

# Isotópmigrációs vizsgálatok a Bodai Aleurolit Formáció kőzetmintáin

LÁZÁR Károly,<sup>a,\*</sup> MÁTHÉ Zoltán,<sup>b</sup> MEGYERI János,<sup>a</sup> MELL Péter<sup>a,c</sup> és SZARVAS Tibor<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Isotópkutató Intézet Isotópkalkalmazási Osztály, Konkoly Thege M. út 29 – 33, 1121, Budapest, Magyarország*

<sup>b</sup> *Mecsekérc Zrt, Esztergár L. út 19, 7633, Pécs, Magyarország*

<sup>c</sup> *Nemzetbiztonsági Szolgálat Szakértői Intézet, Budapest 62 Pf. 710/3, 1399, Magyarország*

## 1. Bevezetés

### 1.1. Előzmények

A címben megjelölt vizsgálatok a nagyaktivitású radioaktív hulladékok, kiégett atomerőművi fűtőelemek végleges elhelyezésével kapcsolatosak. A nagyaktivitású hulladékok elhelyezésénél az egyik alapvető nehézséget a hosszú felezési idejű sugárzó izotópok jelenléte okozza. Az atomerőművi fűtőelemekben a használat során egyrészt a hasadás folyamatában, másrészt neutronbefogással keletkeznek igen hosszú felezési idejű, hosszú ideig sugárzó izotópok. Az első csoportba tartozik pl. a <sup>129</sup>I, <sup>99</sup>Tc, a második csoportba a transzurán elemek izotópjai pl. <sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu, <sup>241,243</sup>Am. A kiégett fűtőelemek feldolgozása („reprocesszálása”) során az összetevők egy csoportját újabb hasznosításra ki lehet vonni, de a hosszú felezési idejű fission bomlástermékek visszamaradnak. További lehetőség a hosszú felezési idejű izotópok eltávolítására az ú.n. transzmutáció, de ezzel az eljárással is specifikusan csak egy-egy izotóp távolítható el a nagyszámú sugárzó izotóp közül. Azaz a nukleáris energiatermeléssel elkerülhetetlenül együtt jár a hosszú felezési idejű nagyaktivitású nukleáris hulladékok keletkezése. Akármelyik változat is valósul meg, több-kevesebb nagyaktivitású nukleáris hulladék végleges elhelyezéséről szükséges gondoskodni. Az anyagmennyiségek érzékeltetéseként megemlíthető, hogy a Pakson folyamatosan termelt kb. 2 GW energia termelésének éves hozadéka 43 t kiégett fűtőelem. Ennek az anyagmennyiségnek csak néhány ezrelékét teszik ki az említett hosszú felezési idejű sugárzó izotópok (kb. 6 ezrelék a <sup>239,240</sup>Pu, ill. 2 ezrelék az egyéb transzuránok mennyisége).<sup>1</sup> Eszerint az erőműben évente összesen mintegy 400 kg hosszú felezési idejű sugárzó transzurán izotóp keletkezik.

A nagyaktivitású nukleáris hulladékok elhelyezésére a jelenleg elfogadott irányelv az, hogy a hulladék elhelyezésének feladatát az energiát termelő atomreaktort üzemeltető országnak kell megoldania. Ez a legtöbb esetben azt jelenti, hogy a keletkező hulladék az ország területén marad. Jelenleg Magyarországon is ez a helyzet. (Régebben, a paksi reaktor működésének első tizenöt éves időszakában a fűtőanyag előállítója visszavette az elhasznált, kiégett fűtőelemeket, így azok visszakerültek a Szovjetunióba). Az elhasznált fűtőelemeket először víz alatt tárolják öt évig, utána a kiégett kazetták léghűtéses átmeneti tárolójába (KKÁT) kerülnek, amelyben előreláthatólag még további ötven évig tartózkodnak, utána kerülhetnének a végleges földalatti tárolóhelyre. A KKÁT 1997-ben kezdte meg

működését – azaz kb. negyven év múlva kellene sort keríteni a végleges elhelyezésre.<sup>2</sup>

