

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ** ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ Κεντρο Θαλασσιων Ερεγνών ινστιτούτο ωκεανογραφίας



## Μελέτη επιπέδων ραδιενέργειας και συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε παράκτιες περιοχές του Λαυρίου

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ΒΕΑΤΡΙΚΗ

**Ερευνητικός Επιβλέπων :** Τσαμπάρης Χρήστος **Ακαδημαϊκή Επιβλέπουσα :** Ζάννη-Βλαστού Ρόζα

Αθήνα, Δεκέμβριος 2014



**ΕθΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ** ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ Κεντρο Θαλασσιων Ερεγνών ινστιτούτο ωκεανογραφίας



## Μελέτη επιπέδων ραδιενέργειας και συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε παράκτιες περιοχές του Λαυρίου

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ΒΕΑΤΡΙΚΗ

**Ερευνητικός Επιβλέπων :** Τσαμπάρης Χρήστος **Ακαδημαϊκή Επιβλέπουσα :** Ζάννη-Βλαστού Ρόζα

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29<sup>η</sup> Οκτωβρίου 2014.

#### <u>ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:</u> **ΡΟΖΑ ΖΑΝΝΗ-ΒΛΑΣΤΟΥ** (Καθηγήτρια, ΕΜΠ) **ΧΡΗΣΤΟΣ ΤΣΑΜΠΑΡΗΣ** (Ερευνητής Β', ΕΛΚΕΘΕ) **ΜΙΧΑΛΗΣ ΚΟΚΚΟΡΗΣ** (Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΜΠ)

Αθήνα, Δεκέμβριος 2014

### Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. και ερευνητικό επιβλέπον της μελέτης Δρα. Τσαμπάρη Χρήστο και την καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. και επιβλέπουσα της διπλωματικής Δρα. Βλαστού-Ζάννη Ρόζα για την ανάθεση αυτής της διπλωματικής και τη στήριξη και καθοδήγησή τους, καθώς και τον αν. καθηγητή του Ε.Μ.Π. Δρα. Κόκκορη Μιχάλη, για την πολύτιμη βοήθεια και τις παρατηρήσεις του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Πατήρη Διονύση, τη Φρόσω Ανδρουλάκη, τον Δρα. Ελευθερίου Γιώργο και τη Φιλοθέη Παππά για τις συμβουλές τους και τον χρόνο που αφιέρωσαν στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα. Κάλφα Κώστα για την χορήγηση του προγράμματος ανάλυσης SPECTRW, αλλά και για τη στήριξη και τη βοήθεια του και τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτου» Δρα. Λαγογιάννη Τάσο για την χορήγηση κατάλληλου προγράμματος υπολογισμού των σφαλμάτων της απόλυτης απόδοσης φωτοκορυφής, με τη χρήση πινάκων συσχέτισης.

#### Abstract

Solid materials that contain radionuclides created by natural processes are referred to as NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials). The human exploitation of these natural resources may lead to enhanced levels of natural radionuclides (higher than in the ore of the area). Therefore, the study of these areas is of great importance. Lavreotiki, located at the southeast of Attica, Greece, was a mining area from ancient until recent times. Yet, until today there are no published data for the levels of natural radioactivity in the coastal zone of the Lavreotiki peninsula. The aim of this study is to conduct a first evaluation of these levels, and additionally to estimate the concentration of trace elements in the same study area. For this purpose, surface sediments were collected from 4 coastal areas (Perdika, Oxygono, Thoricos and Delenia), both from the bottom of the sea and the corresponding beaches. The radionuclides concentrations were estimated by gamma spectroscopy and the concentration of trace elements by the XRF method. The analysis of the samples showed low radioactivity concentration. Specifically, the concentration of <sup>40</sup>K was within the range of 68 and 340 Bq/kg, while for <sup>137</sup>Cs and <sup>235</sup>U, concentration was lower than 1.5 Bq/kg and 2.5 Bq/kg, respectively, in all study areas. As for the activity concentrations of the radionuclides belonging to the radioactive series of  $^{232}$ Th ( $^{208}$ Tl,  $^{212}$ Pb and  $^{228}$ Ac) and  $^{238}$ U ( $^{214}$ Bi,  $^{214}$ Pb and  $^{226}$ Ra), the values ranged between 3 and 17 Bq/kg and < 1.8 and 20 Bq/kg, respectively. The concentration of heavy metals in the study areas were high. From the analysis of the bottom sediments the concentration of heavy metals were found to range as follows: As (34 - 3382 ppm), Ba (140 – 1071 ppm), Cr (52 – 140 ppm), Cu (8 – 121 ppm), Mn (333 - 7162 ppm), Ni (19 - 60 ppm), Pb (122 - 5986 ppm), Sr (224 - 1068 ppm), V (35 -152 ppm), Zn (97 – 8077 ppm) and Zr (5 – 79 ppm).

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη των επιπέδων της φυσικής ραδιενέργειας και των βαρέων μετάλλων σε επιλεγμένες παράκτιες περιοχές του Λαυρίου. Στόχος της παρούσας διπλωματικής ήταν μία πρώτη εκτίμηση των επιπέδων της φυσικής ραδιενέργειας, αλλά και των βαρέων μετάλλων, στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής.

Όλα τα υλικά τα οποία περιέχουν ραδιονουκλίδια που δημιουργούνται από φυσικές διεργασίες ονομάζονται NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) και περιλαμβάνουν τις ραδιενεργές σειρές του <sup>238</sup>U, του <sup>235</sup>U και του <sup>232</sup>Th με τα θυγατρικά τους προϊόντα, καθώς και το φυσικό <sup>40</sup>K. Ανθρωπογενείς δραστηριότητες που εκμεταλλεύονται αυτούς τους φυσικούς πόρους, όπως οι διαδικασίες εξόρυξης και εκμετάλλευσης των ορυκτών, είναι δυνατό να οδηγήσουν στην αύξηση των επιπέδων της φυσικής ραδιενέργειας σε μία περιοχή, σε σχέση με τα επίπεδα στα αντίστοιχα ορυκτά. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαίο να πραγματοποιούνται τακτικά μετρήσεις των επιπέδων της φυσικής ραδιενέργειας σε περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα.

Στην χερσόνησο της Λαυρεωτικής λειτούργησαν από την αρχαιότητα μέχρι τη σύγχρονη εποχή μεταλλεία. Παρόλη την έντονη δραστηριότητα για αιώνες στην περιοχή, μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δημοσιευμένα δεδομένα για τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής (παραλία και θάλασσα), αν και η περιοχή είναι κατοικήσιμη και προσελκύει κολυμβητές. Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε 4 παράκτιες περιοχές (Πέρδικα, Οξυγόνο, Ντελένια και Θορικός), συλλέγοντας επιφανειακό ίζημα από τον πυθμένα της θάλασσας και ίζημα από την αντίστοιχη παραλία. Τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας-γ και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο του φασματόμετρου ακτίνων-Χ XRF (X-Ray Fluorescent), αντίστοιχα.

Ta αποτελέσματα έδειξαν χαμηλές συγκεντρώσεις ενεργότητας για όλα τα ραδιονουκλίδια που μετρήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα για το  $^{40}$ K, οι τιμές κυμάνθηκαν από 68 έως 340 Bq/kg, για το τεχνητό  $^{137}$ Cs, από τιμές 0.8 έως 1.5 Bq/kg και για το  $^{235}$ U από 1.1 έως 2.5 Bq/kg. Όσον αφορά τα ραδιονουκλίδια των σειρών του  $^{232}$ Th ( $^{208}$ Tl,  $^{212}$ Pb και  $^{228}$ Ac) και του  $^{238}$ U ( $^{214}$ Bi,  $^{214}$ Pb και  $^{226}$ Ra) οι συγκεντρώσεις ενεργότητας κυμάνθηκαν από 3 έως 17 Bq/kg και από 1.8 έως 20 Bq/kg, αντίστοιχα.

7

Αντίθετα, υψηλές τιμές βρέθηκαν για τα βαρέα μέταλλα που αναλύθηκαν. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην περιοχή μελέτης κυμάνθηκαν ως εξής: As (34 - 3382 ppm), Ba (140 - 1071 ppm), Cr (52 - 140 ppm), Cu (8 - 121 ppm), Mn (333 - 7162 ppm), Ni (19 - 60 ppm), Pb (122 - 5986 ppm), Sr (224 - 1068 ppm), V (35 - 152 ppm), Zn (97 - 8077 ppm) και Zr (5 - 79 ppm). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα στοιχεία παρατηρήθηκαν στην περιοχή του Οξυγόνου, με σημαντικά υψηλές τιμές για το As, Mn, Pb και Zn.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	
Abstract	,
Περίληψη	7
Περιεχόμενα	)
Λίστα Σχημάτων1	1
Λίστα Πινάκων14	1
Κεφάλαιο 1 - Θεωρητικό Μέρος17	7
1.1 Στοιχεία πυρηνικής φυσικής17	7
1.1.1 Πυρηνική σταθερότητα17	7
1.1.2 Ραδιενέργεια και νόμοι διαδοχικής αποδιέγερσης	)
1.2 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-γ με την ύλη23	5
1.3 Ραδιενεργές σειρές – Ραδιενέργεια Περιβάλλοντος	1
1.4 Βαρέα Μέταλλα σε περιοχές ορυχείων	3
1.5 Κίνητρα για την ραδιοτοξική μελέτη της παράκτιας περιοχής του Λαυρίου33	
Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία35	5
<b>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία3</b> 2.1 Περιοχή Μελέτης	5
<b>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία3</b> 2.1 Περιοχή Μελέτης	5
<b>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</b>	5
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5;;;)))
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5 ; )))
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5 ; ; )) 1
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5 ; ; )) 1 1
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	<b>5</b> 5 7 1 1 1 5
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5;; ;)) 1 1 5 ς
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	<b>5</b> 5 5 7 1 1 5 5 7
<ul> <li>Κεφάλαιο 2 - Υλικά και Μεθοδολογία</li></ul>	5 5 7 8

2.4.3 Ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα	59
2.4.4 Έλεγχος του κώδικα EFFRAN για σημειακές πηγές	61
2.5 Βαθμονόμηση συστήματος XRF	67

## Κεφάλαιο 3 - Αποτελέσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων......69

3.1 Ανάλυση φασμάτων ακτινοβολίας ακτίνων-γ	.69
3.2 Εξαγωγή πειραματικών δεδομένων ραδιονουκλιδίων και πηγές αβεβαιότητας	.76
3.3 Εξαγωγή πειραματικών δεδομένων ιχνοστοιχείων και πηγές αβεβαιότητας	.81
3.4 Αποτελέσματα κοκκομετρίας	.84
3.5 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων με άλλες μελέτ	τες,
με τιμές αναφοράς και μεταξύ τους	.84

## Κεφάλαιο 4 – Συμπεράσματα.....91

Βιβλιογραφικές αναφορές......95

## Λίστα σχημάτων

**Σχήμα 1.1.1** Η μεταβολή της μέσης ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο (B(Z,N)/A) για τους σταθερούς πυρήνες συναρτήσει του μαζικού αριθμού A [Γαζής, 2002].

Σχήμα 1.1.2 Διάγραμμα Segré. Σταθεροί και ασταθείς πυρήνες στο χώρο N προς Ζ. Με μαύρο απεικονίζονται όλοι οι γνωστοί σταθεροί πυρήνες. Οι γραμμές εκατέρωθεν της κοιλάδας σταθερότητας ορίζουν γνωστούς ασταθείς πυρήνες [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 1.1.3** Η μεταβολή της ενεργότητας του θυγατρικού πυρήνα κατά τη μεταβατική ισορροπία ( $\lambda 2 > \lambda 1$ ), τη διαρκή ισορροπία ( $\lambda 2 >> \lambda 1$ ) και την έλλειψη συνθήκης ισορροπίας ( $\lambda 2 < \lambda 1$ ).

Σχήμα 1.2.1 Ο μηχανισμός του φωτοηλεκτρικού φαινομένου [Gilmore, 2008].

