

**Vilniaus universitetas**  
**Fizikos fakultetas**  
**Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra**

Algirdas Pabedinskas

**RADIOANGLIES SKLAIDOS BIOSFEROJE TYRIMAS BRANDUOLINĖS  
ELEKTRINĖS APLINKOJE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminė fizika

Studentas	Algirdas Pabedinskas
Darbo vadovas	Dr. Žilvinas Ežerinskis
Konsultantė	Dr. Justina Šapolaitė
Recenzentas	Doc. dr. Valdemaras Aleksa
Katedros vedėjas	Prof. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2017

# Turinys

Įvadas.....	3
Darbo tikslas:.....	5
Darbo uždaviniai: .....	5
1. Literatūros apžvalga .....	6
1.1 Anglis aplinkoje.....	6
1.2 Antropogeniniai radioanglies šaltiniai .....	8
1.3 Ignalinos atominė elektrinė.....	11
1.4 Medžio rievių datavimas.....	13
1.5 Medžio augimo modelis.....	14
1.6 Radioanglis medžių rievėse .....	15
1.7 Medžio fiziologija.....	15
1.8 Medienos bandinio paėmimas ir rievių skaičiavimas .....	19
1.9 Cheminis bandinių paruošimas.....	21
1.10 Grafitizavimo sistema AGE-3 .....	22
1.11 <sup>14</sup> C izotopo masių spektrometrija .....	23
2. Tyrimo metodika .....	25
2.1 Bandinių paruošimas.....	25
2.2 Cheminis apdorojimas .....	28
2.3 Grafitizavimo procedūra .....	29
2.4 Vienos pakopos greitintuvo masių spektrometras .....	33
2.5 AMS analizės procedūra .....	36
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	39
Išvados .....	48
Literatūros sąrašas: .....	49
Santrauka .....	54
Summary.....	55
Padėka.....	56

## Ivadas

Radioanglis yra ilgaamžis radionuklidas (pusėjimo trukmė  $5730 \pm 30$  metų), kurio daugiausia susidaro dėl kosminių spindulių Žemės atmosferoje. Susidariusi radioanglis yra oksiduojama į  $^{14}\text{CO}_2$  ir būdama dujinės formos dalyvauja sudėtingame globaliame anglies cikle [1]. Yra žinoma, kad radioanglies yra visur: vandenyje, augaluose, gyvūnuose, taip pat ir žmonių organizmuose. Platus anglies pasklidimas aplinkoje ir jos apykaita gyvuosiuose organizmuose sukūrė palankias sąlygas šiam anglies izotopui tapti itin svarbiam ir vertingam. 1960 m. Willardas Libby'is gavo Nobelio premiją už datavimo  $^{14}\text{C}$  metodu atradimą, tai atvėrė plačias tyrimų galimybes įvairiose mokslo srityse, pavyzdžiui, chemijoje, fizikoje ir ypač istorijoje.

Įvairios pasaulio laboratorijos radioanglies savybes pritaikė žmonijos istorijos tyrimuose, pavyzdžiui, su dešimčių metų paklaida galima nustatyti kad ir seniausių archeologinių iškasenų amžių. Datavimas radioanglies metodu pasitarnavo ir kaip puikus plagijavimo demaskavimo metodas, kurį pasitelkus galima tiksliai nustatyti drobės, ant kurios nutapytas paveikslas, amžių. Aplinkos tyrimuose radioanglies kiekio nustatymas leido rinkti papildomą informaciją apie šiuolaikinius ir praeities įvykius mūsų pasaulyje. Iš įvairaus amžiaus ir būklės medžių likučių buvo surinkta rėvių mėginių, kurių radioanglies tyrimai atskleidė netikėtų faktų apie Žemės planetos magnetinį lauką ir Saulės aktyvumą [2].

Radioanglis atmosferoje susidaro ne tik natūraliai dėl kosminės spinduliuotės, bet ir dėl įvairios antropogeninės žmonių veiklos. Pagrindiniai antropogeninės radioanglies šaltiniai yra branduolinės energetikos objektai. Radioanglis dėl savo ilgo skilimo pusperiodžio ir didelio mobilumo biosferoje yra svarbus elementas branduolinės energetikos industrijoje.  $^{14}\text{C}$  yra aptinkama visuose branduolinio reaktoriaus pagrindiniuose komponentuose, valymo sistemose ar konstrukcijų komponentuose.  $^{14}\text{C}$  radionuklidas branduoliniame objekte susidaro dėl neutroninės spinduliuotės sąveikos su deguonimi ( $^{17}\text{O}$ ), azotu ( $^{14}\text{N}$ ) ir anglimi ( $^{13}\text{C}$ ). Iš branduolinio objekto  $^{14}\text{C}$  į aplinką patenka dujų ir skysčių pavidalu, taip pat kartu su kietomis branduolinėmis atliekomis. Todėl labai svarbu mus supančioje aplinkoje atskirti natūralius ir antropogeninius radioanglies šaltinius, nes jie yra svarbi informacija, padedanti ne tik pritaikyti radioanglį aplinkos ir klimato kaitos moksliniuose tyrimuose, bet ir įvertinti apšvitą dėl  $^{14}\text{C}$  emisijos.

Kadangi vykstant fotosintezei augalai iš atmosferos įsisavina radioanglį, medžių rėvių analizė yra veiksminga branduolinių objektų veikimo sąlygų stebėjimo priemonė. Todėl šiame darbe buvo siekiama nustatyti Ignalinos atominės elektrinės kuriamos  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimą ir palyginti ją

su fonine  $^{14}\text{C}$  koncentracija. Buvo iširta apie 340 bandinių, kurie buvo išskirti ir chemiškai bei fiziškai paruošti. Bendra viso projekto trukmė – apie pusantrų metų.

## **Darbo tikslas:**

Nustatyti Ignalinos atominės elektrinės kuriamos  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį ir palyginti su fonine  $^{14}\text{C}$  koncentracija.

## **Darbo uždaviniai:**

1. Nustatyti vienos pakopos greitintuvo masių spektrometro  $^{14}\text{C}$  aptikimo ribą ir matavimo tikslumą.
2. Atlikti  $^{14}\text{C}$  koncentracijos foninius matavimus medžių rievėse ir palyginti su šiaurinio pusrutulio  $^{14}\text{C}$  fonu.
3. Įvertinti  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį branduolinio objekto aplinkoje ir apskaičiuoti lokalų  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimą, bei atlikti preliminarų dozės vertinimą.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1 Anglis aplinkoje

Visi gamtoje aptinkami cheminiai elementai yra suskirstyti pagal atominį skaičių ir užima atitinkamą vietą cheminių elementų lentelėje. Atominis skaičius priklauso nuo protonų skaičiaus atomo branduolyje, kur protonai ir neutronai yra vadinami nukleonais. Nukleonų masės yra artimos:  $m_{\text{protono}}=1,6726\cdot 10^{-27}$  kg, o  $m_{\text{neutono}}=1,6749\cdot 10^{-27}$  kg. Įvairūs elementai gali turėti nevienodą atominį skaičių, lyginant jį su atominiu masės skaičiumi. Tokį elemento parametą lemia neutronų skaičius branduolyje, jie vadinami pasirinkto cheminio elemento izotopais.

Anglis – IVA grupės nemetalas, vienas iš svarbiausių cheminių elementų gamtoje. Anglis turi tris natūralius izotopus, iš kurių  $^{12}\text{C}$  ir  $^{13}\text{C}$  yra stabilūs, o  $^{14}\text{C}$  yra nestabilus ir skyla beta skilimu su ~5730 metų pusėjimo trukme. Iš visos aplinkoje esančios anglies  $^{12}\text{C}$  izotopo yra 98,89 proc.,  $^{13}\text{C}$  izotopo – 1,11 proc., o  $^{14}\text{C}$  kiekis yra itin mažas ir siekia apie  $\sim 10^{-10}$  proc. [3]. Anglis yra ketvirtas pagal paplitimą elementas gamtoje, todėl anglies aptinkama visose gyvybės formose, o žmogaus organizme anglis sudaro 22,85 proc. bendros kūno masės. Šis elementas įeina į daugelio organinių junginių cheminę sudėtį, todėl yra itin patogus atlikti įvairiems tyrimams [4].

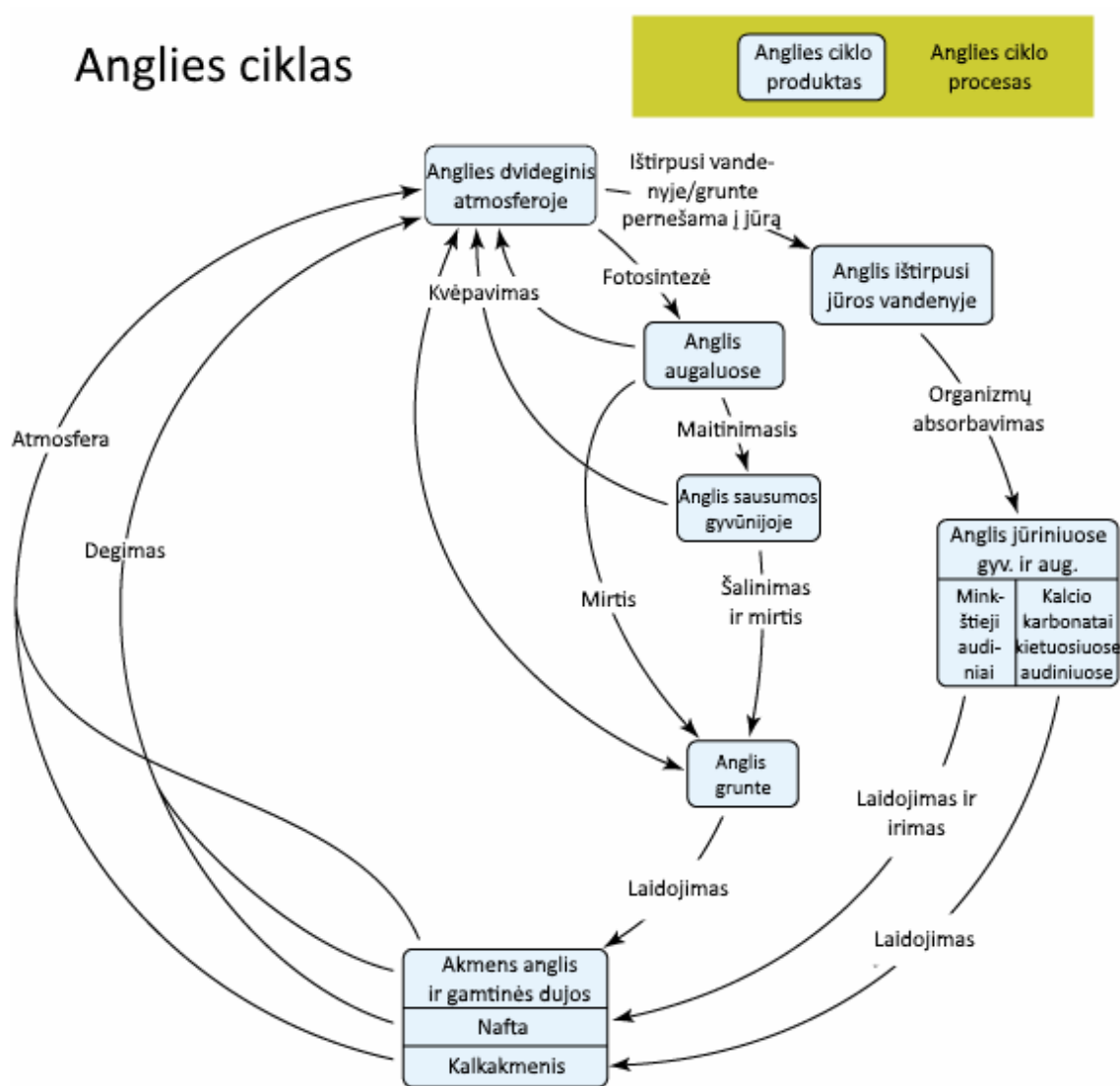
Anglis formuojasi į alotropines atmainas, kurios suskirstytos į dviejų ir trijų dimensijų formas. Tokiose struktūrose anglies atomai formuojasi į struktūras ir gali sudaryti tokias alotropines formas: amorfinė anglis, grafitas, deimantas, fulerenas [5]. Grafitas yra kristalinė anglies alotropinė forma, jam būdingos unikalios savybės, pavyzdžiui, jis ypač minkštas, lengvai trupa, atsparus aukštai temperatūrai ir inertiškas daugeliui medžiagų [6], [7].

Aplinkoje anglis daugiausia aptinkama  $\text{CO}_2$  dujų pavidalu. Atmosferoje anglies dioksido yra 0,039 proc., o hidrosferoje ištirpusių  $\text{CO}_2$  dujų yra apie 60 kartų daugiau [8].  $\text{CO}_2$  dujos – tai natūralios kilmės cheminis junginys, sudarytas iš vieno anglies atomo ir kovalentiškai sujungtų dviejų deguonies atomų.

Natūraliai  $^{14}\text{C}$  susiformuoja stratosferoje ir viršutiniuose troposferos sluoksniuose. Kosminiai spinduliai veikia atmosferoje esančias dujas, sąveikaujant susidarę šiluminiai neutronai dalyvauja branduolinėje reakcijoje, kurios produktas yra  $^{14}\text{C}$ :



Susiformavęs anglies izotopas iškart reaguoja su atmosferoje esančiu deguonimi ir sudaro  $^{14}\text{CO}_2$  junginį. Tokios formos  $^{14}\text{C}$  izotopas yra išsklaidomas Žemės atmosferoje. Daugiausia  $\text{CO}_2$  dujų absorbuoja vandenynai ir tik nedidelę dalį absorbuoja sausumos biosferos. Visų gyvų augalų metaboliniai procesai palaiko  $^{14}\text{C}$  izotopo santykį audinių sudėtyje pusiausvyroje su atmosferinio  $\text{CO}_2$  izotopiniu santykiu, todėl augalui nustojus vykdyti metabolinius procesus, radioaktyviosios anglies kiekis sustoja atsinaujinti ir dėl radioaktyviojo skilimo pradeda mažėti [3], [9]. Radioaktyviosios anglies kiekis atmosferoje nėra pastovus ir priklauso nuo Saulės aktyvumo ir Žemės magnetinio lauko. Prasidėjus pramonės revoliucijai ir kiek vėliau branduolinių ginklų bei branduolinės energetikos epochai, šie veiksniai pastebimai paveikė radioanglies balansą [3], [10].



1 pav. Anglies ciklas. Adaptuota pagal [11].

Anglies ciklas – tai anglies judėjimas ir kaupimasis tarp trijų anglies rezervuarų Žemės ekosistemoje. Žemės atmosfera yra mažiausias anglies rezervuaras iš visų trijų. Tai aktyvaus tipo anglies rezervuaras, kuris nuolat maišosi, jame anglis cirkuliuoja mažiau nei tūkstantį metų. Sausuma, augalai ir gyvūnai sudaro sausumos biosferą, tai yra antrasis pagal dydį anglies rezervuaras. Didžiausias aktyvus anglies rezervuaras yra vandenynai. Vertinant anglies rezervuarus pagal sukaupto anglies kiekį, didžiausias anglies rezervuaras yra sausumos biosferos, kur neorganinės anglies junginiai sukaupti litosferoje kaip akmens anglis ar karbonatai, o organiniai anglies junginiai – kaip dujos ir nafta. Šis rezervuaras yra neaktyvus ir anglies ciklas jame ilgiausias. Bendras visų trijų rezervuarų sukauptas anglies kiekis  $\sim 65,5 \cdot 10^{15}$  tonų [11]. Anglies ciklas pateiktas 1 pav.

Anglies ciklas yra kritiškai svarbus visoms gyvybės formoms Žemėje. Per fotosintezės ir kvėpavimo procesus yra pagaminamos maistinės medžiagos ir kiti atsinaujinantys išteklių, o irimo procesai atlieka atliekų šalinimo funkciją. Procesų, kai anglis juda per rezervuarus, trukmė yra skirtinga. Trumpalaikis anglies ciklas apima procesus, kurių metu anglis patenka į kitus rezervuarus per metus ar ilgiau, tai, pavyzdžiui, fotosintezė, augalų ir gyvūnų kvėpavimas, CO<sub>2</sub> dujų mainai tarp vandenynų ir atmosferos. Kiti procesai, kurie transformuoja anglį į kitas formas, pavyzdžiui, į klintį, užtrunka nuo tūkstančių iki milijonų metų. Tai vadinama ilgalaikiu anglies ciklu. Taip pat anglies ciklas yra svarbus ir cheminių medžiagų ciklams, pavyzdžiui, azoto, fosforo, sieros ar globaliniam hidrologiniui ciklui [11].

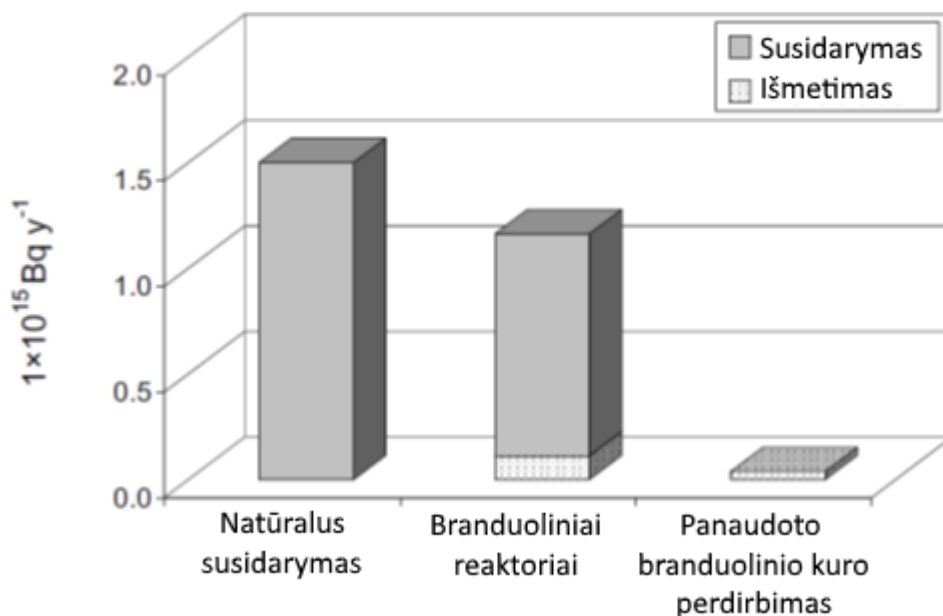
Atmosferos anglies rezervuare yra sukaupta 750 Gt anglies. Dėl fotosintezės ir kvėpavimo procesų, kurie vyksta tiek sausumoje, tiek vandenynuose, šis anglies balansas yra stabilus ir nuolat cirkuliuoja (trumpalaikis ciklas). Tačiau įvairūs gamtos reiškiniai ir kataklizmai šį balansą gali laikinai iškreipti. Šią pusiausvyrą ypač sutrikdė žmonijos veikla, kai buvo pradėtas naudoti iškastinis kuras iš ilgalaikio anglies ciklo [11].

## 1.2 Antropogeniniai radioanglies šaltiniai

Žmonių veiklos antropogeniškai pagaminta <sup>14</sup>C iškreipė tūkstančius metų trukusį radioanglies balansą atmosferoje. 2002 m. duomenimis, bendras pasaulyje esančios radioanglies kiekis siekė  $\sim 8500$  PBq arba apie 50 t, iš kurių 140 PBq yra atmosferoje. [12]. 1890 m. prasidėjęs pramonės perversmas, kai buvo pradėtas naudoti iškastinis kuras, sukėlė Suess'o efektą ir Žemės planetos atmosferoje esančios anglies izotopinį santykį praskiedė stabiliais anglies izotopais, gerokai sumažindamas natūralią <sup>14</sup>C koncentraciją [13]. Nuo 1950 m. Suess'o efektą nustelbė branduolinių



ginklų testavimai, tuo metu į atmosferą buvo paleista apie 213 PBq  $^{14}\text{C}$  [14]. Bet ne tik branduolinių ginklų bandymai padėjo susidaryti papildomam  $^{14}\text{C}$  kiekiui atmosferoje. Komercinis branduolinės energetikos plėtojimas ir panaudoto branduolinio kuro perdirbimas prisidėjo prie  $^{14}\text{C}$  koncentracijos didinimo, šis procesas yra stebimas iki šiol. Natūraliai susidaranti radioanglies kiekio palyginimas su antropogeninės radioanglies susidarymu pateiktas 2 pav.



**2 pav.** Natūralios  $^{14}\text{C}$  susidarymo palyginimas su antropogeninės  $^{14}\text{C}$  gamyba ir išmetimais 1995–1997 metais. Adaptuota pagal [14].

