

**Univerzita Komenského
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Katedra jadrovej fyziky a biofyziky**



Využitie ^{14}C v environmentálnych štúdiach

Dizertačná práca

Bratislava 2006

RNDr. Alexander Šivo

OBSAH

ÚVOD	4
1. Súčasný stav problematiky	8
1.1 Produkcia kozmogénneho ^{14}C	8
1.2 Produkcia antropogénneho ^{14}C	13
1.2.1 Skúšky jadrových zbraní	13
1.2.2 Jadrová energetika	15
1.3 Migrácia ^{14}C v biosfére	16
1.3.1 CO_2 v prízemnej vrstve atmosféry	18
1.3.2 Súvislosť medzi exhaláciou CO_2 a ^{222}Rn	19
1.3.3 $^{14}\text{CO}_2$ v prízemnej vrstve atmosféry	21
1.4 Metódy detekcie ^{14}C	23
1.4.1 Proporcionálne detektory	23
1.4.2 Kvapalinové scintilačné detektory	25
1.4.3 Urýchľovačová hmotnostná spektrometria	27
1.5 Rádiotoxicita ^{14}C	30
2. Ciele dizertačnej práce	33
3. Zvolené metódy spracovania	34
3.1 Zariadenia na meranie nízkych aktivít ^{14}C	34
3.2 Automatizácia merania a spracovanie dát	36
3.3 Korekcie neistôt a reprodukovateľnosť merania	38
3.4 Príprava plynových náplní pre proporcionálne detektory	41
3.4.1 Príprava a čistenie oxidu uhličitého	41
3.4.2 Príprava a čistenie metánu	44
3.5 Možnosti zvýšenia citlivosti proporcionálnych detektorov	47
3.6 Nízkopozadový tieniaci kryt pre proporcionálne detektory	49
4. Výsledky práce s uvedením nových poznatkov	52
4.1 Variácie kozmogénneho ^{14}C v prírode.....	52
4.2 Variácie antropogénneho ^{14}C v prírode.....	62
4.2.1 Bombový efekt	62
4.2.2 Reaktorový efekt	66
4.3 Monitorovanie ^{14}C v atmosfére	70

4.3.1	Separácia $^{14}\text{CO}_2$ z atmosféry	70
4.3.2	Výsledky monitorovania ^{14}C v atmosfére	72
4.3.3	Harmonická analýza ^{14}C variácií.....	85
4.4	Monitorovanie ^{14}C v pôdnom vzduchu	90
4.4.1	Výsledky monitorovania ^{14}C v pôdnom vzduchu	91
4.4.2	Meranie hĺbkového profilu CO_2 , ^{14}C a ^{222}Rn v pôde	96
4.4.3	Výsledky merania CO_2 , ^{14}C a ^{222}Rn v pôde	99
5.	Rádiouhlíkové datovanie a rôzne aplikácie ^{14}C	103
5.1	Rádiouhlíkové datovanie organických vzoriek	104
5.2	Rádiouhlíkové datovanie podzemných vôd	105
5.3	Výsledky rádiouhlíkového datovania	111
6.	Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov	115
LITERATÚRA		118
Zoznam publikácií autora súvisiacich s dizertačnou prácou		124
PRÍLOHY		126

ÚVOD

V súčasnom období prudkého rozvoja vedy a techniky sa do popredia dostávajú otázky ochrany a tvorby životného prostredia. Nové technológie, zdroje energie a výrobky popri svojich nesporných kladoch majú v mnohých prípadoch aj negatívny vplyv na životné prostredie. Je preto nutné venovať ekologickým otázkam celosvetovú pozornosť.

Jednou z kontraverzných otázok, ktorá znepokojuje ľudstvo od čias objavenia štiepenia uránu a začatia využívania jadrovej energie na vojenské aj mierové účely, je znečistenie životného prostredia rádionuklidmi a ich radiačný vplyv na obyvateľstvo. V súvislosti s prudkým nástupom jadrovej energetiky a jej veľkých perspektív rozvoja v blízkej budúcnosti je potrebné starostlivo študovať tento zdroj znečistenia životného prostredia.

Rádioaktivita v životnom prostredí je vytváraná dvoma základnými zložkami. Prvú skupinu tvoria primordiálne a kozmogénne rádionuklidy, ktoré majú prirodzený pôvod, druhú antropogénne rádionuklidy vyprodukované ľudskou činnosťou. K najdôležitejším prírodným rezervoárom, v ktorom sa hromadí veľké množstvo rádionuklidov, patrí atmosféra. Po skúškach jadrových bômb v päťdesiatych a šesťdesiatych rokoch minulého storočia sa v atmosfére podstatne zvýšila koncentrácia viacerých rádionuklidov. Po obmedzení skúšok jadrových zbraní v atmosfére sa hlavným zdrojom znečistenia atmosféry stáva jadrová energetika a jej jadrovo-palivový cyklus. Najnebezpečnejšie sú dlhožijúce rádionuklidy ako ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr , ^{90}Sr a ^{129}I , ktoré globálne a dlhodobo znečisťujú atmosféru.

Jadrová energetika ako každá priemyselná činnosť popri svojich kladoch prináša so sebou aj škodlivé faktory, potenciálne nebezpečie pre človeka a životné prostredie. Rádioekologické problémy môže spôsobiť kumulácia dlhožijúcich rádionuklidov v životnom prostredí, uloženie vysokoaktívnych odpadov, tepelný odpad, prípadne možné havárie na jadrových zariadeniach. Je potrebné zdôrazniť, že otázkam radiačnej bezpečnosti v jadrových elektrárňach a kontrole rádionuklidov v životnom prostredí sa venuje mimoriadna pozornosť. Predpisy, normy, štandardy atď. v jadrovom priemysle sú ďaleko najprísnejšie v porovnaní s ostatnými zdrojmi znečistenia. Aj keď jadrová energetika v súčasnosti v porovnaní s klasickou energetikou vylepšuje životné prostredie, predsa len existujú ešte mnohé

nevyriešené rádioekologické problémy a nesmie sa podceňovať ani vplyv malých radiačných dávok, pretože ich vplyv na budúce generácie zatiaľ nie je známy.

Dôležitú úlohu v rádioaktívnom znečistení prírodného prostredia má rádionuklid ^{14}C . Uhlík patrí k dôležitým biogénnym prvkom a hrá podstatnú úlohu vo všetkých formách života. Zúčastňuje sa množstva biologických, biochemických a bioekologických procesov prebiehajúcich na Zemi. Je základom zloženia všetkých organických hmôt. V dôsledku toho rádioaktívne izotopy uhlíka, dostávajúce sa do prírodného prostredia, môžu mať určitý vplyv na životné pochody a vývoj živých organizmov a teda aj na človeka.

Výskum ^{14}C má svoje opodstatnenie práve v dnešnej dobe, kedy sa začínajú prejavovať nežiadúce dôsledky ľudskej činnosti na Zem ako celok, predovšetkým na atmosféru. V snahe o zvyšovanie životného štandardu rastú nároky ľudstva na množstvo energie. Vynímajúc jadrovú, vodnú a alternatívnu energetiku, väčšina energie sa v súčasnosti produkuje oxidáciou uhlíka na CO_2 . Tento zdanlivo neškodný plyn, ktorý je okrem iného metabolickým produktom živých organizmov, má však nepriaznivý vplyv na vývoj globálnej klímy, nakoľko jeho vysoký GWP (Global Warming Potential) ho radí medzi skleníkové plyny. Práve ^{14}C by mohol napomôcť k sledovaniu emisií fosílného CO_2 do atmosféry, k čomu ho predurčujú jeho zvláštne vlastnosti. Rámec aplikácií rádiouhlíka je však značne širší. Okrem využitia na environmentálne ciele má aj vedecko-výskumné uplatnenie. Súhrn jeho charakteristík ho napríklad predurčuje na datovanie najrôznejších predmetov organického (zriedkavo aj anorganického) pôvodu, skupenstva či chemickej formy. Využitím rôznych metód sa dá dosiahnuť rôzna citlivosť a v prípade tých najsofistikovanejších metód možno datovať vzorky staré až 50000 rokov. Vhodný polčas premeny a chemické vlastnosti predurčujú rádiouhlík aj na výskum dynamiky výmenných procesov medzi zemskými rezervoármi. Za túto možnosť paradoxne vďačíme nukleárnym testom v atmosfére Zeme, pri ktorých sa nárazovo uvoľnilo obrovské množstvo ^{14}C . Odozvy ostatných rezervoárov (oceán, biosféra, stratosféra, a iné) potvrdzujú, že naše modelové predstavy o geometrii, rozhraniach a vzájomnej interakcii rezervoárov sú správne. Použitím vhodných detektorov a koncentrácií možno jeho dobré stopovacie vlastnosti využívať aj v biológii či medicíne na sledovanie špecifických procesov, v chémii, v geológii a v mnohých ďalších oblastiach.

Na riešení týchto problémov sa dlhodobo podieľa aj Katedra jadrovej fyziky a biofyziky FMFI UK v Bratislave v rámci riešenia viacerých výskumných úloh: P09-408-159-211-02/01 Komplexná rádionuklidová analýza, VI-3-5/11 Rádioaktívne znečistenie atmosféry Bratislavy, 1/7653/20 Environmentálne rádionuklidy, ich využitie ako stopovačov a modelovanie radiačného rizika pri nízkych dávkach, 1/0246/03 Environmentálne rádionuklidy – variácie, radiačné riziko a mnohokomponentné metódy ich aplikácií v environmentálnych štúdiách, a mnohé ďalšie. Predkladaná dizertačná práca obsahuje výsledky, ktoré autor dosiahol pri riešení uvedenej problematiky. Väčšina dosiahnutých výsledkov bola publikovaná v odborných časopisoch a prednesená na domácich a zahraničných konferenciách.

Dizertačná práca je rozdelená na šesť kapitol. V prvej kapitole je zhodnotená produkcia prírodného a antropogénneho ^{14}C a jeho radiačný vplyv na obyvateľstvo. Ďalej je tu popísaná migrácia ^{14}C medzi jednotlivými rezervoármi biosféry. V prvej kapitole je tiež urobený podrobný prehľad a zhodnotenie metód merania ^{14}C , ktoré sa v súčasnosti používajú vo svete.

V druhej kapitole sú uvedené ciele dizertačnej práce.

V tretej kapitole sú uvedené metódy, ktoré boli vyvinuté v rámci práce na meranie nízkych aktivít ^{14}C . Sú tu uvedené parametre používaných proporcionálnych detektorov a metodiky prípravy pracovných plynov (oxid uhličitý, metán) pre proporcionálne detektory. V závere kapitoly sú diskutované možnosti zvýšenia citlivosti proporcionálnych detektorov. Jednou z možností zvýšenia citlivosti detektora je zníženie jeho pozadia, preto bol zhotovený nový nízkopozadový kryt pre proporcionálne detektory a sú tu uvedené jeho parametre.

Vo štvrtej kapitole sú zhrnuté výsledky práce. Sú tu uvedené výsledky merania ^{14}C v letokruhoch stromov za účelom objasnenia variácií ^{14}C s periódou 11 rokov a zhodnotenia bombového efektu v rámci Slovenska. Ďalej sú tu uvedené výsledky merania ^{14}C v komíne jadrovej elektrárne V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach ako aj merania aktivít tohto rádionuklidu v blízkom okolí jadrovej elektrárne. Dlhodobé monitorovanie ^{14}C v atmosfére Bratislavy a v okolí JE v Jaslovských Bohuniciach ukazuje na dlhodobý trend koncentrácie ^{14}C v atmosfére a vplyv priemyselného centra na sezónne variácie tohto rádionuklidu. Monitorovanie ^{14}C v pôdnom vzduchu ukázalo na variácie ^{14}C aj v pôde.

V piatej kapitole sú uvedené výsledky aplikácie ^{14}C v iných vedných odboroch a pri riešení úloh z praxe. Detekčný systém na meranie nízkych aktivít ^{14}C

a vypracované metodiky spracovania vzoriek organického aj anorganického pôvodu nám umožňujú využívať rádionuklid ^{14}C aj na rádiouhlíkové datovanie. Sme jediné pracovisko tohto druhu na Slovensku. Doteraz bolo urobených niekoľko stoviek rádiouhlíkových analýz a niektoré výsledky sú uvedené v priložených tabuľkách.

V šiestej kapitole sú v krátkosti zhrnuté dosiahnuté výsledky práce. Prevádzkovaný systém merania ^{14}C a rutinne zvládnuté metodiky merania umožňujú monitorovanie ^{14}C vo všetkých zložkách prírodného prostredia.

Záverom úvodnej časti si dovoľujem poďakovať prof. RNDr. P. Povincovi, DrSc. a prof. RNDr. J. Masarikovi, DrSc. za odborné vedenie a všestrannú pomoc pri vypracovaní dizertačnej práce, doc. RNDr. K. Holému, CSc., vedúcemu katedry Jadrovej fyziky a biofyziky FMFI UK, za vytvorenie dobrých podmienok pre realizáciu práce a tiež za odbornú pomoc, RNDr. M. Richtárikovej za spoluprácu pri vedeckých experimentoch. Moja vďaka patrí aj technickým pracovníkom katedry p. Haškovi a p. Šulcovi za technickú pomoc pri prevádzkovaní rádiouhlíkového laboratória.

1. Súčasný stav problematiky

1.1 Produkcia kozmogénneho rádiouhlíka

Interakcie častíc kozmického žiarenia s atómami zemskej atmosféry podmieňujú vznik mnohých rádionuklidov. Za produkciu týchto rádionuklidov je v hlavnej miere zodpovedná sekundárna zložka kozmického žiarenia, resp. kaskádne procesy vyvolané účinkami primárnych častíc kozmického žiarenia [1].

V najväčšom množstve sa produkujú rádionuklidy cez exotermické reakcie prebiehajúce na jadrách, ktoré sú v atmosfére v najväčšej miere zastúpené ako N, O, Ar, Kr. Produkované množstvá rádionuklidov závisia od mnohých faktorov, ako napríklad od toku a energetického zastúpenia častíc primárneho a sekundárneho kozmického žiarenia, od účinných prierezov príslušných reakcií a pod.

Jedným z najdôležitejších rádionuklidov produkovaných v atmosfére je ^{14}C . Tento rádionuklid môže v atmosfére vznikáť prostredníctvom niekoľkých jadrových reakcií, ktoré sú uvedené v tab. 1.1 [2].

Tab. 1.1 Relatívne produkčné rýchlosti ^{14}C .

Reakcia	Energia [MeV]	Relatívny izotopický výskyt [$^{14}\text{N}=1$]	Relatívna reakčná rýchlosť na jadro	Relatívna reakčná rýchlosť v atmosfére
$^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$	0,626	1	1	1
$^{16}\text{O} (n, ^3\text{He}) ^{14}\text{C}$	-14,6	$2,64 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$^{17}\text{O} (n, \alpha) ^{14}\text{C}$	1,82	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$^{15}\text{N} (n, d) ^{14}\text{C}$	-7,98	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$^{13}\text{C} (n, \beta) ^{14}\text{C}$	8,17	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$^{20, 21, 22}\text{Ne}$ -štiepenie		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Na základe hodnôt uvedených v tab. 1.1 charakterizujúcich relatívne produkčné rýchlosti je zrejmé, že s výnimkou reakcie $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, ostatné jadrové reakcie prispievajú k celkovej produkcii ^{14}C len nepatrne a z toho dôvodu je možné ich príspevok zanedbať.

Reakcia $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ je exotermická s účinným prierezom $1,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pre tepelné neutróny. Podľa prác [3,4] približne 60 % všetkých neutrónov sa zúčastňuje na tvorbe ^{14}C , okolo 25 % sa pohltí v reakciách pri vzniku ^3H , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C a približne 15 % uniká späť do atmosféry. Zo 60 % „rádiouhlíkových“ neutrónov 58 % produkuje ^{14}C pri energiách menších ako 1 MeV a len 2 % pri energiách 1-10 MeV.

Na základe vzťahov charakterizujúcich produkciu rádionuklidov v zemskej atmosfére bola stanovená stredná produkčná rýchlosť tvorby ^{14}C viacerými autormi. Lingenfelter a Ramaty [5] udávajú strednú produkčnú rýchlosť ^{14}C pre 19-ty slnečný cyklus $(2,17 \pm 0,44) \cdot 10^4$ atómov ^{14}C na m^2/s .

Produkované množstvo ^{14}C a jeho koncentrácia v atmosfére môže byť do určitej miery ovplyvnená niektorými špecifickými faktormi, ako sú:

1. zmena v produkčnej rýchlosti ^{14}C v atmosfére
2. rýchlosť premiestňovania ^{14}C medzi jednotlivými rezervoármi
3. časová zmena objemov výmenných rezervoárov (atmosféra, biosféra, hydrosféra)

Rýchlosť premiestňovania ^{14}C a časová zmena objemov výmenných rezervoárov sú problémy úzko súvisiace so zmenou klimatických podmienok na Zemi, pričom podľa de Vriesa chladnejšiemu podnebiu odpovedá väčšia koncentrácia ^{14}C ako teplejšiemu [6]. Damon [7] ukázal, že aj keď tento efekt môže hrať dôležitú úlohu v období doby ľadovej, za posledných $\sim 10^4$ rokov je prakticky nepozorovateľný.

Za predpokladu, že sa zloženie atmosféry za posledných $\sim 10^4$ nezmenilo, zmeny produkcie ^{14}C budú spôsobované hlavne zmenami toku kozmického žiarenia, ktoré v atmosfére vytvára ^{14}C . S ohľadom na produkciu rádionuklidov má význam uvažovať hlavne:

- 1/ variácie kozmického žiarenia, ktoré sú zapríčinené zmenami zdrojov kozmického žiarenia
- 2/ zmeny geomagnetického poľa Zeme
- 3/ variácie kozmického žiarenia vyvolané zmenami slnečnej aktivity.

Produkčná rýchlosť kozmogénnych rádionuklidov je závislá od toku častíc kozmického žiarenia, ktoré iniciujú jadrové reakcie. Rozlišujeme primárne a sekundárne kozmické žiarenie. Primárne kozmické žiarenie sa delí na dve zložky podľa pôvodu, na galaktické a slnečné. Galaktická zložka je tvorená z 87 % protónmi, 12 % alfa časticami a zvyšné percento sú ťažšie jadrá s atómovým číslom od 3 do 90 [8]. 98 % solárnej zložky predstavuje tok protónov a ostávajúce 2 %

predstavujú ťažšie jadrá. Častice slnečného žiarenia majú typické energie 1 až 100 MeV. Pôsobením magnetického poľa Zeme sa s takýmito relatívne nízkymi energiami do atmosféry dostávajú iba vo veľkých zemepisných šírkach (nad 60°) a aj tu je produkcia nuklidov obmedzená len na najvyššie vrstvy atmosféry.

Primárne kozmické žiarenie vstupujúce do atmosféry je tvorené najmä protónmi s energiami okolo 1 GeV. Pri takýchto incidenčných energiách vznikajú sekundárne častice, ktoré nazývame sekundárne kozmické žiarenie. Mnohé z týchto častíc majú dostatočnú energiu na produkciu ďalších a takto vzniká hadrónová kaskáda. Táto sa skladá z protónov, neutrónov a piónov. Je sprevádzaná elektromagnetickou kaskádou tvorenou elektrónmi, pozitronmi, miónmi, fotónmi a neutrínami. Tok sekundárnych neutrónov je o dva rády vyšší ako tok protónov, takže drvivá väčšina kozmogénnych rádionuklidov je produkovaná neutrónovými reakciami.

Primárne kozmické žiarenie galaktického pôvodu bolo za posledných 10^5 rokov konštantné v rámci $\pm 10\%$, pričom v období pred 1-4 miliónmi rokov sa predpokladajú väčšie zmeny toku galaktického kozmického žiarenia [8]. Veľmi pravdepodobnou príčinou variácií galaktického kozmického žiarenia sú výbuchy supernov, pri ktorých dochádza vo zvýšenej miere k emisii žiarenia gama a korpuskulárneho žiarenia. Dlhodobé variácie kozmického žiarenia súvisiace so zmenami zdrojov kozmického žiarenia, môžu byť do určitej miery vydedukované z variácií v koncentráciách rádionuklidov vo vzorkách mimozemského pôvodu, resp. zemského pôvodu (meteority, mesačné horniny, morské sedimenty a iné).

Slnečná aktivita ovplyvňuje produkciu kozmogénnych rádionuklidov dvoma spôsobmi:

- 1/ priamo –emisiou protónov počas erupčnej činnosti Slnka
- 2/ nepriamo –moduláciou galaktického kozmického žiarenia slnečným vetrom.

Vplyv slnečnej modulácie na galaktickú zložku kozmického žiarenia klesá s rastúcou energiou častíc. Počas typického 11-ročného slnečného cyklu sa tok nízko-energetických častíc galaktického žiarenia mení až v rozmedzí jedného rádu. Slnečná modulácia galaktického kozmického žiarenia sa vyjadruje pomocou modulačného parametra. Hodnota modulačného parametra sa pohybuje od 50 MeV po 12 GeV a ako dlhodobý priemer sa berie hodnota 550 MeV. V zemepisných šírkach pod 30° je vplyv slnečnej modulácie malý, zatiaľ čo vo vyšších zemepisných

šírkach je táto modulácia významná. Slnecná modulácia má okrem 11-ročného cyklu slnečnej magnetickej aktivity ešte Gleisbergov 90-ročný cyklus a 207-ročný cyklus, ktorý má pôvod vo variáciách magnetického poľa Zeme.

Veľmi dôležitú úlohu tu hrá aj tzv. Forbuschov pokles, súvisiaci s pohybujúcimi sa oblakmi slnečnej plazmy, ktoré často spôsobujú podstatné zníženie toku častíc kozmického žiarenia vo veľkých vzdialenostiach od Zeme. Forbuschov pokles je silne závislý na stupni aktivity slnečného povrchu. Hodnota tohto poklesu mimo magnetosféry je niekedy väčšia ako 40 %. Spomínané zmeny sú silne závislé na tvrdomosti častíc primárneho kozmického žiarenia.

Produkcia rádionuklidov v zemskej atmosfére môže byť do značnej miery ovplyvnená aj zmenami geomagnetického poľa Zeme, ktoré čiastočne chráni Zem pred účinkami kozmického žiarenia. Magnetické pole Zeme odkláňa prichádzajúce častice kozmického žiarenia v závislosti od ich elektrického náboja, energie a uhlu dopadu. Existuje kritická hodnota energie častice v závislosti od zemepisnej šírky a uhlu dopadu, pod ktorou už tieto častice nemôžu preniknúť do atmosféry Zeme. Najvyššie hodnoty dosahuje v nízkych zemepisných šírkach a má klesajúcu tendenciu k vyšším zemepisným šírkam. To má za následok vyššie toky častíc kozmického žiarenia a následne aj väčšiu produkčnú rýchlosť v okolí magnetických pólov Zeme a naopak nižšie hodnoty v rovníkovej oblasti. Vďaka tomuto odklonu sa do atmosféry nižších zemepisných šírok dostanú len častice s energiami nad 10 GeV a modulačný efekt slnka na takéto vysoko-energetické častice je malý. Vo vysokých zemepisných šírkach vstupujú do atmosféry takmer všetky častice primárneho kozmického žiarenia a keďže nízko-energetické spektrum je silno modulované a zároveň reprezentuje značnú časť celkového toku, je výsledný efekt slnečnej modulácie v tejto oblasti relatívne veľký.

Z hľadiska zmien toku častíc kozmického žiarenia má najväčší význam uvažovať periódu, súvisiacu s 11-ročným slnečným cyklom. Medzi 11-ročným slnečným cyklom a produkciou ^{14}C by mala existovať antikorelačná závislosť. Lingenfelter [9] ukázal, že rýchlosť produkcie ^{14}C možno spojiť s počtom slnečných škvŕn nasledujúcim vzťahom:

$$Q(W) = Q_{\max}(1 - \alpha W) \quad (1.1)$$

kde Q_{\max} je maximálna rýchlosť produkcie v období minima slnečných škvŕn,

W je priemerná ročná hodnota počtu slnečných škvŕn,

koeficient $\alpha = 1,14 \cdot 10^{-3}$

Rýchlosť produkcie ^{14}C počas minima slnečnej aktivity v rokoch 1953 až 1954 predstavovala $(2,42 \pm 0,48) \cdot 10^4$ atómov $^{14}\text{C} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ a pre maximum slnečnej aktivity v rokoch 1957 až 1958 $(1,93 \pm 0,39) \cdot 10^4$ atómov $^{14}\text{C} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ [5].

Hoci sa rýchlosť produkcie ^{14}C počas 11-ročného slnečného cyklu mení o $\pm 12\%$, koncentrácia ^{14}C v atmosfére a biosfére môže ostať konštantná. Je to spôsobené tým, že atmosféra pôsobí ako filter, ktorý potláča krátkodobé variácie ^{14}C .

Houtermans a kol. [10, 11] použitím dvojrezervoárového modelu výmenného procesu uhlíka ukázali, že amplitúda variácií ^{14}C počas 11-ročného slnečného cyklu sa znižuje približne 100-krát. Analýza urobená Dergačevom a Stupnevovou [12] s optimálnym dynamickým modelom zotrávania ^{14}C v rôznych častiach výmenného systému ukazuje, že model použitý Houtermansom a kol. je len hrubým priblížením pre sledovanie krátkodobých variácií ^{14}C . Koeficient zoslabenia atmosféry závisí od počtu rezervoárov použitých v modeli. Pre 5-6 rezervoárový model (stratosféra - troposféra - povrchové vody oceánov - hĺbkové vody oceánov - biosféra) a krátkodobé variácie, koeficient zoslabenia atmosféry môže dosiahnuť hodnotu aj 10^{-1} . Oeschger [13] použil difúzny model a dosiahol výsledky, ktoré tiež ukazujú na to, že koeficient zoslabenia atmosféry pre krátkodobé variácie môže byť väčší ako 10^{-2} . To znamená, že krátkodobé variácie ^{14}C môžu existovať.

Doteraz publikované výsledky o krátkodobých variáciách ^{14}C sú veľmi rôzne. Lerman a kol. analyzovali vzorky letokruhov z rokov 1894-1917. Ich výsledky vykazujú periodicitu v ^{14}C koncentrácii v priebehu 11-ročného slnečného cyklu s amplitúdou okolo 0,4 % a fázovým posuvom 4 roky [14].

Stuiver meral ^{14}C vo vzorkách letokruhov z rokov 1868-1886 a zistil amplitúdu variácií $0,23 \pm 0,04\%$ s antikorelačným posuvom 2 roky [15].

Suess meral koncentráciu ^{14}C v letokruhoch z obdobia 1860-1888, ale krátkodobé variácie nepozoroval [16].

Baxter a Walton analýzou ^{14}C v škótskej whisky zistili antikoreláciu pri fázovom posuve o 1 rok s amplitúdou 0,3 % [17].

Baxter a Farmer merali koncentráciu ^{14}C v letokruhovh duba z rokov 1829-1865. Amplitúda variácií im vyšla 0,5 % a korelácia pri posuve o 5 rokov [18].

Damon meral koncentráciu rádiouhlíka v letokruhoch kanadskej jedle z rokov 1940-1954 a zistil antikoreláciu pri posuve o 2 roky s amplitúdou 0,3 % [19]. Podobné

výsledky dosiahli Burčuladze a spol. [20] s použitím gruzínskych vín (amplitúda $0,43 \pm 0,11$ % a posuv 2 roky).

Uvedené výsledky merania koncentrácie ^{14}C jednoznačne ukazujú na antikorelačnú závislosť koncentrácie ^{14}C od počtu slnečných škvŕn (Wolfove čísla).

1.2 Produkcia antropogénneho ^{14}C

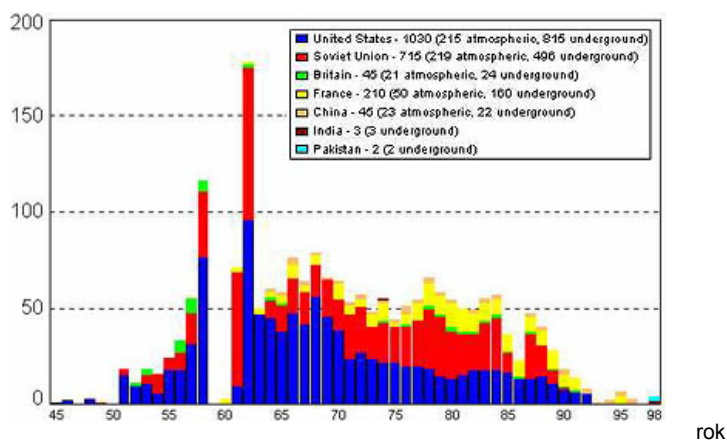
Využívanie jadrovej energie na vojenské i mierové účely má za následok produkciu rádionuklidov a teda aj ^{14}C . Hlavnými zdrojmi antropogénneho ^{14}C sú skúšky jadrových zbraní a jadrová energetika. Ďalším antropogénnym efektom, ktorý ovplyvňuje koncentráciu ^{14}C je tzv. Suessov efekt. Jeho vplyv sa začal podstatnejšie prejavovať v 90-tych rokoch predminulého storočia. Spaľovaním veľkého množstva fosílnych palív (uhlie, ropa, plyn) sa dostáva do atmosféry neaktívny uhlík, ktorý znižuje pomer $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, čo spôsobuje pokles atmosferickej koncentrácie ^{14}C . Tento efekt prvýkrát experimentálne dokázal Suess [21] a dostal názov „priemyslový efekt“ alebo „Suessov efekt“. Podľa Suessa spôsobil tento efekt do roku 1950 až 3 % pokles atmosferickej koncentrácie ^{14}C . Odhad Suessovho efektu previedli viacerí autori. Fergusson [22] udáva strednú hodnotu tohto efektu pre celú atmosféru $-2,03$ %. Hodnota Suessovho efektu podľa [23] je $-3,2 \pm 0,4$ %. Po roku 1950 je Suessov efekt zatienený zvýšenou produkciou ^{14}C v dôsledku skúšok jadrových zbraní.

1.2.1 Skúšky jadrových zbraní

Pri jadrových výbuchoch sa uvoľňuje veľké množstvo neutrónov, ktoré sa pohlcujú okolitým prostredím. ^{14}C sa v tomto prípade produkuje analogicky ako prírodný ^{14}C hlavne záchytnom neutrónov na jadrách ^{14}N v reakcii $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$. Libby [24] vypočítal, že pri výbuchu jadrovej bomby o ekvivalente 1 Mt TNT sa vytvorí asi $3,2 \cdot 10^{26}$ atómov ^{14}C . Lejpunsky [25] udáva pre výbuch takej istej bomby produkciu $1,4 \cdot 10^{27}$ atómov ^{14}C . Časový priebeh a počet jadrových testov vykonaných jednotlivými štátmi vo svete je zobrazený na obr. 1. 1.

Množstvo vytvoreného ^{14}C nezávisí len od veľkosti bomby, ale aj od typu jadrovej náložky, od výšky v akej bomba vybuchne a od niektorých ďalších faktorov. Preto je presný odhad tvorby ^{14}C problematický. Pri pozemných jadrových výbuchoch sa za inak rovnakých podmienok vyprodukuje o polovicu menšie množstvo ^{14}C ako

pri skúškach v atmosfére, lebo pri pozemných skúškach sa asi 50 % vzniknutých neutrónov pohltí zemským povrchom.

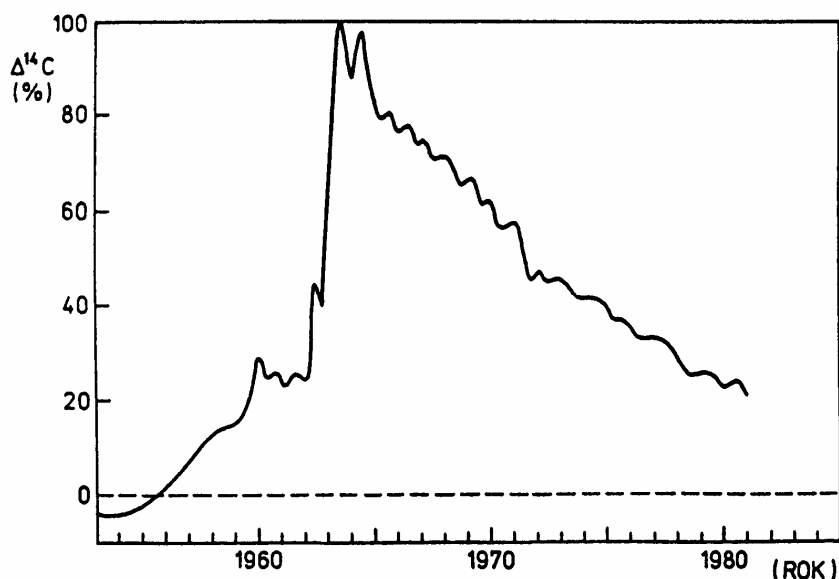


Obr. 1.1 Časový priebeh a počet jadrových skúšok vykonaných jednotlivými štátmi.

Pri skúškach jadrových bômb v atmosfére sa produkuje ^{14}C prakticky všetok transportuje do stratosféry spolu s dvíhajúcim sa plynovým mrakom. Po jadrových skúškach urobených v rokoch 1945-1963 bolo vytvorených $(30-150) \cdot 10^{27}$ atómov ^{14}C , čo predstavuje aktivitu $(148-740)$ PBq [26]. Veľké množstvo antropogénneho ^{14}C , ktorý sa dostal do atmosféry pri jadrových testoch spôsobilo, že koncentrácia ^{14}C v atmosfére začala prudko vzrastať.

Prvé experimentálne údaje o zvýšení koncentrácie ^{14}C v atmosfére boli publikované v roku 1956 Rafterom a Fergussonom [27]. Neskôr bolo zvýšenie koncentrácie ^{14}C v atmosfére severnej a potom aj južnej pologule zmerané viacerými autormi [28]. Časový priebeh koncentrácie ^{14}C v atmosfére severnej pologule je znázornený na obr. 1.2 [29].

Maximálna koncentrácia ^{14}C bola pozorovaná v roku 1963, kedy došlo k 90-100 % prevýšeniu prírodnej hladiny ^{14}C . Po podpísaní dohody o zákaze skúšok jadrových zbraní v atmosfére, v kozmickom priestore a pod vodou koncom roku 1963, začala koncentrácia ^{14}C v atmosfére severnej pologule klesať. Koncentrácia ^{14}C v atmosfére južnej pologule vzrastala pomalšie ako na severnej pologuli. Je to spôsobené tým, že väčšina jadrových skúšok bola urobená na severnej pologuli. Rovnováha medzi severnou a južnou pologuľou sa dosiahla približne v rokoch 1967-1968 [30]. Za predpokladu, že nebudú obnovené skúšky jadrových bômb v atmosfére, koncentrácia ^{14}C bude klesať k prírodnej hodnote.



Obr. 1.2 ^{14}C aktivita v atmosfére severnej pologule udaná ako percentuálne prevýšenie nad prírodnou aktivitou $0,225 \text{ Bq g}^{-1}$ uhlíka.

1.2.2 Jadrová energetika

Ďalším významným zdrojom antropogénnej rádioaktivity je jadrová energetika, ktorá sa po zákaze skúšok jadrových zbraní stala hlavným zdrojom rádionuklidov. Celý jadrovo-energetický palivový cyklus (dobývanie a príprava rúd, výroba palivových článkov, prevádzka reaktora, prepracovanie palivových článkov, uloženie rádioaktívneho odpadu) je zdrojom rádionuklidov a teda potencionálnym zdrojom kontaminácie prírodného prostredia. V súčasnosti je vo svete v prevádzke 443 jadrových reaktorov s celkovým výkonom približne 370 000 MW. V nich sa vyrába okolo 16 percent svetovej produkcie elektrickej energie. V blízkej budúcnosti sa počíta s výstavbou ďalších nových jadrových reaktorov.

Množstvo vzniknutých rádionuklidov v rôznych častiach palivového cyklu je značne odlišné. ^{14}C sa produkuje hlavne pri prevádzke jadrového reaktora. V aktívnej zóne jadrových reaktorov ľubovlného typu je veľká hustota toku neutrónov. Neutróny pri interakcii s konštrukčnými materiálmi reaktora, chladivom, moderátorom a prímiesami môžu vytvárať ^{14}C nasledujúcimi jadrovými reakciami: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$, $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$. V závislosti od typu a konštrukčných odlišností reaktora príspevok každej tejto reakcie k celkovej produkcii ^{14}C môže byť rôzny. ^{14}C sa

v ľahkovodných reaktoroch tvorí hlavne reakciami neutrónov na jadrách ^{17}O , ^{14}N a ^{13}C , ktoré sa nachádzajú ako prímеси v chladive, v palivových článkoch a v konštrukčných materialoch. Počas normálnej prevádzky jadrového reaktora sa uvoľňuje do atmosféry len ^{14}C vyprodukované v chladive. ^{14}C sa v exhalátoch ľahkovodných reaktorov vyskytuje v dvoch formách a to ako $^{14}\text{CO}_2$ alebo ako $^{14}\text{CH}_4$ a vyššie uhľovodíky. V exhalátoch tlakovodných jadrových reaktorov sa na aktivite ^{14}C podieľa $^{14}\text{CO}_2$ 10-30 % a u varných reaktorov tvorí podiel $^{14}\text{CO}_2$ viac ako 95 % [31]. Napriek tomu, že aktivita ^{14}C vypúšťaná do atmosféry je oveľa menšia ako aktivity ^3H a rádioaktívnych vzácnych plynov (RVP), čo dokumentuje tab. 1.2, vo viacerých štátoch sa už viac rokov robia pravidelné merania ^{14}C v exhalátoch jadrových elektrární [32,33,34].

Tab. 1.2 Aktivity ^3H , ^{14}C a RVP vypúšťané do atmosféry z rôznych jadrových reaktorov ($\text{TBq Gwe}^{-1}\text{r}^{-1}$).

Reaktor	^3H	^{14}C	RVP
VVER	7,4-33,3	0,22-0,37	$(1,1-2,7) \cdot 10^2$
RBMK	22,2	18,5-29,6	$2,7 \cdot 10^3$
PWR	8,14	0,185	$5,1 \cdot 10^2$
BWR	5,18	0,37	$8,5 \cdot 10^3$

1.3 Migrácia ^{14}C v biosfére

Uhlík ako chemický prvok sa nachádza všade v celej biosfére. Pod biosférou sa rozumie tenký obal Zeme kde sa nachádzajú živočíchy. Pojem biosféra zahŕňa v sebe atmosféru až do výšky 14000 m, litosféru do hĺbky až 30 m, celú hydrosféru a aj olejové ložiská. Všetky formy života na Zemi potrebujú na svoju existenciu minimálne šesť takzvaných biogénnych prvkov (H, O, C, N, S, P). Uhlík je biogénnym prvkom, takže všetky podstatné časti živočíchov obsahujú uhlík ako jeden z najzákladnejších stavebných kameňov života.

Celé zásoby uhlíka na Zemi môžeme rozdeliť na dve dosť nerovnomerné časti:

- statický uhlíkový rezervoár („nevýmenný“), obsahuje uhlík, ktorý sa prakticky nezúčastňuje výmenných procesov, alebo len minimálne. Sem patrí uhlík

organického pôvodu, napríklad fosílna palivá – uhlie, nafta a pod. a uhlík anorganického pôvodu (sedimenty uhličitanov).

- dynamický uhlíkový rezervoár („výmenný“), obsahuje uhlík, ktorý sa zúčastňuje výmenných procesov, medzi jeho dielčiami časťami: atmosférou, biosférou a hydrosférou.

Každý z týchto veľkých rezervoárov môže byť rozčlenený na menšie časti, charakterizujúce špecifickosť správania sa uhlíka v nich. V dynamickom uhlíkovom rezervoáre sa sústreďuje len 0,17 % z celkového množstva uhlíka na Zemi, pričom z uhlíka vo výmennom cykle sa 94,5 % nachádza v hlbinných vodách oceánov, 1,7 % v atmosfére a približne 1 % biosfére [26,35]. Hlavné zásoby biologicky viazaného uhlíka sa nachádzajú v drevinách. Uhlík povrchových vôd je sústredený hlavne v biomase mikroorganizmov.

Existuje mnoho modelov opisujúcich správanie sa uhlíka v dynamickom rezervoáre. Tieto modely sa navzájom odlišujú v detailnosti delenia rezervoárov uhlíka na špeciálnejšie časti. Zaujímavý je model B. Bolina, ktorý zahŕňa nielen dynamický uhlíkový rezervoár, ale aj uhlík statického rezervoára, ktorý vďaka činnosti človeka (spaľovanie fosílnych palív) čiastočne sa zúčastňuje výmenných procesov.

Uhlíkový cyklus v prírode je poháňaný slnečnou energiou. Pri fotosyntéze sa slnečná energia viaže do chemickej podoby (do cukrov) a touto energiou sú kryté spotreby všetkých živých organizmov na Zemi. Fotosyntéza sa deje vždy v tesnej blízkosti morského alebo zemskeho povrchu, teda atmosférický ^{14}C sa dostáva do látkového obehu živých organizmov vždy bezprostredne. Anorganické oxidované formy uhlíka (CO_2) z atmosféry, rozpustné hydrogénuhličitaný a uhličitaný vo vodách sa transformujú na redukované organické zlúčeniny. Pri ich následnej oxidácii dochádza k redukcii kyslíka naspäť na vodu. Hlavne zelené rastliny na súši a jednobunkové riasy vo vodách sa zúčastňujú na týchto premenách svojím dýchaním.

Pri mineralizácii organickej hmoty v procese dýchania sa okrem rastlín a rias zúčastňujú aj mnohé aeróbne baktérie a huby, ktoré dokážu organický uhlík oxidovať až na konečné CO_2 a určitú časť využiť na stavbu svojich buniek. Anaeróbne baktérie môžu rozkladať organický uhlík kvasením, pričom sa koncové produkty oxidujú anaeróbnou respiráciou (v prítomnosti akceptorov vodíka NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}).

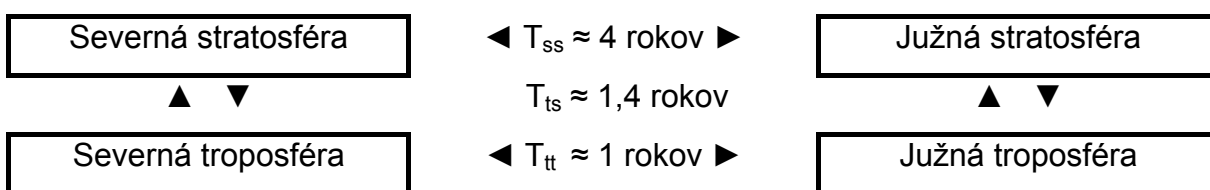
Uhličitanové ióny v morskej vode reagujú s rozpustnými iónmi Ca^{2+} za vzniku nerozpustného CaCO_3 , ktorý sa čiastočne ukladá biologickou cestou v schránkach prvokov, korálov a mäkkýšov. Do obehu sa môže dostávať zčasti zvetrávaním, alebo

počas mikrobiálnych procesov napríklad pri nitrifikácií, kedy sa pri zníženom pH produkuje H_2CO_3 [$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$]. V opačnom prípade napríklad pri denitrifikácii, kedy dochádza k alkalizácii prostredia, má CaCO_3 tendenciu ukladať sa na dne oceánov.

Organické látky v pôde, ktoré vznikali mikrobiálnym rozkladom majú názov „humus“. Humus je dôležitý pre udržiavanie úrodnosti pôdy. K jeho hromadeniu napomáha veľké vlhko, nedostatok kyslíka a prítomnosť vhodného substrátu. Za vhodných fyzikálno-chemických a geologických podmienok tak vznikli v prírode v minulosti rašeliniská, postupne uhlie, alebo ložiská ropy a zemného plynu.

Uhlík sa vyskytuje v atmosfére hlavne v podobe CO_2 a na túto formu prechádzajú aj atómy ^{14}C vyprodukované kozmickým žiarením (napríklad pomocou $\text{OH}\cdot$). Stredná doba zotrvania CO_2 v ovzduší sa odhaduje medzi 50 až 200 rokov . Výmenné časy medzi rôznymi časťami atmosféry sú zobrazené na obr. 1.3 [36].

Obr. 1.3 Výmenné časy CO_2 medzi rôznymi časťami atmosféry.



Z toho vyplýva, že CO_2 je „mierne premenlivou“ zložkou atmosféry a kozmogénny ^{14}C je prakticky rovnomerne rozptýlený v atmosfére. To platí tiež pre horné (1000 m) vrstvy oceánov.

1.3.1 CO_2 v prízemnej vrstve atmosféry

Meteorológovia definujú prízemnú vrstvu ako dolnú časť troposféry siahajúcu od povrchu do výšky 50 až 100 m, výnimočne i viac, v ktorej sú vertikálne toky hybnosti, tepla, vodnej pary a atmosférických prímiesí s výškou takmer konštantné. V prízemnej vrstve sa pozorujú najväčšie denné chody (zmeny) meteorologických prvkov. Je súčasťou hraničnej vrstvy ktorá siaha do výšky 500 až 1500 m. Možno to nazvať aj vrstvou turbulentného premiešavania, rýchlosť vetra tu narastá logaritmicky s výškou.

Denné variácie CO₂ sú ovplyvnené predovšetkým stabilitou atmosféry, exhaláciou pôdneho CO₂, fotosyntézou a respiráciou rastlín. Denné variácie sú oveľa výraznejšie v lete, ako počas zimných mesiacov. Počas letných mesiacov sa najvyššia koncentrácia CO₂ dosahuje počas noci, kedy v dôsledku radiačnej inverzie je potlačené vertikálne premiešanie a tak sa nahromadí CO₂ uvoľnené z pôdy a rastlinnou respiráciou. Zvyčajne sa najnižšia koncentrácia CO₂ počas dňa objaví v prípade slnečného, bezveterného dňa. V zimných mesiacoch sú potlačené denné variácie preto, lebo počas dňa nedochádza k výraznému premiešaniu vzduchu v prízemnej vrstve atmosféry a taktiež je oslabená fotosyntéza rastlín. Sezónne variácie koncentrácie CO₂ vykazujú letné minimum, ktoré je obyčajne v júli a zimné maximum [37,38].

Pri určovaní exhalácie pôdneho CO₂ atmosféry je dôležité odhadnúť vplyv rastlinnej pokrývky na celkový tok CO₂ do vonkajšej atmosféry. Jedna z metód ako spoľahlivo určiť exhalácie pôdneho CO₂, je súčasné meranie hĺbkových profilov CO₂, ²²²Rn v pôdnom vzduchu a exhalačnej rýchlosti ²²²Rn z pôdy. Ukazuje sa, že takéto meranie dáva vierohodnejšie výsledky o exhalácii CO₂ z pôdy ako priame meranie exhalácie CO₂. Výnimkou sú pôdy bez rastlinnej pokrývky, kde priame meranie exhalačnej rýchlosti CO₂ z pôdy vykazuje veľmi dobrú zhodu s meraniami exhalačnej rýchlosti pomocou pôdnych profilov [39].

1.3.2 Súvislosť medzi exhaláciou ²²²Rn a CO₂

Exhalačná rýchlosť radónu závisí od geologických parametrov a meteorologických prvkov náhodného charakteru [40]. Radón je v pôde rovnomerne produkovaný, takže závislosť objemovej aktivity radónu od hĺbky z má tvar [41]:

$$A_{Rn}(z) = \frac{K_e A_{v,Ra}}{F_p - w} \left(1 - \exp\left(\frac{-z}{L}\right) \right) \quad (1.2)$$

kde A_{v,Ra} je objemová aktivita rádia v pôde, K_e je emanačný koeficient ²²²Rn, F_p je porozita pôdy, w je vlhkosť pôdy a $L = \sqrt{(D_{ef} / \lambda_{Rn})}$ je difúzna dĺžka ²²²Rn v pôde, D_{ef} je efektívny difúzny koeficient. Pre z >> L objemová aktivita radónu dosahuje nasýtenú hodnotu, vtedy môžeme predchádzajúcu rovnicu používať zjednodušene v tvare:

$$A_{S,Rn}(z) = \frac{K_e A_{v,Ra}}{F_p - w} \quad (1.3)$$

Nakoniec pre exhalačnú rýchlosť ^{222}Rn z pôdy môžeme odvodiť:

$$E_{S,Rn} = -\lambda_{Rn} K_e A_{v,Ra} L. \quad (1.4)$$

Predpokladajme, že platí nasledujúca zjednodušená závislosť koncentrácie CO_2 od hĺbky [40]:

$$C_{\text{CO}_2}(z) = C_{0,\text{CO}_2} (1 - \exp(-z/z_{\text{CO}_2})) + C_{\text{atm}} \quad (1.5)$$

kde C_{atm} je koncentrácia CO_2 na povrchu pôdy, z_{CO_2} je difúzna dĺžka a C_{0,CO_2} vyjadruje rozdiel medzi hodnotou koncentrácie CO_2 v hĺbke $z \gg z_{\text{CO}_2}$ a koncentráciou CO_2 v atmosfére.