Σχήμα 1.2.2 Ο μηχανισμός της σκέδασης Compton [Gilmore, 2008].

Σχήμα 1.2.3 Ο μηχανισμός της δίδυμης γένεσης [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 1.2.4** Γράφημα της εξάρτησης των τριών μηχανισμών αλληλεπίδρασης των ακτίνων-γ από τον ατομικό αριθμό Z και την ενέργεια της ακτίνας-γ [Knoll, 1989].

Σχήμα 1.2.5 Αναμενόμενο φάσμα για ένα θεωρητικά πολύ μεγάλο ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ [Gilmore, 2008].

Σχήμα 1.2.6 Αναμενόμενο φάσμα για ένα θεωρητικά πολύ μικρό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ, ενέργειας μεγαλύτερης των 1022 keV [Knoll, 1989].

Σχήμα 1.2.7 Αναμενόμενο φάσμα για ένα θεωρητικά πολύ μικρό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ, ενέργειας μικρότερης των 1022 keV [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 1.2.8** Αναμενόμενο φάσμα για ένα πραγματικό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 1.3.1** Σχηματική αναπαράσταση των ραδιενεργών σειρών [Marmier & Sheldon, 1969]

**Σχήμα 2.1.1** Η περιοχή της Λαυρεωτικής παρουσιάζεται με διακεκομμένες γραμμές στο χάρτη.

Σχήμα 2.2.1 Σημεία Δειγματοληψίας από τις περιοχές 1-Πέρδικα, 2-Οξυγόνο, 3-Θορικός, 4-Ντελένια. Συλλέχθηκαν 4 δείγματα από επιφανειακό υποθαλάσσιο ίζημα (Ι1, Ι2, Ι3, Ι4) και 3 δείγματα από τις αντίστοιχες παραλίες (Π1, Π2, Π4).

**Σχήμα 2.3.1** Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών σε έναν μονωτή, έναν αγωγό και έναν ημιαγωγό [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 2.3.2** Η επαφή p-n πριν και μετά την ανακατανομή των φορέων φορτίου. Το γραμμοσκιασμένο μέρος είναι η περιοχή απογύμνωσης [Gilmore, 2008].

**Σχήμα 2.3.3** Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού συστήματος για φασματοσκοπία-γ.

Σχήμα 2.3.4 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος XRF. Διακρίνεται ο ανοδικός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος, ο κρύσταλλος περίθλασης, οι διόπτρες οδήγησης των φωτονίων X και το ανιχνευτικό σύστημα.

**Σχήμα 2.4.1** Γραφική παράσταση συσχετισμού της ενέργειας των 10 ισχυρότερων κορυφών του <sup>152</sup>Eu με τα αντίστοιχα κανάλια καταγραφής του πολύ-διαυλικού αναλυτή (MCA).

**Σχήμα 2.4.2** Γραφική παράσταση του FWHM<sup>2</sup> συναρτήσει της ενέργειας των 9 ισχυρότερων κορυφών του <sup>152</sup>Eu.

Σχήμα 2.4.3 Πειραματικό φάσμα της πρότυπης πηγής <sup>152,154</sup>Eu που μετρήθηκε συνολικά για 1 ώρα στον ανιχνευτή HPGe με επισημασμένες τις φωτοκορυφές που αναλύθηκαν.

Σχήμα 2.4.4 Οι διορθώσεις της απόλυτης απόδοσης για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS) και την ενδοαπορρόφηση. Με το τετράγωνο απεικονίζονται οι πειραματικές τιμές της απόδοσης, χωρίς καμία διόρθωση. Με το τρίγωνο απεικονίζονται οι διορθωμένες μόνο για το TCS τιμές.. Με τον κύκλο απεικονίζονται οι τελικές τιμές, που είναι διορθωμένες και ως προς το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης και ως προς τη διαφορετική πυκνότητα μεταξύ της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων.

Σχήμα 2.4.5 1-κρύσταλλος HPGe, 2-πυρήνας, 3-εσωτερικό νεκρό στρώμα, 4-πλαϊνό νεκρό στρώμα, 5-πάνω νεκρό στρώμα, 6-υλικό που συγκρατεί τον κρύσταλλο, 7δοχείο, 8-παράθυρο, 9-δείγμα, 10- δοχείο δείγματος, a,b,c,d,e,f-όγκοι υλικών. Ο χώρος γύρω από τον ανιχνευτή θεωρείται ότι είναι γεμάτος αέρα. [Vidmar, 2005]

**Σχήμα 2.4.6** Η κορυφή λόγω του φαινομένου της πραγματικής άθροισης (sum coincidence peak) παρουσιάζεται στο φάσμα για την πηγή του <sup>60</sup>Co, όταν η πηγή είναι τοποθετημένη σε απόσταση 1 cm από το παράθυρο του ανιχνευτή. Το φάσμα είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Σχήμα 3.1.1 Φάσμα υποβάθρου, φάσμα δείγματος και καθαρό φάσμα δείγματος για το δείγμα I-2, για χρόνο μέτρησης 24 h, με σημειωμένες τις κορυφές που αναλύθηκαν για κάθε ραδιονουκλίδιο.

**Σχήμα 3.1.2** Αποσυνέλιξη της κορυφής του <sup>212</sup>Pb από τη διπλή κορυφή των <sup>214</sup>Pb και <sup>224</sup>Ra με το πρόγραμμα SPECTRW (δείγμα I-4). Η κορυφή αποτελείται από ακτίνες-γ ενέργειας 238.6 keV του <sup>212</sup>Pb, 241.9 keV του <sup>214</sup>Pb και 241.0 keV του <sup>224</sup>Ra. Οι ενέργειες είναι πολύ κοντά και ο συγκεκριμένος ανιχνευτής δε μπορεί να τις ξεχωρίσει. Με την ανάλυση επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της φωτοκορυφής του <sup>212</sup>Pb από την διπλή κορυφή του <sup>214</sup>Pb και <sup>224</sup>Ra, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό των γεγονότων που προέρχονται από τον <sup>212</sup>Pb.

**Σχήμα 3.2.1** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για το φυσικό <sup>40</sup>K ανά δείγμα. **Σχήμα 3.2.2** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th ανά δείγμα.

**Σχήμα 3.2.3** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U ανά δείγμα.

**Σχήμα 3.3.1** Διάγραμμα σε λογαριθμική κλίμακα με τις συγκεντρώσεις του As, Ba, Mn, Pb, Sr και Zn, για όλα τα δείγματα.

**Σχήμα 3.3.2** Διάγραμμα σε λογαριθμική κλίμακα με τις συγκεντρώσεις του Cr, Cu, Ni, V και Zr, για όλα τα δείγματα.

#### Λίστα πινάκων

**Πίνακας 2.1.1** Οι φυσιολογικές τιμές των τοξικών στοιχείων στο έδαφος [NYSDEC, 1999] και οι συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων σε δείγματα επιφανειακού εδάφους (0-10 cm) της Λαυρεωτικής χερσονήσου [Δημητριάδης et al., 2004].

**Πίνακας 2.4.1** Οι ενέργειες των 10 ισχυρότερων κορυφών του <sup>152</sup>Eu και η πιθανότητα εκπομπής τους.

Πίνακας 2.4.2 Πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 2.4.3 Πειραματικά δεδομένα

**Πίνακας 2.4.4** Οι διορθωτικοί παράγοντες για το TCS και τη διαφορετική ενδοαπορρόφηση υπολογισμένοι με το πρόγραμμα EFFTRAN για κάθε ενέργεια.

**Πίνακας 2.4.5** Οι τελικές τιμές της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή με το αντίστοιχο σφάλμα.

**Πίνακας 2.4.6** Τιμές MDA για τα δύο φάσματα υποβάθρου που λήφθηκαν και ο μέσος όρος των δύο αυτών τιμών, για κάθε ενέργεια ακτίνων-γ που αναλύθηκε.

**Πίνακας 2.4.7** Διορθωτικοί παράγοντες που υπολογίστηκαν πειραματικά και με το πρόγραμμα EFFTRAN για κάθε ενέργεια του <sup>60</sup>Co σε κάθε απόσταση και η μεταξύ τους απόκλιση.

**Πίνακας 3.1.1** Οι κορυφές που αναλύθηκαν, η ραδιενεργός σειρά στην οποία ανήκουν, η ένταση της ακτίνας-γ, η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια και ο συντελεστής διόρθωσης για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης.

Πίνακας 3.2.1 Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για το φυσικό  $^{40}$ K, το τεχνητό  $^{137}$ Cs και το  $^{235}$ U.

**Πίνακας 3.2.2** Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th.

**Πίνακας 3.2.3** Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U.

Πίνακας 3.3.1 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 3.4.1 Ποσοστιαία αποτελέσματα κοκκομετρίας.

**Πίνακας 3.5.1** Συγκεντρωτικός πίνακας των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων στην Ελλάδα και στον κόσμο (1: [Παρούσα εργασία], 2: [Anagnostakis et al., 1996], 3: [Anagnostakis et al., 2002], 5: [Ελευθερίου, 2014], 4: [Παππά, 2014], 6: [IAEA, 2005], 7: [UNSCEAR, 2000]).

Πίνακας 3.5.2 Συγκεντρωτικός πίνακας των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην περιοχή και στα ορυκτά του Λαυρίου και οι συγκεντρώσεις για τις οποίες, σύμφωνα με κρατικούς μηχανισμούς, παρατηρούνται επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς. (1: [Παρούσα Εργασία], 2: [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006], 3: [Zotiadis & Kelepertzis, 1997], 4: [Δημητριάδης et al., 2003], 5: [ANZECC, 2000], 6: [NYSDEC, 1999])

# 1

# Θεωρητικό Μέρος

#### 1.1 Στοιχεία πυρηνικής φυσικής

#### 1.1.1 Πυρηνική σταθερότητα

Το άτομο αποτελείται από έναν μικροσκοπικό πυρήνα και από ένα σύστημα ηλεκτρονίων που κινούνται σε καθορισμένες τροχιές γύρω από τον πυρήνα. Τα ηλεκτρόνια, που είναι αρνητικά φορτισμένα, συγκρατούνται γύρω από τον πυρήνα με ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις. Ο πυρήνας συγκεντρώνει σχεδόν όλη τη μάζα του ατόμου και αποτελείται από πρωτόνια - τα οποία έχουν θετικό φορτίο σε απόλυτη τιμή ίσο με το φορτίο των ηλεκτρονίων - και νετρόνια, τα οποία είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Τα νουκλεόνια (πρωτόνια και νετρόνια) του πυρήνα συγκρατούνται με πυρηνικές δυνάμεις, οι οποίες είναι πολύ ισχυρές σε μικρές αποστάσεις και υπερνικούν τις απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των πρωτονίων. Στους σταθερούς πυρήνες οι πυρηνικές δυνάμεις μεταξύ των νουκλεονίων και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πρωτονίων και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πρωτονίων και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των

Η ενέργεια σύνδεσης ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για την αποσύνδεση του δέσμιου συστήματος του πυρήνα που αποτελείται από Z πρωτόνια και N νετρόνια. Με χρήση της σχέσης μάζας-ενέργειας του Einstein ( $E = m \cdot c^2$ ) και παραλείποντας την ενέργεια σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων, η ενέργεια σύνδεσης B(Z,N) ισούται με [Cottingham & Greenwood, 1992]

$$B(Z, N) = \left(Z \cdot m_p + N \cdot m_n - M_{\pi\nu\rho}(Z, N)\right) \cdot c^2$$
(1.1.1)

όπου m p, m n η μάζα του πρωτονίου και του νετρονίου αντίστοιχα και  $M_{\pi\nu\rho}(Z,N)$  η μάζα του πυρήνα. Για να υπάρξει δέσμιο σύστημα η ενέργεια σύνδεσης πρέπει να είναι θετική.