Daugiausia  $^{14}\text{C}$  susidarė atmosferinių branduolinių ginklų testavimo laikotarpiu, kuris truko nuo 1945 iki 1980 metų. Sprogdinant branduolinius užtaisus atmosferoje, radioanglies kiekis šiaurinio pusrutulio atmosferoje 1963 m. šoktelėjo ir dvigubai viršijo natūralų radioanglies kiekį aplinkoje [15]. Sprogstant branduoliniam užtaisui susidaro itin aktyvi neutroninė spinduliuotė, kurią beveik visą absorbuoja atmosferoje esančios azoto molekulės. Antropogeniškai susidariusi  $^{14}\text{C}$  greitai oksiduojasi ir prisijungia prie natūralaus  $\text{CO}_2$  ciklo. Dabartinis radioanglies savitasis aktyvumas Žemės atmosferos  $\text{CO}_2$  dujose, palyginti su laikotarpiu prieš branduolių ginklų testavimą, yra 7 proc. didesnis [16].

Šiandien, kai atmosferiniai branduolinių ginklų bandymai yra uždrausti, didžioji dalis antropogeninės  $^{14}\text{C}$  yra pagaminama branduolinės energijos industrijoje. Radioanglis įvairiuose branduoliniuose objektuose pagaminama neutronais švitinant anglies, azoto ar deguonies izotopus, esančius kuro tabletėse, kuro rinklėse, neutronų lėtiklyje, šilumnešyje ar reaktoriaus konstrukciniuose komponentuose. Radioanglis nuolatos susidaro dirbant branduoliniam reaktoriui, o išmetamos

radioanglies kiekis ir tipas priklauso nuo reaktoriaus tipo. Daugiausia  $^{14}\text{C}$  į aplinką patenka iš neutronų lėtiklio / aušinimo skysčio  $\text{CO}_2$  dujų pavidalu.

Branduolinių reaktorių dizainai ir radioanglies išmetimo tipai:

- PWR (angl. *Pressurized water reactor*) – tai suspausto vandens reaktorius [12], [17]. Reaktorius sudarytas iš dviejų aušinimo kontūrų, iš kurių pirmajame cirkuliuoja suspaustas vanduo. Šilumnešis atlieka aušinimo ir neutronų lėtinimo funkcijas. Reaktoriaus aušinimo kontūras yra prijungtas prie aušiklio valymo ir valdymo sistemų. Valymo įrenginiuose naudojamos jonų mainų dervos, kurios surenka ištirpusius skilimo ar korozijos produktus. Šio tipo reaktoriai dėl savo konstrukcijos ypatumų radioanglį į aplinką pašalina angliavandenilių pavidalu [18], ventiliuojant tūrio kontrolės rezervuarą. Iš rezervuaro metano dujos pašalinamos reguliariai ir nuo ventiliavimo dažnio tiesiogiai priklauso radioanglies išmetimai į aplinką.
- BWR (angl. *Boiling water reactor*) – tai verdančio vandens reaktorius [12], [17]. Reaktorius sudarytas iš vieno aušinimo kontūro, kur šilumnešis atlieka aušinimo ir neutronų lėtiklio funkcijas. Šilumnešio valymo sistemos yra integruotos į kondensatorius, kurie sukondensuoja ir, panaudojus jonų mainų dervas, išvalo aušiklio garus, išėjusius iš turbinos. BWR reaktoriai radioanglį į aplinką pašalina  $\text{CO}_2$  dujų pavidalu tiesiai iš apytakinio vandens [18]. Yra tik vienas aušinimo kontūras, todėl perteklinės dujos yra nuolatos pašalinamos į aplinką, kita dalis – surenkama kondensatorių filtruose.
- CANDU (angl. *CANada Deuterium Uranium*) – tai suslėgto sunkiojo vandens reaktorius [19], [20]. Šio tipo reaktoriuje kaip neutronų lėtiklis ir šilumnešis naudojamas sunkusis vanduo ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Reaktorius sudarytas iš dviejų aušinimo kontūrų. Pirmajame kontūre sunkusis vanduo teka per kuro rinklių kanalus ir atlieka šilumnešio ir neutronų lėtiklio funkcijas, panašiai kaip RBMK tipo reaktoriuose. Pirmasis kontūras aktyviojoje zonoje yra patalpintas į  $80\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros sunkiojo vandens baseiną, dar vadinamą *Calandria*. Siekiant apsaugoti kuro rinklių kanalus nuo temperatūrinio skirtumo, jie yra patalpinti į papildomus kanalus, kurie užpildyti  $\text{CO}_2$ . Senesniuose reaktoriuose vietoje  $\text{CO}_2$  dujų buvo naudojamos azoto dujos, todėl  $^{14}\text{C}$  išmetimai buvo gerokai didesni. Šilumnešyje susidaranti  $^{14}\text{C}$  surenkama jonų mainų dervose, todėl dujiniu pavidalu tik nedidelė dalis  $^{14}\text{CO}_2$  patenka į aplinką. Tačiau to nepakanka ir CANDU tipo reaktoriai išmeta

vidutiniškai daugiausia  $^{14}\text{C}$ , palyginti su kitais komerciniais branduoliniais reaktoriais [14], [18].

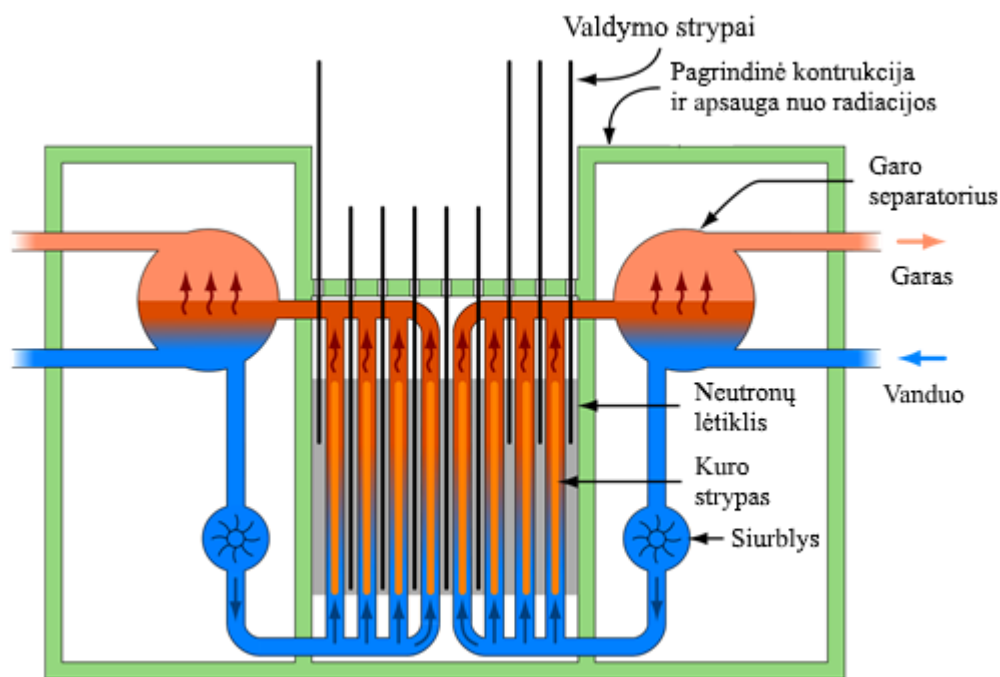
- RBMK (angl. *Channelized Large Power Reactor*) – tai verdančio lengvojo vandens kanalinis reaktorius [17]. Reaktoriaus techniniai parametrai iš radioanglies išmetimai aptariami 1.3 skyriuje.

Pagal UNSCEAR ataskaitą, kurioje pateikiami suvidurkinti radioanglies išmetimai nuo 1990 iki 1994 metų, kiekvienas reaktoriaus tipas į aplinką išmeta skirtingus  $^{14}\text{C}$  kiekius: PWR – 0,22; BWR – 0,51; RBMK – 1,3; CANDU – 1,6  $\text{TBq}\cdot\text{GW}^{-1}\cdot\text{metai}^{-1}$  atitinkamai [14].

### 1.3 Ignalinos atominė elektrinė

1974 m. buvo pradėti parengiamieji Ignalinos atominės elektrinės (AE) statybos darbai [21]. Pagal projektą buvo numatyta pastatyti keturis energetinius blokus su RBMK-1500 tipo reaktoriais. 1983 m. pabaigoje buvo paleistas pirmasis blokas, o tuo metu šalia buvo statomas antrasis, kuris buvo pardėtas eksploatuoti 1987 metais. Antrasis blokas turėjo pradėti savo darbą metais anksčiau, bet 1986 m. balandžio 26 d. Černobylio atominėje elektrinėje įvykus nelaimėi, paleidimo data dėl papildomų saugumo sistemų diegimo darbų buvo nukelta. Pirmojo bloko eksploatavimas buvo nutrauktas 2004 m. gruodžio 31 d., o antrojo bloko – 2009 m. gruodžio 31 d. Iš viso Ignalinos AE dirbo 26 metus, iš kurių pirmasis blokas dirbo 21, o antrasis – 22 metus. Per visą eksploatavimo laiką elektrinė pagamino 271418,214 GWh energijos [22].

RBMK-1500 savo laiku buvo galingiausias branduolinis reaktorius pasaulyje, tiek elektrine galia, tiek šilumine, kuri siekė 4800 MW [21]. Tai grafitinis kanalinio tipo šiluminių neutronų reaktorius. Reaktoriaus aktyvioji zona aušinama verdančiu legvuojū vandeniu, kuris cirkuliuoja vienu kontūru. Reaktoriuje vienu metu yra 1661 kuro rinklė, kurių kiekviena yra aušinama atskiru kanalu. Papildomi 235 kanalai skirti valdymo ir apsaugos sistemoms, dar kiti 156 kanalai – reflektoriui aušinti. Daugybė vamzdžių aktyviojoje zonoje pablogina reaktoriaus neutronų lėtinimo savybes. Siekiant jas pagerinti, RBMK tipo reaktoriuose naudojamas gerai greituosius neutronus lėtinantis ir nedaug jų sugeriantis grafitas. Tam, kad grafitas būtų apsaugotas nuo oksidacijos ir būtų pagerintas šilumos perdavimas, reaktoriaus tūris yra užpildytas helio ir azoto mišiniu. Reaktoriaus kuro rinklės ir kanalai pagaminti iš niobio-cirkonio lydinio, kuris pasižymi itin maža įtaka neutronų kinetikai ir geromis temperatūrinėmis savybėmis. Reaktoriaus schema pateikta 3 pav.



**3 pav.** RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos ir jos aušinimo schema [21].

Kaip ir visuose branduolinės energetikos objektuose, kurie generuoja neutroninę spinduliuotę, taip ir RBMK-1500 branduoliniame reaktoriuje susidaro antropogeninė radioanglis. Šio tipo reaktoriuje apie 90 proc.  $^{14}\text{C}$  yra pagaminama neutronų lėtiklyje – grafite. Dėl šios priežasties  $^{14}\text{C}$  negali patekti į kitas terpes, per kurias įmanomas patekimas į atmosferą.  $^{14}\text{C}$ , pagaminta ne grafite, kaip BWR reaktoriuose,  $\text{CO}_2$  dujų pavidalu patenka į atmosferą [16]. Ignalinos AE kiekvienas energetinis blokas turi individualius 150 m aukščio vėdinimo kaminus, per kuriuos po filtravimo yra pašalinamos visos dujos. Radioanglis, esanti  $\text{CO}_2$  sudėtyje, nėra išfiltruojama, todėl ji tiesiai patenka į aplinką.

Pagal nepatvirtintus duomenis, Švedijos iniciatyva Ignalinos AE buvo atlikti reaktoriaus aktyviosios zonos modernizacijos darbai, kurie prasidėjo 1995 metais. Branduolinio reaktoriaus modernizavimas buvo atliekamas atveriant grafito klojinį aušinantį ir temperatūrinį stabilumą užtikrinantį rezervuarą, kuris pripildytas azoto ir helio dujų. Kiekvieno kanalo keitimas reikalavo rezervuaro atvėrimo, todėl į aplinką galėjo patekti minėtų dujų mišinio, kurio sudėtyje, dėl aktyvios neutroninės spinduliuotės, buvo  $^{14}\text{C}$  izotopų. Kiekvienais metais, kiekviename bloke, buvo pakeičiama vidutiniškai apie 10 kanalų. Po atliktų darbų į aplinką patekę anglies izotopai oksiduodavosi į  $^{14}\text{CO}_2$  molekules ir patekdavo į atmosferą.

Lietuvos ir užsienio mokslininkai atliko daug skirtingų biosferos ir hidrosferos tyrimų aplink branduolinius objektus, siekdami įvertinti radioanglies ir kitų radionuklidų išmetimų mastus ir jų sukeltą papildomą apšvitą. Vienas geriausių įrankių tam atlikti yra medžių rievų radioanglies

analizė, kuri gali padėti tiek identifikuoti lokalius  $^{14}\text{CO}_2$  išmetimus, tiek vykdyti branduolinio objekto monitoringą [23], [24]. Daugelis kitų panašių tyrimų parodė nedidelį  $^{14}\text{C}$  padidėjimą medžių rievėse prie Barsebako (Švedija) [25] ir Paks (Vengrija) [26] branduolinėmis jėgainėmis. Taip pat Shengas Xu ir kt. atskleidė, kad Fukišimos I AE išmetamas  $^{14}\text{C}$  koncentracija galimai koreliuoja su branduolinės elektrinės generuojama elektrine galia [27]. Prof. Jono Mažeikos atlikti Ignalinos AE aplinkos tyrimai parodė  $^{14}\text{C}$  savitojo aktyvumo kitimą nuo 96 pMC (angl. – *percent Modern Carbon*, 1 pMC = 2,27 Bq·kg<sup>-1</sup>) iki 123 pMC pelyno augalo bandiniuose, 1996 m. surinktuose skirtingose elektrinės aplinkos vietose. 2001 m. pakartotiniai alksnio medžio lapų tyrimai parodė 107–178 pMC vertes. Abiem atvejais didžiausio aktyvumo bandiniai buvo surinkti tose vietose, kur vyraujanti vėjo kryptis yra nuo branduolinio objekto [24]. Visuose tirtuose pušų, eglių, gluosnių bandiniuose iš Ignalinos AE teritorijos buvo nustatytas padidėjęs  $^{14}\text{C}$  savitasis aktyvumas, kuris net 10–80 pMC buvo didesnis samanų bandiniuose [16].

## 1.4 Medžio rievėlių datavimas

Dėl augalų biologinio radioanglies įsisavinimo iš atmosferos fotosintezės metu, medžių rievėlių analizė yra veiksminga priemonė aplinkos pokyčiams tirti. Net itin maži aplinkos pokyčiai, turi įtakos medžio vystymuisi ir augimui. Skirtinga aplinkos pokyčių informacija dažniausiai gaunama iš skirtingų medžių rūšių, jų augimo vietos, bei klimato sąlygų regione. Viena svarbiausių aplinkos pokyčių registravimo technikų, kuri remiasi natūraliais aplinkos procesais ir įvairių pokyčių registravimu gamtoje, yra vadinama – dendrologija [8], [28]. Dendrologija apima ne tik natūralius aplinkos procesus, bet ir žmonių sukurtą taršą. Kadangi medžiai yra unikalios laiko kapsulės, taikomos, kaip aplinkos stebėjimo priemonė, jie naudojami nustatyti temperatūros, kritulių, gaisrų, vabzdžių, nuošliaužų, uraganų ir kitų procesų sukurtą įtaką. Medžiai išsaugo bet kokią tiesioginę ar netiesioginę aplinkos įtakos faktorių, kuris paveikė medžio augimą, todėl medžiai tampa idealiais aplinkos pokyčių stebėjimo įrankiais. Anglų astronomas Anglų astronomas Andrewas Ellicottas Douglassas, kuris buvo susidomėjęs saulės paviršiaus dėmių ir kritulių kiekio priklausomybe, savo teoriją bandė įrodyti pasitelkęs medžių rievės, kaip ilgalaikę klimato pokyčių įrašų istoriją [29]. A. E. Douglasso sudaryta chronologinė praeities įvykių seka buvo pirmasis darbas, padaręs milžinišką įtaką paleoklimatologijos tyrimams, padėjęs susiformuoti dendrochronologijos ir dendroklimatologijos mokslo sritims [8], [28]–[31].

Medžių pasirinkimas yra itin svarbus viso tyrimo momentas. Siekiant gauti reikiamus rezultatus, turi būti pasirinkta tinkamiausia medžių rūšis, taip pat vieta, kur bandiniai bus renkami.

Tiriant medieną galima interpretuoti praeities įvykius, tačiau medžiai yra biologinės kilmės organizmai, kuriuos kontroliuoja jų pačių fiziologija ir biochemija. Medžio rievėse skirtingos medžių rūšys išsaugo skirtingą informaciją, susijusią su klimato ar ekologijos procesais. Todėl medžiai nėra absoliutūs patikimos informacijos šaltiniai apie aplinką ir, analizuojant iš rievių gautą informaciją, į šiuos biologinius faktorius turi būti atsižvelgiama [30].

Tiriant medžių rieves dendrologiniais metodais gaunama informacija apima iki 10 tūkst. metų laikotarpį. Siekiant gauti informacijos apie ankstesnius laikotarpius, reikalinga labai gerai išsisaugojusi mediena. Tik labai nedaug medienos gali išsilaikyti ilgiau nei 100 tūkst. metų, tai riboja medžių rievių datavimą. Taip pat datavimui įmanoma naudoti medienos fosilijas, tai datavimo ribas praplečia iki 15 tūkst. metų [8], [28], [30], [32], [33].

## 1.5 Medžio augimo modelis

Bendrasis medžio augimo modelis apibrėžia, kad medžio struktūroje užsifiksuoja įvykiai, turėję įtakos jų augimui, ir sudaro tinkamą modelį tų efektų įsivaizdavimui. Taip pat medžiai gali būti veikiami, pavyzdžiui, vieno faktoriaus, tačiau tikėtina, kad jų augimui įtakos turėjo keli faktoriai, ir medis tą informaciją išsaugojo. Suminis medžio augimo modelis naudojamas atkurti šiam atsakui, siekiant išskirti skirtingus aplinkos įtakos kintamuosius, kurie gali turėti įtakos medžio augimui [8]:

$$R_t = f(G_t, C_t, D1_t, D2_t, E_t) \quad (2)$$

kur  $R_t$  – rievės plotis,  $G_t$  – amžius arba dydis,  $C_t$  – klimatas metais,  $D1_t$  – edogeninis sutrikimas,  $D2_t$  – egzogeninis sutrikimas,  $E_t$  – paklaidos vienetas, įtraukiantis visus dydžius, kurie nėra kontroliuojami prieš tai pateiktų.

Minėtas koncepcinis modelis parodo, kad rievės plotis kiekvienais metais priklauso nuo kompleksinių priežasčių, lemiančių medžio augimą. Medžiai turi su amžiumi koreliuojančią augimo funkciją, kuri atspindi esamas ir praėjusių metų klimato sąlygas bei kitus efektus. Medienos amžiaus nulemta augimo funkcija rodo, kad medis kiekvieną sezoną užsiaugina tokio pat tūrio naują rievę. Atviroje vietovėje augančios pušies augimą galima aprašyti kaip neigiamą eksponentinę funkciją, tačiau medžio augimo funkcija tankiame miške yra iškraipyta stiprios kompleksinės aplinkinių medžių

įtakos. Kaip visada, tam tikri kintamieji lieka nežinomi, minėtame modelyje jie įtraukiami į paklaidos kintamąjį. Tačiau minėtą dydį vadinti paklaida nėra tikslu, nes jis įtraukia įvairius ir nežinomus efektus, o ne tiesioginio matavimo paklaidą. Medžio augimo modelis parodo, kaip įvairiapusiškai įtraukiami įtakos medžio augimui faktoriai [8].

## 1.6 Radioanglis medžių rievėse

Tyrimams tinkama anglis medienoje yra kaupiama holoceliuliozės junginyje, kuris yra stabilus ir pakankamai atsparus aplinkos poveikiui. Medienoje susiformavusi holoceliuliozė yra sudaryta iš celiuliozės ir hemiceliuliozės. Celiuliozė – tai polisacharidas, augalų ląstelės sienelės struktūrinis komponentas. Celiuliozės molekulė sudaryta iš 6 anglies, 10 vandenilio ir 5 deguonies atomų, todėl grynoje celiuliozėje anglies masė sudaro 51,42 proc. Celiuliozės polimeras yra linijinė grandinė, sudaryta iš tūkstančių gliukozės molekulių, kuri ląstelės sienelėje aptinkama kristalinio pavidalo. Celiuliozę galima išskirti į tris pagrindines grupes: alfa celiuliozė, beta celiuliozė ir gama celiuliozė [34].

