

Hydrogeochemistry and water ages at the Bábaapáti (Üveghuta) Site

ISTVÁN HORVÁTH, TEODÓRA SZŐCS, GYÖRGY TÓTH, JUDIT MURÁTI and ÁGNES ROTÁR-SZALKAI

Geological Institute of Hungary, H-1143 Budapest, Stefánia út 14.

Keywords: C-14, ground water, Hungary, Mórág Block, O-18, radioactive isotopes, radioactive waste, South-eastern Transdanubia, stable isotopes, water-rock interaction

Abstract

The Bábaapáti (Üveghuta) Site for the disposal of radioactive waste was designated in a zone of a groundwater flow system with a downward-directed filtration, developed in the poorly permeable granite body of the Mórág Hills. The essence of the disposal concept is that the waste has to be disposed in an infiltration area of the flow system (where infiltration has a downward-oriented component). Furthermore, there has to be enough time for the decay of possible contaminating materials (which have got into the solution) before it reaches the surface or the biosphere. The long flow time and path provide a greater opportunity for the mixing, diluting, precipitating and bonding of the dissolved materials which possibly get from the repository into the flow system. During the exploration the main components, the trace elements, the colloids, the stable and radioactive isotopes were examined. The present study treats the geochemistry and the trends of water ages. Furthermore, it demonstrates the alterations of ^{14}C , $\delta^{18}\text{O}$, δD and ion exchange along a N-S section by means of groundwater head and hydrogeochemical profiles.

On the basis of hydrogeochemical data it can be stated that the nature of the flow system changes throughout the research area. The southern domain is characterised by a slower flow than the northern one. In the S, approximately $-11,0 \delta^{18}\text{O}$ – marking the Pleistocene-Holocene boundary – can be found at 180–140 m asl, while the same boundary can be observed 100 m deeper in the N zone. This indicates that in this domain the flow of the water is faster than in the southern one. From a hydrogeological point of view, the northern domain is less favourable for waste disposal. To sum up, the hydrogeochemical picture shows that slow flow and state of equilibrium are characteristic in both domains.

Introduction

The focal question of the exploration of the disposal of low- and intermediate-level radioactive waste is the reliable quantitative knowledge of the water flow and the fluid transport. The regular water sampling at Bábaapáti (Üveghuta) Site made the spatial description of the chemical and isotope composition of waters possible. On the basis of the hydrogeological investigations carried out in the area, the direction of water flow and the water balance conditions of ground water are now known to a sufficiently accurate degree. Therefore the temporal trends of the dissolved materials in the water also became interpretable alongside their spatial trends. In addition, the index isotopes also make it possible to assess the values of the more important transport parameters (*e.g.* effective porosity, dispersivity and adsorption) in the area of the Bábaapáti (Üveghuta) Site. In

this way a proper picture was given for the interpretation of the evolution along the flow of the other components in the water.

The results of the exploration of the disposal of low- and intermediate-level radioactive waste in the environs of Bábaapáti and the investigation of the water samples for the hydrodynamic tests of the boreholes, drilled in 2002–2003 and previously, are discussed together. In the present volume, further studies (BALLA, MOLNÁR 2004; BALLA *et al.* 2004; ROTÁR-SZALKAI *et al.* 2004a, b) deal with the hydrogeological conditions of the area; here they will be touched upon only to a degree necessary for treating the topic.

In the initial stage of elaborating the exploration strategy (when the objective was the selection of a site for the underground waste repository), a fundamental criterion was the location of the repository in an infiltration area. This was in order to ensure that the escaping contaminants could only

reach the descending zone of the regional hydrodynamical flow (and thus get near the surface or reach the surface) only after a long travel time — after bonding, decaying, and diluting.

The designation of the location of the boreholes took place accordingly. Boreholes Üh-2, -3, -4, -5, -22, -23, -25, -26, -27, -28, -36, -37 were drilled to depths between 300–500 m in an infiltration area, on a hilltop (GYALOG, SZEGŐ 2004). For examining the ground water here, separate shallower boreholes of 50–100 m depth were drilled:

Üh-25A, -26A, -28A and -36A; the earlier drilled Üh-6 and -8 were also used (Figure 1).

Out of the mentioned boreholes the following: Üh-4 and Üh-36, Üh-36A, are not found on a hilltop but on hillside, but even so they belong to the infiltration zone from the point of view of the flow conditions.

Out of the several boreholes located in the valleys, the present study deals only with Üh-29 and Üh-30 (of 300 m depth) as well as M6-6 (of 50 m depth) which explore ascending old waters.

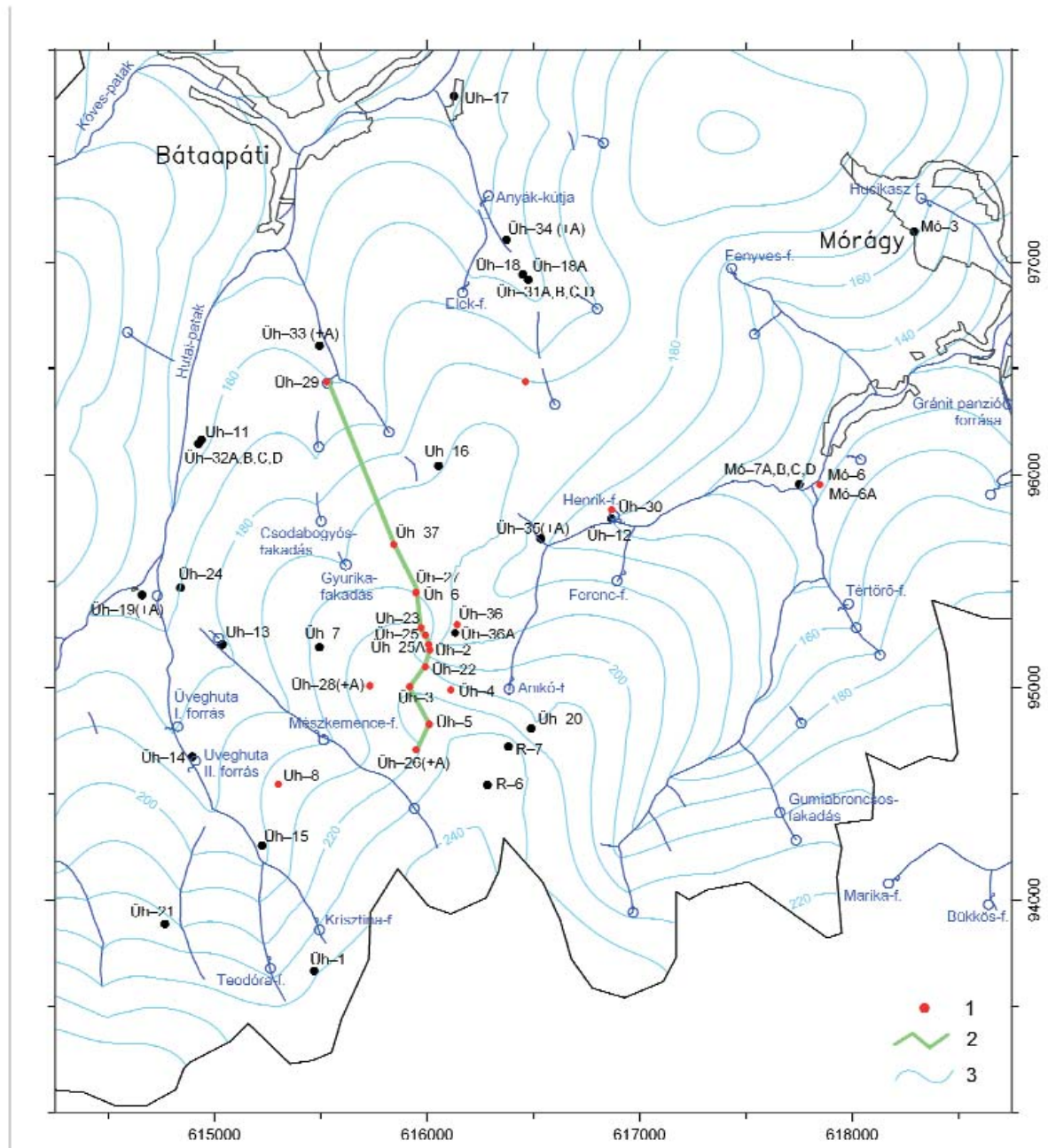


Figure 1. Boreholes at the Bataapati (Üveghuta) Site

1— wells used in this work; 2 — line of the profiles in Figures 11–14; 3 — groundwater table

1. ábra. A bátaapáti kutatási területen mélyült fúrások

1— felhasznált fúrások; 2 — a 11–14. ábra szelvényének nyomvonala; 3 — talajvízszint

The hilltop boreholes penetrated 40–60 m cover sediments (*i.e.* loess dissected by palaeosol horizons with red clay in its bottom); weathered granite (different granite and monzonite–diorite varieties) with a maximum 50 m thickness; then fresh or hydrothermally more or less altered granite. All granite varieties are in a continuous transition to each other. In the valleys, the boreholes penetrated 1–15 m slope or alluvial sediments. Below the latter, the boreholes were drilled in weathered granite, which was generally some m thick.

In the hilltop boreholes the groundwater table is situated in the weathered granite. The only exception is Borehole Üh-5, where it is within the cover sediments. As a difference, in the valley boreholes the groundwater table is situated in the alluvium.

Water samples

In order to know the original water quality the boreholes exploring the ground water were drilled drily, by gas. The deeper boreholes were drilled by flushing technology; the washing water did not contain any additives besides the tracing material (uranine) and came always from the same water well at Báticasék K4 (GYALOG, SZEGŐ 2004).

Water sampling technology

Water sampling technology affects considerably the results of water quality examinations. In the case of unconfined ground water, the water sampling was carried out by drawing, bailing, or more rarely pumping from the 2–5 m water column, refilling after the cleaning extraction.

From the confined ground water sampling took place from 10–40 m long sections — separated by packers — in the two inclined wells (Üh-25 and 36) by Moyno pump and gas (nitrogene) lifting. This was after removing the traced flushing water which intruded into the rock space during the drilling activity. The quantity of the tracing material in the flushing water was approximately 1 g/m³. Sampling took place after cleaning pumping, when the concentration of the tracing material decreased below 30 mg/m³ (in some cases 50 mg/m³) — that is, 3% (in some cases 5%) of the original value in the extracted water. Under strong (50–130 m) draw-down with 1–12 l/min water yield, the cleaning pumping from the more permeable zones of the rock space of a generally $\times 10^{-9}$ m/s hydraulic conductivity lasted 3–7 days.

Position of the water samples

Water sampling was carried out where the hydrodynamic scan tests indicated sections of better water yield (BALLA, MOLNÁR 2004). To the section (separated by packers), belonged a depression space (in accordance with the fractured reservoir) of irregular shape with an upward higher gradient. This came into being due to the extraction. In the case of pumping within the frame of hydrodynamic interference tests (Üh-22, Üh-5, Üh-27), a multiple quantity of water,

extracted in the course of “normal” water sampling, was obtained. The examination results of water samples collected at the end of such long-lasting exploitation, showed that the quality of new water coming into being by mixing is characteristic of not the given depth but the waters situated 50–100 m higher. During the water sampling, a similar situation had to be taken into account, even if only to a smaller degree. The collected samples may show the characteristics of the slightly higher situated water, depending on the distribution of the hydrogeological features of the rock space suffering depression, as well as the amount of extraction. Because of the uncertainty of this height difference, it was considered that during the data processing the investigation results should be placed into the middle of the sampled section.

The water samples derive from certain points of the real flow system in the fissured rock body. The collected water is composed of a mixture of the old and young waters. This is due to dispersion taking place before the above-described water mixing, under natural conditions. Its composition is slightly altered as an effect of the diffusion and this is reflected in the concentration of materials dissolved in water. The degree of this water mixing is different from place to place and increases simultaneously with the length of the flow path.

In a descending zone that is also at the site, the groundwater head distribution shows that the horizontal component of the flows exceeds the size of the vertical component at several places. Accordingly, the water of the samples collected from different depths of the same borehole represent different flow paths. Thus the spatial knowledge of the individual components and the possible flow paths is necessary for the genetic interpretation of the components of water. For this very reason, characteristic hydrogeochemical profiles for the evaluation were evolved. The picture then obtained was compared to the experiences of 3D flow modelling. In the case of certain components (¹⁴C and ¹⁸O), their transport modelling was also carried out. Furthermore, the transport parameters for the given spatial and temporal conditions were estimated by using these as well.

Analysis of the water samples

In the water samples, besides the traditional basic analysis, trace elements were determined, furthermore, isotope (T, T-³He, D, ¹⁸O, ¹³C, ¹⁴C, ¹⁵N, ³⁴S, ²²²Rn), organic matter and bacteriological investigations were carried out.

The major results of the investigations are summarised in HORVÁTH *et al.* (2003c).

The chemical investigations were performed in the Chemical Laboratory of the Geological Institute of Hungary.

The isotope investigations were carried out in the following laboratories:

— all the tritium analyses and a smaller part of the ¹⁴C examinations in the Isotope Hydrological Laboratory of the Hydrogeochemical Department of the Water Resources Research Centre (Vituki Rt.);

— all the T-³He determinations, as well as the predominant part of the ¹³C and ¹⁴C measurements, in the Environ-

mental Analysis Laboratory of Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences (MTA Atomki);
— the D and ^{18}O analyses as well as the smaller part of the ^{13}C determinations in the Laboratory for Geochemical Research of the Research Centre for Earth Sciences of the Hungarian Academy of Sciences.

Comprehensive hydrogeochemical characterisation of the ground water

In the course of the interpretation of hydrogeochemical data the following problems will be discussed:

- the hydrogeochemistry of the ground water;
- modelled water–rock interactions during infiltration;
- reduction processes in depth ground water.