Η ενέργεια σύνδεσης αποτελεί μέτρο της σταθερότητας του πυρήνα. Μεγάλη ενέργεια σύνδεσης συνεπάγεται υψηλή σταθερότητα και μικρή ενέργεια σύνδεσης συνεπάγεται γαμηλή σταθερότητα. Στο σχήμα 1.1.1 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο για τους σταθερούς πυρήνες συναρτήσει του μαζικού αριθμού. Παρατηρείται πως η μέση ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού μέχρι να φτάσει μία μέγιστη τιμή στα 8.6 MeV για A  $\approx$  60. Ακολουθεί μία σταδιακή μείωση μέχρι η ενέργεια σύνδεσης να πάρει τιμή περίπου 7.6 MeV για τους βαρύτερους πυρήνες. Αυτή η συμπεριφορά της ενέργειας σύνδεσης μπορεί να ερμηνευτεί από τη χαμηλή εμβέλεια της πυρηνικής δύναμης (μερικά fermi). Κάθε νουκλεόνιο αλληλεπιδρά μόνο με τα γειτονικά νουκλεόνια του πυρήνα στην εμβέλεια της πυρηνικής δύναμης. Αυτός ο περιορισμός αλληλοεπιδράσεων ονομάζεται κορεσμός των πυρηνικών δυνάμεων των [Ασημακόπουλος, 2005]. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψιν μόνο την πυρηνική δύναμη, η ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο θα τείνει να λάβει μία σταθερή τιμή για μεγάλους μαζικούς αριθμούς. Όμως, η δύναμη Coulomb μεταξύ των πρωτονίων του πυρήνα έχει πολύ μεγαλύτερη εμβέλεια και η ηλεκτρική δυναμική ενέργεια ανά πρωτόνιο αυξάνεται σταθερά με την αύξηση του ατομικού αριθμού Z [Lilley, 2001]. Σε σχετικά ελαφρούς πυρήνες, που αποτελούνται από λίγα νουκλεόνια που όλα αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους, η μέγιστη σταθερότητα επιτυγχάνεται για ίσο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων. Για βαρύτερους πυρήνες (A > 40), όπου γίνεται σημαντική η απωστική δύναμη Coulomb μεταξύ των πρωτονίων, η μέγιστη σταθερότητα επιτυγχάνεται στους πυρήνες με περισσότερα νετρόνια από πρωτόνια, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1.2.

Κορυφές σταθερότητας διακρίνονται για A = 4, 8, 12, 16, 20 και 24 που αντιστοιχούν στους πυρήνες <sup>4</sup>He, <sup>8</sup>Be, <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O, <sup>20</sup>Ne και <sup>24</sup>Mg. Αξίζει να σημειωθεί πως η μέση ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο παρουσιάζει σημαντική διαφορά στους γειτονικούς από αυτούς τους σταθερούς πυρήνες, ενώ η έντονη διακύμανση εξομαλύνεται για μαζικούς αριθμούς A > 30.



**Σχήμα 1.1.1** Η μεταβολή της μέσης ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο (B(Z,N)/A) για τους σταθερούς πυρήνες συναρτήσει του μαζικού αριθμού Α [Γαζής, 2002].



**Σχήμα 1.1.2** Διάγραμμα Segré. Σταθεροί και ασταθείς πυρήνες στο χώρο Ν προς Ζ. Με μαύρο απεικονίζονται όλοι οι γνωστοί σταθεροί πυρήνες. Οι γραμμές εκατέρωθεν της κοιλάδας σταθερότητας ορίζουν γνωστούς ασταθείς πυρήνες [Gilmore, 2008].

Ασταθείς πυρήνες με περίσσεια πρωτονίων ή νετρονίων βρίσκονται εκατέρωθεν της κοιλάδας σταθερότητας. Οι ασταθείς αυτοί πυρήνες, που ονομάζονται και «μητρικοί» πυρήνες, μεταπίπτουν αυθόρμητα σε σταθερότερους πυρήνες, που ονομάζονται «θυγατρικοί» πυρήνες. Αναλυτικά οι διαδικασίες αποδιέγερσης παρουσιάζονται στην ενότητα 1.1.2.

#### 1.1.2 Ραδιενέργεια και νόμοι διαδοχικής αποδιέγερσης

Η ραδιενεργός αποδιέγερση ενός ασταθούς πυρήνα πραγματοποιείται με την αυθόρμητη έκλυση ενέργειας. Η αποδιέγερση μπορεί να συμβεί είτε με την εκπομπή από τον πυρήνα του ατόμου ενός πυρήνα <sup>4</sup>He (ακτινοβολία-α), είτε με την εκπομπή ενός ηλεκτρονίου ή ποζιτρονίου (ακτινοβολία-β<sup>-</sup>/β<sup>+</sup>). Η αποδιέγερση συνοδεύεται συνήθως με την ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ακτίνες-γ).

Οι ασταθείς «μητρικοί» πυρήνες αποδιεγείρονται, με μία από τις παραπάνω διαδικασίες, σε πιο σταθερούς «θυγατρικούς» πυρήνες. Στην περίπτωση που οι θυγατρικοί πυρήνες είναι επίσης ασταθείς, η διαδικασία αποδιέγερσης συνεχίζεται μέχρι τη δημιουργία ενός σταθερού προϊόντος. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται αλυσίδες διάσπασης, οι οποίες ονομάζονται ραδιενεργές σειρές. Στη Γη συναντώνται τρεις φυσικές ραδιενεργές σειρές, η σειρά του <sup>238</sup>U (ουράνιου), του <sup>232</sup>Th (θορίου) και του <sup>235</sup>U (ακτινίου).

Η ραδιενεργός διάσπαση είναι μία τυχαία διαδικασία. Δεν υπάρχει η δυνατότητα πρόβλεψης πότε ένας συγκεκριμένος ασταθής πυρήνας θα αποδιεγερθεί, αλλά μπορεί να προσδιοριστεί ο ρυθμός αποδιέγερσης ενός ραδιονουκλιδίου (ενεργότητα) – αποδιεγέρσεις ανά μονάδα χρόνου -  $\left(\frac{dN}{dt}\right)$  από τη σχέση

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \tag{1.1.2}$$

όπου N ο αριθμός των πυρήνων του συγκεκριμένου ραδιονουκλιδίου και λ η σταθερά αποδιέγερσης που υπολογίζεται από τον χρόνο ημιζωής  $T_{1/2}$ - το χρόνο που απαιτείται ώστε στο δείγμα να αποδιεγερθούν οι μισοί πυρήνες (λ = ln2 /  $T_{1/2}$ ). Το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει ότι το N μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 1.1.2 υπολογίζεται η χρονική εξέλιξη ενός συνόλου ραδιενεργών πυρήνων, η οποία έχει εκθετική μορφή και εκφράζεται από τη σχέση

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \tag{1.1.3}$$

όπου N(0) είναι ο αριθμός των πυρήνων για t = 0.

Στις περιπτώσεις όπου η αποδιέγερση του πυρήνα είναι μέρος μίας ραδιενεργού σειράς, με αλυσίδα αποδιεγέρσεων:

$$\dots A \xrightarrow{\lambda_{A}} B \xrightarrow{\lambda_{B}} C \xrightarrow{\lambda_{C}} \dots \qquad (1.1.4)$$

όταν δεν υπάρχουν απώλειες ραδιονουκλιδίων, ο πληθυσμός κάθε πυρήνα της σειράς συνεχώς αυξάνει με την τροφοδοσία από τον αμέσως προηγούμενο μητρικό πυρήνα, ενώ ταυτόχρονα, με κάθε αποδιέγερση προς τον αμέσως επόμενο θυγατρικό, μειώνεται. Ο πληθυσμός κάθε πυρήνα ενός δείγματος, μία δεδομένη στιγμή, εξαρτάται από τις τιμές των σταθερών διάσπασης ..., λ<sub>A</sub>, λ<sub>B</sub>, λ<sub>C</sub>, ...

Η διερεύνηση της σειράς αποδιέγερσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με την εξέταση της διπλής σειράς αποδιέγερσης και την επέκταση των αποτελεσμάτων σε οποιαδήποτε σειρά. Θεωρώντας  $N_A$  και  $N_B$  τον πληθυσμό των πυρήνων A και B σε μια δεδομένη χρονική στιγμή και  $N_A(0)$ ,  $N_B(0)$  ο πληθυσμός των πυρήνων A και B για t = 0, αντίστοιχα ισχύει [Ασημακόπουλος, 2005]

$$\lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(t) = \lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(0) \cdot e^{-\lambda_{\rm B} \cdot t} + \frac{\lambda_{\rm B} \cdot \lambda_{\rm A}}{\lambda_{\rm B} - \lambda_{\rm A}} \cdot N_{\rm A}(0) \cdot (e^{-\lambda_{\rm A} \cdot t} - e^{-\lambda_{\rm B} \cdot t})$$
(1.1.5)

Στην απλοποιημένη περίπτωση όπου για t = 0 το ραδιενεργό δείγμα αποτελείται αποκλειστικά από πυρήνες A (N<sub>B</sub>(0) = 0) η εξίσωση (1.1.5) παίρνει τη μορφή

$$\lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(t) = \frac{\lambda_{\rm B} \cdot \lambda_{\rm A}}{\lambda_{\rm B} - \lambda_{\rm A}} \cdot N_{\rm A}(0) \cdot (e^{-\lambda_{\rm A} \cdot t} - e^{-\lambda_{\rm B} \cdot t})$$
(1.1.6)

Και με μορφή συνέλιξης των δύο ραδιενεργών

$$\frac{\lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(t)}{\lambda_{\rm A} \cdot N_{\rm A}(t)} = \frac{\lambda_{\rm B}}{\lambda_{\rm B} - \lambda_{\rm A}} \cdot N_{\rm A}(0) \cdot (1 - e^{-(\lambda_{\rm B} - \lambda_{\rm A}) \cdot t})$$
(1.1.7)

Παρόμοιες εξισώσεις μπορούν να γραφτούν για το C και τους υπόλοιπους θυγατρικούς πυρήνες της σειράς και προέρχονται από την εφαρμογή των γενικευμένων εξισώσεων του Bateman [Lilley, 2001]. Ανάλογα με τις τιμές των σταθερών διάσπασης λ<sub>A</sub> και λ<sub>B</sub>, διακρίνονται τρεις περιπτώσεις.

#### a) Μεταβατική συνθήκη ισορροπίας ( $\lambda_A < \lambda_B$ )

Μεταβατική ισορροπία αποκαθίσταται στην περίπτωση κατά την οποία ο μητρικός πυρήνας Α έχει μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής από το θυγατρικό του Β. Στην

περίπτωση αυτή ο εκθετικός όρος της εξίσωσης 1.1.7 φθίνει με το χρόνο και ο λόγος των δύο ραδιενεργειών τείνει να είναι σταθερός και ίσος με

$$\frac{\lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(t)}{\lambda_{\rm A} \cdot N_{\rm A}(t)} = \frac{\lambda_{\rm B}}{\lambda_{\rm B} - \lambda_{\rm A}}$$
(1.1.8)

Από τη στιγμή που επιτυγχάνεται η μεταβατική ισορροπία  $(\lambda_A \cdot N_A(t) = \lambda_B \cdot N_B(t))$  η ραδιενέργεια του θυγατρικού υπερβαίνει εκείνη του μητρικού. Κατόπιν, ο λόγος ραδιενέργειας θυγατρικού/μητρικού αυξάνεται έως ότου αποκτήσει μια σταθερή τιμή μετά την οποία η σταθερά χρόνου του θυγατρικού πυρήνα ακολουθεί αυτή του μητρικού.

#### b) Διαρκής ισορροπία ( $\lambda_A \ll \lambda_B$ )

Διαρκής ισορροπία αποκαθίσταται στην περίπτωση κατά την οποία ο μητρικός πυρήνας Α έχει πολύ μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής από το θυγατρικό του B, οπότε ο εκθετικός όρος της εξίσωσης 1.1.7 αυξάνει συνεχώς. Η ραδιενέργεια του μητρικού πυρήνα Α φθίνει ενώ η ραδιενέργεια του πυρήνα B αυξάνεται, τείνοντας προς αυτήν του Α. Μπορεί να υποτεθεί ότι  $(\lambda_B - \lambda_A) \approx \lambda_B$ . Επομένως, μετά την επίτευξη της ισορροπίας μητρικού και θυγατρικού πυρήνα, ισχύει [Ασημακόπουλος, 2005]

$$\lambda_{\rm A} \cdot N_{\rm A}(t) = \lambda_{\rm B} \cdot N_{\rm B}(t) \tag{1.1.9}$$

και η σταθερά χρόνου του θυγατρικού πυρήνα ακολουθεί αυτή του μητρικού.