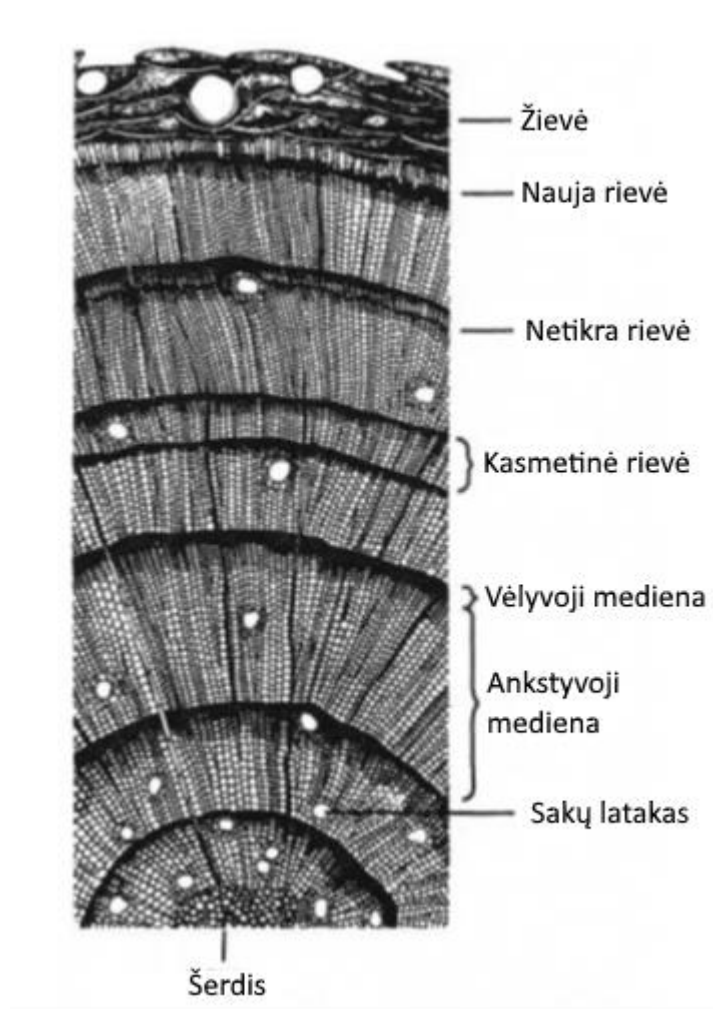
Kiekviena celiuliozės grupė natrio hidroksido tirpale išskyrimo metu yra nevienodai tirpi, todėl jas įmanoma atskirti atliekant cheminį bandinio apdorojimą. Alfa celiuliozė yra netirpi net ir stipriame natrio hidroksido tirpale (17,5 proc. NaOH). Beta celiuliozė yra tirpi minėtos koncentracijos NaOH tirpale, tačiau po neutralizacijos susidaro nuosėdos. Gama celiuliozė ištirpsta visiškai ir lieka tirpale. Hemiceliuliozė yra kitos rūšies medienos produktas, kuris yra sudarytas iš polisacharidų, kurie dengia celiuliozės sienelę [8], [35].

Dendrologija didelę svarbą suvaidino kalibruojant  $^{14}\text{C}$  datavimo prietaisus.  $^{14}\text{C}$  kiekis augalo audinyje, buvęs pusiausvyroje su aplinkos  $^{14}\text{C}$  kiekiu, pradeda mažėti biologiniam audiniui mirus ir nustojus vykdyti metabolinius procesus.  $^{14}\text{C}$  izotopo skilimo pusperiodis yra  $5730 \pm 30$  metų, todėl vykstant radioaktyviajam skilimui, medžio sudėtyje esančios radioanglies kiekis eksponentiškai mažėja bėgant laikui [3]. Todėl, pasitelkus dendrochnologiją ir išskyrus celiuliozę iš žinomo amžiaus medienos bandinio, galima sukurti žinomą pradinį tašką kitų bandinių radioanglies datavimuose [36].

## 1.7 Medžio fiziologija

Plikasėkliai augalai yra primityvesni nei gaubtasėkliai, yra mažiau išsivystę. Plikasėkliai yra minkštos medienos medžiai arba spygliuočiai, transportuojantys vandenį iš šaknų į spyglius per

vandens indus – ilgas, siauras ląsteles. Gaubtasėkliai yra kietos medienos medžiai, metantys lapus, efektyviau transportuojantys vandenį ir maistines medžiagas iš grunto į lapus. Didesnį efektyvumą leidžia pasiekti specialios, kapiliaro funkciją atliekančios ląstelės. Šios ląstelės yra didesnio diametro nei vandens indai ir gali transportuoti daugiau vandens, tačiau joms būdinga embolija, oro burbulų susidarymas, kuris sustabdo vandens tekėjimą.



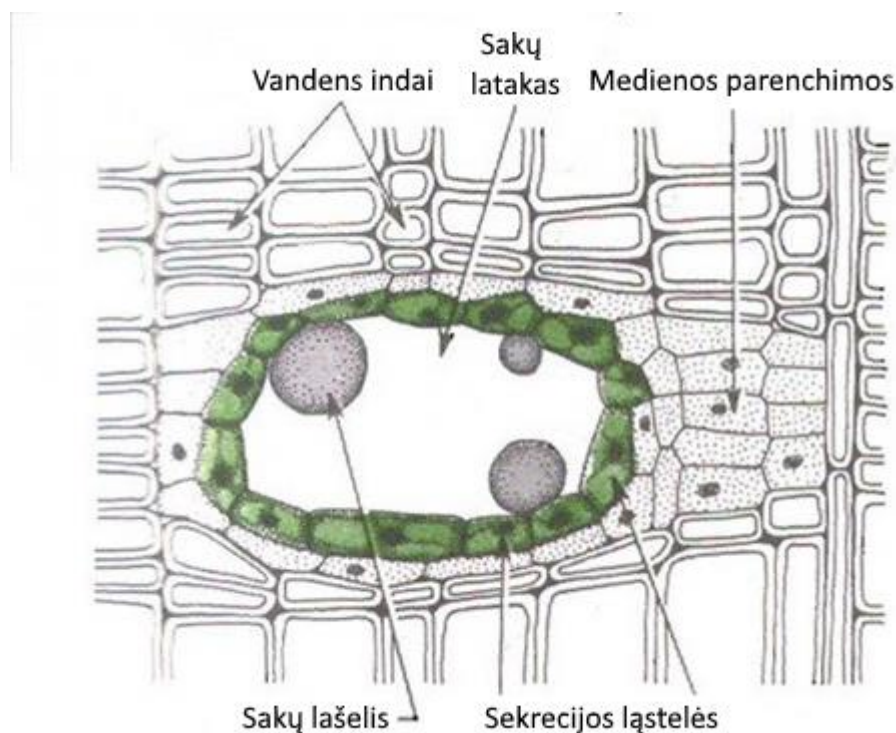
**4 pav.** Pušies medžio skerspjūvis [8].

Dauguma plikasėklių ir dviskilčių augalų yra sezoniniai ir pagamina vieną išorinę rievę per metus. Šių medžių rievės yra skirstomos į dvi sritis: ankstyvąją ir vėlyvąją medieną. Ankstyvoji mediena, palyginti su vėlyvąja mediena, turi didesnę ertmę ląstelės viduryje, be to, vėlyvoji mediena yra plokštesnė, o ertmė – siauresnė. Ankstyvoji ir vėlyvoji mediena medžio rievėse atskiriama pagal spalvą: ankstyvoji yra šviesesnė, o vėlyvoji – tamsesnė. Ankstyvoji mediena susidaro pavasarį ir



ankstyvą vasarą, vėlyvoji mediena – rudenį (4 pav.). Ankstyvosios ir vėlyvosios medienos susidarymas medyje priklauso nuo jo rūšies ir aplinkos sąlygų [8], [28].

Visi medžių bandiniai dažnai tiriami analizuojant jų skerspjūvį. Nupjovus medį matomas jo skerspjūvis, kuriame galime pastebėti vandens indų, sudarančių didžiąją dalį paviršiaus ploto, skerspjūvį. Plikasėkliai medžiai, pavyzdžiui, pušys, eglės, kadagiai, yra paprastesnės struktūros, o kietos medienos medžiai yra sudaryti iš vertikalios krypties vandens indų, kurie, tarpusavyje sujungti, ir sudaro medžio struktūrą (4 pav.). Taip pat šioje struktūroje galima aptikti sakų latakų. Vandens indai sudaro didžiąją dalį medžio ląstelių, jie veikia ir kaip konstrukciniai, ir kaip vandens ir mineralinių medžiagų transportavimo komponentai (5 pav.). Parenchimos yra kito tipo plikasėkliuose aptinkamos ląstelės. Jos yra gyvos ir sudaro protoplastą. Medžio skerspjūvyje jos atpažįstamos kaip ir vandens indai, tačiau turi vakuolę. Sakų latakėliai (5 pav.), apsupti apsauginių ląstelių, leidžia tekėti sakams, kurie užgydo medžio pažeidimus. Dėl sakų spygliuočiai yra atsparesni irimui.

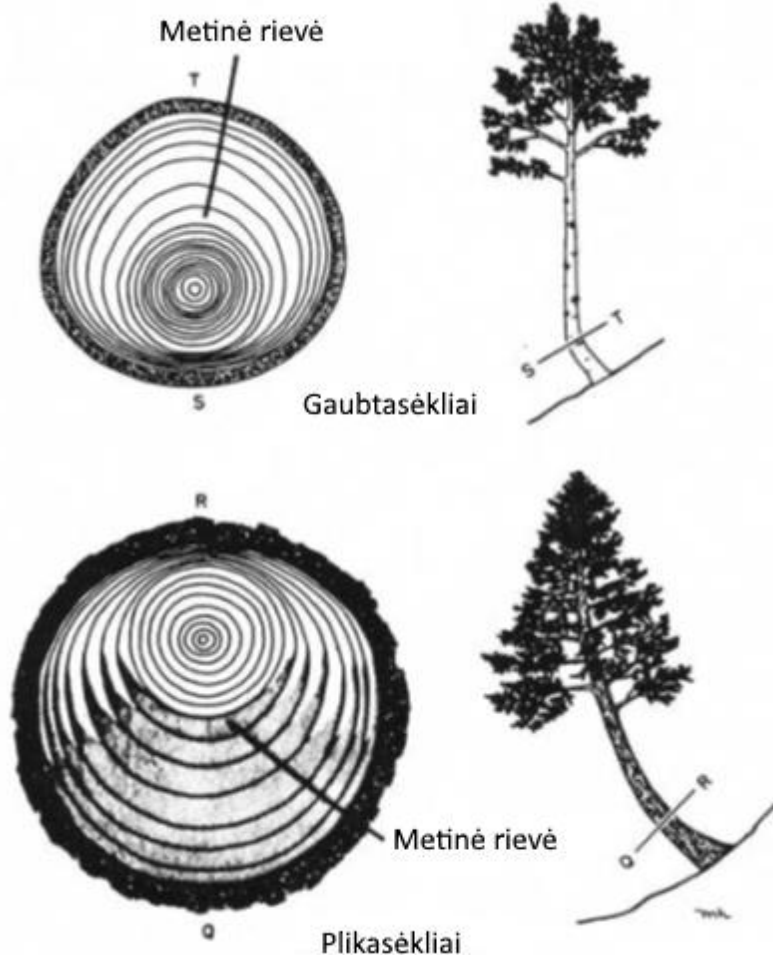


**5 pav.** Medžio skerspjūvis. Pušies vandens indų ir sakų kanalėlių struktūra. Adaptuota pagal [8].

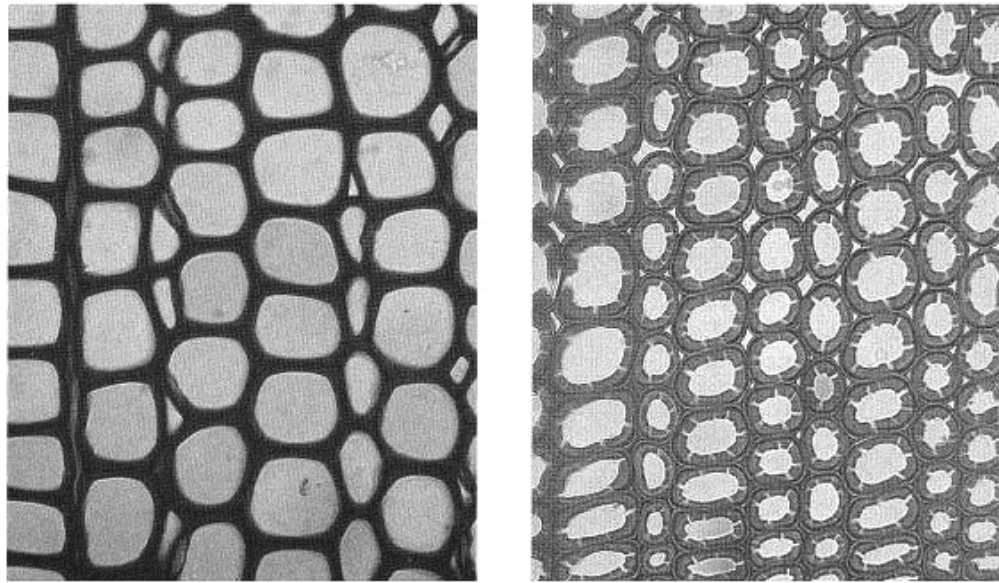
Gaubtasėklių medžių medienos struktūra yra sudėtingesnė nei plikasėklių. Pluoštinės skaidulos formuoja medžio struktūrą. Vandeniui ir mineralams perkelti gaubtasėkliai naudoja didelio ir mažo skersmens vandens indus, taip pat medžio skerspjūvyje matomos parenchimos ląstelės, jos atlieka

apsauginę funkciją ir neleidžia medžiui išdžiūti. Kietos medienos medžiai vandens induose turi specialias ertmes, kuriomis tarp atskirų vandens indų prateka skystis [8], [37].

Gaubtasėklių ir plikasėklių medžių augimo procesas taip pat skiriasi. Medžiai, formuodami medieną ir patį stiebą, taiko skirtingus mechanizmus vertikaliai pozicijai išlaikyti. Plikasėkliai medžiai augina suspaustą medieną, kuri formuojasi toje pusėje, į kurią yra pasviręs medis. Tokioje medienoje vandens indai yra apvalios formos ir storomis sienelėmis, kad atlaikytų didesnę spaudimą. Gaubtasėkliai medžiai, priešingai, augina tempiamąją medieną, kuri formuojasi priešingoje medžio svirimui pusėje. Tokio tipo medienoje taip pat formuojasi storasieniai vandens indai, atliekantys įtempimo funkciją. Dėl šio medžių formavimosi principo ant šlaitų augantys medžiai turi storesnius medienos sluoksnius, o tai yra labai naudinga, kai siekiama gauti kuo didesnę bandinio medžiagos kiekį (6 ir 7 pav.).



**6 pav.** Sąveikos mediena. Gaubtasėklių ir plikasėklių medžių vystymosi atsakas į augimo sąlygas šlaite. Adaptuota pagal [8].



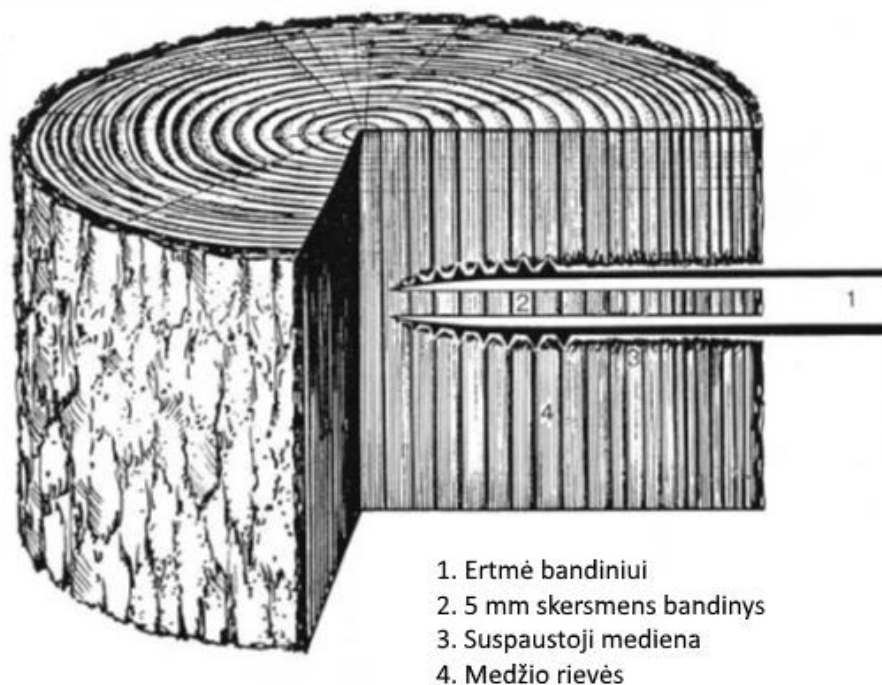
**7 pav.** Įprasta medienos struktūra plikasėklio medžio stiebe, augančiame horizontaliame paviršiuje (nuotrauka kairėje) ir suspaustoji mediena (nuotrauka dešinėje) [8].

## 1.8 Medienos bandinio paėmimas ir rievlių skaičiavimas

Imant mėginius medžio kamienas yra pažeidžiamas. Tai gali pakenkti medžiui, nes į atvertą ertmę kamine gali patekti įvairių patogenų, sukeliančių medžio puvinimą. Antra vertus, rimtų pažeidimų atveju medžiai turi natūralią apsaugą. Dauguma spygliuočių jau per kelias valandas į žaizdą išskiria saku, kurie efektyviai užsandarina ertmę ar pažeidimo paviršių ir apsaugo medį nuo aplinkos poveikio. Gaubtasėkliai medžiai apsisaugo medienoje atskirdami grybelių paveiktas sritis – taip sukuriamas fizinis barjeras, neleidžiantis plisti užkratui. Todėl imant medienos bandinius medžiai nėra pažeidžiami taip, kad jų išlikimui kiltų pavojus.

Bandinių išgręžimas iš medžio kamieno yra svarbi tyrimo dalis. Medžio bandinys turi būti imamas geografiškai tyrimo tikslus atitinkančioje vietovėje. Radioaktyviosios anglies datavimui skirtas bandinys (rievė) turėtų būti sukaupęs kuo daugiau medienos masės, o tai reiškia, kad medis turi augti kuo geresnėmis sąlygomis. Būtų galima manyti, kad medžio bandinį reikia imti apačioje, prie šaknų, nes čia rievlių struktūra geriausiai atspindi tikrąjį medžio amžių. Tačiau čia rievės gali būti pasidalijusios į skiltis, taip pat rievės prie šaknų gali būti pažeistos ligų ar praeinančių gyvūnų. Todėl bandiniai, kad būtų išvengta minėtų problemų ir gauti duomenys būtų kuo tikslesni, yra imami vidutiniškai 1,4 metro aukštyje nuo šaknų [8], [37]. Mėginys paimamas naudojant specialios

konstrukcijos gražta, kuris leidžia paimti viso ilgio, nuo pat žievės iki pat medžio šerdies besitęsiantį bandinį (8 pav.).



**8 pav.** Gražtu paimamo bandinio ir medžio skerspjūvis. Adaptuota pagal [8].

Ištrauktas bandinys turi būti saugomas paprastomis sąlygomis, jo izoliuoti nuo aplinkos poveikio nereikia [8].

Medžio rievės izotopinė analizė reikalauja itin kruopščiai atskirti vieną medžio rievę nuo kitos, nes kiekvienai rievėi būdingas unikalus anglies izotopinis santykis. Gaubtasėklių medžių rievėje tiksliausias laiko periodo izotopinis santykis yra vėlyvojoje medienoje. Ankstyvoji mediena taip pat yra tinkama tyrimams, bet joje esančios anglies izotopinis santykis yra kiek paveiktas praėjusių metų izotopinio santykio. Norint atlikti cheminį bandinių valymą, reikia nemažo grynos medienos kiekio, todėl į minėtą skirtingų metų izotopinį susimaišymą nėra kreipiamas didelis dėmesys, nes jis nėra žymus [8], [38]. Medžio rievių skaičiavimo kryptis – nuo žievės į šerdį. Itin svarbu atpažinti netikras rieves, kurios atsiranda dėl įvairių aplinkos sąlygų pokyčio ir priverčia medį užmigti. Toks procesas suformuoja vėlyvosios medienos sluoksnį, kuris nėra tų metų pabaigos ženklas. Augimo sąlygoms pagerėjus, medis pabunda ir ant tokios netikros rievės pradeda formuoti ankstyvąją medieną, kuri sukuria netikrą naujų metų rievę [8].