Potom pre exhalačnú rýchlosť CO_2 z pôdy platí:

$$j_{0,\text{CO}_2} = -\frac{(F_p - w) \cdot D_{\text{ef},\text{CO}_2} \cdot C_{0,\text{CO}_2}}{z_{\text{CO}_2}} \quad (1.6)$$

Z predchádzajúcich závislostí vyplýva, že pomer exhalačných rýchlostí $\text{CO}_2/^{222}\text{Rn}$ je vyjadrený vzťahom:

$$\frac{j_{0,\text{CO}_2}}{E_{S,Rn}} = \frac{D_{\text{ef},\text{CO}_2}}{D_{\text{ef},Rn}} \cdot \frac{C_{0,\text{CO}_2}}{A_{S,Rn}} \cdot \frac{L}{z_{\text{CO}_2}} \quad (1.7)$$

Pomer efektívnych difúzných koeficientov $D_{\text{ef},\text{CO}_2}/D_{\text{ef},Rn}$ pri teplote 15°C je 1,3 a pomer exhalačných rýchlostí $\text{CO}_2/^{222}\text{Rn}$ nezávisí od parametrov pôdy [42].

Na základe predchádzajúcich úvah, možno z priebehu hĺbkového profilu určiť exhalačnú rýchlosť CO_2 , ktorá nie je ovplyvnená rastlinnou pokrývkou povrchu. Produkcia CO_2 závisí od rastlinnej aktivity, ktorá je ovplyvnená teplotou, takže exhalačná rýchlosť CO_2 z pôdy závisí lineárne od teploty. Merania, ktoré uskutočnili Dörr a Münnich [43], vykazujú vysokú koreláciu medzi teplotou a exhalačnou rýchlosťou CO_2 z pôdy. Táto korelácia nezávisí od typu pôdy alebo od rastlinnej pokrývky. Typ pôdy a rastlinnej pokrývky ovplyvňuje iba závislosť exhalácie CO_2 od atmosférických zrážok. Vlhkosť pieskových pôd iba v malej miere ovplyvňujú zrážky. U ílovitých pôd sa naopak zvýšené množstvo zrážok dlho prejavuje na obsahu vlhkosti v pôde [43].

Druhý spôsob, ako určiť exhaláciu pôdneho CO_2 do vonkajšej atmosféry je založený na meraní exhalačnej rýchlosti ^{222}Rn z pôdy a súčasne meraní objemovej aktivity ^{222}Rn a koncentrácie CO_2 vo vonkajšej atmosfére. Tento spôsob vychádza

z predpokladu, že pomer koncentrácie CO₂ a objemovej aktivity ²²²Rn vo vonkajšej atmosfére je rovnaký ako pomer ich exhalačných rýchlostí z pôdy [44].

Aj v tomto prípade je možné ohodnotiť vplyv fotosyntézy rastlín na pokles koncentrácie CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry počas dňa. Môžeme predpokladať, že exhalácia z pôdy a respirácia rastlín ostáva počas dňa aj počas noci rovnaká a počas dňa sa na koncentrácii CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry prejaví vplyv fotosyntézy. Takže sa dá predpokladať, že večerný nárast koncentrácie CO₂ a objemovej aktivity ²²²Rn bude v inom pomere ako ranný pokles koncentrácie CO₂ a objemovej aktivity ²²²Rn. Merania, ktoré uskutočnili Dörr a Münnich [44] ukazujú iba malý rozdiel týchto pomerov. Z toho možno vyvodiť záver, že koncentrácia CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry je výsledkom atmosférickej stability a nie fotosyntézy rastlín.

1.3.3 ¹⁴CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry

Koncentrácia ¹⁴CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry je výsledkom pôsobenia časovo sa meniacich faktorov ako je transport vzdušných mäs zo stratosféry do troposféry, emisia CO₂ zo spaľovania fosílnych palív s nulovým obsahom ¹⁴C, exhalácia biogénneho CO₂ z pôdy do atmosféry, fotosyntéza rastlín a atmosférické rozptylové podmienky.

Dlhodobé trendy hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ vo vonkajšej atmosfére pre Európsky kontinent sú merané v Nemecku na stanici Jungfrauoch a Schaunisland [38]. Tieto hodnoty sú odvodené z dlhodobých meraní koncentrácií ¹⁴C v atmosfére. Údaje merané na týchto staniciach sa selektujú na základe dlhodobých meraní rýchlosti vetra. Do spracovania sa berú iba údaje, ktoré boli namerané v prípade rýchlosti vetra väčšej ako je dlhodobý priemer pre danú stanicu a sezónu (leto/zima). Tieto dáta predstavujú tzv. Európsky čistý vzduch, ktorý predstavuje požadovú hodnotu ¹⁴C v atmosfére.

Aby sme mohli interpretovať namerané údaje o ročnom priebehu ¹⁴CO₂ treba správne ohodnotiť príspevok od jednotlivých zložiek. Napriek tomu, že koncentrácia ¹⁴CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry je vo výraznej miere ovplyvňovaná exhaláciou pôdneho CO₂, hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére je iba v malej miere ovplyvňovaná hodnotou $\Delta^{14}\text{C}$ v pôde [45]. Hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom CO₂ sa v letnom období blíži k atmosférickej hodnote $\Delta^{14}\text{C}$. Zimné obdobie sa vyznačuje znížením hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$

následkom zníženia biologickej aktivity. Exhaláciu pôdneho CO₂ možno rozdeliť na dve zložky, na rýchlu a pomalú. Rýchlu zložku tvorí okamžitý rozklad organickej hmoty a koreňové dýchanie, pomalú zložku tvorí dlhšie sa rozkladajúca organická hmota. V letnom období je CO₂ produkované predovšetkým rýchlou zložkou a preto je hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ blízka atmosférickej hodnote $\Delta^{14}\text{C}$. V zimnom období prispieva ku koncentrácii CO₂ hlavne pomalá zložka, ktorá sa vyznačuje nižšou koncentráciou ¹⁴C. V ročnom priemere exhalovaného CO₂ tvorí príspevok rýchlej zložky približne 40% a príspevok pomalej zložky približne 60% [43].

Znižovanie hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ vo vonkajšej atmosfére v zimnom období je spôsobené prísunom fosílného CO₂ s nulovým obsahom ¹⁴C. V lete naopak $\Delta^{14}\text{C}$ vykazuje vyššie hodnoty aj v dôsledku výraznejšieho vertikálneho premiešania prízemnej vrstvy atmosféry [38].

Ak chceme správne ohodnotiť prísun fosílného CO₂ do vonkajšej atmosféry, je dôležité poznať stupeň stability atmosféry. To nám umožňuje určiť mieru premiešania jednotlivých atmosférických vrstiev a následne príspevok jednotlivých rezervoárov CO₂. Ak poznáme vzťah atmosférickej stability k objemovej aktivite radónu v prízemnej vrstve atmosféry, potom môžeme mieru premiešania jednotlivých atmosférických vrstiev určiť na základe merania radónu v prízemnej vrstve atmosféry.

Odhad fosílny zložky CO₂ v atmosfére [38] vychádza opäť z predpokladu, že pomer koncentrácie fosílného CO₂ v prízemnej vrstve atmosféry k objemovej aktivite ²²²Rn je v rovnakom pomere ako exhalačné rýchlosti fosílného CO₂ a pôdneho ²²²Rn. Pritom vychádza z predpokladu, rovnomerného rozloženia exhalácie ²²²Rn z pôdy do prízemnej vrstvy atmosféry a približne rovnomerného rozloženia zdroja fosílného CO₂. Na základe meraní objemovej aktivity ²²²Rn vo vonkajšej atmosfére (c_{Rn}) a exhalačných rýchlostí ²²²Rn z pôdy (j_{Rn}), môžeme určiť exhaláciu fosílného CO₂ zo vzťahu:

$$j_{fos} = j_{Rn} \cdot \frac{c_{fos}}{c_{Rn}} \quad (1.8)$$

c_{fos} predstavuje fosílnu zložku CO₂ v atmosfére, ktorú je možné určiť na základe merania $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosférickom CO₂ a merania požadovanej hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére (Európsky čistý vzduch) [38].

1.4 Metódy detekcie ^{14}C

Rozvoj experimentálnych zariadení na meranie nízkych aktivít v 50-tych rokoch minulého storočia bol iniciovaný vývojom rádiouhlíkovej metódy určovania veku archeologických objektov [46]. Po veľmi krátkej dobe začali touto metódou datovať mnohé laboratóriá na celom svete. Pôvodná Libbyho aparátúra a aparatúry tohto obdobia využívali techniku Geiger-Müllerových proporcionálnych detektorov, tienených látkovými krytmi a GM detektormi v antikoincidenzii. Z meranej vzorky sa extrahoval uhlík a ten sa potom nanášal na steny detektorov. Iná cesta viedla cez spálenie vzoriek. Takto získaný rádiouhlíkom značený CO_2 poslúžil ako pracovná náplň proporcionálnych detektorov. Fyzikálne podmienky merania si však vyžadujú zvýšenie obsahu uhlíka v pracovnej náplni. Dosahuje sa to zvýšením náplne detektorov, alebo premenou vzorky na také plynné médium, ktorého molekuly obsahujú čo najviac uhlíka. Zavedenie scintilačných metód detekcie ^{14}C v šesťdesiatych rokoch viedlo k syntéze značeného benzénu ako rozpúšťadla v scintilačných detektoroch. V šesťdesiatych rokoch a v prvej polovici sedemdesiatych rokov sa naplno rozvinula metodika interných plynových proporcionálnych detektorov rozmanitých konštrukcií. V druhej polovici sedemdesiatych rokov sa rozvinuli principiálne nové metódy merania obsahu ^{14}C , založené na využití urýchľovačov a laserovej spektrometrie, ale aj na obohatení vzoriek využitím laserov. Klasické metódy plynových a scintilačných detektorov pokročili využívaním miniatúrnych detektorov (mikrosystémov) a komôr s veľkým účinným objemom (megasystémov).

1.4.1 Proporcionálne detektory

Najväčšou výhodou proporcionálnych detektorov je ich vysoká citlivosť na registráciu nízkoenergetického beta žiarenia a veľká detekčná účinnosť. Používa sa niekoľko typov proporcionálnych detektorov, ktoré sa líšia usporiadaním vnútorného a obalového detektora. Vnútny detektor, v ktorom sa meria aktivita vzorky, je chránený proti kozmickému žiareniu obalovým detektorom, zapojeným s vnútorným detektorom do antikoincidenzie. Za najjednoduchší obalový detektor môže slúžiť niekoľko GM trubíc [47,48], alebo možno obalový detektor vytvoriť v priestore medzi dvoma cylindrami. Vnútny cylinder má úlohu spoločnej katódy vnútorného aj

obalového detektora [49,50]. Takéto usporiadanie je výhodnejšie, lebo odstraňuje nekrytý priestor medzi GM trubicami. Obalový detektor vytvára potom niekoľko anódových vlákien medzi dvoma cylindrami. Tento pracuje obvykle v proporcionálnej oblasti a pri vhodnej voľbe priemeru anódy vnútorného a obalového detektora stačí použiť len jeden vysokonapäťový zdroj. Pozadie takéhoto detektora určuje najmä žiarenie z katódy vnútorného detektora. Nahradením vnútorného kovového cylindra pokovenou polyetylénovou fóliou možno jeho hodnotu podstatne znížiť. Houtermans a Oeschger [51] dosiahli s 1,5 litrovým detektorom naplneným acetylénom na tlak 0,1 MPa pozadie 0,013 imp/s. Hrúbka steny katódy sa volí podľa maximálnej energie beta-elektrónov skúmaného rádionuklidu. Pri meraní ^{14}C sa vyžaduje hrúbka $\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Obalový detektor možno zhotoviť aj plastického scintilátora, čím sa zvýši účinnosť registrácie miónov, gama žiarenia a neutrónov [52].

Vývoj proporcionálnych detektorov pokračoval využívaním aj inej ako valcovej geometrie. Používa sa maticové usporiadanie katódových a anódových vlákien [53]. Multielementný proporcionálny detektor, ktorý pozostáva z viacerých elementov v tvare šesťuholníkových hranolov, umožňuje ďalšie zvýšenie citlivosti registrácie beta žiarenia [54].

Plynová náplň proporcionálnych detektorov obsahuje vzorkový uhlík. Najčastejšie sa používa oxid uhličitý, metán, acetylén a etán. Najjednoduchšia je príprava oxidu uhličitého, ktorý je však veľmi citlivý na elektronegatívne prímеси (O_2 , H_2O , halogény, oxidy síry a pod.) a preto vyžaduje dôkladné a časovo náročné čistenie [49]. Viacerí autori vyvinuli metódu na prípravu metánu z oxidu uhličitého a vody za prítomnosti ruténiového katalyzátora [55,56]. Acetylén možno pripraviť podľa Suessa [57] alebo Tamersa [58] z oxidu uhličitého cez karbid stroncia alebo lítia. Veľmi dobré výsledky dosiahol s etánovou náplňou Geyh [59]. V počítači Oeschgerovho typu objemu 4,5 l pri tlaku 0,31 MPa dosiahol pozadie 0,066 imp/s.

Detektory sa dajú porovnávať z hľadiska ich použiteľnosti na meranie nízkych aktivít ^{14}C pomocou koeficientu kvality definovaného ako $F=S_0/B^{1/2}$ [60]. Kde S_0 je početnosť impulzov pri meraní vhodne zvoleného etalónu, B je pozadie detektora. Pre porovnanie detektorov určených na meranie nízkych aktivít ^{14}C sa za etalón volí súčasný etalón ^{14}C dodávaný National Bureau of Standards vo Washingtone, USA (NBS etalón). Podľa medzinárodnej dohody 95 % aktivity tohto etalónu predstavuje tzv. „nulový vek“, t. j. prírodnú aktivitu ^{14}C , ktorá bola v atmosfére v roku 1890, nameranú v roku 1950 a korigovanú na polčas premeny.

Vplyv objemu detektora a chemickej formy plynovej náplne je vyjadrený závislosťou S_0 a B na týchto charakteristikách detektora. V tomto zmysle je výhodný detektor s veľkým množstvom vzorkového uhlíka v plynovej náplni detektora. Plynová náplň detektora sa musí vyznačovať dobrými počítačovými charakteristikami a možnosťou jednoduchej prípravy bez izotopovej frakcionácie.

1.4.2 Kvapalinové scintilačné detektory

Technika kvapalných scintilátorov tvorí dnes dôležitú časť metodík používaných na meranie nízkych aktivít ^{14}C . Od roku 1950, kedy sa objavili prvé práce upozorňujúce na možnosť využitia kvapalných scintilačných látok pre detekciu žiarenia, prešla táto metóda rýchlym vývojom a dnes je v niektorých oblastiach merania veľmi nízkych aktivít najpoužívanejšou metódou. Kvapalné scintilátory našli široké využitie pre pomerne jednoduchú prípravu vzoriek a možnosť automatizácie merania.

Zariadenia (spravidla komerčné) používané pre meranie metódou kvapalných scintilátorov obvykle predstavujú viac kanálový koincidenčný spektrometer. Vzorka tvoriaca súčasť scintilačného systému sa automaticky vsúva do meracej komory medzi dva fotonásobiče sledujúce scintilácie v kyvete so vzorkou. Impulzy z fotonásobičov prichádzajú na koincidenčný obvod a obvod sumujúci ich amplitúdy. Súčtový signál sa ďalej analyzuje tromi amplitúdovými analyzátormi, ktorých okná možno nastaviť na požadovanú oblasť amplitúd. Hradlový obvod ovládaný impulzmi z koincidenčného obvodu prepustí na počítač len impulzy odpovedajúce koincencii z oboch fotonásobičov. Cieľom takéhoto zapojenia je znížiť príspevok šumových impulzov od fotonásobičov k pozadiu spektrometra. Vyhovujúce parametre pri meraní nízkych aktivít ^{14}C sa dosahujú aj s pomerne jednoduchou elektronickou aparátúrou, ktorá je veľmi často jednakanálová (obsahuje len jeden fotonásobič pracujúci pri izbovej teplote).

Kvapalný scintilátor má dve základné zložky:

- rozpúšťadlo, ktoré má absorbovať energiu uvoľnenú v objeme roztoku ionizujúcou časticou a odovzdať ju látke scintilátora
- scintilátor, ktorý transformuje túto energiu na viditeľné svetlo.

Väčšina účinných scintilátorov má emisné spektrum posunuté voči oblasti maxima spektrálnej citlivosti fotokatód smerom k menším vlnovým dĺžkam. Z toho

dôvodu je účelné využívať sekundárny scintilátor, ktorý posúva spektrum emitovaných fotónov k väčším vlnovým dĺžkam. Rozpustnosť vzorky v scintilačnom systéme môže ovplyvniť sekundárne rozpúšťadlo. Jeho prídanie neovplyvňuje proces emisie svetla. Niektoré látky zhoršujú prenos energie medzi rozpúšťadlom a scintilátorom, iné chemicky reagujú so scintilátorom alebo rozpúšťadlom. Všetky látky takto ovplyvňujúce vlastnosti scintilačného systému nazývame zhášadlá. K silným zhášadlám patrí napríklad voda, zlúčeniny dusíka, chlórované uhľovodíky a kyslík rozpustený v kvapalnom scintilátore.

Jednou z metód znižovania detekčného limitu pri meraní nízkych aktivít ^{14}C je zväčšovanie množstva vzorkového uhlíka v citlivom objeme detektora. Metódy prípravy scintilačného systému možno rozdeliť podľa vlastností chemickej formy, v ktorej sa vzorkový uhlík dostáva do scintilátora. Skupinou najjednoduchších metód sú metódy založené na rozpúšťaní CO_2 alebo acetylénu (ktoré sú obyčajne východným produktom spracovania vzoriek) v kvapalnom scintilátore, alebo suspendovanie uhličitanu pripraveného zo vzorkového CO_2 v scintilačnom géle. Pre rýchle stanovenie ^{14}C vo vzduchu možno primiešať priamo hydroxid použitý na zachytenie CO_2 do kvapalného scintilátora [61].

Druhú skupinu tvoria metódy, pri ktorých sa vzorkový uhlík prevedie do látok, ktoré sú v scintilátore dobre rozpustné a spôsobujú len minimálne zhášanie. Takýmito látkami sú napr. metanol, metylborát, etanol a paraldehyd. Napríklad metanol možno pripraviť so 70 % výťažkom redukciou oxidu uhličitého [62]. Metanol obsahuje 37,5 % vzorkového uhlíka a môže sa pridať do kvapalného scintilátora v množstve do 25 %.

Do tretej skupiny patria metódy syntézy rozpúšťadiel (toluén, etylbenzén, benzén), obsahujúcich vzorkový uhlík. Toluén je bežne používaný ako rozpúšťadlo. Konverzia uhlíka zo vzorky na toluén by preto bola ideálna. Príprava toluénu obsahujúceho všetkých 7 atómov vzorkového uhlíka je však neobyčajne zložitá. Jednoduchšia je príprava toluénu obsahujúca jeden atóm uhlíka zo vzorky (13 % vzorkového uhlíka) [63]. Etylbenzén, obsahujúci dva atómy uhlíka zo vzorky má obsah 23 % vzorkového uhlíka [64]. Benzén, podobne ako toluén, je ideálne rozpúšťadlo pre kvapalné scintilačné systémy [65]. Obsahuje 92 % uhlíka. Jeho príprava polymerizáciou acetylénu dovoľuje dosiahnuť, že všetky atómy uhlíka sú vzorkové. Bežne sa dosahuje výťažok na úrovni 80 %. Táto metóda je preto dnes

najpoužívanejšia pre meranie veľmi nízkych aktivít ^{14}C a umožňuje dosiahnuť výsledky, ktoré sú zrovnateľné s proporcionálnymi detektormi [66].

1.4.3 Urýchľovačová hmotnostná spektrometria (UHS)

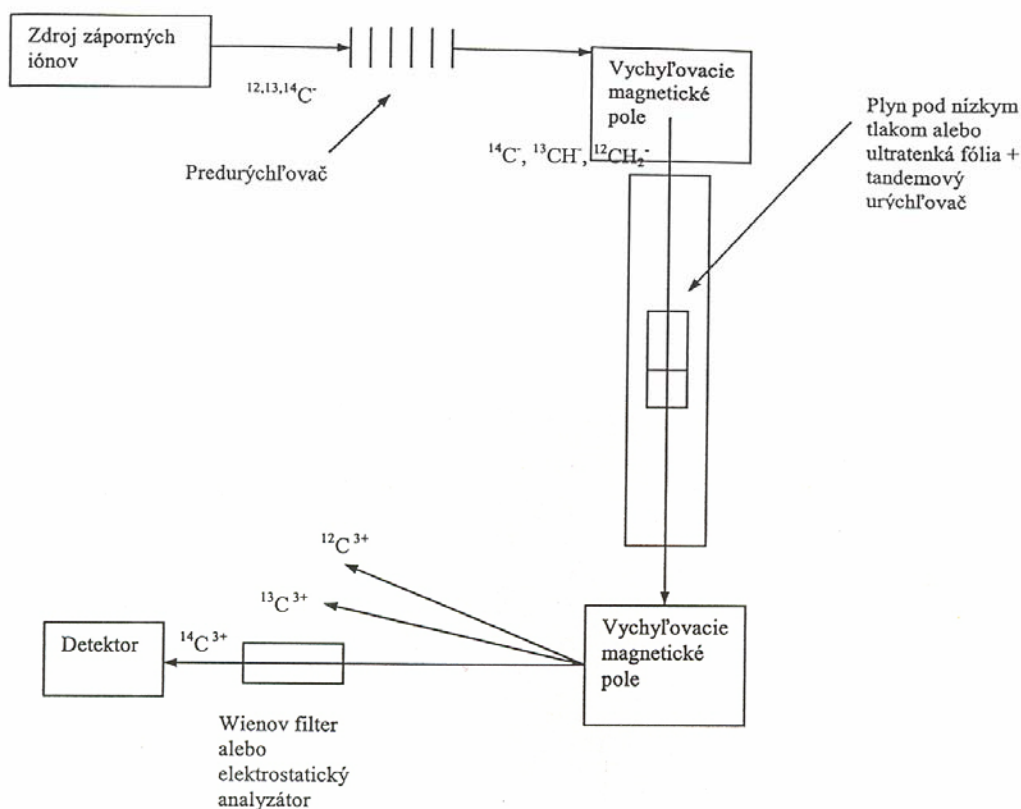
Začiatkom 70-tych rokov skupina pracovníkov Stanfordskej univerzity podnikla sériu experimentov s využitím klasického hmotnostného spektrometra na určovanie obsahu ^{14}C v prírodných vzorkách [67]. Snažili sa merať ^{14}C vo forme $^{14}\text{C}^{15}\text{N}^-$, avšak nedosiahli podstatnejších úspechov. Ani ďalšie pokusy pracovníkov Oxfordskej univerzity [68] s urýchlením zväzku iónov C^+ na energiu zhruba 30 keV a následným prenábojovaním do stavu C^- nevedli k uspokojuvým výsledkom. Ukázalo sa totiž, že pri použití klasických hmotnostných spektrometrov existujú limitujúce faktory (interferujúce izobary, interferujúce molekuly, rozptyl iónov na stenách iónovodov, vysoké pozadie), ktoré prakticky nie je možné odstrániť. Experimenty, ktoré simultánne prebiehali na malých urýchľovačoch, jasne ukázali, že tieto problémy je možné odstrániť zvýšením energie iónového zväzku na energie $\sim\text{MeV}$ [69].

Na základe tohto zistenia boli rozbehnuté široké interdisciplinárne programy založené na určovaní kozmogénnych rádionuklidov s použitím urýchľovačov, ktoré zahrňovali rozličné vedné odbory, ako geológiu, archeológiu, kozmochronológiu, paleontológiu, hydrológiu a mnohé ďalšie. S pomocou UHS sa v súčasnosti určuje nielen koncentrácia ^{14}C , ale aj ďalších nuklidov, ktoré sú uvedené v tab. 1.3.

Tab. 1.3 Nuklidy detegované metódou urýchľovačovej hmotnostnej spektrometrie.

Nuklid	Polčas premeny	UHS detekčný limit	Koncentrácia v prír. vzorkách
^{10}Be	$1,6 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^{-15}$	$10^{-8} - 10^{-14}$
^{14}C	$5,7 \cdot 10^3$	$0,3 \cdot 10^{-15}$	$10^{-12} - 10^{-16}$
^{26}Al	$7,2 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^{-15}$	10^{-14}
^{36}Cl	$31 \cdot 10^5$	$0,2 \cdot 10^{-15}$	$10^{-12} - 10^{-17}$
^{41}Ca	$1,3 \cdot 10^5$	$500 \cdot 10^{-15}$	$10^{-15} - 10^{-16}$
^{129}I	$15,9 \cdot 10^6$	$100 \cdot 10^{-15}$	10^{-16}

Urýchľovačová hmotnostná spektrometria v sebe kombinuje vysokú účinnosť klasickej hmotnostnej spektrometrie s vynikajúcim rozlíšením izobarov a molekulárnych interferencií. Dosahuje to využívaním záporných iónov, disociovaním molekulárnych iónov a ich nabíjaním na vysoké kladné úrovne a využívaním dvojfázového systému detekcie individuálnych iónov. Typická bloková schéma systémov UHS je na obr. 1.4 [68].



Obr. 1.4 Typická bloková schéma systémov UHS.

Princíp činnosti UHS je nasledovný: v iónovom zdroji vzorka prechádza procesom rozprašovania vplyvom bombardovania atómami cézia. Následne sa obohacuje o elektróny (vznikajú záporné ióny). Ióny sú následne predurýchlené na 30 až 200 keV a separované magnetickým poľom. Pole je nastavené tak, aby pri príslušnej geometrii systému prešli do ďalšej časti len ióny s požadovaným pomerom e/m . Vyselektované ióny sú urýchľované ku kladnej časti vysokonapäťového tandemového urýchľovača a prelietavajú tenkou uhlíkovou fóliou (resp. plynom pod nízkym tlakom). Tu strácajú určité množstvo elektrónov a menia sa na kladné ióny. Molekulárne ióny v dôsledku preletu fóliou disociujú. Vzniknuté kladne nabité atómy

uhlíka sú urýchľované ku zápornému potenciálu tandemového urýchľovača. V magnetickom separátore sa opäť oddeľujú nežiaduce izotopy a izobary. Detektor zaznamenáva počet iónov, ktoré naň dopadli. Používajú sa hlavne ionizačné komory, silikónové detektory, TOF systémy a RTG detektory.

Hoci určovanie koncentrácie ^{14}C metódou UHS si nachádza v súčasnosti najširšie uplatnenie, neprejavujú sa v tomto prípade prednosti UHS tak podstatne, ako v prípade ostatných nuklidov. Aj keď sa pri datovaní vzoriek pomocou ^{14}C dosahuje presnosť 1 %, pretrvávajú ešte stále určité problémy s „pamäťovým efektom“ iónových zdrojov a s nebezpečenstvom kontaminácie vzoriek súčasným uhlíkom. Kontaminácia 75 000 rokov starej vzorky 0,1 % súčasného uhlíka spôsobí totiž chybu v určení veku vzorky zhruba 5 000 rokov. Po odstránení týchto technických nedostatkov sa však predpokladá, že bude možné datovať vzorky staré až 100 000 rokov.

Široké uplatnenie pri datovaní ^{14}C má však UHS v tom prípade, keď nie je k dispozícii väčšie množstvo vzorky. Na datovanie 40 000 rokov starej vzorky metódou UHS postačuje 15 mg vzorky, pričom v prípade použitia klasických detekčných metód treba niekoľko gramov uhlíka vo vzorke. Táto skutočnosť otvorila nové možnosti získavania poznatkov z datovania extrémne malých vzoriek z oblasti histórie, geológie, geochemie a pod. Okrem toho, že pomocou UHS je vôbec možné datovať tak malé vzorky (~ mg), zhruba o rád sa zvyšuje počet vzoriek, ktoré je možné spracovať pri rovnakom personálnom obsadení laboratória [70]. Vďaka týmto prednostiam je UHS v súčasnosti najlepšou a najperspektívnejšou metódou merania nízkych aktivít ^{14}C .

1.5 Rádiotoxicita ^{14}C

Chemická toxicita a rádiotoxicita látok je veľmi rozdielna. Mnohé prvky majú toxický účinok len vo forme určitých chemických zlúčenín. Napríklad uhlík a vodík, ktoré sú odstatou všetkých živých tkanív, sú úplne neškodné, ale ak sa zlúčia na benzén (C_6H_6), vznikne toxická látka, ktorá pri inhalácii pôsobí na krvotvorné tkanivá. Ak benzén plne zoxiduje, jeho chemická toxicita zmizne a vytvorí sa dve nové, pomerne a alebo úplne nezávadné zlúčeniny CO_2 a H_2O . Molekula C_6H_6 pripravená z aktívnych atómov ^{14}C a ^3H je však aj po zoxidovaní rádioaktívna, resp. zmena chemickej stavby RA molekúl neovplyvňuje ich základné rádiotoxické vlastnosti.

K potlačeniu chemickej toxicity látok stačí ich chemická neutralizácia bez vylúčenia z organizmu, rádioaktívne látky však musia byť z organizmu vylúčené. Ďalším podstatným rozdielom je, že rádioaktívne látky sú toxické aj vo veľmi malých koncentráciách. Tento rozdiel je často veľmi markantný, ako napríklad pre olovo: v pracovnom ovzduší je povolená koncentrácia neaktívneho olova až 10^2 mg.m^{-3} , ale pre RA olovo ^{210}Pb je najvyššia prípustná koncentrácia približne $5 \cdot 10^{-6} \text{ mg.m}^{-3}$. Radiotoxicita jednotlivých nuklidov závisí najmä od polčasu premeny, druhu a energie žiarenia, metabolizmu prvku a biologickej rýchlosti vylučovania rádionuklidu z organizmu. Všeobecne môžeme konštatovať, že rádionuklid je tým nebezpečnejší, čím sa selektívnejšie ukladá v určitej časti organizmu a čím ťažšie sa dá odtiaľ odstrániť.

V prírode má uhlík osobitú biologickú funkciu. Je základom štruktúry všetkých organických zlúčenín, a teda aj živých organizmov. Nepretržite sa zúčastňuje výstavby bielkovín a energeticky významných štruktúr. V molekulách bielkovín sa nachádza priemerne okolo 52 % uhlíka, v molekulách DNA a RNA okolo 37 %. Jeho priemerný obsah v ľudskom organizme predstavuje 23 hmotnostných percent. Rovnovážna koncentrácia prírodného rádiouhlíka v celej biosfére je daná rovnovážnym izotopovým zložením uhlíka – má hodnotu približne $0,25 \pm 0,02 \text{ Bq/g}$ uhlíka. Táto koncentrácia izotopu ^{14}C je viac-menej zachovaná v každom orgáne a tkanive ľudského tela.

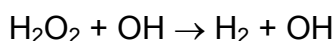
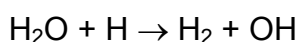
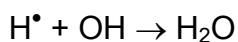
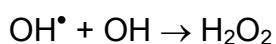
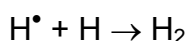
Do organizmu preniká rádiouhlík dvoma cestami. Prvou z nich je potravinová cesta. Touto formou tento izotop postupuje vo forme zložitých organických zlúčenín rastlinného a živočíšneho pôvodu. Denne človek skonzumuje potravu, ktorá obsahuje cca. 300 g uhlíka. To zodpovedá 6 až $7 \cdot 10^6$ premenám za deň. Ak rádiouhlík vstupuje do organizmu potravinovým reťazcom, zdrží sa v tele niekoľko hodín až rokov. Prírodný rádiouhlík, ktorý vstupuje do tela dýchaním nemá veľký význam, nakoľko za 24 hodín presávame cez pľúca len okolo 3,2 g uhlíka. Cesta inhaláciou je významná len vtedy, ak antropogénny rádiouhlík vstupuje vo forme chemických zlúčenín, ktoré dobre prenikajú do krvi cez pľúca (CO, uhľovodíky,...).

Rádiouhlík sa zúčastňuje výmenných procesov spolu s atómami stabilného uhlíka a tak preniká do všetkých orgánov a tkanív ľudského organizmu. Hoci je množstvo rádiouhlíka v rôznych častiach tela takmer rovnaké, najväčšmi je zastúpený v kostnej dreni a tukových tkanivách. Má v organizme dvojaký účinok:
- radiačný účinok častíc beta a jadier dusíka, ktoré vznikli rozpadom ^{14}C

- účinok zmien chemického zloženia molekúl, vyvolaných zmenou atómov uhlíka na atómy dusíka.

Radiačné účinky jadrového žiarenia v ľubovlnom organizme sú určené absorbovanou dávkou a koeficientom kvality daného žiarenia. Mutácie vyvolané beta žiarením majú tú istú molekulárno-genetickú štruktúru ako pri vonkajšom RTG žiarení. Podľa súčasných predstáv sú genetické mutácie výsledkom radiačno-chemických modifikácií, alebo strát dusíkových väzieb DNA s potenciálnym narušením genetického kódu. Týmto spôsobom sa rádioaktivita beta častíc ^{14}C v biologických systémoch neodlišuje od účinku vonkajších zdrojov RTG žiarenia a vysokoenergetického beta žiarenia. Pri ionizujúcom žiarení sa rozlišuje jeho priamy a nepriamy účinok. Priamy účinok sa vysvetľuje priamou absorpciou žiarenia v kritických, biologicky dôležitých molekulách, ich štiepením, ionizáciou a vznikom voľných radikálov: $\text{RH} + \text{energia žiarenia} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^\bullet$, kde RH je ľubovoľná organická molekula.

Nepriamy účinok ionizujúceho žiarenia v organizme spočíva v jeho pôvodnej interakcii s prítomnými molekulami vody. Žiarenie tieto molekuly ionizuje a uvoľnené elektróny sú nakoniec zachytené inou molekulou vody. To isté platí aj pre elektróny beta premeny. Ani H_2O^+ ani H_2O^- nie sú stabilné a veľmi rýchlo vytvárajú ión a voľný radikál: $\text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ resp. $\text{H}_2\text{O}^- \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$, pričom H^\bullet je vodíkový atóm so svojím jedným elektrónom. Bodkou je v iných prípadoch označovaný voľný radikál s jedným nepárnym elektrónom. Voľné vodné radikály môžu reagovať s okolitými molekulami živého tkaniva, alebo s vlastnými produktami, napr.:



Z hľadiska konečného efektu nie je dôležité, či je kritická biomolekula poškodená priamym alebo nepriamym účinkom ionizujúceho žiarenia.

V dôsledku zmeny ^{14}C na ^{14}N dochádza k zmene chemického zloženia príslušnej molekuly DNA a RNA s pravdepodobnými genetickými dôsledkami. Pri rozpade ^{14}C sú možné tieto typy transmutačných zmien:

- tvorba azozlúčenín bez porušenia základných väzieb

- tvorba azozlúčenín s rozštiepením aminoskupín a porušením základných väzieb
- tvorba azozlúčenín so zmenou kódom základných zlúčenín
- konfiguračné zmeny.

Genetické účinky týchto transmutačných zmien ešte nie sú preskúmané. Možno však predpokladať, že značná časť transmutačných zmien DNA pri rozpade ^{14}C spôsobí genetické mutácie. Jeden z prvých, ktorí poukázali na pravdepodobnú existenciu transmutačných účinkov ^{14}C bol Pauling [71]. Podľa jeho údajov tento proces vyvoláva takmer 10 % všetkých zmien (somatických aj genetických), vzniknutých v dôsledku ožiarenia v organizme nahromadeným uhlíkom.

Pri zmene ^{14}C na stabilný dusík sú transmutácie DNA charakterizované predovšetkým lokálnymi zmenami ich chemického zloženia. Pravdepodobnosť zmien, spôsobených časticami beta emitovanými pri rozpade jadier uhlíka je veľmi malá [72]. Energia spätného nárazu pri premene beta väčšinou nestačí na roztrhnutie chemických väzieb. Preto vzniknuté jadro dusíka zostane v zložení molekuly DNA na mieste pôvodného uhlíka.

2. Ciele dizertačnej práce

Dizertačná práca mala nasledovné ciele:

1. Zhodnotiť zdroje ^{14}C , jeho migráciu a vplyv na životné prostredie.
2. Na základe vývoja proporcionálnych detektorov na katedre, navrhnúť a skonštruovať proporcionálne detektory na meranie nízkych aktivít ^{14}C . Vypracovať metódy separácie ^{14}C zo všetkých zložiek prírodného prostredia (atmosféra, biosféra, hydrosféra, litosféra). Vypracovať metodiky a skonštruovať vákuové aparatúry na prípravu pracovných plynov pre proporcionálne detektory (oxid uhličitý, metán). Vybudovať nízkopozadový tieniaci kryt pre plynové detektory.
3. Na základe merania ^{14}C v letokruhoch stromov prispieť k objasneniu krátkodobých variácií ^{14}C v atmosfére a biosfére, vyhodnotiť Suesov efekt (obdobie rokov 1900-1950), a zmerať priebeh „bombového“ efektu v oblasti Slovenska.
4. Vypracovať metodiku na sledovanie ^{14}C v komíne jadrovej elektrárne vo forme oxidu uhličitého ako aj vo forme vyšších uhľovodíkov. Zmerať koncentráciu ^{14}C v komíne jadrovej elektrárne V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach a v jej blízkom okolí. Sledovať koncentráciu ^{14}C v atmosfére Bratislavy a v okolí JE Jaslovské Bohunice (dozimetrická stanica Žilkovce).
5. Na základe dlhodobých meraní ^{14}C v atmosfére objasniť sezónne variácie, určiť ich amplitúdu a perspektívne trendy v budúcom období. Na základe merania ^{13}C posúdiť vplyv fosílného CO_2 na koncentráciu ^{14}C v atmosfére.
6. Vypracovať metodiku sledovania ^{14}C v pôdnom vzduchu (exhalované CO_2 a hĺbkové CO_2) a získať údaje o priebehu ^{14}C v pôdnom vzduchu. Analýza $\Delta^{14}\text{C}$ dát vo vonkajšej atmosfére a v pôdnom vzduchu a štúdium využitia $\Delta^{14}\text{C}$ a ^{222}Rn dát pre určovanie emisií fosílného CO_2 do atmosféry.
7. Vybudovaný detekčný systém na meranie ^{14}C využívať na rádiouhlíkové datovanie vzoriek a monitorovanie ^{14}C v prírodnom prostredí (ako jediné pracovisko tohto druhu na Slovensku) pre rôzne pracoviská.

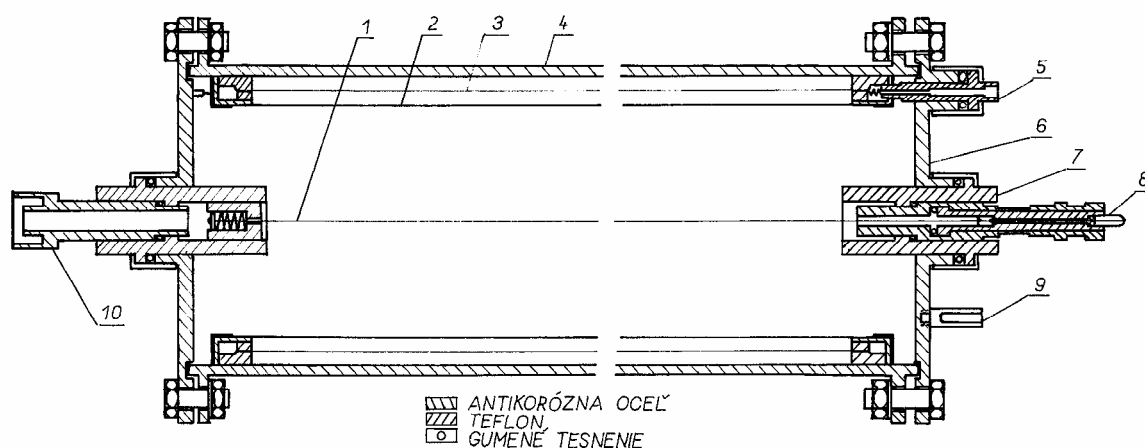
3. Zvolené metódy spracovania

3.1 Zariadenia na meranie nízkych aktivít ^{14}C

V rádiouhlíkovom laboratóriu KJFBF používame na meranie nízkych aktivít ^{14}C dva typy proporcionálnych počítáčov. Uvediem niektoré ich základné charakteristiky.

Veľkoobjemový proporcionálny počítáč

Telo počítáča tvorí cylinder z nehrdzavejúcej ocele o priemere 124 mm, hrúbke steny 3 mm a dĺžke 400 mm. Spoločnú katódu vnútorného a obalového počítáča tvorí fólia z elektrolytickej medi o hrúbke 35 μm . Priemer vnútornej katódy je 104 mm. Celkový objem vnútorného počítáča je 3,3 l, z toho citlivý objem je 2,9 l. Celkový objem vnútorného a obalového počítáča je 4,6 l. Anódové vlákno vnútorného počítáča má priemer 100 μm . Obalový počítáč má 40 anód o priemere tiež 100 μm . Anódové vlákna sú z pozláteného volfrámu. Vnútorň a obalový počítáč nie sú vakuovo oddelené, takže v obidvoch počítáčoch sa používa rovnaká plynová náplň. Pozdĺžny rez proporcionálnym počítáčom je na obr. 3.1.



Obr. 3.1 Pozdĺžny rez veľkoobjemovým proporcionálnym počítáčom.

1-anódové vlákno VP, 2-katóda, 3-anódové vlákna OP, 4-obal, 5-VN kontakt, 6-príruba, 7-teflónové tesnenie, 8-VN kontakt, 9-zemniaci kontakt, 10-prívod k vákuovému ventilu

Pre dosiahnutie lepšej homogenity elektrického poľa na koncoch vnútorného počítča sú v počítči umiestnené korekčné elektródy. Napätie na korekčné elektródy určíme zo vzťahu:

$$U_k = U_p \frac{\ln r_k / r_a}{\ln r_c / r_a}, \quad (3.1)$$

kde U_p je pracovné napätie vnútorného počítča s uzemnenými korekčnými elektródami, r_k je polomer korekčnej elektródy, r_a je polomer anódy a r_c polomer katódy. Pri parametroch počítča: $U_p=5,7$ kV, $r_a=0,1$ mm, $r_k=52$ mm, $r_c=5$ mm je potrebné korekčné napätie $U_k=3,5$ kV.

Počítč je plnený metánom na tlak 0,1 MPa a umiestnený v kryte o hrúbke steny 10 cm olova. Vnútorný počítč má dĺžku plošiny ~ 1000 V a stúpanie plošiny je 1 %. Obalový počítč má plošinu dlhú 400 V so stúpaním 2 %. Pozadie vnútorného počítča umiestneného mimo tieniaceho krytu je 15 imp/s, pozadie počítča v kryte je 5,1 imp/s a pozadie v kryte s aktívnym antikoincidenčným tienením klesne na 0,116 imp/s. Početnosť od ^{14}C štandardu (NBS) je $(0,318 \pm 0,001)$ imp/s. Celková detekčná účinnosť pre ^{14}C je 93 %.

Minimálnu merateľnú aktivitu detekčného zariadenia môžeme vypočítať podľa vzťahu:

$$A_{\min} = \frac{1 + 2\delta\sqrt{T.B}}{E\delta^2 T}, \quad (3.2)$$

kde E je účinnosť detekcie, δ je relatívna štandardná neistota, T je celková doba merania a B je pozadie detekčného systému. Vzťah pre A_{\min} platí pri optimálnom rozdelení celkovej doby merania T na dobu merania T_v aktivity N_v vzorky s pozadím a dobu merania T_p aktivity pozadia N_p podľa vzťahu $T_v/T_p=(N_v/N_p)^{1/2}$

Pre uvedené parametre počítča: $B=(0,116 \pm 0,001)$ imp/s, $E=93$ %, $\delta=10$ % a celkovú dobu merania $T=100$ hodín je minimálne merateľná aktivita $A_{\min}=0,006$ Bq (0,004 Bq/g C).

Proporcionálny počítč z elektrolytickej medi

Ďalší proporcionálny počítč pozostáva z dvoch cylindrov vložených do seba. Vonkajší cylinder z nehrdzavejúcej ocele má priemer 155 mm a hrúbku steny 4 mm. Vnútorný cylinder z elektrolytickej medi má priemer 98 mm, hrúbku steny 3 mm a tvorí katódu vnútorného počítča. V osi katódy je natiahnuté anódové vlákno

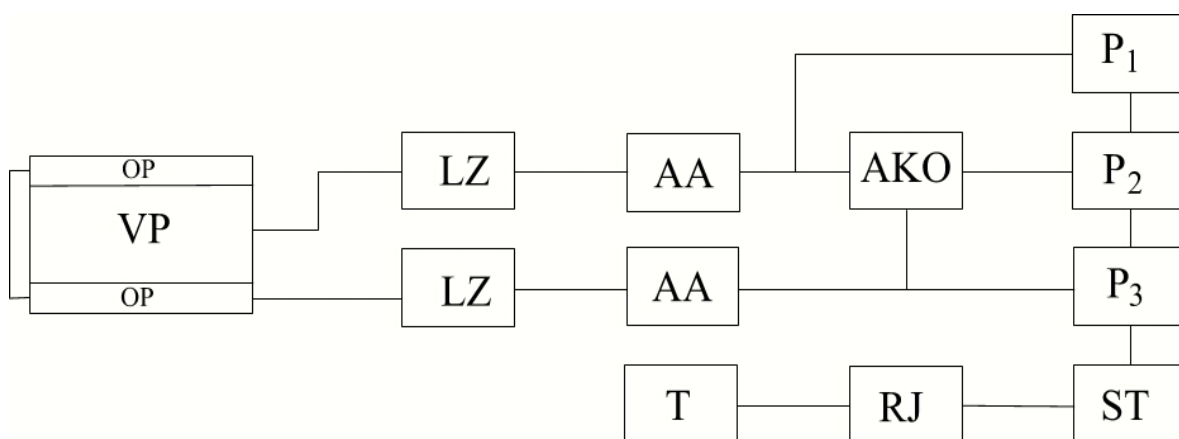
z pozláteného volfrámu o priemere 50 μm . Účinný objem vnútorného počítča je 2,3 l. Mnohovláknový obalový počítča má 18 anódových vlákien o priemere 100 μm . Vnútorný a obalový počítča sú vákuovo oddelené. Ako plynovú náplň obalového počítča používame neaktívny metán pri tlaku 0,1 MPa. Vnútorný počítča je plnený vzorkovým metánom tiež na tlak 0,1 MPa.

Obalový počítča má plošinu dlhú 500 V a stúpanie plošiny 2,7 %/100 V. Početnosť netieneného počítča pri pracovnom napätí 4,9 kV je 25 imp/s. U vnútorného počítča dosahuje plošina dĺžku 700 V a stúpanie 2,4 %/100 V. Početnosť pri pracovnom napätí 5,3 kV pre počítča mimo kryt je 9,5 imp/s. Početnosť v kryte je 4,3 imp/s a početnosť v kryte s antikoincidenčným tienením je 0,26 imp/s. Celková detekčná účinnosť registrácie ^{14}C je 90 %.

Minimálna merateľná aktivita pre tento počítča pri parametroch: $B=0,26$ imp/s $E=90$ %, $\delta=10$ % a celkovej dobe merania 100 hodín je $A_{\text{min}}=0,04$ Bq (0,033 Bq/g C).

3.2 Automatizácia merania a spracovanie dát

Na registráciu impulzov z proporcionálneho detektora používame elektroniku TESLA systém CAMAC. Elektronická aparátúra je dvojkanálová. Blokovaná schéma elektronickej aparátúry je na obr. 3.2.



Obr. 3.2 Blokovaná schéma elektronickej aparátúry.

V hlavnom kanáli sa registrujú impulzy z vnútorného počítča, ktoré sa po lineárnom zosilnení vedú na amplitúdový analyzátor, ďalej sa oneskorujú a privádzajú na

antikoincidenčný obvod, kde sa súčasne po zosilnení a tvarovaní privádzajú aj impulzy z obalového počítača. Antikoincidenčný obvod prepustí len tie impulzy z vnútorného počítača, ktoré nie sú blokované impulzmi z obalového počítača. Amplitúdový analyzátor umožňuje registrovať impulzy v integrálnom alebo diferenciálnom režime s nastavením šírky okna. Všetky merania boli robené v integrálnom režime pri vstupnej citlivosti 10 mV na vnútornom počítači a 8 mV na obalovom počítači.