#### c) Έλλειψη συνθήκης ισορροπίας ( $\lambda_A > \lambda_B$ )

Στην περίπτωση κατά την οποία ο χρόνος ημιζωής του μητρικού πυρήνα Α είναι μικρότερος του θυγατρικού πυρήνα Β δεν επιτυγχάνεται ποτέ ραδιενεργός ισορροπία. Η ραδιενέργεια του μητρικού μειώνεται συνεχώς ώσπου προσεγγίσει το μηδέν, ενώ η ραδιενέργεια του θυγατρικού αυξάνει μέχρι να φθάσει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται και αυτή.

Στο σχήμα 1.1.3 παρουσιάζονται γραφικά η μεταβολή της ενεργότητας του θυγατρικού πυρήνα για τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις.



**Σχήμα 1.1.3** Η μεταβολή της ενεργότητας του θυγατρικού πυρήνα κατά τη μεταβατική ισορροπία ( $\lambda_2 > \lambda_1$ ), τη διαρκή ισορροπία ( $\lambda_2 >> \lambda_1$ ) και την έλλειψη συνθήκης ισορροπίας ( $\lambda_2 < \lambda_1$ ).

#### 1.2 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-γ με την ύλη

Οι τρεις κυρίαρχοι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων-γ με την ύλη είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η σκέδαση Compton και η δίδυμη γένεση. Το αποτέλεσμα της κάθε αλληλεπίδρασης είναι η μεταφορά ενός μέρους ή ολόκληρης της ενέργειας της ακτίνας-γ σε κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου, ή στην περίπτωση της δίδυμης γένεσης στη δημιουργία ενός ηλεκτρονίου και ενός ποζιτρονίου με κινητική ενέργεια, μοιρασμένη ανάμεσα στα δύο, το υπόλοιπο μέρος της ενέργειας που απαιτείται για τη δημιουργία του ζεύγους (> 1022 keV). Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

#### a) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Κατά το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο η ακτίνα-γ αλληλοεπιδρά με ένα δεσμευμένο ατομικό ηλεκτρόνιο και εξαφανίζεται (σχήμα 1.2.1). Τη θέση της παίρνει ένα ενεργητικό φωτοηλεκτρόνιο, το οποίο διαφεύγει από το άτομο με ενέργεια ( $E_{e^-}$ ) ίση με:

$$E_{e^{-}} = E_{\gamma} - E_{b}$$
 (1.2.1)

όπου  $E_{\gamma}$  η αρχική ενέργεια της ακτίνας-γ και  $E_b$  η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στην αρχική του στοιβάδα.



**Σχήμα** 1.2.1 Ο μηχανισμός του φωτοηλεκτρικού φαινομένου [Gilmore, 2008].

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο αποτελεί τον κυρίαρχο τρόπο αλληλεπίδρασης για ακτίνες-γ χαμηλών ενεργειών. Επίσης το φαινόμενο ενισχύεται για υλικά απορροφητών μεγάλου ατομικού αριθμού (Ζ). Η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση [Knoll, 1989]:

$$\tau = \sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \alpha \cdot \frac{Z^n}{E_{\gamma}^{3.5}} \tag{1.2.2}$$

όπου ο εκθετικός παράγοντας *n* κυμαίνεται ανάμεσα στο 4 και στο 5 ανάλογα με την ενεργειακή περιοχή των ακτίνων-γ.

#### b) Σκέδαση Compton

Κατά τη σκέδαση Compton μέρος της αρχικής ενέργειας της ακτίνας-γ μεταφέρεται σε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο του μέσου, που ονομάζεται ηλεκτρόνιο ανάκρουσης (recoil electron). Το ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι αρχικά ηρεμεί, απορροφά μέρος της ενέργειας της ακτίνας-γ και το φωτόνιο σκεδάζεται κατά γωνία θ (σχήμα 1.2.2). Επειδή όλες οι γωνίες σκέδασης είναι δυνατές, η ενέργεια που μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο, μπορεί να κυμαίνεται από μηδέν έως ένα μεγάλο ποσοστό της αρχικής ενέργειας της ακτίνας-γ.



Σχήμα 1.2.2 Ο μηχανισμός της σκέδασης Compton [Gilmore, 2008].

Η ενέργεια της σκεδαζόμενης ακτίνας-γ  $(E_{\gamma})$ , σύμφωνα με την αρχή διατήρησης ενέργειας και ορμής, δίνεται από τη σχέση [(Knoll, 1989); (Gilmore, 2008)]

$$E_{\gamma}' = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma}}{m_0 c^2} \cdot (1 - \cos\theta)}$$
(1.2.3)

όπου  $m_0 c^2$  η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου (0.511 MeV). Για μικρές γωνίες σκέδασης θ, μικρό ποσοστό της αρχικής ενέργειας της ακτίνας-γ μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο. Ακόμα και στην ακραία περίπτωση όπου  $\theta = \pi$ , το φωτόνιο διατηρεί ένα μέρος της αρχικής του ενέργειας.

Η πιθανότητα να συμβεί σκέδαση Compton εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα ως στόχοι της σκέδασης, επομένως αυξάνεται γραμμικά με το Z και μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της ενέργειας της ακτίνας-γ [Knoll, 1989].

#### c) Δίδυμη γένεση

Η δίδυμη γένεση είναι ενεργειακά δυνατή μόνο όταν η ακτίνα-γ έχει ενέργεια μεγαλύτερη από το διπλάσιο της μάζας ηρεμίας του ηλεκτρονίου (1.02 MeV). Η αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα στο πεδίο Coulomb του πυρήνα. Κατά τη δίδυμη γένεση η ακτίνα-γ εξαφανίζεται και τη θέση της παίρνει ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου. Η περίσσεια ενέργειας, πάνω από τα 1.02 MeV που απαιτείται για τη δημιουργία του ζεύγους, μοιράζεται σε κινητική ενέργεια μεταξύ του ηλεκτρονίου και του ποζιτρονίου. Το ποζιτρόνιο, μετά την επιβράδυνσή του στο μέσο, εξαϋλώνεται παράγοντας δύο φωτόνια, ενέργειας 0.511 MeV το καθένα, ως δευτερεύοντα προϊόντα της αλληλεπίδρασης (σχήμα 1.2.3).



**Σχήμα 1.2.3** Ο μηχανισμός της δίδυμης γένεσης [Gilmore, 2008].

Η πιθανότητα να συμβεί δίδυμη γένεση εξαρτάται από την ενέργεια της ακτίνας-γ και από το Z<sup>2</sup> του μέσου. Πρακτικά, είναι πολύ μικρή μέχρι η ακτίνα-γ να είναι ενέργειας αρκετών MeV. Η δίδυμη γένεση είναι ο κύριος μηχανισμός αλληλεπίδρασης για ακτίνες-γ ενέργειας μεγαλύτερης των 10 MeV [Gilmore, 2008]. Η εξάρτηση της συνεισφοράς των τριών μηχανισμών αλληλεπίδρασης των ακτίνων-γ συναρτήσει του ατομικού αριθμού Z του απορροφητή και της ενέργειας των ακτίνων-γ παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2.4. Η γραμμή στα αριστερά αντιπροσωπεύει την ενέργεια για την οποία είναι ισοπίθανη η αλληλεπίδραση μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου και της σκέδασης Compton, ως συνάρτηση του Z. Αντίστοιχα, η γραμμή στα δεξιά αντιπροσωπεύει την ενέργεια για την οποία είναι ισοπίθανη η σκέδαση Compton και η δίδυμη γένεση, ως συνάρτηση του Z.



**Σχήμα 1.2.4** Γράφημα της εξάρτησης των τριών μηχανισμών αλληλεπίδρασης των ακτίνωνγ από τον ατομικό αριθμό Ζ και την ενέργεια της ακτίνας-γ [Knoll, 1989].

#### d) Απορρόφηση Ακτινοβολίας-γ

Η εξασθένηση της έντασης (Ι) μιας δέσμης ακτίνων-γ κατά τη διάδοσή της σε ένα μέσο, δίνεται από τη σχέση

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 \cdot \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{x}} \tag{1.2.4}$$

όπου  $I_0$  η αρχική ένταση της δέσμης, x η απόσταση που έχει διανύσει η δέσμη στο μέσο (σε cm) και μ ο ολικός γραμμικός συντελεστής εξασθένησης που εκφράζει τη συνολική

πιθανότητα αλληλεπίδρασης ενός φωτονίου με το μέσο ανά μονάδα μήκους διαδρομής και ορίζεται ως

$$\mu = \mu_{\text{photo}} + \mu_{\text{Compton}} + \mu_{\text{pair}}$$
(1.2.5)

όπου μ<sub>photo</sub>, μ<sub>Compton</sub> και μ<sub>pair</sub> οι γραμμικοί συντελεστές εξασθένησης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, της σκέδασης Compton και της δίδυμης γένεσης αντίστοιχα.

#### e) Αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας-γ μέσα στον ανιχνευτή

Οι ακτίνες-γ αλληλοεπιδρούν με τα υλικά του ανιχνευτή με τους τρεις μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, τη σκέδαση Compton και τη δίδυμη γένεση. Ο τρόπος με τον οποίο μία ακτίνα-γ θα αλληλοεπιδράσει με τον ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου, τον ατομικό αριθμό του κρυστάλλου του ανιχνευτή και στην περίπτωση της σκέδασης Compton επιπλέον από τη γωνία σκέδασης [Gilmore, 2008].

Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος ανίχνευσης της ακτινοβολίας με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας-γ παρουσιάζονται τρεις περιπτώσεις ανιχνευτών και το φάσμα που αναμένεται από τον καθένα, όταν αλληλεπιδράσει με πολλές ακτίνες-γ ίδιας ενέργειας. Αρχικά παρουσιάζονται δύο ακραίες περιπτώσεις ανιχνευτών, ο πολύ μεγάλος ανιχνευτής και ο πολύ μικρός ανιχνευτής. Ο πραγματικός ανιχνευτής, που παρουσιάζεται τελευταίος, βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις δύο υποθετικές περιπτώσεις.

Η πρώτη περίπτωση είναι ο πολύ μεγάλος ανιχνευτής.. Αν υπήρχε ένα τέτοιος ανιχνευτής και βομβαρδιζόταν με πολλές ακτίνες-γ ίδιας ενέργειας θα αναμενόταν όλες οι ακτίνες να αλληλεπιδράσουν με τον κρύσταλλο με κάποιον από τους τρεις μηχανισμούς ή με συνδυασμό τους. Το αποτέλεσμα θα ήταν να αφήσουν όλη την ενέργεια τους μέσα στον κρύσταλλο. Το φάσμα για έναν τέτοιον ανιχνευτή θα είχε μεμονωμένες κορυφές, κάθε μία από τις οποίες θα αντιστοιχούσε σε μία ενέργεια ακτίνας-γ που εκπέμφθηκε από την πηγή (σχήμα 1.2.5). Η κορυφή αυτή ονομάζεται φωτοκορυφή και είναι αποτέλεσμα της ολοκληρωτικής απορρόφησης της ενέργειας της ακτίνας-γ [(Gilmore, 2008); (Knoll, 1989)].



Σχήμα 1.2.5 Αναμενόμενο φάσμα για ένα θεωρητικά πολύ μεγάλο ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ [Gilmore, 2008].