Overview of the hydrogeochemistry of the ground water

The statistical elaboration of the hydrogeochemical data was presented by HORVÁTH et al. (2003b). The characteristic dissolved salt content of the ground water does not exceed 1000 mg/l. The concentration of the main cations and anions is variable. The composition of the water is determined by the alteration of the quantity of four cations (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) and three anions (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}). At the same time, the composition varies only slightly with the depth. The essence of this change is that the Ca-Mg-HCO_3^- composition of the infiltrating waters is replaced gradually by the Na-K-HCO_3^- one during the flow. The relationship is not linear ($R^2=0,27$) and not logarithmic either ($R^2=0,41$). However, it shows a picture similar to the previously mentioned one.

The decrease in Ca+Mg and the increase in Na+K are caused by two different processes — the first one probably is the carbonate precipitation, the second one is the ion exchange (HORVÁTH et al. 2003b). Both processes become stronger in a direction from the unconfined ground water towards the confined ground water — that is, in accordance with the flow over the progress of time. The decrease in the quantity of Ca+Mg is caused generally by ion exchange at a rate of 75% and by precipitation at a rate of some 25%, to a degree which varies from place to place. Precipitation means the precipitation of 0.5–1.5 mmol/l (50–150 mg/l) carbonate. The predominant part of the precipitating carbonate is calcite, which is also confirmed by the fact that the proportion of Mg (Figure 2) increases together with the decrease in the quantity of Ca+Mg . The quantity of Mg decreases sharply in the deeper zones, which is a consequence of Na-Mg ion exchange.

In the ascending zones the mixing of the confined ground waters to the unconfined ground water was to be expected. However, data referring to the arrival of confined ground waters from the depths and their mixing with the unconfined one were not obtained either in springs or in other,

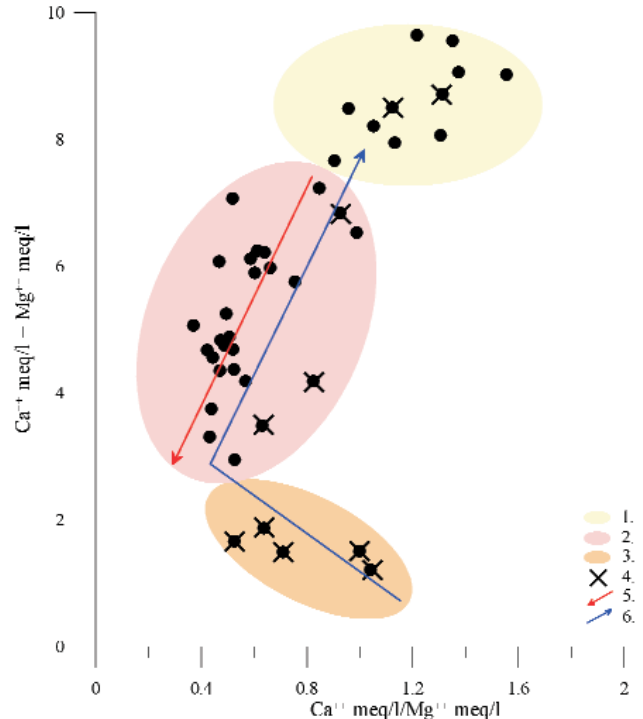


Figure 2. Calcium/magnesium versus calcium plus magnesium in deep groundwaters

- 1 – unconfined (=shallow) groundwater zone at ridges of hills, 2 – waters with downward water movement, 3 – deep groundwaters with upward water movement, 4 – waters with upward water movement, 5 – trend of calcite precipitation, 6 – trend of upward mixing)

2. ábra. A kalcium/magnézium hányados és az együttes kalcium- és magnézium-tartalom változása a mélyégi vizekben

- 1 – dombtetői talajvizek, 2 – leáramlási zónák vizei, 3 – feláramlási zónák mélyvizei, 4 – feláramlási zónák vizei, 5 – kalcit kiválás trendje, 6 – feláramlási keveredés trendje

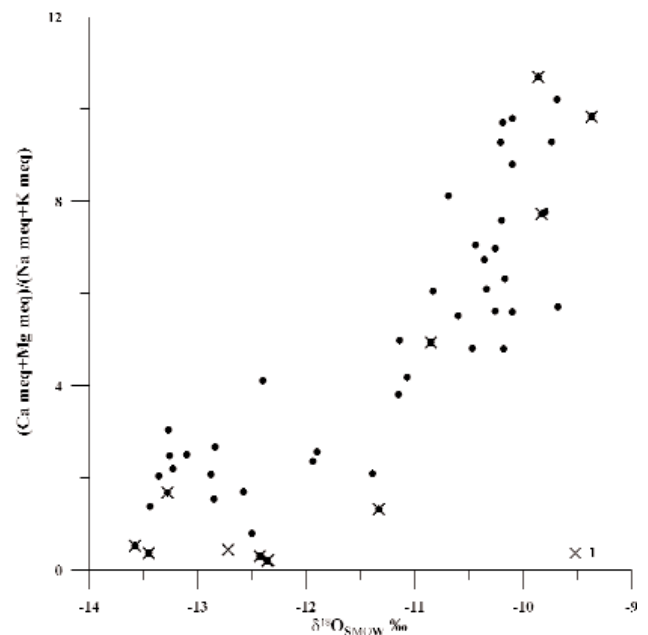


Figure 3. The $(\text{Ca+Mg})/(\text{Na+K})$ ratio versus $\delta^{18}\text{O}$

- 1 – waters with upward water movement

3. ábra. A $(\text{Ca+Mg})/(\text{Na+K})$ és a $\delta^{18}\text{O}$ kapcsolata

- 1 – a feláramlási zóna vizei

draining spots. Even out of the shallow boreholes, only the water composition of Boreholes Üh-18, Üh-32A, Üh-32C, Üh-32D — filtered at a depth of 30–50 m — indicates mixing. This picture is also confirmed by the $\delta^{18}\text{O}$ – δD values measured in the ground water. Water was explored by the 50 m deep Borehole M6-6. In its direct neighbourhood the water of the 50 m deep Borehole M6-6A was of mixed character; the mixing (diluting) ratio came to 5-6% on the basis of the calculations of HORVÁTH (2002).

In the deeper horizons of the ascending zones, changes traceable back to water mixing can also be detected in the chemical composition (Figure 3).

Modelled water–rock interactions during infiltration

The properties of the ground water of the hilltop boreholes reflect the results of the water–rock interactions in the unsaturated zone. For modelling the water quality data, detected in the descending zone, the NetPath and PHREEQC programmes (HORVÁTH, SZÓCS 2003) were used.

The analysis of the samples from the fallen snow provided data for the dissolved material content of the infiltrating meteoric water.

The *infiltration* was estimated based on the evaporation factor. The natural background is characterised by the medians of the hilltop ground water; the evaporation factor calculated from them comes to 18.7 by NetPath modelling and to 18.6–14.2 by the PHREEQC programme. The first figure means 5.4%, while the second one 5.4–7% meteoric water infiltration. The obtained infiltration is low, but it also shows 4–6% on the basis of the base flow data (ROTÁR-SZALKAI et al. 2004a).

As to the *water–rock interactions*, the two programmes also gave similar results.

The carbonate precipitation is proved by the fact that the saturation index of ground water for calcite and dolomite shows oversaturation not only on the hilltops but over the whole of the area. Mineralogical investigations clarified that the carbonates of supergene origin are composed almost entirely of calcite (KOVÁCS-PÁLFFY, FÖLDVÁRI 2004). Consequently, a model was used that took into account calcite precipitation (Table 1).

In the NetPath models the calcite fixes a part of the CO_2 and Ca^{2+} but, besides CO_2 is solved and Ca-montmorillonite comes into being. The formation of N_2 gas shows that the infiltration of meteoric water is accompanied by a slight degree of de-nitrification and N_2 is released in the form of gas. The evaporation factor falls between 12.77 and 31.44. Under such high values even gypsum may come into being. This is also confirmed by the X-ray diffraction analyses of the loess samples from the boreholes (FÖLDVÁRI 2003).

Reduction processes in depth ground water

The reduction processes are natural attendants of infiltration, at the beginning of which the meteoric waters are rich in oxygen but the ground water in a deeper position shows a reductive chemical reaction. The reduction processes, in addition to the nitrate reduction, were pointed out first by the presence of hydrogen sulphide in the sample from between –38.2 and –83.5 m asl in Borehole Üh-2. Thus the reduction was linked with the question of a free gas phase from the very beginning. This is of high importance from the point of view of radioactive waste disposal.

Table 1. Results of the NetPath and PHREEQC modelling based on the medians of the unconfined ground water under the hilltops

Components	Type of reactions	NetPath	PHREEQC		
		Model 1	Model 1	Model 2	Model 3
		mmol/l	mmol/l		
$\text{CO}_2(\text{g})$		0.0952		0.1437	0.1840
Cl_2O	+		0.0159	0.0099	0.0110
Calcite		-0.0247	-0.0151	-0.0125	-0.0297
Dolomite		0.0985	0.1127	0.1125	0.1322
Plagioclase	†	0.0607		0.0681	0.0724
Biotite	+				0.0009
Ca montmorillonite	-	-0.0382		-0.0424	-0.0455
Gypsum		-0.0040	-0.0065	-0.0049	
CaX2				0.0057	
MgX2	-		-0.0177		-0.0081
NaX			0.0353	0.0115	0.0162
$\text{N}_2(\text{g})$	-	-0.0041	-0.0063	-0.0040	-0.0044
Quartz			0.0145		
H_2O			52.5×10^{-3}	52.0×10^{-3}	51.6×10^{-3}
Evaporation factor		18.68	18.6	15.7	14.2

Types of reactions: + = only dissolves, - = only precipitates, "no code" = both dissolution and precipitation allowed. Negative figures = precipitates; positive figures = dissolves.

Sulphide ions were detected in four boreholes (Üh-22: between -191.8 and -219.6; Üh-28: between 120.52 and 111.57; Üh-29: between -71.73 and -139.81; and Üh-30: between -39.94 and -74.53 m asl). These are quantities which hardly exceed the detection limit (maximum 0.1 mg/l). The hydrogen sulphide is obviously the result of sulphate reduction. The source of the sulphate content of the ground water is partly the meteoric water and partly the <1% gypsum detected in loess (FÖLDVÁRI 2003). However, the sulphide minerals oxidised in the weathering crust of the granite cannot be excluded either. As a result of the sulphate reduction, the sulphate content of the ground water decreases as the depth increases.

The bacterial origin of the sulphate reduction may be shown by the increase in the quantity of the heavy sulphur isotope in the residual sulphate (NEWMAN et al. 1991). The relationship between the sulphate content and the $\delta^{34}\text{S}$ values (Figure 4) refers to a bacterial origin. However, it did not prove to be close because the initial quantities may fluctuate; moreover, the distribution of the different sulphur sources in the investigated matter and the intensity of the reduction on the flow path may vary.

The bacterial origin of the sulphate reduction was proved also directly by bacteriological investigations: sulphate reducing bacteria were detected (BALLA et al. 1999). In this system, a key element of the sulphate reduction is the presence as well as the quantity of the organic matter necessary for the life functions of the bacteria (HOFMEISTER 1998). In the infiltration area the flow paths run in a rock environment where organic matter can be found not at all or only in an insoluble form. The only source of a soluble organic matter is the soil. In the confined ground water, however, only organic compounds of industrial origin could be detected, even by high-sensitivity organic matter investigations (BÁLINT et al. 1999). This indi-

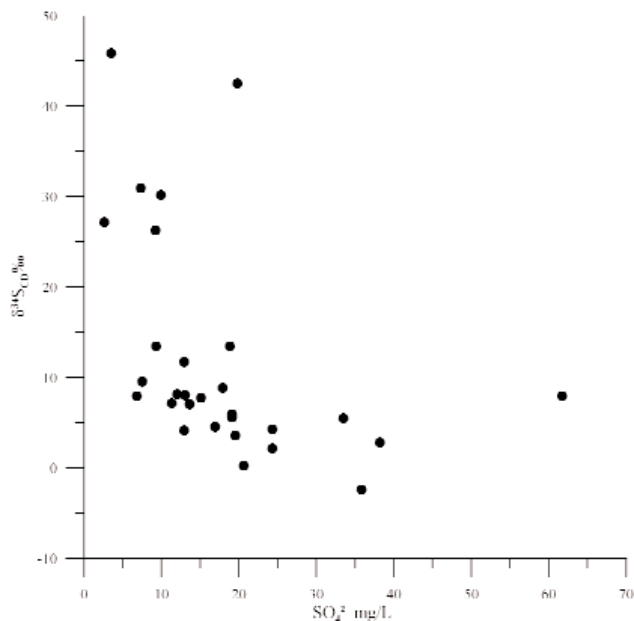


Figure 4. The relationship between the sulphate content and the $\delta^{34}\text{S}$ values in the confined ground water

4. ábra. A szulfáttartalom és a $\delta^{34}\text{S}$ kapcsolata a mélységi vizekben

cates that the organic matter dissolving from the soil into the water is virtually used up already in the unsaturated zone.

The hydrogen sulphide develops from the sulphates and forms pyrite with the ferroiron, which is present everywhere (the accumulation of the pyrite cannot be counted on). Theoretically, besides the hydrogen sulphide, the gaseous product may come into being also from nitrate and bicarbonate, out of the components of the depth water at the Bábaapáti (Üveg-huta) Site. From nitrate, N_2 develops in the course of de-nitri-fication; this process takes place relatively quickly in the ground water of the areas with downward-directed filtration, and the gaseous nitrogen dissolves in water. From bicarbonate and organic carbon, dissolved in very small amounts in water, respectively, the methane-producing bacteria produce an insignificant quantity of methane; the host rock does not contain organic matter, and thus there is no secondary carbon source.

Accordingly, the preconditions of the development of the free gas phase do not exist and, moreover, even the proper storage conditions are missing.

Determination of water ages

Every phenomenon showing a change in water quality proportional to the length of the flow path (and through this to the elapsed time), is suitable for determining the relative or "absolute" ages of water.