Meranie veľmi nízkych aktivít ^{14}C má dlhodobý charakter a preto počas merania môže dôjsť k registrácii rôznych porúch, ktoré môžu ovplyvniť výsledok merania. Preto je potrebné najprv robiť vizuálnu kontrolu nameraných údajov a nesprávne údaje z výpočtu vylúčiť. Namerané údaje sa každých 2000 sekúnd zapisujú mechanickou tlačiarňou a tiež do pamäte počítača. Celková doba merania jednej vzorky je 3-5 dní a namerané údaje predstavujú súbor 100-200 hodnôt, ktoré je potrebné štatisticky spracovať. Z nameraných dát sa najskôr vypočíta stredná hodnota N a stredná kvadratická odchýlka σ . V súbore dát sa môže nachádzať extrémne vyskočená hodnota. Tá sa vylučuje neparametrickým Dixonovým testom. Testovacie kritérium je nasledovné:

$$\text{ak } 2N - x_{\min} - x_{\max} \geq 2\sigma$$

potom niektorá z krajných hodnôt (minimálna resp. maximálna) je vyskočená. Porovnaním $N - x_{\min} \sim x_{\max} - N$ zistíme, ktorá to je. Tú potom vylúčime, vypočítame N a opäť preveríme Dixonovým testom. V prípade záporného výsledku súbor dát preveríme $n\sigma$ testom. V našom prípade sme používali 2σ kritérium $\langle N-2\sigma, N+2\sigma \rangle$. Početnosti, ktoré nespádajú do tohto intervalu, sú potom vylúčené. Podľa teórie Gaussovho rozdelenia by to nemalo byť viac ako 4,56 % dát. Zo zvyšných dát sa opäť vypočíta stredná hodnota, stredná kvadratická odchýlka a relatívna chyba.

Aktivita rádiouhlíka sa v zmysle medzinárodných konvencií udáva vo forme $\delta^{14}\text{C}$, čo predstavuje relatívne prevýšenie aktivity vzorky nad prírodnú hladinu ^{14}C , udávané vztáhom [73]:

$$\delta^{14}\text{C} = \frac{A - A_0}{A_0} 1000 \quad (\text{‰}), \quad (3.3)$$

kde A je aktivita vzorky a A_0 je 95 % aktivity rádiouhlíkového štandardu NBS.

Po korekcii na izotopovú frakcionáciu sa $\delta^{14}\text{C}$ vyjadruje ako $\Delta^{14}\text{C}$:

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - (2\delta^{13}\text{C} + 50) \left(1 + \frac{\delta^{14}\text{C}}{1000} \right) \quad (\text{‰}) \quad (3.4)$$

kde $\delta^{13}\text{C}$ vyjadruje pomer stabilných izotopov uhlíka (^{13}C , ^{12}C) vo vzorke a je definovaná vzťahom:

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \cdot \left(\frac{(^{13}\text{C})/(^{12}\text{C})}{(^{13}\text{C})_s/(^{12}\text{C})_s} - 1 \right) \quad (\text{‰}) \quad (3.5)$$

kde (^{13}C) a (^{12}C) sú merné obsahy izotopických foriem uhlíka uvedených vo vnútri zátvoriek, v sledovanej látke. (^{13}C)_s a (^{12}C)_s sú úmerné obsahy týchto izotopov uhlíka v štandarde-kalifikovanom rostre belemnitov druhu *Belemnitella americana* z útvaru Peede v USA, reprezentovaných etalónom Univerzity v Chicagu s označením PDB.

Pre potreby hydrológie bol zavedený pojem pmc (percent modern carbon), ktorý udáva obsah ^{14}C v hydrologických vzorkách:

$$pmc = \frac{A}{A_0} 100 \quad (\%) \quad (3.6)$$

Niekedy je požiadavka, hlavne pre potreby dozimetrie, udávať aktivitu ^{14}C vo vzorkách prírodného prostredia ako mernú aktivitu v Bq/m³ pre atmosféru a v Bq/l pre vody. Mernú aktivitu ^{14}C v atmosfére a vo vodách môžeme určiť podľa vzťahu:

$$A_m = M \frac{N}{N_E} A_E \quad (\text{Bq/m}^3, \text{Bq/l}) \quad (3.7)$$

kde M je obsah uhlíka v gramoch v 1 m³ vzduchu, resp. v 1 l vody

N a N_E sú namerané početnosti vzorky resp. štandardu

A_E je aktivita ^{14}C jedného gramu uhlíka súčasného rádiouhlíkového štandardu.

3.3 Korekcie neistôt a reprodukovateľnosť merania

Neistoty výsledku merania môžu byť:

- subjektívne -závisia od subjektu ktorý vykonáva meranie. Proces automatizácie merania znižuje subjektívnu chybu na minimum.
- objektívne –systematické –často sa opakujú v každom meraní v rovnakom čase alebo mieste. Pôsobia len v jednom smere.

-náhodné –riadia sa Gaussovým zákonom.

Počas merania jednej série vzoriek (pozadie, vzorka, štandard), ktoré môže trvať i niekoľko týždňov, nie je možné docieľiť stálosť niektorých veličín ovplyvňujúcich výsledok merania. K parametrom ktoré ovplyvňujú výsledok merania patria: čistota pracovnej náplne počítača, barometrický tlak, nestabilita vstupnej citlivosti elektroniky, pracovné napätie, odchýlky pracovného tlaku od štandardnej hodnoty, zmeny teploty pracovného plynu. Zmeny týchto veličín prispievajú k výslednej neistote a spolu so štatistickou neistotou tvoria experimentálnu neistotu výsledku. Ďalej ohodnotíme príspevok jednotlivých parametrov k výslednej neistote.

1. čistota plynovej náplne- koeficient plynového zosilnenia je veľmi citlivý na obsah elektronegatívnych prímiesí v plynovej náplni počítača, najmä v prípade CO₂, ale čiastočne aj u uhľovodíkových plynových náplní. Ako následok kolísania obsahu elektronegatívnych prímiesí sa pozoruje zmena detekčnej účinnosti, ktorú možno kompenzovať zmenou pracovného napätia počítača. Pretože nie je možné dosiahnuť rovnakú čistotu plynovej náplne, je potrebné robiť korekcie. Za týmto účelom sme vypracovali metódu externej kalibrácie, ktorá využíva závislosť koeficientu plynového zosilnenia od čistoty plynu a od pracovného napätia. Meraním početnosti impulzov od externého štandardu ¹³⁷Cs umiestneného v reprodukovateľnej polohe na počítači, určuje korekciu pracovného napätia, potrebnú pre dosiahnutie štandardnej hodnoty koeficientu plynového zosilnenia.

2. tlak a teplota plynovej náplne –môžu ovplyvniť meranie z nasledujúcich príčin: nepresnosť v odčítaní tlaku pri plnení počítača, rozdielna teplota počítača pri rôznych plneniach a zmeny teploty počítača počas dlhodobého merania. Nepresnosť v odčítaní tlaku na ortuťovom manometri pri plnení počítača je menšia ako $\pm 0,1$ kPa, čo môže spôsobiť chybu výsledku $\pm 0,05$ %. Rôzna teplota počítača pri plnení spôsobuje jednak zmenu počtu atómov ¹⁴C v citlivom objeme počítača a jednak posun pracovného napätia so zmenou tlaku. Teplota v našom laboratóriu sa mení maximálne o ± 5 °C, takže neistota spôsobená zmenou tlaku a teploty plynovej náplne nepresiahne 0,1 %.

3. barometrický efekt –prejavuje sa ako závislosť pozadia počítača od vonkajšieho barometrického tlaku. Tok častíc kozmického žiarenia a teda aj zložka pozadia proporcionálneho počítača pochádzajúca od kozmického žiarenia sa mení s barometrickým tlakom a inými atmosferickými alebo slnečnými parametrami.

Určením závislosti pozadia počítača od barometrického tlaku môžeme pozadie korigovať na barometrický tlak [74].

Počet registrovaných miónov M proporcionálnym počítačom v závislosti na barometrickom tlaku p je daný vzťahom [75]:

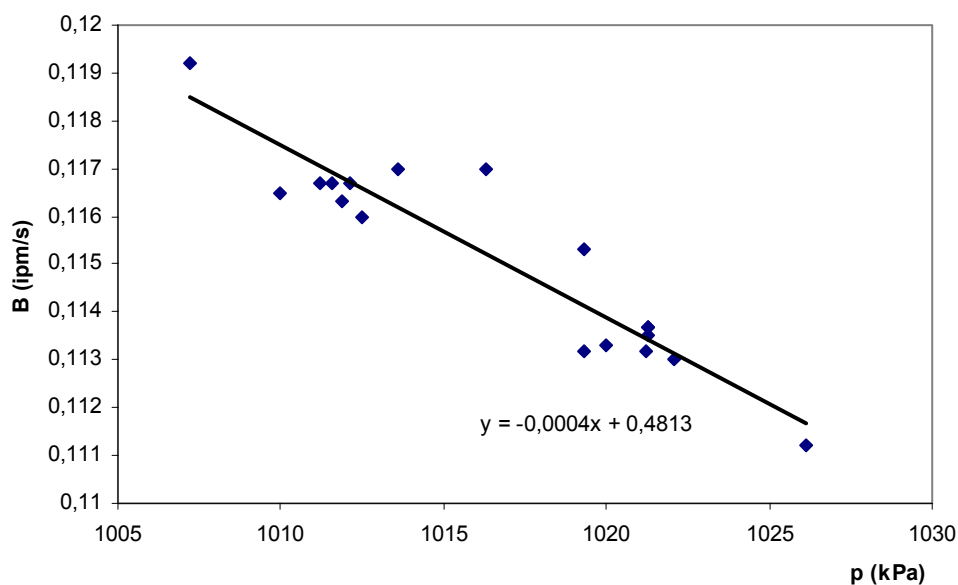
$$M = M_0 \cdot \exp(-p/p_0) \quad (3.8)$$

kde p_0 je normálny tlak a M_0 je jemu odpovedajúci počet registrovaných miónov. Hoci antikoincidenčné tienenie proporcionálneho počítača zníži príspevok tvrdej zložky kozmického žiarenia a teda potlačí aj vplyv barometrického tlaku na pozadie detektora, nie je možné ho úplne eliminovať. Pretože rozsah bežných zmien barometrického tlaku nie je väčší ako 4,0 kPa, môžeme predpokladať lineárnu závislosť pozadia počítača B od barometrického tlaku p . Regresná priamka preložená experimentálnymi bodmi má tvar

$$B = a + \alpha \cdot p \quad (3.9)$$

kde α je smernica regresnej priamky a a je absolútny člen.

Experimentálne zistená závislosť $B(p)$ pre veľkoobjemový proporcionálny počítač je na obr. 3.3. Experimentálnymi bodmi bola preložená priamka metódou najmenších štvorcov. Smernica regresnej priamky má hodnotu $\alpha = -4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$. Má zápornú hodnotu, čo znamená, že čím je vyšší tlak tým je nižšie pozadie a naopak.



Obr. 3.3 Barometrický efekt. Závislosť pozadia B od barometrického tlaku p .

V prípade zmeny barometrického tlaku je potrebné korigovať nameranú hodnotu pozadia na tlak pri akom bola meraná vzorka. Korekciu robíme podľa vzťahu: $B = B' + \alpha \cdot (P - P')$, kde B' je nameraná početnosť pozadia pri tlaku P' , B je korigovaná hodnota pozadia na tlak P .

4. nestabilita elektronickej aparatury –dlhodobá nestabilita vstupnej citlivosti nepresahuje 1 %, čo môže spôsobiť 0,1 % zmenu v početnosti impulzov. Stabilita vysokého napätia je lepšia ako $\pm 5 \cdot 10^{-4}$, čo môže spôsobiť tiež zmenu 0,1 % v početnosti impulzov.

5. pamäťový efekt –používanie vákuových aparátúr umožňuje znížiť pamäťový efekt na minimum. Zmena početnosti impulzov spôsobená pamäťovým efektom je pod 1%.

Celková neistota merania je daná predovšetkým štatistickým charakterom rádioaktívnej premeny. Pri veľmi precíznych meraniach a vykonaní vyššie uvedených korekcií môžeme dosiahnuť štandardnú neistotu merania na úrovni $\pm 0,2$ %.

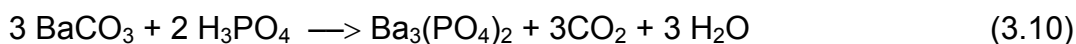
3.4 Príprava plynových náplní pre proporcionálne počítače

Plyny používané ako náplne proporcionálnych počítačov možno rozdeliť do dvoch skupín: oxid uhličitý a uhľovodíky [76]. Pretože všetky merania ^{14}C vychádzajú z CO_2 zachytenom z atmosféry alebo vznikajúcom pri chemickom spracovaní vzorky, je logicky odôvodnené použitie CO_2 ako pracovného plynu. Oxid uhličitý však nie je veľmi vhodný ako plynová náplň do proporcionálneho počítača, pretože je veľmi citlivý na elektronegatívne prímеси a vyžaduje zdĺhavé čistenie, ktoré môže byť často náročnejšie ako príprava uhľovodíkovej náplne. Ako výhodná pracovná náplň sa CO_2 javí pri použití multielementných proporcionálnych počítačov. Z detektorov používaných v našom laboratóriu môžeme CO_2 používať v počítači z elektrolytickej medi, ktorý má menší priemer vnútornej katódy.

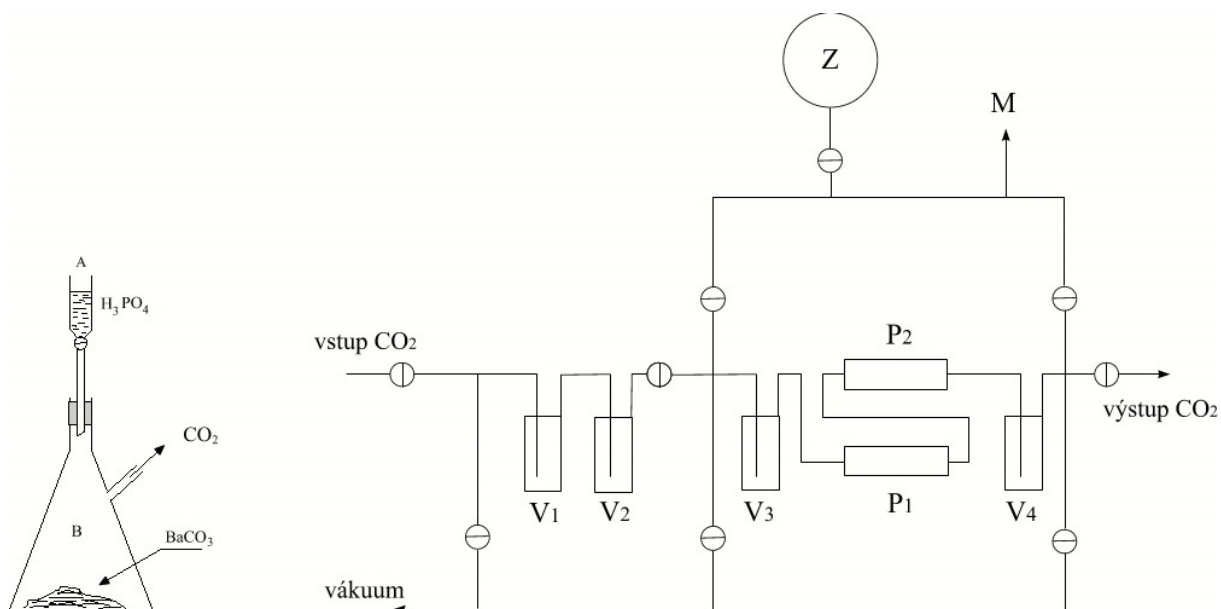
3.4.1 Príprava a čistenie oxidu uhličitého

Oxid uhličitý pripravujeme z organických vzoriek ich spálením v prúde kyslíka. Z anorganických vzoriek, kde je konečným produktom chemického spracovania vzorky obvykle uhličitan bárnatý, pripravujeme CO_2 jeho rozložením kyselinou fosforečnou.

Rozklad BaCO_3 prebieha podľa rovnice:



Aparatúra na prípravu a čistenie CO_2 je na obr. 3.4. Do banky B sa nasype uhličitan bárnatý (80 g) a do lievika A sa naleje kyselina fosforečná zriedená destilovanou vodou v pomere 1:1 (200 ml). Celá aparatúra sa evakuuje a potom sa do banky B postupne púšťa kyselina fosforečná. Vznikajúci oxid uhličitý sa vedie cez vymrazovačky V_1 a V_2 , vychladené na teplotu $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (zmes suchý ľad a acetón), kde sa zachytáva voda. CO_2 sa zachytáva pri teplote $-196\text{ }^\circ\text{C}$ vo vymrazovačke V_3 ponorenej v tekutom dusíku. Po skončení reakcie sa vymrazovačky V_1 a V_2 odstavia a ohriatím vymrazovačky V_3 na teplotu $30\text{ }^\circ\text{C}$ sa CO_2 predestiluje do vymrazovačky V_4 chladenej tekutým dusíkom. Prítom prechádza cez pece P_1 a P_2 . Pec P_1 je naplnená kovovou meďou a vyhrievaná na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$. Pec P_2 naplnená striebornou vatou je vyhrievaná na teplotu $350\text{ }^\circ\text{C}$. CO_2 sa tu zbaví ďalších nečistôt elektronegatívnej povahy, ako sú kyslík, vodná para, oxidy dusíka, síry a halogény. Po niekoľko násobnom opakovanom procese sa CO_2 z vymrazovačky V_4 plní do zásobnej fľaše Z.



Obr. 3.4 Aparatúra na prípravu a čistenie CO_2 . V_1, V_2, V_3, V_4 – vymrazovačky, P_1 -elektrická piecka ($450\text{ }^\circ\text{C}$) naplnená kovovou meďou, P_2 -elektrická piecka ($350\text{ }^\circ\text{C}$) naplnená striebornou vatou, M-manometer, Z-zásobná fľaša.

Z organických vzoriek (drevo, obilie a pod.), ktoré sa najprv chemicky upravujú a vysušia, pripravujeme CO₂ spaľovaním vzoriek. Vzorky sa spaľujú v kremennej trubici pri teplote 1000 °C v prúde kyslíka. CO₂ vznikajúci horením vzorky prechádza ďalej vrstvou CuO a Cu₂O pri teplote 450 °C, kde sa v prípade nedokonalého spálenia dooxiduje. Ďalej sa oxid uhličitý čistí rovnakým spôsobom a na tej istej aparatúre ako v predchádzajúcom prípade.

Priame použitie takto získaného CO₂ ako plynovej náplne proporcionálneho počítacza nie je možné, pretože obsahuje ešte stopy vody, kyslíka a iných elektronegatívnych prímiesí. Pre použitie CO₂ ako plynovej náplne sme vyvinuli dvojstupňovú metódu čistenia. Prvým krokom je čistenie CO₂ na aktívnom uhlí a druhým krokom je čistenie cez pece [77].

1. Čistenie CO₂ na aktívnom uhlí

Táto metóda využíva rozdiely v sorpcii plynov na aktívnom uhlí pri teplotách -80 °C a 0 °C. Jej účelom je odstrániť hlavné podiely nečistôt prítomných v plyne.

Vzorka CO₂ privádzaná cez vstup A sa vymrazuje vo vymrazovačkách V₃, V₄ chladených kvapalným dusíkom (-196 °C). Vo vymrazovačkách V₁ a V₂ (chladených zmesou acetónu a suchého ľadu, -80°C) sa zachytávajú vodné pary. Potom sa odstráni dusíkové chladenie a uvoľnený CO₂ sa sorbuje vo vymrazovačke V₆ naplnenej aktívnym uhlím ochladeným na teplu -80 °C. Pri tejto teplote prakticky nedochádza k absorpcii kyslíka a jeho hlavný podiel zostáva v zbytkovom plyne, ktorý odtiahneme vývevou. Kyslík je tiež prítomný v plyne nad vrstvou aktívneho uhlia aj medzi jeho zrnkami. Jeho odstránenie sa dosiahne miernym vákuovaním aktívneho uhlia cez vymrazovačku V₈ chladenú tekutým dusíkom. Pri ďalšom postupe sa CO₂ vákuovo predestiluje z V₈ a V₆ do V₇. Aktívne uhlie je pritom ochladzované na 0 °C. Pri tejto teplote zostanú viazané veľké podiely SO₂, halogénov a oxidov dusíka, ale iba minimálne množstvo CO₂. Táto metóda má veľkú výhodu aj v tom, že odstraňuje z CO₂ radón.

2. Čistenie CO₂ cez pece

Plyn vo vymrazovačke V₇ ešte môže obsahovať stopové množstvá nečistôt, preto sa prečisťuje cez pece P₁ a P₂, naplnené kovovou meďou a striebornou vatou. Ohriatím V₇ na laboratórnu teplotu destiluje CO₂ do vymrazovačky V₅ chladenej

tekutým dusíkom. Pritom prechádza cez pece P_1 a P_2 a cez vymrazovačku V_8 chladenú na teplotu $-80\text{ }^\circ\text{C}$, kde sa zachytávajú posledné zbytky vodných pár. Po niekoľkokrát opakovanom postupe sa plyn z V_7 plní do počítacza cez výstup B alebo je uschovávaný v zásobnej fľaši Z.

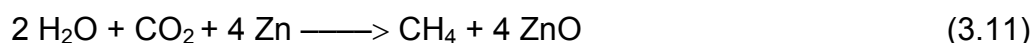
Proporcionálny počítacz plnený CO_2 , ktorý je čistený uvedeným spôsobom vykazoval prakticky rovnaké charakteristiky ako pri naplnení metánom.

3.4.2 Príprava a čistenie metánu

Metán ako plynová náplň proporcionálnych počítaczov má v porovnaní s inými používanými plynmi niekoľko výhod. Predovšetkým je málo citlivý na elektronegatívne prímеси, možno ho bezpečne uchovávať a plniť ním počítache do vysokých tlakov. Vyžaduje nízke pracovné napätie a problémy s kontamináciou počas jeho prípravy sú veľmi zriedkavé [77].

Na prípravu metánu máme zhotovené dve aparatúry a môžeme ho pripravovať dvomi rôznymi spôsobmi:

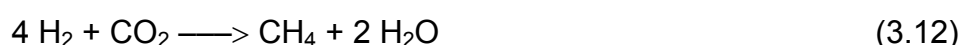
1. metóda prípravy metánu -metán pripravujeme podľa reakcie



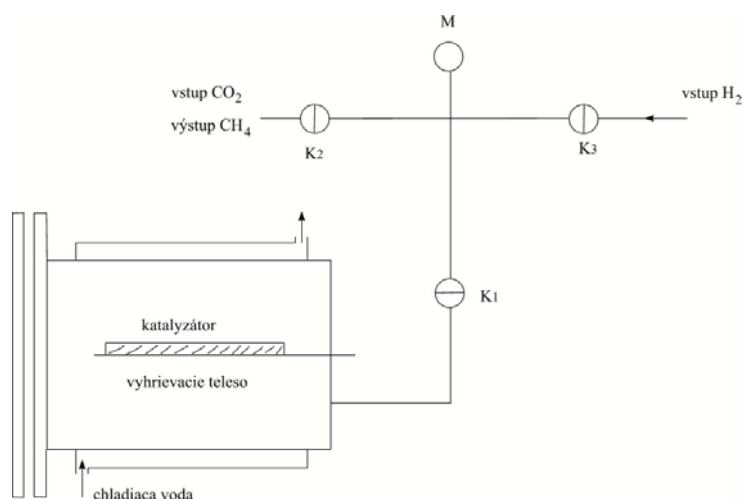
Reakcia prebieha v kovovej reakčnej nádobe o objeme 7 litrov za prítomnosti ruténiového katalyzátora. Vo vnútri reakčnej nádoby sú umiestnené ohrievacie telesá pre zinkový prach ($415\text{ }^\circ\text{C}$) a pre ruténiový katalyzátor ($480\text{ }^\circ\text{C}$). Do reaktora sa na platinovej podložke vloží 150 g zinkového prachu a ampulka so zatavenou vzorkou neaktívnej vody (10 ml). Reaktor sa vyčerpá na vákuum 1,3 Pa a naplní sa CO_2 na tlak, ktorý odpovedá vypočítaným stechiometrickým množstvám vody a CO_2 , potrebným na výrobu metánu. Po zapnutí vyhrievacích telies ampulka s vodou praskne a začne prebiehať reakcia. Reakcia trvá 12-15 hodín, ale pretože od naplnenia reaktora oxidom uhličitým a zapnutí ohrievačov nevyžaduje žiadnu pozornosť, môže prebiehať aj v noci.

Táto reakcia má aj tú výhodu, že okrem metánu „značeného“ ^{14}C , môžeme podľa tejto reakcie pripravovať aj metán „značený“ ^3H . V tomto prípade však musí byť CO_2 neaktívny a voda pochádzať so vzorky určenej na meranie trícia.

2. metóda prípravy metánu –metán pripravujeme podľa reakcie



Metán sa syntetizuje v reakčnej nádobe znázornenej na obr. 3.5. Reaktor tvorí nádoba z nehrdzavejúcej ocele o objeme 7 litrov. Má dvojité plášť, ktorým pri reakcii preteká chladiaca voda. V centrálnej časti reaktora je vyhrievacie teleso, na ktorom je v drôtovej sieťke uložený ruténiový katalyzátor (0,5 % Ru na Al_2O_3). Za daných podmienok (teplota $480\text{ }^\circ\text{C}$, katalyzátor, nadbytok H_2O) je priebeh reakcie prakticky kvantitatívny (výťažok 99 %).

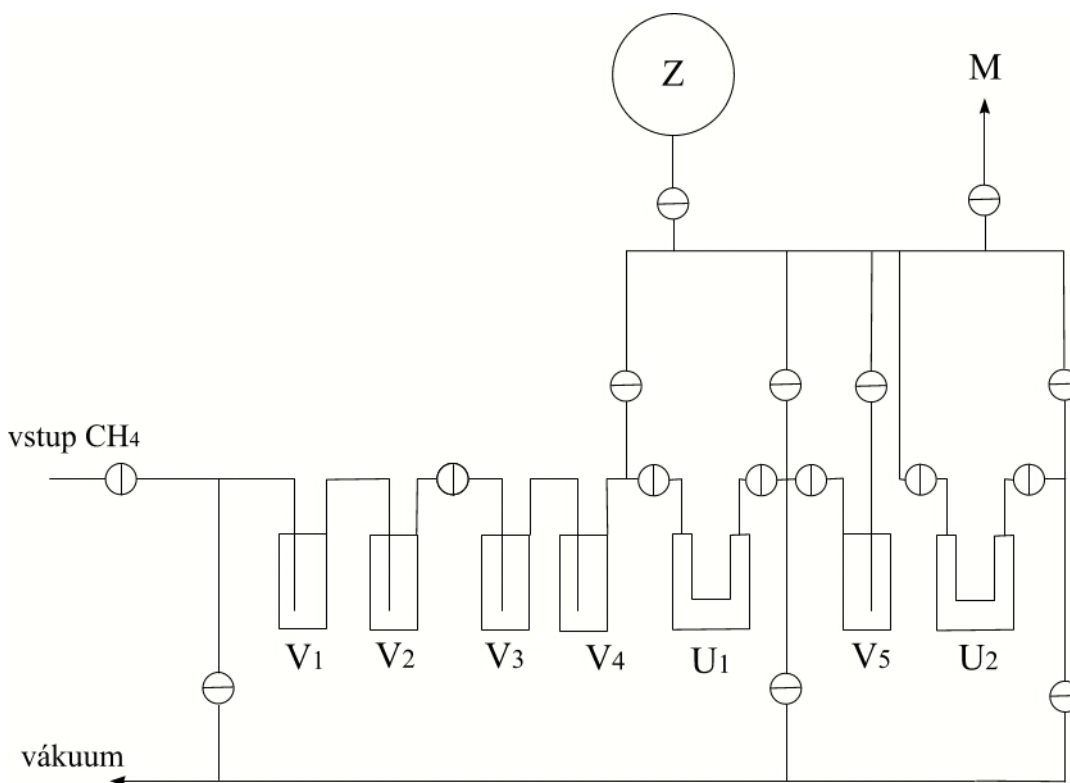


Obr. 3.5 Reaktorová nádoba na prípravu metánu. K_1 , K_2 , K_3 -kovové ventily, M-manometer.

Do evakuovaného reaktora sa napustí vzorka CO_2 , zapne sa prívod chladiacej vody a vyhrievanie. Po dosiahnutí tepelnej rovnováhy (ustálení tlaku) sa do reaktora napustí z tlakovej fľaše vodík v takom množstve, aby pomer CO_2 : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 5$. Reakcia začne prebiehať okamžite po napustení vodíka. Priebeh syntézy je sledovaný na manometri. Ustálenie tlaku signalizuje ukončenie reakcie. Potom sa vypne ohrievanie a reakčná zmes sa nechá asi 30 minút chladiť. Takto vyrobený metán sa musí očistiť od nezreagovaného vodíka a CO_2 a tiež ďalších prímiesí. Čistenie metánu sa pri oboch spôsoboch prípravy metánu robí rovnako, na čistiacej aparátúre znázornenej na obr. 3.6.

Po otvorení reaktora metán vákuovo predestiluje do vymrazovačiek V_3 a V_4 ochladených na teplotu tekutého dusíka ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Vymrazovačky V_1 a V_2 sú ponorené do zmesi acetónu a suchého ľadu ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) a slúžia na zachytávanie vodných pár. Parciálny tlak metánu vo vymrazovačkách V_3 a V_4 je približne 2 kPa

a preto nemožno bez strát oddeliť metán od vodíka jednoduchým nahrievaním. Spojením vymrazovačiek V_3 a V_4 s trubicou U_1 , obsahujúcou silikagél ochladený na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, metán predestiluje z V_3 a V_4 do U_1 , pretože parciálny tlak metánu v U_1 je $0,13\text{ Pa}$. Po 15 minútach sa odpojí reaktor od aparatury a trubica U_1 sa evakuuje smerom od U_1 k reaktoru. Približne po hodine čerpania vymrazovačiek V_3 a V_4 cez trubicu U_1 so silikagélom sa metán vákuovo predestiluje z V_3 a V_4 do U_1 . Pritom CO_2 ostane vo vymrazovačkách V_3 a V_4 a vodík sa odčerpá bez strát metánu. Ohriatím trubice U_1 na laboratórnu teplotu metán predestiluje do trubice U_2 naplnenej zmesou aktívneho uhlia a silikagélu v pomere 1:1 a ochladenej na teplotu $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trubica U_2 sa odčerpáva asi 15 minút, pričom sa odstránia posledné zvyšky nečistôt. Ohriatím trubice U_2 na laboratórnu teplotu metán predestiluje do vymrazovačky V_5 ochladenej na teplotu $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, odkiaľ sa potom nahriatím na laboratórnu teplotu naplní do zásobnej fľaše Z a je pripravený na plnenie do proporcionálneho počítča. Pred prípravou novej vzorky je vždy potrebné trubice U_1 a U_2 regenerovať evakuovaním pri teplote $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 3.6 Vákuová aparátúra na čistenie metánu. V_1 - V_5 –vymrazovačky, U_1 -trubica naplnená silikagélom, U_2 -trubica naplnená zmesou aktívneho uhlia a silikagélu (1:1), M-manometer, Z-zásobná fľaša.

3.5 Možnosti zvýšenia citlivosti proporcionálnych počítačov

Posunutie hranice detekovateľnosti k nižším aktivitám možno dosiahnuť dvoma spôsobmi:

1. izotopickým obohatením vzorky
2. zlepšením parametrov meracieho zariadenia

Pretože ľubovoľná forma izotopického obohatenia prináša nový zdroj nepresností do merania a navyše niekedy nie je možné urobiť obohatenie pre malé množstvo vzorky, výhodnejšie je daný spôsob riešiť druhým spôsobom.

Citlivosť detekčného systému môžeme vyjadriť vzťahom [78]:

$$\eta = \frac{1}{2} F \sqrt{t} = \frac{1}{2} \frac{S}{\sqrt{B}} \sqrt{t} \quad (3.13)$$

kde F je koeficient kvality, S je početnosť od vzorky a t je doba merania, približne rovnaká pre vzorku a pozadie. Z uvedeného vzťahu vyplýva jednoznačná závislosť citlivosti len od koeficientu kvality a od doby merania. Vidíme, že dvojnásobné zvýšenie citlivosti možno dosiahnuť dvojnásobným zväčšením početnosti od vzorky, štvornásobným znížením pozadia, alebo štvornásobným predĺžením doby merania. Pretože dobu merania nie je výhodné z ekonomických príčin zväčšovať nad 50 hodín, možno citlivosť detekčného systému zlepšiť len zväčšením koeficientu kvality.

Pre účely proporcionálnych detektorov je výhodné koeficient kvality chápať

komplexnejšie, ako
$$F = \frac{EMV}{\sqrt{B}} \quad (3.14)$$

kde E je celková detekčná účinnosť, M je počet mólov uhlíka v citlivom objeme detektora a V je pomer citlivého objemu detektora k jeho celkovému objemu. Ako vyplýva zo vzťahu (3.9) koeficient kvality počítača možno zlepšiť zvýšením detekčnej účinnosti, zväčšením počtu mólov uhlíka v citlivom objeme, zväčšením citlivého objemu a zmenšením pozadia. V prvých troch prípadoch bude rásť aj pozadie detektora, ale rozhodujúci význam má však rast koeficientu kvality.

1. zväčšenie účinnosti proporcionálnych počítačov môže priniesť 20-30 % zvýšenie koeficientu kvality. Hoci proporcionálne počítače sa vyznačujú 100 % účinnosťou registrácie mäkkého žiarenia beta, v dôsledku strát primárnych elektrónov okrajovými efektmi, nižšou vstupnou citlivosťou a inými príčinami, celková detekčná účinnosť býva 70-90 %. Použitím nízkošumových elektronických obvodov s vysokou vstupnou

citlivosťou a zlepšením konštrukcie počítačov, je možné dosiahnuť približne 100 % detekčnú účinnosť.

2. zväčšenie počtu mólov uhlíka v citlivom objeme počítača možno dosiahnuť zväčšením citlivého objemu detektora, zvýšením tlaku plynovej náplne alebo použitím viacatómovej uhľovodíkovej náplne. Zväčšenie citlivého objemu detektora má však niekoľko nevýhod. Aby boli splnené základné požiadavky na rozmery počítača, dĺžka anódového vlákna by mala byť pod 500 mm a pomer dĺžky anódy k priemeru katódy nad 4:1. Možnosti voľby rozmerov detektora sú teda obmedzené.

Pre dosiahnutie citlivého objemu detektora ~5 l je nevyhnutné použiť priemer katódy nad 100 mm. Takéto zväčšenie priemeru katódy má za následok zväčšenie okrajových efektov, ale najmä zväčšenie pravdepodobnosti záchytu elektrónu na atóme elektronegatívnej prímеси skôr, než bol schopný vyvolať elektrónovú lavínu. Výhodnejšie je preto použiť menší priemer katódy a vyšší tlak plynu aj z tej príčiny, že pri rovnakom M má väčší koeficient kvality detektor s menším objemom, pretože pozadie detektora sa nezdvajnasobí pri dvojnásobnom zvýšení tlaku plynu v detektore. Zvýšenie tlaku plynovej náplne v tradičnom type počítača je tiež obmedzené. Už použitie tlaku ~0,4 MPa vyžaduje pracovné napätie ~10 kV a teda zvýšené požiadavky na izoláciu vysokonapäťových častí, stabilitu vysokonapäťového zdroja, čo je pri vstupnej citlivosti 1 mV často neriešiteľný problém.

Zvýšiť obsah uhlíka v plynovej náplni možno dosiahnuť použitím viacatómovej uhľovodíkovej náplne. Veľmi perspektívnou náplňou je propán. Má výborné vlastnosti ako plynová náplň proporcionálneho počítača a obsahuje najviac uhlíka na liter náplne z vhodných uhľovodíkových plynov.

3. zvýšenie pomeru citlivého objemu k celkovému objemu detektora umožňuje lepšie využitie vzorky, ktorej množstvo býva často veľmi obmedzené.

4. pozadie počítača pochádza z viacerých zdrojov. Ak vylúčime príspevky spôsobené vznikom nepravých impulzov (napr. mikroprierazy v kondenzátoroch a izolátoroch, elektrické poruchy a pod) zostanú štyri hlavné zdroje pozadia: kozmické žiarenie, rádioaktívne prímеси v okolitom prostredí, rádioaktívne prímеси v konštrukčných materiáloch počítača a rádioaktívne prímеси v plynovej náplni. Prvý a posledný zdroj pozadia spôsobujú jeho premenlivý charakter. Zníženie pozadia sa dosahuje absorpciou mäkkého žiarenia v tieniacom kryte a elimináciou tvrdého žiarenia zapojením vnútorného počítača na antikoicidenčný obvod s obalovým počítačom.

Z rádioaktívnych prímiesí v okolitom prostredí počítača sú najdôležitejšie tie, ktoré sa nachádzajú v tieniacom kryte a vo vzduchu. Sú to podobne, ako v prípade rádioaktívnych prímiesí v konštrukčných materiáloch počítača, predovšetkým U, Th, ^{210}Pb , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{60}Co a iné. Z rádionuklidov ktoré sa môžu dostať do plynovej náplne sú to predovšetkým radón, trícium a rádiouhlík.

Celkové pozadie počítača teda pozostáva z nasledujúcich zložiek:

$$B = B_{\mu} + B_n + B_f + B_{\alpha} + B_{\beta} + B_{\gamma} \quad (3.15)$$

B_{μ} predstavuje zložku pozadia spôsobenú miónmami, ktoré neboli zaregistrované obalovým počítačom. Jej veľkosť závisí od typu použitého počítača a tvorí 5 až 50 % z celkového pozadia. B_n je príspevok od neutrónov, vznikajúcich v tieniacom kryte ako výsledok interakcie vysokoenergetických častíc kozmického žiarenia. B_f reprezentuje príspevok od comptonovských elektrónov, ktoré vznikajú interakciou žiarenia gama s katódou vnútorného počítača a závisí predovšetkým od konštrukcie počítača. Pre hrubostenný počítač môže tento príspevok činiť až 50 % z celkového pozadia. Na druhej strane, ak katódu tvorí len sústava vlákien alebo len tenká polyetylénová fólia, je tento príspevok vzhľadom k celkovému pozadiu zanedbateľný. B_{α} , B_{β} , B_{γ} sú príspevky od kontaminácie počítača žiarením alfa, beta a gama. Rádioaktívna kontaminácia katódy sa prejavuje predovšetkým u hrubostenných počítačov. U tenkostenných počítačov je príspevok od zložiek B_{α} , B_{β} , B_{γ} zanedbateľný.

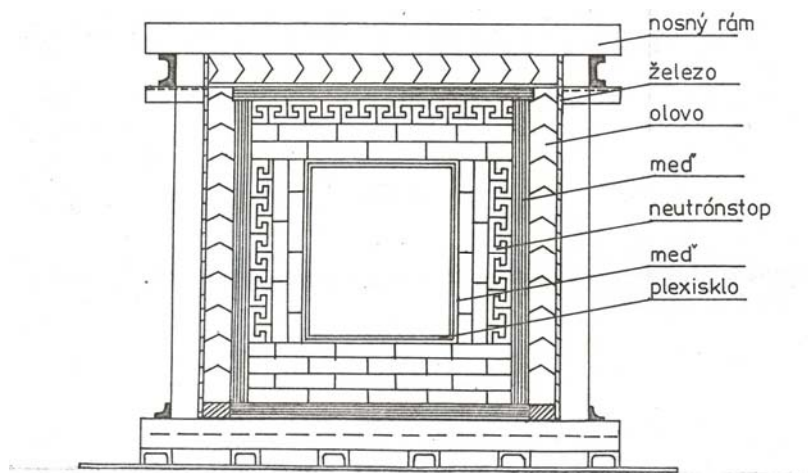
Zvýšenie citlivosti detekcie bez zvýšenia mólového obsahu aktívnej vzorky v detektore možno dosiahnuť jedine znížením pozadia detektora. Pritom je nutné udržať účinnosť detekcie úmernú 100 %.

3.6 Nízkopozad'ový tieniaci kryt pre proporcionálne počítače

Z rozboru urobeného v predchádzajúcej kapitole vyplýva, že jednou z možností zlepšenia citlivosti proporcionálnych počítačov je zníženie pozadia. Za tým účelom bol na KJFBF vybudovaný nový nízkopozad'ový tieniaci kryt, ktorý je umiestnený v suteréne pavilónu F-2.

Tento kryt má vonkajšie rozmery 120 x 120 x 200 cm. Hrúbka tieniacej steny je 36 cm a skladá sa z týchto častí: 1 cm železa, 10 cm olova, 5 cm medi, 18 cm neutrostopu, 1 cm medi a 1 cm plexiskla. Vnútorňý tienený priestor má rozmery 48 x

56 x 200 cm, čo je dostatočne veľký priestor pre umiestnenie niekoľkých proporcionálnych počítačov. Celková hmotnosť krytu je približne 16 000 kg. Priečny rez krytu je na obr. 3.7.



Obr. 3.7 Priečny rez nízkopozadovým tieniacim krytom.

V novom tieniacom kryte sme urobili rad meraní, aby sme mohli ohodnotiť jeho tieniace vlastnosti. Na porovnanie sme použili proporcionálny počítač z elektrolytickej medi. Počítač bol naplnený metánom na tlak 0,1 MPa. Premerali sme pracovné charakteristiky počítača mimo krytu, v malom kryte (10 cm olova) a v novom veľkom kryte. Pre porovnanie tieniacich parametrov oboch krytov sme vypočítali koeficient kvality počítača a minimálne merateľnú aktivitu. Minimálne merateľnú aktivitu sme počítali pri parametroch: $\delta=5\%$, $E=90\%$, $T=100$ hodín. Získané výsledky sú uvedené v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Porovnanie parametrov malého a veľkého tieniaceho krytu.

Parameter	Malý kryt	Veľký kryt
Pozadie (imp/s)	4,3	3,0
Pozadie s AKO (imp/s)	0,33	0,23
Koeficient kvality F	0,4	0,5
A_{\min} (Bq)	0,044	0,036

Z tabuľky vidíme, že vo veľkom kryte sa znížilo pozadie počítača z hodnoty 0,33 imp/s na hodnotu 0,23 imp/s. Koeficient potlačenia pozadia je 1,4. Zlepšil sa aj

koeficient kvality počítača a znížila sa minimálne merateľná aktivita. Nový nízkooperačný tieniaci kryt v porovnaní s malým krytom umožní pri inak nezmenených požiadavkách na meranie skrátiť dobu merania asi o 30 %. Alebo z druhej strany, pri zachovaní doby merania umožní dosiahnuť výsledky s menšou štandardnou neistotou, čo je dôležité hlavne pri rádiouhlíkových analýzach letokruhov.

4. Výsledky práce s uvedením nových poznatkov

4.1 Variácie kozmogénneho rádiouhlíka v prírode

Jednou z najvýznamnejších a perspektívnych metód sledovania variácií kozmického žiarenia v minulosti je metóda stanovenia koncentrácie kozmogénneho rádiouhlíka vo vzorkách presne známeho veku [79, 80]. Rádiouhlíkové analýzy organických vzoriek presne známeho veku už v súčasnosti pomohli pri riešení problému dlhodobých variácií ^{14}C (s periódou 100 rokov a viac) a tým aj variácií kozmického žiarenia v minulosti [81]. Čo sa týka krátkodobých variácií rádiouhlíka v prírode (s periódou ~ 11 rokov a viac), tento problém nebol dostatočne objasnený.

Krátkodobé variácie ^{14}C v prírode sú z rôznych príčin ťažko pozorovateľné. Na našej katedre sme vypracovali metodiku merania ^{14}C v letokruhoch stromov. Letokruhy stromov predstavujú unikátny ekologický materiál, z ktorého sa môžeme veľa dozvedieť o ekologických podmienkach v období rastu stromu. Retrospektívna kontrola atmosferického rádiouhlíka letokruhovým záznamom je metóda založená na dvoch predpokladoch:

1. že aktivita rádiouhlíka v dreve presne zobrazuje aktivitu v atmosfére
2. že vek letokruhov je presne známy

Na tieto účely je vhodné použiť stromy u ktorých sa letokruhy vytvárajú pravidelne každý rok napr. dub, lipa, sosna. Základné komponenty dreva v letokruhoch, t. j. celulóza lignín sa vytvárajú len v čase vegetačnej aktivity a tvoria kompaktný nepohyblivý celok, ktorý obsahuje približne rovnaké izotopové zloženie základných stavebných prvkov (C, O, H, N) aké bolo v atmosfére v čase rastu letokruhu. Okrem týchto zložiek sa nachádzajú v dreve aj sprievodné látky (4-6 %), ako sú živice, glukozidy, triesloviny, organické kyseliny, alkaloidy a pod. [82]. Tieto sprievodné komponenty môžu byť odlišného veku ako celulóza a lignín a preto ich treba z dreva odstrániť a na ^{14}C analýzu použiť len celulózu a lignín, v ktorých je uhlík pevne viazaný a nemigruje. Na extrakciu týchto rušivých komponentov z dreva sme vyvinuli niekoľko metód:

Metóda 1. Drevo z letokruhu sa nareže na tenké plátky veľkosti zápaliiek a suší sa 10-12 hodín pri teplote $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby sa odstránila voda viazaná v dreve. Pre kvantitatívne vyluhovanie sprievodných látok sa prevádza extrakcia v Soxhletovom

prístroji. Ako rozpúšťadlo sa používa zmes alkohol + benzén (1:2). Extrakcia prebieha 6-8 hodín. Vzorka po extrakcii sa opäť suší 15 hodín. Takto upravená vzorka sa ďalej varí 1 hodinu v 1 N HCl, aby sa úplne rozrušili ťažko rozpustné zlúčeniny. Po premytí destilovanou vodou sa vzorka varí 1 hodinu v 2 % NaOH a po premytí v jedno normálnej HCl do neutrálnej reakcie, nasleduje premytie destilovanou vodou a 1-2 dni sušenia pri teplote 80 °C. Celkový úbytok hmotnosti vzorky pri tejto metóde je asi 25 %. Nevýhodou tejto metódy je použitie organických rozpúšťadiel, ktoré pri precíznom meraní koncentrácie ^{14}C v letokruhoch (s presnosťou 0,2 %) môže ovplyvniť výsledok.

Metóda 2. Vzorka dreva sa po vysušení varí 24 hodín v 4 % roztoku HCl a po premytí destilovanou vodou sa 24 hodín varí v 4 % roztoku NaOH. Následne sa premyje destilovanou vodou a varí ešte 6 hodín v 4 % roztoku HCl. Varenie prebieha pri teplote 80 °C. Potom sa vzorka opäť premyje destilovanou vodou a suší 1-2 dni pri teplote 80 °C. Hmotnostný úbytok vzorky býva 30-40 %.

Metóda 3. Chemickou úpravou dreva pomocou roztokov HCl a NaOH sa sice väčšia časť extraktívnych látok rozpustí, ale časť zostáva v jadrovom dreve. Jansen [83] ukázal, že ani zvýšenie koncentrácie HCl a NaOH nie je účinné a teda že úprava dreva iba s NaOH a HCl nie je dostatočná na rozpustenie všetkých látok v jadrovom dreve. Preto na úplné odstránenie extraktívnych látok treba použiť anorganické rozpúšťadlo NaClO_2 , ktoré sťahuje všetky extraktívy z dreva ale celulózu a lignín ponecháva takmer neporušenú.

