM: American Society for Testing and Materials International

BS: British Standard

CEN: European Committee for Standardization

CIE: Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság

DIN: German Institute for Standardization

DNS: dezoxi-ribonukleinsav

DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry

EN: European standard

ESZCSM. Egészségügyi, Szociális és Családügyi Minisztérium

EU: Európai Unió

EURATOM: Európai Atomenergia Közösség

EüM: Egészségügyi Minisztérium

HPGe: nagy tisztaságú germánium

HR-ICP-MS: nagy felbontású induktív csatolású plazma tömegspektrométer

IAEA: Nemzetközi Atomenergia Ügynökség

ICP: induktív csatolású plazma

ICRP: International Commission on Radiological Protection

IFA: International Fertilizer Industry Association

Korm.: Kormány

KvVM: Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium

LEAF: Leaching Assessment Framework

LEP: Leachate Extraction Procedure

MAFF: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, England

MC-ICP-MS: több kollektoros induktív csatolású plazma tömegspektrométer

MCA: többcsatornás analizátor

MDA: Minimum Detectable Activity

MEP: Multiple Extraction Procedure

MS: tömegspektrométer

MSZ: Magyar szabvány

NEN: Holland Szabványügyi Intézet

NORM: Természetes eredetű radioaktív anyag

NPK komplex nitrogén-foszfor-kálium tartalmú műtrágya

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development
PK: kétkomponensű, foszfort és káliumot tartalmazó műtrágya
PN: Lengyel Szabványügyi Intézet
Ra_{eq}:rádium ekvivalens aktivitás index
SGLP: synthetic groundwater leaching procedure
SPLP: Synthetic Precipitation Leaching Procedure
TCLP: Toxicity characteristic leaching procedure
TS: Technical Specification
UNICHIM: Ente Nazionale Italiano di Unificazione
UNSCEAR: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
US EPA: Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala
UTEVA: urán és négyértékű aktinidák megkötésére szolgáló gyanta
UV: ultraibolya
VSBo: Veordnung über Schadstoffgehalt im Boden
WET: Waste Extraction Test
W-Nr - Werkstoffnummer, német acélszabvány
WRU: Waste Research Unit

VII. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Kanyár B., Béres C., Somlai J., Szabó A. S., Radioökológia és környezeti sugárvédelem. Veszprém, 2004.
- [2] National Council on Radiation Protection and Measurement, NCRP Report No. 94 Exposure of the Population in the United States and Canada from Natural Background Radiation, Bethesda, 1987.
- [3] Pesznyák C. and Sáfrány G., Sugárbiológia. Budapest, 2016.
- [4] International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 103 The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Ottawa, 2007.
- [5] Somlai J., Tarján S., and Kanyár B., Radioaktív sugárzások és környezetünk. Budapest, 2000.
- [6] G. Köteles and E. Tóth, Gondolatok az ionizáló sugárzás kis dózisainak hatásairól. *Fiz. Szle.*, 1999, 49, 394–400.
- [7] European Commission, Radiation Protection 135 Effluent and dose control from European Union NORM industries Assessment of current situation and proposal for a harmonised Community approach, Luxemburg, 2003.
- [8] International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-1472 Naturally occurring radioactive materials (NORM IV) Proceedings of an international conference held in Szczyrk, Poland, 17–21 May 2004. Vienna, 2005.
- [9] International Atomic Energy Agency, Safety Reports Series No.34. Radiation Protection and the Management of Radioactive Waste in the Oil and Gas Industry, Vienna, 2003.
- [10] Wymer D. G., Consensus or Chaos. Keynote Address in Proceedings of an International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V), Seville, Spain, 2007, in Proceedings of an International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V), 2007.
- [11] Kovács T., Sas Z., Jobbágy V., Csordás A., Szeiler G., Somlai J., Radiological aspects of red mud disaster in Hungary. *Acta Geophys.*, 2013, 61, 1026–1037.
- [12] Nuccetelli C., Pontikes Y., Leonardi F., Trevisi R., New perspectives and issues arising from the introduction of (NORM) residues in building materials: A critical assessment on the radiological behaviour. *Constr. Build. Mater.*, 2015, 82, 323–331.
- [13] Ruyters S., Mertens J., Vassilieva E., Dehandschutter B., Poffijn A., Smolders E., The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil. *Env. Sci Technol.*, 2011, 45, 1616–1622.
- [14] MAGYAR BÁNYÁSZATI ÉS FÖLDTANI HIVATAL VESZPRÉMI BÁNYAKAPITÁNYSÁG, VBK/1784-11/2013 a MAL Zrt „fa” X/A. vörösiszap tároló bezárásának engedélyezése. Veszprém, 2013.
- [15] Bazdanis G., Komnitsas K., Zaharaki D., Stabilisation of sulphidic wastes using red mud. *Proceedings of the 1st International Conference on “Hazardous Waste Management,”* 2008.