Along the flow paths, out of the components dissolved in water, the quantity and — at the same time — specific permeability of Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} and all the dissolved materials decrease, while the quantity of Na^+ increases. Out of the isotopes, the quantity of oxygen and hydrogen isotopes also shows a regular alteration. The quantity of ^{14}C radioactive carbon isotope decreases exponentially over the course of time. As to the other components, a part of the trace elements (Sr, Li, Ba) also shows an acceptable correlation with the length of the flow path. No change could describe perfectly the age conditions of the groundwater flow system at the Bábaapáti (Üveg-huta) Site. In order to demonstrate the water age, the following three processes were chosen:

- radioactive decay of ^{14}C ;
- change in the isotope ratio of D and ^{18}O ;
- the phenomenon of cation exchange.

Evaluation of ^{14}C data

The ^{14}C radioactive isotope is of an exclusively atmospheric origin. It has a 5730 years half life and appears in the carbon dioxide of air. An accepted base for the ^{14}C activity is the measured activity of a tree's annual ring that came into being in 1950. The activity of this annual ring from the year 1950 is regarded as 100%. In 1 gram of carbon, 13.56 ^{14}C decay per minute corresponds to this activity.

Several procedures have been elaborated in order to obtain years from the ^{14}C values, measured in the inorganic carbonates of ground water (KALIN 1999). In the unsaturated zone, an investigation was made of the effects of chemical re-

actions on the quantity of ^{14}C and the $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ isotope exchange (the latter is necessary to determine the processes of $^{12}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{C}$) during the downward-directed filtration. The standard of $\delta^{13}\text{C}$ is the isotope ratio, measured from the *Belemnitella americana* rostrum (South Carolina, Pee Dee Formation) of Cretaceous age. The $\delta^{18}\text{O}$ also has a standard, measured from the PDB (PDB = Pee Dee Belemnites; VPDB: V = Vienna, refers to the seat of the organisation, performing the correction). The conversion between the two types of oxygen standards is based on the formula $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30.92$.

The most important question is the determination of the initial ^{14}C value. In the saturated zone, saturated with water, there are no minerals containing a considerable quantity of ^{14}C . Every process, in which C takes part in any form, decreases the quantity of ^{14}C in the water (by isotope exchange, sorption, precipitation, and re-dissolution). This is in addition to the radioactive decay — that is, it results in older age. The simplest procedure is to estimate the global effect of known and unknown ^{14}C decreasing processes. Depending on the place, the initial ^{14}C concentration (A_0) can be determined to a degree of 60–85%. Thus the values which give ages harmonising most with the flow picture can be accepted. The water age values in the present work were calculated in this way, applying a 70% initial ^{14}C value. It can be easily seen that this comfortable procedure makes the young ages younger and the old ones older. Furthermore, a procedure was also applied which took into account the isotope exchange (INGERSON, PEARSON 1964). This requires knowledge of the carbonate minerals of the flow space and the $\delta^{13}\text{C}$ values of the carbonates dissolved in water. The initial ^{14}C concentration was not calculated. Instead, the maximum value of the ^{14}C concentration was estimated for (tritium-free) ground waters that came into being before the hydrogen bomb explosions. The initial $\delta^{13}\text{C}$ value was determined similarly. No consideration was given to the time of the downward-directed filtration of the hilltop infiltration; however, this can be put between 200–300 years on the basis of tritium sections. Based on the measurements at Üvegkuta, the median (-4.2‰) was accepted for the $\delta^{13}\text{C}$ values of the carbonates of the rock. In the accordingly modified model, $A_0 = 70\%$, $\delta^{13}\text{C} = -14.5\text{‰}$, while in the carbonate minerals $\delta^{13}\text{C} = -4.2\text{‰}$. The values calculated with these parameters are shown in the formula below

$$\text{age}(\text{years}) = 8267 \times \ln \left[\frac{\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_k}{\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_k} \right] \times \frac{^{14}\text{C}_a}{^{14}\text{C}_m},$$

where

$\delta^{13}\text{C}_m$ — the measured value of carbon compounds, dissolved in water,

$\delta^{13}\text{C}_k$ — the measured value of the carbonates of the rock (-4.2‰),

$\delta^{13}\text{C}_a$ — the initial value (-14.5‰),

$^{14}\text{C}_a$ — the initial value (70%),

$^{14}\text{C}_m$ — the measured value.

The obtained results were used in the analysis below.

The distribution in Figure 5 marks at least three independent carbonate formation phases. The median (-4.2‰) used for the calculation is only a coarse approach. The significant variability of the isotope composition of the carbonate minerals in the rock makes the reliability of the age correction uncertain. (If the $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ value of the carbonates is serially +1, -4.2 , -10 , the calculated age will be 15,064, 14,043, and 8227 years, respectively.) The selection of the initial ^{14}C concentration means the following changes: if A_0 has a value of 85, 70 and 60%, the age in years will be 15,648, 14,043 and, 12,768.

In a homogeneous rock body, the changes of ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ are practically parallel to each other. The very slow connection in Figure 6 shows that along the different flow paths the $\delta^{13}\text{C}$ value of the carbonates in the rock may significantly differ from the median. This is confirmed by the fact that at ^{14}C values smaller than 10% the $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ data are spread over 2.5 units. The degree of isotope exchange is slightly different according to the petrographic composition of the water horizon (ZUBER et al. 2004). Although the quantity of the carbonate minerals may be a maximum 1–2% of the mass of the Mórógy Granite Formation, the $\delta^{13}\text{C}$ data mark definitely the significance of isotope exchange. This suggests that the fissure network with a carbonate vein filling may have a more important role in the hydrological cycle.

Independently of the method of calculating the ^{14}C ages, the absolute age values may change, but their course as shown in Figure 7 may fluctuate to only in a slight degree. For the two samples giving “–” ages, the $A_0 = 70\%$ condition does not hold true; in both cases the tritium content in-

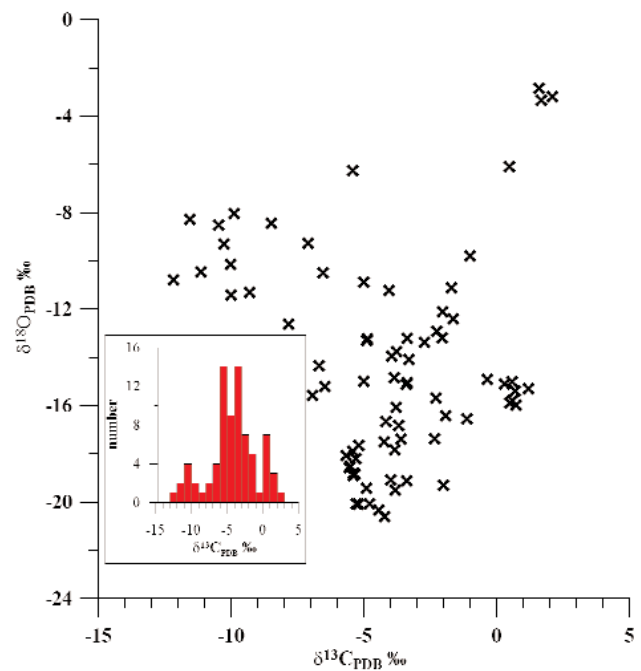


Figure 5. $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ from carbonate veins of the Mórógy Granite, and a $\delta^{13}\text{C}$ histogram (insert)

5. ábra. Az üvegkutai gránit érkitöltéseiből származó karbonátokban a $\delta^{18}\text{O}$ és $\delta^{13}\text{C}$ megoszlásának kapcsolata, valamint a $\delta^{13}\text{C}$ értékek eloszlása (kis ábra)

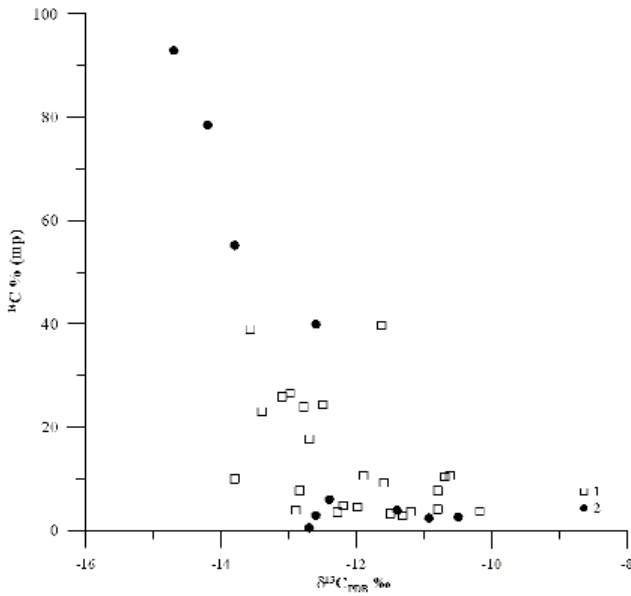


Figure 6. ^{14}C versus $\delta^{13}\text{C}$ from DIC at the Üveghuta ground waters 1 – water with downward movement, 2 – water with upward movement
6. ábra. Az üveghutai vizek szervesetlen karbonátjaiban mért ^{14}C - és $\delta^{13}\text{C}$ -értékek közötti kapcsolat
 1 – mélyvizek a leáramlási zónában, 2 – feláramlási zóna vizei

indicates that a water component of high ^{14}C content, rich in CO_2 , was mixed with the water which originated after the hydrogen bomb explosions.

Evaluation of D and ^{18}O measurements

For the sake of making the comparison simpler and the handling easier, the measurement results of the isotope ratio

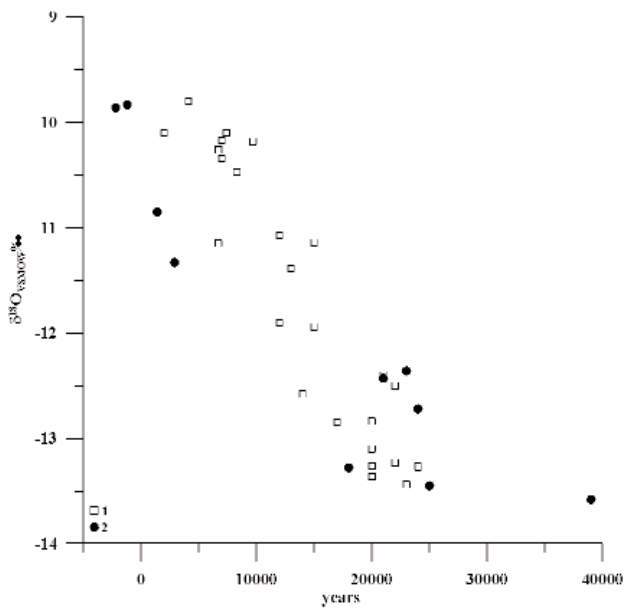


Figure 7. Age (from ^{14}C) versus $\delta^{18}\text{O}$
 1 – waters with downward movement 2 – waters with upward movement)
7. ábra. A $\delta^{18}\text{O}$ -értékek és a ^{14}C -adatokból számított korok kapcsolata
 1 – mélyvizek a leáramlási zónában, 2 – feláramlási zóna vizei

of a given element are normalised on the isotope distribution value of an internationally accepted sample — the standard sample. This shows the degree of deviation from the standard (its mark is δ):

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\left(\frac{{}^{18}\text{O}_m / {}^{16}\text{O}_m}{{}^{18}\text{O}_s / {}^{16}\text{O}_s} \right) - 1 \right] \times 1000 (\text{‰}),$$

where

- m — sample,
- s — standard.

The standard of the oxygen and hydrogen is the average isotope ratio of ocean water; its mark is SMOW (Standard Mean Ocean Water) with the revised version of V-SMOW (V = Vienna and refers to the seat of the organisation performing the correction).

The change in the ratios of D ($\text{D} = {}^2\text{H}$) and ^{18}O isotopes in the meteoric water follows the change in the climate. At the same geographic place, the most important determinant is the average mean annual temperature (Figure 8). A characteristic feature of the ground water of meteoric water origin is that its isotope composition corresponds to those detectable in different climatic zones — the linear correlation (GMWL = Global Meteoric Water Line) is $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ (YURTSEVER 1975; YURTSEVER, GAT 1981). Besides the mean annual temperature, the so-called topographic effect also influences the isotope composition of the falling and infiltrating

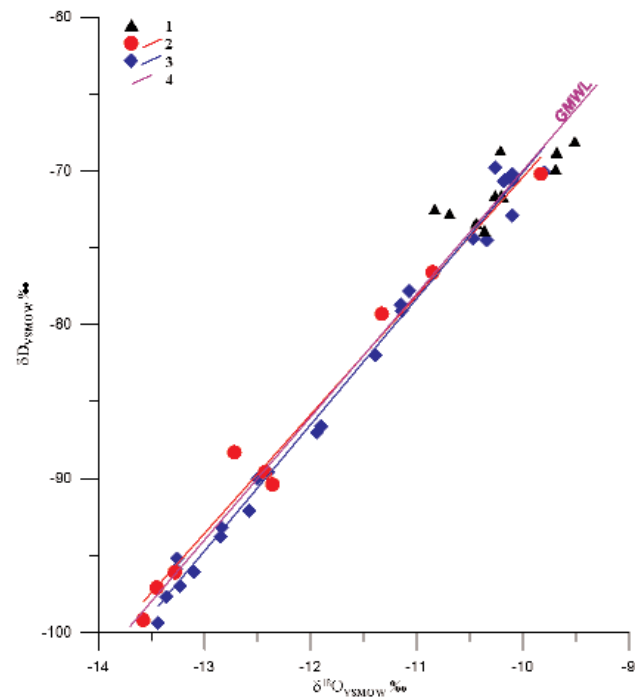


Figure 8. $\delta^{18}\text{O}$ versus δD in the ground water at Üveghuta
 1 – unconfined (=shallow) ground water zone; 2 – downward zone; regression line and correlation $r^2 = 0.99$, 3 – upward zone; regression line and correlation $r^2 = 0.98$, 4 – Global Meteoric Water Line (GMWL)

8. ábra. A üveghutai telephely felszín alatti vizeiben az oxigén- és hidrogénizotópok kapcsolata
 1 – talajvizek, 2 – mélyvizek a leáramlási zónában, lineáris korreláció, $r^2 = 0.99$, 3 – a feláramlási zóna vizei, lineáris korreláció, $r^2 = 0.98$, 4 – a Föld csapadékvíz regressziós egyenese (GMWL)

meteoric water: the value of $\delta^{18}\text{O}$ decreases by 0.4–0.6‰ per 100 metres (actually, this is also a temperature effect). In general, the value of $\delta^{18}\text{O}$ is bigger than -10‰ in the ground water of the shallow boreholes in the valleys, and smaller than -10‰ in that of the deep boreholes on the hilltops.