Vzorka dreva sa po vysušení namočí do 4 % roztoku HCl a varí sa 24 hodín pri teplote 80 °C. Potom sa premyje destilovanou vodou, na 5 g vzorky sa pridá 200 ml destilovanej vody a nechá sa variť 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sa vzorka ochladí na teplotu 70 °C a pri tejto teplote sa postupne pridá 0,8 ml ľadovej kyseliny octovej a po premiešaní sa pridá 2 g NaClO_2 . Po 45 minútach sa opäť pri tej istej teplote pridá CH_3COOH a NaClO_2 (v rovnakých množstvách ako prvý krát) a tento postup sa opakuje 5 krát. CH_3COOH tu pôsobí ako pufer na udržanie pH hodnoty 4-5. Po poslednom pridaní sa vzorka nechá ochladiť na izbovú teplotu a premyva 3 krát destilovanou vodou. Potom sa namočí na 24 hodín do 4 % roztoku NaOH pri teplote 80 °C. Následne sa premyje destilovanou vodou a namočí na 5 hodín do 4 % roztoku HCl. Po tejto úprave sa niekoľkokrát premyje destilovanou vodou a získaná celulóza sa prefiltruje a vysuší. Hmotnostný úbytok vzorky pri spracovaní touto metódou je až

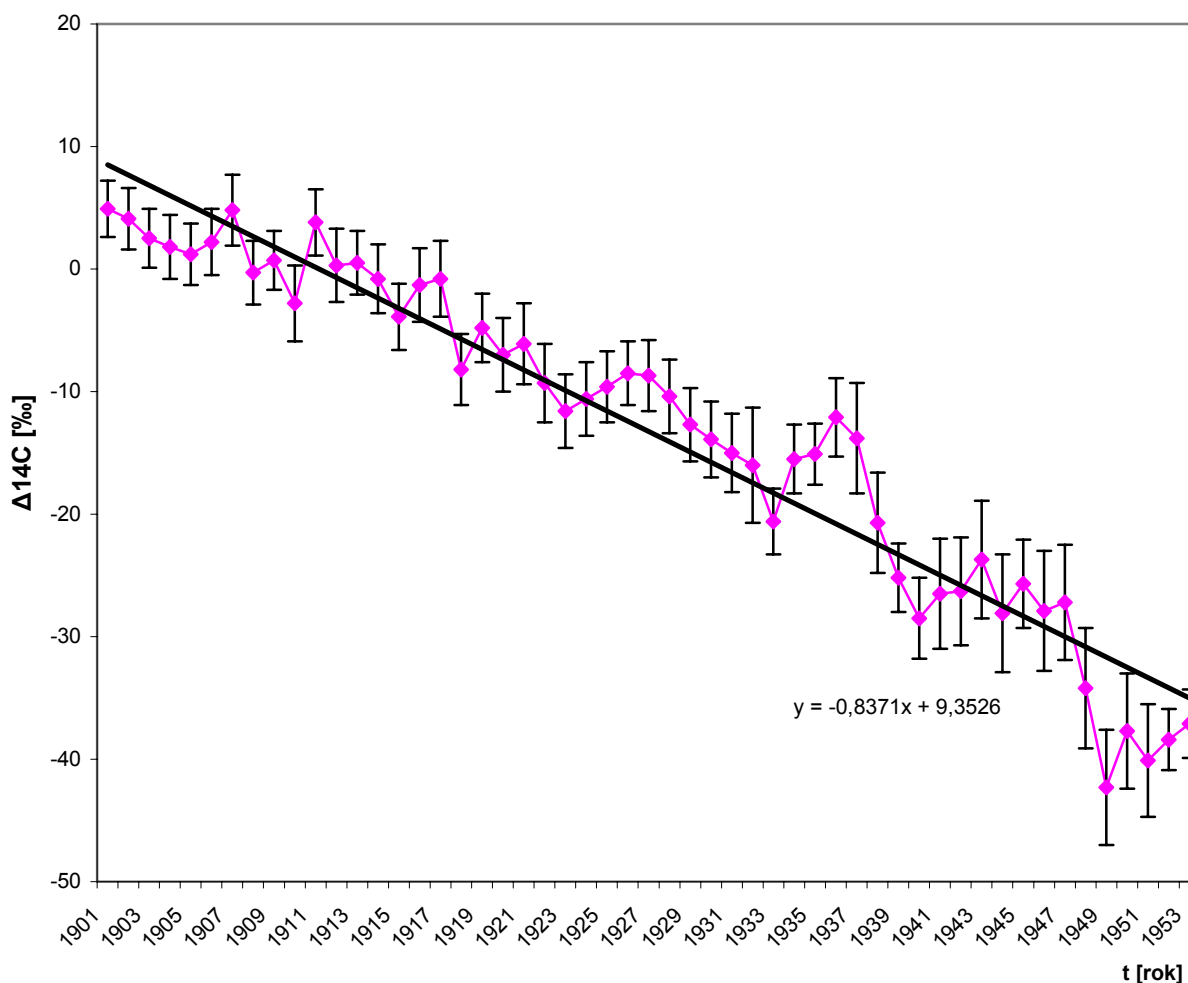
70 %. Táto chemická úprava odstraňuje všetky kontaminanty a zaručuje, že nameraná koncentrácia ^{14}C je len z obdobia rastu letokruhu.

Chemicky upravené vzorky dreva sa uzatvoria do prachovnice, aby sa zabránilo kontaminácii vzdušným CO_2 a vlhkosťou. Na analýzu ^{14}C sa vzorky ďalej upravujú spaľovaním v prúde kyslíka a z takto získaného oxidu uhličitého sa pripravuje metán (viď. kap. 3.4).

V snahe prispieť k riešeniu problému krátkodobých variácií ^{14}C boli urobené merania koncentrácie rádiouhlíka v letokruhoch lipy (*Tilia Cordata*) z obdobia od roku 1901 až do roku 1953. Získané výsledky sú uvedené v tab. 4. 1. a graficky znázornené na obr. 4.1.

Tab. 4.1 Výsledky rádiouhlíkovej analýzy letokruhov lipy za obdobie 1901-1953.

Rok	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	Rok	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
1901	-3,4	2,3	1928	-15,4	3,0
1902	-4,1	2,5	1929	-17,6	3,0
1903	-5,6	2,4	1930	-18,7	3,1
1904	-6,1	2,6	1931	-19,6	3,2
1905	-6,6	2,5	1932	-20,5	4,7
1906	-5,6	2,7	1933	-25,1	2,7
1907	-3,0	2,9	1934	-19,8	2,8
1908	-7,6	2,6	1935	-19,2	2,5
1909	-6,8	2,4	1936	-16,3	3,2
1910	-10,1	3,1	1937	-17,9	4,5
1911	-3,4	2,7	1938	-24,5	4,1
1912	-6,6	3,0	1939	-28,9	2,8
1913	-6,4	2,6	1940	-32,0	3,3
1914	-7,5	2,8	1941	-29,9	4,5
1915	-10,8	2,7	1942	-29,6	4,4
1916	-7,9	3,0	1943	-26,9	4,8
1917	-7,2	3,1	1944	-31,1	4,8
1918	-14,5	2,9	1945	-28,6	3,6
1919	-10,9	2,8	1946	-30,8	4,9
1920	-13,0	3,0	1947	-29,9	4,7
1921	-12,0	3,3	1948	-36,8	4,9
1922	-15,1	3,2	1949	-44,8	4,7
1923	-17,2	3,0	1950	-40,0	4,7
1924	-16,1	3,0	1951	-42,3	4,6
1925	-15,0	2,9	1952	-40,5	2,5
1926	-13,7	2,6	1953	-39,1	2,8
1927	-14,1	2,9			



Obr. 4.1 Koncentrácia ^{14}C v letokruhoch pre obdobie 1901 až 1953. Údaje boli korigované na polčas premeny. Priamka $y=-0,8371x+9,3526$ preložená cez zobrazené dáta poukazuje na celkový pokles koncentrácie ^{14}C spôsobený Suessovým efektom.

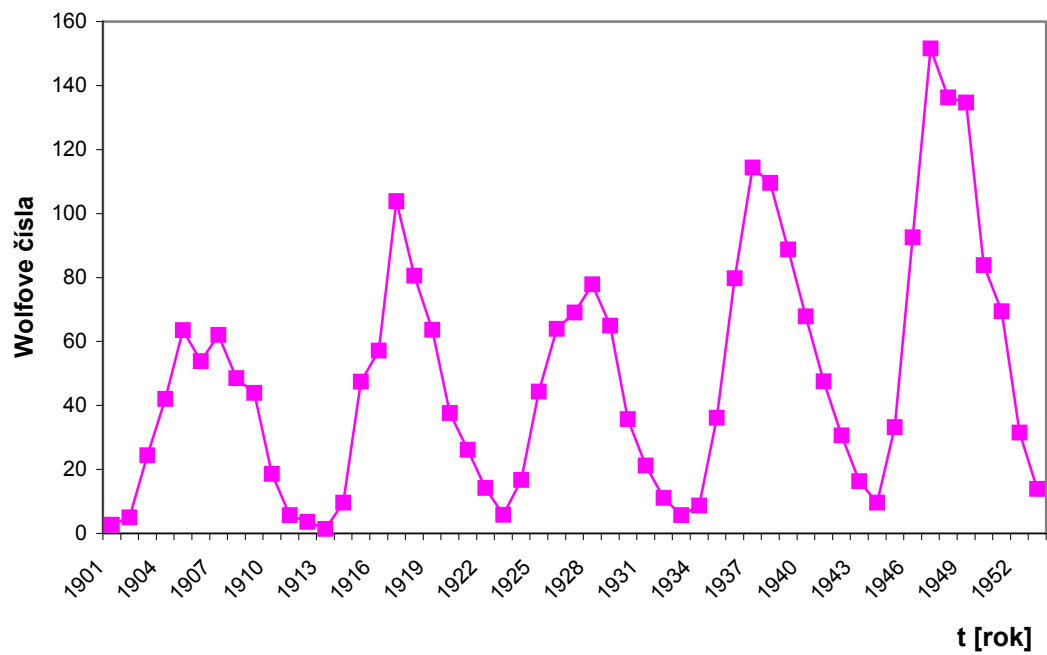
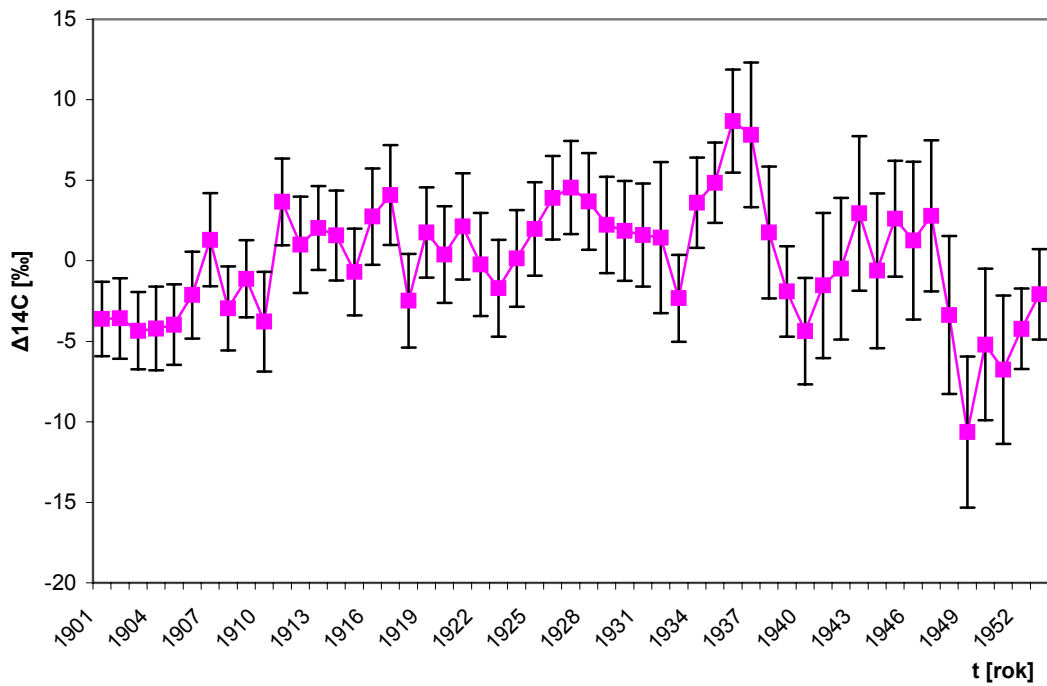
Z obr. 4.1 vidieť, že získané experimentálne hodnoty sú rozptýlené mimo limit štandardných neistôt. Najväčší rozdiel v koncentrácii ^{14}C medzi dvomi letokruhmi je 47,2 ‰. Maximálna hodnota $\Delta^{14}\text{C}=4,9$ ‰ bola nameraná pre letokruh z roku 1901 a minimálna hodnota $\Delta^{14}\text{C}=-42,3$ ‰ je pre letokruh z roku 1949. Pozorované postupné znižovanie koncentrácie rádiouhlíka je spôsobené Suessovým efektom. Plná čiara preložená cez experimentálne body metódou najmenších štvorcov ukazuje na celkový pokles hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ za sledované obdobie. Celkový pokles hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ za sledované obdobie je 43,5 ‰, čo predstavuje pokles o 0,8 ‰ za rok. Pri použití tejto priamky ako referenčnej pre hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$, môžeme lepšie znázorniť ich cyklický charakter.

Na obr. 4.2 sú zobrazené relatívne odchýlky $\Delta^{14}\text{C}$ od referenčnej priamky spolu s Wolfovými číslami. Je zrejmy cyklický trend nameraných $\Delta^{14}\text{C}$ údajov. Môžeme vidieť, že relatívne odchýlky $\Delta^{14}\text{C}$ sa menia v rozsahu asi od -5‰ do $+5\text{‰}$. Amplitúda týchto variácií je rozdielna pre rôzne slnečné cykly. Z obr. 4. 2 možno vidieť, že medzi 11-ročným slnečným cyklom a koncentráciou rádiouhlíka existuje súvislosť. Je zrejma záporná korelácia medzi koncentráciou rádiouhlíka a slnečnou aktivitou, to znamená, že maximum $\Delta^{14}\text{C}$ nasleduje po minime slnečnej aktivity a opačne.

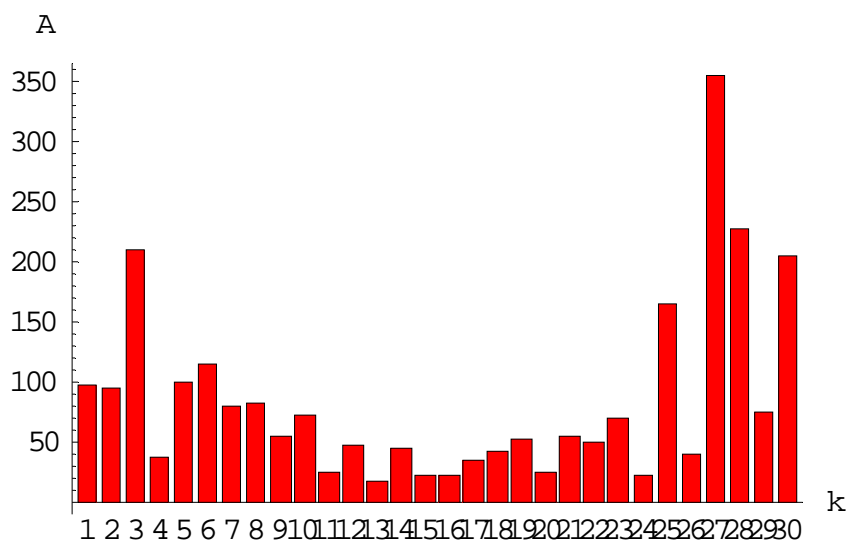
Na prvý pohľad je zrejme, že rada $\Delta^{14}\text{C}$ a aj rada Wolfových čísel nie sú ideálnymi goniometrickými variáciami, čo by mohlo znamenať, že na variáciu prvého rádu sa nakladajú vyššie harmonické zložky. Na potvrdenie, či vyvrátenie tejto hypotézy sme skonštruovali amplitúdové spektrum $\Delta^{14}\text{C}$ rady a aj rady Wolfových čísel na základe Fourierovej harmonickej analýzy. Výsledky tejto analýzy sú ukázané na obr. 4.3 pre Wolfove čísla a na obr. 4.4 pre $\Delta^{14}\text{C}$ hodnoty.

Z týchto obrázkov vidieť, že rada Wolfových čísel (použili sme súbor Wolfových čísel od roku 1700) vykazuje významnú periódu 99 rokov, čo je známy 100-ročný slnečný cyklus. Ďalej je tu významne zastúpená perióda 11 rokov, ale sú tam významne zastúpené aj periódy 11,9 rokov, 10,6 rokov a 9,9 rokov. Rada $\Delta^{14}\text{C}$ vykazuje významne zastúpenú periódu 53 rokov, ktorá odpovedá tomu, že bolo analyzovaných 53 hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$. Ďalej sú tu významne zastúpené periódy 10,6 rokov, 8,8 rokov a 7,6 rokov.

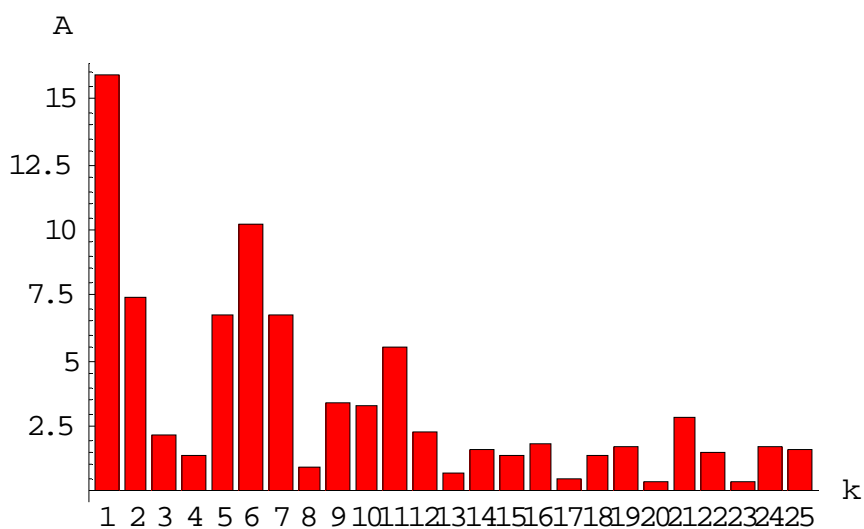
Na základe tejto analýzy sme radu Wolfových čísel a potom aj radu $\Delta^{14}\text{C}$ fitovali funkciou $y=A+B_1\cos[2\pi(t/99+C_1)]+B_2\cos[2\pi(t/11+C_2)]+B_3\cos[2\pi(t/9,9+C_3)]$, kde A je stredná hodnota rady Wolfových čísel resp. rady $\Delta^{14}\text{C}$ za sledované obdobie, B_1 , B_2 , a B_3 sú amplitúdy variácií s periódou 99, 11 a 9,9 rokov a C_1 , C_2 a C_3 sú odpovedajúce fázové posuvy. Na obr. 4.5 je ešte raz zobrazená rada $\Delta^{14}\text{C}$ a rada Wolfových čísel a ich fit vyššie uvedenou funkciou. Hodnoty parametrov A , B , C pre radu Wolfových čísel a radu $\Delta^{14}\text{C}$ sú uvedené v tab. 4.2.



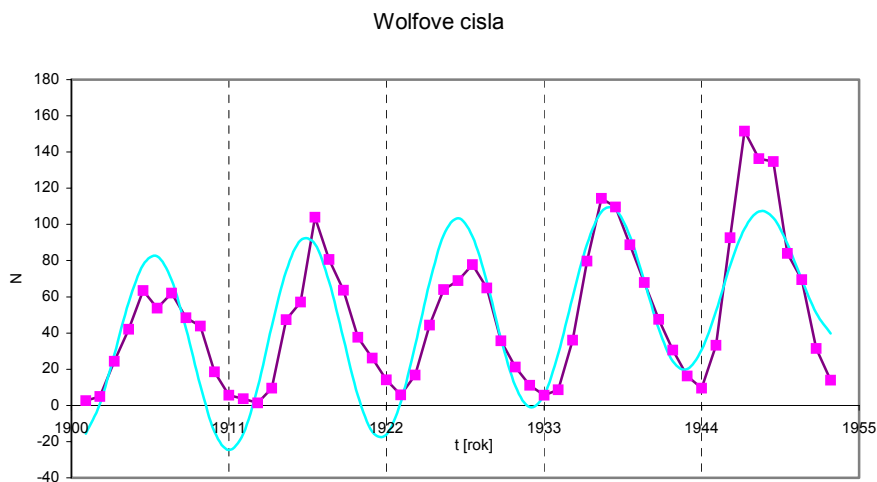
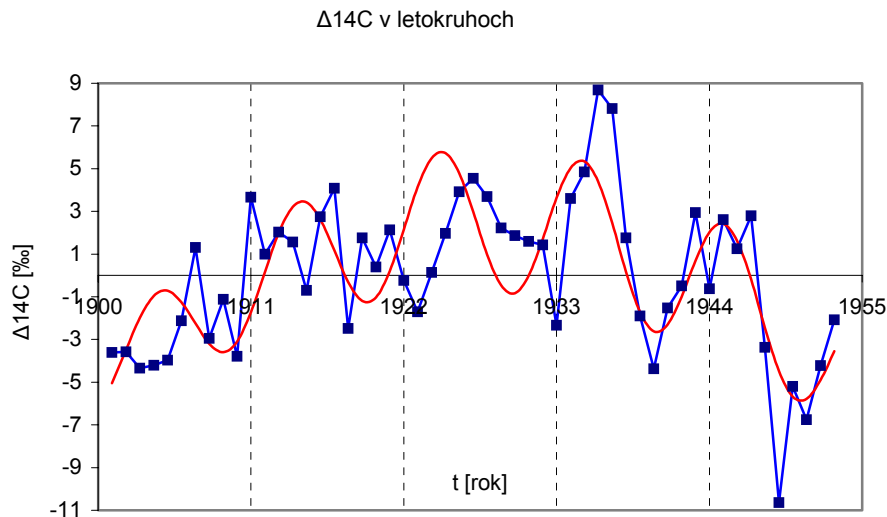
Obr. 4.2 Relatívne odchýlky $\Delta^{14}\text{C}$ od referenčnej priamky a Wolfve čísla.



Obr. 4.3 Amplitúdové spektrum rady Wolfových čísel. Počet analyzovaných rokov 297. Význačne zastúpené násobky hlavnej frekvencie: 3, 25, 27, 28, 30. Tomu odpovedajúce periódy: 99, 11,9, 11, 10,6, 9,9 rokov.



Obr. 4.4 Amplitúdové spektrum $\Delta^{14}\text{C}$ rady. Počet analyzovaných rokov 53. Význačne zastúpené násobky hlavnej frekvencie: 1, 5, 6, 7. Tomu odpovedajúce periódy: 53, 10,6, 8,8 a 7,6 rokov.



Obr. 4.5 $\Delta^{14}\text{C}$ v letokruhoch a Wolfove čísla. Plynulá čiara je fit uvedených dát funkciou: $y=A+B_1\cos[2\pi(t/99+C_1)]+B_2\cos[2\pi(t/11+C_2)]+B_3\cos[2\pi(t/9,9+C_3)]$, kde parametre uvedenej funkcie pre $\Delta^{14}\text{C}$ a pre Wolfove čísla sú uvedené v tab. 4.2.

Tab. 4.2 Koeficienty vyššie uvedenej funkcie pre $\Delta^{14}\text{C}$ a pre Wolfove čísla.

$\Delta^{14}\text{C}$				Wolfove čísla			
A	-3,542	σA	0,651	A	49,936	σA	4,883
B_1	6,151	σB_1	0,949	B_1	20,040	σB_1	3,513
C_1	0,531	σC_1	0,012	C_1	0,259	σC_1	0,056
B_2	1,255	σB_2	0,453	B_2	38,175	σB_2	3,518
C_2	0,103	σC_2	0,059	C_2	-0,195	σC_2	0,014
B_3	2,180	σB_3	0,469	B_3	19,988	σB_3	3,446
C_3	0,565	σC_3	0,033	C_3	0,412	σC_3	0,028

Z tab. 4.2 možno určiť, že pre variáciu s periódou 11 rokov je medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a radou Wolfových čísel fázový posuv 0,2976. To znamená, že Wolfove čísla predbiehajú radu $\Delta^{14}\text{C}$ o 3,3 roka, z čoho potom vyplýva, že maximum $\Delta^{14}\text{C}$ nasleduje 2,2 roka po minime rady Wolfových čísel (minimum slnečnej aktivity) a minimum $\Delta^{14}\text{C}$ nasleduje 2,2 roka po maxime rady Wolfových čísel (maximum slnečnej aktivity).

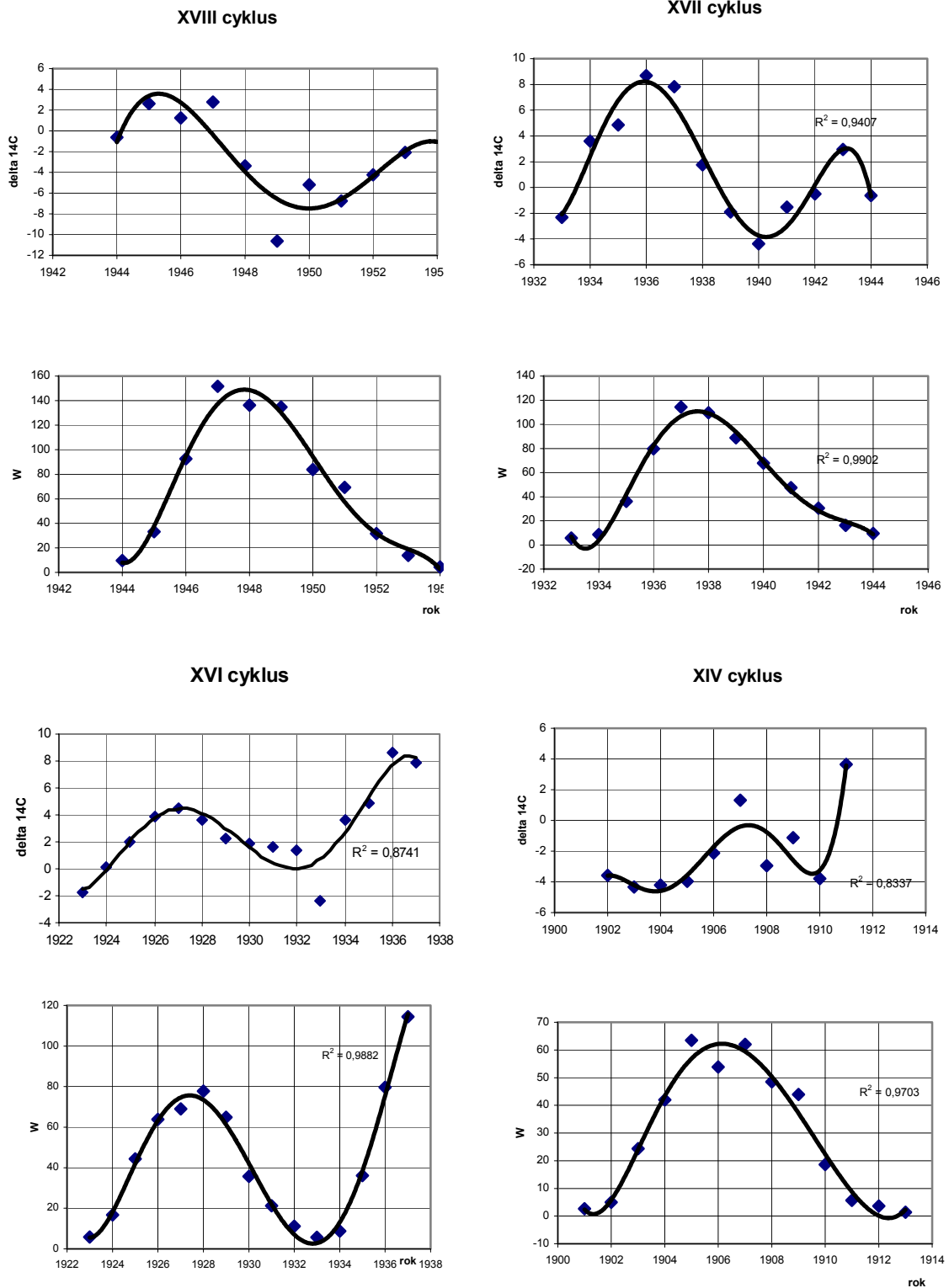
Pre variáciu s periódou 9,9 roka je medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a radou Wolfových čísel fázový posuv 0,15245, čo znamená, že Wolfove čísla predbiehajú radu $\Delta^{14}\text{C}$ o 1,5 roka. Z toho vyplýva, že maximum $\Delta^{14}\text{C}$ nasleduje 3,45 roka po minime rady Wolfových čísel a minimum $\Delta^{14}\text{C}$ nasleduje 3,45 roka po maxime rady Wolfových čísel.

Na obr. 4.6 sú pre jednotlivé slnečné cykly porovnané hodnoty Wolfových čísel a odpovedajúce hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$. Dáta sú fitované polynómom piateho rádu a poukazujú na antikoreláciu medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a Wolfovými číslami. Nie je tu zobrazený XV-ty slnečný cyklus, pretože pre toto obdobie sú dáta $\Delta^{14}\text{C}$ nepravidelne rozptýlené a nevykazujú periodicitu. Na uvedenom obrázku možno vidieť aj fázový posuv medzi minimom slnečnej aktivity a maximom rady $\Delta^{14}\text{C}$ pre jednotlivé slnečné cykly. Tieto údaje sú uvedené v tab. 4. 3, kde Δt_1 je fázový posuv medzi minimom slnečnej aktivity a maximom rady $\Delta^{14}\text{C}$, Δt_2 je fázový posuv medzi maximom slnečnej aktivity a minimom rady $\Delta^{14}\text{C}$. Δt je stredná hodnota fázového posuvu pre jednotlivý slnečný cyklus.

Tab. 4.3 Fázový posuv medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a Wolfovými číslami.

Cyklus	Δt_1 (rok)	Δt_2 (rok)	Δt (rok)
XIV	5	4	4,5
XVI	4	4	4
XVII	3	3	3
XVIII	1	2	1,5

Najväčší fázový posuv medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a Wolfovými číslami je pre XIV-ty slnečný cyklus a najmenší fázový posuv je pre XVIII-ty slnečný cyklus. Stredná hodnota fázového posuvu medzi radou $\Delta^{14}\text{C}$ a Wolfovými číslami pre celé sledované obdobie je 3,25 roka.



Obr. 4.6 $\Delta^{14}\text{C}$ a Wolfove čísla pre XIV, XVI, XVII a XVIII slnečný cyklus.

Záverom možno konštatovať, že harmonická analýza dala rozumné hodnoty pre amplitúdu ^{14}C variácií a pre časový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$

údajmi pre obdobie 1901-1953. Stredná amplitúda variácií $\Delta^{14}\text{C}$, pre slnečné cykly XIV až XVIII, s periódou 11 rokov je $(1,25 \pm 0,45)$ ‰. Časový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$, ktorý ukazuje na antikorelačnú závislosť $\Delta^{14}\text{C}$ od W, je 2,2 roka. Pre cyklus ^{14}C s periódou 9,9 roka je stredná amplitúda variácií $\Delta^{14}\text{C}$ $(2,18 \pm 0,47)$ ‰ a časový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$ je 3,45 roka. Maximálna amplitúda (6 ‰) bola nameraná pre XVII. slnečný cyklus.

Hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v letokruhoch pre roky 1932-1952 boli prezentované v práci [84], kde tieto údaje boli porovnané s hodnotami $\Delta^{14}\text{C}$ v gruzínskych vínach. V rámci spolupráce s Tbiliskou štátnou univerzitou boli porovnané výsledky analýz ^{14}C vo vzorkách letokruhov a vo vzorkách gruzínskych vín. Datovanie vín spočíva zo separácie alkoholu z vína a prípravy benzénu. Vzorky boli merané na kvapalinovom scintilačnom spektrometri Intertechnik SL-30. V TGU urobili rádiouhlíkovú analýzu vzoriek vína z rokov 1909-1952. Rádiouhlíkové dáta získané zo vzoriek vín v Tbilisi, resp. zo vzoriek letokruhov v Bratislave tiež ukázali pravidelné 11-ročné variácie ^{14}C , ktoré antikorelujú so slnečnou aktivitou. Rádiouhlíkové dáta boli spracované metódou spektrálnej, korelačnej a harmonickej analýzy. Najpresnejšie výsledky pre amplitúdu $\Delta^{14}\text{C}$ variácií a fázový posuv boli získané pomocou harmonickej analýzy. Stredná amplitúda variácií $\Delta^{14}\text{C}$ pre slnečné cykly XV, XVI, XVII a XVIII v dobe od 1909-1952 je $(4,7 \pm 0,5)$ ‰. Fázový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$, ktorý ukazuje na antikorelačnú závislosť $\Delta^{14}\text{C}$ od W, bol určený na 3,5 roka.

4.2 Variácie antropogénneho rádiouhlíka v prírode

4.2.1 Bombový efekt

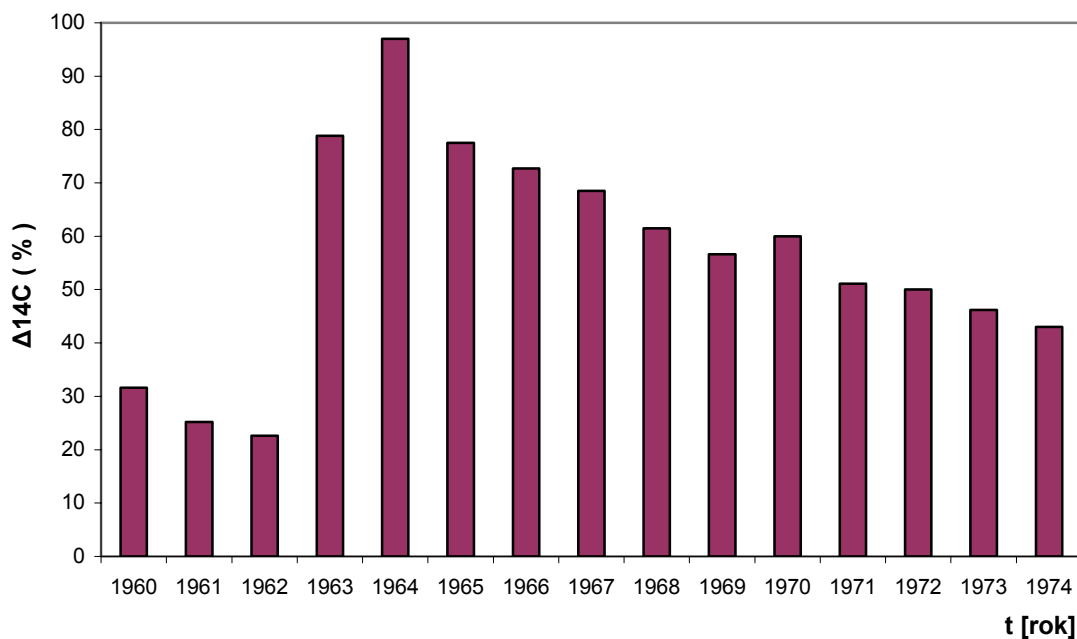
Ako je uvedené v kap. 1.2. prírodná rovnováha uhlíka ^{14}C , ktorá sa vytvorila po mnohé tisícročia, bola narušená ľudskou činnosťou a to dvoma formami. V prvom rade to boli skúšky jadrových zbraní, ktoré začiatkom druhej polovice minulého storočia zvýšili koncentráciu ^{14}C v atmosfére. V roku 1963 bolo v atmosfére severnej pologule namerané až 100 % zvýšenie koncentrácie ^{14}C nad prírodnú hladinu [27] a v atmosfére južnej polgule 65 % zvýšenie. Po podpísaní moratória o zákaze testov jadrových bômb v atmosfére koncentrácia ^{14}C v atmosfére klesá v dôsledku výmenných procesov medzi atmosférou a výmennými rezervoármi uhlíka [85,86].

Za účelom upresnenia tohto tzv. „bombového efektu“ v našej oblasti, urobili sme rádiouhlíkovú analýzu letokruhov sosny pre roky 1960 -1974. Letokruhy boli spracované metodikou opísanou v predchádzajúcej kapitole cez celulózu do formy metánu. Merania aktivity boli robené veľkoobjemovým fóliovým proporcionálnym počítačom. Získané výsledky relatívneho prevýšenia $\Delta^{14}\text{C}$ sú uvedené v tab. 4.4.

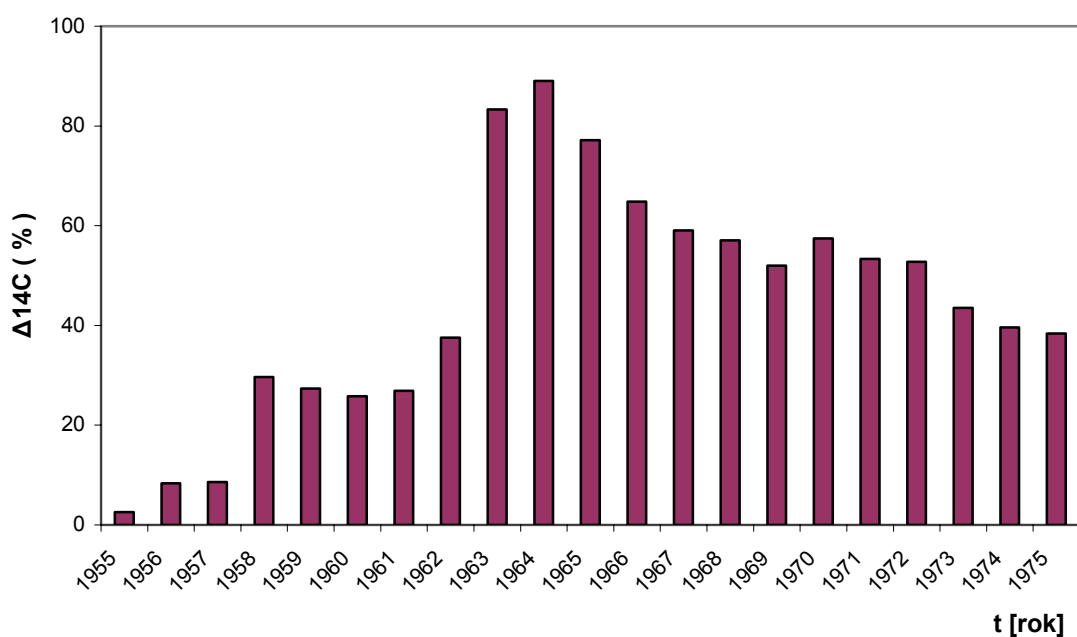
Tab. 4.4 Relatívne prevýšenie $\Delta^{14}\text{C}$ v letokruhoch sosny a vo vínach.

Rok	letokruhy			vína		
	$\Delta^{14}\text{C}$ (%)	$\sigma \Delta^{14}\text{C}$ (%)	$\ln \Delta^{14}\text{C}$	$\Delta^{14}\text{C}$ (%)	$\sigma \Delta^{14}\text{C}$ (%)	$\ln \Delta^{14}\text{C}$
1955				2,58	0,29	0,95
1956				8,36	0,42	2,12
1957				8,63	0,42	2,16
1958				29,63	0,43	3,39
1959				27,37	0,42	3,31
1960	31,64	1,25	3,45	25,79	0,38	3,25
1961	25,16	1,18	3,23	26,91	0,34	3,29
1962	22,65	1,17	3,12	37,57	0,29	3,63
1963	78,81	1,55	4,37	83,34	0,43	4,42
1964	97,02	1,76	4,57	89,01	0,49	4,49
1965	77,47	1,52	4,35	77,12	0,39	4,35
1966	72,74	1,46	4,29	64,82	0,46	4,17
1967	68,53	1,52	4,23	59,04	0,53	4,08
1968	61,50	1,42	4,12	57,04	0,47	4,04
1969	56,57	1,41	4,04	51,97	0,31	3,95
1970	60,00	1,42	4,09	57,42	0,32	4,05
1971	51,08	1,38	3,93	53,35	0,33	3,98
1972	50,00	1,36	3,91	52,73	0,32	3,97
1973	56,20	1,32	3,83	43,49	0,24	3,77
1974	43,00	1,28	3,76	39,60	0,28	3,68
1975				68,38	0,25	3,65

Na obr. 4.7 sú tieto výsledky znázornené vo forme histogramu. Z histogramu vidieť mierne zníženie koncentrácie ^{14}C po roku 1960 v dôsledku krátkeho moratória v rokoch 1959 –1960. Po veľkej sérii jadrových skúšok v rokoch 1961 –63 koncentrácia ^{14}C prudko stúpila a roku 1964 dosiahla maximálnu hodnotu 97 %.



Obr. 4.7 Koncentrácia ^{14}C v letokruhoch sosny v rokoch 1960 –1974.



Obr. 4.8 Koncentrácia ^{14}C vo vínach (Tbilisi) v rokoch 1955-1975.

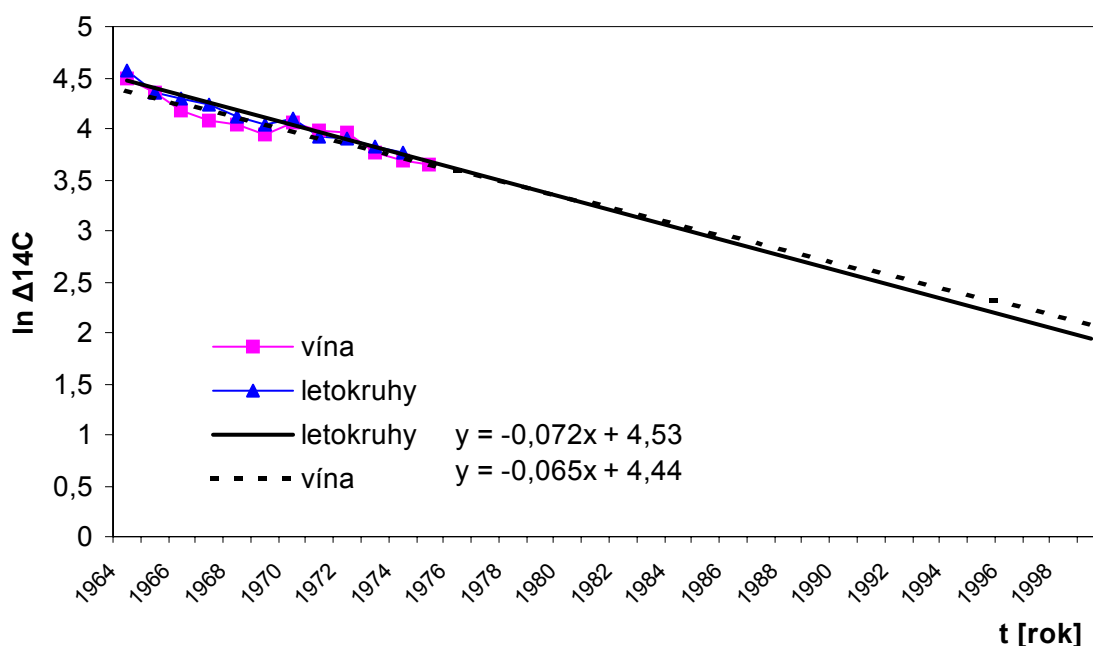
Po zastavení skúšok jadrových zbraní v atmosfére v roku 1963 má koncentrácia ^{14}C klesajúci charakter v dôsledku výmenných procesov medzi atmosférou a ďalšími rezervoármi uhlíka, hlavne oceánom. V tab. 4.5 sú pre porovnanie uvedené aj hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v gruzínskych vínach, ktoré sme získali v rámci

spolupráce s Tbiliskou štátnou univerzitou. Na obr. 4. 8 sú tieto hodnoty znázornené vo forme histogramu. Merania boli robené v rádiouhlíkovom laboratóriu Tbiliskej štátnej univerzity. Maximálna hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ bola nameraná v roku 1964 a dosiahla hodnotu 89 %. Z porovnania výsledkov vidíme, že získané hodnoty majú v podstate rovnaký priebeh. Hodnoty koncentrácie ^{14}C v letokruhoch sú mierne vyššie, čo je pravdepodobne spôsobené rôznou zemepisnou polohou Bratislavy a Tbilisy.

Od roku 1964, kedy bola nameraná maximálna koncentrácia ^{14}C , koncentrácia rádiouhlíka v atmosfére klesá v dôsledku migrácie rádiouhlíka do iných rezervoárov a v dôsledku rádioaktívnej premeny. Môžeme predpokladať, že $\Delta^{14}\text{C}$ klesá exponenciálne s časom, čo možno v najjednoduchšom prípade vyjadriť vzťahom:

$$\Delta^{14}\text{C}(t) = A.e^{-B.t} \quad (4.1)$$

Konštanta B má význam pravdepodobnosti prechodu rádiouhlíka z atmosféry do iných uhlíkových rezervoárov, v ktorej je započítaná aj pravdepodobnosť rozpadu jadra ^{14}C . Konštanta A odpovedá $\delta^{14}\text{C}$ v čase $t=0$ (v našom prípade v roku 1964). Táto predstava je správna, pokiaľ do atmosféry nebude pribúdať nový rádiouhlík antropogénneho pôvodu.



Obr. 4.9 Závislosť $\ln \Delta^{14}\text{C}(t)$ pre letokruhy, vína a regresná priamka.

Na obr. 4.9 je znázornená závislosť $\ln \Delta^{14}\text{C}(t)$ pre letokruhy a vína. Medzi veličinami t a $\ln \Delta^{14}\text{C}(t)$ je lineárna závislosť. Metódou lineárnej regresie sme odhadli

parametre lineárnej funkcie $y=a+bx$, ktorá aproximuje závislosť $\ln \Delta^{14}\text{C}(t)$ z nameraných údajov. Koeficienty a a b sú koeficienty regresnej priamky, ktorá pre letokruhy má tvar: $y=-0,072x+4,53$ a pre vína $y=-0,065x+4,44$. Obidve regresné priamky určujú priemerný pokles koncentrácie ^{14}C v sledovanom období.

Smernica regresnej priamky je koeficient, ktorého prevrátená hodnota udáva strednú dobu pobytu atómov ^{14}C v atmosfére. S použitím smernice priamky pre letokruhy a vzhľadom na štandardné neistoty vypočítaných koeficientov regresnej priamky sme určili strednú dobu pobytu atómov ^{14}C v atmosfére na $(13,9 \pm 3,1)$ rokov. Koncentrácia rádiouhlíka v atmosfére klesala v tomto období s polčasom 10 rokov.

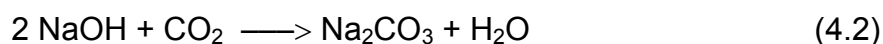
Tab. 4.5 Predpokladaný priebeh koncentrácie ^{14}C v budúcnosti.

Rok	$\Delta^{14}\text{C}$ (%), letokruhy	$\Delta^{14}\text{C}$ (%), vína
1980	27,5	27,9
2000	6,5	7,6
2020	1,5	2,1

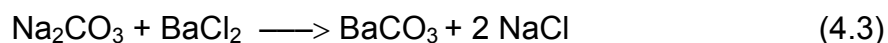
Zo získaných výsledkov bolo možné predpokladať priebeh koncentrácie ^{14}C v budúcnosti. Za predpokladu, že do atmosféry nebude pribúdať rádiouhlík antropogénneho pôvodu, priebeh koncentrácie rádiouhlíka v atmosfére určený z výsledkov merania ^{14}C v letokruhoch (bez ohľadu na Suessov efekt) je uvedený v tab. 4.5 V tejto tabuľke je uvedený aj priebeh koncentrácie ^{14}C určený z hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ vo vínach.

4.2.2 Reaktorový efekt

Druhým faktorom, ktorý vplýva na narušenie prírodnej hladiny ^{14}C v atmosfére je jadrová energetika. Vzhľadom na prevádzkovanie veľkého počtu jadrových elektrární (JE) vo svete, dlhý polčas premeny ^{14}C a jeho prítomnosť v živých organizmoch, je potrebné sledovať produkciu ^{14}C aj týmto zdrojom. Pretože ^{14}C sa nachádza v atmosfére vo forme $^{14}\text{CO}_2$, vypracovali sme metódu odberu CO_2 z atmosféry do vodného roztoku NaOH. Absorpcia CO_2 prebieha v statickom režime podľa rovnice:



Vzniknutý Na_2CO_3 je vo vode rozpustný a preto sa z roztoku vyzráža chloridom bárnatým:



Zrazenina BaCO_3 sa dobre premyje destilovanou vodou, aby sa zbavila nezreagovaného roztoku NaOH , prefiltruje sa a vysuší. Odvážený BaCO_3 sa ďalej spracuje metódou uvedenou v kap. 3.

Absorpcia CO_2 z atmosféry do roztoku NaOH závisí od mnohých faktorov, ktoré môžeme rozdeliť do dvoch skupín. Prvú skupinu tvoria faktory, ktoré môžeme zvoliť, poprípade meniť a druhú skupinu tvoria od nás nezávisiace prírodné faktory. Pri sledovaní priemerných mesačných hodnôt ^{14}C aktivity v atmosfére, bolo potrebné zaistiť experimentálne podmienky odberu CO_2 tak, aby k jeho absorpcii dochádzalo počas celého mesiaca a nedošlo k nasýteniu roztoku. Preto sme merali kinetiku tohto procesu s tým, že sme zvolili koncentráciu roztoku, jeho množstvo a povrch. Z údajov, ktoré sme získali pri experimentálnom sledovaní kinetiky absorpcie CO_2 do roztoku NaOH sme zistili, že nádoba s 5 litrami roztoku o koncentrácii 1 mol/l, s povrchom 400 cm² zabezpečuje lineárny priebeh absorpcie počas celého mesiaca a zaručuje dostatočné množstvo zachyteného CO_2 (~8 l). Priebeh absorpcie je závislý najmä od teploty. V priebehu mesiaca s vyššou priemernou teplotou sa dosiahli aj vyššie výťažky BaCO_3 . Na druhej strane však aj pri nízkych teplotách sa naabsorbovalo dostatočné množstvo CO_2 .