Η δεύτερη περίπτωση είναι ο υποθετικά πολύ μικρός ανιγνευτής, τόσο μικρός που μόνο μία αλληλεπίδραση μπορεί να λάβει μέρος στο εσωτερικό του. Αν η ακτίναγ αλληλεπιδράσει με σκέδαση Compton, μόνο μία σκέδαση είναι δυνατόν να συμβεί στο εσωτερικό του ανιχνευτή και η σκεδαζόμενη ακτίνα-γ θα διαφύγει από τον ανιχνευτή, παίρνοντας μαζί της την υπόλοιπη ενέργεια. Επομένως, το φαινόμενο Compton δεν θα συνεισφέρει καθόλου στη δημιουργία της φωτοκορυφής και στο φάσμα θα δημιουργηθεί η ουρά Compton, η οποία εκτείνεται από το μηδέν μέχρι την αιχμή Compton (σχήμα 1.2.6). Η αιχμή Compton αντιστοιχεί στην ενέργεια κατά την οποία η σκέδαση πραγματοποιείται σε γωνία 180°. Η μόνη δυνατή αλληλεπίδραση του φωτονίου που συμβάλλει στη δημιουργία της φωτοκορυφής είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Αν η ακτίνα-γ που αλληλεπιδρά έχει ενέργεια μεγαλύτερη των 1022 keV μπορεί να πραγματοποιηθεί και η διαδικασία της δίδυμης γένεσης. Για τον πολύ μικρό ανιχνευτή μόνο οι κινητικές ενέργειες του ηλεκτρονίου και του ποζιτρονίου εναποτίθενται μέσα στον κρύσταλλο και η ακτινοβολία εξαΰλωσης διαφεύγει. Στο φάσμα για έναν τέτοιον ανιχνευτή θα υπήρχε η λεγόμενη κορυφή διπλής διαφυγής (διπλή διαφυγή διότι και τα δύο φωτόνια ενέργειας 511 keV της εξαΰλωσης διαφεύγουν από τον ανιχνευτή χωρίς να αλληλοεπιδράσουν) σε ενέργεια 2m<sub>0</sub>c<sup>2</sup> (περίπου 1022 keV) κάτω από την φωτοκορυφή (σχήμα 1.2.7) [(Gilmore, 2008); (Knoll, 1989)].



θεωρητικά πολύ μικρό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνεςγ, ενέργειας μεγαλύτερης των 1022 keV [Knoll, 1989].

Σχήμα 1.2.6 Αναμενόμενο φάσμα για ένα Σχήμα 1.2.7 Αναμενόμενο φάσμα για ένα θεωρητικά πολύ μικρό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ, ενέργειας μικρότερης των 1022 keV [Gilmore, 2008].

Κάθε πραγματικός ανιχνευτής βρίσκεται ανάμεσα στις δύο παραπάνω ακραίες περιπτώσεις, αλλά έχει κάποια επιπλέον χαρακτηριστικά. Για μονοενεργειακές ακτίνες-γ το φάσμα αποτελείται από την ουρά Compton και τη φωτοκορυφή, όμως η ουρά εκτείνεται μετά την αιχμή Compton. Η επέκταση της ουράς οφείλεται στις πολλαπλές σκεδάσεις Compton. Μία σκέδαση μπορεί να ακολουθηθεί από μία ή περισσότερες σκεδάσεις, από τις οποίες απορροφάται λίγο από την ενέργεια που έχει απομείνει στο φωτόνιο, πριν αυτό διαφύγει από τον ανιχνευτή. Οι πολλαπλές αυτές σκεδάσεις αφήνουν ενέργεια στον ανιχνευτή και εμφανίζουν γεγονότα ανάμεσα στην αιγμή Compton και στην φωτοκορυφή. Σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση όλης της ενέργειας του φωτονίου. Για φωτόνια ενέργειας μεγαλύτερης των 1022 keV, γεγονότα που οφείλονται στη δίδυμη γένεση θα εμφανίζονται στο φάσμα. Αν μετά την εξαύλωση του ποζιτρονίου μόνο ένα από τα δύο φωτόνια διαφύγει από τον ανιχνευτή, ενώ το άλλο απορροφηθεί πλήρως, θα χαθούν ακριβώς 511 keV από τον ανιχνευτή. Αυτό θα δημιουργήσει μια νέα κορυφή στο φάσμα ενέργειας μικρότερης κατά 511 keV από αυτήν της φωτοκορυφής, που ονομάζεται κορυφή μονή διαφυγής (μονή διαφυγή διότι μόνο το ένα φωτόνιο ενέργειας 511 keV της εξαύλωσης διαφεύγει από τον ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδράσει), ενώ αν και τα δύο φωτόνια ενέργειας 511 keV διαφύγουν από τον ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδράσουν, δημιουργείται μία κορυφή ενέργειας μικρότερης κατά 1022 keV από την κύρια κορυφή, η οποία ονομάζεται κορυφή διπλής διαφυγής [(Gilmore, 2008); (Knoll, 1989)].



Φωτοκορυφή - γεγονότα από φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, σκέδαση Compton και δίδυμη γένεση

**Σχήμα 1.2.8** Αναμενόμενο φάσμα για έναν πραγματικό ανιχνευτή όταν βομβαρδιστεί με μονοενεργειακές ακτίνες-γ [Gilmore, 2008].

Compton

Στο φάσμα εμφανίζεται ακόμα και η κορυφή εξαΰλωσης με ενέργεια 511 keV, η οποία οφείλεται στην ακτινοβολία εξαύλωσης που δημιουργείται από τις αλληλεπιδράσεις δίδυμης γένεσης στα υλικά γύρω από τον ανιχνευτή. Η κορυφή αυτή είναι πιο πλατιά (έχει μεγαλύτερο FWHM – Full Width at Half Maximum) από μία κορυφή ίδιας ενέργειας που έχει προκύψει στο φάσμα από απευθείας αλληλεπίδραση του φωτονίου με τον κρύσταλλο. Τα δύο φωτόνια των 511 keV, για να ισχύει η διατήρηση της ορμής εκπέμπονται σε ακριβώς αντίθετη κατεύθυνση. Όμως, τη στιγμή που συμβαίνει η αλληλεπίδραση είναι πολύ πιθανό το ηλεκτρόνιο και το ποζιτρόνιο να έχουν κάποια ποσότητα κινητικής ενέργειας. Το ποζιτρόνιο θα έχει ένα μικρό κομμάτι της αρχικής του κινητικής ενέργειας και το ηλεκτρόνιο θα έχει κάποια ταχύτητα λόγω της τροχιακής στροφορμής, αφού είναι ένα σωματίδιο που κινείται κυκλικά γύρω από τον πυρήνα. Επομένως, πριν την αλληλεπίδραση η συνισταμένη ορμή δε θα είναι ακριβώς μηδέν και το ένα φωτόνιο είναι θα έχει λίγο περισσότερη ενέργεια από 511 keV και το άλλο λίγο λιγότερη. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η στατιστική αβεβαιότητα και η κορυφή να παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με μια κορυφή ίδιας ενέργειας που θα προέκυπτε με απευθείας αλληλεπίδραση με τον κρύσταλλο.

#### 1.3 Ραδιενεργές σειρές - Ραδιενέργεια Περιβάλλοντος

Τα υλικά της Γης δημιουργήθηκαν από μία σειρά πυρηνικών διαδικασιών, η οποία ξεκίνησε από το Big Bang, συνεχίστηκε στους πυρήνες των αστέρων και στις αστρικές εκρήξεις, οι οποίες μοίρασαν τα προϊόντα στο διάστημα, καθιστώντας τα διαθέσιμα για την δημιουργία πλανητών. Πολλά από τα νουκλίδια που δημιουργήθηκαν ήταν ραδιενεργά. Τα περισσότερα με το πέρασμα του χρόνου έχουν μεταστοιχειωθεί σε σταθερά ισότοπα, αλλά μερικά έχουν χρόνους ημιζωής μεγαλύτερους ή συγκρίσιμους με την ηλικία της Γης και παραμένουν σε ποσότητες μέχρι σήμερα. Αυτά αποτελούν το κύριο μέρος της φυσικής ραδιενέργειας στο περιβάλλον. Η φυσική ραδιενέργεια είναι η κύρια πηγή ραδιενέργειας που επηρεάζει τον άνθρωπο στην καθημερινότητα του. Πολλά ραδιονουκλίδια όπως το <sup>40</sup>K (κάλιο) μεταπίπτουν απευθείας σε ένα σταθερό θυγατρικό, αλλά κάποια, κυρίως τα πολύ βαριά ραδιονουκλίδια (A > 208), αποδιεγείρονται σε άλλα ασταθή, αποτελώντας έτσι μέρος μίας ραδιενεργού σειράς [Lilley, 2001].

Στη φύση σήμερα βρίσκονται τρεις ραδιενεργές σειρές, που υπάρχουν από τη δημιουργία της Γης, πριν από περίπου  $4.5 \cdot 10^9$  χρόνια. Η κάθε μια από αυτές ξεκινά από ένα μητρικό πυρήνα (<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U ή <sup>232</sup>Th) με πολύ μεγάλο χρόνο ημιζωής, που ρυθμίζει τις αποδιεγέρσεις των ασταθών θυγατρικών του, τα οποία έχουν όλα μικρότερους χρόνους ημιζωής (σχήμα 1.3.1). Στη φύση υπήρχε μία ακόμα ραδιενεργή σειρά, με μακροβιότερο πυρήνα το <sup>237</sup>Np, ο οποίος έχει χρόνο ημιζωής 2.25 · 10<sup>6</sup> χρόνια, που εξηγεί την απουσία της σειράς αυτής από τα φυσικά ραδιοϊσότοπα [Ασημακόπουλος, 2005].

Όλα τα υλικά τα οποία περιέχουν ραδιονουκλίδια που δημιουργούνται από φυσικές διεργασίες ονομάζονται NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) και περιλαμβάνουν τις τρεις ραδιενεργές σειρές, και το φυσικό <sup>40</sup>K το οποίο μεταπίπτει στα σταθερά ισότοπα <sup>40</sup>Ar και <sup>40</sup>Ca. Στις περιπτώσεις που οι φυσικοί πόροι εκμεταλλεύονται (π.χ. από εξόρυξη ορυκτών), μπορεί να παραχθούν προϊόντα πλούσια σε φυσική ραδιενέργεια, τα οποία ονομάζονται TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials)

Με μία μόνο εξαίρεση, όλα τα φυσικά ραδιοϊσότοπα δημιουργούν χημικές ενώσεις με ορυκτά. Εξαίρεση αποτελεί το Rn (ραδόνιο), που έχει ισότοπο και στις τρεις φυσικές ραδιενεργές σειρές. Το Rn είναι ευγενές αέριο και είναι επικίνδυνο αν εισπνευσθεί επαρκής ποσότητα [Lilley, 2001]. Αποδιεγείρεται με την εκπομπή σωματιδίου-α και τα θυγατρικά του προϊόντα περιλαμβάνουν ραδιενεργά ισότοπα του

31

Pb, του Bi και του Po. Κάποια από τα προϊόντα αυτά έχουν μεγάλους χρόνους ημιζωής και προσκολλώνται στους πνεύμονες αποτελώντας σοβαρό κίνδυνο για την υγεία.

Άλλες πηγές φυσικής ραδιενέργειας είναι προϊόντα πυρηνικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα που προέρχονται από κοσμική ακτινοβολία, όπως το τρίτιο και ο <sup>14</sup>C. Επιπλέον, υπάρχουν τεχνητές πηγές ραδιενέργειας που οφείλονται σε πυρηνικά όπλα, πυρηνικές δοκιμές, πυρηνικά ατυχήματα, όπως το ατύχημα στον πυρηνικό σταθμό παραγωγής ενέργειας του Τσερνόμπιλ το 1986 και απόβλητα από πυρηνικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας [Lilley, 2001].