The ^{18}O and D ratios of the examined meteoric water samples coincide practically with the GMWL (Global Meteoric Water Line — isotope ratios, measured from meteoric water on the continents). Thus the meteoric water origin of the ground water at Üvegghuta seems to be proved.

In the last 30,000 years, the changes in the continental climate are characterised by the Würmian glacial phase of the Late Pleistocene as well as the warming (probably interglacial) phase of the Holocene. The effects of climatic changes can be traced by means of the stable isotopes. In the northern hemisphere, the O and H isotope changes in the meteoric water were examined on the ice cores of the boreholes penetrating the ice sheet covering Greenland (Figure 9). The frequency of the examined changes was almost annual.

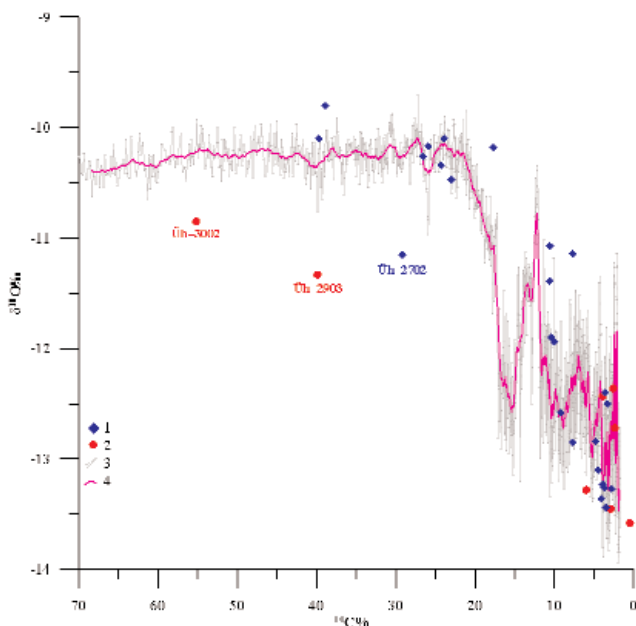


Figure 9. $\delta^{18}\text{O}$ versus $^{14}\text{C}\%$ calculated from GISP2 years for the Bábaapáti (Üvegghuta) Site

1 — water with downward movement, 2 — water with upward water movement, 3 — 20 years averages of $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$, 4 — 21 points running average of $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$. The ^{14}C was calculated with a 70% initial value.

9. ábra. A Bábaapáti (Üvegghutai)-telephelyre transzformált grönlandi $\delta^{18}\text{O}$ -eloszlás és az ezekre számított $^{14}\text{C}\%$ -értékek kapcsolata

1 — mélyvizek a leáramlási zónában, 2 — feláramlási zóna vizei, 3 — 20 éves $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ -átlagértékek, 4 — a $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ -értékek 21 pontonkénti csúszó átlaggörbéje. A ^{14}C számítása 70%-os induló értékkel történt

The common representation makes it possible to compare the $^{14}\text{C}\%$ values — measured on the samples from Üvegghuta — directly with the GISP2 isotope data from Greenland (GISP2 1999). The latter can be regarded as examples. The original GISP2 age data, taken into account in Figure 9, are younger by approximately 3000 years (the previously determined 40,000 years actually mean 37,000 years). This is ac-

ording to the newest studies, but they still serve the overview well. The ^{14}C values higher than 70% cannot be presented in the figure. All the three samples in Figure 9 refer to water mixing, in the case of which a young component with high ^{14}C content mixes into older water. On the basis of the figure, it can be established that the age boundary of the water deriving predominantly from the Pleistocene (glacial) and Holocene (interglacial?) times can be drawn at -11‰ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$. The significance of the isotope composition becomes uncertain if very young water also mixes into the material of the sample.

The climatic changes, shown by GISP2 oxygen isotope data on the northern hemisphere, are reflected both in the continental sections and oceanic deep boreholes, even if not in such a detailed time resolution (STOCKER et al. 2003; SHACKLETON et al. 2004)

Cation exchange processes

In hydrogeochemistry, a well-known phenomenon is that the quantity of calcium ions decreases along the flow path, while that of the sodium ions increases (Figure 10). The intensity of this ion exchange process is determined by the quantity and quality of the clay minerals in the rock as well as the length of the flow path. Out of the clay minerals, the sodium ions of those of a smectite type are replaced by calcium ions. On the basis of the flow velocity and the length of the path, the degree of the ion exchange will be proportional to the flow time (APPELO, POSTMA 1993). This is true if there is a sufficient quantity of clay minerals with a relatively homogenous distribution in the rock. In the rocks and fissure fillings of the Mórággy Granite Formation, this condition is fulfilled (KOVÁCS-PÁLFFY et al. 2000).

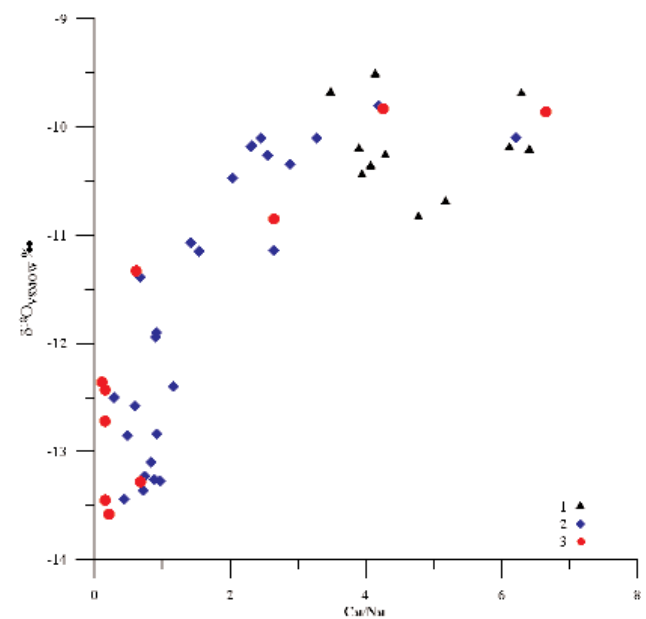


Figure 10. $\delta^{18}\text{O}$ versus Ca/Na (mval)
1 — unconfined water, 2 — downward zone, 3 — upward zone

10. ábra. A $\delta^{18}\text{O}$ -értékek és a Ca/Na (mg-egyenérték) hányados kapcsolata
1 — talajvizek, 2 — leáramló vizek, 3 — feláramló vizek

Conclusions

The investigations serve practical purposes. Due to the results obtained by their specific set of methods, the hydrogeochemical investigations contribute — by indirect ways — to the hydrogeological assessment of the repository of low- and intermediate-level radioactive waste.

The spatial and temporal processes are presented in a characteristic N–S-oriented hydrogeochemical section, roughly parallel to the northward-directed regional flow (Figures 11–14).

In the sections that are in the infiltration parts below the hills, a zonation mostly parallel to the groundwater topography can be seen; this is the result of descending and lateral flows. The zonation beneath the drainage areas near the valley floor indicates water movements that contain a shallower, roughly lateral and a deeper, ascending component — but they are still lateral (Figure 14).

In the sections, it can be seen at first sight that between Boreholes Ūh–22 and Ūh–25 a composite fracture zone modifies the flow, to the N of which the character of the hydrogeochemical zonation changes. On the N side the young waters penetrate deeper and the proportion of waters filtrating down from the unconfined ground water increases. Certainly, this also means that even the drainage is stronger in the N domain. In the flow system in a roughly N direction,

the fracture zone represents a barrier and diverts a part of the water laterally and downwards. In the hydrogeochemical picture, the courses of the zones show a state of equilibrium that came into being during slow flow.

The waters, getting through the thick unsaturated zone of the recharge areas of the S part, do not contain tritium, thus they are almost certainly older than 50 years. Moreover, on the basis of the rate of the downward-directed filtration estimated from the tritium profiles of the unsaturated zone, their age reaches several 100 years (ROTÁR-SZALKAI et al. 2004a). In the S part from Borehole Ūh–26 and Borehole Ūh–22, in the fresh granite, the further downward-directed filtration is very slow; below 150–100 m asl, $\delta^{18}\text{O}$ values can already be found, indicating water older than 10,000 years. This is confirmed by the lower values of ^{14}C at 8–10% activity. The 4–7 Ca/Na ratio of the ground water decreases below 2 in the waters at 150–100 m asl depth due to ion exchange processes.

Studying the N side of the flow system, the following can be established. In the northern infiltration area — between Boreholes Ūh–23 and Ūh–37 — the distribution of the above-presented components is similar to that in the S part. However, it reaches the same values at a much greater depth. The Ca/Na=2 values can be observed at sea level, the -11.5 $\delta^{18}\text{O}$ values roughly at -50 m asl, while the ^{14}C activities lower than 10% can be expected below -100 m asl. Thus, in the N

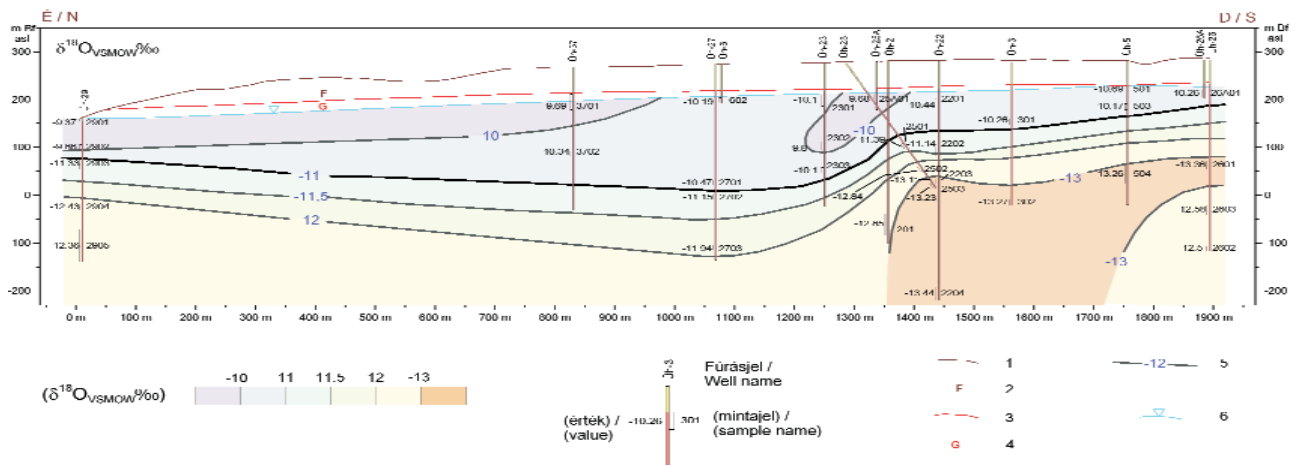


Figure 11. Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in ground water in a N–S oriented section

1 – land surface, 2 – young sediments, 3 – granite surface, 4 – granite, 5 – isoline and value, 6 – water table. For location, see Figure 1

11. ábra. A felszín alatti vizek $\delta^{18}\text{O}$ -eloszlása az É–D irányú szelvényben

1 – felszín, 2 – fiatal üledék, 3 – gránitfelszín, 4 – gránit, 5 – izovonal, értékkel, 6 – talajvízszint. Helyét l. az 1. ábrán