Pri krátkodobých odberoch vzoriek, ktoré sa robia hlavne v teréne sa musia podmienky absorpcie voliť tak, aby sa za pomerne krátku dobu naabsorbovalo dostatočné množstvo CO_2 . Preto používame nádoby s väčším povrchom (1,6 m²), do ktorých sa naleje 10 l roztoku NaOH s koncentráciou 1 mol/l. Potrebná doba expozície roztoku je asi 3 hodiny.

Po začatí prevádzky jadrovej elektrárne V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach sme pravidelne sledovali koncentráciu ^{14}C v okolí JE. Vzorky CO_2 sme odoberali v mieste maximálnej prízemnej koncentrácie exhalátov z komína JE. Miesto odberu nám určovali podľa smeru a rýchlosti vetra pracovníci na meteorologickej stanici pri JE. Každý rok sme odobrali z okolia JE 3-4 vzorky. Aby sa namerané hodnoty mohli porovnávať, zároveň s odberom vzoriek v Jaslovských Bohuniciach sme robili odber CO_2 z atmosféry aj v Bratislave. Výsledky meraní aktivity ^{14}C v okolí JE a v Bratislave sú uvedené v tab. 4.6.

Tab. 4.6 Objemová aktivita ^{14}C v okolí JE v Jaslovských Bohuniciach a v Bratislave.

Dátum odberu vzorky		Objemová aktivita ^{14}C (mBq/m ³)	
Rok	Deň	Jaslovské Bohunice	Bratislava
1984	28.4.	39,7 ± 1,2	37,5 ± 1,1
	20.7.	39,5 ± 1,2	33,5 ± 1,0
	7.11.	37,2 ± 1,1	38,0 ± 1,1
1985	26.6.	37,6 ± 1,1	38,0 ± 1,1
	18.9.	37,7 ± 1,1	38,9 ± 1,2
	4.12.	35,9 ± 1,1	36,7 ± 1,1
1986	27.5.	32,0 ± 0,9	35,2 ± 1,0
	1.7.	34,9 ± 1,0	32,6 ± 1,0
	4.9.	42,2 ± 1,3	41,1 ± 1,2
1987	26.3.	36,4 ± 1,1	35,0 ± 1,1
	4.7.	40,6 ± 1,2	39,5 ± 1,2
	10.9.	40,7 ± 1,2	39,2 ± 1,2

Ďalej sme vypracovali metódu merania objemovej aktivity ^{14}C v komíne JE, ktorá určuje aj podiel jednotlivých jeho foriem a to $^{14}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CH}_4$ a vyšších uhľovodíkov. Na určenie aktivity ^{14}C v komíne JE stačí vzorka vzduchu o objeme 0,03-0,1 m³, ktorá sa odoberá kompresorom do tlakovej nádoby alebo jednoducho do balóna. Do vzduchu je nutné pridať štandard neaktívneho metánu o objeme asi 50 cm³, pretože jeho objemové zastúpenie vo vzduchu je len 1,4 ppm. Odoberatý vzduch sa potom spracováva v laboratóriu na vákuovej aparatúre. Vzduch z balóna alebo tlakovej nádoby sa prečerpáva pomocou rotačnej vývevy cez dve prebublávačky naplnené roztokom NaOH (1 mol/l) o objeme asi 250 cm³, cez kremennú spaľovaciu trubicu a opäť cez dve prebublávačky s roztokom NaOH. V prvých dvoch prebublávačkách sa zachytí CO₂ na základe reakcie (4.2). Objemové zastúpenie CO₂ vo vzduchu je asi 350 ppm, takže pri prečerpaní 0,05 m³ vzduchu získame asi 15 cm³ CO₂. ^{14}C vo forme CH₄, CO a vyšších uhľovodíkov sa v prázdnej spaľovacej trubici a v trubici naplnenej CuO katalyticky oxiduje v prúde kyslíka pri teplote 600 °C na CO₂, ktorý sa zachytáva v ďalších dvoch prebublávačkách s roztokom NaOH. Roztok NaOH sa ďalej spracuje postupom uvedeným v kap. 3. Aktivita ^{14}C sa merala v proporcionálnom počítači o objeme 10 cm³. Ako pracovná náplň do

proporcionálneho počítacza sa používala zmes 70 % CH₄ + 30 % CO₂, čo nekladie tak vysoké nároky na čistotu CO₂ ako v prípade keď sa používa len samotné CO₂. Proporcionálny počítáč s pracovnou náplňou 70 % CH₄ + 30 % CO₂ má dobré pracovné charakteristiky a výsledky pri opakovaných meraniach sú reprodukovateľné. Účinnosť registrácie ¹⁴C bola 70 %. Vyvinutá metóda na meranie ¹⁴C aktivity vo forme ¹⁴CO₂ ako aj ¹⁴CH₄ a vyšších uhľovodíkov je dostatočne citlivá pre komín JE a minimálny objem vzduchu, ktorý je nutné odobrať je asi 0,03 m³.

Výsledky merania aktivity ¹⁴C v komíne JE V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach sú uvedené v tab. 4.7.

Tab. 4.7 Objemové aktivity ¹⁴C v komíne JE V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach.

JE EBO	Dátum odberu	Objemová aktivita (Bq/m ³)			Pomer k sume (%)	
		CO ₂	C _n H _m	Suma	CO ₂	C _n H _m
V-1	28.4.1984	4,5 ± 0,1				
	18.5.1984	6,4 ± 0,2				
	18.10.1984	6,1 ± 0,2	14,4 ± 0,4	20,5 ± 0,5	29,8	70,2
	7.11.1984	6,3 ± 0,2	17,4 ± 0,5	23,7 ± 0,6	26,6	73,4
V-2	27.5.1986	6,4 ± 0,2	17,0 ± 0,5	23,4 ± 0,6	27,4	72,6
	4.9.1986	6,1 ± 0,2	15,3 ± 0,4	21,4 ± 0,5	28,5	71,5
	5.11.1987	2,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1	6,9 ± 0,2	42,0	58,0
	3.5.1988	1,8 ± 0,1	5,6 ± 0,2	7,4 ± 0,2	24,3	75,7

Tieto výsledky potvrdili, že prevažnú časť aktivity ¹⁴C v komíne JE s tlakovodným jadrovým reaktorom tvorí metán a vyššie uhľovodíky (70 %) a CO₂ menej ako 30 %. Namerané aktivity ¹⁴C, ako aj podiel jednotlivých foriem sú zhodné s výsledkami, ktoré boli namerané pre tlakovodné jadrové reaktory v zahraničí [87,88]. Celková aktivita ¹⁴C vo výpustiach v komíne JE V-1 a V-2 v Jaslovských Bohuniciach v rokoch 1984 až 1987 bola okolo 20 Bq/m³ vzduchu.

Porovnaním objemových aktivít ¹⁴C v komíne JE a v mieste maximálnej prízemnej koncentrácie exhalátov sme určili, že koeficient zriedenia je v intervale 10⁻³ – 10⁻⁴, čo je súlade s údajmi uvádzanými v literatúre pre tlakovodné jadrové reaktory [87,88].

4.3 Monitorovanie ^{14}C v atmosfére

V roku 1984 sme začali robiť kontinuálne meranie atmosférického ^{14}C v atmosfére v SR. Tieto merania nadväzujú na merania atmosférického ^{14}C , ktoré sa začali na katedre už v roku 1966 a boli na určitú dobu prerušené. Odbery vzoriek robíme na dvoch miestach, a to v Bratislave a od roku 1987 aj v Žilkovciach (dozimetrická stanica v blízkosti JE Jaslovské Bohunice).

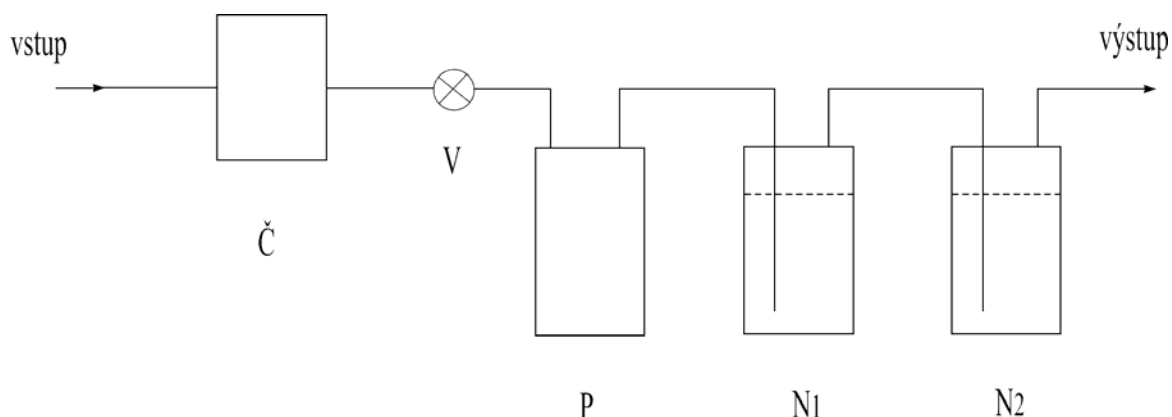
Bratislava je význačná tým, že je relatívne veľkým mestom s mnohými dopravnými komunikáciami, priemyselnými centrami a predstavuje vysoko priemyselný región. Preto sa javí ako prirodzené predpokladať, že bude oveľa viac znečistená fosílnym uhlíkom ako vidiek, prípadne prírodné prostredie, následkom čoho by mala byť znížená koncentrácia rádiouhlíka v atmosfére mesta. Ďalej sa v tejto oblasti nachádza ďalší zdroj znečistenia okrem Bratislavy. Je to Viedeň, ktorá sa nachádza približne 50 km juhozápadne od Bratislavy. Prevládajúce vetry v Bratislave sú severozápadné a severovýchodné [89]. V Bratislave sa vzorky odoberajú v areáli Fakulty matematiky, fyziky a informatiky v Mlynskej doline. Toto miesto sa síce nenachádza v centre mesta ale hraničná vrstva atmosféry je tu v plnej miere pod vplyvom veľkomestského znečistenia ovzdušia. Zo zemepisného hľadiska areál fakulty sa nachádza v zemepisnej šírke $48^{\circ} 9'$ na sever a v dĺžke $17^{\circ} 7'$ na východ, vo výške 164 m nad hladinou mora.

Žilkovce sa nachádzajú približne 60 km severovýchodne od Bratislavy v rovinatej poľnohospodárskej oblasti, v zemepisnej šírke $48^{\circ} 29'$ na sever a v dĺžke $17^{\circ} 40'$ na východ, vo výške 162 m nad hladinou mora. Najbližší zdroj znečistenia ktorý môže vplývať na koncentráciu ^{14}C v atmosfére je jadrová elektrárňa Jaslovské Bohunice, nachádzajúca sa približne 5 km severozápadne od Žilkoviec. Je teda namieste ak predpokladáme, že prípadné náhodné zvýšenie koncentrácie rádiouhlíka je dôsledkom únikov z tohto zariadenia. Druhým zdrojom znečistenia je priemyselné mesto Trnava, nachádzajúce sa 15 km od stanice severozápadným smerom. Prevládajúce vetry v tomto regióne sú severozápadné a juhovýchodné [90].

4.3.1 Separácia $^{14}\text{CO}_2$ z atmosféry

Na odber CO_2 z atmosféry sme používali dynamickú metódu absorpcie CO_2 do roztoku NaOH. Odberové zariadenie pozostáva z čerpadla vzduchu, regulačného

ventilu, prietokomera vzduchu a z dvoch nádob naplnených roztokom hydroxidu sodného (obr. 4.10).



Obr. 4.10 Schéma zariadenia na odber CO₂ z atmosféry.

Č – čerpadlo vzduchu, V – ventil na regulovanie prietoku, P – plynomer, N₁ a N₂ – nádoby na zachytávanie CO₂

Vzduchové membránové čerpadlo typ M 401 má v danom usporiadaní výkon približne 2 litre za minútu. Regulačným ventilom možno tento výkon znižovať tak, že časť prečerpávaného vzduchu sa vypúšťa naspäť do atmosféry.

V atmosfére sa nachádza v 1 m³ vzduchu asi 350 cm³ CO₂. Množstvo CO₂, ktoré chceme z atmosféry separovať závisí od objemu detektora, používaného na meranie aktivity ¹⁴C. Keď chceme z atmosféry získať 10 litrov CO₂, vzhľadom na to, že účinnosť separácie je nižšia ako 100%, je potrebné prečerpať cez roztok NaOH asi 40 m³ vzduchu. Pri mesačných odberoch CO₂ z atmosféry sa toto množstvo vzduchu prečerpá pri výkone čerpadla 1 liter za minútu.

Ďalej je potrebné zvoliť vhodnú koncentráciu roztoku NaOH, aby počas celého mesiaca nedošlo k nasýteniu roztoku oxidom uhličitým v prvej odberovej nádobe. Odberová nádoba má objem 2,5 litra a takéto množstvo roztoku koncentrácie 0,5 mol/l je schopné absorbovať až 14 litrov CO₂, čo je postačujúca kapacita po celú dobu expozície roztoku. Exponovaný roztok sa na konci mesiaca spracoval podobne ako v prípade statickej metódy absorpcie. Samostatne sa separoval BaCO₃ v prvej a druhej nádobe. Z naváženej množstva BaCO₃ v prvej a v druhej nádobe vypočítame účinnosť absorpcie CO₂ v roztoku. Keď sa v prvej nádobe zachytí M₁

gramov BaCO₃ a v druhej nádobe sa zachytí M₂ gramov, potom účinnosť absorpcie môžeme vypočítať podľa vzťahu:

$$\eta = 1 - \frac{M_2}{M_1} \quad (4.4)$$

Potom hodnotu M₁ opravíme na účinnosť absorpcie a získame celkové množstvo BaCO₃, ktoré by sa zachytilo v roztoku pri 100%-nej účinnosti absorpcie. Z tejto hodnoty môžeme vypočítať množstvo CO₂ v prečerpanom objeme vzduchu.

4.3.2 Výsledky monitorovania ¹⁴C v atmosfére

Monitorovanie ¹⁴C v atmosfére Bratislavy sa začalo v máji 1984 a v Žilkovciach boli súvislé mesačné odbery zahájené v júni 1987. Po určitom čase sme začali robiť aj kontinuálne merania pomeru stabilných izotopov uhlíka ¹³C/¹²C, ktorý je vyjadrený hodnotou δ¹³C, za účelomrobiť korekcie hodnôt δ¹⁴C na izotopickú frakcionáciu. δ¹³C analýzy boli robené v Geologickom ústave D. Štúra. V Bratislave sa tak stalo od roku 1997 a v Žilkovciach od roku 2000. Do tých čias boli korekcie robené na strednú hodnotu δ¹³C = -11 ‰, v odôvodnených prípadoch sa robili korekcie na δ¹³C = -22 ‰. Výsledky od začatia meraní až po súčasnosť uvádza tabuľka 4.8. Tieto dlhodobé merania koncentrácií ¹³C a ¹⁴C v atmosfére mali za cieľ vysvetliť a kvalitatívne popísať sezónne variácie δ¹³C a Δ¹⁴C v atmosfére, najst' súvislosti medzi nimi, lokálnymi meteorologickými podmienkami, antropogénnymi ale aj prírodnými vplyvmi. Monitorovanie rádiouhlíka v atmosfére prebieha aj na mnohých miestach v zahraničí. Jedná sa napríklad o nemecký Schauinsland, rakúsky Vermut, rumunskú Bukurešť či austrálsky Wellington [91].

Ďalšie údaje, ktoré sme v práci použili boli ECA (European clean air) dáta ¹⁴C zo stanice Jungfrauoch v Bernských Alpách [92]. Meracie prístroje sa nachádzajú vo výške 3450 m nad morom, čo vylučuje prítomnosť fosílného CO₂. Okrem toho boli do súborov dát ECA zaradené len také údaje, pri meraní ktorých boli priaznivé rozptylové podmienky a dostatočná rýchlosť vetra. Na základe ECA dát možno overovať výsledky, ktoré poskytujú modely rezervoárovej dynamiky.

Tab. 4.8 Súbor dát $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$ a $\Delta^{14}\text{C}$ z meracích staníc Bratislava a Žilkovce.

Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
V/1984	240,0	-11,0	205,3	6,0				
VI/1984	228,0	-11,0	163,6	6,0				
VII/1984	-101,0	-22,0	-106,4	6,0				
VIII/1984	165,0	-11,0	132,4	6,0				
IX/1984	189,0	-11,0	155,7	6,0				
X/1984	168,0	-11,0	135,3	6,0				
XI/1984	178,0	-11,0	145,0	6,0				
XII/1984	141,0	-11,0	109,0	6,0				
I/1985	84,0	-11,0	53,6	6,0				
II/1985	166,0	-11,0	133,4	6,0				
III/1985	268,0	-11,0	232,5	6,0				
IV/1985	186,0	-11,0	152,8	6,0				
V/1985	186,0	-11,0	152,8	6,0				
VI/1985	281,0	-11,0	245,1	6,0				
VII/1985	171,0	-11,0	138,2	6,0				
VIII/1985	112,0	-11,0	80,9	6,0				
IX/1985	78,0	-11,0	47,8	6,0				
X/1985	75,0	-11,0	44,9	6,0				
XI/1985	132,0	-11,0	100,3	6,0				
XII/1985	93,0	-11,0	62,4	6,0				
I/1986	105,0	-11,0	74,1	6,0				
II/1986	-5,0	-22,0	-11,0	6,0				
III/1986	80,0	-11,0	49,8	6,0				
IV/1986	212,0	-11,0	178,1	6,0				
V/1986	157,0	-11,0	124,6	6,0				
VI/1986	126,0	-11,0	94,5	6,0				
VII/1986	26,0	-11,0	-2,7	6,0				
VIII/1986	146,0	-11,0	113,9	6,0				
IX/1986	89,0	-11,0	58,5	6,0				
X/1986	100,0	-11,0	69,2	6,0				
XI/1986	105,0	-11,0	74,1	6,0				
XII/1986	118,0	-11,0	86,7	6,0				
I/1987	117,0	-11,0	85,7	6,0				
II/1987	-84,0	-22,0	-89,5	6,0				
III/1987	138,0	-11,0	106,1	6,0				
IV/1987	127,0	-11,0	95,4	6,0				
V/1987	182,0	-11,0	148,9	6,0				
VI/1987	171,0	-11,0	138,2	6,0	187,0	-11,0	153,8	6,0
VII/1987	134,0	-11,0	102,2	6,0	164,0	-11,0	131,4	6,0
VIII/1987	186,0	-11,0	152,2	6,0	219,0	-11,0	184,9	6,0
IX/1987	123,0	-11,0	91,6	6,0	167,0	-11,0	134,3	6,0
X/1987	129,0	-11,0	97,4	6,0	158,0	-11,0	125,6	6,0
XI/1987	117,0	-11,0	85,7	6,0	153,0	-11,0	120,7	6,0
XII/1987	106,0	-11,0	75,0	6,0	193,0	-11,0	159,6	6,0

Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
I/1988	131,0	-11,0	99,3	6,0	149,0	-11,0	116,8	6,0
II/1988	-144,0	-22,0	-149,1	6,0	87,0	-11,0	56,6	6,0
III/1988	33,0	-11,0	4,1	6,0	30,0	-11,0	1,2	6,0
IV/1988	62,0	-11,0	32,3	6,0	84,0	-11,0	53,6	6,0
V/1988	52,0	-11,0	22,5	6,0	99,0	-11,0	68,2	6,0
VI/1988	133,0	-11,0	101,3	6,0	144,0	-11,0	112,0	6,0
VII/1988	58,0	-11,0	28,4	6,0	106,0	-11,0	75,0	6,0
VIII/1988	133,0	-11,0	101,3	6,0	170,0	-11,0	137,2	6,0
IX/1988	154,0	-11,0	121,7	6,0	218,0	-11,0	183,9	6,0
X/1988	132,0	-11,0	100,3	6,0	36,0	-11,0	7,0	6,0
XI/1988	94,0	-11,0	63,4	6,0	129,0	-11,0	97,4	6,0
XII/1988	119,0	-11,0	87,7	6,0	148,0	-11,0	115,9	6,0
I/1989	-44,0	-22,0	-49,7	6,0	61,0	-11,0	31,3	6,0
II/1989	111	-11,0	79,9	6,0	119,0	-11,0	87,7	6,0
III/1989	369	-11,0	330,7	6,0	395,0	-11,0	355,9	6,0
IV/1989	169	-11,0	136,3	6,0	154,0	-11,0	121,7	6,0
V/1989	204	-11,0	170,3	6,0	157,0	-11,0	124,6	6,0
VI/1989	161	-11,0	128,5	6,0	163,0	-11,0	130,4	6,0
VII/1989	98	-11,0	67,3	6,0	122,0	-11,0	90,6	6,0
VIII/1989	165	-11,0	132,4	6,0	182,0	-11,0	148,9	6,0
IX/1989	209	-11,0	175,2	6,0	202,0	-11,0	168,3	6,0
X/1989	204	-11,0	170,3	6,0	185,0	-11,0	151,8	6,0
XI/1989	112	-11,0	80,9	6,0	154,0	-11,0	121,7	6,0
XII/1989	134	-11,0	102,2	6,0	144,0	-11,0	112,0	6,0
I/1990	121	-11,0	89,6	6,0	132,0	-11,0	100,3	6,0
II/1990	74,0	-11,0	43,9	6,0	118,0	-11,0	86,7	6,0
III/1990	95,0	-11,0	64,3	6,0	134,0	-11,0	102,3	6,0
IV/1990	147,0	-11,0	114,9	6,0	178,0	-11,0	145,0	6,0
V/1990	217,0	-11,0	182,9	6,0	285,0	-11,0	249,0	6,0
VI/1990	129,0	-11,0	97,4	6,0	172,0	-11,0	139,2	6,0
VII/1990	47,0	-11,0	17,7	6,0	169,0	-11,0	136,3	6,0
VIII/1990	143,0	-11,0	111,0	6,0	185,0	-11,0	151,8	6,0
IX/1990	116,0	-11,0	84,7	6,0	190,0	-11,0	156,7	6,0
X/1990	-48,0	-22,0	-52,7	6,0	224,0	-11,0	189,7	6,0
XI/1990	154,0	-11,0	121,7	6,0	206,0	-11,0	172,2	6,0
XII/1990	57,0	-11,0	27,4	6,0	67,0	-11,0	37,1	6,0
I/1991	76,0	-11,0	45,9	6,0	84,0	-11,0	53,6	6,0
II/1991	6,0	-11,0	-22,2	6,0	171,0	-11,0	138,2	6,0
III/1991	149,0	-11,0	116,8	6,0	190,0	-11,0	156,7	6,0
IV/1991	17,0	-11,0	-11,5	6,0	328,0	-11,0	290,8	6,0
V/1991	87,0	-11,0	56,6	6,0	374,0	-11,0	335,5	6,0
VI/1991	112,0	-11,0	80,9	6,0	106,0	-11,0	75,0	6,0
VII/1991	200,0	-11,0	166,4	6,0	342,0	-11,0	304,4	6,0
VIII/1991	159,0	-11,0	126,6	6,0	141,0	-11,0	109,0	6,0
IX/1991	51,0	-11,0	21,6	6,0	107,0	-11,0	76,0	6,0
X/1991	133,0	-11,0	101,3	6,0	122,0	-11,0	90,6	6,0
XI/1991	-41,0	-22,0	-46,8	6,0	106,0	-11,0	75,0	6,0
XII/1991	43,0	-11,0	13,8	6,0	157,0	-11,0	124,6	6,0

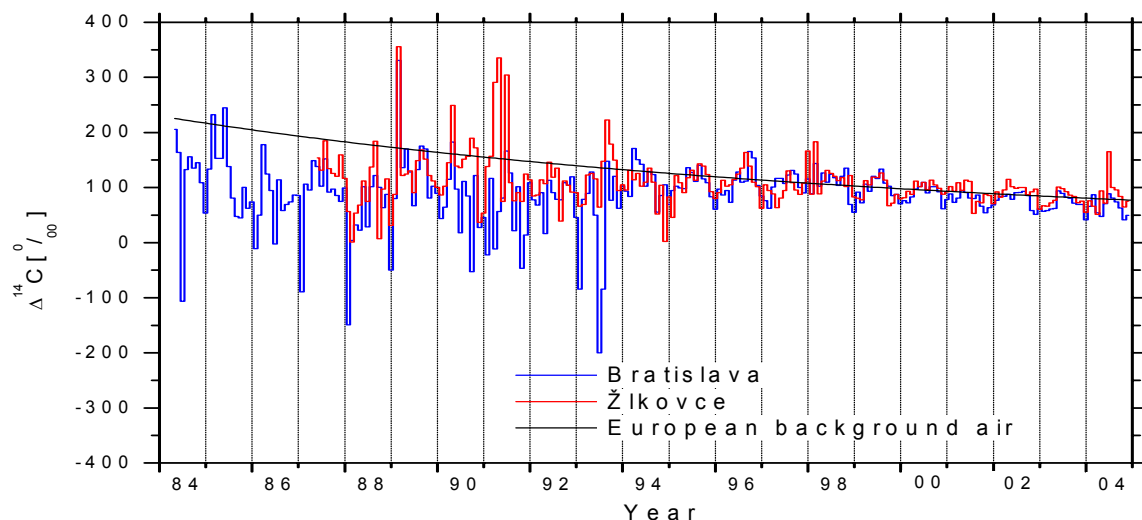
Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
I/1992	141,0	-11,0	109,0	6,0	146,0	-11,0	113,9	6,0
II/1992	109,0	-11,0	78,0	6,0	116,0	-11,0	84,7	6,0
III/1992	99,0	-11,0	68,2	6,0	118,0	-11,0	86,7	6,0
IV/1992	122,0	-11,0	90,6	6,0	146,0	-11,0	113,9	6,0
V/1992	46,0	-11,0	16,7	6,0	139,0	-11,0	107,1	6,0
VI/1992	145,0	-11,0	112,9	6,0	179,0	-11,0	146,0	6,0
VII/1992	122,0	-11,0	90,6	6,0	151,0	-11,0	118,8	6,0
VIII/1992	110,0	-11,0	78,9	6,0	168,0	-11,0	135,3	6,0
IX/1992	109,0	-11,0	78,0	6,0	69,0	-11,0	39,1	6,0
X/1992	141,0	-11,0	109,0	6,0	144,0	-11,0	112,0	6,0
XI/1992	136,0	-11,0	104,2	6,0	136,0	-11,0	104,2	6,0
XII/1992	152,0	-11,0	119,7	6,0	123,0	-11,0	91,6	6,0
I/1993	76,0	-11,0	45,9	6,0	122,0	-11,0	90,6	6,0
II/1993	-79,0	-22,0	-84,5	6,0	97,0	-11,0	66,3	6,0
III/1993	110,0	-11,0	78,9	6,0	100,0	-11,0	69,2	6,0
IV/1993	121,0	-11,0	89,6	6,0	155,0	-11,0	122,7	6,0
V/1993	161,0	-11,0	128,5	6,0	158,0	-11,0	125,6	6,0
VI/1993	80,0	-11,0	49,8	6,0	148,0	-11,0	115,9	6,0
VII/1993	-195,0	-22,0	-199,8	6,0	95,0	-11,0	64,3	6,0
VIII/1993	-80,0	-22,0	-84,5	6,0	181,0	-11,0	147,9	6,0
IX/1993	181,0	-11,0	147,9	6,0	258,0	-11,0	222,8	6,0
X/1993	108,0	-11,0	77,0	6,0	213,0	-11,0	179,0	6,0
XI/1993	153,0	-11,0	120,7	6,0	183,0	-11,0	149,9	6,0
XII/1993	93,0	-11,0	62,4	6,0	126,0	-11,0	94,5	6,0
I/1994	134,0	-11,0	102,2	6,0	137,0	-11,0	105,2	6,0
II/1994	125,0	-11,0	93,5	6,0	127,0	-11,0	95,4	6,0
III/1994	115,0	-11,0	83,8	6,0	164,0	-11,0	131,4	6,0
IV/1994	205,0	-11,0	171,3	6,0	146,0	-11,0	114,0	6,0
V/1994	184,0	-11,0	150,8	6,0	158,0	-11,0	125,6	6,0
VI/1994	175,0	-11,0	142,1	6,0	134,0	-11,0	102,2	6,0
VII/1994	134,0	-11,0	102,2	6,0	142,0	-11,0	110,0	6,0
VIII/1994	162,0	-11,0	129,5	6,0	168,0	-11,0	135,3	6,0
IX/1994	156,0	-11,0	123,6	6,0	142,0	-11,0	110,0	6,0
X/1994	86,0	-11,0	55,6	6,0	82,0	-11,0	51,7	6,0
XI/1994	117,0	-11,0	85,7	6,0	136,0	-11,0	104,2	6,0
XII/1994	137,0	-11,0	105,2	6,0	31,0	-11,0	2,1	6,0
I/1995	100,0	-11,0	69,2	6,0	114,0	-11,0	82,8	6,0
II/1995	126,0	-11,0	94,5	6,0	76,0	-11,0	45,9	6,0
III/1995	134,4	-11,0	102,6	6,0	154,0	-11,0	121,7	6,0
IV/1995	130,6	-11,0	98,9	6,0	141,0	-11,0	109,0	6,0
V/1995	130,0	-11,0	98,4	6,0	122,0	-11,0	90,6	6,0
VI/1995	168,9	-11,0	136,2	6,0	150,0	-11,0	117,8	6,0
VII/1995	160,0	-11,0	127,5	6,0	164,0	-11,0	131,4	6,0
VIII/1995	143,3	-11,0	111,3	6,0	145,0	-11,0	112,9	6,0
IX/1995	173,3	-11,0	140,4	6,0	176,0	-11,0	143,1	6,0
X/1995	147,8	-11,0	115,7	6,0	172,0	-11,0	139,2	6,0
XI/1995	140,6	-11,0	108,7	6,0	156,0	-11,0	123,6	6,0
XII/1995	115,0	-10,8	83,4	6,0	124,0	-11,0	92,5	6,0

Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
I/1996	91,4	-11,0	60,8	6,0	111,0	-11,0	79,9	6,0
II/1996	119,0	-15,3	97,2	6,0	122,0	-11,0	90,6	6,0
III/1996	118,0	-11,0	86,7	6,0	145,0	-11,0	112,9	6,0
IV/1996	126,0	-11,0	94,5	6,0	134,0	-11,0	102,2	6,0
V/1996	104,0	-11,0	73,1	6,0	137,0	-11,0	105,2	6,0
VI/1996	149,0	-9,6	113,7	6,0	147,0	-11,0	114,9	6,0
VII/1996	161,0	-11,0	128,5	6,0	157,0	-11,0	124,6	6,0
VIII/1996	145,0	-9,7	109,9	6,0	168,0	-11,0	135,3	6,0
IX/1996	146,0	-10,1	111,8	6,0	197,0	-11,0	163,5	6,0
X/1996	198,0	-11,4	165,5	6,0	172,0	-11,0	139,2	6,0
XI/1996	187,0	-11,0	153,8	6,0	142,0	-11,0	110,0	6,0
XII/1996	135,0	-11,2	103,6	6,0	133,0	-11,0	101,3	6,0
I/1997	112,0	-12,7	84,7	4,8	93,0	-11,0	62,4	6,0
II/1997	104,0	-12,5	76,5	10,3	137,0	-11,0	105,2	6,0
III/1997	91,0	-11,8	62,3	5,7	126,0	-11,0	94,5	6,0
IV/1997	132,0	-11,4	101,1	5,8	120,0	-11,0	88,6	6,0
V/1997	148,0	-11,5	116,9	5,3	94,0	-11,0	63,4	6,0
VI/1997	148,0	-11,5	116,9	4,9	112,0	-11,0	80,9	6,0
VII/1997	133,0	-13,8	107,7	5,3	126,0	-11,0	94,5	6,0
VIII/1997	156,0	-10,7	123,0	5,3	163,0	-11,0	130,4	6,0
IX/1997	171,0	-8,0	131,3	7,3	141,0	-11,0	109,0	6,0
X/1997	155,0	-11,8	124,6	5,7	127,0	-11,0	95,4	6,0
XI/1997	134,0	-10,0	100,0	5,8	119,0	-11,0	87,7	6,0
XII/1997	122,0	-10,8	90,2	5,7	140,0	-11,0	108,1	6,0
I/1998	147,0	-11,4	115,8	5,4	199,9	-11,0	166,3	6,0
II/1998	113,6	-14,0	89,1	5,9	119,2	-11,0	87,9	6,0
III/1998	177,1	-10,8	143,7	6,4	217,1	-11,0	183,0	6,0
IV/1998	134,7	-10,8	102,4	5,4	119,7	-11,0	88,4	6,0
V/1998	159,2	-11,0	126,7	6,4	143,6	-11,0	111,6	6,0
VI/1998	145,9	-9,2	109,7	5,4	163,7	-11,0	131,1	6,0
VII/1998	162,6	-8,5	124,2	7,4	158,1	-11,0	125,7	6,0
VIII/1998	151,4	-10,3	117,5	5,4	152,6	-11,0	120,3	6,0
IX/1998	133,1	-12,	103,6	6,4	144,8	-11,0	112,8	6,0
X/1998	155,9	-9,6	120,3	6,4	150,3	-11,0	118,1	6,0
XI/1998	165,4	-12,1	135,3	5,5	133,6	-11,0	101,9	6,0
XII/1998	104,1	-9,4	69,6	5,8	154,2	-11,0	121,9	6,0
I/1999	88,7	-9,5	54,9	6,3	114,2	-11,0	83,1	6,3
II/1999	122,5	-11,2	91,5	6,3	111,4	-11,0	80,4	6,3
III/1999	103,7	-10,7	72,1	6,3	108,6	-11,0	77,6	6,3
IV/1999	138,6	-10,6	105,9	6,3	144,7	-10,9	112,5	6,9
V/1999	134,7	-6,7	93,1	6,8	136,4	-11,0	104,8	6,9
VI/1999	156,9	-9,2	120,3	5,9	151,3	-11,0	119,2	6,9
VII/1999	151,3	-9,8	116,4	5,9	150,2	-11,0	118,1	5,5
VIII/1999	169,6	-9,6	133,6	6,4	159,1	-10,9	126,4	5,5
IX/1999	138,0	-11,9	108,1	5,9	145,8	-10,9	113,6	5,5
X/1999	135,3	-10,6	102,5	5,9	97,6	-11,1	67,1	5,4
XI/1999	117,0	-10,9	85,4	6,8	110,9	-7,4	71,8	5,9
XII/1999	119,2	-10,9	87,6	5,8	119,2	-10,9	87,6	5,9

Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
I/2000	95,4	-13,5	70,2	4,9	105,9	-13,1	79,5	5,4
II/2000	107,0	-11,3	76,6	5,3	113,1	-10,7	81,3	5,8
III/2000	100,4	-12,5	72,2	5,3	124,8	-10,8	92,9	5,8
IV/2000	114,8	-10,7	83,0	5,4	119,2	-10,9	87,6	4,9
V/2000	132,5	-9,5	97,4	5,4	144,2	-10,8	111,7	5,4
VI/2000	139,8	-8,5	102,1	5,9	132,0	-11,5	101,5	6,9
VII/2000	129,2	-16,2	109,3	6,4	139,2	-11,9	109,3	6,9
VIII/2000	123,7	-10,2	90,4	6,4	125,3	-12,2	96,5	6,9
IX/2000	137,5	-9,2	101,5	6,4	144,8	-11,4	113,7	6,9
X/2000	136,4	-9,6	101,5	6,4	134,8	-11,8	104,8	6,9
XI/2000	120,4	-12,4	92,1	5,9	127,6	-12,2	98,7	6,4
XII/2000	92,1	-11,0	61,6	5,8	115,4	-12,8	88,2	6,4
I/2001	105,0	-12,9	78,3	6,3	118,3	-13,3	92,2	5,4
II/2001	108,3	-16,0	88,3	5,8	132,8	-11,3	101,7	5,4
III/2001	102,8	-11,6	73,3	4,9	117,8	-14,0	93,3	5,9
IV/2001	109,4	-12,2	81,1	5,4	137,8	-12,3	108,9	5,4
V/2001	130,6	-9,0	94,4	5,4	122,8	-12,6	95,0	5,4
VI/2001	123,3	-10,7	91,1	5,8	145,6	-10,9	113,3	6,4
VII/2001	117,8	-8,6	81,1	5,8	130,0	-16,6	111,1	5,4
VIII/2001	111,1	-11,0	80,0	5,4	82,2	-11,6	53,3	5,3
IX/2001	120,0	-10,1	86,7	5,8	102,8	-12,4	75,0	5,8
X/2001	97,8	-10,6	66,1	6,3	98,9	-12,9	72,2	6,3
XI/2001	86,1	-10,2	53,9	5,3	113,3	-13,5	87,8	6,3
XII/2001	93,9	-11,0	63,3	5,3	110,0	-14,0	85,6	6,3
I/2002	93,3	-13,7	68,6	5,3	96,1	-13,5	70,9	5,3
II/2002	103,3	-13,1	77,0	5,4	118,9	-13,0	92,1	5,8
III/2002	115,6	-10,9	84,1	4,9	108,9	-13,0	82,2	4,9
IV/2002	115,6	-11,0	84,4	5,4	125,0	-12,0	95,8	5,4
V/2002	121,7	-9,8	87,6	5,4	144,4	-12,1	114,9	5,9
VI/2002	113,3	-9,4	78,6	5,4	130,6	-12,1	101,5	5,4
VII/2002	128,3	-8,5	91,0	5,4	128,9	-11,7	98,8	5,4
VIII/2002	125,0	-10,0	91,3	5,0	128,9	-12,2	99,9	5,4
IX/2002	126,7	-10,2	93,3	5,4	129,4	-12,1	100,1	5,4
X/2002	118,9	-10,2	85,8	5,0	115,0	-12,5	87,2	5,4
XI/2002	92,8	-9,2	58,2	5,3	121,7	-11,8	92,1	5,4
XII/2002	75,6	-13,7	51,3	5,3	124,4	-12,9	97,2	4,9
I/2003	91,1	-11,1	61,1	4,9	86,7	-13,1	60,6	4,9
II/2003	76,7	-15,7	56,7	5,3	93,3	-13,2	67,2	4,9
III/2003	89,4	-10,7	58,3	4,9	92,2	-13,1	66,1	4,9
IV/2003	91,1	-11,2	61,1	4,9	101,7	-11,6	72,2	4,9
V/2003	96,7	-9,4	62,2	4,9	106,7	-11,3	76,7	5,4
VI/2003	121,7	-12,7	93,9	5,4	131,1	-11,8	101,1	5,4
VII/2003	123,9	-9,8	89,4	5,4	128,9	-11,4	98,3	6,3
VIII/2003	116,1	-9,7	82,2	5,4	123,3	-11,3	92,8	6,3
IX/2003	111,7	-10,9	80,6	5,4	114,4	-12,3	86,1	6,3
X/2003	105,0	-9,9	71,7	5,3	113,3	-11,7	83,9	4,9
XI/2003	89,4	-15,8	69,4	4,9	101,1	-12,1	72,8	5,4
XII/2003	101,7	-10,3	69,4	5,3	102,8	-12,8	75,6	5,4

Čas	Bratislava				Žilkovce			
	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}]$	$\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$	$\sigma\Delta^{14}\text{C}[\text{‰}]$
I/2004	71,7	-15,1	50,6	4,9	82,2	-12,6	55,6	4,9
II/2004	96,1	-13,9	71,7	5,3	103,9	-12,5	76,1	5,4
III/2004	118,3	-8,1	80,6	5,4	93,3	-13,0	67,2	4,9
IV/2004	84,4	-9,8	51,1	5,3	78,3	-11,3	48,9	5,3
V/2004	77,8	-11,4	48,3	4,9	121,7	-11,1	90,6	5,4
VI/2004	101,7	-11,4	71,7	4,9	98,9	-11,7	70,0	4,9
VII/2004	120,0	-9,7	85,6	5,4	195,0	-11,5	162,8	5,1
VIII/2004	112,2	-12,1	83,3	4,9	128,3	-12,0	98,9	4,9
IX/2004	105,0	-13,6	80,0	4,9	124,4	-12,4	96,1	4,9
X/2004	93,3	-8,7	57,8	5,3	111,7	-14,2	87,8	4,9
XI/2004	71,7	-12,0	43,9	4,4	92,2	-13,2	66,7	4,5
XII/2004	7,94	-9,6	46,1	4,9	103,3	-13,7	78,3	4,5

Na obr. 4.11 sú uvedené výsledky zobrazené graficky, pre Bratislavu v časovom intervale od 1984 do 2004 a pre Žilkovce v časovom období od 1987 do 2004. Pre porovnanie prerušovaná čiara na obr. 4.10 ukazuje dlhodobý trend ročných hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ v Európskom čistom vzduchu. Pre roky 1984-1992 bola trendová čiara vypočítaná podľa rovnice $y=6.10^{11}x^{-4,8937}$, kde y je ročná stredná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosférickom CO_2 a x je kalendárny rok. Trendová čiara bola extrapolovaná na roky 1993-2004 tým istým spôsobom. Priebeh $\Delta^{14}\text{C}$ hodnôt na obr. 4.11 môžeme rozdeliť na dve rôzne obdobia, obdobie pred rokom 1993 a obdobie po roku 1993.



Obr. 4.11 Mesačné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosférickom CO_2 v Bratislave a v Žilkovciach. Prerušovaná čiara predstavuje dlhodobý trend ročných priemerov $\Delta^{14}\text{C}$ pre Európsky čistý vzduch.

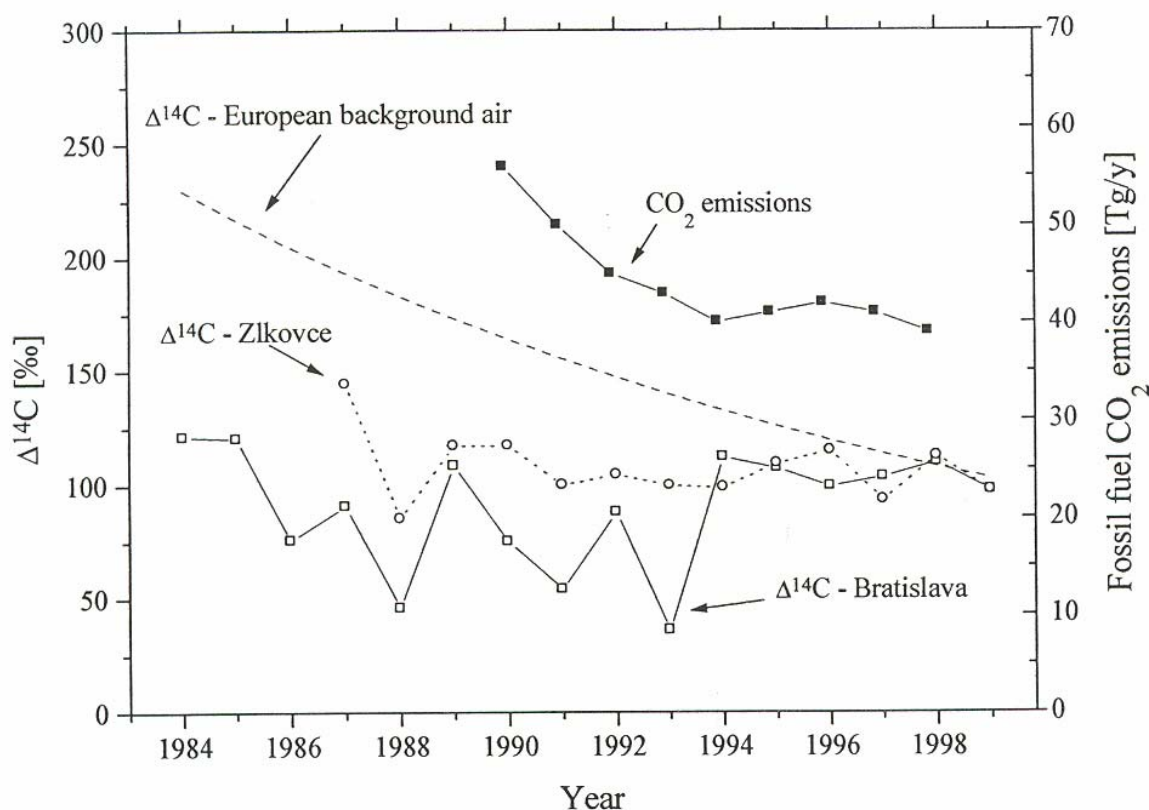
To prvé je charakterizované výraznými minimami $\Delta^{14}\text{C}$ v zimných mesiacoch a relatívnymi maximami $\Delta^{14}\text{C}$ v skorých letných mesiacoch. Veľmi nízke a niekedy negatívne hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ boli namerané väčšinou v januári a vo februári ako dôsledok vysokého prísunu fosílného CO_2 do atmosféry (Suessov efekt). Relatívne zvýšenia $\Delta^{14}\text{C}$ na jar a v skorých letných mesiacoch sú spôsobené zvýšeným prísunom stratosferického vzduchu do atmosféry.

Suessove minimá $\Delta^{14}\text{C}$ v Žilkovciach nie sú tak zreteľné ako sú v Bratislave, hoci boli tiež pozorované. Je to v dôsledku toho, že odberové miesto Žilkovce nie je situované priamo vo veľkomestkej oblasti. Znečistenie fosílnym CO_2 môže byť spôsobené blízkym mestom Trnava. Z údajov z Bratislavy a Žilkoviec môžeme vidieť tiež mesačné priemery $\Delta^{14}\text{C}$ hodnôt, ktoré sú vysoko nad požadovú čiarou. Tieto hodnoty poukazujú na dva píky, marec 1989 a máj 1990, kedy boli vysoké hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ namerané súčasne v Bratislave a Žilkovciach. V týchto mesiacoch prevládajúce severovýchodné vetry dosiahli hodnotu okolo 50 % a vplyv technogénneho ^{14}C z Jaslovských Bohuníc bol pozorovaný aj v Bratislave. Zvýšené hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ nie vždy boli namerané na oboch stanicách. To je dokumentované napr. vysokými hodnotami $\Delta^{14}\text{C}$ nameranými v apríli, máji a júli 1991 len v Žilkovciach. V týchto mesiacoch prevládal v Bratislave severozápadný vietor a preto prenos znečistenia medzi oboma stanicami je malý.

V tom istom období niektoré Suessove minimá $\Delta^{14}\text{C}$ boli namerané v Bratislave aj v letných mesiacoch. Je to možné vidieť väčšinou v júli a v auguste 1993. Tento efekt môže byť pripísaný jednak lokálnemu zvýšeniu emisií fosílného CO_2 , ale aj prísunom fosílného CO_2 zo vzdialenejšieho zdroja (napr. Viedeň). Vplyv druhého zdroja znečistenia je pravdepodobne tiež možný, pretože v týchto mesiacoch prevažuje severozápadný vietor (asi 70 %).

Správanie $\Delta^{14}\text{C}$ hodnôt obidvoch meracích staníc sa zmenilo po roku 1993. V tomto období sa neobjavujú výrazné maximá a minimá a hodnoty z obidvoch staníc majú podobný priebeh. Korelačná analýza $\Delta^{14}\text{C}$ údajov pre obidve odberové miesta merané v časovom období 1994-2004 ukazuje, že korelačný koeficient je približne 0,5. Rôzne správanie hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ pred rokom 1993 a po roku 1993 by mohlo byť spôsobené dvomi dôvodmi. Prvým dôvodom je, že koncentrácia fosílného CO_2 bola nižšia ako v predchádzajúcich rokoch. Toto by mohlo byť potvrdené tiež výpočtom emisií fosílného CO_2 na Slovensku pre roky 1990-1998 [93, 94]. Podľa

tohto výpočtu celková emisia fosilného CO₂ poklesla asi o 28 % v rokoch 1990-1994 v porovnaní s rokom 1990, keď celková emisia CO₂ v dôsledku spaľovania fosilných palív bola 57 Tg/rok. Od roku 1994 táto emisia dosiahla konštantnú hodnotu, rovnú približne 41 Tg/rok. Tento pokles emisií fosilného CO₂ spôsobil nárast koncentrácie ¹⁴C v atmosferickom CO₂.