Σχήμα 1.3.1 Σχηματική αναπαράσταση των ραδιενεργών σειρών [Marmier & Sheldon, 1969]

#### 1.4 Βαρέα Μέταλλα σε περιοχές ορυχείων

Οι δραστηριότητες εξόρυξης και οι διαδικασίες επεξεργασίας στα ορυχεία εκτιμάται πως αποτελούν την κύρια πηγή επικίνδυνων βαρέων μετάλλων [(Liu, 2013); (Jung, 1996)]. Κατά τις διαδικασίες της εξόρυξης, της συγκέντρωσης του μεταλλεύματος, της τήξης και της άλεσης, μαζί με νερά από τα ορυχεία, λύματα και σκόνη, που περιέγουν βαρέα μέταλλα, εναποτίθενται στο περιβάλλον [Jung, 1996]. Στη συνέχεια μεταφέρονται στο επιφανειακό και υπόγειο νερό, στα γεωργικά εδάφη και στους ζωντανούς οργανισμούς. Μέσω του περιβάλλοντος τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται στο ανθρώπινο σώμα. Λόγω της τοξικότητάς τους μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στον άνθρωπο και στα ζώα. Για παράδειγμα υψηλές συγκεντρώσεις Mn στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να προκαλέσουν σκελετικές ανωμαλίες και εγκεφαλικές βλάβες [Liu, 2013]. Όταν τα βαρέα μέταλλα ελευθερώνονται στο έδαφος μετασχηματίζονται σε διάφορες γεωχημικές μορφές μέσα από φυσικές, χημικές και βιολογικές διαδικασίες (όπως προσρόφηση, διάλυση, πρόσληψη από ζώντες οργανισμούς κτλ.). Η ποσότητα πρόσληψης των μετάλλων από το έδαφος επηρεάζεται από παράγοντες του εδάφους, όπως το pH, τη συγκέντρωση οργανικής ύλης, την παρουσία και τη μορφή άλλων μετάλλων στο έδαφος κτλ. και από παράγοντες των φυτών, όπως το είδος των φυτών και η ηλικία τους [Jung, 1996]. Η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση τους, αλλά και από τις ενώσεις τους [Liu, 2013].

Μελέτες σε ορυχεία και τις γειτονικές περιοχές έχουν δείξει πως τις περισσότερες φορές το έδαφος μέσα και κοντά σε ορυχεία παρουσιάζει αρκετά αυξημένες τιμές βαρέων μετάλλων. Για το λόγο αυτό είναι σημαντική η μελέτη των περιοχών αυτών, ώστε να προσδιοριστεί η επικινδυνότητα της κάθε περιοχής για τους ανθρώπους και τους οργανισμούς που κατοικούν εκεί.

#### 1.5 Κίνητρα για την ραδιοτοξική μελέτη της παράκτιας περιοχής Λαυρίου

Στην περιοχή του Λαυρίου υπήρξε έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα από τα αρχαία χρόνια. Η δραστηριότητα αυτή, όπως παρουσιάζεται από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή (ενότητα 2.1.2) έχει προσδώσει στο γήινο και στο θαλάσσιο περιβάλλον αυξημένες συγκεντρώσεις ραδιοτοξικών μετάλλων. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν δεδομένα για τις συγκεντρώσεις της φυσικής ραδιενέργειας της περιοχής, ούτε για το γήινο αλλά ούτε και για το θαλάσσιο περιβάλλον. Στα πλαίσια λοιπόν αυτής της διπλωματικής εργασίας υπήρξαν τα επόμενα κίνητρα:

a) Να παραχθεί μία αρχική εκτίμηση για τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ραδιοτοξικών μετάλλων της περιοχής μελέτης τόσο στο ίζημα της παραλίας όσο και στο ίζημα της θάλασσας. Στη συνέχεια να πραγματοποιηθεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με δεδομένα τόσο από το γήινο περιβάλλον της περιοχής μελέτης όσο και από παρόμοια περιβάλλοντα όπου λειτούργησαν ορυχεία ή και λειτουργούν ακόμα μέχρι σήμερα.

b) Να πραγματοποιηθεί η ανάπτυξη μεθόδου για την ποσοτικοποίηση φυσικών ραδιενεργών στοιχείων στο ίζημα της παραλίας και της θάλασσας λαμβάνοντας υπόψη τα φυσικά χαρακτηριστικά του δείγματος για διορθώσεις ενδοαπορρόφησης αλλά και τις διαδικασίες πραγματικής άθροισης γεγονότων φωτοκορυφών.

c) Να μελετηθεί αν η αναβαθμισμένη μεθοδολογία ποσοτικοποίησης σε συνδυασμό με την μέθοδο της επιτόπιας καταγραφής, μπορεί να συνεισφέρει γνώση στους αρμόδιους φορείς για την αποκατάσταση μιας περιοχής με υψηλές συγκεντρώσεις (δηλαδή πάνω από τα επιτρεπτά όρια).
# 2

### Υλικά και Μεθοδολογία

### 2.1 Περιοχή Μελέτης

Η Λαυρεωτική είναι μία περιοχή στη νοτιοανατολική πλευρά της Αττικής. Έχει έκταση περίπου 200 km² και είναι ευρέως γνωστή για την ορυκτολογική της δυνατότητα. Τα ορυγεία λειτούργησαν από το 3500 π.Χ. μέχρι το 1977 μ.Χ., με σημαντική συνεισφορά τόσο στην Εποχή του Χαλκού με την εξόρυξη χαλκού (Cu) [Aberg et al., 2001], όσο και στην οικονομία της Αθήνας κατά το γρυσό αιώνα του Περικλή (5<sup>°ς</sup> αιώνας π.Χ.) με την εξόρυξη Pb και Ag [(Apostolopoulos, 2014); (Panagopoulos et al., 2009)]. Από το 1864 μ.Χ., εκτός από τα εναπομείναντα ορυκτά, αξιοποιήθηκαν επιπλέον οι τεράστιοι σωροί από ορυκτά και μεταλλουργικά απόβλητα πλούσια σε Pb, Zn, Cu, Fe και άλλα μεταλλικά στοιχεία [(Stamatis et al., 2001); (Skarpelis & Argyraki., 2009)] καθώς και τα σιδηρομεταλλεύματα του Λαυρίου [Skarpelis & Argyraki., 2009]. Στα 5500 χρόνια λειτουργίας των ορυχείων υπήρξαν περίοδοι με έντονη δραστηριότητα, όπως από τον 6° έως τον 4° αιώνα π.Χ., και περίοδοι με ελάχιστη μεταλλευτική παραγωγή, όπως από τον 1° αιώνα π.Χ. μέχρι το 1864 μ.Χ., που αρχίζει η νεότερη εκμετάλλευση των κοιτασμάτων του Λαυρίου [Δημητριάδης et al., 2004]. Στο χάρτη του σχήματος 2.1.1 παρουσιάζεται με διακεκομμένες γραμμές η περιοχή της Λαυρεωτικής.



**Σχήμα 2.1.1** Η περιοχή της Λαυρεωτικής παρουσιάζεται με διακεκομμένες γραμμές στο χάρτη.

Το μετάλλευμα του Λαυρίου περιλαμβάνει κυρίως δύο είδη, μετάλλευμα σιδήρου-μαγγανίου και θειικές ενώσεις των Zn, Cu, Fe, Pb και Ag [(Aberg et al., 2001); (Stamatis et al., 2001)]. Η περιεκτικότητα σε Ag του γαληνίτη (ορυκτό και το κυριότερο μετάλλευμα του Pb με χημικό τύπο PbS) ποικίλλει σημαντικά από 40 έως 25.000 gr Ag ανά τόνο Pb. Οι αρχαίοι Έλληνες έχουν εκμεταλλευτεί τα μεταλλεύματα πλούσια σε Ag στο μεγαλύτερο βαθμό [Aberg et al., 2001]. Η παραγωγή Ag και Pb πριν τον 1° αιώνα π.Χ., ανήλθε σε περίπου 3500 τόνους και 1.400.000 τόνους αντίστοιχα, ενώ από το 1864 μέχρι το 1950 υπολογίζεται πως παρήχθησαν περίπου 1.500.000 τόνοι σιδηρομεταλλεύματος [Skarpelis & Argyraki., 2009]. Πλέον η περιεκτικότητα των μεταλλευμάτων του Λαυρίου είναι από 20 έως 250 gr Ag ανά τόνο Pb και 2 gr χρυσού (Au) ανά τόνο Pb. Ακόμα και σήμερα τα ορυκτά της περιοχής έχουν μεγάλη αξία, αφού περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε Ag και Pb [Aberg et al., 2001].

Ωστόσο, οι αιώνες εξόρυξης και εκμετάλλευσης των ορυχείων, καθώς και η επεξεργασία των ορυκτών στην περιοχή, είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων που εναποτίθενται στον περιβάλλοντα χώρο. Τεράστιες ποσότητες των αποβλήτων, τόσο από την αρχαία όσο και από τη σύγχρονη περίοδο λειτουργίας των

ορυχείων, εναποτέθηκαν σε σωρούς γύρω από την περιοχή του Λαυρίου, κοντά στην ακτή ή χύθηκαν στη θάλασσα [Stamatis et al., 2001]. Τα απόβλητα διαβρώνονται από τη βροχή και τα ρέματα και εναποτίθενται στις πεδιάδες και στην παράκτια ζώνη ενώ το πιο λεπτόκοκκο υλικό μπορεί να μεταφερθεί με τον άνεμο [Δημητριάδης et al., 2004]. Τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, ενώ σε ορισμένες περιοχές περιέχουν οξύ και δημιουργούν θειούχα υλικά που αποτελούν πηγές μόλυνσης του εδάφους και του νερού [Panagopoulos et al., 2009]. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν παρουσιάζουν εκτενή μόλυνση, που οφείλεται σε τοξικά μέταλλα όπως Pb, Zn, Sb, Cu, Hg, Cd, As, Fe και Mn [Stamatis et al., 2001].

Συγκεκριμένα, επιδημιολογικές έρευνες στην περιοχή της Λαυρεωτικής, μετά το κλείσιμο του μεταλλουργικού συγκροτήματος, παρουσιάζουν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Pb, As και Cd στο αίμα και στα ούρα παιδιών προσγολικής ηλικίας και πολύ υψηλές συγκεντρώσεις Pb, Cd και Zn στα νεογιλά δόντια των παιδιών [(Stamatis et al., 2001); (Δημητριάδης et al., 2008); (Δημητριάδης et al., 2004)]. Ειδικότερα, σε νεογιλά δόντια παιδιών ηλικίας 6-12 ετών που συλλέχθηκαν στο Λαύριο το 1991 και αναλύθηκαν στο Πανεπιστήμιο Μπέργκεν της Νορβηγίας οι συγκεντρώσεις Pb κυμαίνονταν από 0.97-153.26 ppb, όταν οι συγκεντρώσεις Pb σε νεογιλά δόντια παιδιών της ίδιας ηλικίας στην προβιομηχανική Νορβηγία κυμαίνονταν από 0.20-4.37 ppb [Δημητριάδης et al., 2008]. Οι μελέτες As στα ούρα των παιδιών της αστικής περιοχής του Λαυρίου το 1987 έδειξε πως το 8.4% των παιδιών έχουν περισσότερο από 20 μg As/24 hr στα ούρα τους και το 5% των παιδιών περισσότερο από 65.9 μg As/24 hr στα ούρα τους, όταν το ανώτατο αποδεκτό όριο As στα ούρα των παιδιών είναι 20 μg As/24 hr [Δημητριάδης et al., 2008]. Νέα δειγματοληψία ούρων σε κατοίκους του Λαυρίου το 1998 έδειξε πως το 37% των κατοίκων έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις Ας στα ούρα τους από το επιτρεπτό όριο (το μέγιστο επιτρεπτό όριο για ενήλικες που δεν είναι εκτεθειμένοι σε As λόγω εργασίας είναι 100 μg As/ανά λίτρο ούρων) [Δημητριάδης et al., 2008]. Η ανάλυση των συγκεντρώσεων του Pb στο αίμα των παιδιών στο Λαύριο, δείχνει ότι το 90% των παιδιών έχουν Pb στο αίμα τους πάνω από το ανώτατο αποδεκτό όριο (το ανώτατο επιτρεπτό όριο εκτιμάται πως είναι 100 μg Pb/λίτρο αίματος) [Δημητριάδης et al., 2008]. Επίσης, η δηλητηρίαση από Pb φαίνεται να είναι σύνηθες φαινόμενο σε ενήλικες και ηλικιωμένους [Stamatis et al., 2001], ενώ φυτοπαθολογικές μελέτες δείχνουν σημαντική μείωση στην ανάπτυξη διάφορων φυτών σε περιογές με υψηλές συγκεντρώσεις Pb, Zn, Cu, Fe και Mn [Stamatis et al.,

2001]. Στον πίνακα 2.1.1 παρουσιάζονται τα ανώτατα όρια τιμών αναφοράς των τοξικών στοιχείων στο έδαφος και οι συγκεντρώσεις των τοξικών στοιχείων σε δείγματα επιφανειακού εδάφους (0-10 cm) της Λαυρεωτικής χερσονήσου [Δημητριάδης et al., 2004].