- [16] Rubinos D., Díaz-Fierros F., Barral M. T., Neutralization and Decontamination of Acid Leachates using Bauxite Red Mud., “*Mine Water – Managing the Challenges*” IMWA 2011, 2011.
- [17] Klauber C., Gräfe M., Power G., Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 2011, 108, 11–32.
- [18] Rai S., Wasewar K. L., Mukhopadhyay J., Yoo C. K., Uslu H., Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *ARCH. ENVIRON. SCI.*, 2012, 6, 13–33.
- [19] Kirwan L. J., Hartshorn A., McMonagle J. B., Fleming L., Funnell D., Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation. *Int. J. Miner. Process.*, 2013, 119, 40–50.
- [20] Vágföldi Z., A vörösiszap katasztrófa környezeti hatásai, kárelhárítási folyamata, alkalmazott módszerei, *Hadmérnök*, 2011, 4, 261-275.
- [21] Král B. N., Felhagyott vörösiszap tározó anyagának geotechnikai vizsgálata, Miskolci Egyetem, Miskolc, 2014.
- [22] CABLIK V., Characterization and applications of red mud from bauxite processing. *Gospod. SUROWCAMI Miner.*, 2007, 23, 4.
- [23] Wang P. and Liu D.-Y., Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization, *Materials (Basel)*, 2012, 5, 1800–1810.
- [24] Deelwal K., Dharavath K., Kulshreshtha M., EVALUATION OF CHARACTERISTIC PROPERTIES OF RED MUD FOR POSSIBLE USE AS A GEOTECHNICAL MATERIAL IN CIVIL CONSTRUCTION. *Int. J. Adv. Eng. Technol.*, 2014, 7, 1053–1059.
- [25] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly with Scientific Annexes SOURCES AND EFFECTS OF IONIZING RADIATION. New York, 2010.
- [26] Kovács T., Bátor G., Schroeyers W., Labrincha J., Puertas F., Hegedűs M., Nicolaidis D., Sanjuán M. A., Krivenko P., Grubeša I. N., Sas Z., Michalik B., Anagnostakis M., Barišić I., Nuccetelli C., Trevisi R., Croymans T., Schreurs S., Todorovic N., Vaiciukyniene D., Bistrickaite R., Tkaczyk A., Kovler K., Wieggers R., Doherty R., From raw materials to NORM by-products, Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction Integrating Radiation Protection in Reuse (COST Action Tu1301 NORM4BUILDING), W. Schroeyers, Ed. Woodhead Publishing, 2017.
- [27] Wangxing L., Jibo L., Zhonglin Y., Wei L., Zhanming Z., Yubo H., TECHNOLOGY IMPROVEMENT OF SANDY ALUMINA PRODUCTION FROM DIASPORIC BAUXITE IN CHINA, *Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop*, 2005.
- [28] Hind A. R., Bhargava S. K., Grocott S. C., The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 1999, 146, 359–374.
- [29] Aglietti E. F., Tavani E. L., Porto Lopez J. M., Acid process for the extraction of aluminium from argentine weathered basalts. *Miner. Eng.*, 1990, 3, 331–343.
- [30] Senyuta A., Panov A., Suss A., Layner Y., Innovative technology for alumina production from low-grade materials. *Light Metals 2013*, 2013.

- [31] O'Connor B. H., Donoghue A. M., Manning T. J. H., Chesson B. J., Radiological Assessment for Bauxite Mining and Alumina Refining. *Ann. Occup. Hyg.*, 2013, 57, 63–76.
- [32] Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Pontikes Y., Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *J. Clean. Prod.*, 2015, 99, 17–38.
- [33] Mueller N. D., Gerber J. S., Johnston M., Ray D. K., Ramankutty N., Foley J. A., Closing yield gaps through nutrient and water management. *Nature*, 2012, 490, 254–257.
- [34] Heffer P. and Prud'homme M., Fertilizer Outlook 2014-2018, Paris, 2014.
- [35] Cordell D., Drangert J.-O., White S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.*, 2009, 19, 292–305.
- [36] Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W., Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Glob. Env. Chang.*, 2010, 20, 428–439.
- [37] Cherkasov N. B., Ibhaddon A. O., Fitzpatrick P., A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chem. Eng. Process.*, 2015, 90, 24–33.
- [38] Johnston A. E., Understanding potassium and its use in agriculture. Brussels, 2003.
- [39] Gupta D. K., Chatterjee S., Datta S., Veer V., Walther C., Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals., *Chemosphere*, 2014, 108, 134–144.
- [40] Klugh B. G., Thermal Production of Phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 24, 371–374.
- [41] U.S. Environmental Protection Agency, Phosphoric Acid and Phosphatic Fertilizers: A Profile. Research Triangle Park, North Carolina, 1993.
- [42] European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry Booklet No. 4 of 8: PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID. Brussels, 2000.
- [43] Pátzay G., Tungler A., Mika L. T., KÉMIAI TECHNOLÓGIA. Budapest, 2011.
- [44] Casacuberta N., Masqué P., Garcia-Orellana J., Fluxes of ²³⁸U decay series radionuclides in a dicalcium phosphate industrial plant., *J. Hazard. Mater.*, 2011, 190, 245–252.
- [45] Sahu S. K., Tiwari M., Bhangare R. C., Pandit G. G., Enrichment and particle size dependence of polonium and other naturally occurring radionuclides in coal ash. *J. Environ. Radioact.*, 2014, 138, 421–426.
- [46] Sahu S. K., Ajmal P. Y., Bhangare R. C., Tiwari M., Pandit G. G., Natural radioactivity assessment of a phosphate fertilizer plant area. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2014, 7, 123–128.
- [47] International Atomic Energy Agency, TECHNICAL REPORTS SERIES No. 419 EXTENT OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVE MATERIAL (NORM) AND TECHNOLOGICAL OPTIONS FOR MITIGATION. Vienna, 2003.