A végleges tároló elkészítéséig rendelkezésre álló idő alatt számos feladat oldandó meg. Számos, a tárolásra perspektivikusan alkalmas kőzetformáció tulajdonságait fel kell mérni, alkalmasságukat különböző kritériumok szerint összehasonlítani. A kiválasztás következő szakaszában az ígértes kőzetek tulajdonságait részletesebben meg kell vizsgálni. Követve a nemzetközi gyakorlatot, Magyarországon is először egy földalatti kutatólaboratórium létesítése előzné meg a végleges létesítmény kialakítását.<sup>3</sup>

A lehetséges helyszínek előzetes felmérése és vizsgálata megkezdődött. A mecseki uránbánya zárási munkáival egy időben felmerült, hogy az uránt is tartalmazó Kővágószőlősi Homokkő alatti Bodai Aleurolit Formáció is alkalmas lehet a tároló kialakítására. Az uránbánya meglévő infrastruktúráját részben hasznosítva, 1040 m mélységben vágat készült a Bodai Aleurolit Formációban. A vágatból számos kutatófúrást hajtottak, és néhány évig átmenetileg többféle műszert is telepítettek a vágat végén létesített földalatti kutatólaboratóriumban. A működés öt éve alatt nagy mennyiségű információ gyűlt össze – részletes jelentés készült. A jelentés fő megállapítása, hogy „nem merült fel olyan körülmény, ami arra utalna, hogy a Bodai Aleurolit Formáció nem alkalmas nagyaktivitású hulladéktároló létesítésére...<sup>4</sup> Az újabb koncepciók kisebb mélységben történő elhelyezést ajánlanak, a mélységi kutatólaborort megszüntették. Mivel a 700 – 900 m vastagságú Bodai Aleurolit Formáció felszíni elterjedési területe a Ny-Mecsekben 15 km<sup>2</sup>, a várakozások szerint közbülső, 400 – 500 m mélységben is jó eséllyel lesz kialakítható a kutatólaboratórium, ill. a végleges tároló ugyanebben a kőzettestben.

A formáció 245 – 255 millió évvel ezelőtt a felső-perm időszakban, félsivatagi-sivatagi klímán sekélyvízi sóstavi körülmények között keletkezett playa üledékből. A formáció kőzettípusainak (albitos agyagkő, „igazi” aleurolit, albitolit, dolomit, homokkő) fő ásványtani összetevői agyagásványok (meghatározó az illit-muszkovit, mellele klorit és kevés szmektit), földpátok (autigén albit), kvarc, karbonátok (kalcit és dolomit). Az uralkodó kőzettípus az albitos agyagkő, két meghatározó ásványa az illit-muszkovit (35 – 50 %) és az autigén albit (20 – 40 %). A kőzet kemény, vörösbarna színét

\* Tel: 1-392-2537; fax: 1-392-2584; e-mail: lazar@iki.kfki.hu

az 5 – 10 % hematit adja. Az agyagásványok nyitott réteges szerkezete előnyös a kationcsere szempontjából. A kőzet porozitása 2 -3 %.<sup>5,6</sup>

## 1.2. Izotópmigrációs vizsgálatok

A minősítés szempontjai közül az egyik igen fontos a kőzet tulajdonságainak vizsgálata az izotópmigrációs folyamatok tekintetében. A vizsgálatok során arra keresnek választ, hogy a kőzetvízben migráló izotópok és a kőzetalkotó ásványos összetevők között milyen, a terjedést befolyásoló kölcsönhatások vannak.

A folyamatok leírásának egyik egyszerű szemlélete szerint a repedésekben, pórusokban szivárgó kőzetvíz viszi magával az izotópot, a kőzetvízben az adott pH és potenciálviszonyoknak megfelelő pozitív vagy negatív töltésű hidratált komplexként.<sup>7</sup> A komplex ionok kölcsönhatnak a kőzettel és a szivárgó kőzetvízhez képest lemaradnak.<sup>8</sup>

Az ennek ennek megfelelő egyenlet:

$$v_{\text{izotóp}}/v_{\text{kőzetvíz}} = 1 / \{1 + K_d \rho [(1 - \varepsilon) / \varepsilon]\} \quad (1)$$

ahol  $\rho$  a sűrűség, a porozitás.  $K_d$  az u.n. megoszlási hányados.