## 1.9 Cheminis bandinių paruošimas

Medienoje yra migruojančių medžiagų, kurios nėra tinkamos radioanglies analizei atlikti. Standartinis medienos cheminis apdorojimas, prieš atliekant radioanglies tyrimus, pagrįstas lengvai migruojančių medžiagų pašalinimu iš bandinio, taikant rūgštis-bazė-rūgštis (angl. *Acid-base-acid ABA*) metodiką [39]. Dažniausiai tokios metodikos, atliekant  $^{14}\text{C}$  matavimus, užtenka, tačiau neretai reikalaujama, kad bandinys būtų sudarytas iš grynos  $\alpha$ -celiuliozės, kuri yra stabiliausias medienos junginys, ilgą laiką išliekantis nepakitęs [39].

Norint atlikti tikslų  $^{14}\text{C}$  amžiaus datavimą, svarbu paimti tik tą bandinio dalį, kurioje tiriamojo izotopo santykis nebūtų pakitęs nuo medžio mirties momento iki matavimo. Pagrindinė medienos sudedamoji dalis yra celiuliozė, kurios kiekis svyruoja nuo 40 proc. iki 60 proc. Likusią medienos dalį sudaro ligninas (16–33 proc.), hemiceliuliozė ir kitos lengvai pašalinamos medžiagos, pavyzdžiui, derva, vaškas ir kt. Ligninas ir hemiceliuliozė turi būti pašalinti atliekant medienos cheminį paruošimą, nes laikui bėgant šios medžiagos kinta [34], [39]–[41].

Siekiant išgauti celiuliozę iš medienos ir ją išgryninti, pirmiausia reikia suardyti lignino struktūrą, kuri yra kaip tarpinė, užpildančioji medienos medžiaga. Standartinis ABA metodas suardo ir pašalina lengvai tirpstančius medienos komponentus. Tačiau stabiliausia medienos dalis  $\alpha$ -celiuliozė yra išgaunama iš holoceliuliozės, bandinį tirpinant šarme ir rūgštyje bei balinant natrio chlorito tirpale.  $\alpha$ -celiuliozė yra netirpi net 17,5 proc. NaOH tirpale. Paprastai, norint iš bandinio pašalinti visas priemaišas, apdorojimo šarmu ir rūgštimi nepakanka, todėl Georgas Jayme'as, Louisas Elsbergas Wise'as ir Oliveris Brendelis sukūrė ir patobulino medžių bandinių paruošimo metodus, kurie dabar yra plačiai taikomi [41], [42].

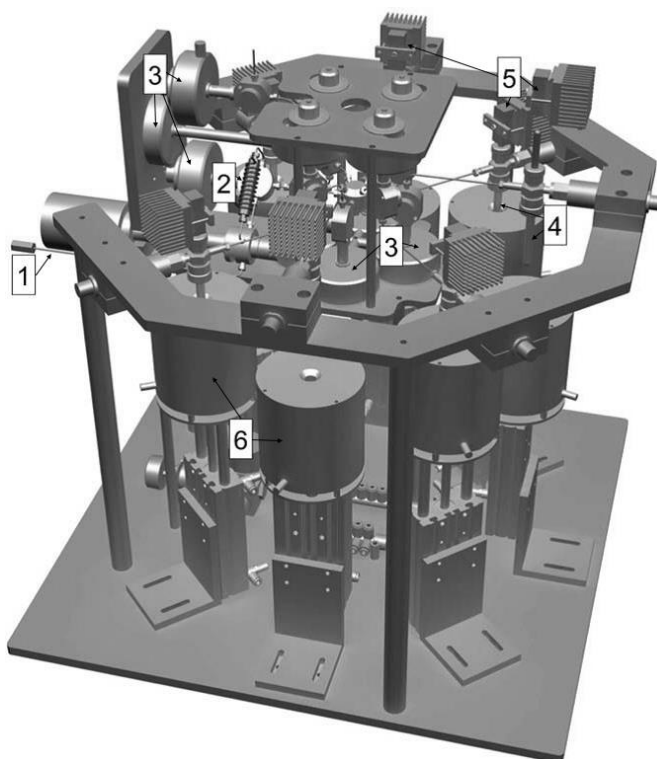
Šarmas-rūgštis-šarmas-rūgštis-balinimas (angl. *base-acid-base-acid-bleaching, BABAB*) metodas yra modifikuota plačiai taikomo ABA metodo, papildyto balinimo žingsniu, versija [42]. Yra du pagrindiniai skirtumai tarp BABAB ir ABA metodų: visų pirma, taikant BABAB metodą bandinys paveikiamas šarmu, tai reiškia, kad visos didesniame pH tirpios medžiagos bus pašalintos iš bandinio. Taip iš bandinio yra pašalinami alkoholiai, fenoliai ir karboksilo grupės. Siekiant didesnio cheminės reakcijos aktyvumo, bandinius galima kaitinti iki 75 °C. Tokioje temperatūroje bandinius užtenka palikti ~12 valandų.

Antra, po ABA proceso atliekama papildoma balinimo procedūra. Natrio chloritas yra plačiai naudojamas įvairioms medžiagoms balinti. Dažnai į natrio chlorito tirpalą, norint gauti mažesnę tirpalo pH, t. y. tarp 3 ir 5, yra pridedama acto rūgštis. Tokio pH tirpale chlorito oksidacija vyksta

efektyviausiai. Tačiau Mojmiras Nemecas ir kt. [39] vietoj acto rūgšties naudoja druskos rūgštį, siekiant išvengti bet kokių acetilinimo reakcijų.

### 1.10 Grafitizavimo sistema AGE-3

Sistemos, kai bandinys yra sudeginamas, o vėliau susidariusios CO<sub>2</sub> dujos grafitizuojamos ant geležies katalizatoriaus H<sub>2</sub> aplinkoje [43], yra plačiai naudojamos ruošiant grafito taikinius radioanglies matavimams greitintuvo masių spektrometru. Tačiau visose senesnio modelio sistemose CO<sub>2</sub> dujoms kriogeniškai perkelti iš elementinio analizatoriaus į grafitizavimo reaktorių buvo naudojamas skystas azotas [44]–[47]. 1966 m. Hansas Oeschgeris ir kt. [48], norėdami sugauti CO<sub>2</sub> dujas, naudojo molekulinis sietus (ceolitus). Nuo tada molekuliniai sietai buvo naudojami gaudyti CO<sub>2</sub> [49]–[51], bet niekada nebuvo laikomi alternatyva grafitizavimo sistemose. 2010 m. Lukas Wackeris ir kt. pristatė supaprastintą grafitizavimo procedūrą ir patį prietaisą – grafitizavimo sistemą AGE-1, kurioje skystas azotas pakeistas ceolitu [44], [52].



**9 pav.** Grafitizavimo sistema AGE – 1, 1 – EA dujų įvedimo sklendė, 2 – molekulinė gaudyklė, 3 – vožtuvai, 4 – reaktoriai, 5 – Peltier aušintuvai, 6 – krosnelės. Adaptuota pagal [52].

Automatizuota grafitizavimo sistema AGE-3 – tai bandinių paruošimo sistema. Ji skirta greitai ir kokybiškai paruošti grafito bandinius, kurie būtų tinkami greitintuvo masių spektrometro jonų šaltinio katodų gamybai. Įrangą sudaro elementinis analizatorius (angl. *elemental analyser* – EA) ir grafitizatorius [52]. Grafitizavimo sistemos pavyzdys pateiktas 9 pav.

## 1.11 $^{14}\text{C}$ izotopo masių spektrometrija

1912 m. Victoras Hessas, Vienoje skraidydamas oro balionu, atrado kosminę spinduliuotę. Po 34 metų W. Libby'is iš Čikagos universiteto išsiaiškino, kad  $^{14}\text{C}$  yra kosminių spindulių sąveikos su atmosferos dujomis rezultatas, kuris į biosferą patenka per  $\text{CO}_2$  ciklą [9]. Pirmą kartą  $^{14}\text{C}$  buvo aptikta nuotekų valymo įrenginių metano dujose [53]. 1960 m. W. Libby'is už savo darbą, kuriame pateikė radioanglies pritaikymo idėją nustatant archeologinių iškasenų amžių, gavo Nobelio premiją chemijos srityje. Tuo metu radioanglis buvo matuojama detektuojant beta skilimą. Scintiliaciniam tyrimo metodui reikėjo 1 g anglies bandinio, o tai buvo sudėtinga užduotis daugeliui archeologų. 1977 m. Richardo A. Mullerio komandai, naudojant ciklotroną kaip dalelių greitintuvą, pavyko detektuoti  $^3\text{H}$  atomą. Tais pačiais metais net dvi nepriklausomos laboratorijos, naudodamos tandeminių van de Graaff greitintuvą, natūraliose medžiagose aptiko radioanglį [54]. 1981–1982 metais, tobulinant technologiją, buvo surinkti pirmieji AMS instrumentai Arizonoje, Oksforde ir Toronte. 2013 m. pasaulyje buvo iki 100 AMS laboratorijų, maždaug pusėje jų naudoti mažos energijos dalelių greitintuvai [36].

Greitintuvo masių spektrometrija (angl. *Accelerator Mass Spectrometer*) – vienas jautriausių metodų, skirtų matuoti įvairių skilimo pusperiodžių radionuklidų izotopų santykius [36]. 1977 m. išrastas AMS veikimo principas puikiai tiko  $^{14}\text{C}$  izotopo paieškoms, nes anglies junginiai efektyviai virsta neigiamo krūvio jonais, o interferencinio  $^{14}\text{N}$  izotopo neigiamo krūvio jonai yra nestabilūs [55]. Daugelis AMS sistemų taiko tandeminių greitimo metodą, nes jis puikiai tinka  $^{14}\text{C}$  matavimams, be to, nemažai įvairių medžiagų jonų gali būti išskirti tuo pačiu metodu – cezio jonų šaltinyje [56]. AMS technologija leido sumažinti radioanglies tyrimui reikalingos anglies kiekį tūkstantį kartų. Netrukus AMS tyrimų sritys buvo praplėstos, pradėti tirti kiti ilgo skilimo pusperiodžio radionuklidai, pavyzdžiui,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  [36], [57], [54].

AMS technologija leido kompensuoti radioanglies tyrimų metodų trūkumus. Viename grame moderniosios anglies yra  $6 \cdot 10^{10}$   $^{14}\text{C}$  atomų. Iš minėto kiekio  $^{14}\text{C}$  vidutiniškai per minutę skyla 14 atomų. Norint pasiekti 0,5 proc. statistinį tikslumą skaičiuojant skilimo įvykius, matavimo trukmė turi

būti apie 48 val. Taikant AMS tyrimo metodiką, analogišką statistinį tikslumą, naudojant 1 mg grafito bandinį, galima pasiekti per 10 minučių [54].

Nors nuo 1977 m., kai buvo sukurta AMS įrenginių technologija, AMS spektrometrai veikia tuo pačiu principu, analitinės jų galimybės ir matavimo technika labai patobulėjo. Didelis AMS tikslumas pasiekiamas taikant keturis jonų filtravimo etapus, kuomet pašalinami visi interferencijos šaltiniai, galintys iškraipyti atskiro jono sukurtą signalą detektoriuje. Kiekvienas filtras turi užtikrinti maksimalų retojo elemento perdavimo srautą, efektyviai užkirsti kelią kitoms medžiagoms, kartu palaikyti filtravimo stabilumą.



## 2. Tyrimo metodika

### 2.1 Bandinių paruošimas

Ignalinos AE yra šiaurės rytų Lietuvoje, netoli sienos su Baltarusija ir Latvija, prie Drūkšių ežero. Bandiniai buvo surinkti 2015 m. pavasarį, dviejose vietose: tiriamojoje vietovėje šalia Ignalinos AE ir foninėje vietovėje, kuri nutolusi 172 km nuo branduolinio objekto. Iš viso buvo paimti 45 pušų (lot. *Pinus sylvestris*) bandiniai. Pirmoji vieta buvo pasirinkta kuo arčiau Ignalinos AE, miškingoje vietovėje, kurios koordinatės: 55,617780 ilgumos ir 26,583017 platumos (žr. 10 pav.). Ši vietovė patenka į dominuojančios vėjo krypties pusę nuo AE, todėl manoma, kad čia užterštumas turėtų būti didžiausias. Antroji – toli nuo pramoninių rajonų ir magistralinių kelių, tankiai miškingoje vietovėje, kurios koordinatės: 54,467332 ilgumos ir 24,777268 platumos (žr. 11 pav.).



10 pav. 55,617780; 26,583017 Ignalinos raj.



**11 pav.** 54,467332; 24,777268 Trakų raj.

Numatytose vietovėse iš pradžių ieškoma medžių, atitinkančių keliamus reikalavimus, pavyzdžiui, tinkama augimo vieta, amžius, diametras, sveikata (medžių koordinatės, iš kurių buvo imti bandiniai, pateikiamos žemiau). Bandiniui paimti iš medžio kamieno naudojamas grąžtas. Grąžtas specialus, imamas bandinys nesulūžta ir išlieka nepakitęs. Grąžtas suspaudžia aplinkui esančią medieną, grąžto viduje esanti ertmė yra didesnio diametro negu bandinys, tad pastarasis sklandžiai apimamas. Paimtas bandinys supakuojamas į popierių ir patalpinamas į nelankstų dėklą, kad būtų galima transportuoti. Bandinys negali būti užsandarinamas, geriausia, kad jis kuo greičiau išdžiūtų. Laboratorijoje bandiniai sudedami į atskiras folijas, neuždengiami, paliekami džiūti (12 pav.). Atmosferoje esantis CO<sub>2</sub> neužterš bandinių, todėl jie gali būti laisvai laikomi laboratorijos sąlygomis.

Kitas svarbus etapas – rėvių skaičiavimas. Kiekviena bandinio rėvė turi būti atskirta nuo likusių, pažymėti jos metai. Jei bandinys imamas pavasarį, pirmoji rėvė, ant kurios yra žievė, bus praėjusį rudenį užauginta rėvė (13 pav.). Geriausia rieves pjauštyti tada, kada jos yra sušlapintos, o mediena minkšta. Todėl bandinį reikia sušlapinti dejonizuotu vandeniu. Nusktus nedidelį sluoksnį bandinio išryškėja kiekvienos rievės ribos. Tai padaryti svarbu, nes pjūvis bus atliekamas tiksliai tarp rėvių. Galimi du pjūvio variantai: pjauti tiksliai tarp rėvių arba atlikti pjūvį ankstyvosios medienos srityje. Pirmuoju atveju kyla rizika, kad nedidelis kitų metų rievės sluoksnis, dėl medžio rėvių formos netaisyklingumo, liks ant atpjauto metų bandinio. Todėl reikės atlikti papildomą apžiūrą ieškant

senesnių metų rievės likučio, jį radus – pašalinti. Antruoju atveju užtenka nurėžti nedidelį toliau esančios vėlyvosios medienos sluoksnį. Šis metodas yra patikimesnis, tačiau netenkama gerokai daugiau bandinio medžiagos. Taip pjaustant bandinys sudalijamas iki centro, paliekant arčiausiai prie šerdies esančias 5–7 metų rieves. Ši mediena nėra patikima, todėl kaip bandinio jos atsisakoma.



**12 pav.** Išdžiovintas medžio bandinys.



**13 pav.** Išdžiovintas medžio bandinys. Matoma žievė ir aiškios rievės į kairę nuo jos.

Iš 45 medžių ėminių tyrimams buvo panaudoti 8 geriausios kokybės rievės turėję ėminiai. Visi 8 ėminiai buvo padalyti į 285 bandinius, kurie po paruošimo buvo pasverti ir sudėti į 15 ml talpos mėgintuvėlius. Medžio bandinio paruošimo pjaustymui pavyzdys pateiktas 14 pav.



**14 pav.** Pušies bandinio paruošimas pjaustymui.

Atliekant etaloninių medžiagų tyrimus pasirinktos trys medžiagos: IAEA-C3, IAEA-C7 ir IAEA-C9. IAEA-C3 etaloninė medžiaga – tai popierius, pagamintas iš 1989 m. Švedijoje nukirsto 40 metų amžiaus medžio. Mediena buvo pergabenta į Olandiją ir popieriaus gamykloje apdorota iki celiuliozės. IAEA-C7 etaloninė medžiaga – tai oksalo rūgštis, pagaminta iš natūralios oksalo rūgšties, sumaišytos su sintetinė. IAEA-C9 etaloninė medžiaga – tai beveik fosilija tapęs pietinis agatmedis iš Naujosios Zelandijos pelkės. C9 etaloninė medžiaga, stengiantis išvengti užterštumo, nes tai itin senas medis, kurio celiuliozėje  $^{14}\text{C}$  koncentracija yra itin maža, nėra chemiškai apdorota. Medžių bandiniai, naudoti šiame tyrime, aprašyti žemiau [58].

## **2.2 Cheminis apdorojimas**

Pasirinktų bandinių cheminis paruošimas buvo atliekamas pasitelkus BABAB procedūrą [39]. Iš pradžių buvo pasveriamas reikiamas etaloninės medžiagos kiekis, sveriamos medžio rievės. Daugelyje paimtų bandinių rievės yra mažos, bet jų masės užtenka, kad po viso cheminio apdorojimo

būtų surinktas pakankamas celiuliozės kiekis. Priešingu atveju itin svarbu tiksliai supjaustyti rieves ir jas suskaičiuoti. Jeigu rievės suskaičiuotos teisingai, siekiant surinkti reikiamą kiekį medžiagos galima maišyti tų pačių metų bandinius. Kad tai būtų galima padaryti, turi sutapti bandinio rievės, medžių augimo vieta ir augimo sąlygos.

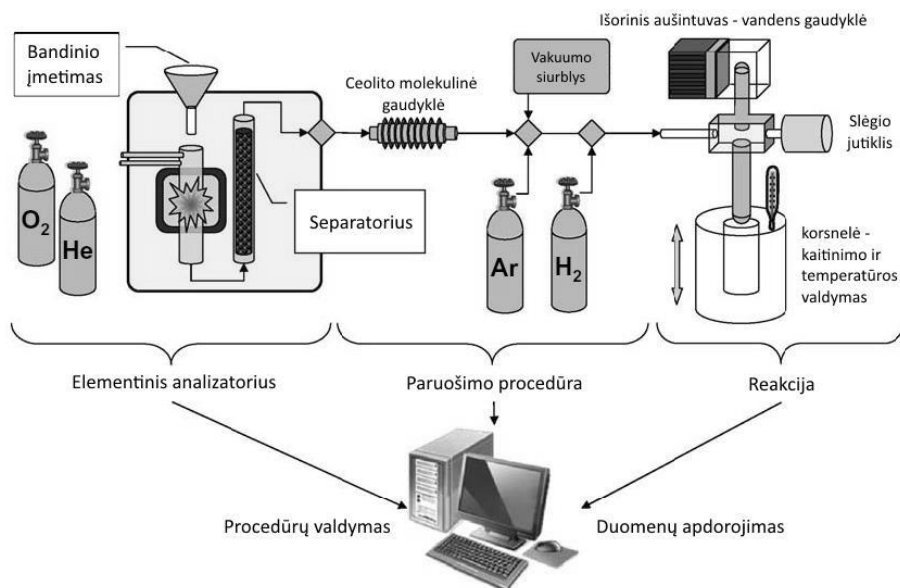
Cheminiam paruošimui reikia 20–30 mg sausos medienos. Surinkus reikalingą kiekį medžiagos bandiniai dedami į 15 ml talpos mėgintuvėlius, įpilama 10 ml 4 proc. NaOH tirpalo. Pagrindiniai BABAB metodikos etapai (visi, išskyrus ultragarsinę vonelę, vyko temperatūrai esant 75 °C):

1. 20 mg sauso medienos bandinio per naktį plaunama 5 ml 4 proc. NaOH tirpale;
2. bandinys plaunamas dejonizuotu vandeniu, kol pH bus ~7. Bandinys užpilamas 5 ml 4 proc. HCl tirpalu 1 val.;
3. kartojamas etapas Nr. 2, tik vietoje HCl naudojamas 5 ml 4 proc. NaOH tirpalas, laikoma 1,5 val.;
4. kartojamas etapas Nr. 2;
5. tirpalas išpilamas ir įpilama 5 ml 10 proc. NaClO<sub>2</sub> tirpalo, 5 ml dejonizuoto vandens ir 2 lašai 4 proc. HCl tirpalo;
6. po 2 val. balinimo mėgintuvėliai 15 min. patalpinami į ultragarsinę vonelę, kur temperatūra 25 °C;
7. bandiniai išplaunami dejonizuotu vandeniu, kol pH bus ~4, ir paliekami džiuoti per naktį.