- [48] Saueia C. H. R. and Mazzilli B. P., Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *J. Environ. Radioact.*, 2006, 89, 229–239.
- [49] Olszewski G., Boryło A., Skwarzec B., Uranium (^{234}U , ^{235}U and ^{238}U) contamination of the environment surrounding phosphogypsum waste heap in Wiślinka (northern Poland). *J. Environ. Radioact.*, 2015, 146, 56–66.
- [50] Casacuberta N., Masqué P., Bruach J. M., Anguita M., Gasa J., Villa M., Hurtado S., Gracia-Tenorio R., Radioactivity contents in dicalcium phosphate and the potential radiological risk to human populations. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 170, 814–823.
- [51] Schipper L. A., Sparling G. P., Fisk L. M., Dodd M. B., Power I. L., Littler R. A., Rates of accumulation of cadmium and uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 2011, 144, 95–101.
- [52] Cooper M. B., Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries – Review of Current Inventories and Future Generation A Report prepared for the Radiation Health and Safety Advisory Council ERS-006 Revision of September 2005. 2005.
- [53] Lewin K., Ellis J., Gronow J., Landfill waste acceptance criteria: sampling and testing 2004. *Proceedings of Conference Waste 2004, Integrated Waste Management and Pollution Control*, 2004.
- [54] White J. G. and Zasoski R. J., Mapping soil micronutrients. *F. Crop. Res.*, 1999, 60, 11–26.
- [55] Dombóvári P., URÁNIZOTÓPOK ÉS IZOTÓPARÁNY ALFA SPEKTROMETRIÁS MÉRÉSÉNEK FEJLESZTÉSE KÖRNYEZETI ÉS NUKLEÁRIS IPARI MINTÁK VIZSGÁLATÁN KERESZTÜL. Veszprém, 2008.
- [56] George S. A., Whittaker A. M., Stearns D. M., Photoactivated Uranyl Ion Produces Single Strand Breaks in Plasmid DNA. *Chem. Res. Toxicol.*, 2011, 24, 1830–1832.
- [57] Wilson J., Young A., Civitello E. R., Stearns D. M., Analysis of Heat-Labile Sites Generated by Reactions of Depleted Uranium and Ascorbate in Plasmid DNA. *J Biol. Inorg. Chem.*, 2014, 19, 45–57.
- [58] Wilson J., Zuniga M. C., Yazzie F., Stearns D. M., Synergistic cytotoxicity and DNA strand breaks in cells and plasmid DNA exposed to uranylacetate and ultraviolet radiation. *J. Appl. Toxicol.*, 2014, 35, 1099-1263.
- [59] Njinga R. L., Jonah S. A., Gomin M., Preliminary investigation of naturally occurring radionuclides in some traditional medicinal plants used in Nigeria. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2015, 8, 208-215.
- [60] Shtangeeva I., Uptake of uranium and thorium by native and cultivated plants. *J. Environ. Radioact.*, 2010, 101, 458–463.
- [61] Shtangeeva I., Ayrault S., Jain J., Thorium uptake by wheat at different stages of plant growth. *J. Environ. Radioact.*, 2005, 81, 283–293.
- [62] Chmielewska I., Chalupnik S., Bonczyk M., Natural radioactivity in drinking underground waters in Upper Silesia and solid wastes produced during treatment. *Appl. Radiat. Isot.*, 2014, 93, 96-100.

- [63] D. Brugge and V. Buchner, "Radium in the environment: exposure pathways and health effects.," *Rev. Environ. Heal.*, vol. 27, pp. 1–17, 2012.
- [64] Tiwari M. K., Bajpai S., Dewangan U. K., Tamrakar R. K., Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2015, 8, 523–537.
- [65] Kosson D. S., van der Sloot H. A., Garrabrants A. C., Seignette P. F. A. B., Leaching Test Relationships, Laboratory-to-Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework. US EPA EPA-600/R-14/061, 2014.
- [66] Hegedűs M., Sas Z., Tóth-Bodrogi E., Szántó T., Somlai J., Kovács T., Radiological characterization of clay mixed red mud in particular as regards its leaching features. *J. Environ. Radioact.*, 2016, 162–163, 1–7.
- [67] Nisti M. B., Saueia C. R., Malheiro L. H., Groppo G. H., Mazzilli B. P., Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. *J. Environ. Radioact.*, 2015, 144, 120–126.
- [68] Vandenhove H., Olyslaegers G., Sanzharova N., Shubina O., Reed E., Shang Z., Velasco H., Proposal for new best estimates of the soil-to-plant transfer factor of U, Th, Ra, Pb and Po. *J. Environ. Radioact.*, 2009, 100, 721–732.
- [69] Grčman H., Velikonja-Bolta Š., Vodnik D., Kos B., Leštan D., EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant Soil*, 2001, 235, 105–114.
- [70] Jung M. C., Heavy Metal Concentrations in Soils and Factors Affecting Metal Uptake by Plants in the Vicinity of a Korean Cu-W Mine. *Sensors*, 2008, 8, 2413–2423.
- [71] Tomáš J., Árvay J., Tóth T., HEAVY METALS IN PRODUCTIVE PARTS OF AGRICULTURAL PLANTS. *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.*, 2012, 1, 819–827.
- [72] Opaluwa O. D., Aremu M. O., Ogbo L. O., Abiola K. A., Odiba I. E., Abubakar M. M., Od N. N., Heavy metal concentrations in soils, plant leaves and crops grown around dump sites in Lafia Metropolis, Nasarawa State, Nigeria. *Adv. Appl. Sci. Res.*, 2012, 3, 780–784.
- [73] Fodor L. and Szabó L., STUDY OF HEAVY METAL LEACHING IN THE SOIL. *ISCO 2004 - 13th International Soil Conservation Organisation Conference –Conserving Soil and Water for Society: Sharing Solutions*, 2004.
- [74] Schmidt U., Enhancing Phytoextraction: The Effect of Chemical Soil Manipulation on Mobility, Plant Accumulation, and Leaching of Heavy Metals. *J. Environ. Qual.*, 2003, 32, 1939–54.
- [75] Hartley W., Edwards R., Lepp N. W., Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ. Pollut.*, 2004, 131, 495–504.
- [76] Environment Agency, Science Report SC980003/SR2: Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, Bristol, 2004.
- [77] Kim A. G., Fluid Extraction of Metals from Coal Fly Ash:Geochemical Simulation of Natural Leaching. University of Pittsburgh, 2002.