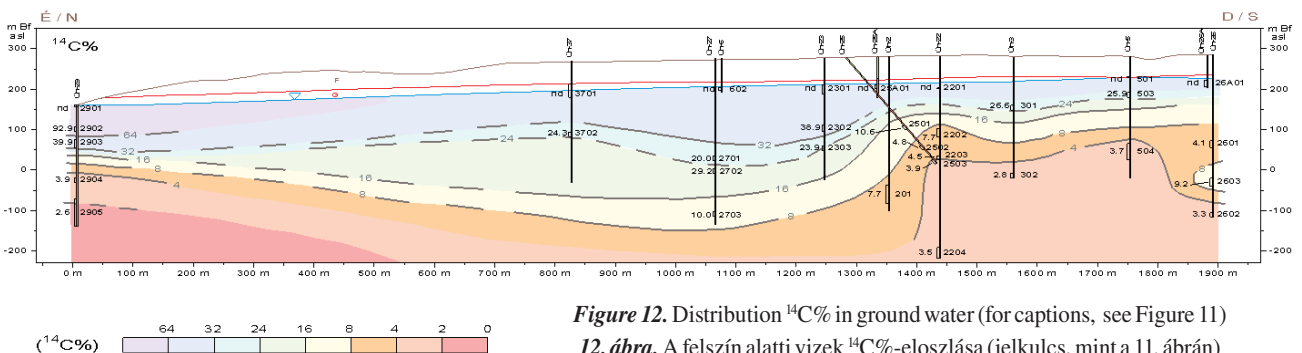
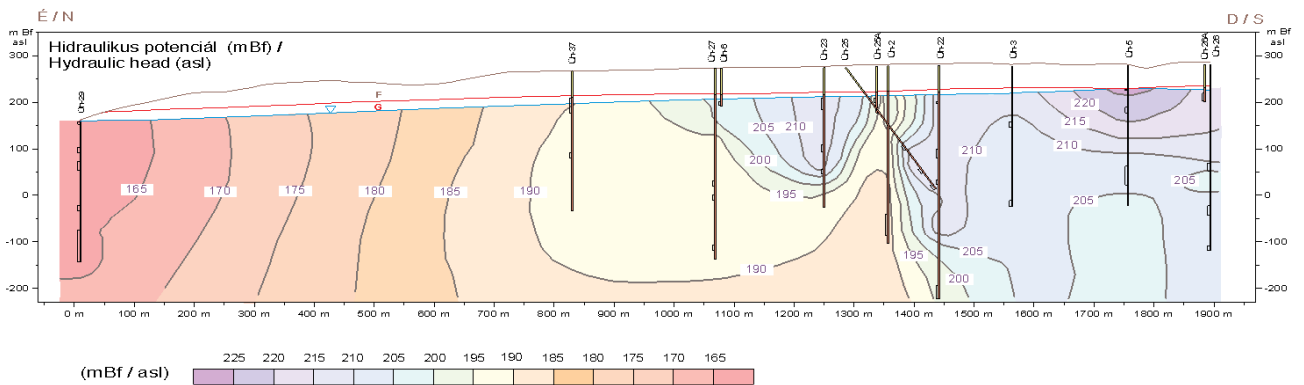
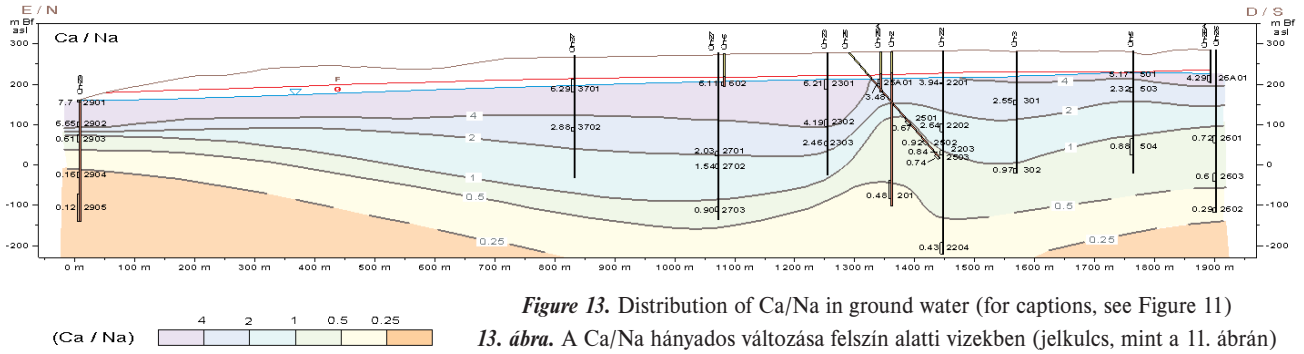


Figure 12. Distribution $^{14}\text{C}\%$ in ground water (for captions, see Figure 11)

12. ábra. A felszín alatti vizek $^{14}\text{C}\%$ -eloszlása (jelkulcs, mint a 11. ábrán)



part, the hydrogeochemical indices mark a much more intense water movement. In other words, the northern part is less favourable for waste disposal from this point of view. This situation is made still worse by the fact that these territories are closer to the main and deeper drainage zones, valleys.

In the northernmost part of the hydrogeochemical section, the waters of Borehole Üh-29 (which explores the ascending zone at the valley bottom) differ from those in the other parts of the section. Owing to its position, it explores the mixture of waters transported by not only the N-S flow system but the lateral flows, as well. Between 0–50 m asl, there is a sharp change in water quality; above 50 m asl its high ¹⁴C and tritium contents equally indicate recent waters. Accordingly, this water could get below the surface not through the parts of the hills with a deeply situated groundwater table but in the district of higher valley floors, in a loess-free infiltration area of granitic character. So, this part is characterised by descendance. Below it, the hydrogeochemical features show ascendance in accordance with the fact that water was evident flowing out from the lower section of the well, beneath –150 m asl (BALLA, MOLNÁR 2004). On the basis of the age data and flow rates, the recharge area of the ascending waters must be somewhere nearby, in all probability in the northern district.

To the E of the section, in Borehole Uh-30, a similar phenomenon can be observed; the sharp change is slightly higher, between 50–80 m asl.

Everywhere in the boreholes, water ages which could be determined by ¹⁴C method — that is younger than 40,000 years — were detected. The reach depth of the young waters justifies the low flow velocities even in the less favourable case, from the point of view of the reservoir.

A study was also made of the possibility that ground water with water quality slightly different from that of the present one had come into being in the glacial period; however, this situation would not result in any substantial change as compared with the above case.

The picture developed after elaborating the hydrogeochemical data in time and space characterises well the main directions of the groundwater movements, the evolution of the components, and the localities of the possible water mixing. This is independent of the other geological, hydrogeological, and geophysical exploration methods applied in the area. On the one hand, hydrogeochemistry gives answer to a most of the questions in connection with waste disposal even in itself; on the other hand, it serves as a calibration basis for flow and transport modelling that provides more quantitative evaluations and predictions.

References — Irodalom

- APPELO, C. A. J., POSTMA, D. 1993: *Geochemistry, ground water and pollution*. — A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 536 p.
- BÁLINT M., BOLLA G., BOLLÁNÉ ILLÉS K., DOBÓ R., GYEPES A., KOROKNAY N., NAGY P., ÓVÁRI M., PALIK D.-NÉ, SZABÓNÉ KÁEL M. 1999: Vízminiták kémiai vizsgálata (1999. április 27.) [in Hungarian: Chemical analysis of water samples (27 April, 1999)]. — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- BALLA Z., MOLNÁR, P. 2004: Hydrodynamic testing of boreholes at the Bábaapáti (Üveghuta) Site [Kútvizsgálatok a Bábaapáti (Üveghutai) telephelyen]. — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- BALLA Z., ALBERT G., CHIKÁN G., DUDKO A., FODOR L., FORIÁN-SZABÓ M., FÖLDVÁRI M., GYALOG L., HAVAS G., HORVÁTH I., JÁMBOR Á., KAISER M., KOLOSZÁR L., KOROKNAI B., KOVÁCS-PÁLFFY P., MAROS GY., MARS I., PALOTÁS K., PEREGI ZS., RÁLISCH L.-NÉ, ROTÁRNÉ SZALKAI Á., SZŐCS T., TÓTH GY., TURCZI G., PRÓNAY ZS., VÉRTESY L., ZILAHÍ-SEBESS L., GALSA A., SZONGOTH G., MEZŐ GY., MOLNÁR P., SZÉKELY F., HÁMOS G., SZŐCS I., TURGER Z., BALOGH J., JAKAB G., SZALAI Z. 2003: Az atomerőművi kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok végleges elhelyezésére irányuló program. A felszíni földtani kutatás zárójelentése, Bábaapáti (Üveghuta), 2002–2003 [in Hungarian: Programme for final disposal of low- and intermediate-level radioactive waste from the nuclear power plant. Final report of the geological exploration from the ground surface, Bábaapáti (Üveghuta), 2002–2003]. — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- BALLA Z., DUDKO A., GYALOG L., HORVÁTH I., KOVÁCS-PÁLFFY P., MAROS GY., MARS I., PALOTÁS K., MOLNÁR P., TUNGLI GY., BRADLEY, G., MACDONALD, B., HERMANN L., PRÓNAY ZS., TÖRÖS E., ZILAHÍ-SEBESS L., SZONGOTH G. 1999: Kis és közepes radioaktivitású erőművi hulladékok végleges elhelyezése. Az R4.09/94 PHARE-projekthez kapcsolódó földtani kutatás zárójelentése (in Hungarian: Final disposal of low- and intermediate-level radioactive waste from the nuclear power plant. Final report of the geological exploration performed in connection with the PHARE Project R4.09/94). — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- BALLA Z., HORVÁTH I., TÓTH GY., BENEDEK, K., MEZŐ, GY., MOLNÁR, P. 2004: The hydrogeological pattern of the Bábaapáti (Üveghuta) Site [A Bábaapáti (Üveghutai) telephely vízföldtani képe]. — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- BALLA Z., HORVÁTH I., TÓTH GY., MÉSZÁROS F., MEZŐ GY., MOLNÁR P. 2002: Izotóptranszport-vizsgálatok a Bábaapáti (Üveghutai) telephelyen. Zárójelentés a P200V-4-06/01. sz. szerződés teljesítéséről [in Hungarian: Isotope transport studies at the Bábaapáti (Üveghuta) Site. Final report on the fulfilment of the Contract No. P200V-4-06/01]. — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- FÖLDVÁRI M. 2003: Kis és közepes radioaktivitású atomerőművi hulladékok végleges elhelyezése. Tanulmány a gránitot fedő üledékek műszeres ásványtani vizsgálatainak eredményeiről (in Hungarian: Final disposal of low- and intermediate-level radioactive waste from the nuclear power plant. A study on the results of instrumental mineralogical investigation of the sedimentary cover of the granite). — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- GYALOG, L., SZEGŐ, I. 2004: Boreholes at the Bábaapáti (Üveghuta) Site [Fúrások a Bábaapáti (Üveghutai) telephelyen]. — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- GISP2 1999: GISP2 Oxygen Isotope Data. — gisp2_20yr.txt — http://depts.washington.edu/qil/datasets/gisp2_main.html
- HOFMEISTER, A. 1998: Molecular and Cell Biology 112, Sulfur- (and Iron-) Oxidizing Bacteria. — http://mcb.berkeley.edu/labs/kustu/mcb112/lecture_notes.htm.
- HORVÁTH I. 2002: Keveredés (in Hungarian: Mixing). — In: BALLA Z. et al. 2002, 4.3. fejezet (Chapter 4.3), pp. 73–78.
- HORVÁTH I., SZŐCS T. 2003a: Víz-geokémiai modellek (in Hungarian: Hydrogeochemical models). — In: BALLA Z. et al. 2003, 2.4.3.3. fejezet (Chapter 2.4.3.3), pp. 78–79.
- HORVÁTH I., MARSÓ K., MURÁTI J., NAGY P., ROTÁRNÉ SZALKAI Á., SZŐCS T., TÓTH GY. 2003a: Integrált vízföldtani értelmezés. Jelentés (in Hungarian: Integrated hydrogeological interpretation. Report). — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- HORVÁTH I., SZŐCS T., TÓTH GY. 2003b: A víz-geokémiai viszonyok és a vizkorok alakulása (in Hungarian: Hydrogeochemical conditions and water ages). — In: BALLA Z. et al. 2003, 3.5.4. fejezet (Chapter 3.5.4.), pp. 273–296.
- HORVÁTH I., SZŐCS T., TÓTH GY., MURÁTI J. 2003c: Integrált értelmezés, vízgeokémia (in Hungarian: Integrated interpretation, hydrogeochemistry). — *Manuscript*, Geological Institute of Hungary, Budapest.
- INGERSON, E., PEARSON, F. J. JR. 1964: Estimating of age and rate of motion for ground water by the C14-method. — In: MIYAKE, Y., KOYAMA, T. (eds): *Recent researches in the fields of hydro-sphere, atmosphere and nuclear chemistry*. Maruzen Company, Tokyo, pp. 263–283.
- KALIN, R. M. 1999: Radiocarbon dating of groundwater systems. — In: COOK, P. G., HERCZEG, A. L. (eds): *Environmental tracers in subsurface hydrology, Chapter 4*. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, pp. 111–144.
- KOVÁCS-PÁLFFY, P., FÖLDVÁRI, M. 2004: Hydrothermal minerals and features in the Mórággy Granit Formation (Hidrotermális képződmények és jelenségek a Mórággyi Granit Formációban). — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- KOVÁCS-PÁLFFY, P., FÖLDVÁRI, M., RÁLISCH-FELGENHAUER, E., BARÁTH-SINYEY, K. 2000: Mineralogical characterisation of the fissure fillings in the Üveghuta granite (Az üveghutai gránitban található repedéskitöltések ásványtani jellemzése). — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 1999*, pp. 369–394.
- NEWMAN, L., KROUSE, H. R., GRINENKO, V. A. 1991: Sulphur isotope variations in the atmosphere. — In: KROUSE, H. R., GRINENKO, V. A. (eds): *Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment. Scope 43*. John Wiley and Sons, Chichester, pp. 133–176.
- PARKHURST, D. L., APPELO, C. A. J. 1995: User's guide to PHREEQC—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. — *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259*, 312 p.
- PLUMMER, L. N., PRESTEMON, E. C., PARKHURST, D. L. 1994: An interactive code (Netpath) for modelling net geochemical reactions along a flow path version 2.0. — *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 94/4169*. 130 p.

- ROTÁR-SZALKAI, Á., HORVÁTH, I., MARSÓ, K., MURÁTI, J., NAGY, P., SZŐCS, T., TÓTH, GY. 2004a: Recharge and discharge in the north-eastern Mórág Block (Utánpótlódási és megcsapolási viszonyok a Mórági-rög ÉK-i részén). – *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- ROTÁR-SZALKAI, Á., HORVÁTH, I., MARSÓ, K., NAGY, P., Ó. KOVÁCS, L., SZŐCS, T., TÓTH, GY. 2004b: Groundwater monitoring network at the Bataapáti (Üveghuta) site [Vízföldtani megfigyelőhálózat a Bataapáti (Üveghutai) telephelyen]. – *Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 2003* (this volume).
- SHACKLETON, N. J., FAIRBANKS, R. G., TZU-CHIEN CHIU, PARRENIN, F. 2004: Absolute calibration of the Greenland time scale: implications for Antarctic time scales and for $\delta^{14}\text{C}$. – *Quaternary Science Reviews* (in press).
- STOCKER, T., LOOSLI, H. H., STAUFFER, B., LEHMANN, B., LEUENBERGER, M. 2003: Climate and environmental physics 2000–2003. – *Progress Report 2000–2003 submitted to the Swiss National Science Foundation*, 65 p. (www.climate.unibe.ch/~stocker/progress0003.pdf).
- YURTSEVER, Y. 1975: *Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. Report.* – Section on Isotopic Hydrology, International Atomic Energy Agency, Vienna, 40 p.
- YURTSEVER, Y., GAT, J. R. 1981: Stable isotope hydrology, Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. – In: GAT, J. R. GONFIANTINI R. (eds): *Atmospheric Waters. Chapter 6. IAEA Technical Reports Series No. 210*, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- ZUBER, A., WEISE, S. M., MOTYKA, J., OSENBRÜCK, K., RÓZAŃSKI, K. 2004: Age and flow pattern of ground water in a Jurassic limestone aquifer and related Tertiary sands derived from combined isotope, noble gas and chemical data. – *Journal of Hydrology* 286 (1), pp. 87–112.