Obr. 4.12 Ročné stredné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosferickom CO₂ v Bratislave a v Žilovciach pre roky 1984-1998.

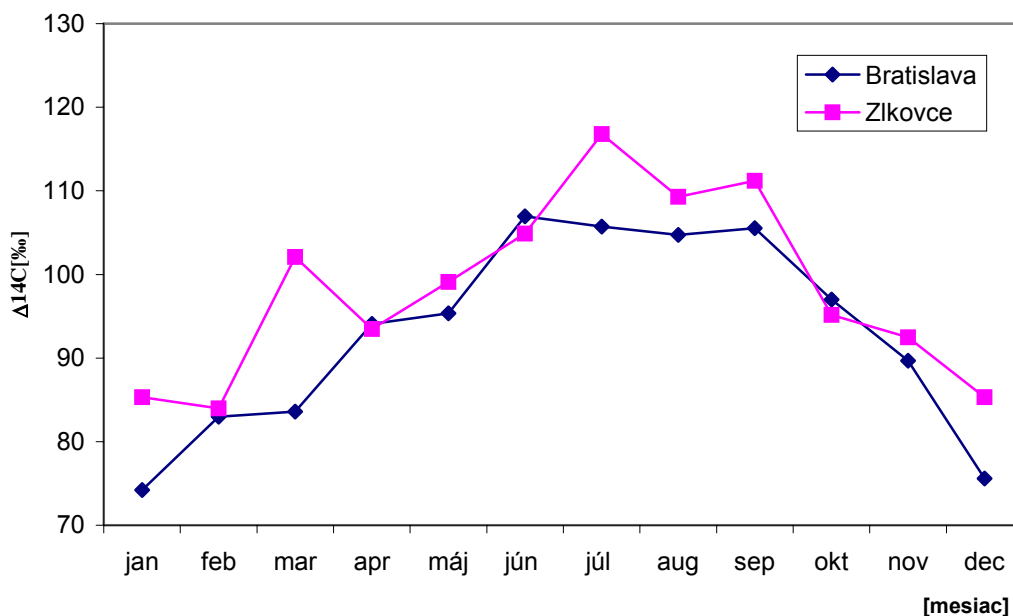
Na obr. 4.12 sú zobrazené ročné stredné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosferickom CO₂ v Bratislave a v Žilovciach. Do výpočtu pre ročné stredné hodnoty neboli vzaté mesačné priemerné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$, ktoré sa nachádzajú nad trendovou čiarou na obr. 4.11, v dôsledku eliminácie vplyvu technogénneho ¹⁴C na priebeh $\Delta^{14}\text{C}$ hodnôt. Prerušovaná čiara reprezentuje ročné priemerné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v Európskom čistom vzduchu, tak ako na obr. 4. 11. Tmavá krivka zobrazuje celkovú emisiu fosilného CO₂ na Slovensku určenú podľa IPCC metódy [93,94]. Priebehy ročných priemerov $\Delta^{14}\text{C}$ pre obidve stanice sú do roku 1993 výrazne nižšie ako v Európskom čistom vzduchu. Toto je dôsledok veľkého, premenlivého množstva emisií fosilného CO₂ do

atmosféry. V nasledujúcich rokoch merania $\Delta^{14}\text{C}$ pre obidve odberové miesta sa viac približujú Európskemu čistému vzduchu.

Pred rokom 1994 ročné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ namerané v Bratislave boli v priemere o 50 % nižšie a v Žilkovciach asi o 20 % nižšie v porovnaní s $\Delta^{14}\text{C}$ hodnotami v Európskom čistom vzduchu. V tomto období hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v Žilkovciach boli približne asi o 30 % vyššie ako v Bratislave. Z toho vidieť, že veľký zdroj emisií predstavuje vysoko priemyselná Bratislava a že miesta s rozdielnymi hladinami emisií fosilného CO_2 môžu veľmi ovplyvniť $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosférickom CO_2 .

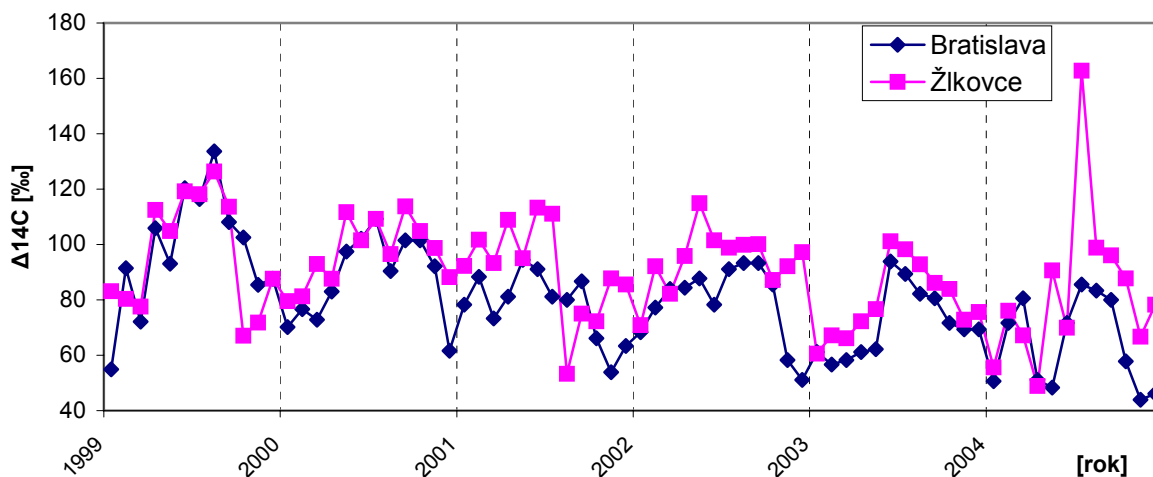
Od roku 1994 neboli veľké rozdiely v ročných hodnotách $\Delta^{14}\text{C}$ medzi oboma stanicami. To je prevažne spôsobené zvýšením ročných hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ v Bratislave. To potvrdzuje pokles množstva emisií fosilného CO_2 do atmosféry v Bratislave, a je to v zhode s vypočítaným trendom emisií fosilného CO_2 na Slovensku [93,94].

Pre stabilné obdobie 1994-2004 je na obr. 4.13 zobrazený priebeh priemerných ročných hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ pre obidve odberové miesta. Hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ pre Bratislavu a Žilkovce majú veľmi podobný priebeh. Dosahujú maximum v letných mesiacoch (august) a minimum v zime (od decembra do februára), s sezónnou variáciou od 73 do 107 ‰ pre Bratislavu a od 85 do 117 ‰ pre Žilkovce. Vysoká hodnota ($\Delta^{14}\text{C}=102$ ‰) v priemerných ročných $\Delta^{14}\text{C}$ priebehoch pre Žilkovce v marci je dôsledok vysokej mesačnej hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ nameranej na tejto stanici v marci 1998.



Obr. 4.13 Priemerné ročné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosférickom CO_2 v Bratislave a v Žilkovciach. Obidva priebehy obsahujú hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ pre roky 1994-2004.

Od roku 1999 sme v odoberaných vzorkách CO₂ okrem obsahu ¹⁴C, začali určovať aj obsah ¹³C, definovaný hodnotou δ¹³C. Na základe δ¹³C sme robili korekciu vzoriek na izotopickú frakcionáciu, ale na základe δ¹³C môžeme poukázať aj vplyv fosílného CO₂ na Δ¹⁴C. Na obr. 4.14 je zobrazený priebeh mesačných hodnôt Δ¹⁴C v atmosfére Bratislavy a Žilkoviec pre roky 1999-2004.



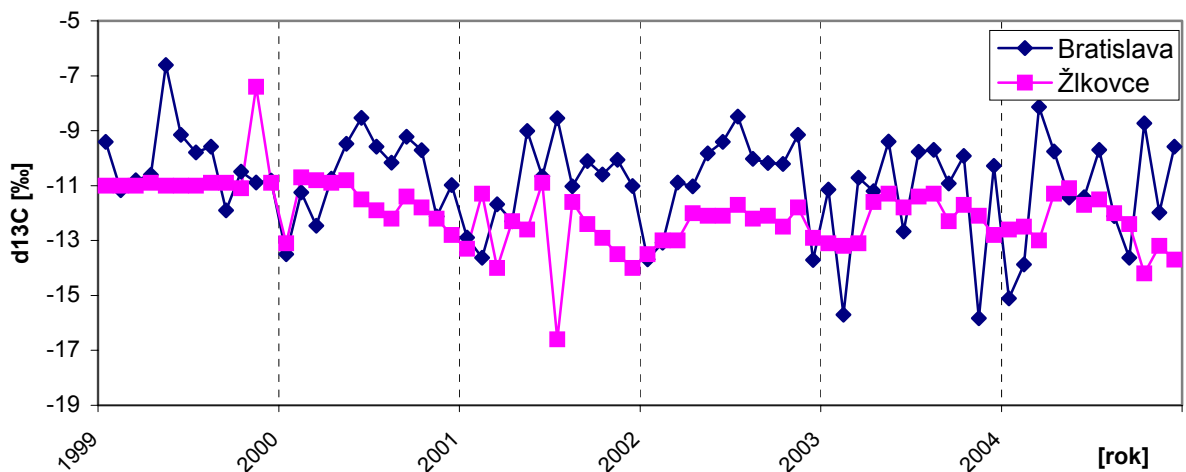
Obr. 4.14 Priebeh mesačných hodnôt Δ¹⁴C v atmosfére Bratislavy a Žilkoviec pre obdobie 1999-2004.

Dáta z oboch lokalít vykazujú postupný pokles strednej hodnoty Δ¹⁴C, na ktorú je naložená tlmená variácia. V ďalšom ukážeme, že stredná hodnota klesá približne exponenciálne s časom. Postupný pokles koncentrácie rádiouhlíka v atmosfére je prejavom výmenných procesov medzi atmosférou a ostatnými zemskými rezervoármi. Namerané dáta nám zároveň poskytujú experimentálny dôkaz toho, že fosílna znečistenie atmosféry má vplyv na Δ¹⁴C. V Bratislave, ktorá má zrejme atmosféru zaťaženú emisiami fosílného CO₂ podstatne viac ako Žilkovce, je totiž stredná hodnota Δ¹⁴C za obdobie 1999-2004 približne o 10,5 ‰ nižšia.

Variácia, ktorá je superponovaná na strednú hodnotu, má periódu 1 rok. Jej amplitúda tak isto s časom približne exponenciálne klesá, pričom čas, za ktorý klesne na polovicu pôvodnej hodnoty, je rádovo na úrovni 7,8 roka v Bratislave a 10,2 roka v Žilkovciach. Minimá pozorujeme v zimných mesiacoch, maximá sú naopak charakteristické pre letné obdobie (viď obr. 4.13). Na vzniku variácie Δ¹⁴C sa podieľa viacero efektov, z ktorých nasledujúce tri majú dominantný vplyv:

1. K prísunu ^{14}C dochádza v skorých jarných mesiacoch, kedy je zvýšená pravdepodobnosť vpádov stratosferického vzduchu do troposféry. Následne pozorujeme nárast $\Delta^{14}\text{C}$.
2. Za pokles v zimných mesiacoch je pravdepodobne zodpovedný zvýšený prísun fosílného CO_2 do atmosféry (Suessov efekt).
3. Lokálne meteorologické podmienky vplyvajú na turbulentné toky substancií v horizontálnom aj vertikálnom smere a tým nezanedbateľne ovplyvňujú koncentráciu $\Delta^{14}\text{C}$.

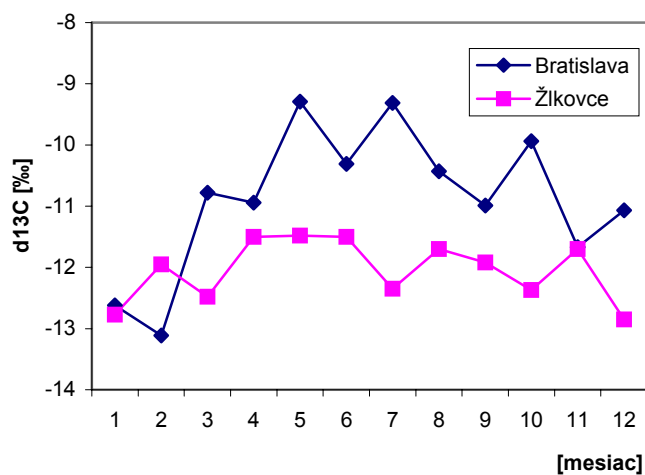
Na obr. 4.15 je zobrazený časový chod $\delta^{13}\text{C}$ v atmosfére Bratislavy a Žiloviec. Regresná analýza potvrdila, že v prípade $\delta^{13}\text{C}$ nepozorujeme pokles strednej hodnoty v čase. To je v súlade s očakávaniami, nakoľko atmosférický ^{13}C rezervoár by sa mal nachádzať v rovnováhe s okolím. Ukazuje sa, že stredná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v Žilovciach je cca o 1‰ nižšia ako v Bratislave. Vzhľadom na vyšší stupeň fosílného znečistenia Bratislavy by však bol logický skôr opačný scenár. Pravdepodobne k tejto skutočnosti prispievajú efekty, ktoré sa v zastavanom mestskom prostredí nedokážu vyvinúť do takej miery ako na vidieku. Jedná sa zrejme hlavne o exhaláciu pôdneho CO_2 , ktorý je chudobnejší na ^{13}C .



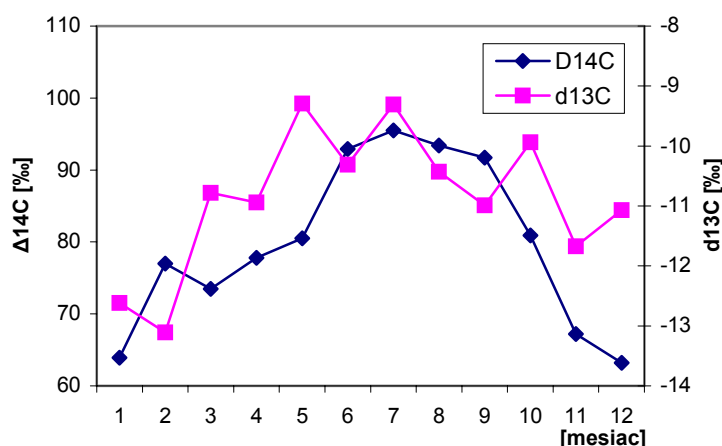
Obr. 4.15 Priebeh $\delta^{13}\text{C}$ v atmosfére Bratislavy a Žiloviec pre roky 1999-2004.

Keďže efekty periodickej povahy, ktoré vplyvajú na koncentráciu ^{13}C , sú principiálne rovnaké ako v prípade ^{14}C (s výnimkou efektu 1.), prítomnosť variácií $\delta^{13}\text{C}$ by sa javila logickou. Tieto variácie sa aj experimentálne potvrdili a na obr. 4.15 je ich vidieť. Predpoklad, že ich vyvolávajú rovnaké podnety, sa javí opodstatneným

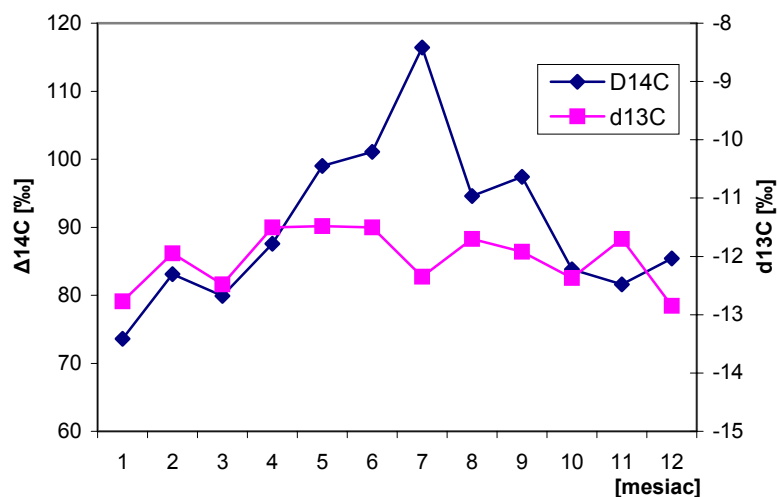
aj vďaka tomu, že korelujú s variáciami $\Delta^{14}\text{C}$ (obr. 4.17 a 4.18). Oscilácia Žlkoviec predbieha bratislavskú o 11 dní, maximum opäť pripadá približne na začiatok júla. Avšak na rozdiel od $\Delta^{14}\text{C}$ variácie $\delta^{13}\text{C}$ majú až 3,5 krát väčšiu amplitúdu v mestskej atmosfére, než je tomu vo vidieckej (viď obr. 4.16). Ak uvážime, že jedným z hlavných rozdielov medzi atmosférou veľkomesta a vidieka je miera znečistenia, potom tieto argumenty logicky vyúsťujú do hypotézy, že Suessov efekt je zrejme jednou z dominantných príčin vzniku variácií.



Obr. 4.16 Porovnanie priemernej ročnej variácie $\delta^{13}\text{C}$ v Bratislave a v Žilkovciach za obdobie 1999-2004.



Obr. 4.17 Porovnanie priemerných ročných variácií $\Delta^{14}\text{C}$ a $\delta^{13}\text{C}$ v atmosfére Bratislavy za obdobie 1999-2004.



Obr. 4.18 Porovnanie priemerných ročných variácií $\Delta^{14}\text{C}$ a $\delta^{13}\text{C}$ v atmosfére Žilkoviec za obdobie 1999-2004.

4.3.3 Harmonická analýza ^{14}C variácií

V snahe zachytiť ročný chod $\Delta^{14}\text{C}$ vo forme určitej funkcie bolo nutné vylúčiť náhodné extrémne hodnoty, u ktorých je nepravdepodobné, že sú následkom bežných atmosférických, či exhalačných a rozptylových podmienok. Jedná sa o údaje namerané VIII/1987, IX/1988, III/1989, IX/1989, X/1989, V/1990, VII/1993, IX/1993, I/1998 a III/1998. Údaje pred rokom 1994 javia len slabé známky akejkoľvek pravidelnosti a preto fitovať ich nemá zmysel. Avšak dáta po roku 1994 už majú periodický charakter a pri detailnejšom pohľade pობадáme aj určitý útlm amplitúdy kmitov a pokles strednej hodnoty, na ktorú sú kmity superponované. Za účelom určenia najvhodnejšej funkcie, ktorá by realisticky opisovala namerané priebehy sme previedli harmonickú analýzu dát rok po roku [95]. Opravené dáta sme fitovali funkciou:

$y = A + B \cos(\omega t + C)$, kde jednotlivé symboly majú nasledovný význam: A – priemerná ročná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$, B – absolútna hodnota variácií $\Delta^{14}\text{C}$, $\omega = 360^\circ/T$ – uhlová rýchlosť, T = 12 (mesiac) – perióda, C – fázový posuv. Výsledky analýz sú zhrnuté v tab. 4.9 a 4.10 a graficky sú znázornené na obr. 4.19 až 4.24 na osi x uvedených obrázkov je nanesený čas, počítaný od roku 1900.

Tab. 4.9 Výsledky harmonickej analýzy pre Bratislavu.

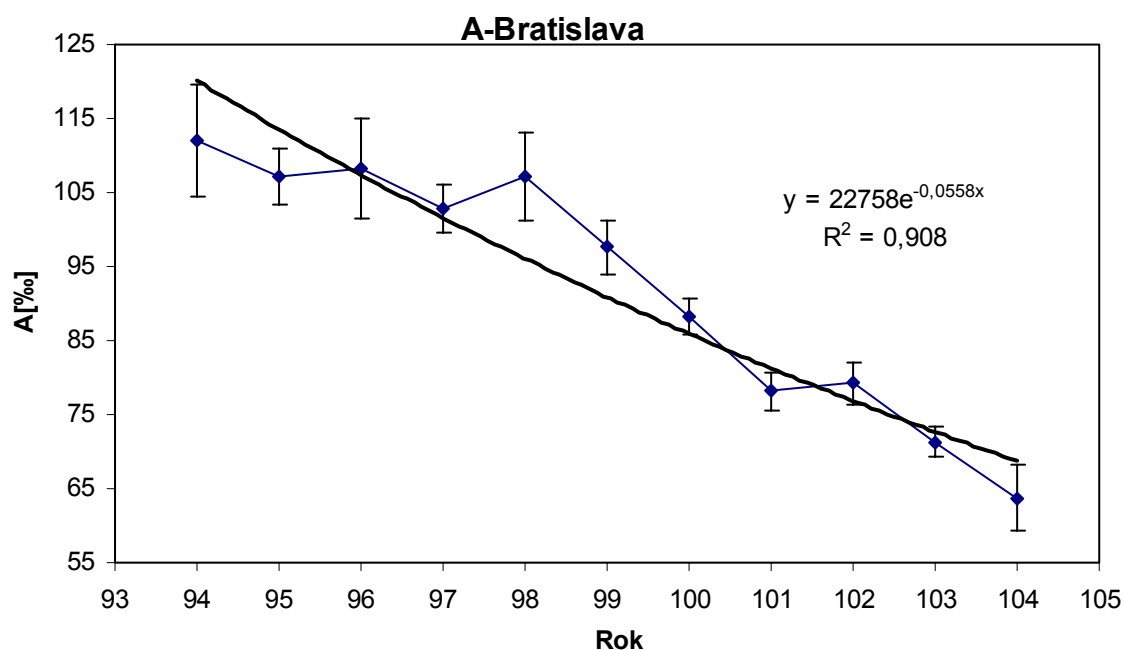
rok	Bratislava, $y=A+B\cos(\omega t+C)$						
	A	σ	B	σ	C	σ	R ²
94	112,12	7,58	30,01	10,72	0,56	0,06	0,465
95	107,23	3,84	23,06	5,43	0,37	0,04	0,667
96	108,26	6,82	29,07	9,64	0,22	0,05	0,503
97	102,93	3,23	25,22	4,57	0,33	0,03	0,772
98	107,18	6,04	15,81	8,94	0,37	0,08	0,31
99	97,62	3,57	25,06	5,05	0,39	0,03	0,732
100	88,21	2,45	17,7	3,46	0,39	0,03	0,744
101	78,13	2,57	12,21	3,63	0,56	0,05	0,557
102	79,27	2,88	13,49	4,07	0,46	0,05	0,55
103	71,33	2,06	14,54	2,91	0,35	0,03	0,735
104	63,72	4,51	12,69	6,38	0,44	0,08	0,305

Tab. 4.10 Výsledky harmonickej analýzy pre Žilkovce.

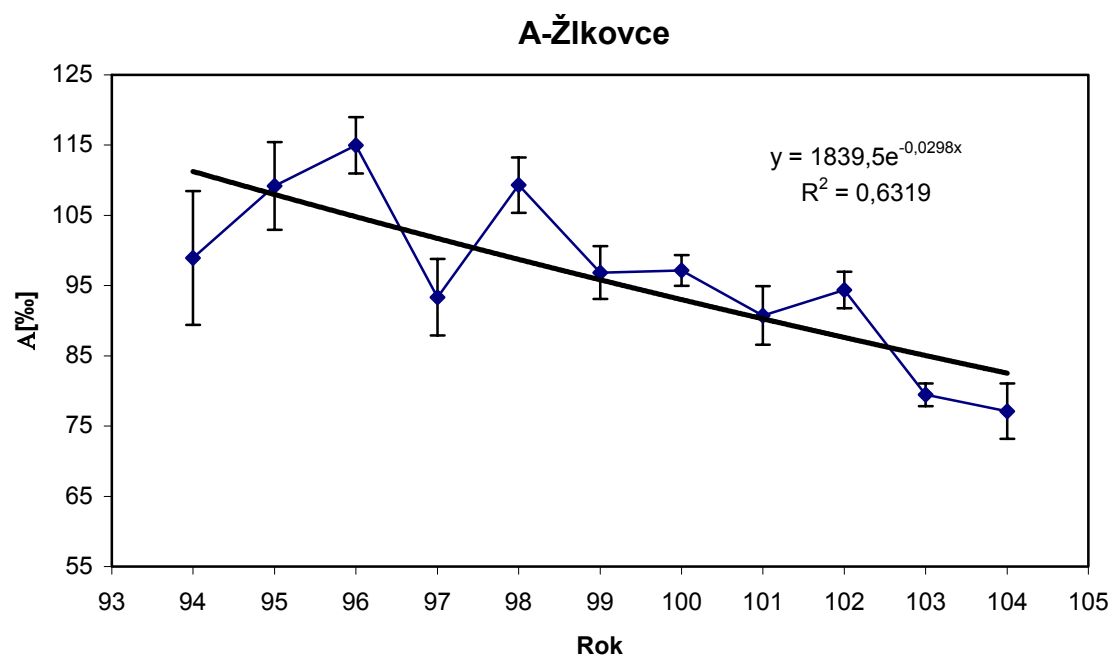
rok	Žilkovce, $y=A+B\cos(\omega t+C)$						
	A	σ	B	σ	C	σ	R ²
94	98,92	9,53	30,12	13,48	0,54	0,07	0,357
95	109,2	6,24	26,19	8,82	0,31	0,05	0,495
96	114,97	4,01	25,85	5,67	0,3	0,03	0,698
97	93,34	5,44	11,88	7,7	0,23	0,1	0,209
98	109,31	3,93	15,35	5,85	0,33	0,05	0,496
99	96,85	3,75	23,54	5,3	0,46	0,04	0,687
100	97,14	2,18	12,6	3,08	0,36	0,04	0,65
101	90,75	4,15	16,16	5,87	0,67	0,06	0,457
102	94,39	2,6	9,96	3,68	0,45	0,06	0,449
103	79,45	1,64	16,23	2,32	0,37	0,02	0,845
104	77,12	3,95	15,9	5,73	0,33	0,05	0,492

Pri pohľade na časový vývoj koeficientov A, resp. strednej ročnej hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$, a amplitúdy kmitov B vidno, že javia známky exponenciálneho poklesu. Plnou čiarou sú v grafoch A a B znázornené aproximácie priebehov exponenciálnou funkciou s pripojenou rovnicou aproximácie a korelačným koeficientom. Fázový posuv, resp. koeficient C, vykazuje variácie okolo určitej strednej hodnoty. Dali by sa zdôvodniť napríklad klimatickými a atmosférickými podmienkami v jednotlivých rokoch. Stredná ročná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére Bratislavy klesá rýchlejšie ako v Žilkovciach. Doba, za ktorú klesne na polovicu pôvodnej hodnoty je v súčasnosti pre Bratislavu 12,4 roka a pre Žilkovce 23,4 roka. Tento postupný pokles koncentrácie rádiouhlíka v atmosfére je prejavom výmenných procesov medzi atmosférou a ostatnými prírodnými rezervoármi. Pomalší pokles strednej hodnoty

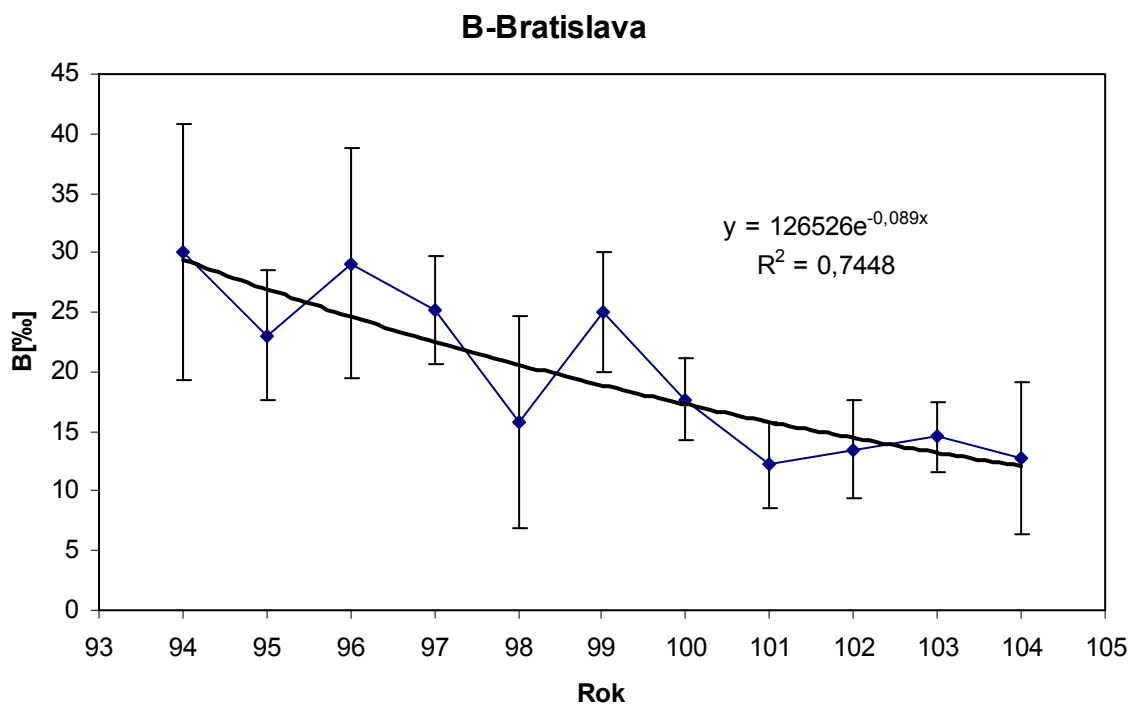
$\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére Žlkoviec poukazuje jednak na vplyv technogénneho ^{14}C v tejto lokalite a ďalej na väčší vplyv fosílného CO_2 v atmosfére Bratislavy.



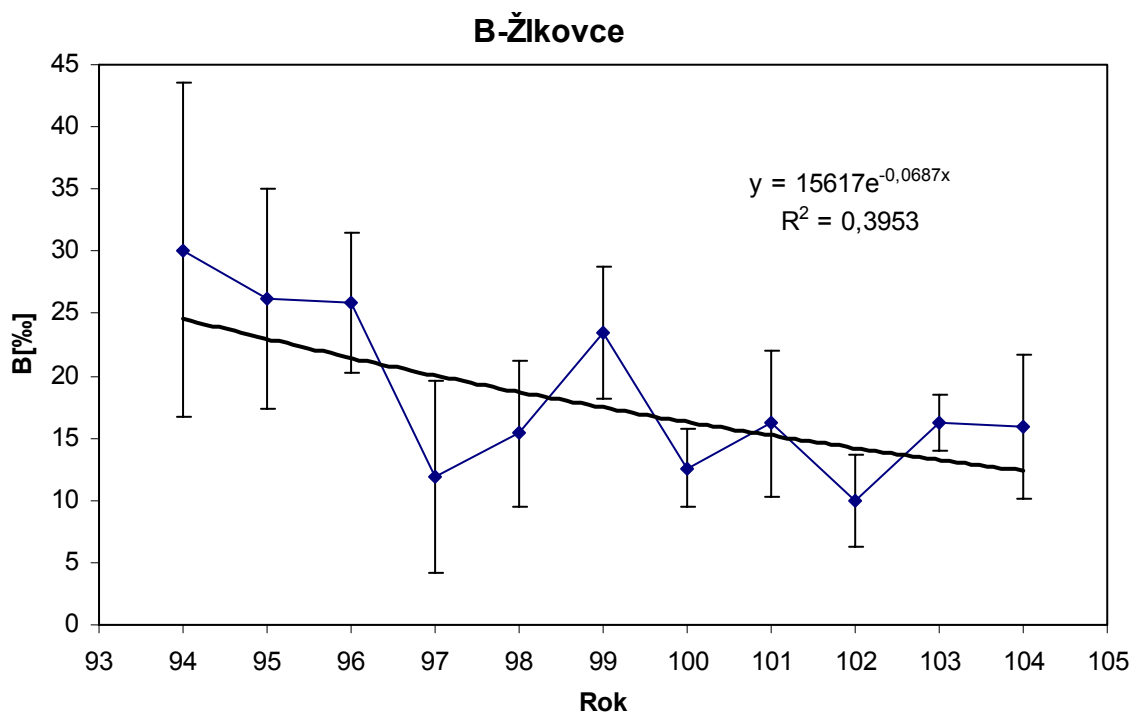
Obr. 4.19 Dlhodobý trend parametra A pre atmosféru Bratislavy.



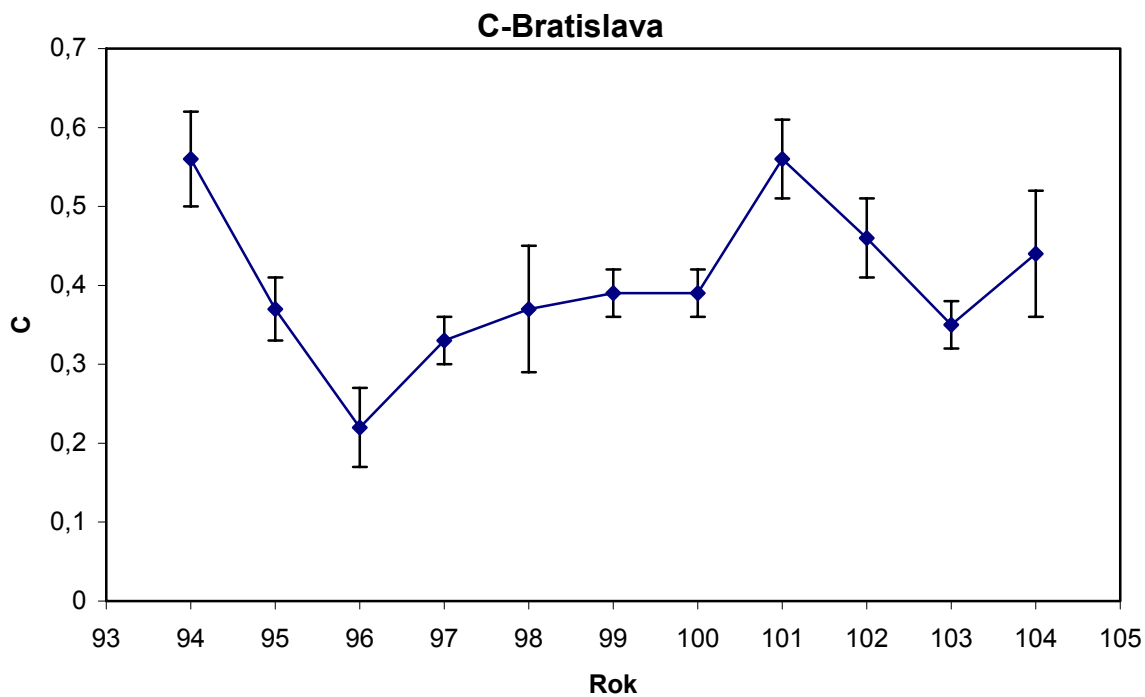
Obr. 4.20 Dlhodobý trend parametra A pre atmosféru Žlkoviec.



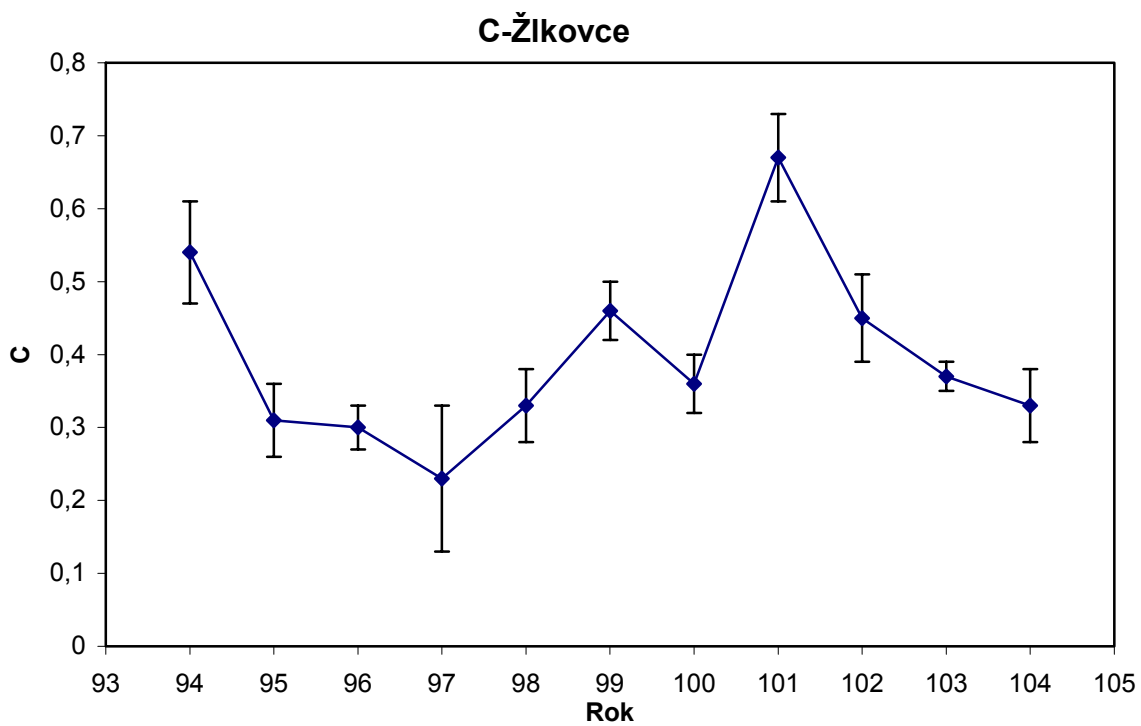
Obr. 4.21 Dlhodobý trend parametra B pre atmosféru Bratislavy.



Obr. 4.22 Dlhodobý trend parametra B pre atmosféru Žikoviec.



Obr. 4.23 Dlhodobý trend parametra C pre atmosféru Bratislavy.



Obr. 4.24 Dlhodobý trend parametra C pre atmosféru Žilkoviec.

4.4 Monitorovanie ^{14}C v pôdnom vzduchu

Všetky odbery pôdneho CO_2 a merania exhalovaného CO_2 z pôdy boli uskutočnené na trávinatej ploche pred budovou fakulty. Pôda sa vyznačuje strednou priepustnosťou, emanačný koeficient na ^{222}Rn má tu hodnotu približne 14,5%. Priemerná aktivita ^{226}Ra v tejto pôde je $37,5 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ do hĺbky 1,5 m. Obsah vlhkosti sa pohybuje v intervale 5 až 20%. Pôda síce nebola najvhodnejšia z hľadiska homogenity a metabolizmu, veľkou výhodou však bola blízkosť laboratória.

Odbery vzoriek z atmosféry na ^{14}C analýzu boli uskutočnené na druhej strane budovy v priamočiarej vzdialenosti asi 40 m od predchádzajúceho miesta. Keďže z budovy nie sú žiadne významné exhalácie CO_2 , rozdiel v polohách obidvoch odberových miest je bezvýznamný.

Odber pôdneho CO_2 robíme z hĺbky 80 cm na takom istom zariadení ako odber CO_2 z atmosféry (kap. 4.3). Odberová tyč je prepojená polyetylénovou hadičkou s odberovým zariadením, ktoré je umiestnené v laboratóriu katedry na druhom poschodí. Vzhľadom na vyšší obsah CO_2 v pôdnom vzduchu používame koncentrovanejší roztok NaOH (1 mol/l).

Odber exhalovaného CO_2 z pôdy je založený na podobnom princípe ako odber z atmosféry. Ide o viazanie CO_2 do roztoku NaOH . Na rozdiel od odberu z atmosféry sa však nevyužíva aktívne čerpanie vzduchu cez prebublávaciu nádobu ale transport pomocou pasívnej difúzie. Na odber exhalovaného CO_2 stačia iba nasledujúce veľmi jednoduché pomôcky: stojan s taniermi naplnenými vodným roztokom NaOH (2 l, 240 g NaOH) a plastová nádoba (sud).

Nádoba je otočená otvorom v smere k zemi a pod ňou je uložený stojan s taniermi. Okraj nádoby je zatlačený do zeme do hĺbky približne 5 cm, aby jej vnútorná časť bola spoľahlivo oddelená od atmosféry. Nepotrebujeme merať prietok vzduchu, a nemusíme poznať ani objem nádoby. Stačí poznať veľkosť plochy zemského povrchu pod nádobou. Prakticky kvantitatívny priebeh reakcie $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ nám zaručuje transport a zachytenie takmer všetkého CO_2 do odberového roztoku. Musí však byť splnená podmienka, že odberový roztok sa nesmie dostať do stavu blízkeho nasýtenia. To zabezpečíme pomocou dostatočného množstva roztoku na daný čas merania.

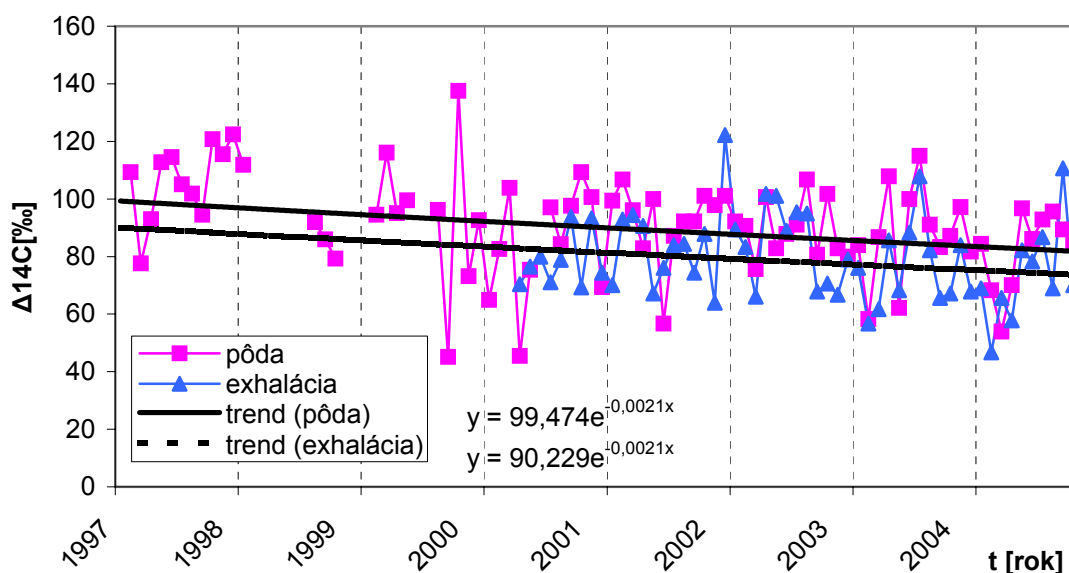
Ďalšia výhoda tejto metódy je skutočnosť, že nedochádza k nahromadeniu CO_2 pod odberovou nádobou a tým k obmedzeniu exhalácie. Preto množstvo odberaného

CO₂ je lineárnou funkciou času, nie exponenciálnou ako je to pri akumuláčnej metóde. Exponovaný roztok NaOH spracujeme podobným spôsobom ako pri meraní atmosférického ¹⁴C.

CO₂ sa do pôdneho vzduchu dostáva jednak koreňovou respiráciou rastlín a jednak dekompozíciou organického materiálu. Spomínaný rozklad organickej hmoty prebieha paralelne cestou rýchlej a pomalej dekompozície. Vzhľadom k tomu, že rastliny pri fotosyntéze diskriminujú CO₂ so zabudovanými ťažšími izotopmi uhlíka, δ¹³C a Δ¹⁴C v pôdnom vzduchu býva rádovo o niekoľko jednotiek promile nižšie ako v atmosfére [43]. Vzhľadom k periodickému charakteru fotosyntetických dejov v telách rastlín ako aj k teplotnej závislosti rýchlosti bakteriálneho rozkladu organických látok, možno v pôdnom vzduchu taktiež očakávať variácie δ¹³C a Δ¹⁴C.

4.4.1 Výsledky merania ¹⁴C v pôdnom vzduchu

Výsledky merania ¹⁴C v pôdnom CO₂ z hĺbky 80 cm sú uvedené v tab. 4.11 a v exhalovanom CO₂ v tab. 4.12. Tieto dáta sú ďalej zobrazené graficky na obr. 4.25.



Obr. 4.25 Priebeh Δ¹⁴C v pôdnom vzduchu (hĺbka 80 cm) a vo vzduchu exhalovanom z pôdy.

Tab. 4.11 Súbor dát $\delta^{13}\text{C}$ a $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom CO_2 – hĺbka 80cm.

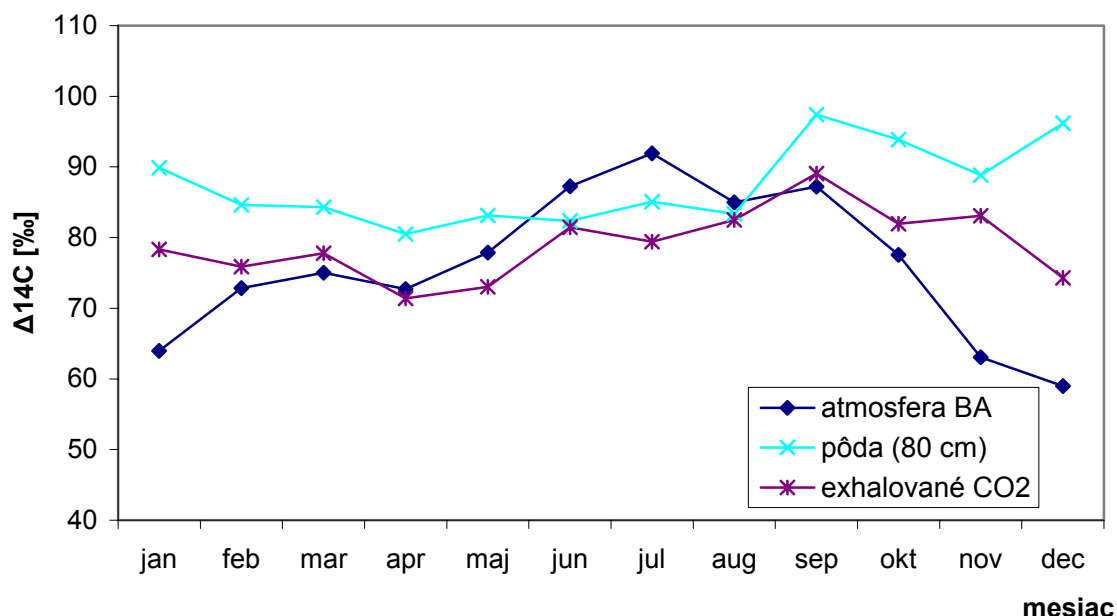
Čas	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	$\sigma\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	Čas	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	$\sigma\Delta^{14}\text{C}$ [‰]
I/1997				I/1998	-22,49	122,4	5,4
II/1997	-21,51	109,3	4,9	II/1998	-20,48	111,9	5,4
III/1997	-22,53	77,6	5,3	III/1998			
IV/1997	-24,15	92,9	5,8	IV/1998			
V/1997	-20,97	112,8	5,9	V/1998	-19,93	140,7	5,4
VI/1997	-21,84	114,5	5,4	VI/1998	-19,93	140,7	5,4
VII/1997	-21,67	105,1	5,9	VII/1998	-19,88	145,2	7,4
IX/1997	-19,78	101,8	5,4	IX/1998			
X/1997	-20,81	94,5	5,9	X/1998	-20,44	91,9	6,8
XI/1997	-21,31	120,7	5,4	XI/1998	-22,26	86,0	6,3
XII/1997	-21,79	115,5	6,4	XII/1998	-22,72	79,3	6,3
I/1999				I/2000	-19,962	73,2	5,3
II/1999				II/2000	-20,596	92,6	6,3
III/1999				III/2000	-21,509	64,9	5,8
IV/1999	-20,86	94,5	6,8	IV/2000	-20,224	82,6	5,4
V/1999	-21,90	116,1	5,9	V/2000	-20,251	103,9	6,3
VI/1999	-19,90	95,1	5,4	VI/2000	-19,459	45,5	6,3
VII/1999	-21,37	99,5	5,9	VII/2000	-20,088	75,4	6,3
VIII/1999				VIII/2000			
IX/1999				IX/2000	-18,613	97,1	5,4
X/1999	-18,89	96,2	5,4	X/2000	-18,984	84,3	5,4
XI/1999	-20,11	45,1	4,9	XI/2000	-20,586	97,6	6,3
XII/1999	-19,47	137,5	5,9	XII/2000	-20,696	109,3	6,3
I/2001	-21,50	100,6	5,4	I/2002	-22,24	97,8	4,9
II/2001	-22,34	69,4	4,9	II/2002	-21,61	101,1	4,9
III/2001	-21,21	99,4	5,4	III/2002	-23,05	92,2	4,9
IV/2001	-21,44	106,7	5,4	IV/2002	-21,83	90,6	4,9
V/2001	-20,99	96,1	5,9	V/2002	-22,14	75,6	5,8
VI/2001	-20,29	82,8	6,3	VI/2002	-20,96	100,6	5,4
VII/2001	-20,40	100,0	4,9	VII/2002	-21,14	82,8	5,4
VIII/2001	-17,34	56,7	5,3	VIII/2002	-21,15	87,8	5,4
IX/2001	-20,25	87,2	6,3	IX/2002	-20,96	91,1	5,4
X/2001	-21,33	92,2	6,3	X/2002	-20,60	106,7	4,0
XI/2001	-21,44	92,2	6,3	XI/2002	-20,59	80,6	5,4
XII/2001	-20,93	101,1	6,3	XII/2002	-23,66	101,7	5,4
I/2003	-23,67	82,8	4,9	I/2004	-21,8	97,2	5,4
II/2003	-23,43	80,0	5,8	II/2004	-21,6	81,7	4,9
III/2003	-23,18	83,9	4,9	III/2004	-22,6	84,4	5,8
IV/2003	-21,79	58,3	5,3	IV/2004	-22,6	68,3	4,9
V/2003	-19,78	86,7	5,4	V/2004	-21,2	53,9	4,4
VI/2003	-18,12	107,8	6,4	VI/2004	-18,5	70,0	5,4
VII/2003	-18,25	62,2	5,3	VII/2004	-17,0	96,7	5,0
VIII/2003	-17,76	100,0	6,3	VIII/2004	-19,4	86,1	5,4
IX/2003	-19,65	115,0	6,4	IX/2004	-18,9	92,8	5,4
X/2003	-20,66	91,1	5,4	X/2004	-21,0	95,6	4,5
XI/2003	-21,05	83,3	4,9	XI/2004	-20,1	89,4	4,5
XII/2003	-20,98	87,2	5,4	XII/2004	-22,3	85,0	4,9

Tab. 4.12 Súbor dát $\delta^{13}\text{C}$ a $\Delta^{14}\text{C}$ v exhalovanom CO_2 z pôdy.