- [78] Van Gerven T., Van Keer E., Arickx S., Jaspers M., Wauters G., Vandecasteele C., Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling. *Waste Manag.*, 2005, 25, 291–300.
- [79] Bipp H.-P., Wunsch P., Fischer K., Bienie D., Kettrup A., Heavy metal leaching of fly ash from waste incineration with gluconic acid and a molasses hydrolysate. *Chemosphere*, 1998, 36, 2523–2533.
- [80] Baran A. and Tarnawski M., Leaching of heavy metals from dredged bottom sediments. *E3S Web Conf.*, 2013, 1, 33008.
- [81] Larner B. L., Seen A. J., Townsend A. T., Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 556, 444–449.
- [82] Rauret G., Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 1998, 46, 449–455.
- [83] Somlai J., Jobbágy V., Kovács J., Tarján S., Kovács T., Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150, 541–545.
- [84] El Afifi E. M., Hilal M. A., Khalifa S. M., Aly H. F., Evaluation of U, Th, K and emanated radon in some NORM and TENORM samples, *Radiat. Meas.*, 2006, 41, 627–633.
- [85] Somlai J., Jobbágy V., Németh C., Gorjánác Z., Kávási N., Kovács T., Radiation dose from coal slag used as building material in the Transdanubian region of Hungary. *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, 118, 82–87.
- [86] Paschoa A. S. and Godoy J. M., The areas of high natural radioactivity and TENORM wastes. *Int. Congr. Ser.*, 2002, 1225, 3–8.
- [87] Justo J., Evangelista H., Paschoa A. S., Direct determination of ²²⁶Ra in NORM/TENORM matrices by gamma-spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 269, 733–737.
- [88] Egidi P., Introduction to Naturally Occurring Radioactive Material. *42nd Annual Meeting of the Health Physics Society June 30, 1997*, 1997.
- [89] Jintao Z. and Qinghong S., NORM/TENORM management in China. *Jpn. J. Heal. Phys.*, 2005, 40, 95–98.
- [90] Abo-Elmagd M., Soliman H. A., Salman K. A., El-Masry N. M., Radiological hazards of TENORM in the wasted petroleum pipes. *J. Environ. Radioact.*, 2010, 101, 51–54.
- [91] T. Vigh, Föld alatti bányászati radiológiai vizsgálata a Mangán Kft példáján. Pannon Egyetem, Veszprém, 2011.
- [92] Chang B. U., Koh S. M., Kim Y. J., Seo J. S., Yoon Y. Y., Row J. W., Lee D. M., Nationwide survey on the natural radionuclides in industrial raw minerals in South Korea. *J. Environ. Radioact.*, 2008, 99, 455–460.
- [93] Turhan S., Ankan I. H., Demirel H., Güngör N., Radiometric analysis of raw materials and end products in the Turkish ceramics industry. *Radiat. Phys Chem*, 2011, 80, 620–625.
- [94] Hegedűs M., Mangánbányából származó minták gamma-spektrometriai elemzése. Pannon Egyetem, Veszprém, 2011.
- [95] Tosheva Z., Stoyanova K., Nikolchev L., Comparison of different methods for uranium determination in water. *J. Environ. Radioact.*, 2004, 72, 47–55.

- [96] Wolf R. E., What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do? U.S. Geological Survey, 2005.
- [97] Barker F. B., Johnson J. O., Edwards K. W., Robinson B. P., Determination of Uranium in Natural Waters Radiochemical Analysis Of Water Geological Survey Water-Supply Paper 1696-C. Washington, 1965.
- [98] Balogh A., Budaházi É., Gulyás Z., Hegedűs M., Radon forrásának meghatározása az úrkúti mangánbányában Tervezési gyakorlat. Veszprém, 2011.
- [99] Radioökológia laboratóriumi gyakorlat mérési leirata, Vízminták ^{226}Ra -koncentrációjának meghatározása. Veszprém, 2011.
- [100] Derdák J., Mangánérc és kísérő kőzetek radiológiai vizsgálata, diploma dolgozat. Veszprém, 2009.
- [101] Sakoda A., Nishiyama Y., Hanamoto K., Ishimori Y., Yamamoto Y., Kataoka T., Kawabe A., Yamaoka K., Differences of natural radioactivity and radon emanation fraction among constituent minerals of rock or soil. *Appl. Radiat. Isot.*, 2010, 68, 1180–1184.
- [102] Bossew P., The radon emanation power of building materials, soils and rocks, *Appl. Radiat. Isot.*, 2003, 59, 389–392.
- [103] Sas Z., Hegedűs M., Sántó J., Somlai J., Kovács T., RADON/THORON EXHALATION CHARACTERISTIC OF HEAT TREATED RED MUD, RELATIONSHIP BETWEEN INTERNAL STRUCTURE FEATURES, POSSIBILITIES OF REDUCTION. *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices*, 2015.
- [104] Maity S., Mishra S., Pandit G. G., Estimation of distribution coefficient of uranium around a uranium mining site. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, 295, 1581–1588.
- [105] Topping J., Errors of Observation and their treatment. London, 1955.
- [106] Smedley R. K., A new R function for the Internal External Uncertainty (IEU) model, *Anc. TL*, 2015, 33, 16–21.
- [107] István F., Szilikátkémiai Technológiai Laboratóriumi Vizsgálatok Gyakorlati segédlet I. VVE nyomda 342/84. Veszprém, 1984.
- [108] Habekost M., Which color differencing equation should be used? *Int. Circ. Graph. Educ. Res.*, 2013, 6, 20-33.
- [109] Jónás J., Somlai J., Tóth-Bodrogi E., Hegedűs M., Kovács T., Study of a remediated coal ash depository from a radiological perspective. *J. Environ. Radioact.*, 2017, 173, 75-84.
- [110] Shakhshiro A., Tarján S., Ceccatelli A., Kis-Benedek G., Betti M., IAEA-447: A new certified reference material for environmental radioactivity measurements. 2012, 70, 1632–1643.
- [111] Hegedűs M., Tóth-Bodrogi E., Jónás J., Somlai J., Kovács T., Mobility of ^{232}Th and ^{210}Po in red mud. *J. Environ. Radioact.*, 2018, in press.
- [112] Długosz-Lisiecka H., Bem M., Fast procedure for self-absorption correction for low γ energy radionuclide ^{210}Pb determination in solid environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, 298, 495–499.
- [113] Tessier A. P., Campbell P. G. C., Bisson M. X., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Trace Metals. *Anal. Chem.*, 1979, 51, 844–851.