Išdžiovinti ir sausi bandiniai yra tinkami grafitizuoti.

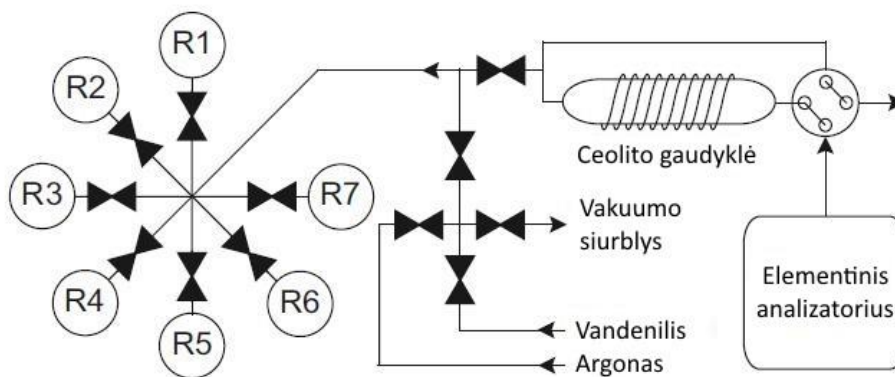
## 2.3 Grafitizavimo procedūra

AGE-3 sistemoje, siekiant išgauti bandinio sudėtyje esančią anglį CO<sub>2</sub> dujų pavidalu, bandiniai yra deginami. Bandiniui sudegus susidariusios dujos išvalomos ir separuojamos dujų chromatografe, atskiriant CO<sub>2</sub> dujas nuo likusių. Surinktos CO<sub>2</sub> dujos iš elementinio analizatoriaus patenka į grafitizavimo sistemą, kur sukaupiamos molekulinėje gaudyklėje, po to perkeliamos į grafitizavimo reaktorių ir vėliau redukuojamos į grafitą ant geležies katalizatoriaus vandenilio aplinkoje. Prietaiso schema pateikta 15 pav.



**15 pav.** Supaprastinta AGE-3 grafitizavimo sistemos schema. Adaptuota pagal [52].

Ceolito molekulinis sietas, patalpintas grafitizatoriuje, veikia kaip CO<sub>2</sub> dujas surenkanti „kempinė“. Ceolitas yra sudarytas iš natrio oksido, aliuminio oksido ir silicio oksido (1 Na<sub>2</sub>O; 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,8 SiO<sub>2</sub>). Sausas ceolitas yra porėtas, o porų angelių diametras sutampa su molekulių skersmeniu, todėl ceolite gali adsorbuojasi tam tikro dydžio molekulės [59]. Molekulinė gaudyklė skirta CO<sub>2</sub> molekulių adsorbicijai atlikti. Iš EA atkeliavusios dujos adsorbuojamos ceolite. Adsorbuotos CO<sub>2</sub> dujos iš ceolito į grafitizavimo reaktorių perkeliama jį kaitinant. Kapsulė su ceolitu įkaitinama iki 500 °C, besiplėsdamos dujos pasiekia reaktoriaus talpą, kur toliau vyks grafitizavimo reakcija (16 pav.).



**16 pav.** AGE-3 reaktorių ir ceolito kapsulės išdėstymo schema. Adaptuota pagal [52].

Grafitizavimas – cheminių procesų visuma, kai CO<sub>2</sub> molekulėje esanti anglis yra atskiriama ir sukaupiama kieto grafito pavidalu. Grafitizavimo reakciją apibendrintai aprašo Bosch'o lygtis [52]:



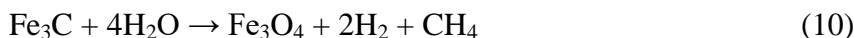
Reakcijos negalėtų vykti be geležies miltelių katalizatorius. Katalizatorius reaguoja su CO<sub>2</sub> dujomis ir verčia jas į CO, susidaręs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> junginys reaguoja su vandenilio dujomis. Po reakcijos su vandeniliu geležis grįžta į pirminį pavidalą ir vėl gali dalyvauti CO<sub>2</sub> dujų redukcijoje. Tokioje cheminėje reakcijoje geležis yra pagrindinės cheminės reakcijos katalizatorius. CO<sub>2</sub> virsmo į CO cheminės reakcijos:



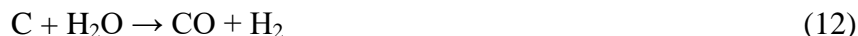
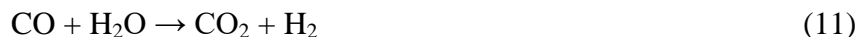
Reakcijos vyksta tol, kol yra vandenilio. Kai vandenilio kiekis sumažėja, geležis pradeda oksiduotis ir jungtis į geležies karbidus:



Reikia parinkti tinkamus geležies ir vandenilio kiekius, kad redukcijos reakcija vyktų be nuostolių. Į reaktoriaus kamerą įleidus per mažai vandenilio dujų, susidarys geležies karbidai. Įleidus per didelį vandenilio dujų kiekį, taip pat bus stebimi neigiami padariniai – likutinės vandenilio dujos pradės jungtis su anglimi ir sudarys angliavandenilius arba metano dujas:



H<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O santykis reaktoriuje taip pat turi įtakos reakcijos kokybei. (5) reakcijos galutinis produktas yra vanduo, jis turi būti efektyviai izoliuotas, kad reakcijos sparta nemažėtų. Reaktoriuje esantys vandens garai reaguoja su metanu:



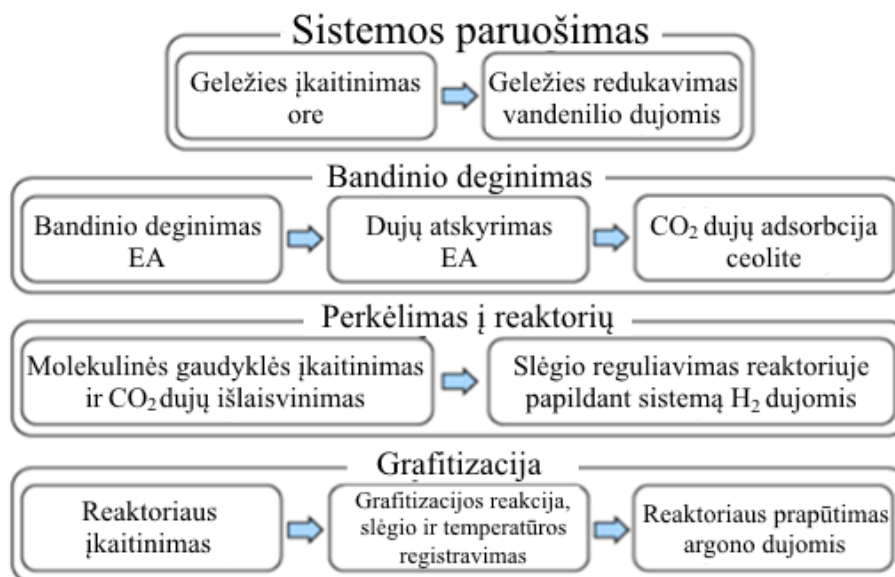
Esant per dideliems nesukondensuoto vandens kiekiams reaktoriaus kameroje, vandens garai katalizuoja anglies reakcijas su vandeniu. Šių reakcijų rezultatas yra CO ir H<sub>2</sub> dujos, tada grafitizavimas nutrūksta ir reakcijos pradeda vykti atgaline tvarka [52].

Paskutinis dujų virsmas vyksta tarp CO molekulių:



Aukštoje temperatūroje 2CO molekulė pati skyla į CO<sub>2</sub> ir C. (3) ir (15) lygtys bendrai aprašo grafito susidarymo procesą grafitizavimo sistemoje [60]–[63].

Visi grafitizacijos etapai pavaizduoti 17 paveiksle. Visų pirma paruošiamas elementinis analizatorius, įkaitinama degimo krosnelė, patikrinamas sistemos sandarumas. Kelis kartus atliekami tušti deginimo ciklai, siekiant įsitikinti, ar EA dirba tinkamai. Taip pat paruošiamas darbu grafitizatorius, prapūčiami reaktoriai, įkaitinama ir heliu išvaloma molekulinė gaudyklė.



17 pav. Grafitizavimo procedūros žingsniai. Adaptuota pagal [52], [62].



**Geležies paruošimas grafitizavimui.** Prieš paruošiant prietaisą grafitizavimui, pasveriami 4,5–5,2 mg geležies katalizatoriaus miltelių. Milteliai sveriami 1 µg padalos vertę turinčiomis svarstyklėmis. Geležis suberiama į stiklinius mėgintuvėlius, kurie pritvirtinami prie grafitizatoriaus modifikuota Swagelok Ultra-Torr jungtimi. Geležies paruošimas trunka iki valandos, o mėgintuvėlis proceso metu kaitinamas iki 500 °C. Tai daroma siekiant išvalyti reaktoriaus kameros talpą nuo išorės oro ir suaktyvinti geležies katalizatorių.

**Bandinių deginimas.** EA automatizuotai, eilės tvarka įmeta išdėliotus bandinius į deginimo kamerą. CO<sub>2</sub> dujos, išsiskyrusios bandiniui sudegus, yra išvalomos nuo kitų degimo dujų ir nukreipiamos į molekulinę gaudyklę. Grafitizatorius turi kaupimo funkciją, kuri leidžia molekulinėje gaudyklėje iš kelių mažesnių bandinių surinkti pakankamą CO<sub>2</sub> dujų kiekį. Ši funkcija yra naudinga, kai tiriamasis bandinys yra fiziškai labai didelis ir savo cheminėje sudėtyje turi nedaug anglies.

**Reaktorių užpildymas.** Molekulinė gaudyklė kaitinama tam, kad joje sukauptos CO<sub>2</sub> dujos pasišalintų ir besiplėsdamos patektų į parinktą reaktorių. CO<sub>2</sub> dujų perkėlimo nuostoliai siekia mažiau nei 10 proc. Kad dujų perkėlimas baigtas, galima nustatyti iš gaudyklės temperatūros ir nusistovėjusio slėgio reaktoriaus mėgintuvėlyje. Iškart po perkėlimo yra paleidžiamos vandenilio dujos, kad kapiliaruose esančius CO<sub>2</sub> dujų likučius išstumtų į reaktorių. Užbaigiant dujų perkėlimo procesą, į reaktoriaus kamerą įleidžiama vandenilio dujų, kad būtų pasiektas 2,3 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> dujų santykis [60]. Kai perkėlimas baigtas ir reaktorius sandarus, molekulinė gaudyklė yra kaitinama iki 500 °C ir išvaloma helio dujomis.

**Grafitizacija.** Įjungiami Peltier aušintuvai, įkaitintos krosnelės pakeliamos į reaktorių lygį, juos apgaubia. Pradedama grafitizavimo reakcija, dujų slėgis kameroje mažėja, šie duomenys fiksuojami ir išsaugomi. Kai slėgio mažėjimas stabilizuojasi – grafitizacija yra baigta. Nuleidžiamos krosnelės, reaktoriai yra išvėdinami argono dujomis, kad būtų apsaugoti bandiniai nuo atmosferos oro. Mėgintuvėliai su bandinio grafitu yra nusukami nuo grafitizatoriaus ir uždengiami Parafilm plėvele, kad būtų sumažinta tikimybė bandinius užteršti.

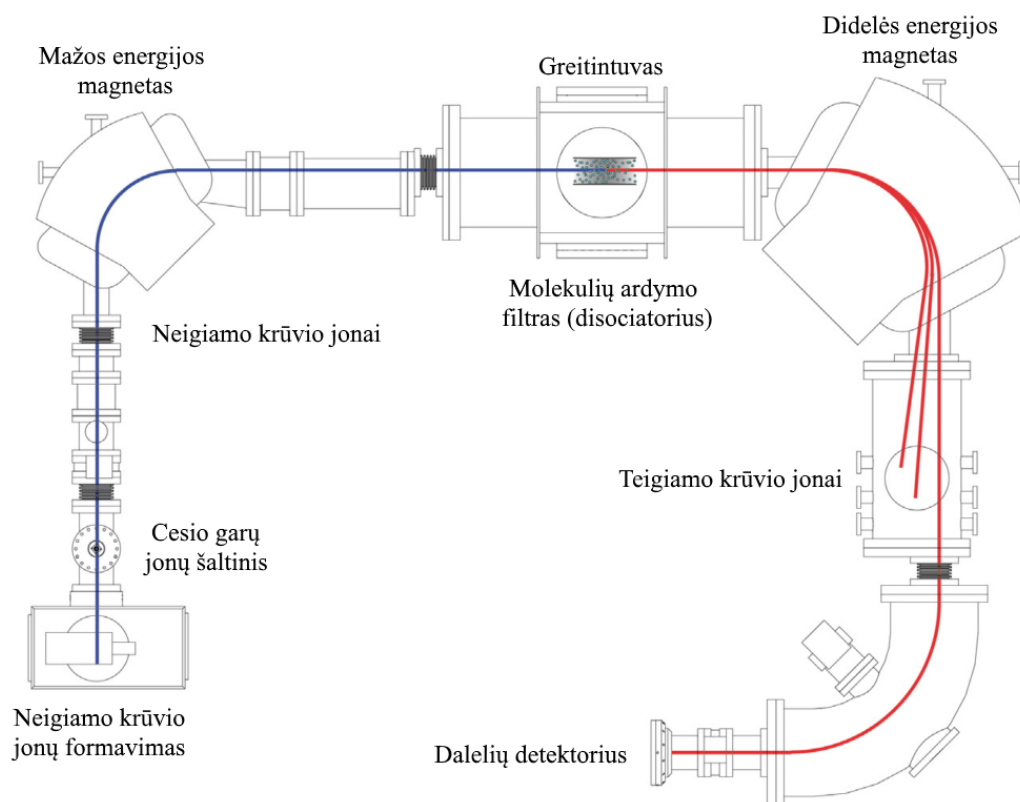
## 2.4 Vienos pakopos greitintuvo masių spektrometras

Standartinį greitintuvo masių spektrometrą sudaro šie komponentai (prietaiso schema pateikta 18 pav.) [54], [57]:

- jonų šaltinis;
- jonų pluošto valdymo sistema;

- greitintuvas ir molekulių disociatorius;
- didelės energijos masių analizatorius;
- detektorius.

**Jonų šaltinis.** Matuojant izotopinį medžiagos santykį, kai ieškomo izotopo kiekis siekia 1 ppt ar mažiau, turi būti užtikrintas pakankamo intensyvumo jonų srautas. Šiuo metu beveik visi AMS įrenginiai yra aprūpinti cezio jonų šaltiniais. Cezio jonų šaltiniai pasižymi aukšto efektyvumo neigiamų jonų gamyba iš bandinio medžiagos, jonų srauto stabilumu, mažu atminties efektu ir trumpa katodų keitimo trukme. Šio tipo jonų šaltiniai tinkamiausi jonų gamybai iš kietos būsenos bandinių medžiagos. Jonų šaltinyje dalis cezio garų, kad būtų sukurtas teigiamas cezio jonų pluoštelis, sufokusuotas į bandinio paviršių, jonizuojami tantalio paviršiuje. Išmušti iš bandinio paviršiaus atomai patenka į cezio garus, kur, prisijungę papildomus elektronus, patenka į elektrostatinį jonų atskyrimo segmentą. Atskyrimo segmente jonai, prieš jiems patenkant į masių analizatorių, yra pagreitinami iki numatytos energijos.



**18 pav.** Standartinis masių spektrometras su greitintuvu. Adaptuota pagal [57].

**Jonų pluošto įvedimo sistema.** Daugelyje AMS yra integruota speciali jonų valdymo ir įgreitinimo sistema, kontroliuojanti visų trijų anglies izotopų patekimą į masių spektrometrą. Jonus į MS galima įvesti keliais būdais. Vienas jų – skirtingų masių jonus įvesti skirtingu laiku, keičiant jonų energiją arba keičiant magnetinį lauką mažos energijos masių analizatoriuje. Jonų energiją galima pakeisti greičiau negu magnetinį lauką magnetu – tai šio MS dizaino pranašumas, leidžiantis didesniu dažniu kontroliuoti jonų pluoštą. Toks impulsinis režimas pasiekiamas sukuriant individualiai jonus greitinančią įtampą, pirminio greitinimo pakopoje – ekstraktoriuje. Daugelis AMS laboratorijų, norėdamos sumažinti triukšmų efektus jonų šaltinio išėjimo vietoje ir siekdamos palaikyti stabilų greitinimo pakopos darbą, taiko impulsinį režimą. Įvedimo sistemai į greitinimo pakopą nukreipus jonų srautą, sudarytą iš  $^{12}\text{C}$  izotopo, gerokai išauga greitintuvo apkrova, kurios sistema nespėja kompensuoti. Todėl jonų įvedimo sistema užtikrina, kad didesnės srovės jonų pluoštas greitintuve būtų trumpai, nesukurdamas perkrovos. Taip pat jonų įvedimo sistemos pabaigoje, prieš greitintuvą, naudojamas elektrostatinis lęšis, kuris sufokusuoja jonų pluoštą, kad šiam patekus į molekulių disociatorių, būtų patirti kuo mažesni nuostoliai [54].

Yra ir alternatyva impulsiniam režimui. Stabilūs ir radioaktyvūs izotopai į greitinimo pakopą gali būti įleidžiami kartu, jų neišskiriant. Tokioje sistemoje naudojami dipoliniai magnetai ir elektrostatiniai lęšiai, kurie padeda išlaikyti stabilias jonų pluoštelių trajektorijas. Ši masių spektrometro dizainą pritaikė ir išstobulino McMaster universitetas [64].

**Greitintuvas ir molekulių disociatorius.** Šiuo metu AMS sistemose plačiausiai naudojami nuolatinės įtampos greitintuvai, kurie, atsižvelgiant į greitinimo įtampą (V), gali būti skirstomi į tris grupes:

- $V < 3 \text{ MV}$
- $4,5 < V < 9 \text{ MV}$
- $V > 10 \text{ MV}$

Reikalaujami kriterijai greitinimo pakopoms – aukštas jonų pluošto transmisijos procentas ir atsikartojamumas, kuris apibūdina sistemos jautrumą mažiems pokyčiams jonų pluošto įvedimo sistemoje ir pačios greitinimo pakopos parametrų pokytį. Didžiausios transmisijos vertės gaunamos greitinimo pakopoje naudojant didelio diametro vakuomo kanalus, didesnio pločio ertmes tarp magnetų ir kaip įmanoma didesnes apertūras. Geriausia transmisija užtikrinama molekulių disociatorių naudojant aukštoje įtampoje. Daugelis radioanglies laboratorijų molekulių disociatoriuje naudoja argono dujas, taip užtikrindamos aukščiausią matavimo tikslumą. Molekulių disociatoriaus kanalo skersmuo siekia 8 mm ir tai dažniausiai būna siauriausia visos AMS sistemos sritis, kuri gali apriboti

viso įrenginio darbą. Todėl didžiausias dėmesys skiriamas jonų lėšiams, kurie būtini siekiant užtikrinti mažiausius transmisijos praradimus. Sistemose, kuriose naudojama greitinimo įtampa yra mažesnė negu 300 kV, dažniausiai nėra naudojamos tradicinių greitintuvų technologijos [54].

Neigiamai įkrauti jonai, paleisti iš įvedimo sistemos, praeina greitintuvą ir, pasiekę maksimalią energiją, yra įleidžiami į molekulių disociatorių. Molekulių disociatoriuje leidžiamos argono arba helio dujos, per kurias nukreipiamas įgreitintų jonų spindulys. Susidūrę su įpurkštomis dujomis jonai netenka elektronų ir pakeičia krūvį į teigiamą [57]. Molekulių disociatorius padeda suardyti neigiamai įelektrintas molekules į pavienius teigiamo krūvio jonus. Tai vyksta, kai pakankamai jonizuota molekulė tampa nestabili ir suyra dėl Kulono jėgos. Įvairių panašios masės molekulių, kaip  $^{12}\text{CH}_2$ ,  $^{13}\text{CH}$ , suardymas yra svarbi molekulių disociatoriaus funkcija [65].

**Didelės energijos masių analizatorius.** Siekiant atskirti retąjį elementą nuo kitų, panaudojamas didelės energijos magnetinis filtras. Priklausomai nuo instrumento pritaikymo, siekiant vienareikšmiškai identifikuoti jonų masę, visada yra atliekama jonų judesio kiekio ir krūvio analizė (p/q) su jonų energija ir krūviu (E/q) [57].