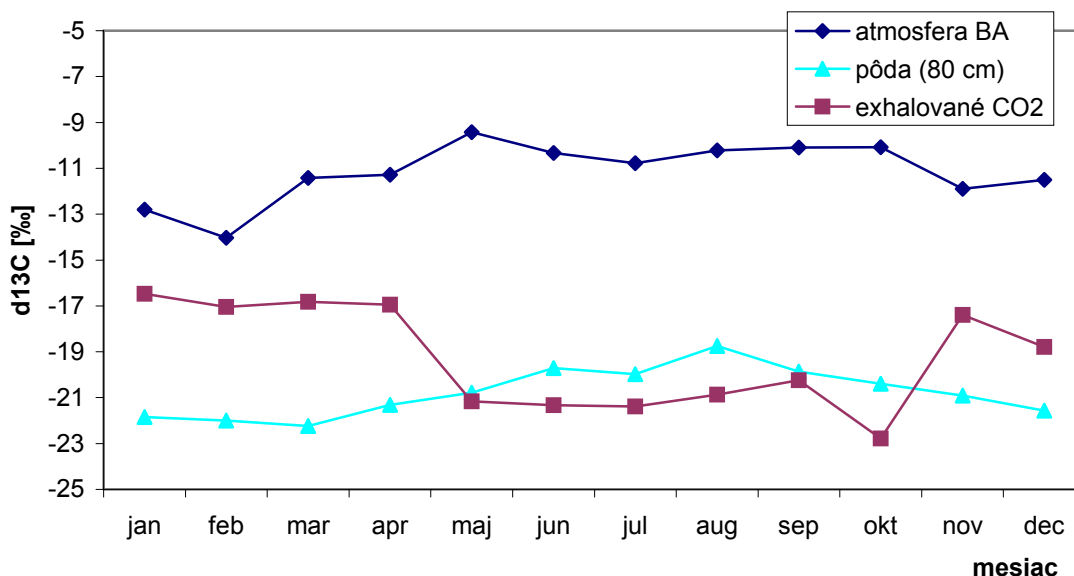
Čas	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	$\sigma\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	Čas	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	$\sigma\Delta^{14}\text{C}$ [‰]
I/2000				I/2001	-16,47	93,3	5,9
II/2000				II/2001	-17,04	74,4	6,3
III/2000				III/2001	-16,82	70,0	5,3
IV/2000				IV/2001	-16,95	92,8	5,4
V/2000				V/2001	-21,16	94,4	5,4
VI/2000	-23,27	70,4	6,3	VI/2001	-19,38	90,6	5,8
VII/2000	-22,36	76,5	5,8	VII/2001	-20,41	67,2	6,3
VIII/2000	-21,83	79,9	6,3	VIII/2001	-19,90	76,1	6,3
IX/2000	-20,98	71,0	7,0	IX/2001	-19,50	83,9	6,3
X/2000	-21,77	78,8	5,8	X/2001	-23,79	84,4	6,3
XI/2000	-17,62	93,7	5,4	XI/2001	-17,17	74,4	6,3
XII/2000	-16,74	69,3	6,3	XII/2001	-20,84	87,8	6,3
I/2002	-19,10	63,9	5,3	I/2003	-19,10	66,7	4,9
II/2002	-19,10	122,2	5,0	II/2003	-19,10	78,9	4,9
III/2002	-19,10	89,4	5,3	III/2003	-19,10	76,1	4,9
IV/2002	-19,10	83,3	5,4	IV/2003	-19,10	56,7	5,3
V/2002	-19,10	66,1	5,8	V/2003	-19,10	61,7	5,3
VI/2002	-19,10	101,7	5,4	VI/2003	-19,10	85,6	6,3
VII/2002	-19,10	101,1	5,4	VII/2003	-19,10	68,3	6,3
VIII/2002	-19,10	88,9	5,0	VIII/2003	-19,10	88,3	6,3
IX/2002	-19,10	95,4	5,4	IX/2003	-19,10	107,8	6,4
X/2002	-19,10	95,0	5,4	X/2003	-19,10	82,2	4,9
XI/2002	-19,10	67,8	5,3	XI/2003	-19,10	65,6	5,3
XII/2002	-19,10	70,6	4,9	XII/2003	-19,10	67,2	4,9
I/2004	-16,58	83,9	5,4				
II/2004	-16,10	67,8	5,4				
III/2004	-16,06	68,9	4,9				
IV/2004	-16,11	46,7	4,9				
V/2004	-16,99	65,6	5,3				
VI/2004	-18,50	57,8	4,9				
VII/2004	-18,52	82,2	4,9				
VIII/2004	-18,52	78,3	5,4				
IX/2004	-18,89	86,7	5,4				
X/2004	-18,79	68,9	4,9				
XI/2004	-17,51	110,6	4,5				
XII/2004	-15,99	70,0	5,4				

Z obr. 4.25 vidieť, že hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu klesajú približne exponenciálne s časom, podobne ako hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére, ale klesajú pomalšie ako hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére. Doba, za ktorú poklesne stredná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu na polovicu pôvodnej hodnoty je v súčasnosti 330 rokov. Ďalej hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ nevykazujú tak výrazné pravidelné ročné variácie ako v

atmosfére a sú rozptýlené približne o ± 20 ‰ okolo strednej hodnoty pre pôdne aj exhalované CO_2 . Priemerné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu (hĺbka 80 cm) sú asi o 9,3 promile vyššie ako hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ vo vzduchu exhalovanom z pôdy a približne o 20 promile vyššie ako priemerné hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v atmosfére za sledované obdobie. Toto zvýšenie môže byť spôsobené pomalou dekompozíciou staršej organickej hmoty s vyšším obsahom ^{14}C . Pre zhodnotenie charakteru ročných variácií $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu sú na obr. 4.26 porovnané priemerné ročné variácie $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu (hĺbka 80 cm), vo vzduchu exhalovanom z pôdy a v atmosfére Bratislavy pre roky 2000-2004. Na obr. 4.27 sú podobne porovnané priemerné ročné variácie $\delta^{13}\text{C}$. Z uvedených obrázkov vidieť, že v prípade $\Delta^{14}\text{C}$ sú rozdiely medzi pôdnym vzduchom a atmosférou menej výrazné ako u $\delta^{13}\text{C}$. V zimných mesiacoch sú hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu vyššie ako v atmosfére, pretože v zime je hladina atmosférického rádiouhlíka znížená vplyvom spaľovania fosílnych palív, čo môže čiastočne znížiť aj obsah ^{14}C v pôdnom CO_2 , hlavne v exhalovanej zložke. V jarných a v letných mesiacoch dosahuje $\Delta^{14}\text{C}$ v pôde hodnoty bežné pre



Obr. 4.26 Porovnanie priemerných ročných variácií $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu (hĺbka 80 cm), vo vzduchu exhalovanom z pôdy a v atmosfére Bratislavy pre roky 2000-2004.



Obr. 4.27 Porovnanie priemerných ročných variácií $\delta^{13}\text{C}$ v pôdnom vzduchu (hĺbka 80 cm), vo vzduchu exhalovanom z pôdy a v atmosfére Bratislavy za obdobie rokov 2000-2004.

atmosféru. Práca [43] to pripisuje zvýšenej respiračnej rýchlosti rastlín v tomto období, ktorá má za následok zvýšenie $\Delta^{14}\text{C}$ v exhalovanom pôdnom CO_2 a čiastočné zníženie $\Delta^{14}\text{C}$ v hĺbkovom pôdnom CO_2 . Zvýšená respiračná rýchlosť rastlín v jarých a letných mesiacoch má ďalej za následok zníženie $\delta^{13}\text{C}$ vo vzduchu exhalovanom z pôdy. Uvedené teoretické tvrdenia sú v dobrom súlade s našimi experimentálnymi výsledkami. Z obrázku 4.27 je ďalej zrejмый vplyv hĺbky na tlmenie faktorov vynucujúcich oscilácie. Kým v exhalovanom CO_2 pozorujeme variáciu $\delta^{13}\text{C}$ okolo strednej hodnoty $-18,6 \text{ ‰}$ s amplitúdou $2,5 \text{ ‰}$ a s minimom v letných mesiacoch, v hĺbke 80 cm si $\delta^{13}\text{C}$ udržiava približne konštantnú hodnotu $-20,7 \text{ ‰}$. Jeden z argumentov, ktorý podporuje potlačenie variácie v hĺbkach, sa opiera o Fourierove zákony, podľa ktorých amplitúda výkyvov teplôt má s narastajúcou hĺbkou klesajúcu tendenciu. Tým pádom činnosť baktérií vo väčších hĺbkach má stabilnejší charakter, než je tomu pri zemskom povrchu a oscilácie v produkcii CO_2 sú menej výrazné. Rovnako tak korene rastlinných porastov, ktoré siahajú len do menších hĺbok, nemajú možnosť vplývať svojou premenlivou respiráciou na nižšie vrstvy pôdneho vzduchu.

Napriek tomu, že koncentrácia CO_2 v prízemnej vrstve atmosféry je vo výraznej miere ovplyvňovaná exhaláciou pôdneho CO_2 , ako vidíme z našich meraní

hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ je iba v malej miere ovplyvňovaná hodnotou $\Delta^{14}\text{C}$ v pôde. Tieto výsledky dobre korešpondujú s výsledkami práce [43].

4.4.2 Meranie hĺbkového profilu CO_2 , ^{14}C a ^{222}Rn v pôde

Ako je uvedené v kap. 1.3, pri určovaní exhalácie pôdneho CO_2 do atmosféry je dôležité odhadnúť vplyv rastlinnej pokrývky na celkový tok CO_2 do vonkajšej atmosféry. Jedna z metód ako spoľahlivo určiť exhalácie pôdneho CO_2 , je súčasné meranie hĺbkových profilov CO_2 , ^{222}Rn v pôdnom vzduchu a exhalačnej rýchlosti ^{222}Rn z pôdy. Ukazuje sa, že takéto meranie dáva vierohodnejšie výsledky o exhalácii CO_2 z pôdy ako priame meranie exhalácie CO_2 . Preto sme vypracovali metodiku na meranie pôdnych profilov CO_2 , ^{14}C a ^{222}Rn v pôdnom vzduchu.

Z pôdy odoberáme pôdny vzduch pomocou odberových trubíc a CO_2 fixujeme už uvedeným spôsobom do roztoku NaOH . Odberové zariadenie je však zložitejšie, na vlastnostiach jeho jednotlivých prvkov podstatne viac záleží.

Samotný odber sa uskutočňuje pomocou železných pozinkovaných rúrok (vnútorný priemer 1,1 cm). Je potrebné použiť viac odberových rúrok vzhľadom na odoberané množstvo pôdneho vzduchu. Vysávaný objem v pôde má približne guľový tvar. V prípade, že prietok vysávania bude príliš veľký, odoberaná vzorka nebude dostatočne reprezentovať danú hĺbku. Pri menších hĺbkach sa nám dokonca môže stať, že v dôsledku toho časť vzduchu odoberieme z atmosféry. Preto rýchlosť čerpania bola na jednu trubicu obmedzená približne na 0,8 l/h.

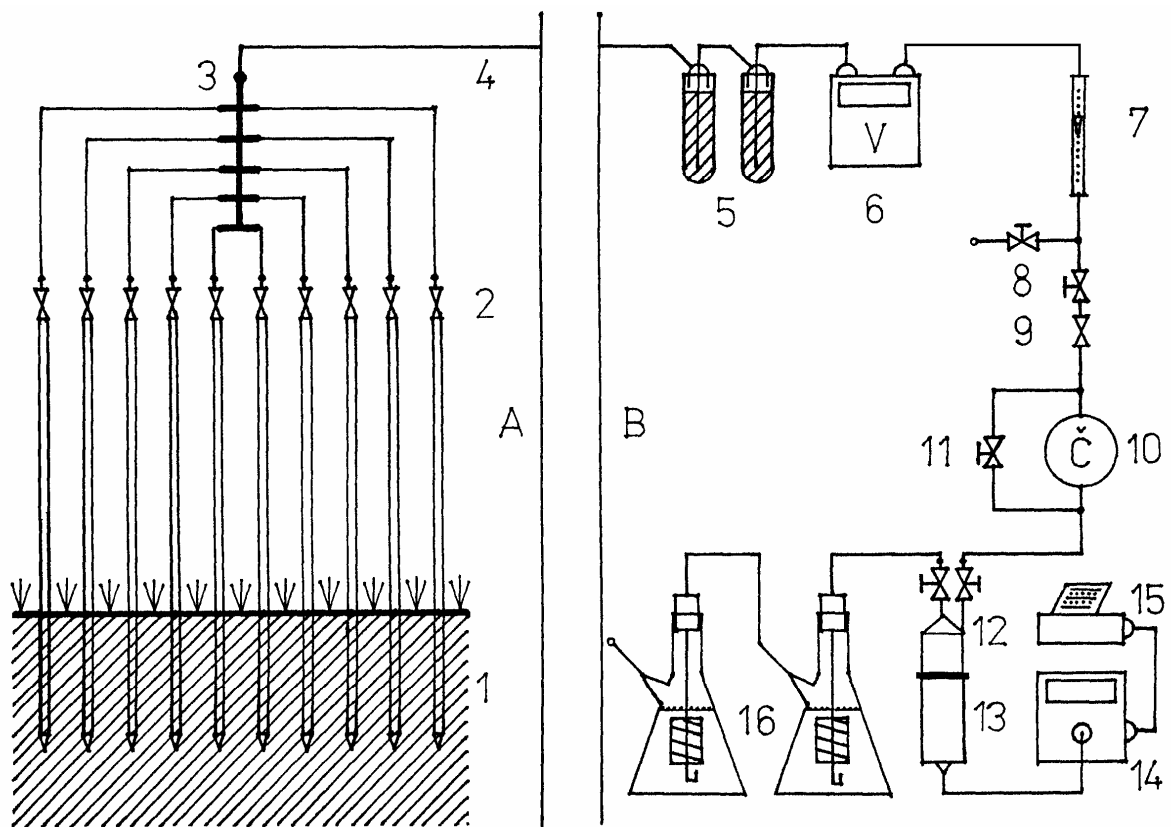
Jednotlivé odberové trubky boli vzdialené od seba 1 m a ich celkový počet bol desať. Celkové množstvo vzduchu v rámci odberu z jednej hĺbky bolo 1 až 2 m³. To predstavuje pri 50%-nej pórovitosti pôdy vysaté guľové objemy s priemerom 0,73 až 0,91 m. Predpokladáme, že rýchlosť obnovenia rovnovážnej koncentrácie v pôde je dostatočná na to aby jednotlivé odbery dostatočne reprezentovali dané hĺbky.

Odber z jednej hĺbky trval 4 až 7 dní. Pri menších hĺbkach sa konali odbery dlhšiu dobu, pri väčších stačili kratšie doby odberu na získavanie potrebného množstva zrazeniny BaCO_3 (80 g). Odbery boli uskutočnené z hĺbok 20, 40, 60, 80 a 100 cm. Odber celkového hĺbkového profilu trval jeden mesiac.

Popis odberového zariadenia na CO_2 , ^{14}C a ^{222}Rn profil v pôde

Na obr. 4.28 vidieť schému odberového zariadenia. Keďže išlo o testovanie novej metódy, funkciu jednotlivých prvkov bude vhodné opísať podrobnejšie kvôli neskoršej reprodukovateľnosti merania.

Odberové trubice musia mať dĺžku aspoň takú alebo o niečo väčšiu ako najväčšia hĺbka v ktorej chceme merať. Dôležité, aby trubice boli aj dostatočne pevné. Umiestnenie rúrok sa deje nasledujúcim spôsobom:



Obr. 4.28 Schéma odberového zariadenia na ^{14}C a ^{222}Rn profil.

1-pôda, 2-vyrovnávacie ventily, 3-rozdeľovací článok, 4-spojovacia hadica, 5-silikagelové kolóny, 6-plynomer, 7-prietokomer, 8-ventily na prídavné odbery, 9-pomocné škrtenie, 10-čerpadlo vzduchu, 11-ventil na nastavenie prietoku, 12-scintilačná komora, 13-fotonásobič, 14-čítač impulzov, 15-tlačiareň, 16-nádoby s roztokom NaOH.

Do otvorov rúrok vložíme železný kužeľ, na druhý koniec ochrannú pomôcku zo železa (proti rozklepaniu koncov rúr) a pomocou kladiva narážame rúry do potrebnej hĺbky. Po uskutočnení odberu postupujeme do väčších hĺbok podobným spôsobom. Nakoniec rúry jednoducho vytiahneme a hroty ostanú v zemi. Odtiaľ dostal tento postup názov „metóda stratených hrotov“. Po narazení rúrok do potrebnej hĺbky ich trochu vytiahneme (1 až 2 cm). Tým poklesne ich sací (prietokový) odpor až o dva rády. Pri hĺbkach 20 až 40 cm je potrebné dávať pozor na to, aby vzduch nenatekal vedľa trubíc.

Odpor vysávania je určený v podstate vlastnosťami pôdy, ktorá je v tesnej blízkosti sacích otvorov trubíc. Je ovplyvnený miestnymi nehomogenitami, vlhkosťou pôdy, presnosťou povytiahnutia trubice a nie je možné stabilne nastaviť u všetkých rúrok ani približne rovnaké vysávacie odpory. Preto na koniec rúrok sú nasadené vyrovnávacie škrtiace ventily. Ich prietokové odpory sú rovnaké a sú aspoň o dva rády (v našom prípade) väčšie ako vysávacie odpory trubíc. Boli realizované triviálnym spôsobom ako obyčajné injekčné ihly napichnuté do laboratórnych gumových zátok. Ihly treba používať rovnakého typu (farby) a z rovnakej výrobnéj série, pretože výrobca zaručuje iba ich vonkajší priemer.

Všetky spojovacie rúry sú plastové (z PVC) s vnútorným priemerom okolo 0,5 cm. Ich prietokové odpory sú zanedbateľné vzhľadom na ostatné prvky (aj pri dĺžke 25m). Vzduch postupoval od rozdeľovacieho článku v teréne cez spojovaciu hadicu s dĺžkou okolo 25 m do laboratória. Vzduch mal čas nahriať sa na laboratórnu teplotu, takže pretečený objem bol meraný pri teplote 22 ± 3 °C.

Objem odberových a spojovacích trubíc pri danej rýchlosti čerpania dostatočne predĺžil čas transportu vzduchu do scintilačnej komory vzhľadom na vymieranie torónu (^{220}Rn , $T_{1/2} = 55,60$ s), čo bolo výhodné. V dlhej spojovacej hadici dochádza k disperzii koncentračných gradientov (predpokladáme laminárne prúdenie). Tento jav tlmí časové variácie s časovou konštantou približne rovnakou ako doba prechodu vzoriek cez trubicu. V našom prípade to bolo zanedbateľným javom ale v iných konfiguráciách merania to nemusí vždy platiť.

Zo vzduchu bola najprv odstraňovaná vodná para pomocou silikagelových kolón, potom vzduch postupoval do plynomera. Silikagel bol granulovaný, so zrnitosťou 3 mm s farebným indikátorom vyčerpania, jeho spotreba bola približne 1 dl/deň. Ďalej vzduch postupoval cez rúrkový prietokomer s meracím rozsahom 10 l/h,

potom cez ventily pre prídavné odbery do membránového čerpadla poháňaného komutátorovým motorčekom.

Pred čerpadlom sa nachádzalo ďalšie škrtenie (tiež ihla), ktoré malo viacero funkcií: pomáhalo filtrovať spolu s objemom trubíc tlakové kmity od čerpadla, ktoré narušili činnosť prietokomera, znižovalo vplyv prípadných zmien prietokového odporu zariadenia a zlepšovalo činnosť ventilov čerpadla. Keďže čerpadlo pracovalo s charakteristikou konštantného zdroja prietoku, prietok bol regulovaný paralelne zapojeným ventilom.

Vzduch ďalej postupoval do prietokovej scintilačnej komôrky, s objemom 125 cm³, na sledovanie radónovej aktivity. Vodná para bola odstraňovaná z presávaného vzduchu preto aby nezničila vrstvu ZnS(Ag) v scintilačnej komôrke. Veľkosť prietoku má vplyv na početnosť od dcérskych produktov, preto bola udržiavaná na konštantnej úrovni počas celého merania.

Konečným stupňom zariadenia bola dvojica odberových nádob naplnená roztokom NaOH (2x2,5 l). Priemer bubliniek bola približne 8 mm, tie prechádzali cez spomalovacie špirále približne za 3 sekundy. Účinnosť absorpcie aj napriek krátkej dobe zotrvania vzduchu v nádobách bola okolo 90% na nádobu. Vzduch potom voľne vytekal do laboratória. Získané roztoky Na₂CO₃ + NaOH + H₂O sa ďalej štandardne spracovávali na ¹⁴C analýzu. Zo získanej hmotnosti BaCO₃ pri súčasnom poznaní pretečeného objemu vzduchu môžeme vypočítať koncentrácie CO₂ v pôdnom vzduchu z rôznych hĺbok s relatívnou štandardnou neistotou ~ 5 %.

4.4.3 Výsledky merania hĺbkového profilu ¹⁴C, CO₂ a ²²²Rn v pôde

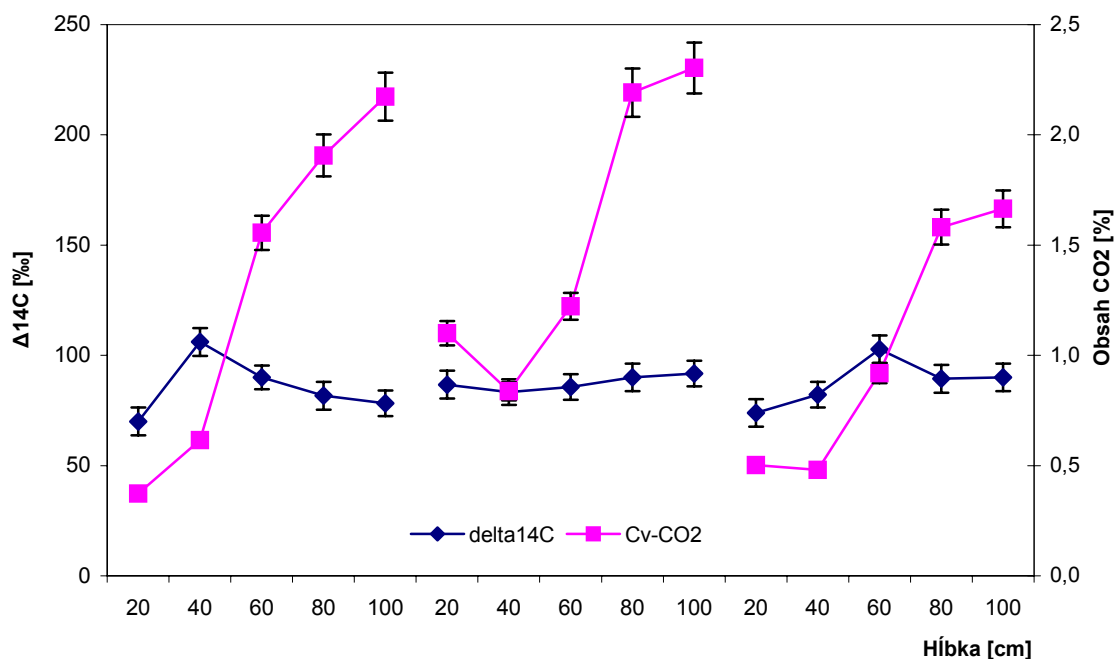
V roku 2001 sme urobili seriu meraní hĺbkového profilu ¹⁴C v pôde podľa vyššie uvedenej metodiky. Odber vzoriek sa uskutočnil v mesiacoch jún, október a november. Hĺbku pôdneho profilu sme menili po 20 cm, v rozsahu 20 až 100 cm. Zároveň s meraním $\Delta^{14}\text{C}$ sme sledovali ako sa mení s hĺbkou obsah CO₂ v pôdnom vzduchu. Pre kontrolu tesnosti odberových rúrok sme merali aj aktivitu ²²²Rn na jednotlivých úrovniach pôdnej hĺbky. Výsledky meraní sú uvedené v tab. 4.13 a graficky znázornené na obr. 4.29 a 4.30.

Na obr. 4.29 sú zobrazené hĺbkové profily $\Delta^{14}\text{C}$ a objemové koncentrácie CO₂ v pôdnom vzduchu namerané v mesiacoch jún, október a november v roku 2001.

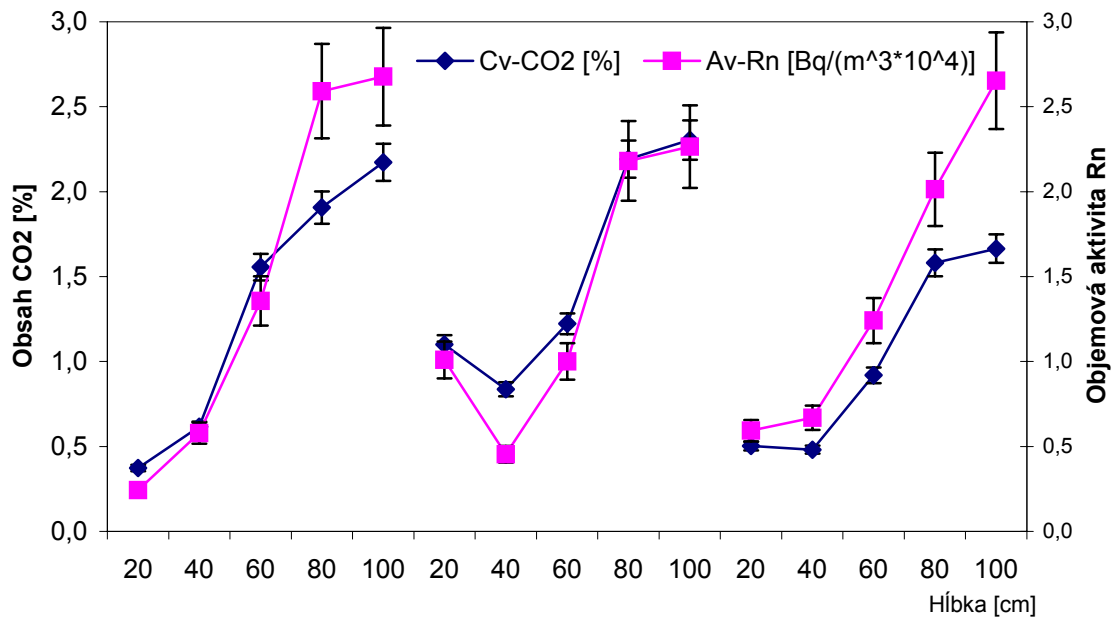
CO₂ v pôdnom vzduchu je produkované koreňovou respiráciou a mikrobiologickou dekompozíciou organickej hmoty.

Tab. 4.13 Výsledky merania hĺbkového profilu $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$, CO₂ a ²²²Rn merané v roku 2001 v pôdnom vzduchu.

Mesiac	Hĺbka [cm]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	$\sigma\Delta^{14}\text{C}$ [‰]	C_{m,CO_2} [g/m ³]	C_{v,CO_2} [%]	A_{Rn} Bq/m ³	σA_{Rn} Bq/m ³
jún	20	-20,134	70	6,3	6,85	0,372	2438	262
	40	-21,882	106,1	6,3	11,33	0,616	5785	621
	60	-22,183	90	5,4	28,61	1,556	13571	1457
	80	-21,78	81,7	6,3	35,06	1,907	25916	2781
	100	-21,472	78,3	5,8	39,96	2,173	26772	2873
október	20	-21,112	86,7	6,3	20,23	1,100	10095	1083
	40	-22,506	83,3	5,8	15,39	0,837	4546	488
	60	-23,478	85,6	5,8	22,48	1,222	10008	1074
	80	-22,918	90	6,3	40,31	2,190	21810	2341
	100	-20,81	91,7	5,8	42,37	2,304	22645	2430
november	20	-21,709	73,9	6,3	9,24	0,502	5928	636
	40	-21,525	82,2	5,8	8,85	0,481	6687	718
	60	-22,999	102,8	6,3	16,91	0,919	12414	1332
	80	-22,999	89,4	6,3	29,08	1,581	20140	2162
	100	-22,119	90	6,3	30,61	1,665	26535	2848



Obr. 4.29 Porovnanie hĺbkových profilov $\Delta^{14}\text{C}$ a CO₂ v pôdnom vzduchu (jún, október, november 2001).



Obr. 4.30 Porovnanie hĺbkových profilov CO₂ a ²²²Rn v pôdnom vzduchu (jún, október, november 2001).

Nárast koncentrácie CO₂ s hĺbkou je určený hĺbkovou distribúciou organickej hmoty. Postupný nárast objemovej koncentrácie CO₂ s hĺbkou vidíme aj na obr. 4.29 a v mesiaci jún dosiahla pri hĺbke 100 cm hodnotu 2,17 % (vzrástla oproti hĺbke 20 cm 5,8 krát). V mesiaci november bol nárast objemovej koncentrácie CO₂ v pôdnom vzduchu menší a pri hĺbke 100 cm sme namerali hodnotu 1,66 %. Tento menší nárast objemovej koncentrácie môže byť spôsobený znížením koreňovej respirácie rastlín v čase vegetačného pokoja. Pri hĺbke 80-100 cm je nárast objemovej koncentrácie CO₂ pomalší a dochádza k určitému nasýteniu. Na rozdiel od CO₂ sa hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu s hĺbkou nemení (mesiac jún) alebo javí mierny nárast (mesiac október, november). Tieto merania dobre korešponujú s meraniami mesačných hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ vo vzduchu exhalovanom z pôdy a v pôdnom vzduchu z hĺbky 80 cm (obr. 4.26), kde vidíme, že v letných mesiacoch $\Delta^{14}\text{C}$ vo vzduchu exhalovanom z pôdy dosahuje hodnoty rovnaké ako v hĺbke 80 cm. V jarných a zimných mesiacoch $\Delta^{14}\text{C}$ v exhalovanom pôdnom vzduchu má nižšie hodnoty ako $\Delta^{14}\text{C}$ v pôdnom vzduchu v hĺbke 80 cm.

Na obr. 4.30 sú zobrazené hodnoty objemových koncentrácií CO_2 a objemových koncentrácií ^{222}Rn v závislosti od hĺbky. Obidve hodnoty vykazujú so zmenou hĺbky podobný priebeh a zmena objemovej koncentrácie CO_2 veľmi dobre sleduje zmenu objemovej koncentrácie ^{222}Rn . V októbri pri hĺbke 20 cm je pozorovateľný výrazný nárast množstva CO_2 aj ^{222}Rn , čo môže byť zapríčinené väčšou vlhkosťou pôdy v období merania v tejto hĺbke. Namerané hĺbkové profily CO_2 a ^{222}Rn bude možné v ďalšom využiť na určovanie exhalačnej rýchlosti CO_2 z pôdy pri modelovaní výmenných procesov medzi uhlíkovými rezervoármi.

5. Rádiouhlíkové datovanie a rôzne aplikácie ^{14}C

Fyzikálna metóda rádiouhlíkového datovania umožňuje určovať absolútny vek vzoriek organického a anorganického pôvodu stanovením aktivity ^{14}C . Táto metóda dnes patrí medzi najpoužívanejšie metódy radiačnej chronológie. Navrhol a rozpracoval ju americký profesor W. F. Libby [46], ktorý dostal v roku 1960 Nobelovu cenu za chémiu.

Rádioaktívny izotop uhlíka vzniká v atmosfére interakciou neutrónov kozmického žiarenia s atómami vzdušného obalu Zeme a vo forme $^{14}\text{CO}_2$ sa výmennými procesmi dostáva do hydrosféry, biosféry a litosféry. V prírode sa preto vytvorila rovnováha medzi počtom vznikajúcich a rozpadajúcich sa atómov ^{14}C , t. j. vznikla stála koncentrácia ^{14}C v prírodných rezervoároch obsahujúcich uhlík. Ak dôjde k prerušeniu výmenných procesov medzi objektom a jeho okolím, napr. odumretím organizmu, počet atómov v objekte začne klesať podľa rozpadového zákona. Zmeraním aktivity ^{14}C možno určiť čas t , kedy došlo k tomuto prerušeniu:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A} \quad (5.1)$$

kde: A - aktivita vzorky,

A_0 - 95 % aktivity rádiouhlíkového štandardu NBS,

$T_{1/2}$ - polčas premeny ^{14}C .

Štandardná neistota veku:

$$\sigma t = \frac{1}{\ln 2} \cdot \sqrt{\left(\sigma \cdot \ln \frac{A_0}{A}\right)^2 + T^2 \cdot \sigma}, \quad (5.2)$$

$$\sigma = \left(\frac{\sigma A_0}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma A}{A}\right)^2,$$

kde σT , σA_0 , σA sú štandardné neistoty polčasu premeny ^{14}C , štandardu NBS a vzorky. Aké presné budú výsledky rádiouhlíkového datovania, závisí od presnosti merania aktivity N a od presnosti, s akou poznáme polčas premeny. Súčasný stav metód merania nízkych aktivít ^{14}C dovoľuje sledovať aj niektoré špecifické otázky vzniku a prechodu atómov ^{14}C z atmosféry do ostatných rezervoárov, čím sa presnosť metódy rádiouhlíkového datovania podstatne zlepšila [96,97]. Maximálne merateľný vek našim detekčným systémom je 42 000 rokov pri relatívnej štandardnej neistote 10 %.

Zaužívalo sa udávať výsledky datovania pomocou ^{14}C v takzvaných konvenčných rádiouhlíkových rokoch, pričom vek vzoriek sa počíta s použitím Libbyho polčasu premeny 5568 rokov. Pre zistenie správneho veku je treba výsledky násobiť konštantou, vyplývajúcou z najpresnejšie určeného polčasu premeny ^{14}C v danej dobe. Dnes sa za tento polčas považuje 5730 ± 40 rokov [98].

V prírodnom uhlíku je koncentrácia atómov ^{14}C veľmi nízka, ^{14}C má pomerne dlhý polčas rozpadu (5730 rokov) a emitované žiarenie beta má nízku energiu. Tieto skutočnosti neumožňujú merať extrémne nízke aktivity ^{14}C tradičnými metódami. Požiadavky vysokej detekčnej účinnosti, minimálneho pozadia a zanedbateľných absorpčných strát žiarenia spĺňajú len detektory s vnútornou náplňou, v ktorej je skúmaný rádionuklid chemicky viazaný. V našom laboratóriu používame na meranie nízkych aktivít ^{14}C veľkoobjemový proporcionálny počítač s náplňou metánu, ktorý je získaný konverziou oxidu uhličitého pripraveného spálením skúmanej vzorky.

5.1 Rádiouhlíkové datovanie organických vzoriek

Jedným zo základných predpokladov pre rádiouhlíkové datovanie vzoriek je získanie dostatočného množstva uhlíka reprezentatívneho pôvodu bez kontaminácie uhlíkom alochtónneho pôvodu. Pri odbere vzoriek pre rádiouhlíkové datovanie je potrebné riadiť sa týmito zásadami:

1. vzorky má byť dostatočné množstvo
2. vzorka nemá byť kontaminovaná
3. vzorka má byť reprezentatívna pre skúmanú udalosť v geologickej minulosti alebo pre skúmaný prírodný jav.

Potrebné množstvo vzorky je dané objemom nášho počítača. Pre naplnenie nášho počítača na tlak 0,1 MPa je potrebné asi 5 litrov metánu, čo odpovedá asi 2,5 g uhlíka. Je potrebné počítať so stratami pri spracovaní vzorky (spaľovanie, čistenie plynu, plnenie počítača), preto sa snažíme odobrať také množstvo vzorky, aby obsahovalo aspoň 5 g uhlíka. Pretože relatívne množstvo uhlíka vo vzorkách býva niekedy veľmi nízke a tiež v dôsledku znečistenia mechanickými a chemickými látkami, je potrebná hmotnosť odoberaných vzoriek pomerne vysoká.

Pre približnú orientáciu je potrebné množstvo rôznych látok podľa obsahu uhlíka uvedené v tab. 5.1.

Tab. 5.1 Potrebné množstvo látok pre rádiouhlíkové datovanie ekvivalentné 5 g uhlíka.

Druh vzorky	Obsah uhlíka (%)	Doporučené množstvo vzorky (g)
Drevené uhlie	50 - 90	6 – 10
Drevo suché	50	10
Rašelina	2 - 5	100 – 250
Vápenec, ulity	10	50
Kosti, zuby	1 - 5	100 - 500

Pretože merná hmotnosť minerálnych prímiesí je v porovnaní s odoberanými látkami vysoká a pri chemickej úprave vzorky môže byť úbytok vzorky až 50 %, je nutné podľa toho odobrať väčšie množstvo vzorky ako je uvedené v tab. 5.1. Celkove bolo urobených vyše 50 rádiouhlíkových analýz organických vzoriek (archeologické a geologické vzorky).

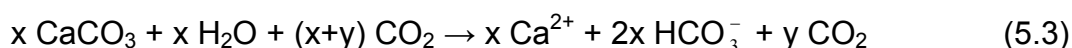
5.2 Rádiouhlíkové datovanie podzemných vôd

Rádiouhlíkové datovanie je možné úspešne využiť nielen na určovanie veku vzoriek organického pôvodu, ale aj na určovanie veku takých anorganických prostredí, ktoré obsahujú CO₂ z atmosféry. Musí však byť splnená podmienka, že u týchto objektov došlo v určitom čase k prerušeniu prísunu atmosferického CO₂. Medzi taketo prostredia patria aj mnohé podzemné vody [99].

Rádiouhlíkovou metódou možno určiť čas, ktorý uplynul odvtedy, odkedy vo vode prestalo dopĺňovanie ¹⁴C z atmosféry a pôdneho vzduchu, t.j. od okamihu, keď voda vsiakla pod zemský povrch. Taktiež možno rádiouhlíkovú metódu aplikovať pri štúdiu dynamických procesov-určenie smeru a rýchlosti prúdenia, prípadne aj filtračných vlasností prostredia. Dôležité je, že sa tieto údaje získavajú zo vzoriek odobratých v teréne bez podstatného narušenia prírodného prúdenia podzemnej vody a že pri skúmaní vhodne rozmiestnenej siete odberových bodov možno získať informácie o prúdení vody v regionálnom rozsahu, alebo o infiltrácii a prúdení podzemnej vody v závislosti od geologických a morfológických pomerov.

Parciálny tlak atmosférického CO₂ je relatívne nízky. V pôdnom vzduchu koreňovej oblasti však dosahuje v dôsledku látkovej výmeny rastlín a tlenia organických zvyškov hodnoty o niekoľko rádov vyššie ako v atmosfére. Z tohto dôvodu sa rozhodujúci podiel rozpusteného CO₂ dostáva do podzemných vôd až počas infiltrácie. Pôdny CO₂ má prakticky zhodný obsah ¹⁴C ako atmosférický CO₂. Líši sa však od neho svojim obsahom stabilného izotopu ¹³C.

Podzemná voda a v nej rozpustený CO₂ sa dostávajú do styku s neaktívnymi uhličitanmi geologických formácií, najmä s uhličitanom vápenatým a rozpúšťa ho podľa rovnice:



Takýmto spôsobom sa do podzemných vôd dostáva uhlík, ktorý neobsahuje ¹⁴C a preto výsledná rádiouhlíková aktivita hydrouhličitanov v recentnej podzemnej vode je nižšia ako v súčasnej štandardnej vzorke.

Na základe mernej aktivity vzorky a štandardu nie je možné určiť vek vody bezprostredne použitím rovnice (5.1). Dôvodom je fakt, že izotopové zloženie uhlíka v hydrologických vzorkách sa môže výrazne líšiť od rovnovážnej hodnoty, preto sa vek vody určuje podľa vzťahu:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{k \cdot A_0}{A} \quad (5.4)$$

kde k je pomer obsahu uhlíka použitého na datovanie (a) k celkovému obsahu uhlíka v datovanej vode (b). Hodnotu koeficientu k je možno určiť z rovnice:

$$k = \frac{a}{b} = \frac{x+y}{2x+y}, \quad (5.5)$$

kde hodnory x a y sa stanovujú ako polovičná molárna koncentrácia kyslých uhličitanov (x) resp. molárna koncentrácia voľného CO₂ (y) v datovanej vode. V prípade hlbinných vôd s vysokým obsahom CO₂ pomocou hĺbkového odberu, nakoľko pri odbere s povrchu sa nameria menšia koncentrácia CO₂, v dôsledku uvoľňovania CO₂ do atmosféry. Koeficient k vypočítaný z molárnej koncentrácie hydrouhličitanov a voľného CO₂ býva vo väčšine prípadov 0,5-0,6. Táto hodnota je považovaná za príliš nízku a vypočítaný vek vody pomocou tejto hodnoty je tiež príliš nízky.

K. O. Münich [100] zistil meraním vzoriek vody, že obsah rádiouhlíka v recentnej podzemnej vode je väčšinou medzi 70-90 % súčasnej štandardnej vzorky

($k=0,7-0,9$). M. A. Geyh [101] uvádza hodnoty počiatkovej koncentrácie ^{14}C v podzemných vodách a to pre klasické horniny 85 %, pre krasové územie 65 % a pre kryštalické horniny 100 % súčasnej štandardnej vzorky (pmc).

Určenie koeficienta k , resp. počiatkovej koncentrácie ^{14}C (hodnoty A_0) v podzemnej vode v čase jej prieniku do hydrogeologickej štruktúry je pomerne zložité a doteraz nebol vypracovaný postup, ktorý by mal univerzálnu platnosť pre všetky prípady. V konkrétnych prípadoch môže dôjsť ku kombinácii rôznych faktorov, ktoré ovplyvňujú konečný obsah ^{14}C . Na určenie hodnoty A_0 vypracovali rôzni autori viacero metód.

Jednou z prvých je Vogelova metóda [102]. Vogel na základe asi 100 meraní aktivity vo vode rozpustných foriem oxidu uhličitého odporučil pre A_0 používať hodnotu 85 % súčasného štandardu (pmc). Hodnota môže byť reprezentatívna pre A_0 pôdnej vody a plytkých vôd v miernom podnebí, ale neberie do úvahy reakcie nuklidovej výmeny, ku ktorej dochádza v nasýtenej zóne, pod hladinou podzemnej vody.

Tamers [103], neskôr Tamers a Scharpenseel [104] počítajú s aktivitou pôdneho vzduchu všeobecne s hodnotou od 100 pmc, ale aktivita rozpúšťajúcich sa pevných uhličitanov sa podľa nich rovná nule. Tento postup predpokladá dokonalú stechiometriu pre rôzne chemické reakcie, v ktorých sa zúčastňuje uhlík, ale neberie do úvahy nuklidovú výmenu, teda možnú migráciu ^{14}C .

Ingerson a Pearson [105] počítajú začiatkovú aktivitu celkového rozpusteného uhlíka pomocou modelu, ktorý zohľadňuje aj miešanie nuklidov. Tento postup vychádza z obsahu ^{13}C v každej zložke, zúčastňujúcej sa na miešaní:

$$A_0 = \frac{\delta_T - \delta_C}{\delta_g - \delta_C} \cdot (A_g - A_C) + A_C \quad (5.6)$$

kde δ_T , δ_g , δ_C je zloženie stabilných nuklidov celkovo rozpusteného C, pôdneho CO_2 , pevných uhličitanov,

A_g , A_C je aktivita ^{14}C pôdneho CO_2 a pevných uhličitanov.

Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ pevných uhličitanov z pôdy a zvodneného prostredia je všeobecne blízka nule pri porovnaní so štandardom PDB. V prípade sladkovodných vápencov je obsah ^{13}C všeobecne menší ako PDB štandard a hodnoty δ sú negatívne. Hodnota δ_C sa môže merať priamo, pretože vzorky vápencov zvodneného prostredia sú prakticky vždy dostupné. Merný obsah ^{13}C v plynnom pôdnom CO_2 závisí od

vegetačného krytu v infiltračnej oblasti v čase infiltrácie vody. V miernych oblastiach sa však priemerná hodnota pohybuje okolo 25 %. V tropických oblastiach je hodnota blízka 12 %. Problémom v tomto prípade je charakterizovanie podnebia, a tým aj vegetačného krytu v čase infiltrácie skúmanej vody. Za dlhé obdobie, ktoré niekedy uplynie medzi obdobím infiltrácie a odberu vzoriek podzemnej vody, mohlo dôjsť k zmenám voči súčasnému stavu.

Pri praktických aplikáciách Pearsonovho modelu sa používa zjednodušený postup, ktorý berie do úvahy jednotlivé veličiny s nasledujúcimi hodnotami: $\delta_g = 25\text{‰}$, $\delta_c = 0\text{‰}$, $A_c = 0\text{‰}$. Potom sa rovnica (5.6) redukuje na výraz:

$$A_0 = \left(\frac{\delta_T}{-25} \right) \cdot 100 \text{ (pmc)} \quad (5.7)$$

Mook [106] predpokladá, že všetky uhlíkonosné zložky (plyny a vo vode rozpustný CO_2 , kyselina uhličitá, hydrogén uhličitany, uhličitany a pevné uhličitany), ktoré sa zúčastňujú na rôznych dejoch, spejú do nuklidovej, ako aj chemickej rovnováhy. Potom z chemickej a nuklidovej bilancie navrhuje nasledovnú rovnicu:

$$A_0 = A_\Sigma = \frac{a}{\Sigma} A_{a0} + 0,5 \left(1 - \frac{a}{\Sigma} \right) (A_{a0} + A_{e0}) + [A_{g0} (1 - 2 \cdot 10^{-3} \epsilon_g) - 0,5 (A_{a0} + A_{e0})]$$

$$\cdot \frac{\delta_x - (a/\Sigma)\delta_{a0} - 0,5[1 - (a/\Sigma)](\delta_{a0} + \delta_{e0})}{\delta_{g0} - \epsilon_g (1 + 10^{-3} \delta_{g0}) - 0,5(\delta_{g0} - \delta_{e0})} \quad (5.8)$$

kde Σ je molálna koncentrácia celkového rozpusteného uhlíka,

a - molálna koncentrácia CO_2 z vody,

A - aktivita ^{14}C , pmc,

δ - ^{13}C koncentrácia, ‰ PDB,

ϵ_g - faktor nuklidového obohatenia medzi plynným CO_2 a hydrogén-uhličitami, ‰ ($\epsilon < 0$),

a - CO_2 z vody,

e - vápence,

g - plynný CO_2 ,

Σ - celkový rozpustný uhlík (ako index),

0 - začiatkový obsah.

Garnierov-Fontesov postup [107] je založený na chemickom prístupe k určeniu množstva neaktívneho uhlíka a na nuklidovej reakcii, ktorá určuje výmenu vo zvodnenom prostredí. Autori ďalej vychádzajú z predpokladu, že obsah aktívneho uhlíka sa najlepšie určí z pozadia anorganického a rozpusteného uhlíka.