- [114] Jobbágy V., Kávási N., Somlai J., Máté B., Kovács T., Radiochemical characterization of spring waters in Balaton Upland, Hungary, estimation of radiation dose to members of public. *Microchem. J.*, 2010, 94, 159–165.
- [115] Hegedűs M., Tóth-Bodrogi E., Németh Sz., Somlai J., Kovács T., Radiological investigation of phosphate fertilizers: Leaching studies. *J. Environ. Radioact.*, 2017, 137, 34–43.
- [116] Boukhenfouf W. and Boucenna A., The radioactivity measurements in soils and fertilizers using gamma spectrometry technique., *J. Environ. Radioact.*, 2011, 102, 336–339.
- [117] Shahul Hameed P., Sankaran Pillai G., Mathiyarasu R., A study on the impact of phosphate fertilizers on the radioactivity profile of cultivated soils in Srirangam (Tamil Nadu, India). *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2014, 7, 463–471.
- [118] Uosif M. A. M., Mostafa A. M. A., Elsaman R., Moustafa E., Natural radioactivity levels and radiological hazards indices of chemical fertilizers commonly used in Upper Egypt. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2014, 7, 430–437.
- [119] Persson B. R. R. and Holm E., Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. *J. Environ. Radioact.*, 2011, 102, 420–429.
- [120] Persson B. R. R., ^{210}Po and ^{210}Pb in the Terrestrial Environment. *Curr. Adv. Environ. Sci.*, 2014, 2, 22–37.
- [121] De Kok L. J. and Schnug E., *LOADS AND FATE OF FERTILIZER-DERIVED URANIUM*. Leiden, 2008.
- [122] Blanco P., Vera Tomé F., Lozano J. C., Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain. *J. Environ. Radioact.*, 2005, 79, 315–330.
- [123] Lotfy S. M., Mostafa A. Z., Abdel-Sabour M. F., Fractionation of Uranium forms as affected by spiked soil treatment and soil type. *Agric. Sci. Res. Journals*, 2012, 2, 59–64.
- [124] Guo P., Duan T., Song X., Chen H., Evaluation of a sequential extraction for the speciation of thorium in soils from Baotou area, Inner Mongolia. *Talanta*, 2006, 71, 778–783.
- [125] Jia G., Belli M., Liu S., Sansone U., Xu C., Rosamilia S., Xiao X., Gaudino S., Chen L., Yang H., The fractionation and determination procedures for the speciation of ^{210}Pb and ^{210}Po in soil samples. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 562, 51–58.
- [126] Ku T.-L., The Uranium-Series Methods of Age Determination. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.*, 1976, 4, 347–379.
- [127] Sims K. W. W., Hart S. R., Reagan M. K., Blusztajn J., Staudigel H., Sohn R. A., Layne G. D., Ball L. A., Andrews J., ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra - ^{210}Pb - ^{210}Po , ^{232}Th - ^{228}Ra , and ^{235}U - ^{231}Pa constraints on the ages and petrogenesis of Vailulu'u and Malumalu Lavas, Samoa. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2008, 9, 1–30.
- [128] Siklós Z., Demény A., Leélóssy S., Zenthe I., Lauritzen S.-E., Shen C.-C., A cseppkövek kormeghatározása és azok paleoklimatológiai jelentősége. *Földtani Közlöny*, 2011, 141, 73–87.

- [129] Rodionov N. V. V., Belyatsky B. V. V., Antonov A. V. V., Kapitonov I. N. N., Sergeev S. A. A., Comparative in-situ U–Th–Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline–ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Res.*, 2012, 21, 728–744.
- [130] Drysdale R. G. and Hamid A. A., Anisotropic Tensile Strength Characteristics of Brick Masonry. *Proceedings, Sixth International Brick Masonry Conference*, 1982, 143–153.
- [131] Griffith M. C. and Vaculik J., Flexural strength of unreinforced clay brick masonry walls. *10th Canadian Masonry Symposium*, 2005.
- [132] Brencich A. and Sterpi E., Compressive strength of solid clay brick masonry: calibration of experimental tests and theoretical issues, *Structural Analysis of Historical Constructions*. New Delhi, 2006.
- [133] Wienerberger Building Material Solutions, Alkalmazási és tervezési útmutató. Budapest, 2014.
- [134] Sas Z., Somlai J., Szeiler G., Kovács T., Radon emanation and exhalation characteristic of heat-treated clay samples. *Radiat Prot Dosim.*, 2012, 152, 51–54.
- [135] Kovács T., Shahrokhi A., Sas Z., Vigh T., Somlai J., Radon Exhalation Study of Manganese Clay Residue and Usability in Brick Production. *J. Environ. Radioact.*, 2017, 168, 15–20.
- [136] Todorovic N., Bikit I., Veskovic M., Krmar M., Radioactivity in fertilizers and radiological impact. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2015, 303, 2505–2509.
- [137] Gregory A. O. and Agbalagba E. O., Assessment of natural radioactivity, associated radiological health hazards indices and soil-to-crop transfer factors in cultivated area around a fertilizer factory in Onne, Nigeria. *Environ. Earth Sci.*, 2014, 71, 1541–1549.
- [138] Diab H. M., Nouh S. A., Hamdy A., EL-Fiki S. A., Evaluation of natural radioactivity in a cultivated area around a fertilizer factory. *J. Nucl. Radiat. Phys.*, 2008, 3, 53–62.
- [139] Hassan N.M., Mansour N. A., Fayez-Hassan M., Sedqy E., Assessment of natural radioactivity in fertilizers and phosphate ores in Egypt. *J. Taibah Univ. Sci.*, 2016, 10, 296–306.
- [140] Peña-Icart M., Tagle M. E. V., Alonso-Hernández C., Hernández J. R., Behar M., Alfonso M. S. P., Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO₃–H₂O₂–HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine sediments. *Mar. Environ. Res.*, 2011, 72, 60–66.