**Detektorius.** Paskutinis AMS sistemos komponentas skirtas identifikuoti atskirus jonus. Silicio puslaidininkiniai detektoriai, kaip ir jonizavimo kameros detektoriai, yra plačiai naudojami. Į detektorių patenkančios didelės energijos dalelės yra detektuojamos ir sukuria signalą, atitinkantį jų energiją [57]. Vienas iš didžiausių puslaidininkinių detektorių trūkumų yra jautrumas jonizuojančiajai spinduliutei, kurios veikiamas detektorius dėvėsi ir laikui bėgant praranda savo fizines savybes [54].

## 2.5 AMS analizės procedūra

SSAMS (angl. *Single stage accelerator mass spectrometry*) – vienos pakopos greitintuvo masių spektrometras. Tai itin tikslus masių spektrometras, skirtas detektuoti itin mažus kiekius natūralių izotopų – tiek radioaktyvių, tiek stabilų. Esminis SSAMS privalumas, palyginti su tradiciniais radiometriniais tyrimų metodais, yra mažas reikalaujamo bandinio kiekis (gali būti miligramai ar dešimtosios dalys miligramo).

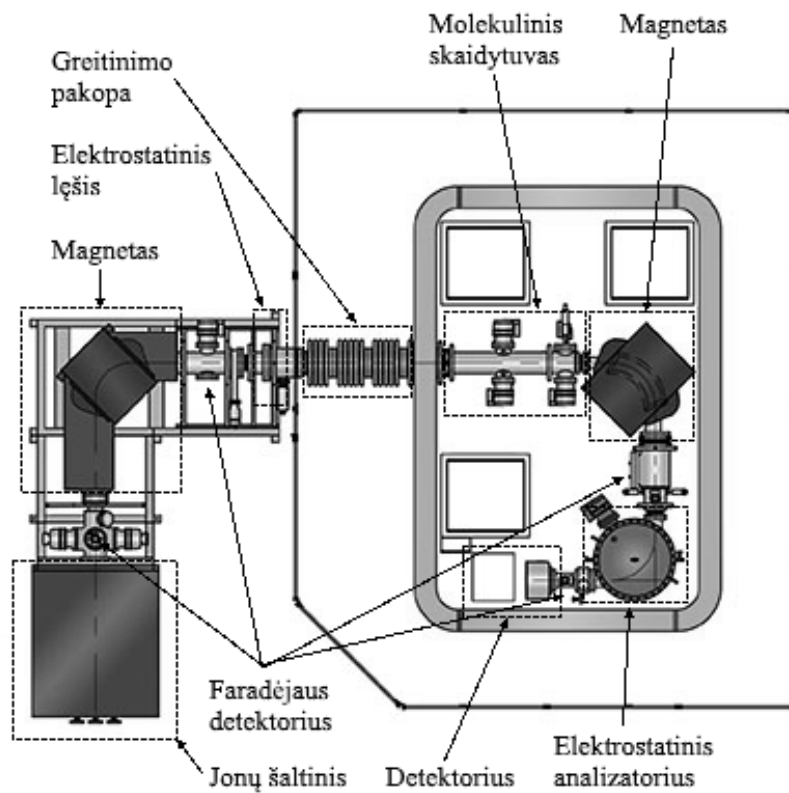
Po grafitizavimo reakcijos gauti bandiniai, prieš matuojant greitintuvo masių spektrometru, yra suspaudžiami į katodą. Grafitas iš mėgintuvėlio suberiamas į specialios formos laikiklį, kurio centre yra vienkartinis katodas. Katodas yra kūgio formos su nedidele cilindro formos skylė viduryje. Įstačius katodą į laikiklį, į cilindro formos ertmę suberiamas mėginio grafitas. Laikiklis statomas į mechaninį presą ir keletą kartų spaudžiamas iki  $200 \text{ kg/cm}^2$  slėgio. Iš laikiklio išimtas katodas apžiūrinamas, būtina

įvertinti, ar katodas užpildytas ir ar tinkamai suformuotas bandinio paviršius. Patikrintas katodas dedamas į bandinių ratą, skirtą 39 bandiniams. Bandinių ratas patalpinamas į greitintuvo masių spektrometrą iš dalies išardžius jonų šaltinį. Ratas statomas į jonų šaltinio vidų, todėl yra prarandamas vakuumas, kurio atstatymas užtrunka iki 10 valandų.

Greitintuvo masių spektrometro jonų šaltinyje cezio garai patenka į jonizatorių, kur sukuriama 4,7 kV įtampos potencialas. Dėl šio potencialo teigiami cezio jonai bombarduoja katodo ertmėje esančią bandinio medžiagą, taip iš jos išmušdami neigiamus anglies jonus. Anglies jonai patenka į ekstraktorių, kur veikiami 40 kV įtampos yra įgreitinami. Pirmajame Faradėjaus detektoriuje yra registruojama sukurto jonų pluoštelio srovė. Jeigu srovės pakanka, jonų pluoštelis nukreipiamas į pirmąjį magnetą. Jonai, veikiami Lorencio jėgos, yra atlenkiami skirtingomis trajektorijomis, priklausomai nuo jų masės, krūvio, greičio ir magnetinio lauko stiprio. Po pirmojo filtro jonų pluoštelis patenka į elektrostatinį lęšį, kur yra sufokusuojami į greitinimo pakopą. Greitinimo pakopoje jonai greitinami 240 kV elektriniame lauke ir toliau patenka į molekulių disociatorių. Šiame sistemos komponente disocijuojamos  $^{13}\text{CH}$ ,  $^{12}\text{CH}_2$  molekulės, anglies jonai įelektrinami teigiamu krūviu. Likus tik teigiamai įelektrintiems anglies izotopams  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ , jie nukreipiami į Faradėjaus detektorių, o po to į elektrosatinį analizatorių, už kurio yra pagrindinis puslaidininkinis detektorius. Labai svarbu į detektorių nukreipti būtent  $^{14}\text{C}$  izotopo jonus. Nukreipus, pavyzdžiui,  $^{13}\text{C}$  izotopo jonų pluoštelį, detektorius, dėl per didelio jonų pluoštelio srovės stiprio, būtų sugadintas. Parinkus  $^{14}\text{C}$  jonų pluoštelį, jis praleidžiamas į detektorių ir pradedamas matavimas [57], [66].

Matavimas SSAMS sistemoje vyksta ne nuolatiniu režimu, kaip dažnai yra kituose masių spektrometruose. Matuojant įrenginys dirba 10 Hz dažniu, kur 300  $\mu\text{s}$  į Faradėjaus detektorių nukreipiama  $^{12}\text{C}$  izotopai, 900  $\mu\text{s}$  –  $^{13}\text{C}$  izotopai, likęs laikas skirtas  $^{14}\text{C}$  izotopams registruoti [66]. Matavimo rezultatai gaunami, kai programos apskaičiuoja impulsų signalus, registruotus visuose detektoriuose, ir atitinkamai pagal laiką ir impulsų skaičių apskaičiuoja  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ir  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykį. Vienas labai svarbus parametras – tai  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykis matuojant. Šio santykio pokyčiai rodo įrangos veikimo nestabilumą ir leidžia stebėti realias matavimo sąlygas.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykio pokytis nuo vidurkio yra įskaitomas apskaičiuojant  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykį, tokiu būdu eliminuojant įrangos darbo nesklandumus.

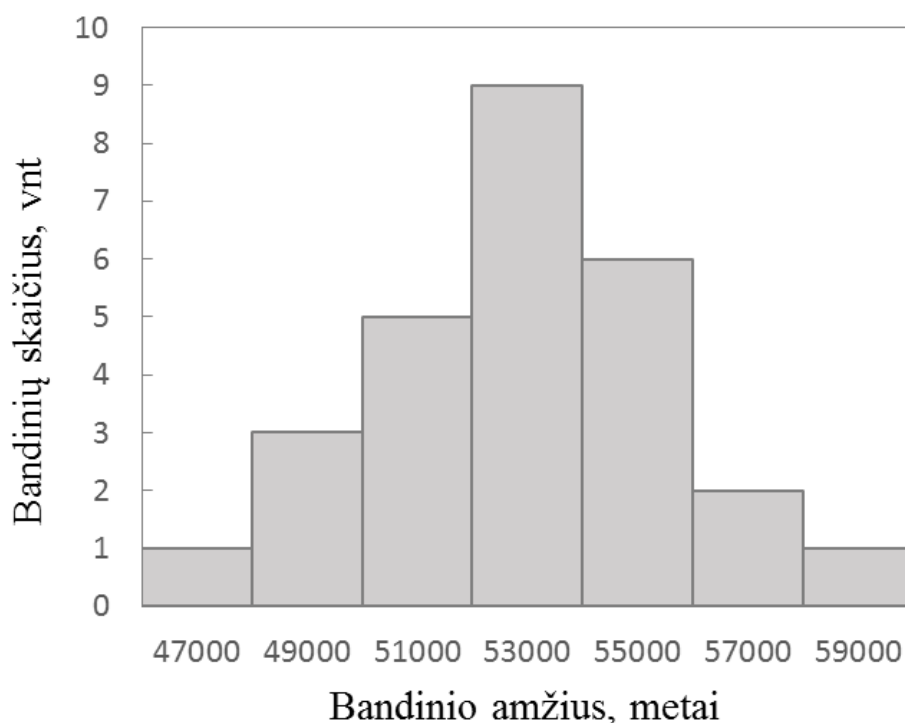
*SSAMS Vilnius* spektrometro schema pateikta 19 paveiksle.



**19 pav.** Vienos pakopos greitintuvo masių spektrometro schema. Adaptuota pagal [67].

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

Šiame darbe visų pirma buvo siekiama atlikti matavimus, kurie padėtų įvertinti SSAMS sistemos mažiausią aptikimo ribą ir matavimo tikslumą. Tuo tikslu buvo naudojami grafito milteliai (Alfa Aesar, Germany), kuriuose grafito medžiaga turi itin mažai  $^{14}\text{C}$  izotopo. Ta pati medžiaga naudojama sufokusuojant jonų pluoštelį ir parenkant optimaliausius parametrus skirtingiems SSAMS komponentams, kai kaskart paleidžiamas įrenginys. 27 katodų, panaudotų nustatant foną, matavimo rezultatai pateikti 20 pav.



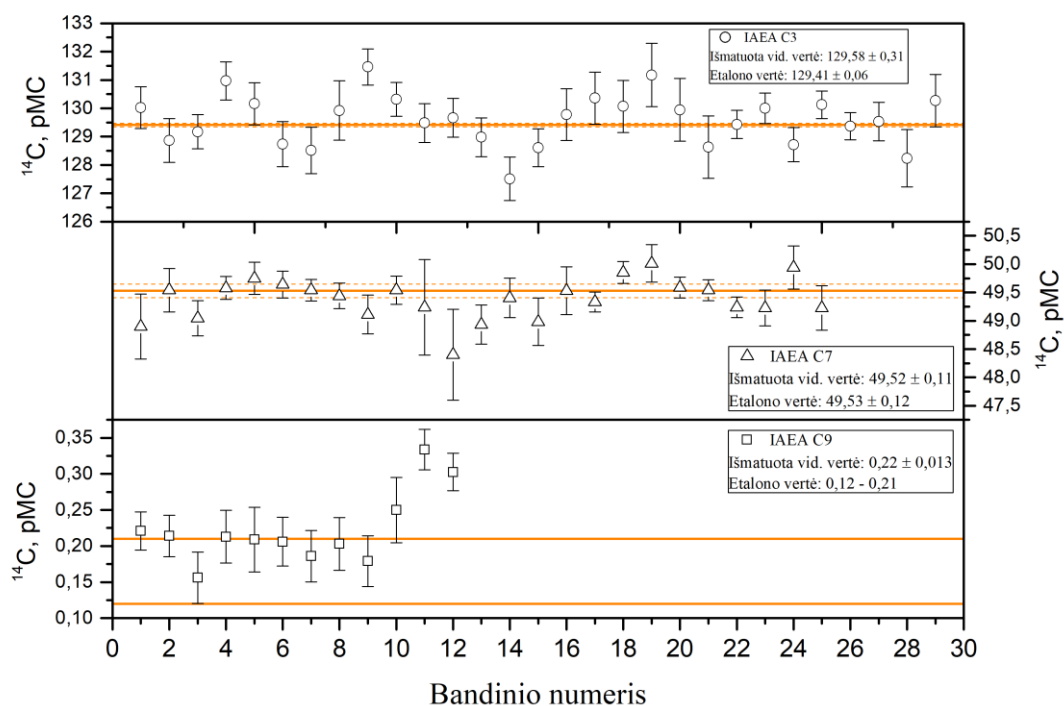
**20 pav.** Grafito bandinių  $^{14}\text{C}$  koncentracijos matavimų verčių histograma.

20 pav. matyti, kaip atrodo išanalizuotų grafito miltelių matavimo rezultatai, gaunamas Gauso pavidalo pasiskirstymas. Apskaičiuota prietaiso aptikimo riba –  $53079 \pm 2018$  metų. Pastarasis rezultatas gali būti perskaičiuotas ir išreikštas modernios anglies kiekio procentine verte, pritaikius formulę:

$$t = -8033 \ln(F_m) \quad (16)$$

Gaunamas rezultatas lygus  $0,14 \pm 0,03$  pMC. Šis rezultatas nusako prietaiso mažiausią aptikimo ribą.

Taip pat užsibrėžta atlikti etaloninių medžiagų analizę ir įvertinti matavimo nuokrypį nuo patvirtinto etalono vertės. To siekiant buvo atlikti trijų etaloninių medžiagų (IAEA-C3, IAEA-C7, IAEA-C9) matavimai. Matavimų rezultatai pavaizduoti 21 pav. Nors 21 pav. C3 etalono matavimo duomenų sklaida buvo ganėtinai didelė, tačiau išmatuota vidutinė etaloninės medžiagos vertė gan gerai sutapo su pateiktąja etalono verte. C3 etalono matavimo paklaida lygi  $\pm 0,31$  pMC, tai yra tenkinantis matavimo tikslumas, leidžiantis įvertinti metinį  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį atmosferoje. Mažiausia duomenų sklaida stebima matuojant C7 etaloninę medžiagą, išmatuotoji vidutinė vertė yra  $49,52 \pm 0,11$  pMC ir su etalono verte (IAEA C7:  $49,53 \pm 0,12$  pMC) sutampa paklaidų ribose. C7 etaloninė medžiaga nebuvo chemiškai apdorota, o C3 ir C9 etaloninėms medžiagoms buvo atliktas cheminis paruošimas naudojant BABAB procedūrą. Kaip ir galima tikėtis, C9 medžiaga, savo sudėtyje turėdama mažiausią kiekį  $^{14}\text{C}$  (etalono vertė:  $0,12\text{--}0,21$  pMC), yra jautriausia užteršimui ir tai stebima matavimo rezultatų pasiskirstyme tikrosios etaloninės medžiagos vertės atžvilgiu 21 pav.



**21 pav.** IAEA-C3, IAEA-C7, IAEA-C9 etaloninių medžiagų  $^{14}\text{C}$  koncentracijos matavimų rezultatai.

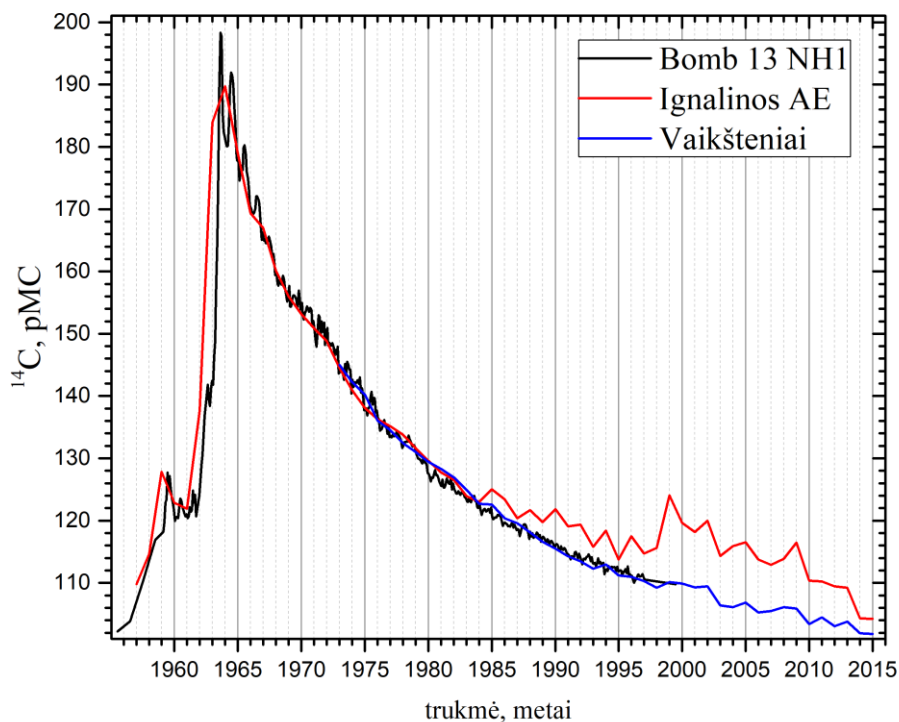
Kitas uždavinys – atlikti  $^{14}\text{C}$  koncentracijos matavimus medžių rievėse nuo 2015 iki 1957 metų. To siekiant buvo panaudoti bandiniai iš Ignalinos atominės elektrinės teritorijos ir iš foninės vietovės Vaikšteniuose. Atlikus visų bandinių iš foninės ir tiriamosios vietovės AMS matavimus buvo gauti rezultatai, kurie kartu su **Bomb 13 NH1** duomenimis pateikiami 1 lentelėje.



1 lentelė.  $^{14}\text{C}$  koncentracijos medžių rievių celiuliozėje matavimų rezultatai.