A  $K_d$  a szorpciót jellemzi, azt mutatja, hogy mekkora az aktivitáskoncentráció csökkenés a szorpció folyamán, az eredeti  $I_0$  aktivitáskoncentráció és a szorpció egyensúly beálltakor mérhető  $I_e$  egyensúlyi aktivitáskoncentrációk mérésével számolható:

$$K_d = [(I_0 - I_e) / I_e] (V_L / m) \quad , \quad (2)$$

ahol  $m$  a minta tömege és  $V_L$  az oldat térfogata.

Ez a közelítés egyszerű és szemléletes, közvetlen kapcsolatot teremt a szorpció tulajdonságok és az izotópterjedés között. A kőzetek minősítéséhez első közelítésben a fenti két egyenlet alapján végeznek pormintákon méréseket. A kapott adatok azonban a valós körülmények között általában csak korlátozottan érvényesek. Például a valóságban a folyadék/szilárd fázisok aránya egész más nagyságrendben van, a kompakt kőzet porozitása, permeabilitása is más, mint a megőrölt pormintáknál. A valósághoz közelebb álló adatok nyerhetők, ha a kísérleteket valódi kőzetmintákon, pl. fűrómagokon végezzük. Egy ilyen elrendezést, az ú.n. áttörési mérések elvét mutatja a 4. ábra. A hengeres mérőcellát egy, a vizsgálandó kőzetmintából származó fűrómag korong osztja ketté. A cella egyik oldalán a mérendő, hosszú felezési izotópot kis koncentrációban tartalmazó oldat, a másik oldalon pedig izotópot nem tartalmazó kőzetvíz van. Az idő múlásával a vizsgálandó izotóp átdiffundál a kőzet pórusain és aktivitása az eredetileg csak inaktív kőzetvízben is mérhető lesz. Az ezt leíró egyenlet:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{AD_{\text{eff}}}{VL} t - \frac{\alpha AL}{6V} \quad , \quad (3)$$

ahol  $C(t)$  az eredetileg inaktív cellában  $t$  időben megjelenő aktivitáskoncentráció,  $C_0$  a mérőcella másik oldalán az eredeti aktivitáskoncentráció.  $A$  a minta teljes keresztmetszete,

amin keresztül a migráció történik,  $L$  a minta vastagsága,  $V$  a mérőcella egy-egy cellafelének a térfogata. A kőzettel való kölcsönhatás erősségét mutatja az  $\alpha$ , az ú.n. kőzet-kapacitás faktor - annál nagyobb, minél inkább kölcsönhat a vándorló ion a kőzettel (pl. szorpció, vagy a kőzetben lejátszódó egyéb, pl. redox folyamatban). Az egyenlet segítségével meghatározható a fontos paraméter, az effektív diffúziós állandó,  $D_{\text{eff}}$ . A mérés során a cella két tételéről időnként kismennyiségű mintát vesznek, és meghatározzák az izotópok aktivitáskoncentrációit. A mérések legegyszerűbben akkor értékelhetők ki, ha  $C_0$  a mérés folyamán nem változik jelentősen. Ez általában az áttörés kezdeti szakaszában teljesül, ekkor a koncentrációnövekedés időben arányos az effektív diffúziós állandóval.

Az ilyen típusú mérések már sokkal inkább jellemzik a valódi viszonyokat. A sugárzó izotópok használata azért előnyös, mert kis koncentrációban használhatók, a méréskor nem változnak meg a kőzetvíz koncentráció, ionerősség, pH viszonyai. További előny, hogy a mérés áramlásmentes körülmények között történik (az (1) egyenlet kiindulási alapfeltevése, a kőzetvíz szivárgásra való tekintet nélkül).

## 1.3. A vizsgálatok első, megalapozó szakasza és az újabb célok

Bodai Agyagkő Formációból származó minták izotópmigrációs vizsgálatába már az első, 1995 – 1998 közötti periódusban bekapcsolódtunk, az 1040 m mélységben megnyitott vágatból indított fűrásokból származó minták vizsgálatával. A mintákon végeztünk szorpció ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{125}\text{I}$ ) és migrációs – diffúziós ( $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{I}$ ) vizsgálatokat is. A várakozásoknak megfelelően a Sr és a Cs kisebb-nagyobb mértékben szorbeálódott, a legnagyobb effektív diffúziós állandót a  $^{125}\text{I}$  esetén kaptuk. Az áttörési mérések mellett egyéb kísérleti elrendezéseket is használtunk. A különböző kísérleti elrendezésekben kapott eredmények egy nagyságrendben belül voltak,  $D_{\text{eff}, \text{jód}} \approx 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  adódott. Érdemes megemlíteni, hogy az áttörési méréseknél a (3) egyenlet  $\alpha$  kapacitásfaktorára 1.27 adódott, ami a jód és a kőzet bizonyos kölcsönhatását mutatja. Ezt a kölcsönhatást redox folyamatoknak tulajdonítottuk, feltételezzük, hogy a jódionok egy része elemi jódá oxidálódott. (A kapcsolódó redukciós folyamat lehet pl.  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .)