VIII. A DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

VIII.1.1. *A nehézfémek kioldódási vizsgálati protokolljához hasonlóan kidolgoztam egy olyan mérési protokollt, mely alkalmas NORM tartalmú anyagok ^{238}U és ^{232}Th kioldódási karakterisztikájának meghatározására, majd a mérési protokollt alkalmaztam vörösiszap, vörösiszaptartalmú égetett téglá és foszfor tartalmú műtrágya mintákon. A módszer korlátozottan alkalmas ^{210}Po meghatározására is.*

VIII.1.2. *A vörösiszap a kidolgozott vizsgálati protokoll alapján történő vizsgálata során a ^{238}U víz számára elérhető frakciója mindössze 4,5%, azonban a Lakanen-Erviö oldatos feltárás már jelentős (26%) elérhetőséget indikál a növények számára. Minimális mennyiségű U oldódik ki a vörösiszaptól lúgos körülmények között (<0,36%), míg savas körülmények (pH 6,9 alatt) között a vörösiszap aktivitásának 5,5%-a elérhetővé válik. A Tessier féle speciáció alapján a vörösiszap U tartalmának ~30 %-a a vas- és mangánoxidokhoz kötődik, és ~61% nem elérhető a környezet számára. A ^{232}Th jóval kevésbé mobilis a ^{238}U -nál, a vas- és mangánoxidokhoz kötött frakció kisebb jelentőségű, míg az összes aktivitás 85%-a természetes körülmények között nem elérhető.*

VIII.1.3. *A mérési eredményeim alapján a vörösiszap havária jellegű kijutása a termőföldekre akár csak egy 5 cm-es rétegben az átlagos talajok aktivitásával azonos nagyságrendben képes megnövelni a ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th és ^{210}Po a mezőgazdaság számára kritikus termőréteg aktivitáskoncentrációját, valamint jelentősen megnövelni a környezet számára elérhető radioizotópok mennyiségét és ezáltal a belső dózist is (45, 43, 81 és 83%-os becsült belső sugárterhelés növekedés az érintetlen talajhoz képest).*

VIII.1.4. *A vörösiszap tartalmú égetett téglaminták a kidolgozott protokoll alapján történő kioldódási vizsgálata során kimutattam, hogy a kiegészítés hatása a kioldódási karakterisztikára alacsony (<10%), a mikromorfológiai változások hatása elhanyagolható, szemben a korábbi kutatások során az emanációra gyakorolt jelentős (>75%) hatással.*

VIII.1.5. A kidolgozott vizsgálati protokollt 8, a szabad kereskedelmi forgalomban kapható műtrágyán alkalmazva megállapítottam, hogy az irodalomban leírt a foszfát műtrágyák ^{238}U aktivitáskoncentrációja és foszfáttartalma közti jó korreláció nem általánosítható, a vizsgált minták közül csak a szuperfoszfátok esetén áll fenn, továbbá a kioldódási karakterisztika az egyes műtrágyatípusok (NPK, PK, szuperfoszfát) között és azokon belül is jelentősen változik. Ez a különbség jelentősen befolyásolja a belső dózisbecslés eredményét, ezért a kioldódási vizsgálatok szükségesek a pontosabb dózisbecslés érdekében. A dózisbecslés számításai során a hektáronként 80 kg P_2O_5 -nak megfelelő mennyiségű műtrágya alkalmazása a vizsgált műtrágyák esetén nem haladta meg a 0,28% dózisznövekményt az eredeti állapothoz képest ^{238}U esetén. A kioldási vizsgálatok eredményei közül a Tessier V. lépésben meghatározott környezet számára nem elérhető frakció figyelembevételét javaslom, mivel ez egy konzervatív felső becslést ad a sugárdózis növekedésre. Ez -11% és 100% között terjedő változást eredményez a dózisbecslés eredményében, azonban a sugárdózis növekedés az átlagos trágyázást figyelembe véve nem haladja meg az 0,45%-ot az eredeti állapothoz képest.

IX. THESES OF THE PHD DISSERTATION

IX.1.1. Similar to protocols for testing the leaching of heavy metals, I made a measurement protocol for the leaching characterisation of ^{238}U and ^{232}Th in NORM materials, then I applied this measurement protocol on red mud, red mud containing brick, and phosphate fertilizer samples. The method is applicable for the determination of ^{210}Po with some limitations.

IX.1.2. During the investigation of red mud by the measurement protocol the water available fraction of ^{238}U was 4,5%, while the Lacanen-Erviö solution indicates a significant availability to plants (26%). A minimal amount of U mobilises from red mud under alcalic conditions (<0,36%), while under acidic conditions (below pH 6,9) 5,5% of the red mud's activity becomes available. The Tessier speciation process revealed that ~30% of the red mud's uranium content is bound to iron- and manganese-oxides and ~61% is considered not available under natural conditions. ^{232}Th is much less mobile than ^{238}U , the iron- and manganese-oxide is less significant, while 85% of the activity is considered not available under natural conditions.

IX.1.3. According to my results the release of red mud in a havaria event, even in case of as little as a 5 cm layer, would increase the activity concentrations in the soil comparable to its original activity for ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th and ^{210}Po in the layer critical for agricultural activities, increasing significantly the amount of radioisotopes available for nature and thus the internal dose as well (45, 43, 81 and 83% estimated increase compared to the unaltered situation).