A vízgeokémia és a vízkorok alakulása a Bátaapáti (Üveghutai)-telephelyen

HORVÁTH ISTVÁN, MURÁTI JUDIT, SZALKAI ÁGNES, SZÓCS TEODÓRA, TÓTH GYÖRGY

Magyar Állami Földtani Intézet, 1143 Budapest, Stefánia út 14.

T á r g y s z a v a k : C-14, Délkelet-Dunántúl, felszín alatti vizek, Magyarország, Mórággyi-rög, O-18, radioaktív izotópok, radioaktív hulladékok, stabilizotópok, víz–kőzet kölcsönhatás

Összefoglalás

A radioaktív hulladékok elhelyezésére szolgáló Bátaapáti (Üveghutai)-telephelyet a Mórággyi-rög gyengén vízvezető gránittestjében kialakult természetes felszínalatti vízáramlási rendszer leszivárgási övezetében jelöltük ki. Az elhelyezési koncepció lényege, hogy ha a hulladékot az áramlási rendszer beszivárgási területén helyezük el (ahol a szivárgásnak még van lefelé irányuló komponense), akkor az innen oldatba jutó esetleges szennyezés lebomlásához elegendően hosszú idő áll-e majd rendelkezésre a felszínre vagy a bioszférába jutásig. A hosszú áramlási idő és útvonal nagyobb keveredési, hígulási, kicsapódási és megkötődési lehetőséget biztosít a tárolóból esetlegesen az áramlási rendszerbe jutó oldott anyagok számára. A kutatás során vizsgáltuk a főkomponenseket, nyomelemeket, kolloidokat, stabil- és radioaktív izotópokat. A jelen tanulmány a vízkorok alakulását ismerteti, és egy É–D-i szelvény mentén potenciál- és vízgeokémiai szelvényekkel szemlélteti a ^{14}C , $\delta^{18}\text{O}$, δD és az ioncsere változását.

A víz-geokémiai adatok alapján megállapítható, hogy az áramlási rendszer jellege a kutatási területen változik. A déli területre lassabb áramlás jellemző, mint az északra. Délen a pleisztocén–holocén határát jelző $\sim -11,0 \delta^{18}\text{O}$ 180–140 m Bf szint körül található, az északi zónában ugyanez a határ már 100 méterrel nagyobb mélységben figyelhető meg, ami azt jelzi, hogy ebben a térségben gyorsabb a víz áramlása, mint a déliben. Hulladék-elhelyezés céljára az északi terület vízföldtani szempontból kevésbé kedvező. Összességében a víz-geokémiai kép azt jelzi, hogy lassú áramlás és egyensúlyi állapot jellemző mindkét térrészen.

Bevezetés

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék elhelyezésével kapcsolatos kutatások központi kérdése a vízáramlás és oldattranszport megbízható mennyiségi ismerete. A bátaapáti (üveghutai) területen végzett rendszeres vízminta-vételezés lehetővé tette a vizek kémiai és izotóp-összetételének térbeli leírását. Miután a területen végzett hidrogeológiai vizsgálatok alapján a vízáramlás irányát és a felszín alatti vizek vízháztartási viszonyait elegendő pontossággal ismerjük, lehetővé vált, hogy a vízben lévő oldott anyagok térbeli alakulása mellett ezek időbeli alakulását is értelmezni tudjuk. A korjelző izotópok pedig azt is lehetővé teszik, hogy a Bátaapáti (Üveghutai)-telephely térségében megbecsüljük a fontosabb transzportparaméterek (effektív porozitás, diszperzivitás és adszorpció) értékeit, és ezen keresztül megfelelő képet adhassunk

a vízben lévő többi alkotó áramlás menti evolúciójának értelmezéséhez.

A Bátaapáti körzetében folyó, kis és közepes aktivitású radioaktív hulladék elhelyezését szolgáló kutatások során a 2002–2003-ban és korábban mélyített fúrások kútvizsgálatához kapcsolódóan vett vízminták vizsgálati eredményeit együttesen tekintjük át. A kutatási terület hidrogeológiai viszonyaival e kötetben további tanulmányok (BALLA, MOLNÁR 2004; ROTÁR-SZALKAI et al. 2004a, b; BALLA et al. 2004) foglalkoznak, e helyütt csak annyira érintjük azokat, amennyire e téma tárgyalásához szükséges.

A felszín alatti hulladéktároló elhelyezésénél már a kutatási stratégia kidolgozásának korai szakaszában alapvető kritérium volt, hogy a tárolóteret beszivárgási területen kell elhelyezni, hogy a kiszabaduló szennyezőanyagok a regionális hidrodinamikai áramlási tér leáramlási zónájába kerüljenek, így csak hosszú út megtétele és hosszú idő eltelte

után kerülhessenek — megkötődés, lebomlás és felhígulás után — felszínközébe vagy felszínre.

Ennek megfelelően történt a fúrások telepítése. A beszivárgási területen, dombtetőn mélyült az Üh-2, -3, -4, -5, -22, -23, -25, -26, -27, -28, -26, -36, -37 jelű, 300–500 méter mélységű fúrás (GYALOG, SZEGŐ 2004). Az itteni talajvizek megismerésére külön sekélyebb, 50–100 méteres fúrások készültek: az Üh-25A, -26A, -28A és -36A, valamint a korábbi Üh-6 és -8 jelű (1. ábra).

Az említett fúrások közül az Üh-4 és Üh-36, Üh-36A fúrások ugyan nem dombtetőre, hanem domboldalra esnek, azonban az áramlási viszonyok szempontjából ezek is a beszivárgási zónához tartoznak.

A völgyekben telepített számos fúrás közül e dolgozatban csak a feláramló idős vizeket feltáró Üh-29 és Üh-30 — 300 m —, valamint a M6-6 — 50 m mélységű — fúrásokkal foglalkozunk.

A dombtetői fúrások 40–60 m fedőüledék (paleotalajszintekkel tagolt lösz, a talpán vörösgyaggal) alatt max. 50 m vastagságban mállott gránitot (különböző gránit- és monzonit-diorit változatokat), majd folyamatos átmenettel üde, vagy hidrotermálisan kisebb-nagyobb mértékben elváltozott gránitot harántoltak. A völgyekben mélyített fúrásokban 1–15 m lejtő- vagy alluviális üledék alatt a gránit felső, mállottabb, általában néhány méteres szakasza következik.

A talajvízszint a dombtetői fúrásokban a mállott gránitban — az egyetlen Üh-5 kivételével, ahol a fedőüledékben —, a völgyi fúrásokban pedig az allúviumban vanl.

Vízminták

Az eredeti vízminőség megismerése érdekében a talajvizeket feltáró fúrások légöblítéses, szárazon készültek. A mélyebb fúrások vízöblítéses technológiával mélyültek, az öblítővíz a nyomjelzőn (uranin) kívül adalékot nem tartalmazott, és mindig ugyanabból a bátaszéki vízműkútból (K4) származott (GYALOG, SZEGŐ 2004).

A vízmintavételi technológia

A vízmintavételi technológia a vízminőség-vizsgálatok eredményeit jelentősen befolyásolja. A vízmintavétel talajvizek esetében merítéssel, kanállal vagy ritkábban szivattyúval történt, a tisztító kitermelést követően újratöltődő 2-5 m-es vízoszlopból.

A mélységi vizekből a mintavétel pakkerekkel határolt 10–40 m hosszú szakaszokból, Moyno-szivattyúval, a két ferde fúrásból (Üh-25 és Üh-36) gázlifttel (nitrogén), a köztérbe a fúrási tevékenység során benyomult nyomjelzett öblítővíz eltávolítása után történt. Az öblítővízben a nyomjelző anyag mennyisége $\sim 1 \text{ g/m}^3$ volt. Mintavételre a tisztító szivattyúzás nyomán akkor került sor, amikor a termelt vízben a jelzőanyag koncentrációja 30 (esetenként 50) mg/m^3 , vagyis az eredeti érték 3%-a (esetenként 5%-a) alá csökkent. A tisztító szivattyúzás az átlagosan $n \times 10^{-9} \text{ m/s}$ beszivárgási tényezőjű köztér jobban

vezető zónáiból, nagy (50-130 m-es) leszívás mellett, 1-12 l/min vízhozamnál 3-7 napig tartott.

A vízminták helyzete

Vízmintavételre ott került sor, ahol a kútvizsgálati gyors tesztek jobb vízadó képességű szakaszokat jeleztek (BALLA, MOLNÁR 2004). A pakkerekkel lehatárolt szakaszhoz a termelés hatására létrejövő — a töredezett tározónak megfelelően szabálytalan alakú, felfelé nagyobb esésű — depressziós tér tartozott. Az interferenciás kútvizsgálatok keretében végzett szivattyúzás (Üh-22, Üh-5, Üh-27) esetében a „normál” vízmintavételnél kitermelt víz sokszorosát emelték ki. Az ilyen, hosszan tartó termeltetés végén vett vízminták vizsgálati eredményei azt mutatták, hogy a keveredéssel létrejött új víz minősége nem az adott mélységre jellemző, hanem az 50-100 méterrel magasabban elhelyezkedő vizekének felel meg. A vízmintavétel során, ha kisebb mértékben is, de hasonló helyzettel kell számolnunk: a gyűjtött minták a depresszióval érintett köztér hidrológiai jellemzőinek eloszlásától és a termelés nagyságától függően a kissé magasabban elhelyezkedő vizek tulajdonságait mutathatják. Ennek a magasságkülönbségnek a bizonytalansága miatt a feldolgozásokban a vizsgálati eredményeket a mintázott szakasz közepére vonatkoztattuk.

A vízminták a repedezett köztérben lévő reális áramlási rendszer egy-egy pontjáról kerülnek ki. A gyűjtött víz már az előbbieken ismertetett vízkeveredést megelőzően, a természetes viszonyok között lejátszódó diszperzió hatására fiatalabb és az idősebb víz keverékéből áll, illetve a diffúzió hatására kissé módosult, ami a vízben oldott anyagok koncentrációjában tükröződik. Ennek a vízkeveredésnek a mértéke helyről-helyre változik, és az áramlási útvonal hosszával együtt növekszik.

Leáramlási övezetben, azaz a telephelyen is, a potenciálos eloszlás azt jelzi, hogy az áramlásoknak a horizontális összetevője sokhelyütt meghaladja a függőleges komponens nagyságát, ennek megfelelően az egyazon fúrás különböző mélységeiből vett minták vize eltérő áramlási pályákat képvisel. A víz összetevőinek genetikai értelmezéséhez tehát az egyes komponensek és a lehetséges áramlási pályák térbeli ismerete szükséges. Értékelésünkhöz éppen ezért jellemző víz-geokémiai szelvényeket alakítottunk ki, majd a kapott képet vetettük össze a 3D áramlási modellezés tapasztalataival. Bizonyos alkotók esetében (^{14}C és ^{18}O) elvégeztük ezek transzportmodellezését is, és segítségükkel becsültük az adott térbeli és időbeli körülményekre vonatkozó transzportparamétereket is.

A vízminták vizsgálata

A vízmintákból a hagyományos alapelemzés mellett nyomelemeket határoztunk meg, továbbá izotóp- (T, T^{-3}He , D, ^{18}O , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , ^{34}S , ^{222}Rn), szervesanyag- és bakteriológiai vizsgálatokat végeztünk.

A főbb vizsgálati eredményeket HORVÁTH et al. (2003c) munkájában találjuk.

A kémiai vizsgálatok a Magyar Állami Földtani Intézet Anyagvizsgáló Laboratóriumában készültek.

Az izotópvizsgálatokat az alábbi laboratóriumokban végezték:

— az összes tríciumelemzést és a ^{14}C -vizsgálatok kisebb részét a Vituki Rt. Vízkémiai Osztályának Izotóphidrológiai Laboratóriumában;

— az összes $\text{T-}^3\text{He}$ meghatározást, valamint a ^{13}C - és ^{14}C -mérések túlnyomó többségét az MTA Atomki Környezet-analitikai Laboratóriumában;

— a D- és ^{18}O -elemzéseket, valamint a ^{13}C -meghatározások kisebb részét az MTA Földtudományi Központ Geokémiai Kutatólaboratóriumában.

A felszín alatti vizek áttekintő víz-geokémiai jellemzése

A víz-geokémiai adatok értelmezése során az alábbi kérdésekre térünk ki:

— a felszín alatti vizek áttekintő víz-geokémiai jellemzése,

— modellezett víz–kőzet kölcsönhatások a beszivárgás során,

— redukációs folyamatok a mélységi vizekben.

A felszín alatti vizek áttekintő víz-geokémiai jellemzése

A víz-geokémiai adatok statisztikai feldolgozását HORVÁTH et al. (2003b) mutatta be. A felszín alatti vizek jellemző oldottsó-tartalma az 1000 mg/l-t nem haladja meg. A fő kationok és anionok koncentrációja változékony. A víz összetételét négy kation (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) és három anion (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) mennyiségének változása határozza meg. Ugyanakkor az összetétel a mélységgel csak kevéssé változik. E változás lényege az, hogy a beszivárgó vizek Ca-Mg-hidrogénkarbonátos összetétele az áramlás során fokozatosan cserélődik le Na-K-hidrogénkarbonátossal. A kapcsolat nem lineáris ($R^2=0,27$) és nem is logaritmikus ($R^2=0,41$), de az utóbbihoz hasonló képet mutat.