A munka első periódusában a vizsgálatokkal részt vettünk egy nemzetközi (NAÜ által koordinált) komplex projektben, a mi feladatunk az agyagos kőzetek sajátosságainak elemzése volt. A projekt eredményeiről beszámoló is készült.<sup>8</sup> Mind a szorpció, mind a migrációs mérések eredményeit feldolgoztuk külön-külön alaposabban és közleményekben is leírtuk.<sup>9,10</sup>

A vizsgálatok eredményeiből az a következtetés is adódott, hogy ha előzetes becslésként az izotópterjedés felső határának várható értékét szeretnénk megtudni, akkor anionos komponensek terjedését érdemes vizsgálni. Így újabb vizsgálatainkhoz a  $^{99}\text{TcO}_4^-$  és  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  anionokat választottuk ki. A technécium széles pH és potenciáltartományban  $\text{TcO}_4^-$  anionként stabilis, a hidrogénkarbonát anionok  $6 < \text{pH} < 10$  között stabilisak, 10 feletti pH értékeknél a karbonát anion stabilis.<sup>7</sup> Továbbá érdemes kísérletileg közvetlenül azt is összehasonlítani, hogy a viszonylag gyorsan terjedő anionok terjedési sebessége hogy viszonylik a víz öndiffúziójának

sebességéhez az adott kőzetmintákban. Ezért megmértük a víz öndiffúziójának sebességét triciált vízzel (HTO) is.

Az említett anionok ill. HTO effektív diffúziós állandóját mértük mind nagyobb (~ 1040 m), mind közepes (570 m) mélységből származó mintákon.

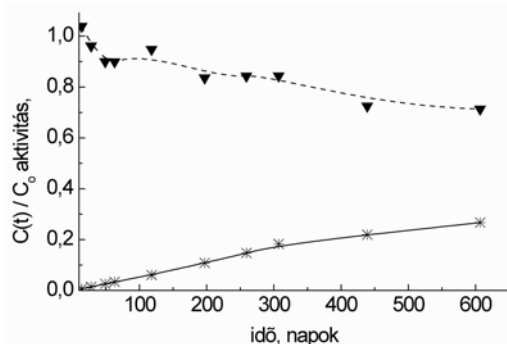
Újabb vizsgálataink is beépülnek nemzetközi projektekbe – nevezetesen az EURATOM izotópmigrációs folyamatokat vizsgáló Európai Unió projektjeibe. A projektek részletesen vizsgálták a nagyaktivitású nukleáris hulladékok elhelyezésére perspektivikusan alkalmas agyagos kőzetek tulajdonságait (Callovo-Oxfordian – Franciaországban, Opalinus Clay – Svájcban, ill. Boom Clay – Belgiumban). A tanulmányozásba bevont agyagos kőzetek sajátosságainak körét lehetett a Bodai Aleurolit Formáció (BAF) tulajdonságaival bővíteni. Nevezetesen a BAF a tanulmányozott kőzetek közül a legidősebb (~ 260 millió év) átalakulási folyamataiban (diagenézis) a BAF volt kitéve a legmagasabb hőmérsékletnek (~ 200 °C), és a BAF további különlegessége, hogy lúgos-oxidatív körülmények között képződött, míg a másik három formáció kialakulása során több-kevesebb redukív hatásnak is ki volt téve.<sup>5,6</sup>

## 2. Eredmények

Számos, különböző helyről származó mintán vizsgáltuk a  $^{99}\text{TcO}_4^-$  és  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  anionok ill. a triciált víz áttörését. A vizsgált kőzetminták a BAF különböző zónáiból származnak (1040, ill. 570 m mélységből). Az adott zónák kialakulása részben eltérő körülmények között zajlott, ennek megfelelően a minták ásványi összetétele is többé-kevésbé eltérő. Az eltérő ásványi összetétel azonban nem volt jelentős hatással a vizsgált izotópok migrációjára, az egyes minták között legfeljebb néhány-szoros eltérés mutatkozott  $D_{\text{eff}}$  értékében. Példaként egy-egy áttörési görbét mutatunk be a vizsgált radioizotóponként.