IX.1.4. During the leaching experiments on red mud containing brick samples according to the developed protocol I found out that the effects of firing on the leaching characteristics is small (<10%), the effects of the micromorphological changes are negligible, as opposed to the significant (>75%) effect on emanation during previous studies.

IX.1.5. By applying the developed measurement protocol to 8, commercially available phosphate fertilizers I found out that the good correlation between the ^{238}U activity concentration and phosphate content of phosphate fertilizers can not be generalised, it can be observed only in case of the investigated superphosphate samples. Furthermore the leaching characteristics vary greatly both between and inside the types of fertilizers (NPK, PK, superphosphate). The results of the leaching tests influences the internal dose assessment greatly, making leaching tests needed in order to achieve more accurate dose assessment. In case of applying 80kg P_2O_5 equivalent fertilizer none of the investigated fertilizers exceeded 0,28% dose increase compared to the unfertilized soil for ^{238}U . I propose taking into consideration the Tessier V. fraction from the results, considered not available under natural conditions, which would give a conservative upper estimate for the increase of the internal radiation dose. This would mean a difference between -11 and 100% in the result of the dose assessment, but the dose increment by the average rate of fertilizer application would not exceed 0,45% compared to the unaltered situation.

X. ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

*Nemzetközi referált folyóiratban megjelent idegen nyelvű publikációk /
Publications in foreign languages*

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Jónás, J. Somlai, T. Kovács: Mobility of ^{232}Th and ^{210}Po in red mud, Journal of Environmental Radioactivity, in press (2018)

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, Sz. Németh, J. Somlai, T. Kovács: Radiological investigation of phosphate fertilizers: leaching studies, Journal of Environmental Radioactivity (2017) doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.10.006

M. Hegedűs, Z. Sas, E. Tóth-Bodrogi, T. Szántó, J. Somlai, T. Kovács: Radiological characterization of clay mixed red mud in particular as regards its leaching features, Journal of Environmental Radioactivity 162-163 (2016) 1-7, doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.05.002

Egyéb, az értekezésben nem szorosan kapcsolódó tudományos közlemények:

*Nemzetközi referált folyóiratban megjelent idegen nyelvű publikációk /
Publications in foreign languages*

N. Akata, Y. Shiroma, N. Ikemoto, A. Kato, M. Hegedűs, M. Tanaka, H. Kakiuchi, T. Kovács: Atmospheric concentration and deposition flux of cosmogenic beryllium-7 at Toki, central part of Japan, Radiation Environment and Medicine, in press (2018)

M. Horváth, C. Ipbüker, M. Hegedűs, T. Kovács, A. H. Tkaczyk: Development of measurement system for adsorption of long-lived radon decay products on the leaf surface of tobacco plants, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2017) doi: 10.1007/s10967-017-5327-6

J. Jónás, J. Somlai, E. Tóth-Bodrogi, M. Hegedűs: Study of remediated coal ash depository from a radiological perspective, Journal of Environmental Radioactivity (2017) doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.11.010

Csordás A., Fábián F., Horváth M., Hegedűs M., Somlai J., Kovács T.: PREPARATION AND CHARACTERISATION OF CERAMIC-BASED THORON SOURCES FOR THORON CALIBRATION CHAMBER; Radiation Protection Dosimetry (2015) doi: 10.1093/rpd/ncv234

Kardos R.; Sas Z.; Hegedűs M.; Shahrokhi A.; Somlai J.; Kovács T.: RADIONUCLIDE CONTENT OF NORM BY-PRODUCTS ORIGINATING FROM THE COAL-FIRED POWER PLANT IN OROSZLANY (HUNGARY); Radiation Protection Dosimetry (2015) doi: 10.1093/rpd/ncv259

Magyar nyelvű referált folyóiratban megjelent publikációk / Publications in Hungarian

Könyvfejezet / Book Chapters

T. Kovács, G. Bator, W. Schroeyers, J. Labrincha, F. Puertas, M. Hegedűs, D. Nicolaidis, M.A. Sanjuán, P. Krivenko, I. N. Grubesa, Z. Sas, B. Michalik, M. Anagostakis, I. Barisic, C. Nuccetelli, R. Trevisi, T. Croymans, S. Schreurs, N. Todorovic, D. Vaiciukyniene, R. Bistrickaite, A. Tkaczyk, K. Kovler, R. Wieggers, R. Doherty: From raw materials to NORM by-products; Naturally Occurring Radioactive Materials in Construction, Woodhead Publishing, 2017, doi:10.1016/B978-0-08-102009-8.00006-2

Kongresszusi kiadvány (nem kivonat) / Other publications

M. Hegedűs, Z. Sas, T. Szantó, J. Somlai, T. Kovács: Radiological investigation of red mud, radon/thoron exhalation and leaching studies; 2015, Leuven, Belgium, COST Action TU1301 NORM4Building Workshop: Residue valorization in construction materials considering chemical and radiological issues

Idegen nyelvű előadás és poszter kivonatos megjelenéssel / Presentations in foreign languages

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács: INVESTIGATION OF THE LEACHING CHARACTERISTICS OF THE Th-232 AND Po-210 CONTENT OF RED MUD; 2016, Veszprém, Hungary, V. Terrestrial Radionuclides in Environment International Conference on Environmental Protection

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács: Comparison of uranium leaching tests on red mud containing model bricks; 2015, Hirosaki, Japan, 2nd Education Symposium on Radiation and Health by Young Scientists (ESRAH2015)

M Horváth, M. Hegedűs, A Csordás, J Somlai, T Kovács: Preliminary study of polonium intake of tobacco plant: adsorption path; 2015, Kusadasi, Turkey, Proceedings of the 3rd International Conference on po and Radioactive Pb isotopes 2015