Anorganický uhlík sa dostáva do roztoku pri rozpúšťaní uhličitanov alkalických zemín. Jeho koncentrácia sa potom rovná molarite Ca^{2+} , Mg^{2+} . Obsah neaktívneho uhlíka sa najpresnejšie určí z alkality meranej v teréne:

$$mC_M = \frac{2m\text{CO}_3^{2-} + m\text{HCO}_3^-}{2} \quad (5.9)$$

kde m je molálna koncentrácia,

mC_M - molálna koncentrácia anorganického pôvodu.

Na výpočet začiatočnej aktivity A_0 uvádzajú vzťah:

$$A_0 = \left(1 - \frac{C_M}{C_T}\right) A_g + \frac{C_M}{C_T} A_M + (A_g - 0,2\epsilon - A_M) \frac{\delta_T - (C_M / C_T) \delta_M - [1 - (C_M / C_T)] \delta_g}{\delta_g - \epsilon - \delta_M} \quad (5.10)$$

kde C_T je molálna koncentrácia celkového rozpusteného anorganického uhlíka. Je sumou rozpustných uhličitanov, hydrogénuhličitanov a CO_2 (H_2CO_3), pričom CO_2 sa počíta za predpokladu chemickej rovnováhy v podmienkach pH zistených meraním v teréne,

C_M - molálna koncentrácia rozpusteného uhlíka, ktorý pochádza z pevných uhličitanov. Počíta sa najlepšie z uhličitanovej alkality meranej v teréne.

δ_T - obsah ^{13}C celkového rozpusteného uhlíka, ktorý sa meria

δ_M - obsah ^{13}C v pevných uhličitanoch. Môže sa merať, alebo sa považuje za nulový v prípade morských uhličitanov

δ_g - obsah ^{13}C plynného uhlíka, môže sa merať v infračervenej oblasti.

Infiltrácia však musí byť rýchla, aby nedošlo k nijakým zmenám v aktivite vody medzi infiltráciou a vzorkovaním

A_g - rádioaktivita ^{14}C plynného CO_2 . Považuje sa za 100 % súčasného štandardu ak voda neobsahuje trícium. Ak voda obsahuje trícium, môže obsahovať „bombový“ ^{14}C

A_M - aktivita rádiouhlíka z pevných uhličitanov. Obvykle sa považuje za 0 % súčasného štandardu

ϵ - faktor nuklidového obohatenia. Počíta sa pri teplote zvodneného

prostredia z hodnôt, ktoré sú udávané Deinesom.

Zo skúmaných modelov vyplýva, že celá problematika rádiouhlíkového datovania v hydrológii je zložitá, vyžaduje značnú chemickú a geochemickú erudíciu pracovného kolektívu. Veľmi vhodná je spolupráca geochemika, najmä pri stanovovaní vstupných hodnôt pre konečný výpočet. Reálna interpretácia výsledkov, čo sa týka absolútnych vekov, je vždy veľmi zložitá. Vo väčšine prípadov hodnotenie relatívnych vzťahov má oveľa väčší význam ako hodnotenie absolútneho veku. Možno z neho získať poznatky o charaktere pohybu vody, približnom smere prúdenia a pod. Pri rádiouhlíkovom datovaní je nutné venovať veľkú pozornosť aj hydrochémii podzemnej vody, ktorá môže poukázať na výmenu nuklidov medzi horninovým prostredím a vodou. Vhodné je tiež súčasne zisťovať tríciovú aktivitu, ktorá často umožní základnú orientáciu v určovaní veku podzemnej vody, najmä ak určí jej súčasný vek.

Odber vzoriek pre rádiouhlíkové datovanie vody

Pri rádiouhlíkovom datovaní vody sa potrebné množstvo uhlíka získa z hydrouhličitanov, rozpustených vo vode. Uvedené množstvo uhlíka (5 g) odpovedá obsahu 25,4 g hydrouhličitanov vo vode. Datovanie podzemnej vody je teda podmienené určitou uhličitanovou tvrdosťou. V bežných podzemných vodách kalcium-magnesium-hydrogénkarbonátového typu možno počítať s obsahom 100-500 mg/l HCO_3^- . Za predpokladu kvantitatívneho separovania všetkého uhlíka by bolo potrebné pri uvedených koncentráciách HCO_3^- spracovať 50 až 250 l vody. S rezervou je teda potrebné počítať so spracovaním niekoľko desiatok až niekoľko stoviek litrov vody. Potrebné množstvo vody zisťujeme z obsahu hydrouhličitanov vo vode, ktorý sa stanovuje na mieste odberu titráciou.

Na separáciu uhlíka z vody používame metódu chemického vyzrážania hydrouhličitanov, ktorá bola popísaná hydrologickým pracoviskom Medzinárodnej agentúry pre atomovú energiu vo Viedni (Sampling of water for ^{14}C analysis). K zrážaniu používame nádobu o objeme 100 l z umelej hmoty, ktorá má dole kónický nástavec. Nádoba sa na mieste odberu naplní vodou zo skúmaného zdroja. Do nádoby s vodou sa postupne pridá síran železnatý v množstve asi 0.05 g na 1 liter vody a mieša sa do úplného rozpustenia. Potom sa pridá nasýtený roztok chloridu bárnateho v množstve asi 8 ml na 1 liter vody. Po premiešaní celého objemu vody sa

pridá 50 ml 1 % vodného roztoku Lovosy (koagulačné činidlo) a vzorka sa znovu dôkladne premieša. Nakoniec sa do nádoby pridáva nasýtený roztok NaOH, pokiaľ sa nedosiahne $\text{pH} > 10$. Koagulačné činidlo strháva ku dnu jemne suspendovaný uhličitan bárnatý, ktorý sa usadí v kónickej časti nádoby. Vytvorená zrazenina sa nechá usadzovať 30-60 minút. Po dokonalom usadení sa vrchná vrstva vody odčerpá a získaná zrazenina sa preleje do transportnej fľaše a ďalej sa spracuje v laboratóriu. Pokiaľ pri nízkej mineralizácii vody množstvo uhličitanu bárnateho nestačí, musí sa zrážanie opakovať.

Výhodou tejto metódy je pomerná jednoduchosť, nevýhodou je riziko kontaminácie vzorky vzdušným oxidom uhličitým a rádioaktívnym spadom. Preto je potrebné nádobu s vodou počas usadzovania uzatvoriť. Ďalšou nevýhodou sú značné rozmery odberového zariadenia a tým pádom obtiažnosť jeho transportu.

5.3 Výsledky rádiouhlíkového datovania

Naše rádiouhlíkové laboratórium je jediné v Slovenskej republike, ktoré využíva detekčný systém na meranie ^{14}C aj na rádiouhlíkové datovanie. Umožňuje nám to vysoká citlivosť nášho detekčného systému (detekčný limit $\sim 1 \text{ mBq/g C}$) a vypracované metodiky na spracovanie vzoriek organického aj anorganického pôvodu do formy vhodnej na meranie ^{14}C . Spolupracovali sme s rôznymi pracoviskami na Slovensku, ale aj v zahraničí. Uvediem aspoň niektoré: Archeologický ústav SAV Nitra, Geologický ústav D. Štúra Bratislava, Výskumný ústav jadrových elektrární Trnava, Ekokonzult Bratislava, Výskumný ústav pôdoznalectva a výživy Bratislava, Hydrocomp Bratislava, Geoconsult Košice, Vodné stavby Bratislava, Naftové doly Hodonín (ČR), IAEA Viedeň a ďalšie. Mali sme požiadavky na datovanie podzemných vôd aj z Poľskej republiky.

Veľmi rozsiahla bola spolupráca s Geologickým ústavom D. Štúra v Bratislave, kde sme v rámci úlohy „Využitie geotermálnej energie Slovenska“ určovali vek podzemných vôd po celom Slovensku. Úloha bola riešená 3 roky a bolo analyzovaných celkovo 104 vzoriek. Tieto výsledky boli prezentované na troch medzinárodných konferenciách (viď Zoznam prác autora dizertačnej práce). V tab. 5. 2 je uvedená časť týchto výsledkov. V spolupráci s GÚ DŠ sme sa podielali aj na riešení úlohy „Výber lokality pre hlbinné úložisko RA odpadov v podmienkach Slovenska“. V rámci tejto úlohy sme analyzovali 23 vzoriek.

Tab. 5.2 Výsledky datovania geotermálnych podzemných vôd Slovenska.

No.	Lokalita	Zdroj	$\delta^{13}\text{C}$ HCO_3^- (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2 (‰)	PMC (%)	Vek (rokov)	$\delta^{18}\text{O}$ H_2O (‰)
1	Koplotovce	KB-1	-4,44	-9,14	2,1 ± 0,1	32000 ± 2000	-11,54
		KB-2	-4,52	-8,98	2,2 ± 0,4	31000 ± 900	-11,50
2	Santovka	B-6	-0,56	-5,44	2,0 ± 0,8	31000 ± 3300	-10,19
		B-15	-2,84	-8,19	9,9 ± 0,4	18000 ± 300	-10,15
3	Dudince	HVD-2	+0,28	-6,37	2,0 ± 0,3	31000 ± 1050	-11,14
		S-3	-0,05	-6,61	2,9 ± 0,3	28000 ± 730	-11,27
4	Brusno	ŠHB-2	-7,81	-12,36	12,4 ± 0,3	16300 ± 180	-10,08
		BC-1	-4,46	-10,60	7,5 ± 0,3	20100 ± 280	-10,17
5	Malinovec	B-3	+0,74	-4,94	2,9 ± 0,3	28000 ± 730	-11,28
6	Štúrovo	FGŠ-1	-7,61	-15,02	2,9 ± 0,4	28000 ± 700	-11,17
7	Piešťany	V-8	-7,95		2,9 ± 0,3	28000 ± 740	-11,34
		V-4A	-8,66	-11,55	3,9 ± 0,4	26000 ± 560	-11,33
8	Kováčová	K-2	-3,94	-8,55	2,9 ± 0,3	28000 ± 740	-11,38
9	Sliach	Kúpeľný	-2,32	-6,76	3,0 ± 0,3	28000 ± 710	-11,83
10	Sivá Brada	B-2	+3,44	-3,35	2,9 ± 0,3	27600 ± 720	-11,48
11	Vrbov	VR-2	+0,92	-6,24	3,2 ± 0,3	27100 ± 790	-11,36
		VR-1	+1,38	-5,98	3,6 ± 0,3	26100 ± 700	-11,50
12	Bešeňová	ZGL-1	-1,20	-6,49	3,4 ± 0,3	27000 ± 750	-10,47
13	Gánovce	Kúpeľný	-0,21	-6,56	3,3 ± 0,3	26900 ± 650	-11,21
		GA-1/A	-0,63	-6,01	4,1 ± 0,3	25200 ± 520	-11,23
14	Liptovský Ján	Rudolf	+1,03	-6,03	3,6 ± 0,4	26000 ± 710	-10,85
15	Turčianske Teplice	TJ-20	-2,33	-8,38	3,7 ± 0,3	26000 ± 580	-10,85
		TTŠ-1	-2,87	-8,50	4,1 ± 0,3	25100 ± 520	-10,72
		TJ-3	-2,20	-8,02	5,2 ± 0,3	23100 ± 490	
16	Lúčka	BŠ-1	+0,87	-5,00	3,9 ± 0,3	25400 ± 540	-11,62
17	Vyšný Sliach	Čertovic a	-0,85	-6,54	4,0 ± 0,3	25000 ± 630	-10,34
18	Arnútovce	HKJ-3	-4,08	-10,08	4,1 ± 0,3	25000 ± 520	-11,15
19	Mošovce	HV-63	-1,80	-8,20	4,6 ± 0,3	24100 ± 550	-10,87
20	Laskár	Š-1 NBII	-4,32	-16,71	5,0 ± 0,3	23400 ± 430	-10,43
		Š-1	-5,43	-11,68	6,5 ± 0,3	21000 ± 400	-10,54
21	Trenčianske Teplice	P-1	-6,26	-11,65	5,0 ± 0,4	23000 ± 500	-10,79
		SB-5	-7,52	-10,05	6,4 ± 0,4	21000 ± 400	-10,62
		V-3	-8,79	-9,40	7,5 ± 0,5	20000 ± 340	-10,62
22	Lúčky	BJ – 101	-0,81	-7,27	5,2 ± 0,3	23000 ± 490	-10,75
23	Slatina	BB – 1	-3,71	-7,02	6,3 ± 0,4	22000 ± 480	-10,20
		BB – 2	-7,17	-11,08	27,3 ± 0,3	9000 ± 98	-9,76
24	Lipt. Štiavnica	LŠH – 1	-0,72	-6,47	6,8 ± 0,3	21000 ± 320	-10,55
25	Poprad	PP – 1	-1,21	-6,96	6,8 ± 0,3	20900 ± 380	-11,01
26	B. Bystrica	BB – 1	-2,94	-7,87	7,5 ± 0,2	20100 ± 320	-10,17
27	Malé Bielice Veľké Bielice	MB – 3	-3,52	-10,23	7,8 ± 0,3	20000 ± 280	-10,44
		VB – 2	-6,62	-12,98	13,3 ± 0,4	15000 ± 230	-10,12
28	Patince	SB – 2	-9,00	-16,09	8,3 ± 0,6	19200 ± 260	-10,94
29	Vyš. Ružbachy	Izabela	-2,96	-7,99	9,3 ± 0,3	18300 ± 230	-10,78
30	Belušké Slatiny	Kúpeľný	-5,62	-9,09	11,3 ± 0,4	16700 ± 190	-10,20
		BS – 2	-4,71	-9,68	11,7 ± 0,4	16400 ± 180	-10,12
31	Bánovce n/B	BNB – 1	-8,81	-12,02	9,3 ± 0,4	18300 ± 280	-10,07

Tab. 5.2 Pokračovanie.

No.	Lokalita	Zdroj	$\delta^{13}\text{C}$ HCO_3^- (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2 (‰)	PMC (%)	Vek (rokov)	$\delta^{18}\text{O}$ H_2O (‰)
32	Rajecké Teplice	BJ – 19	-4,85	-12,62	10,0±0,3	17700 ± 260	-10,18
33	Kalameny	HGL – 2	-1,35	-8,39	9,3±0,3	18300 ± 280	-11,25
34	Vyhne	H – 1	-3,92	-9,44	10,5±0,3	17300 ± 200	-10,38
35	Sklené Teplice	ST – 1	-6,77	-12,88	13,2±0,3	15400 ± 190	-10,28
		ST – 2	-6,53	-11,95	13,2±0,3	15400 ± 160	-10,31
36	Rajec	RK – 22	-6,14	-17,40	13,2±0,3	15400 ± 160	-10,12
37	Stráňavy	ŽK – 2	-8,50	-16,66	14,9±0,3	14400 ± 170	-9,89
38	Chalmová	HCH-1	-4,26	-13,12	18,4±0,5	12700 ± 200	-9,99
39	Kamenná Poruba	RTŠ – 1	-8,26	-16,22	17,7±0,3	13000 ± 150	-10,07
40	Oravice	OZ – 2	-9,14	-16,36	18,1±0,4	12800 ± 170	-11,12
		OZ – 1	-12,66	-20,70	33,6±0,4	7700 ± 90	
41	Kalinčiakovo	HBV – 1	-9,15	-14,34	25,4±0,3	9900 ± 100	-10,72
		HBV – 2	-9,54	-8,55	26,4±0,3	9600 ± 100	-10,76
42	Peklina	ŽK – 5	-8,06	-20,98	24,6±0,3	10100 ± 90	-10,28
43	Bojnice	BR – 1	-7,12	-14,11	27,9±0,6	9100 ± 140	-9,96
		BR – 3	-7,36	-14,69	29,4±0,5	8700 ± 110	-10,03

Dlhoročnú spoluprácu máme s VÚJE Trnava a celkove sme pre nich merali ^{14}C aktivitu asi v stovke vzoriek. Sledovali sme ^{14}C v komíne JE V1 a V2 v Jaslovských Bohuniciach a tiež v okolí JE. Pre VÚJE Trnava sme urobili aj sériu meraní predprevádzkových aktivít ^{14}C v okolí RÚ RAO Mochovce. Výsledky týchto meraní sú uvedené v tab. 5.3, kde vzorky L1, L2 a V sú povrchové vody z okolia úložiska a MON 2A, 2B a 2C sú podzemné vody. Na základe týchto meraní bude možné počas prevádzky RÚ RAO sledovať jeho vplyv na prírodné prostredie, čo sa týka kontaminácie rádiouhlíkom.

Tab. 5.3 Predprevádzkové aktivity ^{14}C v okolí RÚ RAO Mochovce.

Vzorka	Obsah HCO_3 mg/l	Obsah ^{14}C pmc	Objemová aktivita A_{O} , mBq/l ; #mBq/m ³
L 1	317	97,1 ± 0,4	13,6 ± 0,5
L 2	458	102,4 ± 0,3	20,9 ± 0,7
V	250	104,7 ± 0,4	11,6 ± 0,4
MON 2A	458	48,5 ± 0,5	9,9 ± 0,4
MON 2B	500	50,0 ± 0,3	11,1 ± 0,4
MON 2C	628	43,3 ± 0,3	12,2 ± 0,4
Atm. NOV. 97	-	112,3 ± 0,8	44,5 ± 1,4 #
Atm. JÚN 98	-	115,1 ± 0,9	45,6 ± 1,5 #

Využitie ^{14}C v tovaroznalectve

Rádionuklid ^{14}C možno využívať aj v potravinárstve, kozmetike a pod. na posúdenie tovaru, či je vyrobený na prírodnej báze. Robili sme napr. merania na zistenie pravosti liehu. Na základe obsahu ^{14}C možno rozlíšiť prírodný lieh od syntetického liehu. Merali sme obsah ^{14}C v prírodnom liehu (roč. 1999) a v syntetickom liehu. Výsledky merania ^{14}C v liehu sú uvedené v tab. 5.4. Syntetický lieh má už nulový obsah ^{14}C a prírodný lieh má obsah ^{14}C zhodný s obsahom ^{14}C v atmosfére v danom roku. Pre porovnanie uvádzame v tab. 5.5 hodnoty obsahu ^{14}C v atmosfére pre letné mesiace roku 1999 (obdobie tvorby plodov ovocia). Stredný obsah ^{14}C v atmosfére za sledované obdobie (110,8 pmc) sa veľmi dobre zhoduje s obsahom ^{14}C v prírodnom liehu z daného roku (109,7 pmc).

Tab. 5.4 Obsah ^{14}C v liehu.

Vzorka	$\delta^{13}\text{C}$, (‰)	Obsah ^{14}C , (pmc)
Prírodný lieh (roč. 1999)	-27,747	109,7 ± 0,6
Denaturovaný lieh	-32,819	≤ 0,5

Tab. 5.5 Obsah ^{14}C v atmosfére – rok 1999.

Vzorka	$\delta^{13}\text{C}$, (‰)	Obsah ^{14}C , (pmc)
Apríl	-10,612	110,6 ± 0,6
Máj	-6,603	109,3 ± 0,7
Jún	-9,147	112,0 ± 0,6
Júl	-9,794	111,6 ± 0,6

Stredná hodnota : (110,8 ± 0,6) pmc

Počas dlhodobej prevádzky nášho laboratória sme urobili rádiouhlíkovú analýzu asi 400 vzoriek, za účelom rádiouhlíkoveho datovania resp. stanovenia obsahu ^{14}C . Výsledky našich analýz prispeli k riešeniu úloh v rôznych vedných odboroch, ako sú archeológia, história, geológia, hydrogeológia, tovaroznalectvo, vodohospodárstvo, pôdohospodárstvo, ochrana životného prostredia a ďalšie.

6. Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov

Rádiouhlík patrí k rádiologicky dôležitým nuklidom, umožňuje sledovať a skúmať rôzne procesy a javy v prírode. Skúmanie a sledovanie problémov produkcie rádiouhlíka, jeho zdrojov, migrácie rádiouhlíka cez uhlíkové rezervoáre a štúdium príčin variácií koncentrácie ^{14}C v atmosfére a biosfére je dôležité pre praktické uplatnenie rádiouhlíkovej metódy v mnohých špeciálnych vedeckých disciplínach.

Problémom merania nízkych aktivít ^{14}C sa na katedre zaoberáme už dlhšiu dobu. Bolo vybudované rádiouhlíkové laboratórium na báze proporcionálnych počítačov. Na základe vlastného vývoja bolo skonštruovaných niekoľko typov proporcionálnych počítačov. Veľkú pozornosť sme venovali výberu vhodných plynových náplní pre proporcionálne počítače. Boli zhotovené vákuové aparatúry a vypracované metodiky na prípravu a čistenie pracovných plynov pre proporcionálne počítače. Odskúšali sme rôzne plynové náplne, ako CO_2 , CH_4 , C_2H_2 a pod. Po dôkladnom výbere sme rozhodli používať metán ako plynovú náplň pre rutinné merania ^{14}C . Metán je pomerne málo citlivý na elektronegatívne prímеси a jeho príprava je relatívne menej náročná ako príprava vyšších uhľovodíkov. Za účelom zvýšenia detekčnej citlivosti proporcionálnych počítačov bol postavený nízkopozadový tieniaci kryt. Celková hmotnosť tieniaceho krytu je 16 t, hrúbka tieniacej steny 0,36 m a objem tieneneho priestoru je $0,54 \text{ m}^3$. Nový tieniaci kryt má koeficient potlačenia pozadia 1,4 v porovnaní s malým tieniacim krytom (10 cm olova) a umožňuje skrátiť dobu merania o 30 % pri nezmenenej neistote merania.

Uhlík je dôležitý biogénny prvok a je rozšírený v celej biosfére. Aby bolo možné využívať náš detekčný systém v širokom rozsahu aplikácií, vypracovali sme metodiky separácie ^{14}C zo všetkých foriem prírodného prostredia. Na separáciu ^{14}C z atmosféry a pôdneho vzduchu používame viazanie atmosferického a pôdneho CO_2 do roztoku NaOH . Bola vypracovaná metodika na separáciu ^{14}C z hydrologických vzoriek (povrchové vody, podzemné vody), formou zrážania hydrouhličitanov. Ďalej boli vypracované metodiky pre chemické spracovanie biosferických vzoriek (drevo, rastliny a pod), ktoré následne spaľujeme v prúde kyslíka. Pre precízne meranie ^{14}C v letokruhoch stromov sme vypracovali metodiku prípravy celulózy, na základe ktorej sa odstraňujú z dreva všetky sprievodné látky.

Na základe meria ^{14}C v letokruhoch lipy z obdobia 1901-1953 bol ohodnotený Suessov efekt v oblasti Slovenska, to zn. pokles koncentrácie ^{14}C v atmosfére v dôsledku spaľovania fosílnych palív. Celkový pokles hodnôt $\Delta^{14}\text{C}$ za sledované obdobie bol 43,5 ‰, čo znamená ročný pokles 0,8 ‰. Tento súbor dát ďalej potvrdil existenciu krátkodobých variácií rádiouhlíka (11-ročný cyklus) a ukázal na antikorelačnú závislosť od slnečnej aktivity. Fourierova analýza ukázala periodicitu $\Delta^{14}\text{C}$ rady s významnou periódou 11 rokov a 9,9 roka. Stredná amplitúda variácií $\Delta^{14}\text{C}$, pre slnečné cykly XIV až XVIII, s periódou 11 rokov je $(1.25 \pm 0,45)$ ‰. Časový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$, ktorý ukazuje na antikorelačnú závislosť $\Delta^{14}\text{C}$ od W, je 2,2 roka. Pre cyklus ^{14}C s periódou 9,9 roka je stredná amplitúda variácií $\Delta^{14}\text{C}$ $(2,18 \pm 0,47)$ ‰ a časový posuv medzi Wolfovými číslami a $\Delta^{14}\text{C}$ je 3,45 roka. Maximálna amplitúda (6 ‰) bola nameraná pre XVII. slnečný cyklus. Tieto výsledky umožnili stanoviť 11-ročný cyklus variácií ^{14}C v letokruhoch a majú veľký význam pre výskum ^{14}C v ďalekej minulosti, pre získanie informácií o dlhodobej slnečnej aktivite.

V súvislosti s rozvojom jadrovej energetiky sa do popredia dostáva otázka monitorovania rádionuklidov v exhalátoch vypúšťaných komínom jadrovej elektrárne a v jej blízkom okolí. Pre Výskumný ústav jadrových elektrární v Trnave sme vypracovali metódu merania aktivity ^{14}C v komíne JE (vo forme CO_2 a vo forme CH_4 a vyšších uhľovodíkov). Na základe meraní ^{14}C v komínoch JE V1 a V2 v Jaslovských Bohuniciach sme stanovili podiel ^{14}C aktivity v jednotlivých jeho formách pre tlakovodný jadrový reaktor. Merania aktivity ^{14}C v blízkom okolí jadrovej elektrárne (miesto maximálnej prízemnej koncentrácie) ukázali, že namerané hodnoty sú o niekoľko rádov nižšie ako sú maximálne prípustné koncentrácie pre obyvateľstvo. Napriek tomu je radiačná kontrola znečistenia atmosféry a životného prostredia stále dôležitá.

Na základe monitorovania ^{14}C v atmosfére Bratislavy a Žlkoviec sme získali rozsiahli súbor dát $\Delta^{14}\text{C}$, ktorý nám ukazuje na celkový trend priebehu ^{14}C v atmosfére. V súlade očakávaním dáta z oboch lokalít vykazujú postupný pokles strednej hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$, na ktorú je naložená tlmená variácia. Stredná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ klesá približne exponenciálne s časom, v Bratislave je ten pokles rýchlejší (polčas 12,4 roka) ako v Žlkovciach (polčas 23,4 roka). Tento pomalší pokles v Žlkovciach poukazuje na vplyv jednak technogénneho ^{14}C a ďalej na vplyv fosílného CO_2 v atmosfére Bratislavy. Namerané varácie majú periódu jeden rok a ich amplitúda s

časom tak isto klesá. Na základe meraní $\delta^{13}\text{C}$ bolo ukázané, že na vzniku zimných miním sa podieľa hlavne zvýšený prísun fosílného CO_2 do atmosféry v zimnom období. Štúdium charakteristík $\delta^{13}\text{C}$ a $\Delta^{14}\text{C}$ ukázalo, že tieto môžu byť využité ako účinný nástroj na stanovovanie miery znečistenia atmosféry antropogénnym CO_2 .

Ďalej boli získané hodnoty $\Delta^{14}\text{C}$ a $\delta^{13}\text{C}$ v pôdnom vzduchu z hĺbky 80 cm a vo vzduchu exhalovanom z pôdy. Bola potvrdená existencia variácií $\Delta^{14}\text{C}$ a $\delta^{13}\text{C}$ v pôdnom vzduchu a kvalitatívne vysvetlená podstata ich vzniku. Metódami regresnej analýzy boli určené trendy stredných hodnôt. V pôdnom vzduchu klesá stredná hodnota $\Delta^{14}\text{C}$ pomalšie ako v atmosfére (polčas 330 rokov).

Vybudovaný detekčný systém na meranie nízkych aktivít ^{14}C , vzhľadom na dosiahnutý detekčný limit, je možné využívať aj na rádiouhlíkové datovanie a na monitorovanie ^{14}C v prírodnom prostredí. Sme jediné pracovisko tohto druhu v Slovenskej republike a naše služby využívajú pracoviská s rôznych vedeckých oblastí. Doteraz sme urobili asi 500 rádiouhlíkových analýz pre praktické aplikácie a výsledky našich analýz prispeli k riešeniu úloh v rôznych vedných odboroch, ako sú archeológia, história, geológia, hydrogeológia, tovaroznalectvo, vodohospodárstvo, pôdohospodárstvo, ochrana životného prostredia a ďalšie.

LITERATÚRA

- [1] Lal D., Peters B., Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth, Handbuch der Physik, XLVI/2, 1965
- [2] Lujanas V., Kosmogennyje radionuklidy v atmosfere, Mokslas, Vilnius, 1979
- [3] Hess W. H., Canfield E. H., Lingenfelter R. E., cosmic/ray neutron demografy, J. Geophys. Res., 1961, N 3, p.66
- [4] Newkirk L. L., Calculation of low-energy flux in the atmosphere by the Sn method, J. Geophys. Res., 1963, 68, N 7, p. 1825-1833
- [5] Lingenfelter R. E., Ramaty R., Astrophysical and geophysical Variation in ^{14}C production, XII-th Nobel Symposium, Uppsala, Sweden, 1969
- [6] De Wries H., Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc., B 61, 1958, p. 94
- [7] Damon P. E., The report at the XII-th Nobel Symposium, Uppsala, Sweden, 1969
- [8] Dergacev V. A., Malcenko S. J., Proc. Astrof. javl. radiouglerod, Tbilisi, 1974
- [9] Lingenfelter R. E., Rev. Geophys., 1, 1963, p. 35
- [10] Hourtermans J., Suess H. E., Oeshger H., J. Geophys. Res., 78, 1973, 1897
- [11] Hourtermans J., Z. Phys., 193, 1966, p.13
- [12] Dergachev V. A., Supneva A. V., preprint FTI AN SSSR N. 491, 1975
- [13] Oeshger H., Siegenthaler U., Schotterer U., Gugelmann A., Tellus 27, 1975, p. 168
- [14] Lerman J. C., Mook W. G., Vogel J. C., Nature 216, 1965, p. 861
- [15] Stuiver M., Science 149, 1965, p. 533
- [16] Suess H. E., J. Geophys. Res., 70, 1965, p. 5937
- [17] Baxter M. S., Walton A., Proc. R. Soc. London, Ser. A 321, 1971, p.105
- [18] Baxter M. s., Farmer J. G. Earth and Planet. Sci. Lett., 20, 1973, p. 300
- [19] Damon P. E., Long A., Wallick E. I., Earth and Planet. Sci. Lett., 20, 1973, p. 300
- [20] Burčuladze A.A., Pagava S.V., Povinec P., Togonidze G.I, Usačev S. Nature, 287, 1980, p. 320-322
- [21] Suess H. E., Science, 120, 1954, p. 415
- [22] Fergusson G. J., Proc. Roy. Soc., 243, 1958, p. 1235
- [23] Rewelle R. Suess H. E., Tellus, 1957
- [24] Libby W. F., In: Fallout from Nuclear Tests. Remarks at University Washington, Mar. 13, 1959

- [25] Lejpunskij O. I., Radioaktivnaja opasnost vzryvov čistovodorodnoj bomby a obyčnej atomnoj bomby, Atomnaja energija, V. 12, T. 3, 1957, s. 530-539
- [26] Rublevskij V. P., Goleneckij S. P., Kirdin G. S., Radioaktivnyj ughlerod v biosfere, Moskva, 1979
- [27] Rafter T. A., Fergusson G. J., Atom bomb effect-recent increase of carbon-14 content of the atmosphere and biosphere, Science, Vol 126, N. 3273, 1957, p. 557-558
- [28] Nydal R., Lövsseth K., Distribution of radiocarbon from nuclear tests, Nature, Vol 206, N. 4988, 1965, p. 1029
- [29] Šáro Š., Tölgessy J., Rádioaktivita prostredia, Bratislava, 1985
- [30] Levin I., Munnich K. O., Weis W., Radiocarbon, 1980, Vol. 22, N 2, p. 379-391
- [31] Riedel H., Gesewsky P., STH-Bericht 13/77, Neuherberg, 1977
- [32] Babaev N. S., Demin V. F., et all., Jadernaja energetika, čelovek i okružajuščaja sreda, Moskva, Energoizdat, 1981
- [33] Fowler T. W., Nelson CH. B., Health Impact Assessment of ¹⁴C Emissions from Normal Operations of Uranium Fuel, EPA-520/5-80-004, 1981
- [34] Chylý P. Morávek J. Slávik O., Meranie aktivity ¹⁴c v plynných výpustiach z jadrových elektrární V1 a V2 Bohunice, Sprav. VUJE, X., 1993, č. 4
- [35] Usačev S. Povinec P. Chudý M., a kol., Štúdium migrácie rádionuklidov v prírodných sférach, Výsk. správa, Bratislava, KJF UK, 1977
- [36] Závodský D., Modelovanie znečistenia ovzdušia, SHMÚ, Bratislava
- [37] Haspra L., Carbon dioxide concentration measurements at a rural site in Hungary, Tellus 47B, 1995, p. 17-22
- [38] Levin I., Graul R., Trivett N. B. A., Long-term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany, Tellus 47B, 1995, p. 1-12
- [39] Dörr H., Münnich K. O., Annual variations in soil respiration in selected areas of the temperate zone, Tellus 39B, 1987, p. 114-121
- [40] Rehs B., Reineking A., Wendet J., Porstendöfer J., The influence meteorological parameters on ²²²Rn exhalation rate from soil to the atmosphere, Universität Göttingen, European Conference on Protection against Radon at Home and at Work, Praha, 1997
- [41] Matoš M., ²²²Rn v pôdnom vzduchu a jeho využitie pre štúdium exhalácie CO₂ z pôdy, Diplomová práca, MFF UK, Bratislava, 1998

- [42] Dörr H., Münnich K. O., ^{222}Rn flux and soil air concentration profiles in West-Germany. Soil ^{222}Rn as tracer for gas transport in the unsaturated soil zone, *Tellus* 42B, 1990, p. 20-28
- [43] Dörr H., Münnich K. O., Annual variations of the ^{14}C content of soil CO_2 , *Radiocarbon*, Vol 28, N 2A, 1986, p. 338-345
- [44] Dörr H., Münnich K. O., CO_2 and Radon 222 as tracers for atmospheric transport, *Journal of Geophysical Research*, Vol 88, N. C2, 1983, p. 1309-1313
- [45] Dörr H., Münnich K. O., Carbon -14 and carbon-13 in soil CO_2 , *Radiocarbon*, vol 22, N. 3, 1980, p. 909-918
- [46] Libby W. F., *Radiocarbon dating*, Chicago, 1955
- [47] Fergusson G. J., *Nucleonics*, Vol 13, 1955, p. 18
- [48] Vinogradov A. P., *Radioisotopes in the Physical science and Industry*, IAEA, Viena, 1962
- [49] De Vries H., Barendsen G. W., *Physica*, 19, 1953, p. 957
- [50] Nydal R., *Rev. sci. Instrum.*, 33, 1962, p. 1313
- [51] Houtermans F. G., Oeschger H., *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 117
- [52] Drever R. V., Moljk A., Curran S. C., *Nucl. Instrum. Meth.*, 1, 1957, p. 41
- [53] Loosli H., Oeschger H., *Proc. Radioactive dating and methods of low level counting*, IAEA, Viena, 1967, 593
- [54] Povinec P., *Čs. čas. fys.*, A22, 1972, p. 133
- [55] Burke W. H., Meinshein, *Rev. Sci. Instrum.*, 26, 1953, p. 1137
- [56] Lal D., *Proc. 6-th Intern. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating*, Pullman, Washington, 1965, p. 487
- [57] Sues H. E., *Science*, 120, 1954, p. 5
- [58] Tamers M. A., *Acta Scientif. Venezuelana*, 16, 1965, p. 156
- [59] Geyh M. A., *Proc. 6-th Intern. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating*, Pullman, Washington, 1965, p. 29
- [60] Watt D. E., Ramsden D., *High Sensitivity Counting Techniques*, Pergamon Press, Oxford, London, 1964
- [61] Moghissi A. A., Menellis D. N., Plott W. F., Carter M. W., *Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment*, IAEA, Viena, 391, 1971
- [62] Nystrom R. F., Yanko W. H., Brown W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 70 /1948/ 441
- [63] Pringle R. W., Turchinets W., Funt B. L., *Rev. Sci. Instr.*, 26, 1955, p. 859

- [64] Starik I. E., Rudenko S. I., Artemev V. V, Butomo S. V., Drozhzin V. M., Romanova E. N., Int. J. Appl. Rad. Isot., 9,1961, p.193
- [65] Tamers M. A., Science, 132 ,1960, p. 668
- [66] Chudý M., Meranie veľmi nízkych aktivít kvapalnými scintilačnými spektrometrami, KJF PFUK, Bratislava, 1973
- [67] Anbar M., Proc. of 22-nd Conf. of Mass Spectrometry, Philadelphia, 1974
- [68] Hall E. T., Contemp. Phys., 21,1980, p. 345
- [69] Hall E. T., Hedges R. E. M., White N. R., Hyder H. R. M.,Sinclair D., Proc. of the 1st Conf. on Radiocarbon Dating with Accelerators, ed. H. E. Gove, University of Rochester, 1978
- [70] Tuniz C., Inter. Symposium on “Three-day in depthre view on the nuclear accelerator impact in the interdisciplinary field”, May 1984, Padova, Italy
- [71] Pauling L., Science, 128 ,1958, p.1183
- [72] Pomeranceva M. D., Radiobiologia, 4,1964, p. 810
- [73] Stuiver M., Polach H. A., Radiocarbon, Vol. 19, No. 3, 1977, p. 355-363
- [74] Povinec P. a kol., Vývoj metód stanovenia veľmi nízkych aktivít ¹⁴C porporcionálnym počítačom, KJF MFF UK-15/71, 1971
- [75] Planinic J., Barometric effect in low counting, Zagreb, 1977
- [76] Povinec P., Polášková A., Šivo A., a kol., Techniques for high accuracy radiocarbon measurements gas proportional counting, Radiochem., Radional. Letters, Vol. 33, 1978, p. 67-76
- [77] Povinec P. a kol., Komplexná rádionuklidová analýza, KJF MFF UK-77/84, Bratislava, 1984
- [78] Krnáč Š., Práca ŠVOČ, Bratislava, KJF UK, 1982
- [79] Damon P. E., Long A., Wallick E. I., Earth and Planet. Sci. Lett.,Vol. 20, 1973, p. 300
- [80] Baxter M. S., Walton A., Earth and Planet. Sci. Lett., Vol. 20, 1973, p. 307
- [81] Dergačev V. A., Kočarov G. E., Vekovoj cikl vremennyh variacij kocentracii radiougleroda v atmosfere zemli, Proc. of Int. Conf. „Low-radioactivity maeasurements and applications“, Bratislava, 1977, p. 279
- [82] Kramer P., Kozlovskij T., Fiziologia drevesnych rastenij, Goslesbumizdat, Moskva, 1963

- [83] Jansen H. S., Secular Variations of radiocarbon in New Zealand and Australian trees, Radiocarbon variations and absolute chronology, Proc. 12th Nobel symposium, New York, Wiley and sons, 1970, p. 261-274
- [84] Burchuladze A. A., Pagava S. V., Togonidze G. I., Povinec P., Usačev S., Study of 11-yr radiocarbon variations in vine and tree-ring samples, Acta F. R. N. Univ. Comen-Phycica XXI, 1980, p. 181-199
- [85] Levin I., Munnich K., Weiss W., The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the dilution of ¹⁴C in atmosphere, Radiocarbon, Vol. 22, 1980, p. 379-391
- [86] Burchuladze A. A., Anthropogenic ¹⁴C variations in atmospheric CO₂ and wines, Radiocarbon, Vol. 31, 1989, p. 771-776
- [87] Winkelmann I., Gesewsky P., Vogel K., Schwibach J., ISH-Bericht, 10, Neuherberg, 1982
- [88] Kunz C., Proc. of the 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., Denver, 4
- [89] Otruba J., "Cirkulačné podmienky v regióne Bratislavy". Klíma a bioklíma Bratislavy, Veda, Bratislava, 1979, p. 83-116
- [90] Atlas of the Slovak Republic, Slovak academy of Sciences, Bratislava, 1980, 296 p.
- [91] <http://www.iup.uni-heidelberg.de/>
- [92] Levin I., et al., Long-term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany. Tellus, Heidelberg, 1994
- [93] The Second National Communication on Climate Change, Ministry of Environment, Bratislava, 1997, 97 p.
- [94] Marečková K., et al., Arrangement of the international duties of Slovakia-Evaluation of pollution of the atmosphere and its global risks. Report of the Slovak Hydrometeorological Institute, 2000
- [95] Šimon J., Analýza variácií ¹⁴C a jeho aplikácie. FMFI UK, Bratislava, 2004, 90 s. Diplomová práca
- [96] Libby W. F., Radioactive dating and methods of low-level counting, IAEA, Viena, 1967, p. 27
- [97] Stuiver M., Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA, Viena, 1967, p. 27
- [98] De Vries H., Barendsen G. W., Physica, 19, 1953, p. 987
- [99] Pospíšil P., Hulla J., Šáro Š., Využitie nuklidov v hydrogeológii, Alfa, Bratislava, 1981

- [100] Münnich K. O., *Naturwissenschaften*, 55, 1953, p. 987
- [101] Geyh M. A., *Inter. Geol. Congress, XXIV Session, Section 11, Hydrogeology*, Montreal, 1972, p. 227-234
- [102] Vogel J. C., *Carbon-14 Dating of Groundwater*. In: *Isotope Hydrology*, IAEA, Viena, 1970, p. 225
- [103] Tamers M. A., *Surface-water infiltration and groundwater movement in arid zones of Venezuela*, in *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Viena, 1967, p. 339
- [104] Tamers M. A., Scharpenseel H. W., *Sequential sampling radiocarbon in groundwater*, in *Isotope Hydrology*, IAEA, Viena, 1970, p. 245-256
- [105] Ingerson E., Pearson F. J., Jr., *Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ¹⁴C/method*, in *Recent Researches the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry*, Maruzen, Tokyo, 1964, p. 263-283
- [106] Mook W. G., *On the reconstruction of the initial ¹⁴C content groundwater from the chemical and isotopic composition*, in *Proc. of Eighth Inter. Conf. on Radiocarbon Dating*, Wellington, 1972, p. 342-352
- [107] Fontes J. Ch., Garnier J. M., *Determination of Initial ¹⁴C Activity of the Total Dissolved Carbon, A Review of the Existing Models and New Approach*. In: *Water Resources Res.*, Vol. 15. No. 2, 1979, p. 399

Zoznam publikácií autora súvisiacich s dizertačnou prácou

- [1] P. Povinec, A. Polášková, **A. Šivo**, S. Usačev, A. A. Burčuladze, I. V. Eristavi, V. S. Pagava, G. I. Togonidze: Techniques for high accuracy radiocarbon measurements I: Gas proportional counting, Radiochem. Radionucl. Letters, 33, 1978, p.67-76
- [2] Šáro Š., **Šivo A.**, Usačev S., Determination of Radiocarbon Activity by $^{14}\text{CO}_2$ absorption Liquid Scintillator, Radiochem. Radionucl. Letters, 33, 1978, p.113-120
- [3] P. Povinec, A. A. Burčuladze, S. Usačev, S. V. Pagava, G.I. Togonidze, V. I. Eristavi, **A. Šivo**: Preparation of counter fillings for high precision radiocarbon measurements, Acta F.R.N. Univ. Comen.-Physica, 20, 1980, p. 185-195
- [4] Š. Cimbák, A. Čechová, M. Grgula, **A. Šivo**: Anthropogenic radionuclides ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr and ^{133}Xe in the atmosphere around nuclear power reactors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 17, 1986, p.560-563
- [5] P. Povinec, **A. Šivo**, M. Chudý, A. A. Burčuladze, V. S. Pagava, G. I. Togonidze, I. V. Eristavi: Seasonal variations of anthropogenic radiocarbon in the atmosphere, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 17, 1986, p. 556-559
- [6] P. Povinec, M. Chudý, **A. Šivo**: Anthropogenic radiocarbon: past, present and future, Radiocarbon, Vol. 28, 1986, p. 668
- [7] P. Povinec, M. Chudý, I. Sýkora, J. Szarka, M. Pikna, K. Holý, **A. Šivo**, M. Grgula, A. Čechová: Radioactivity of atmosphere in Bratislava after the Chernobyl accident, Acta Physica Univ. Comen. XXIX, 1988
- [8] A. Čechová, M. Grgula, P. Povinec, **A. Šivo**: Preparation of CH_4 for ^{14}C measurement, Acta Physica Univ. Comen.-XXVIII, 1988, p. 153-159
- [9] A. A. Burchuladze, M. Chudý, I. V. Eristavi, V. S. Pagava, P. Povinec, **A. Šivo**, G. I. Togonidze: Anthropogenic ^{14}C variations in atmospheric CO_2 and wines, Radiocarbon 31, 1989, p. 771-776
- [10] P. Povinec, M. Chudý, K. Holý, **A. Šivo**, M. Grgula, L. Ďurana, T. Beláň, J. Staníček, P. Vojtyla, A. Čechová, D. Levaiová, M. Richtáriková: Investigation of ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr and ^{222}Rn variations in the Bratislava, Progress report, Res. Contract No. 5609/RB, UK JF 100/90, Bratislava, 1990, 58 p.

- [11] T. Beláň, M. Chudý, L. Ďurana, M. Grgula, K. Holý, D. Levaiová, P. Povinec, M. Richtáriková, **A. Šivo**: Investigation of Radionuclide variations in the Bratislava air, World Scientific Publishing, Singapore, 1991
- [12] P. Povinec, J. Gastaud, **A. Šivo** : Corals-isotopic archives of Marine environmental change, Proceedings Study of Environmental Change using Isotope Techniques, IAEA, Vienna, 2002
- [13] **A. Šivo**, M. Chudý, K. Holý, P. Povinec, M. Richtáriková, J. Šimon: Changes of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ concentrations in two localities of Slovakia in the last fifteen years. Proc. of radiation Protection in Central Europe, Bratislava, Slovakia 22-26.2003, (IRPA Regional Congress).
- [14] M. Florek, K. Holý, **A. Šivo**, I. Sýkora, M. Chudý, M. Richtáriková, A. Polášková, O. Holá, J. Merešová, D. Ondo-Eštók, B. Mankovská, M. V. Frontasyeva, E. V. Ermakova: Environmental monitoring in Slovakia using nuclear techniques. Environmental Physics Conference, Minya, Egypt, February 24-28, 2004. In: Conference Proceedings. Cairo: Atomic Energy Authority, Egypt, 2005 p. 25-33
- [15] O. Franko, **A. Šivo**: Vzťah geotermálnych vôd a travertínov na okrajoch Levočských vrchov, Zborník z konf. "Geotermálna energia východného Slovenska, Stará Lesná, 30.-31.10.1997, s. 77-84
- [16] O. Franko, **A.Šivo** : Relative, geological and „absolute age“ of the geothermal waters in north Slovakia, XXIX Congress of International Association of Hydrogeologists, Bratislava, Slovak republic 6.-10. September 1999, p. 681-684
- [17] O. Franko, J. Michalko, **A. Šivo** : Isotopes of oxygen and ^{14}C in the geothermal waters of Danube basin, Medzynarodowe seminarium „Rola energii geotermalnej w zrównowazonym rozwoju regionów Mazowieckiego i Łódzkiego“, Osuchow, 4.-6. października 2000 g., Sympozyja i Konferencje nr. 45, Kraków 2000, p. 229-239
- [18] **A. Šivo**, M. Chudý, K. Holý, P. Povinec, M. Richtáriková, J. Šimon: Changes of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ concentrations in two localities of Slovakia in the last fifteen years. Proc. of radiation Protection in Central Europe, Bratislava, Slovakia 22-26.2003, (IRPA Regional Congress).

PRÍLOHY

- [1] P. Povinec, A. Polášková, **A. Šivo**, S. Usačev, A. A. Burčuladze, I. V. Eristavi, V. S. Pagava, G. I. Togonidze: Techniques for high accuracy radiocarbon measurements I: Gas proportional counting, Radiochem. Radionucl. Letters, 33, 1978, p. 67-76
- [2] Šáro Š., **Šivo A.**, Usačev S., Determination of Radiocarbon Activity by $^{14}\text{CO}_2$ absorption Liquid Scintillator, Radiochem. Radionucl. Letters, 33, 1978, 113-120
- [3] Š. Cimbák, A. Čechová, M. Grgula, **A. Šivo**: Anthropogenic radionuclides ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr and ^{133}Xe in the atmosphere around nuclear power reactors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 17, 1986, p. 560-563
- [4] P. Povinec, **A. Šivo**, M. Chudý, A. A. Burčuladze, V. S. Pagava, G. I. Togonidze, I. V. Eristavi: Seasonal variations of anthropogenic radiocarbon in the atmosphere, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 17, 1986, p. 556-559
- [5] P. Povinec, M. Chudý, **A. Šivo**: Anthropogenic radiocarbon: past, present and future, Radiocarbon, Vol. 28, 1986, p. 668
- [6] A. A. Burchuladze, M. Chudý, I. V. Eristavi, V. S. Pagava, P. Povinec, **A. Šivo**, G. I. Togonidze: Anthropogenic ^{14}C variations in atmospheric CO_2 and wines, Radiocarbon 31, 1989, p. 771-776