### 2.1. Technetát ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ )

A  $\text{TcO}_4^-$  a környezetével legkevésbé kölcsönható anion, az 1. ábrán ennek egyik áttörési görbéje látható. A mérés a kőzetvíz eredeti, pH = 8-as közegében történt.



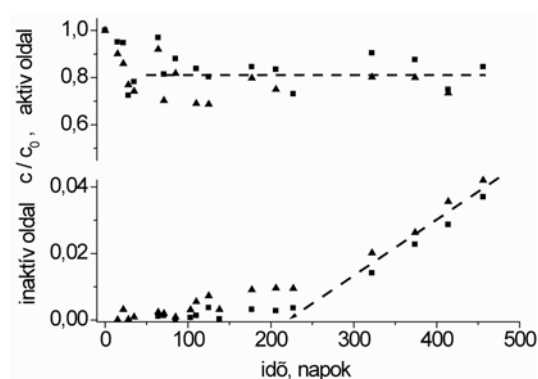
1. Ábra. A  $^{99}\text{TcO}_4^-$  aktivitása az eredeti oldatban (felső görbe), ill. „áttörés” az eredetileg inaktív oldalon (alsó görbe)

Látható, hogy nincs jelentősebb kölcsönhatás, a (3) egyenlet  $\alpha$  kapacitásfaktorának értéke 0-hoz közeli. Az első

időszakban kb. 10 %-os aktivitáscsökkenés tapasztalható az eredetileg inaktív oldalon. Az alsó görbén az első 300 napon látható intenzitásnövekedésből (áttörésből) számított  $D_{\text{eff}}$  értéke  $4,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 2.2. Hidrogénkarbonát és karbonát ( $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ )

A BAF kőzetvíze eredetileg 0,013 mól/L koncentrációban tartalmaz hidrogénkarbonát anionokat. Ehhez képest elhanyagolható mennyiségű kémiai koncentrációnövekedést okozott a méréshez hozzáadott  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$ . A pH = 8-as kőzetvízben mért áttörési görbe hasonló az 1. ábrán bemutatotthoz. Ennél az anionnál végeztünk mérést pH = 12 értéknél is, modellezendő a nagyaktivitású hulladéktároló egyik műszaki gátja, a betonköpeny és a kőzetvíz kölcsönhatásakor bekövetkező pH növekedést. Ekkor a 2. ábrán látható áttörési görbét kaptuk.

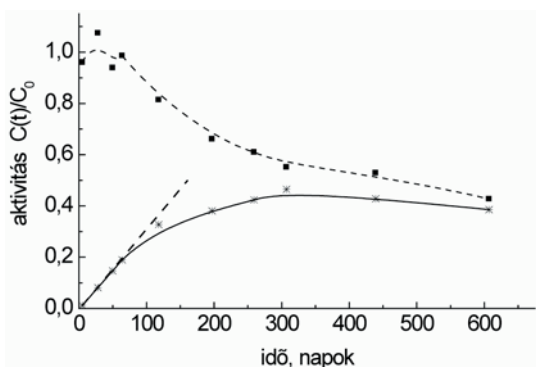


2. Ábra. A  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  pH = 12 -es kőzetvízben mért áttörési görbéje. (A ■ és ▲ karakterek két különböző mintával végzett mérések pontjait jelölik.)