T Kovács, M. Hegedűs, Z Sas, G Bátor, E Tóth-Bodrogi, J Somlai: STUDY OF THE REUSABILITY OF BAUXIT RESIDUE IN CLAY-BASED BUILDING MATERIALS (FROM A RADIOLOGICAL POINT OF VIEW (GAMMA DOSE, EXHALATION, LEACHABILITY), 2015, Leuven, Belgium, Bauxite Residue Valorization and Best Practices Conference (ISBN:9789460189784)

Z Sas, M. Hegedűs, J Szántó, J Somlai, T Kovács: Radon/thoron exhalation characteristic of heat treated red mud, relationship between internal structure features, possibilities of reduction, 2015, Leuven, Belgium, Bauxite Residue Valorization and Best Practices Conference (ISBN:9789460189784)

J Somlai, Z Sas, A. Csordás, M. Hegedűs, T. Kovács: Radon dose problems and solutions for mitigation in case of show cave of Tapolca (Hungary) following the recommended reference level, 2015, Krakow, Poland, 2nd International Conference Radon in the Environment. (ISBN:978-83-63542-44-3)

Z. Sas, R. Kardos, J. Jónás, M. Hegedűs, A. Shahrokhi, J. Somlai, T. Kovács: Simultaneous determination of radon and thoron exhalation of heat-treated red mud mixed clay; 2014, Hirosaki, JAPAN, The 9th International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-IX)

M. Horváth, E. Tóth-Bodrogi, M. Hegedűs, G. Bátor and T. Kovács: Study of Polonium content in cigarette smoke; 2014, Hirosaki, JAPAN, The 9th International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-IX)

T. Kovács, L. Juhász, J. Somlai, V. Jobbágy, A. Várhegyi, M. Hegedűs: Waste materials' radioactivity of natural origin in Hungary; 2014, Veszprém, Hungary; IV. Terrestrial Radioisotopes in Environment Conference

J. Jónás, T. Kovács, Z. Sas, A. Várhegyi, Z. Gorjanác, M. Hegedűs, J. Somlai: Pb-210 vertical distribution in soil; 2014, Veszprém, Hungary; IV. Terrestrial Radioisotopes in Environment Conference

M. Hegedűs, J. Somlai, T. Kovács: Regarding leaching tests made on model bricks containing various amounts of red mud; 2014, Veszprém, Hungary; IV. Terrestrial Radioisotopes in Environment Conference

Sz. Németh, M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács: Radiological investigation of phosphate fertilizers: leaching studies; 2016, Veszprém, Hungary, V. Terrestrial Radionuclides in Environment International Conference on Environmental Protection

D. Humelnicu, I. Humelnicu, M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, K. Milán, S. János, T. Kovács: U and Th adsorption behaviour of selected additives in cementation of radioactive wastes 2016, Veszprém, Hungary, V. Terrestrial Radionuclides in Environment International Conference on Environmental Protection

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács : Comparison of uranium leaching tests on red mud containing model bricks; 2015, Hirosaki, JAPAN, The 2nd Educational Symposium on Radiation and Health by Young Scientists (ESRAH2015)

M. Hegedűs, E. Tóth-Bodrogi, J. Somlai, T. Kovács : Comparison of uranium leaching tests on red mud containing model bricks; 2015, Kyoto, JAPAN, 15th International Congress of Radiation Research (ICRR2015)

A. Csordás, F. Fábián, M. Horváth, M. Hegedűs, J. Somlai, T. Kovács: Preparation and characterization of ceramic-based thoron sources for thoron calibration chamber; 2014, Hirosaki, JAPAN, The 9th International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-IX)

J. Somlai, Z. Sas, G. Szeiler, E. Tóth-Bodrogi, M. Hegedűs, A. Csordás, T. Kovács: Radiological survey of bottom ash inbuilt schools and kindergartens; 2014, Nis, Serbia; RAD2014 Conference and SEERAS Symposim

Magyar nyelvű előadás és poszter kivonatos megjelenéssel / Presentations in Hungarian

M. Hegedűs, J. Somlai, T. Kovács, M. Horváth, A. Csordás: NORM anyagokból való kioldódási vizsgálatok a vörösiszap példáján; 2014, Veszprém, Hungary, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIV.

A. Csordás, M. Horváth, M. Hegedűs, T. Kovács: Kerámia alapú toron források készítése és minősítése; 2014, Veszprém, Hungary, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIV.

M. Horváth, A. Csordás, M. Hegedűs, T. Kovács: Radionuklidok feldúsulása ipari termékekben és melléktermékekben és azok környezeti hatásai; 2014, Veszprém, Hungary, PhD hallgatók anyagtudományi napja XIV.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Somlai Jánosnak, a témavezetésért, az első utamért Japánba és a szakmai támogatásért.

Köszönöm a segítséget a Radiokémia Tanszék minden volt és jelenlegi dolgozójának, kollégáimnak. Köszönöm Dr. Kovács Tibornak és Dr. Tóth-Bodrogi Editnek a cikkek és pályázatok készítésénél nyújtott segítséget. Köszönöm az előttem lévő, engem tanító és a velem együtt tanuló PhD hallgatóknak a segítséget a mérésekkel kapcsolatban. Köszönöm a hallgatóknak, akik részt vettek a méréseim kivitelezésében, mint Németh Szabolcs, Michai Fotache, Darie Gianina Dumitrita és Cosmin-Stefan Mocanu.

Köszönöm szüleimnek, és az egész családomnak a támogatást, amit kaptam, hogy megértően fogadták, hogy erre-arra járok a világban, és hogy időnként szokatlan órákban is dolgozom.

Köszönöm a barátaimnak, hogy a sok túlóra mellett is rávettek arra, hogy időnként elmenjek lazítani.

Hegedűs Miklós

Veszprém, 2018. január 25.