Metai	Vaikšteniai		Ignalina		Bomb 13 NH1		$^{14}\text{C}$ koncentracijos pokytis	
	$^{14}\text{C}$ , pMC	$1\sigma$	$^{14}\text{C}$ , pMC	$1\sigma$	$^{14}\text{C}$ , pMC	$1\sigma$	$^{14}\text{C}$ , pMC	$1\sigma$
2015	101,80	0,86	104,23	0,78			2,42	1,16
2014	101,93	1,05	104,31	0,56			2,38	1,19
2013	103,81	1,07	109,22	0,21			5,41	1,09
2012	103,04	0,82	109,44	0,53			6,40	0,97
2011	104,44	0,49	110,25	1,95			5,81	2,01
2010	103,38	1,38	110,38	1,51			7,00	2,05
2009	105,86	0,39	116,50	0,07			10,64	0,40
2008	106,10	0,68	113,89	0,95			7,79	1,17
2007	105,48	0,60	112,91	1,20			7,43	1,34
2006	105,25	1,24	113,77	0,21			8,52	1,25
2005	106,83	0,73	116,54	0,78			9,71	1,06
2004	106,10	0,49	115,89	0,30			9,78	0,57
2003	106,41	0,84	114,35	1,23			7,94	1,49
2002	109,45	1,26	119,95	2,96			10,50	3,21
2001	109,29	0,43	118,17	2,22			8,88	2,26
2000	109,89	0,35	119,63	4,19			9,75	4,20
1999	110,14	0,55	124,04	3,70			13,90	3,74
1998	109,22	0,64	115,61	0,27	109,80	2,00	6,39	0,69
1997	110,27	0,50	114,73	0,57	110,53	0,30	4,46	0,75
1996	111,00	0,67	117,50	1,64	110,89	0,30	6,49	1,78
1995	111,19	0,75	113,74	0,41	111,74	0,32	2,55	0,86
1994	112,95	0,72	118,39	0,88	112,34	0,29	5,44	1,14
1993	112,25	0,70	115,80	0,27	112,95	0,37	3,55	0,75
1992	113,45	1,09	119,35	0,35	113,85	0,36	5,90	1,15
1991	114,29	0,58	119,10	0,87	114,34	0,37	4,81	1,04
1990	115,48	1,00	121,85	0,85	115,53	0,36	6,37	1,31
1989	116,58	1,05	119,75	0,75	116,63	0,24	3,17	1,29
1988	118,13	0,49	121,66	1,28	117,58	0,29	3,53	1,37
1987	119,59	0,36	120,39	0,50	118,54	0,42	0,79	0,62
1986	120,40	0,93	123,44	0,28	119,24	0,38	3,04	0,97
1985	122,58	0,02	125,04	0,18	120,35	0,46	2,46	0,18
1984	122,72	0,37	122,98	0,23	121,70	0,59	0,26	0,44
1983	124,95	0,49	123,95	1,61	123,13	0,44	-	
1982	126,94	0,04	126,56	0,82	124,36	0,28	-	
1981	128,30	0,11	127,72	0,12	125,95	0,45	-	
1980	129,43	0,72	129,60	0,98	126,99	0,40	-	
1979	131,04	0,77	131,66	1,03	129,60	0,42		
1978	132,47	0,76	133,79	0,99	132,50	0,49		
1977	134,56	0,77	135,18	1,02	133,46	0,38		
1976	136,08	0,81	136,29	0,65	135,09	0,65		
1975	140,25	0,79	138,08	0,72	138,55	1,12		
1974	142,25	0,81	140,92	0,64	141,47	1,08		
1973	145,02	0,81	144,48	0,66	143,88	0,93		
1972			148,81	0,68	147,70	0,57		
1971			150,92	0,68	150,44	1,06		
1970			153,15	0,69	153,40	1,02		
1969			155,98	0,67	155,54	1,26		
1968			160,12	0,69	157,76	1,19		
1967			166,96	0,72	163,71	0,93		
1966			169,38	1,00	169,44	0,74		
1965			178,96	0,99	176,15	0,87		
1964			189,76	1,13	184,59	1,27		
1963			183,92	1,09	172,37	1,86		
1962			137,65	0,82	136,53	0,70		
1961			121,92	0,72	122,24	0,72		
1960			122,85	0,75	121,42	0,64		
1959			127,83	0,77	123,40	0,69		
1958			114,64	0,69	116,84	0,48		
1957			109,79	0,66	110,17	1,63		
1956					103,87	1,47		
1955					102,18	0,63		

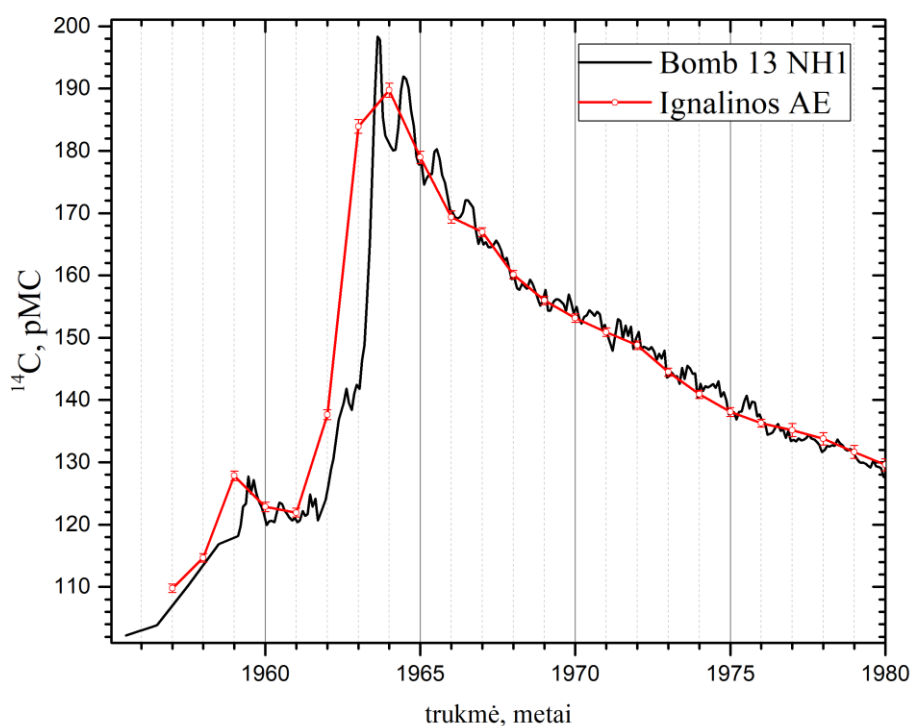
22 pav. pateikta kalibracinė kreivė ir matavimo rezultatai. **Bomb 13 NH1** (toliau *NHI*) – tai Oksfordo universiteto radioanglies tyrimų laboratorijos naudojama  $^{14}\text{C}$  procentinio kiekio atmosferoje kalibracinė kreivė [68]. Seka prasideda nuo 1955 metų ir tęsiasi iki 1999 metų, kur vidutiniškai vienerius metus sudaro apie 11 taškų. Kalibracinė kreivė yra sudaryta iš duomenų, kurie buvo gauti tiriant šiaurinį Žemės pusrutul. Kitos dvi duomenų grupės yra sudarytos iš rezultatų, gautų atlikus atskirų medžių rievžių celiuliozės izotopinę anglies analizę.



**22 pav.** Oksfordo universiteto naudojamos  $^{14}\text{C}$  koncentracijos atmosferoje kalibracinė kreivė ir Ignalinos AE bei foninės vietovės Vaikšteniuose matavimo rezultatai [68].

Tyrimai pradėti 2016 m. pradžioje. Medžių rievžių radioanglies tyrimai prasideda nuo 2015 m. ir tęsiasi iki 1957 m. rievės. Gauti matavimų rezultatai buvo palyginti su *Bomb 13 NH1* kalibracine kreive. Iš 22 pav. pateiktų duomenų matyti, kad šio laikotarpio matavimų rezultatai koreliuoja ir dažniausiai paklaidų ribose sutampa su *NHI* duomenimis. *NHI* duomenys pateikiami iki 1999 m. vidurio, tolesnių patvirtintų duomenų nėra. Atsižvelgiant į atlikto tyrimo matavimų rezultatų vertes galima teigti, kad Vaikštenių foninės vietovės matavimo rezultatai, norint pratęsti *NHI* kreivę, gali būti panaudoti.

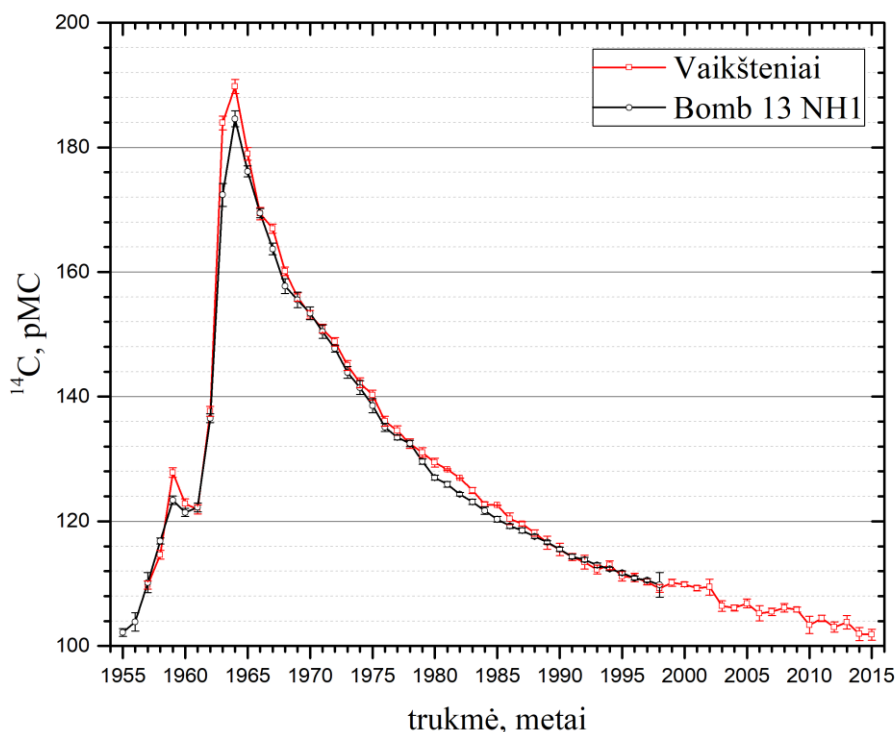
22 pav. Ignalinos AE duomenų kreivė siekia 1957 m. ir apima branduolinių ginklų testavimo periodą. Tiek Ignalinos AE, tiek *NHI* duomenys rodo  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimą apie 1963–1965 metus. Tai branduolinių ginklų bandymo laikotarpis, kuris žymi didžiausią radioanglies kiekio atmosferoje padidėjimą per registruotą radioanglies datavimo istoriją. Atsižvelgiant į Ignalinos AE tyrimų rezultatus, didžiausia  $^{14}\text{C}$  koncentracijos vertė buvo 1964 m. ir siekė  $189,76 \pm 1,31$  pMC. Pagal *NHI* duomenis, didžiausia pMC vertė buvo užfiksuota 1963 m. rugpjūčio mėnesį ir siekė  $198,36 \pm 1,68$  pMC. Šį neatitikimą galima paaiškinti tuo, kad *NHI* kreivė sudaryta iš didesnio kiekio taškų per metus ir yra tikslesnė. Mūsų matavimais gauti duomenys yra visų metų radioanglies koncentracijos vidurkio vertė, nes rievės skirstymas į papildomus sluoksnius nepadaeda gauti išsamesnės informacijos [38]. Taip pat neatmetama galimybė, kad įvyko rievių skaičiavimo klaida, kuri gali pastumti matavimo rezultataus tiek į 1964, tiek į 1966 metus. Matavimo rezultatų palyginimas pateiktas 23 pav.



**23 pav.** Šeštojo ir septintojo dešimtmečių medžių rievių celiuliozės iš Ignalinos AE matavimų rezultatų palyginimas su *NHI* kreive [68].

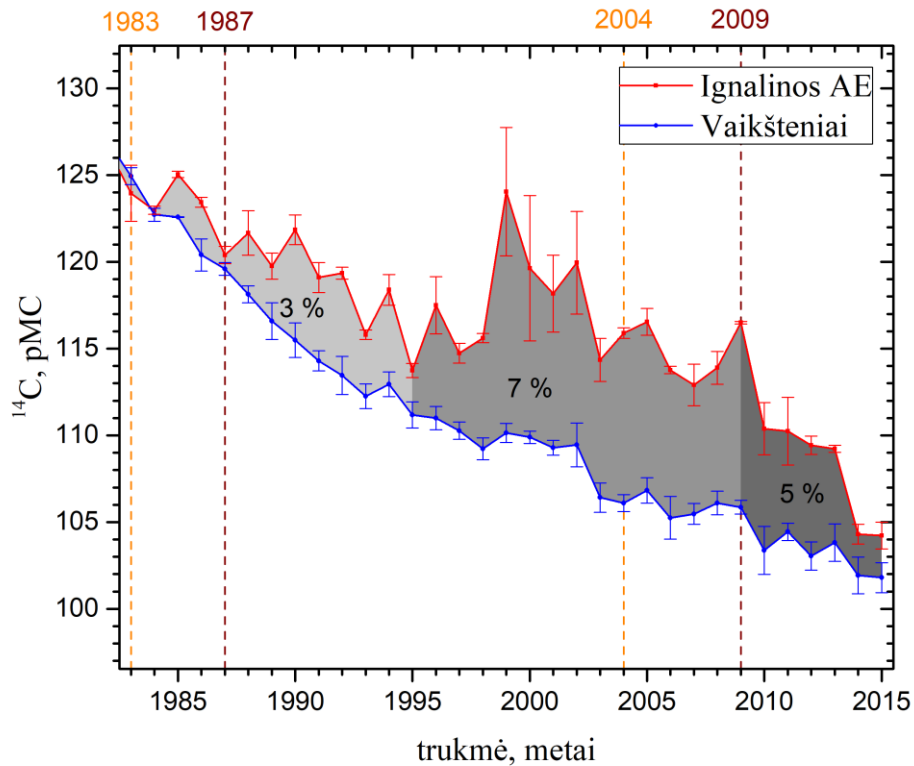
Buvo atliktas minėtos kalibracinės kreivės duomenų vidurkinimas pagal metus, siekiant suvienodinti metų skales ir palengvinti tiesioginį *NHI* kreivės palyginimą su matavimų rezultatais. Nauji *NHI* kreivės taškai buvo gauti apskaičiuojant vidurkį iš visų įrašų, atitinkančių vienerius metus.

Gauti rezultatai palyginti su atliktų matavimų rezultatais ir pateikti 24 pav. Duomenų koreliacijos koeficientas siekia 0,996. Didžiausia  $^{14}\text{C}$  koncentracijos vertė iš suvidurkintų *NHI* duomenų gaunama 1964 m. ir siekia  $184,58 \pm 1,27$  pMC. Ji yra 5,18 pMC mažesnė už Ignalinos AE išmatuotą vertę.



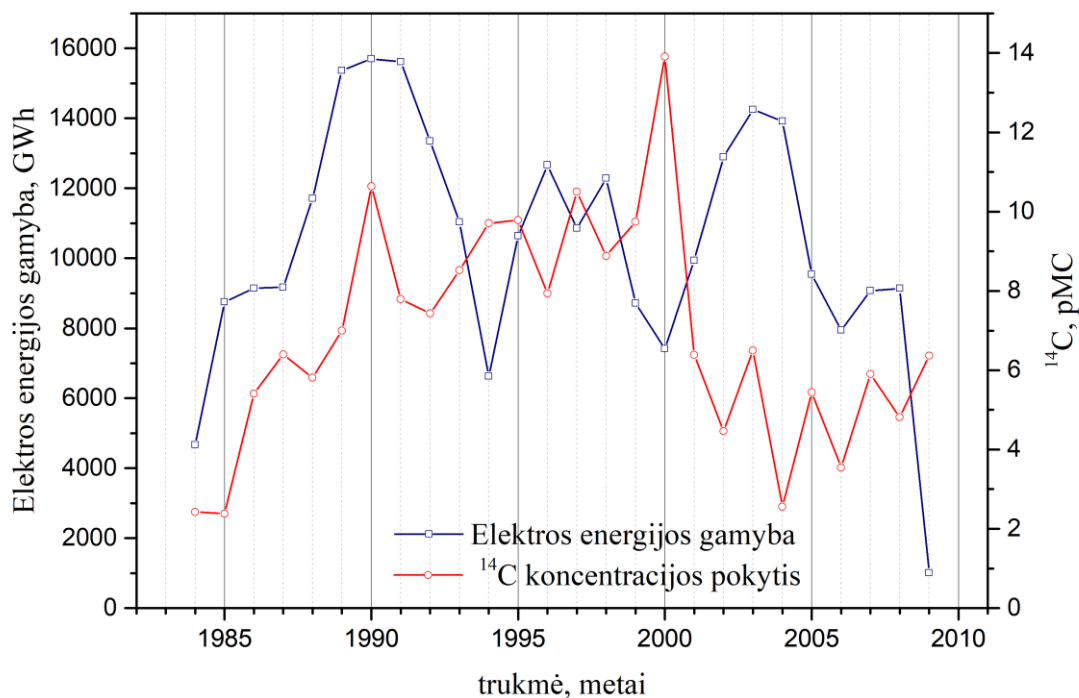
**24 pav.**  $^{14}\text{C}$  koncentracijos Lietuvoje (Vaikšteniai) ir šiauriniame pusrutulyje (pagal suvidurkintus *NHI* duomenis) laikinė priklausomybė.

Dar vienas išsikeltas uždavinys – atlikti radioanglies koncentracijos pokyčio Ignalinos branduolinės elektrinės aplinkoje įvertinimą. Analizuojamų duomenų intervalas apėmė Ignalinos AE paleidimo ir uždarymo metus, nuo 1983 iki 2015 metų (1.3 skyriuje yra pateikta išsamesnė informacija apie intervalų pasirinkimo ribas). Kaip matyti 25 pav., 1996 m. stebimas  $6,49 \pm 0,70$  pMC šuolis, kuris gali būti susijęs su branduolinio reaktoriaus modernizacijos darbų pradžia 1995 metais. Duomenų analizės periodas buvo padalytas į tris intervalus: I intervalas – 11 metų (nuo Ignalinos AE eksploatacijos pradžios 1983 m. iki stebimo padidėjimo pradžios 1995 m.); II intervalas – 14 metų (nuo 1995 m. iki 2009 m., kai buvo uždarytas paskutinis Ignalinos reaktoriaus blokas); III intervalas – 6 metai (nuo 2009 m. iki bandinių paėmimo laikotarpio 2015 m.). Gautųjų rezultatų palyginimas yra pateiktas 25 pav.



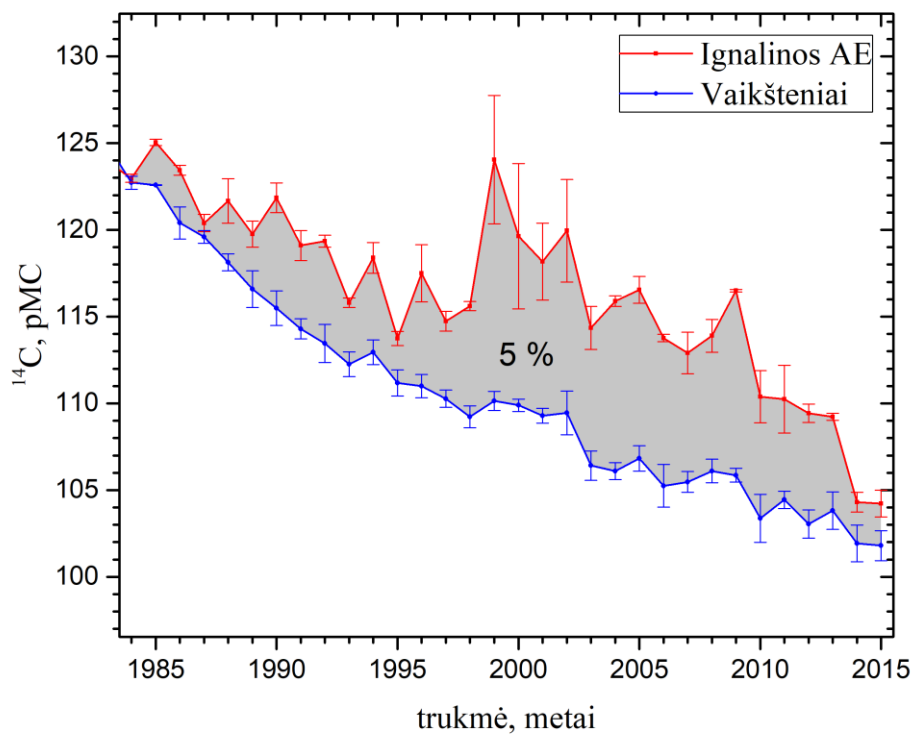
**25 pav.** Ignalinos AE ir Vaikštenių vietovės  $^{14}\text{C}$  koncentracijos medžių rievių celiuliozėje laikinė priklausomybė. Punktyrinės linijos žymi Ignalinos AE pirmojo (oranžinė) ir antrojo (tamsiai raudona) energijos blokų eksploatacijos pradžios ir pabaigos metus.

Pirmuoju periodu dėl AE radioanglies išmetimų lokals aplinkos  $^{14}\text{C}$  koncentracija padidėjo 3 proc. Antruoju periodu, 1995–2009 m.,  $^{14}\text{C}$  koncentracija pasiekė ~7 proc. Trečiuoju periodu, kuris yra trumpiausias ir apima laiko tarpą po Ignalinos AE uždarymo iki tyrimo pradžios,  $^{14}\text{C}$  koncentracija buvo didesnė ~5 proc. Matyti, kad tarp pirmojo ir antrojo periodo  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimas yra ~2,3 karto didesnis. To priežastis gali būti reaktorių modernizacijos darbų pradžia 1995 m., o stebimas didelis  $^{14}\text{C}$  koncentracijos svyravimas antruoju periodu gali būti sietinas su nevienoda darbų apimtimi kiekvienais metais. Kiti mokslininkai [27], [38]  $^{14}\text{C}$  koncentracijos svyravimus sieja su elektrinės pagaminamos energijos kiekiu per metus. Mūsų atliktuose tyrimuose, Ignalinos AE atveju, ši hipotezė yra paneigiama. Ignalinos AE elektros energijos gamyba GWh per metus (duomenys surinkti iš viešai prieinamo IAEA šaltinio [22]) ir  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytis nuo 1984 m. iki 2009 m. yra pateikti 26 pav. Apskaičiuotas šių duomenų koreliacijos koeficientas lygus 0,1, tačiau apskaičiavus duomenų iki 1995 m. koreliaciją, koeficiento vertė lygi 0,5. Todėl galima teigti, kad  $^{14}\text{C}$  išmetimai į aplinką nepriklauso nuo Ignalinos AE gaminamos elektros kiekio ir tik iš dalies priklauso iki 1995 metų.



**26 pav.** Ignalinos AE elektros energijos gamybos kiekio ir <sup>14</sup>C koncentracijos pokyčio laikinė priklausomybė Ignalinos AE aplinkoje.