Az ábra alsó görbéje 220 napos tengelymetszetéből a (3) egyenletben az  $\alpha$  kapacitásfaktor értékére 1,1 adódik. Ez a közzel való erős kölcsönhatást mutatja. Az ábra alsó, áttörési görbéjét összehasonlítva az ugyanazonok a mintákon pH = 8 -nál talált görbékkel, amelyeken már nem sokkal a mérések megkezdése után megkezdődik az egyenletes áttörés, látható, hogy a pH változtatásnak jelentős hatása van. A két áttörési görbe közti különbséget a  $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$  egyensúllyal magyarázzuk, a magasabb pH-n az egyensúly jobbra tolódik. A jelenlévő  $\text{CO}_3^{2-}$  ionok valószínűleg részt vesznek a kőzet karbonát fázisával lejátszódó izotópcseré folyamatban:  $^{14}\text{CO}_3^{2-} \text{ oldat} + \text{CO}_3^{2-} \text{ dolomit} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} \text{ oldat} + ^{14}\text{CO}_3^{2-} \text{ dolomit}$ . Az ábrán a 220 nap utáni áttörés meredekségéből a  $D_{\text{eff}}$  értékére  $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  adódik a (3) egyenlet alapján.

### 2.3. Triciált víz (HTO)

Triciált vízzel mérve gyorsabb az áttörés folyamata. Egy ilyen mérés görbéit mutatjuk be a 3. ábrán. Mint az ábrán látható, HTO-val az áttörés sokkal gyorsabb – a két térfél között a triciált víz kb. egy év alatt már egyenletesen oszlik el. Az első két hónap mérési adatai alapján a kezdeti meredekségből még jól meghatározható a  $D_{\text{eff}}$  értékére az előbbieken ismertetett anionos komponensek effektív diffúziós állandójához képest kb. egy nagyságrenddel nagyobb érték,  $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  adódik.



3. Ábra. A víz öndiffúziója HTO áttörésével mérve. Az aktivitások változása a mérőcella két téréfélén: az aktív oldal (felső görbe) és az eredetileg inaktív oldal (alsó görbe). Az ábrára rajzolt egyenes az első négy mérési pont alapján meghatározott meredekség.

### 3. Diskusszió

A két vizsgált anionos migráló komponens, a  $^{99}\text{TcO}_4^-$  és a  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  nem lép jelentős kölcsönhatásba a BAF ásványi komponenseivel a kőzetvízre természetes körülmények között jellemző pH=8-as közegben. Erre egyrészt abból következtetünk, hogy az effektív diffúziós állandó értékei nem nagyon különböznek a különböző helyekről származó mintákat összehasonlítva. Másrészt az áttörési göbök nagyrészt  $t = 0$  időpont körül indulnak, a (3) egyenletben  $\alpha$  értéke 0-hoz közeli. A  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  migrációjánál a pH = 12-es közegben valószínűleg fellép az izotópcsera az oldat karbonát anionjai és a kőzet karbonátos komponensei között, ahogy erre a (3) egyenlet  $\alpha$  kapacitásfaktora 1,1-es értékéből következtetünk.

A látszólagos diffúziós állandó,  $D_a$  értéke is becsülhető az effektív diffúziós állandó és a porozitás ismeretében. A Bruggeman egyenlet szerint<sup>11</sup>

$$D_a \approx D_{eff} / \sqrt{\varepsilon} \quad (4)$$

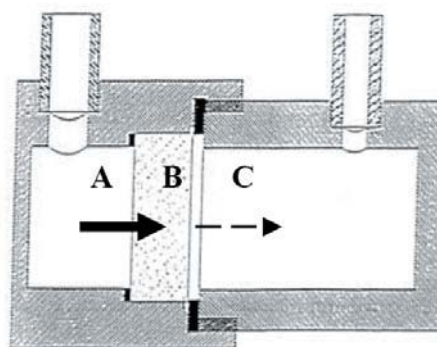
ahol  $\varepsilon$  a porozitás. Néhány kiválasztott mintánk pórusméret-eloszlását a közös EU projekt keretében megvizsgálták mikro-autoradiográfias módszerrel. Átlagos pórusméretnek < 3 nm, porozitásnak 2.57 % adódott<sup>12</sup>. Így a Bruggeman egyenlet alapján a  $^{99}\text{TcO}_4^-$  és  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  anionokra az előbbiekből bemutatott  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  nagyságrendű effektív diffúziós állandó átszámításával egy nagyságrenddel nagyobb,  $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  látszólagos diffúziós állandó adódik. Ez a diffúziós állandó valószínűleg alulbecsült érték, u.i. nem biztos, hogy a 2,6 %-os porozitásnál a pórusok mindegyike több oldalról is átjárható a migráló komponensek számára (azaz az „effektív”  $\varepsilon$  kisebb,  $D_a$  nagyobb a (4) egyenletben). Továbbá az agyagalkotó ásványok szemcséinek felületén kialakulhatnak hidratált rétegek, melyekben a diffúzió korlátozott. Ez  $\varepsilon$  effektív értékének további csökkenését, azaz  $D_a$  további növekedését jelenti. A valóságban az anionok látszólagos diffúziós állandója így valószínűleg  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  értékhez közelít. Érdemes ezt az értéket összehasonlítani az ionok vizes közegű elektrolitokban mérhető öndiffúziós állandójával, melynek értéke  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>13</sup> A különbség kisebb, mint egy nagyságrend. Ez is azt mutatja, hogy a migráció során a vizsgált anionos komponensek jelentősebb kölcsönhatás nélkül vándorolnak a kőzet rendelkezésre álló pórusain keresztül a kőzetvízes közegben.