A Ca+Mg csökkenését és a Na+K növekedését két különböző folyamat — az elsőt valószínűleg karbonátkiválás, a másodikat ioncsere — okozza (HORVÁTH et al. 2003b). Mindkét folyamat a talajvizek felől a mélységi vizek felé, vagyis az áramlással — az idő előrehaladtával — erősödik. A Ca+Mg mennyiségi csökkenését átlagosan 75%-ban ioncsere és mintegy 25%-ban kicsapódás okozza, helyről-helyre változó mértékben. A kicsapódás 0,5–1,5 mmol/l (50–150 mg/l) karbonát kiválását jelenti. A kiváló karbonát túlnyomó része kalcit, amit az is mutat, hogy a Ca+Mg mennyiségének csökkenésével együtt nő a Mg hányada (9. ábra). A Mg mennyisége a mélyebb zónákban meredeken csökken, ami Na–Mg ioncsere következménye.

A feláramlási zónákban mélységi víz hozzákeveredését várhatjuk az itteni talajvízhez. Azonban sem forrásokban, sem egyéb, talajvizet megcsapoló helyeken nem kaptunk mélységi

víz hozzákeveredésére mutató adatot. A sekélyfúrások közül is csak a 30–50 méteres mélységben szűrőzött Űh–18, Űh–32A, Űh–32C, Űh–32D fúrások vízösszetétele mutat keveredésre. Ezt a képet támasztják alá a talajvizekben mért $\delta^{18}\text{O}$ – δD -értékek is (HORVÁTH et al. 2004). Mélységi vizet tárt fel az 50 m-es M6–6 fúrás. A közvetlenül mellette lévő, 15 m-es M6–6A fúrás vize kevert jellegű volt, a keveredési arány (a hígulás) HORVÁTH (2002) számításából 5–6%-nak adódott.

A feláramlási zónák mélyebb szintjeiben vízkeveredésre visszavezethető változás a vegyi összetételben is érzékelhető (3. ábra).

Modellezett víz–kőzet kölcsönhatások a beszivárgás során

A dombtetői fúrások talajvizeinek tulajdonságai a telítetlen zónában lejátszódó víz–kőzet kölcsönhatások eredményét tükrözik. A leáramlási zónában észlelt vízminőségi adatok modellezéséhez a NetPath és a PHREEQC programot (HORVÁTH, SZÖCS 2003) használtuk.

A beszivárgó csapadék oldottanyag-tartalmára a lehullott hóból vett minták elemzése szolgáltatott adatokat.

A beszivárgást a párolgási faktor alapján becsültük. A természetes hátteret a dombtetői talajvizek mediánjai jellemzik, az ezek alapján számított bepárlódási faktor NetPath modellezzéssel 18,7, PHREEQC programmal 18,6–14,2. Az első 5,4, a második 5,4–7% csapadékbeszivárgást jelent. A kapott beszivárgás alacsony, de az alapvízhozamok alapján is 4–6%-nak adódott (ROTÁR-SZALKAI et al. 2004a).

1. táblázat. NetPath és PHREEQC modellezés eredményei a dombtetői talajvizek mediánjai alapján

Alkotók	Reakció típusa	NetPath	PHREEQC		
		1-es modell mmol/l	1-es modell	2-es modell	3-as modell
CO_2 (g)		0,0952		0,1437	0,1840
Cl_2O	+		0,0159	0,0099	0,0110
Kalcit		0,0247	0,0151	0,0125	0,0297
Dolomit		0,0985	0,1127	0,1125	0,1322
Plagioklász	+	0,0607		0,0681	0,0724
Biotit	!				0,0009
Ca-montmorillonit	-	-0,0382		-0,0424	-0,0455
Gipsz CaX_2		0,0040	-0,0065	-0,0049	0,0057
MgX_2	-		-0,0177		-0,0081
NaX			0,0353	0,0115	0,0162
N_2 (g)	-	-0,0041	0,0063	0,0040	0,0044
Kvarc			0,0145		
H_2O			$52,5 \times 10^{-3}$	$52,0 \times 10^{-3}$	$51,6 \times 10^{-3}$
Evaporációs faktor		18,68	18,6	15,7	14,2

Reakció típusa: + = csak oldódik, - = csak keletkezik, „nincs jel” = oldódás és keletkezés is megengedett. Negatív szám = keletkezik; pozitív szám = oldódik.

A víz–kőzet kölcsönhatásokat illetően a két program szintén hasonló eredményeket adott.

A karbonátkiválást igazolta, hogy a talajvíz telítettség indexe kalcitra és dolomitra nemcsak a dombtetőkön, hanem a terület egészen túltelítettségét mutat. Ásványtani vizsgálatokkal tisztáztuk, hogy a szupergén eredetű karbonátok gyakorlatilag tisztán kalcitból állnak (KOVÁCS-PÁLFFY, FÖLDEVÁRI 2004), ezért kalcitkiválással számoló modellt használtunk (1. táblázat).

A NetPath-modellekben a kalcit „leköti” a CO_2 és a Ca^{2+} egy részét, de emellett is beoldódik CO_2 , és keletkezik Camontmorillonit. N_2 gáz keletkezése azt mutatja, hogy a csapadékbeszivárgás kis mértékű denitrifikációval jár, és a N_2 gáz formájában szabadul fel. A párolgási faktor 12,77 és 31,44 közé esik. Ilyen magas érték mellett gipsz is keletkezik, amit a fúrásokból származó löszminták röntgendiffrakciós elemzése is alátámasztanak (FÖLDEVÁRI 2003).

Redukciós folyamatok a mélységi vizekben

A redukciós folyamatok természetes velejárói a beszivárgásnak, amelynek elején a csapadékvizek oxigénben dúsak, de a mélyebb helyzetű talajvizek és a mélységi vizek redukzív kémhatásúak. A nitrátredukción túlmenő redukciós folyamatokra első ízben kénhidrogén jelenléte mutatott az Űh–2 fúrás –38,2 és –83,5 m Bf között vett mintájában. Ezzel a redukcióhoz kezdettől fogva a szabad gázfázis kérdése kapcsolódott, amely radioaktív hulladékok elhelyezése szempontjából kiemelt fontosságú.

Szulfidiont négy esetben (Űh–22: –191,8 és –219,6; Űh–28: 120,52 és 111,57; Űh–29: –71,73 és –139,81; Űh–30: –39,94 és –74,53 m Bf között) mutattunk ki, a kimutatási határt alig meghaladó (max. 0,1 mg/l) mennyiségben. A kénhidrogén nyilvánvalóan szulfátredukció terméke. A felszín alatti vizek szulfáttartalmának forrása részben a csapadék, részben a löszből kimutatott <1% gipsz (FÖLDEVÁRI 2003), de nem zárhatjuk ki a gránit mállási kérgében oxidálódott szulfidásványokat sem. A szulfátredukció eredményeként a felszín alatti vizek szulfáttartalma a mélység felé csökken.

A szulfátredukció bakteriális eredetére a maradék szulfátban lévő nehéz kénizotóp mennyiségének növekedése mutatható (NEWMAN et al. 1991). A szulfáttartalom és a $\delta^{34}\text{S}$ -értékek kapcsolata (4. ábra) bakteriális eredetre mutat, azonban nem bizonyult szorosnak, mert ingadozhatnak a kiindulási mennyiségek, továbbá változhat a különböző kénforrások megoszlása a vizsgált anyagban és a redukció intenzitása az áramlási útvonalon.

A szulfátredukció bakteriális eredetét bakteriológiai vizsgálatokkal közvetlenül is igazoltuk: sikerült szulfátredukáló baktériumokat kimutatnunk (BALLA et al. 1999). A szulfátredukció kulcseleme ebben a rendszerben a baktériumok életműködéséhez szükséges szerves anyagok jelenléte, illetve mennyisége (HOFMEISTER 1998). A beszivárgási területen az áramlási pályák olyan kőzetkörnyezetben haladnak, ahol nincs szerves anyag, vagy csak oldhatatlan formában található. Az oldható szerves anyag egyedüli forrása a talaj. A

mélységi vizekben azonban nagyérzékenységű szervesanyag-vizsgálatokkal (BÁLINT et al. 1999) is csak ipari eredetű szerves vegyületeket tudtunk kimutatni. Ez arról tanúskodik, hogy a talajból a vízbe oldódó szerves anyag gyakorlatilag már a háromfázisú zónában elhasználdik.

A szulfátokból keletkező kénhidrogén mellett — amely a mindeniütt jelenlévő ferrovassal piritet képez, s amelynek felhalmozódására nem számíthatunk — a Bábaapáti (Üveghutai)-telephely mélységi vizeinek alkotói közül elvileg gáz halmazállapotú termék keletkezhet nitrátból és bikarbonátból is. Nitrátból denitrifikálódás során jöhet létre N_2 ; ez a folyamat a leszivárgási terület talajvizeiben viszonylag gyorsan végbe megy, a gáz halmazállapotú nitrogén vízben oldódik. Bikarbonátból, illetve a vízben igen kis mennyiségű oldott szerves szénből metántermelő baktériumok jelentéktelen mennyiségű metánt produkálnak; a mellékkőzet szerves anyagot nem tartalmaz, tehát másodlagos szénforrás nincs.

A szabad gázfázis kialakulásának a feltételei tehát nincsenek meg, emellett a tárolási feltételek is hiányoznak.

A vízkorok meghatározása

A vizek viszonylagos vagy „abszolút” korának megállapítására minden olyan jelenség alkalmas, amely az áramlási útvonal hosszával (és ezen keresztül az eltelt idővel) arányos változást mutat a víz minőségében.

Az áramlási útvonalak mentén a vízben oldott komponensek közül a Ca^{2+} , a HCO_3^- , SO_4^{2-} és az összes oldott anyag mennyisége, valamint — ezzel együtt — a fajlagos vezetőképesség csökken, a Na^+ mennyisége növekszik. Az izotópok közül az oxigén- és hidrogénizotópok mennyisége is szabályos változást mutat. A ^{14}C radioaktív szénizotóp mennyisége az idő haladtával exponenciálisan csökken. A további alkotók köztük a nyomelemek egy része (Sr, Li, Ba) is elfogadható korrelációs kapcsolatot mutat az áramlási útvonal hosszával. Nincs olyan változás, amely tökéletesen leírná a Bábaapáti (Üveghutai)-telephely felszín alatti áramlási rendszerének korviszonyait. A vízkorviszonyok szemléltetésére az alábbi három folyamatot választottuk:

- a ^{14}C radioaktív bomlását;
- a D- és ^{18}O -izotóp arányának változását;
- a kationcsere jelenségét.

A ^{14}C -adatok értékelése

A kizárólag légköri eredetű, 5730 év felezési idejű ^{14}C radioaktív izotóp a levegő széndioxidjában jelenik meg. A ^{14}C -aktivitásnak elfogadott viszonyítási alapja egy 1950-ben kezelt faévgyűrű mért aktivitása, ezt tekintik 100%-nak, aminek 1 gramm szénben percenként 13,56 ^{14}C -bomlás felel meg.

Ahhoz, hogy a felszín alatti vizek szervesen karbonátjában mért ^{14}C -értékekből éveket kapjunk, sok eljárás született (KALIN 1999). A háromfázisú zónában vizsgálták a leszivárgás során lejátszódó kémiai reakciók hatását a ^{14}C mennyiségére és a $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ izotópcserére (ez utóbbi a $^{12}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{C}$ izotópcseréje folyamatainak meghatározásához szük-

séges). A $\delta^{13}\text{C}$ standard-ja a kréta korú *Belemnitella americana* rostrumból (Dél-Karolina, Pee Dee Formation) mért izotóparány [PDB = Pee Dee Belemnites, VPDB: V = Vienna (Bécs) a korrigáló szervezet székhelyére utal], a $\delta^{18}\text{O}$ -nak is van PDB-ből mért standardja. A kétféle oxigénstandard átszámítása a $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30,92$ képlettel történik.

A legfontosabb kérdés a kezdeti ^{14}C -érték meghatározása. A kétfázisú, vízzel telített zónában nincsenek olyan ásványok, amelyek számba vehető mennyiségű ^{14}C -t tartalmaznának, minden folyamat, amelyben a C valamilyen formában részt vesz, a radioaktív bomlás felül csökkenti (izotópcserével, szorpcióval, kiválással és újraoldódással) a vízben lévő ^{14}C mennyiségét, azaz idősebb kort eredményez. A legegyszerűbb eljárás az, hogy becsüljük az ismert és ismeretlen ^{14}C -csökkentő folyamatok összegezett hatását, helytől függően a kezdeti (A_0) ^{14}C -koncentrációt 60–85%-ban határozzuk meg, és az áramlási képhez illesztve a legjobban harmonizáló korokat adó értéket fogadjuk el. Ilyen módon — 70%-os kezdeti ^{14}C -értéket alkalmazva — számítottuk a vízkorértékeket. Könnyen átlátható, hogy ez a kényelmes eljárás a fiatal korokat fiatalítja, az idősebbeket idősebbé teszi. Egy, az izotópcserét figyelembe vevő eljárást (INGERSON, PEARSON 1964) is alkalmaztunk, amely megkívánja az áramlási tér karbonátásványainak és a vízben oldott karbonátok $\delta^{13}\text{C}$ értékének ismeretét. A kezdeti ^{14}C -koncentrációt nem számítottuk, hanem a hidrogénbomba-robbantások előtt keletkezett (tríciummentes) talajvizek maximumát becsültük. Hasonlóképpen határoztuk meg a kezdeti $\delta^{13}\text{C}$ értékét is. Eltekintettünk a dombtetői beszivárgás — tríciumszelvények alapján 200–300 év közé tehető — leszivárgási idejétől. A kőzet karbonátjainak $\delta^{13}\text{C}$ -értékeire az üveghutai mérések alapján a mediánt ($-4,2\text{‰}$) fogadtuk el. Az előbbieket szerint módosított modellben $A_0 = 70\%$, $\delta^{13}\text{C} = -14,5\text{‰}$, a karbonátásványokban $\delta^{13}\text{C} = -4,2\text{‰}$. Az ezekkel a paraméterekkel számolt értékeket az alábbi képlettel határoztuk meg:

$$\text{kor(években)} = 8267 \times \ln \left[\frac{\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_k}{\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_k} \right] \times \frac{^{14}\text{C}_a}{^{14}\text{C}_m},$$

ahol

- $\delta^{13}\text{C}_m$ — a vízben oldott szénvegyületek mért értéke,
- $\delta^{13}\text{C}_k$ — a kőzet karbonátjainak mért értéke ($-4,2\text{‰}$),
- $\delta^{13}\text{C}_a$ — kiindulási érték ($-14,5\text{‰}$),
- $^{14}\text{C}_a$ — kiindulási érték (70%),
- $^{14}\text{C}_m$ — mért érték.