Ignalinos AE veiklos metais sukurtas papildomas vidutinis <sup>14</sup>C koncentracijos padidėjimas siekė ~5 proc., pokytį vertinant nuo tuometinio fono lygio, kuris buvo didesnis nei gamtinis fonas. Apskaičiuojant <sup>14</sup>C koncentracijos pokytį Ignalinos AE, kai atskaitos tašku laikomas gamtinis <sup>14</sup>C fonas, gaunamas 14 proc. padidėjimas. Natūraliai kosmogeninių radionuklidų, kaip <sup>14</sup>C, patenkančių su maistu, sukuriama metinė efektinė dozė siekia 12 μSv [14]. Jeigu padidėjimas virš foninio lygio, įtraukus per branduolinių ginklų bandymus susidariusią <sup>14</sup>C, siekia 14 proc., tai metinė efektinė dozė gali siekti ~13,7 μSv. Ji maždaug 1,7 μSv didesnė nei natūrali dozė, sukuriama <sup>14</sup>C radionuklido, patenkančio per maisto grandinę. Preliminarus Ignalinos AE padidintos dozės vertinimas, dėl padidėjusios <sup>14</sup>C radionuklido koncentracijos, rodo, kad gaunama papildoma metinė apšvitos dozė siekia apie 0,7 μSv. Lietuvos gyventojų vidutinė metinė apšvitos dozė, gaunama iš gamtinės kilmės šaltinių, yra 2,2 mSv. Matavimų rezultatai pateikti 27 pav.



**27 pav.**  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pušų rėvių celiuliozėje iš Ignalinos AE ir foninės vietovės Vaikšteniuose matavimo rezultatai. Tamsesnis plotas žymi vidutinį  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį, atsiradusį dėl Ignalinos AE veiklos.

## Išvados

1. Nustatyta SSAMS sistemos aptikimo riba yra  $0,14 \pm 0,03$  pMC. Apskaičiuotas C3 etalono matavimo tikslumas lygus  $\pm 0,31$  pMC. Jis yra pakankamas, norint įvertinti atmosferos metinį  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį, atspindintį medžių rievėse.
2.  $^{14}\text{C}$  išmetimams į aplinką tiesioginę įtaką galėjo turėti reaktoriaus modernizacijos ir kiti darbai, apie kuriuos informacija nėra viešai skelbiama. Taip pat buvo pastebėta, kad  $^{14}\text{C}$  išmetimai į aplinką nekoreliuoja su Ignalinos AE gaminamos elektros energijos kiekiu.
3. Stebimas  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytis išsiskiria iš foninio lygio ir Ignalinos atominės elektrinės teritorijoje yra 5 proc. didesnis nei foninėje vietovėje Vaikšteniuse. Bendras  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimas Ignalinos AE teritorijoje buvo 14 proc. didesnis nei natūralus  $^{14}\text{C}$  fonas. 5 proc.  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimas sukelia  $\sim 0,7$   $\mu\text{Sv}$  metinės efektinės dozės padidėjimą.



## Literatūros sąrašas:

- [1] B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe, ir P. (eds. . Ketner, „Global carbon cycle: SCOPE 13“, John Wiley and Sons, New York, NY, 1979.
- [2] F. Steinhilber *et al.*, „9,400 years of cosmic radiation and solar activity from ice cores and tree rings.“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, t. 109, nr. 16, p. 5967–71, bal. 2012.
- [3] R. E. Taylor, „Radiocarbon dating archeological perspective“, 1987.
- [4] A. Jacob, „Elements in the Human Body and What They Do“, 2016.  
<http://sciencenotes.org/elements-in-the-human-body-and-what-they-do/>. [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [5] „Carbon“. <http://www.chemicool.com/elements/carbon.html>. [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [6] „Carbon molecule“. [http://www.edinformatics.com/math\\_science/carbon.htm](http://www.edinformatics.com/math_science/carbon.htm). [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [7] D. W. Olson, „Graphite“, *2012 Miner. Yearb. U.S. Geol. Surv.*, nr. October, 2014.
- [8] James H. Speer., *Fundamentals of tree-ring research*. 2009.
- [9] W. F. Libby, *Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation*, t. 69, nr. 11–12. American Physical Society, 1946, p. 671–672.
- [10] K. Masuda, K. Nagaya, H. Miyahara, Y. Muraki, ir T. Nakamijra, „Cosmogenic radiocarbon and the solar activity“, *J. Phys. Soc. Japan*, t. 78, nr. SUPPL. A, p. 1–6, 2009.
- [11] E. W. Sulzman, „The Carbon Cycle“, 2000.
- [12] G. R. Choppin, G. R. Choppin, J.-O. Liljenzin, ir J. Rydberg, *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [13] P. P. Tans, a. F. M. De Jong, ir W. G. Mook, „Natural atmospheric  $^{14}\text{C}$  variation and the Suess effect“, *Nature*, t. 280, nr. 5725. Nature Publishing Group, p. 826–828, 30-08-1979.
- [14] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, „UNSCEAR 2000 Report Vol I: Sources and effects of ionizing radiation“, United Nations, New York, New York, 2000.
- [15] E. Hertelendi, E. Csongor, „Anthropogenic  $^{14}\text{C}$  excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings“, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, t. 56(2), p. 103–110, 1983.
- [16] Å. Magnusson, *C Produced by Nuclear Power Reactors – Generation and Characterization of Gaseous, Liquid and Solid Waste*, nr. september. 2007.
- [17] K.-H. Neeb, *The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors*. .
- [18] IAEA, „Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14“, Vienna, 2004.

- [19] CANTEACH, *CANDU Fundamentals*. 2004.
- [20] IAEA, „Heavy water reactors : status and project development“, Vienna, 2002.
- [21] „Ignalinos atominė elektrinė - Istorija“. <http://www.iae.lt/apie-mus/istorija/>. [Žiūrėta: 01-05-2017].
- [22] IAEA, „PRIS - Country statistics, Lithuania“. <https://www.iaea.org/PRIS/CountryStatistics/CountryDetails.aspx?current=LT>. [Žiūrėta: 21-05-2017].
- [23] J. Koarashi, H. Fujita, ir M. Nagaoka, „Atmospheric discharge of  $^{14}\text{C}$  from the Tokai reprocessing plant: comprehensive chronology and environmental impact assessment“, *J. Nucl. Sci. Technol.*, t. 3131, nr. February, p. 1–8, 04-2015.
- [24] J. Mazeika, R. Petrosius, ir R. Pukiene, „Carbon-14 in tree rings and other terrestrial samples in the vicinity of Ignalina Nuclear Power Plant, Lithuania“, *J. Environ. Radioact.*, t. 99, nr. 2, p. 238–247, 2008.
- [25] K. Stenstrom, C. Thornberg, B. Erlandsson, R. Hellborg, S. Mattsson, ir P. E. R. Perssoni, „ $^{14}\text{C}$  levels in the vicinity of two Swedish nuclear power plants and two "clean-air" sites in southernmost Sweden“, t. 40, nr. 1, p. 433–438, 2017.
- [26] R. Janovics, Z. Kern, D. Güttler, L. Wacker, I. Barnabás, ir M. Molnár, „Radiocarbon Impact on a Nearby Tree of a Light-Water VVER-Type Nuclear Power Plant, Paks, Hungary“, *Radiocarbon*, t. 55, nr. 2–3, p. 826–832, 2013.
- [27] S. Xu *et al.*, „ $^{14}\text{C}$  levels in the vicinity of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant prior to the 2011 accident“, *J. Environ. Radioact.*, t. 157, p. 90–96, 2016.
- [28] „About Tree Rings | Laboratory of Tree-Ring Research“. <http://ltrr.arizona.edu/about/treerings>. [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [29] R. S. Bradley, *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*, t. 81, nr. 50. 2000.
- [30] G. L. Harley ir H. D. Grissino-Mayer, „Tree Rings as Environmental Indicators“, *Berksh. Encycl. Sustain.*, t. 6, p. 359–361, 2012.
- [31] R. S. Bradley, *PALEOCLIMATOLOGY Second Edition*. .
- [32] „Dendrochronology: What Tree Rings Tell Us About Past and Present. <http://www.environmentalscience.org/dendrochronology-tree-rings-tell-us>. [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [33] F. A. Roig *et al.*, „Climate variability 50,000 years ago in mid-latitude Chile as reconstructed from tree rings“, *Nature*, t. 410, nr. 6828, p. 567–570, 03-2001.
- [34] J. Walker, *Chapter 2: Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure*. 2006.

- [35] A. J. Ragauskas, „Chemical composition of wood“, *Educ. Vis.*, p. 2–9, 2013.
- [36] W. Kutschera, „Applications of accelerator mass spectrometry“, *Int. J. Mass Spectrom.*, t. 349–350, nr. 1, p. 203–218, 2013.
- [37] HSVcity, „the Anatomy of a Tree“, 2002.
- [38] S. Xu *et al.*, „Radiocarbon concentration in modern tree rings from Fukushima, Japan“, *J. Environ. Radioact.*, t. 146, p. 67–72, 2015.
- [39] M. Nemec, L. Wacker, I. Hajdas, ir H. Gäggeler, „Alternative Methods for Cellulose Preparation for Ams Measurement“, *Radiocarbon*, t. 52, nr. 2, p. 1358–1370, 2010.
- [40] S. W. Leavitt ir S. R. Danzer, „Method for batch processing small wood samples to holocellulose for stable-carbon isotope analysis“, *Anal. Chem.*, t. 65, nr. 1, p. 87–89, 01-1993.
- [41] O. Brendel, P. P. M. Iannetta, ir D. Stewart, „A Rapid and Simple Method to Isolate Pure Alpha-Cellulose“, t. 11, nr. 1, p. 7–10, 2000.
- [42] J. B. Gaudinski *et al.*, „Comparative analysis of cellulose preparation techniques for use with  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic measurements“, *Anal. Chem.*, t. 77, nr. 22, p. 7212–7224, 11-2005.
- [43] J. S. Vogel, J. R. Southon, D. E. Nelson, ir T. A. Brown, „Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 5, nr. 2, p. 289–293, 11-1984.
- [44] A. R. Gagnon, A. P. McNichol, J. C. Donoghue, D. R. Stuart, ir K. von Reden, „The NOSAMS sample preparation laboratory in the next millenium: Progress after the WOCE program“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 172, nr. 1–4, p. 409–415, 2000.
- [45] A. T. Aerts-Bijma, J. van der Plicht, ir H. A. J. Meijer, „Automatic AMS Sample Combustion and  $\text{CO}_2$  Collection“, *Radiocarbon*, t. 43, nr. 2A, p. 293–298, 07-2001.
- [46] M. Yoneda *et al.*, „AMS  $^{14}\text{C}$  measurement and preparative techniques at NIES-TERRA“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 223, p. 116–123, 2004.
- [47] I. Hajdas, G. Bonani, J. Thut, G. Leone, R. Pfenninger, ir C. Maden, „A report on sample preparation at the ETH/PSI AMS facility in Zurich“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 223, p. 267–271, 2004.
- [48] H. Oeschger, B. Alder, H. Loosli, C. C. Langway, ir A. Renaud, „Radiocarbon dating of ice“, *Earth Planet. Sci. Lett.*, t. 1, nr. 2, p. 49–54, 03-1966.
- [49] S. M. L. Hardie, M. H. Garnett, A. E. Fallick, A. P. Rowland, ir N. J. Ostle, „Carbon Dioxide Capture Using a Zeolite Molecular Sieve Sampling System for Isotopic Studies ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ) of

- Respiration“, *Radiocarbon*, t. 47, nr. 3, p. 441–451, 07-2005.
- [50] M. F. Billett, M. H. Garnett, ir S. M. L. Hardie, „A Direct Method to Measure  $^{14}\text{CO}_2$  Lost by Evasion from Surface Waters“, *Radiocarbon*, t. 48, nr. 1, p. 61–68, 07-2006.
- [51] R. A. Bol ir D. D. Harkness, „The Use of Zeolite Molecular Sieves for Trapping Low Concentrations of  $\text{CO}_2$  from Environmental Atmospheres“, *Radiocarbon*, t. 37, nr. 2, p. 643–647, 07-1995.
- [52] L. Wacker, M. Němec, ir J. Bourquin, „A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 268, nr. 7–8, p. 931–934, 2010.
- [53] E. C. Anderson, W. F. Libby, S. Weinhouse, A. F. Reid, A. D. Kirshenbaum, ir A. V. Grosse, „Natural Radiocarbon from Cosmic Radiation“, *Phys. Rev.*, t. 72, nr. 10, p. 931–936, 11-1947.
- [54] L. K. Fifield, „Accelerator mass spectrometry and its applications“, *Reports Prog. Phys.*, t. 62, p. 1223–1274, 1999.
- [55] K. H. Purser *et al.*, „An attempt to detect stable N- ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis“, *Rev. Phys. Appliquée*, t. 12, nr. 10, p. 1487–1492, 1977.
- [56] R. Middleton, „A review of ion sources for accelerator mass spectrometry“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 5, nr. 2, p. 193–199, 11-1984.
- [57] H.-A. Synal, „Developments in accelerator mass spectrometry“, *Int. J. Mass Spectrom.*, t. 349–350, p. 192–202, 2013.
- [58] „Carbon 14“:  
<https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/referencematerials/radionuclides/Carbon14/index.htm>. [Žiūrėta: 19-01-2017].
- [59] K. Choe *et al.*, „A Study on Trapping  $\text{CO}_2$  by Using a Molecular Sieve for  $^{14}\text{C}$  AMS Sample Preparation“, *Radiocarbon*, t. 55, nr. 3–4, p. 421–425, 2013.
- [60] M. Němec, L. Wacker, ir H. Gäggeler, „Optimization of the graphitization process at age-1“, *Radiocarbon*, t. 52, nr. 2–3, p. 1380–1393, 2010.
- [61] H. Pichler ir H. Merkel, „Chemical and thermomagnetic studies on iron catalyts of hydrocarbons“. p. 108, 1949.
- [62] S. Nagasawa, H. Kitagawa, T. Nakanishi, S. Tanabe, ir W. Hong, „An approach toward automatic graphitization of  $\text{CO}_2$  samples for AMS  $^{14}\text{C}$  measurements“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 294, p. 266–269, 2013.
- [63] Feb, „Rates of Carbon Formation From Carbon Mosoxide-Hydrogen Mixtures“, *Soc*, t. 66, nr.

109, p. 1859–67, 1957.

- [64] J. R. Southon, D. E. Nelson, ir J. S. Vogel, „Injection systems for AMS: simultaneous versus sequential“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 52, nr. 3–4, p. 370–374, 12-1990.
- [65] *Radiocarbon After Four Decades*. 1992.
- [66] G. Skog, „The single stage AMS machine at Lund University: Status report“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, t. 259, nr. 1, p. 1–6, 2007.
- [67] „Single Stage Radiocarbon AMS Systems (SSAMS)“.  
<http://www.pelletron.com/SSAMS.htm#SSAMSPROTO>. [Žiūrēta: 19-01-2017].
- [68] C. Bronk Ramsey, „Bayesian Analysis of Radiocarbon Dates“, *Radiocarbon*, t. 51, nr. 1, p. 337–360, 07-2009.

**Radioanglies sklaidos biosferoje tyrimas branduolinės elektrinės aplinkoje**

**Santrauka**

Aplinkotyra ir aplinkosauga yra sparčiai besivystančios mokslo sritys. Jos tampa dar svarbesnės numanant, su kokiais globaliais reiškiniais ateityje susidurs žmonija ir kaip jai teks prisitaikyti prie aplinkos pokyčių. Nors  $^{14}\text{C}$  izotopo įtaka klimatui yra nepastebima, bendras atmosferos sukauptas anglies kiekis prasidėjus pramonės revoliucijai gerokai padidėjo. Dvidešimto amžiaus pradžioje buvo pastebėtas Suess'o efektas – atmosferos  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  izotopų santykis pasikeitė padidėjus stabilų anglies izotopų kiekiui. Prasidėjus branduolinių ginklų bandymams radioanglies kiekis atmosferoje šoktelėjo į galbūt niekada natūraliai neegzistavusius lygius. Nors šiuo metu radioanglies kiekis beveik pasiekė buvusį natūralų 1950 m. lygį, yra daug tyrimų, rodančių lokalų radioanglies kiekio padidėjimą aplink įvairios paskirties branduolinius objektus.

Dėl augalų biologinio radioanglies įsisavinimo iš atmosferos vykstant fotosintezai, medžių rievlių analizė yra veiksminga branduolinių objektų veikimo sąlygų stebėjimo priemonė. Todėl šiame darbe buvo siekiama nustatyti Ignalinos atominės elektrinės kuriamą  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį ir palyginti jį su fonine  $^{14}\text{C}$  koncentracija.

To siekiant buvo surinkti 45 medžių ėminiai iš antropogeniškai neužterštos vietovės ir tiriamosios vietovės šalia Ignalinos branduolinės elektrinės. 8 geriausi ėminiai buvo fiziškai ir chemiškai apdoroti laboratorijoje, iš jų buvo paruošti 285 rievlių bandiniai. Kiekvienas bandinys buvo chemiškai apdorotas taikant BABAB celiuliozės išskyrimo metodą. Buvo atlikti  $^{14}\text{C}$  koncentracijos matavimai, kurie suteikė svarbios informacijos apie Ignalinos atominės elektrinės taršą radioanglimi ir leido įvertinti lokalų  $^{14}\text{C}$  koncentracijos pokytį.

Gautieji rezultatai atskleidžia, kad viso Ignalinos AE darbo periodo metu, branduolinis objektas į aplinką išmetė  $^{14}\text{C}$  anglį, kuri lokalią  $^{14}\text{C}$  koncentraciją padidino 5 proc. 5 proc.  $^{14}\text{C}$  koncentracijos padidėjimas gyventojui sukuria papildomą 0,7  $\mu\text{Sv}$  metinės efektinės dozės padidėjimą per maisto grandinę. Buvo pastebėta, kad  $^{14}\text{C}$  kasmetiniai išmetimai į aplinką nekoreliuoja su Ignalinos AE gaminamos elektros energijos kiekiu.

**The variation of the concentration of radiocarbon in the biosphere of the nuclear power plant surroundings**

**Summary**

Environmental science and environment protection is a rapidly developing science fields. It becomes even more important implying, what a global phenomenon will face a mankind in the future, and how it will to adapt to environmental changes. While the  $^{14}\text{C}$  isotope influence to the climate is not observed, the total cumulative atmospheric carbon after the beginning of the industrial revolution has significantly increased. In the beginning of the 20 century the Suess effect was observed – atmospheric  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope ratio has been changed after increase of stable carbon isotope amount. The beginning of the nuclear weapons tests increased radiocarbon amount in the atmosphere to the levels much higher (around 2 times) than natural. Currently radiocarbon amounts almost reached the background level comparable to the level that was observed in 1950, but there are many studies that shows a local increase in the amount of radiocarbon around various purpose nuclear facilities.

For plant biological radiocarbon uptake from the atmosphere during photosynthesis, tree ring analysis is an effective tool to observe operating conditions of nuclear facilities. Therefore, the main topic of this study was to determine the change in the concentration of  $^{14}\text{C}$  created in Ignalina nuclear power plant and compare it to the current background concentrations.

45 samples were collected from the trees in anthropogenically uncontaminated area and research areas near the Ignalina nuclear power plant. 8 of the best samples were physically and chemically treated in the laboratory, which leads to 285 tree rings samples. Each sample has been chemically treated by a method BABAB of isolation of cellulose. Collected data form  $^{14}\text{C}$  measurements provides an important information about radiocarbon pollution in the Ignalina nuclear power plant surroundings and allows us to evaluate a local change in the concentration of  $^{14}\text{C}$ .

The results show that a total  $^{14}\text{C}$  emission from Ignalina NPP during the execution period, increased the local  $^{14}\text{C}$  concentration by 5%. 5% increment in the local  $^{14}\text{C}$  concentration, increases annual effective dose over the food chain for residents by 0,7  $\mu\text{Sv}$ . Also it was observed that  $^{14}\text{C}$  annual emissions into the environment does not correlate with the Ignalina NPP produced electricity over the year.

## **Padėka**

Nuoširdžiai dėkoju Valstybinio mokslinių tyrimo instituto Fizinių ir technologijos mokslų centro Branduolinių tyrimų skyriaus vadovui prof. habil. dr. Vidmantui Remeikiui už suteiktą galimybę atlikti magistro studijų baigiamąjį darbą centre. Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovui dr. Žilvinui Ežerinskiui už puikų vadovavimą darbui, konsultavimą, vertingus patarimus ir pagalbą atliekant AMS matavimus. Dėkoju dr. Justinai Šapolaitei už konsultacijas ir pagalbą atliekant cheminį bandinių paruošimą.

Taip pat dėkoju visiems FTMC Branduolinių tyrimų skyriaus darbuotojams už naudingus patarimus, konsultacijas ir palaikymą.