Egyszerűsített becslés is tehető a migrációs távolságra a mért  $D_{eff}$  értékek alapján. Példaként százezer évet véve a nagyaktivitású hulladéktároló üzemidejének, az egyszerű  $x = \sqrt{Dt}$  közelítést alkalmazva és a  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  diffúziós állandót használva az  $x$  migrációs távolságra ~ 1,8 méter adódik. Azaz, ha a kőzetvíz nyugalomban van, a vizsgált anionos komponensek százezer év alatt kevesebb, mint 2 métert vándorolnak a formáció agyagos jellegű kőzeteinek pórusaiban. Ahogy a bevezetésben is már részleteztük, a kőzettel való kölcsönhatások csökkentik a migrációsebességet, vagyis az előbbi, 1,8 méteres becsült távolságérték valószínűleg egyben felső határnak is tekinthető.

A BAF mintákon elvégzett vizsgálatok és bemutatott eredmények mindenképpen csak kezdetieknek tekinthetők. A nagyaktivitású hulladéktárolók szempontjából szóba jöhető említett egyéb szilárd agyagos kőzetek (Callovo Oxfordian, ill. Opalinus) vizsgálati eredményei széles körben hozzáférhetőek<sup>12,14</sup> – ezekből valószínűleg igen sok analógia hasznosítható a BAF kőzetek tekintetében, de ezek valószínűleg csak az elvégzendő vizsgálatok egy részét helyettesíthetik majd. Az agyagos kőzetekben lejátszódó migrációs folyamatok tanulmányozásának új szempontjai is felmerültek időközben – nemrég kezdődött egy újabb EU koordinált projekt, amely kifejezetten a redox folyamatok izotópmigráció folyamatára gyakorolt hatásait tanulmányozza - ez a projekt is támogatja a BAF minták ilyen szempontból történő vizsgálatát. (U.i. a BAF réteges szerkezetű agyagásványai tartalmaznak vas ionokat, ezeken könnyen lejátszódhat a  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  redox folyamat.)

### 4. Kísérleti rész

A kísérletekhez használt mérőcella sematikus rajza a 4. ábrán látható.



4. Ábra. A mérésekhez használt áttörési cella sematikus vázlata. A: a mérendő aktív izotópot is tartalmazó kőzetvíz, B: a kőzetminta, C: a kísérlet kezdetén inaktív kőzetvíz.

A kísérleteket kétféle, 47 és 64 mm átmérőjű fűrómaggal végeztük, ennek megfelelően készültek a hengeres mérőcellák is. A kisebb cellában egy-egy oldat térfogata kb. 90, a nagyobb cellában 170 ml volt. A fűrómag szeletek vastagsága kb. 8 mm. A nyomjelzéshez kb. 6 MBq  $^{99}\text{TcO}_4^-$  oldatot adtunk a kőzetvízhez – ez megfelelt kb.  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  koncentrációnak. A  $^{14}\text{C}$  jelzést kb 8 MBq  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  hozzáadásával, majd az eredeti ( $\text{HCO}_3^-$  ionokat is tartalmazó) kőzetvíz pH-ja beállításával végeztük. A

HTO aktivitása 10 MBq volt. Egy-egy méréshez a cellák két oldaláról 20 – 20 mikroliter mintát vettünk – és ezek aktivitását mértük folyadékszintillációs detektorral.