A kapott eredményeket használtuk a továbbiakban.

A 5. ábrán látható eloszlás legalább három független karbonát-keletkezési fázist jelez. A számításhoz használt medián ($-4,2\text{‰}$) csak durva közelítés. A kőzetben lévő karbonátásványok izotóppösszetételének jelentős változékonysága bizonytalanná teszi a kor korrekciójának megbízhatóságát (ha a karbonátok $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ -értéke rendre +1, $-4,2$, -10 , a számított kor 15 064, 14 043, 8227 év lesz). A kezdeti ^{14}C -koncentráció megválasztása a következő változásokat jelenti: ha az A_0 85, 70, 60% értéket vesz fel, a kor években 15 648, 14 043, 12 768 lesz.

Homogén kőzettestben a ^{14}C és $\delta^{13}\text{C}$ változása elvileg párhuzamos egymással. A 6. ábrán látható igen gyenge kapcsolat jelzi, hogy a különböző áramlási pályák mentén a kőzetben lévő karbonátok $\delta^{13}\text{C}$ -értéke a mediántól lényegesen eltérő lehet. Ezt erősíti meg, hogy 10%-nál kisebb ^{14}C -értékeknél a $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ -adatok 2,5 egységre húzódnak szét. Némileg különbözik az izotópcseré mértéke a víztartó kőzettani összetétele szerint (ZUBER et al. 2004). A karbonátos ásványok mennyisége a Mórógyi Gránit Formáció tömegének maximum 1–2%-a lehet, ennek ellenére a $\delta^{13}\text{C}$ -adatok határozottan jelzik az izotópcseré jelentőségét. Ez azt érzékelteti, hogy a vízforgalomban a karbonátos érkitöltésű repedéshálózatnak jelentősebb szerepe lehet.

Bármely módszerrel számítjuk is a ^{14}C -korokat, azok abszolút értéke változhat, de a 4. ábrán látható lefutások csak kis mértékben ingadozhat. A két „-” kort adó mintára nem igaz az $A_0 = 70\%$ feltétel, mindkét esetben a tríciumtartalom jelzi, hogy a vízhez hidrogénbomba-robbantások utáni, magas ^{14}C -tartalmú, CO_2 -ban dús vízkomponens keveredett.

A D- és ^{18}O -mérések értékelése

Valamely elem izotóparányának mérési eredményeit az egyszerűbb összehasonlíthatóság, könnyebb kezelhetőség érdekében egy nemzetközileg elfogadott minta, a standardminta izotóp-megoszlási értékére normalizáljuk, ami a standardtól való eltérés mértékét mutatja meg (jele δ):

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}_m / ^{16}\text{O}_m)}{(^{18}\text{O}_s / ^{16}\text{O}_s)} - 1 \right] \times 1000 (\text{‰}),$$

ahol

- m — minta,
- s — standard.

Az oxigén és a hidrogén standardja az óceánvíz átlagos izotóparánya, jele SMOW (Standard Mean Ocean Water), a javított változata V-SMOW (V = Vienna [Bécs] a korrigáló szervezet székhelyére utal).

A csapadéokban lévő D- ($\text{D} = ^2\text{H}$) és ^{18}O -izotópok arányának változása az éghajlat változását követi, ugyanazon a földrajzi helyen a legfontosabb meghatározó tényező az átlagos évi középhőmérséklet. A csapadék eredetű felszín alatti vizek jellemzője, hogy izotóp-összetételük megfelel a különböző éghajlati övezetekben észlelhetőnek — melynek egyenlete (GMWL = Global Meteoric Water Line) $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ — (YURTSEVER 1975; YURTSEVER, GAT 1981). Az éves átlaghőmérséklet mellett a lehulló és beszivárgó csapadék izotóppösszetételét az úgynevezett topográfiai hatás is befolyásolja: a $\delta^{18}\text{O}$ értéke 100 méterenként 0,4–0,6‰-al csökken (valójában ez is hőmérsékleti hatás). A $\delta^{18}\text{O}$ értéke általában -10‰ -nél nagyobb a völgyi sekélyfúrások, és ennél kisebb a dombtetői mélyfúrások talajvizében.

A vizsgált csapadékvízminták ^{18}O - és D-arányai gyakorlatilag egybeesnek a GMWL-lel, tehát az üveghutai felszín alatti vizek csapadékvíz eredete igazoltnak tekinthető.

A földi éghajlat változását az utolsó 30 000 évben a későpleisztocén würm eljegesedési (glaciális), valamint a holo-

cén felmelegedési (valószínűleg interglaciális) szakasza jellemzi. Az éghajlatváltozás hatása a stabil izotópok segítségével követhető nyomon. Az É-i féltekén a Grönlandot burkoló jégtakarót harántoló fúrás jégmagjain szinte éves felbontásban vizsgálták a csapadék O- és H-izotóp változását (9. ábra).

Az együttes ábrázolás lehetővé teszi, hogy az üveghutai mintákon mért ^{14}C -értékeket közvetlenül vessük össze a példának tekintett grönlandi GISP2 izotópadatokkal. A 6. ábrán figyelembe vett eredeti GISP2 koradatok az újabb kutatások szerint kb. 3000 évvel fiatalabbak (a korábban megállapított 40 000 évnél valójában 37 000 év van), de azért jól szolgálják az áttekintést. A 70%-nál magasabb ^{14}C -értékek az ábrán nem ábrázolhatók. Mindhárom, a 6. ábrán feltüntetett minta olyan vízkeveredésre utal, amelynél fiatal, magas ^{14}C -tartalmú komponens keveredik az idősebb vízhez. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy $-11 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ -nél húzható meg az uralkodóan pleisztocén (glaciális) és a holocén időből származó vizek korhatára. Az izotóp-összetétel jelentősége bizonytalanná válik, ha a minta anyagához igen fiatal vizek is keverednek.

A GISP2 oxigénizotóp-adatok mutatta klímaváltozás az É-i féltekén, ha nem is ugyanolyan részletes időfelbontásban, a kontinentális szelvényekben és az óceáni mélyfúrásokban egyaránt tükröződnek (STOCKER et al. 2003; SHACKLETON et al. 2004)

Kationcsere-folyamatok

A vízgeokémiában közismert jelenség, hogy az áramlási pálya mentén a kalciumionok mennyisége csökken, a nátriumionoké pedig növekszik (10. ábra). Ennek az ioncsere-folyamatnak az intenzitását a kőzetben jelenlévő agyagásványok mennyisége és minősége, valamint az áramlási pálya hossza határozza meg. Az agyagásványok közül a szmektit típusúak nátriumionja cserélődik kalciumionra. Az áramlási sebesség és az útvonal hossza alapján az ioncsere mértéke az áramlási idővel arányos lesz (APPELO, POSTMA 1993), ha elegendő mennyiségű agyagásvány viszonylag homogén eloszlásban van a kőzetben. A Mórággyi Gránit Formáció kőzeteiben és repedéskitöltéseiben ez a feltétel teljesül (KOVÁCS-PÁLFFY et al. 2000).

Következtetések

A vizsgálatok gyakorlati célt szolgálnak. A víz-geokémiai vizsgálatok, sajátos módszeregyüttesükkel kapott eredményeik révén — közvetett úton — segítik a kis- és közepes aktivitású hulladékok tárolójának hidrogeológia megítélését.

A tér és időbeli folyamatokat a regionális áramlási iránynyal párhuzamos víz-geokémiai szelvények tükrözik a legjobban. Mindezt egy jellemző, észak–déli irányú, nagyjából az észak felé irányuló regionális áramlással párhuzamos víz-geokémiai szelvényben (11–14. ábra) mutatjuk be.

A szelvényeken a dombok alatti beszivárgási részeket a talajvízdomborzattal nagyjából párhuzamos zónásság lát-

ható, amely lefelé és oldalra irányuló vízáramlások következménye. A völgytalpközeli megcsapolási területek alatti zónásság egy sekélyebb, nagyjából oldalirányú és egy mélyebb, már felfelé irányuló komponens is tartalmazó, de még mindig oldalirányú vízmozgást jelöl (14. ábra).

A szelvényeken első pillantásra feltűnik, hogy az Üh–22 és Üh–25 fúrások között olyan összetett töréses öv módosítja az áramlást, amelytől északra változik a víz-geokémiai zónásság jellege. Az északi oldalon a fiatal vizek mélyebbre hatolnak, megnövekszik a talajvízből leszivárgó vizek hányada. Természetesen ez azt is jelenti, hogy a megcsapolás is erősebb az északi területen. A töréses öv a kb. észak felé irányuló áramlási rendszerben torlódást okoz, és a víz egy részét oldalirányba és lefelé téríti el. A víz-geokémiai képen a zónák lefutása lassú áramlás során kialakult egyensúlyi állapotot mutat.

A déli rész utánpótlási területeinek vastag háromfázisú zónáján átjutott vizek tríciumot nem tartalmaznak, ezért biztosan idősebbek ötven évnél, sőt a háromfázisú zónában felvett tríciumprofilok alapján becsülhető leszivárgási sebesség alapján koruk eléri a több száz évet is (ROTÁR-SZALKAI et al. 2004a). Az Üh–26-tól az Üh–22 fúrásig tartó déli részen a talajvíz alatti üde gránitban a további lefelé szivárgás igen lassú, a 150–100 m Bf szint alatt már 10 000 évnél idősebb vizet jelző $-11,5 \delta^{18}\text{O}$ -értékek találhatók. Ezt megerősítik a ^{14}C 8–10% aktivitásnál kisebb értékei is. A talajvízben lévő 4–7 Ca/Na arány a 150–100 m Bf mélységbe jutott vizekben ioncsere-folyamatok következtében már 2 alá csökken.

Az áramlási rendszer északi oldalát tanulmányozva a következőket állapíthatjuk meg. Az északabbi — Üh–23 és az Üh–37 fúrások közötti — beszivárgási területen az előzőekben ismertetett alkotók eloszlása a déli részhez hasonlóan alakul, csak éppen jóval nagyobb mélységben éri el ugyanazokat az értékeket. A Ca/Na=2 értékek a tenger szintjén, a $-11,5 \delta^{18}\text{O}$ -értékek nagyjából a -50 m Bf szinten találhatóak, míg a 10%-nál kisebb ^{14}C -aktivitások a -100 m Bf szint alatti régióban várhatóak. Az északi részen tehát a víz-geokémiai mutatók sokkal intenzívebb vízmozgást jeleznek, azaz az északi rész ebből a szempontból hulladék-elhelyezésre kedvezőtlenebb, amit még az is tovább ront, hogy e területek közelebb vannak a főbb és mélyebb megcsapolási zónákhoz, a völgyekhez.

A víz-geokémiai szelvény legészakibb részén a völgytalpi, feláramlási zónát feltáró Üh–29 fúrás vizei eltérnek a szelvény többi részén bemutatottaktól, helyzeténél fogva nemcsak az É–D-i áramlási rendszer, hanem az oldalirányú áramlások által szállított vizek keverékét tárja fel. 0–50 m Bf között éles változás van a vízminőségben, 50 m Bf fölött a magas ^{14}C - és tríciumtartalma egyaránt recens vízre utal. Ez a víz tehát nem a dombok mély talajvízű részein, hanem a magasabb völgytalpak körzetében juthatott a felszín alá, löszmentes, gránitos jellegű beszivárgási területen. Erre a szakaszra tehát leáramlás jellemző. Alatta a víz-geokémiai jellegek feláramlást mutatnak, összhangban azzal, hogy a kút alsó, -150 m Bf alatti szakaszából kifolyó vizet kapunk (BALLA, MOLNÁR 2004). A koradatok és az áramlási sebességek alapján a feláramló vizek utánpótlási térsége csak valahol a közelben, minden bizonnyal az északi területre lehet.

A szelvénytől keletre, az Üh–30 fúrásban hasonló jelenséget figyelhetünk meg, az éles váltás kissé magasabban, 50–80 m Bf között van.

A fúrásokból mindenütt ^{14}C -módszerrel meghatározható korú, azaz 40 000 évnél fiatalabb vizet mutattunk ki. A fiatal vizek lejutási mélysége a tároló szempontjából még a legkedvezőtlenebb esetben is a kis áramlási sebességeket igazolja.

Megvizsgáltuk azt a lehetőséget is, hogy a jeges időszakban a maitól némileg eltérő vízminőségű talajvizek jöttek létre, ez a helyzet nem eredményezne érdemi változásokat a fentiekhez képest.

A víz-geokémiai adatok tér- és időbeli feldolgozása alapján — a területen végzett többi geológiai, hidrogeológiai és geofizikai kutatási módszertől függetlenül — kialakított kép jól jellemzi a felszín alatti vízmozgások főbb irányait, az alkotók evolúcióját és a lehetséges vízkeveredés helyét. A vízgeokémia egyrészt önmagában is választ ad a hulladék-elhelyezéssel kapcsolatos kérdések jó részére, másrészt kalibrációs alapot is nyújt a kvantitatívabb értékeléseket, előrejelzéseket adó áramlási és transzportmodellezés számára.