A vizsgált kőzetminták fő összetevői az albit és az agyagásványok (klorit, illit/muszkovit), kisebb mennyiségben hematit, kalcit/dolomit. A kőzetvíz fő kationos komponense  $\text{Na}^+$ , anionos komponense a  $\text{HCO}_3^-$  (kb. 0.013 mol/L) és kevesebb szulfát.

A minták és a mérések részletesebb leírásai megtalálhatók az említett FUNMIG reportokban.<sup>12,14</sup>

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton is megköszönik az RHK Kft hozzájárulását a Bodai Aleurolit Formációból származó minták felhasználásához. A szerzők köszönetüket fejezik ki az EU FP6 FUNMIG IP 516514-es és FP7 ReCosy CP 212287-es keretprogramokból származó támogatásért, mely a kísérletek elvégzését lehetővé tette.

### Hivatkozások

1. Lakosi László közlése. Hasonló átlagos adatok találhatóak a [www.whatisnuclear.com](http://www.whatisnuclear.com) honlapon.
2. Ormai, P.; *Nemzetközi és hazai törekvések a radioaktív hulladékok biztonságos kezelésére és elhelyezésére*, RHK Kht, 2003.

### Studies on migration of radionuclides in Boda Claystone samples

Preliminary screening studies revealed that the Boda Claystone Formation is a perspective host rock for disposal of high level nuclear waste in Hungary. As a part of the preliminary evaluation, measurements on migration of various radionuclides have also been performed.

Migration of anionic radionuclides has been studied in borecore samples of Boda Claystone. The values of effective diffusion constants,  $D_{eff}$  have been determined for  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  anions, and for tritiated water, HTO as well, from break-through experiments. The measurements have been evaluated by using Eq. (3). Samples were collected from different depths (540 and 1040 m), and consequently, their compositions were slightly different. In

3. *A hosszú élettartamú, nagy aktivitású hulladékok végleges elhelyezésének előkészítése*, [www.rhk.hu/tevekeny/jovo4.htm](http://www.rhk.hu/tevekeny/jovo4.htm)
4. Bárdossy, Gy.; *A radioaktív hulladék hazai elhelyezésének földtudományi alapjai* (Székfoglalók a Magyar Tudományos Akadémián) MTA, 1999.
5. Árkai, P., Balogh, K., Demény, A., Fórizs, I., Nagy, G., Máthé, Z.; *Acta Geologica Hungarica*, 2000, 43, 351-378.
6. R. Varga, A., Szakmáry, Gy., Raucsik, B., Máthé, Z.; *Acta Geologica Hungarica*, 2005, 48, 49-68.
7. Brookins, D.G.; *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer, Berlin 1988.
8. Lázár, K.; in: *Extrapolation of short term observations to time periods relevant to the isolation of long lived radioactive waste*, IAEA-TECDOC-1177, IAEA, Wien, 2000, p. 57-61.
9. Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Csicsák, J., Lázár, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 268, 405–410.
10. Mell, P., Megyeri, J., Riess, L., Máthé, Z., Hámos, G., Lázár, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2006, 268, 411–417.
11. Rose, D.A.; *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, 14, 256-264.
12. Lázár, K., Megyeri, J., Szarvas, T., Parneix, J.-C., Máthé, Z.; in *3rd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project „Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG*, ed: Buckau, G., Kienzler, B., and Duro, L., *NDA Report*, 2008, 185 – 190.
13. Erdey-Grúz, T., Schay, G., *Elméleti Fizikai Kémia, III. köt.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1962.
14. Lázár, K., Megyeri, J., Máthé, Z.; in *2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project „Fundamental Processes of Radionuclide Migration” - 6th EC FP IP FUNMIG*, ed: Buckau, G., Kienzler, B., and Duro, L., *SKB TR-07-05*, 2007, 201 – 205.

spite of the different compositions, the values of the  $D_{eff}$  obtained for  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and  $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$  were in the same order,  $\sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . The diffusion of tritiated water was faster with an order of magnitude.

Considering these values of  $D_{eff}$  two points are worth mentioning: (1) These values are close to the self diffusion constants of anions in aqueous media, i.e. these studied anionic species migrate through the samples without noticeable interaction with the rock. (2) An approximate estimation can be done for an upper limit of migration distance of these non-interacting species during a proposed operation time span of a high level nuclear waste repository,  $\sim 1.8 \text{ m}$  distance is estimated for hundred thousand years (provided there is no flow or filtration of ground water).