Τοξικό στοιχείο	Ανώτατο όριο τιμών αναφοράς (ppm) [NYSDEC, 1999]	Επιφανειακό έδαφος Λαυρεωτικής (ppm) [Δημητριάδης et al., 2004]
As (αρσενικό)	33	2.8 - 7065.5
Cd (κάδμιο)	9	<3.3 - 233.1
Cr (χρώμιο)	110	0.4 - 2575.4
Cu (χαλκός)	110	7.0 – 1397.0
Νί (νικέλιο)	75	1.3 – 1635.5
Pb (μόλυβδος)	250	23.5 - 70032.4
Sb (αντιμόνιο)	25	3.4 - 49.5
Zn (ψευδάργυρος)	820	28.3 - 51608.4

Πίνακας 2.1.1 Οι φυσιολογικές τιμές των τοζικών στοιχείων στο έδαφος [NYSDEC, 1999] και οι συγκεντρώσεις των τοζικών στοιχείων σε δείγματα επιφανειακού εδάφους (0-10 cm) της Λαυρεωτικής χερσονήσου [Δημητριάδης et al., 2004].

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δημοσιευμένα δεδομένα σε σχέση με συγκεντρώσεις ραδιενέργειας στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής (άμμο παραλίας και ίζημα). Σκοπός της εργασίας ήταν η συλλογή δεδομένων σε σχέση με τις συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο ίζημα της ευρύτερης περιοχής, αλλά και της άμμου των παραλιών μελέτης.

### 2.2 Δειγματοληψία – Προετοιμασία Δειγμάτων

Για την παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων ιζήματος από 4 διαφορετικές παράκτιες περιοχές, τόσο από την παραλία όσο και από τον πυθμένα της θάλασσας. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από ομάδα ερευνητών του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε). Σε σχέση με τα δείγματα της παραλίας, ποσότητα άμμου συλλέχθηκε με χρήση πλαστικών αποθηκευτικών δοχείων. Τα θαλάσσια δείγματα περιέχουν επιφανειακό ίζημα σε βάθος περίπου 10 cm εντός του πυθμένα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά κυλινδρικά κουτιά και σφραγίστηκαν αεροστεγώς μέχρι να γίνει η επεξεργασία τους, προκειμένου να διατηρηθούν τα χαρακτηριστικά του ιζήματος, όπως το πορώδες (η ποσόστωση δηλαδή του νερού στο ίζημα), η πυκνότητα κλπ.

Συνολικά συλλέχθηκαν 7 δείγματα, 4 από επιφανειακό υποθαλάσσιο ίζημα (Ι1, I2, I3, I4) σε απόσταση λίγα μέτρα από την ακτή και 3 από τις αντίστοιχες παραλίες (Π1, Π2, Π4). Δεν ήταν δυνατή δειγματοληψία από την περιοχή 3 λόγω μορφολογίας της παραλίας (έλλειψη αμμώδους ιζήματος). Στο σχήμα 2.2.1 παρουσιάζονται τα σημεία δειγματοληψίας.



**Σχήμα 2.2.1** Σημεία Δειγματοληψίας από τις περιοχές 1-Πέρδικα, 2-Οζυγόνο, 3-Θορικός, 4-Ντελένια. Συλλέχθηκαν 4 δείγματα από επιφανειακό υποθαλάσσιο ίζημα (11, 12, 13, 14) και 3 δείγματα από τις αντίστοιχες παραλίες (Π1, Π2, Π4).

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν επεξεργάστηκαν όπως αναφέρεται στις ενότητες 2.2.1 και 2.2.2. Σκοπός ήταν τα δείγματα να μετρηθούν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας-γ στον ανιχνευτή (High Purity Germanium) HPGe του Ε.Μ.Π. και για να γίνει ανάλυση ιχνοστοιχείων με (X-Ray Fluorescence) XRF στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.

### 2.2.1 Επεξεργασία δειγμάτων για μέτρηση ραδιενέργειας

Η επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας [ΙΑΕΑ, 2003]. Στόχος της επεξεργασίας των δειγμάτων είναι η όσο το δυνατό καλύτερη προσομοίωσή τους με την γεωμετρία, πυκνότητα, πορώδες κλπ. της πρότυπης πηγής που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση του ανιχνευτή (ενότητα 2.4.3). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση από το κάθε δείγμα σωματιδίων μεγαλύτερων από 2 mm (πέτρες, κοχύλια, φύκια ή άλλα υλικά) με χρήση αντίστοιχου κόσκινου. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε αρκετή ποσότητα (~120 g υγρής μάζας) από κάθε δείγμα σε φούρνο αποξήρανσης στους 70 °C για τουλάχιστον 2 ημέρες, μέχρι να εξατμιστεί όλο το νερό και να μείνει μόνο η ξηρή μάζα του δείγματος. Ακολούθησε κονιοποίηση των δειγμάτων σε μύλο από αχάτη και στη συνέχεια το κοσκίνισμά τους με στόχο την αφαίρεση υλικών που δεν κονιορτοποιήθηκαν. Αυτή η διαδικασία έχει ως στόχο την ομογενοποίηση των δειγμάτων. Το κονιορτοποιημένο υλικό τοποθετήθηκε σε πλαστικά κουτιά κυλινδρικής γεωμετρίας ύψους 19 mm και διαμέτρου 69 mm, όμοια των οποίων γρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση του ανιγνευτή (ενότητα 2.4). Σε όσες περιπτώσεις η ποσότητα του δείγματος δεν ήταν επαρκής συμπληρώθηκε με αδρανές υλικό παρόμοιας σύστασης και πυκνότητας (ταλκ). Μετρήθηκε σε κάθε περίπτωση η μάζα του ιζήματος κάθε δείγματος (χωρίς να υπολογίζεται το αδρανές υλικό) από την οποία μετά τη μέτρηση στον ανιχνευτή, υπολογίστηκε η συγκέντρωση ενεργότητας (σε Bq/kg) κάθε δείγματος. Όπως αναφέρεται στη μεθοδολογία των μετρήσεων (ενότητα 3.1.1) είναι αναγκαίο στο δείγμα να επέλθει ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ θυγατρικών και μητρικών πυρήνων. Για το λόγο αυτό τα δείγματα παρέμειναν για τουλάχιστον 21 ημέρες αεροστεγώς σφραγισμένα ώστε να αποφευχθεί η απομάκρυνση (ή προσθήκη) του αέριου ραδονίου από (ή προς) το δείγμα. Ο χρόνος αυτός είναι αναγκαίος για την αποκατάσταση της ραδιενεργού ισορροπίας του <sup>226</sup>Ra και του <sup>222</sup>Rn με τα θυγατρικά τους προϊόντα.

### 2.2.2 Επεξεργασία δειγμάτων για μέτρηση ιχνοστοιχείων

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων στα δείγματα ιζήματος με τη μέθοδο XRF αρχικά τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα από κάθε δείγμα στο φούρνο στους 70 °C μέχρι να αποξηρανθεί τελείως. Στη συνέχεια τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν, όπως και πριν, σε μύλο από αχάτη και κοσκινίστηκαν με κόσκινο μέγιστης διάστασης 63 μm. Από κάθε δείγμα μετρήθηκαν 5.00 g και αναμείχθηκαν με κερί μάζας 1.25 g. Το μίγμα συμπιέστηκε σε υδραυλική πρέσα 20 tn (Herzog HTP-40) για 20 sec.

### 2.2.3 Επεξεργασία δειγμάτων για κοκκομετρία

Σύμφωνα με τις οδηγίες του Διεθνούς Οργανισμού Ατομικής Ενέργειας [ΙΑΕΑ, 2003] η γνώση της κοκκομετρίας είναι σημαντική για τον προσδιορισμό των μολυσματικών προσμίξεων στο ίζημα. Από τη γνώση της κοκκομετρίας λαμβάνονται πληροφορίες για το βαθμό της μόλυνσης, το μηχανισμό προσρόφησης, το εμβαδόν της επιφάνειας του ιζήματος και την ιστορία του. Σε μία περιοχή μπορεί η κοκκομετρία να διαφέρει σημαντικά από το ένα σημείο στο άλλο. Η μόλυνση είναι μεγαλύτερη στα ιζήματα με μικρότερους κόκκους, επειδή τα λεπτόκοκκα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια ανά γραμμάριο, επομένως, σε σχέση με ποιο χοντρόκοκκα ιζήματα, έχουν μεγαλύτερη ικανότητα να δεσμεύσουν τους διαλυμένους στο νερό μολυντές.

Στην παρούσα εργασία, υπολογίστηκε με τη μέθοδο του υγρού διαχωρισμού μία ποσοτική προσέγγιση της κοκκομετρικής σύστασης του κάθε ιζήματος. Αρχικά, ποσότητα από το κάθε δείγμα κοσκινίστηκε για την απομάκρυνση σωματιδίων μεγαλύτερων των 2 mm (ενότητα 2.2.2). Στη συνέχεια, το ίζημα τοποθετήθηκε στο φούρνο μέχρι να αποξηρανθεί τελείως. Το αποξηραμένο ίζημα τοποθετήθηκε σε κόσκινο και με τη χρήση απιονισμένου νερού το ποσοστό του ιζήματος με κόκκο κάτω των 63 μm πέρασε από το κόσκινο. Το ίζημα που παρέμεινε στο κόσκινο (με κόκκο άνω των 63 μm) με το νερό τοποθετήθηκε στο φούρνο και από την ξηρή μάζα υπολογίστηκε το ποσοστό του ιζήματος με κόκκο άνω των 63 μm. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής σύστασης των ιζημάτων παρουσιάζονται στην ενότητα 3.4.

### 2.3 Μετρητικά συστήματα

### 2.3.1 Σύστημα υψηλής διακριτικής ικανότητας ακτινοβολίας-γ

Στην παρούσα εργασία για τη φασματοσκοπική μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής Ge (γερμανίου) υψηλής καθαρότητας (HPGe – High Purity Germanium). Ο ανιχνευτής αυτός ανήκει στην κατηγορία των ανιχνευτών ημιαγωγών. Ακτίνες-γ που προέρχονται από το δείγμα εισέρχονται στον ανιχνευτή και αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου μέσω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, της σκέδασης Compton και της δίδυμης γένεσης (ενότητα 1.2). Αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων είναι η μεταφορά μέρους ή ολόκληρης της ενέργειας της ακτίνας-γ σε ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου. Στόχος του ανιχνευτικού συστήματος είναι η συλλογή, η αποθήκευση και η μετατροπή αυτής της πληροφορίας (ενέργεια και ποσότητα ακτίνων-γ που αλληλεπίδρασαν με τον κρύσταλλο), ώστε να μπορεί να διαβαστεί από το χρήστη (ψηφιακή μορφή). Η πληροφορία έχει μεταφερθεί στα ηλεκτρόνια και στις οπές του κρυστάλλου, που φέρουν μέρος ή όλη την ενέργεια της ακτίνας-γ. Η συλλογή των ηλεκτρονίων-οπών πραγματοποιείται με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα του κρυστάλλου. Επομένως, ο κρύσταλλος είναι απαραίτητο να είναι κατασκευασμένος από ένα υλικό το οποίο α) δεν έχει ελεύθερα ηλεκτρόνια, ώστε τα ηλεκτρόνια που συλλέγονται από το ηλεκτρικό πεδίο να προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις με τις ακτίνες-γ και β) τα ηλεκτρόνια να χρειάζονται μικρή ενέργεια για να αποδεσμευτούν από το άτομο, ώστε να είναι δυνατή και η ανίχνευση ακτίνων-γ χαμηλών ενεργειών.

Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαία η αναφορά στις ενεργειακές ζώνες των υλικών, ώστε να γίνει κατανοητός ο λόγος που επιλέγονται ημιαγωγικοί κρύσταλλοι για τις συγκεκριμένες διατάξεις. Στο σχήμα 2.3.1 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες για τις τρεις κατηγορίες υλικών, τους μονωτές, τους αγωγούς και τους ημιαγωγούς. Η βασική δομή αποτελείται από τη ζώνη σθένους (valence band), ένα «απαγορευμένο» ενεργειακό κενό και τη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη σθένους είναι σφιχτά συνδεδεμένα με το άτομο. Στο «απαγορευμένο» ενεργειακό κενό δεν υπάρχουν διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα, επομένως δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας το ύλικό. Προκειμένου ένα ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας πρέπει να του δοθεί ενέργεια μεγαλύτερη του ενεργειακού κενού.

Στους αγωγούς δεν υπάρχει ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, επομένως είναι πολύ εύκολο με την αύξηση της θερμοκρασίας τα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και να κινούνται ελεύθερα μέσα στο υλικό. Αντίθετα, στους μονωτές το ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγάλο (~ 10 eV), άρα τα ηλεκτρόνια θα βρίσκονται όλα στη ζώνη σθένους. Στους ημιαγωγούς, το ενεργειακό κενό βρίσκεται κάπου ανάμεσα (~ 1 eV). Επομένως, σε θερμοκρασία δωματίου θα υπάρχουν κάποια ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά με τη μείωση της θερμοκρασίας σχεδόν όλα ηλεκτρόνια θα επιστρέψουν στη ζώνη σθένους με αποτέλεσμα να μειωθεί η αγωγιμότητά του. Στο σχήμα 2.3.1 παρουσιάζονται οι ενεργειακές ζώνες σε έναν μονωτή, έναν αγωγό και έναν ημιαγωγό [Gilmore, 2008].

42



**Σχήμα 2.3.1** Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών σε έναν μονωτή, έναν αγωγό και έναν ημιαγωγό [Gilmore, 2008].

Παραπάνω αναφέρονται υλικά που δεν έχουν προσμίξεις στη δομή τους. Όμως σε ένα υλικό θα υπάρχει πάντα ένα ποσοστό προσμίξεων. Στους ημιαγωγούς αυτό έχει μεγάλη επίπτωση στην αγωγιμότητά τους. Συγκεκριμένα το Ge, από το οποίο είναι κατασκευασμένος ο κρύσταλλος του ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Σε έναν κρύσταλλο ένα άτομο Ge, περιβάλλεται από άλλα τέσσερα άτομα Ge, το καθένα από τα οποία συμβάλλει εξίσου στο δεσμό μεταξύ τους. Αν ένα άτομο Ge στον κρύσταλλο αντικατασταθεί από ένα άτομο με τρία ηλεκτρόνια σθένους, όπως το γάλλιο ή το βόριο, στο σημείο της πρόσμιξης ένα ηλεκτρόνιο θα λείπει. Σαν αποτέλεσμα έχουμε μία οπή. Το Ge με προσμίζεις τέτοιου είδους ονομάζεται ημιαγωγός τύπου-p. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου το άτομο Ge αντικαθίσταται από ένα άτομο με πέντε ηλεκτρόνια σθένους, όπως το αρσενικό ή ο φώσφορος, στο σημείο της πρόσμιξης θα υπάρχει ένα παραπάνω ηλεκτρόνιο. Το Ge με προσμίξεις τέτοιου είδους ονομάζεται ημιαγωγός τύπου-n. Ο ημιαγωγός τύπου-p έχει περίσσεια οπών, ενώ ο ημιαγωγός τύπου-n έχει περίσσεια ηλεκτρονίων. Επομένως, οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν ελεύθερους φορείς φορτίου.



Σχήμα 2.3.2 Η επαφή p-n πριν και μετά την ανακατανομή των φορέων φορτίου. Το γραμμοσκιασμένο μέρος είναι η περιοχή απογύμνωσης [Gilmore, 2008].

Η λύση στο πρόβλημα που δημιουργείται από τις προσμίξεις, είναι η κατασκευή του κρυστάλλου του ανιγνευτή από έναν ημιαγωγό τύπου-p και έναν ημιαγωγό τύπουn σε επαφή (σχήμα 2.3.2). Η περίσσεια των οπών του ενός ημιαγωγού συναντά στην ένωση τους την περίσσεια ηλεκτρονίων της άλλης πλευράς, με αποτέλεσμα την αμοιβαία εξουδετέρωση τους. Αυτό δημιουργεί μία περιοχή γύρω από την ένωση, η οποία ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης. Η περιοχή απογύμνωσης είναι η ενεργή περιοχή του κρυστάλλου του ανιχνευτή και είναι αρκετά λεπτή. Με την εφαρμογή μίας θετικής τάσης στην n πλευρά της ένωσης το εύρος της περιοχής αυξάνεται, καθώς τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το υλικό. Αντίστοιχα, η εφαρμογή αρνητικής τάσης στην p πλευρά της ένωσης απομακρύνει τις θετικά φορτισμένες οπές. Επειδή η θετική τάση συνδέεται στον αρνητικά φορτισμένο ημιαγωγό, ονομάζεται ανάστροφα πολωμένος ανιγνευτής. Όταν οι ακτίνες-γ αλληλεπιδρούν με την περιογή απογύμνωσης του κρυστάλλου του ανιχνευτή δημιουργούνται φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια και οπές) που έλκονται είτε από την p είτε από την n πλευρά του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται στα άκρα του κρυστάλλου. Επιπλέον, η ψύξη του κρυστάλλου μειώνει τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, επομένως μειώνει το ρεύμα στο υπόβαθρο. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα συλλέγεται από τα ηλεκτρονικά του ανιχνευτή και καταγράφεται σαν ηλεκτρικός παλμός.

Η έξοδος ενός ανιχνευτικού συστήματος ακτίνων-γ είναι μία ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου ανάλογη της ακτίνας-γ που απορροφήθηκε από τον ανιχνευτή. Η

λειτουργία των ηλεκτρονικών μονάδων του ανιχνευτή είναι η συλλογή του σήματος, η μέτρηση της ποσότητάς του και η αποθήκευση της πληροφορίας. Η ανιχνευτική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία περιλαμβάνει τρία μέρη, την ανιχνευτική συσκευή, το πλαίσιο NIM (Nuclear Instrument Module) και το σύστημα καταγραφής δεδομένων (σχήμα 2.3.3). Η ανιχνευτική συσκευή αποτελείται από τον κρύσταλλο υπερκαθαρού Ge (HPGe) και από έναν ενσωματωμένο προ-ενισχυτή. Ο κύριος ρόλος του προ-ενισχυτή είναι η συλλογή του φορτίου (ζεύγη ηλεκτρονίωνοπών) από την αλληλεπίδραση των ακτίνων-γ με τον κρύσταλλο και η σύνδεση του ανιχνευτή με τον ενισχυτή. Επιπλέον, πραγματοποιεί μία πρώτη ενίσχυση και μορφοποίηση του σήματος. Το πλαίσιο NIM αποτελείται από τον ενισχυτή, το τροφοδοτικό NIM, το τροφοδοτικό υψηλής τάσης και το προστατευτικό της διάταξης. Η βασική λειτουργία του ενισχυτή είναι η διαμόρφωση-μορφοποίηση του σήματος (που λαμβάνει από τον προ-ενισχυτή) και η περεταίρω ενίσχυση του. Το τροφοδοτικό υψηλής τάσης παρέχει το απαραίτητο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο για τη συλλογή των ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών από το εσωτερικό του κρυστάλλου. Το τροφοδοτικό ΝΙΜ παρέχει την απαιτούμενη τάση στις συσκευές με τις οποίες είναι συνδεδεμένο (τροφοδοτικό υψηλής τάσης, ενισχυτής κλπ.) και σε επιμέρους συστήματα (προενισχυτής, ADC, MCA κλπ.). Το προστατευτικό της διάταξης είναι ένα κύκλωμα πυκνωτή-αντίστασης (R-C), το οποίο τοποθετείται παράλληλα με το τροφοδοτικό υψηλής τάσης και εμποδίζει τις απότομες αυξομειώσεις ή τη διακοπή της τάσης στα άκρα του ανιγνευτή, που οφείλονται στο δίκτυο. Τέλος, το σύστημα καταγραφής δεδομένων αποτελείται από έναν αναλογικό προς ψηφιακό μετατροπέα (ADC – analog to digital converter), έναν πολύ-διαυλικό αναλυτή (MCA - multichannel analyzer) και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο ADC δέχεται το τελικό σήμα από τον ενισχυτή και το μετατρέπει σε ψηφιακά δεδομένα. Ο MDA ταξινομεί τους παλμούς ανάλογα με το ύψος τους και μετρά τα μεμονωμένα γεγονότα με συγκεκριμένο ύψος παλμού. Επειδή το ύψος του κάθε παλμού είναι ανάλογο της ενέργειας που απορροφήθηκε από τον ανιχνευτή, το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι ένα φάσμα, ο οριζόντιος άξονας του οποίου είναι τα κανάλια μνήμης, τα οποία μέσω της ενεργειακής βαθμονόμησης αντιστοιχίζονται σε ενέργεια ακτίνων-γ (παράγραφος 2.4.1) και ο κατακόρυφος άξονας είναι τα γεγονότα που καταγράφηκαν σε κάθε κανάλι. Στη συγκεκριμένη εργασία, η ανάλυση των πειραματικών φασμάτων έγινε με το πρόγραμμα φασματοσκοπίας-γ SPECTRW [Kalfas, 2013], όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στην ενότητα 3.1.

Επιπλέον, ο κρύσταλλος είναι συνδεδεμένος με δοχείο υγρού αζώτου (δοχείο Dewar) για την ψύξη του. Ο παλμογράφος είναι συνδεδεμένος στη διάταξη για τον έλεγχο της λειτουργίας των ηλεκτρονικών του συστήματος.



Σχήμα 2.3.3 Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού συστήματος για φασματοσκοπία-γ.

### 2.3.2 Σύστημα XRF

Στόχος της ανάλυσης των δειγμάτων μέσω της φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ είναι ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων που περιέχουν και η ποσότητα του καθενός από αυτά στο δείγμα (σε ppm). Κάθε δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες-Χ. Οι ακτίνες-Χ παράγονται από τη σύγκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με το υλικό της ανόδου της λυχνίας (όπως χρώμιο, ρόδιο και μολυβδαίνιο). Κάποιο από τα φωτόνια που παράγεται απορροφάται από ένα τροχιακό ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να διαφύγει από το άτομο, αν το προσπίπτον φωτόνιο έχει κατάλληλη ενέργεια, αφήνοντας μία κενή θέση στη στοιβάδα από την οποία έφυγε. Στη συνέχεια, η κενή θέση καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας. Από τη μετάβαση αυτή εκπέμπονται ακτίνες-Χ με συγκεκριμένη ενέργεια και μήκος κύματος, από τις οποίες γίνεται η ταυτοποίηση του κάθε ιχνοστοιχείου. Το ανιχνευτικό σύστημα μετατρέπει την ενέργεια των φωτονίων σε μετρήσιμους ηλεκτρικούς παλμούς. Η ποσοτικοποίηση του ιχνοστοιχείου πραγματοποιείται από την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία ήταν τύπου PW-2400 της Phillips (σχήμα 2.3.4). Το υλικό της ανόδου του είναι ρόδιο. Η ανάλυση των φασμάτων ακτίνων-Χ για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων πραγματοποιείται αυτόματα με το λογισμικό Pro Trace, Panalytical.



Σχήμα 2.3.4 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος XRF. Διακρίνεται ο ανοδικός σωλήνας παραγωγής ακτίνων Χ, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος, ο κρύσταλλος περίθλασης, οι διόπτρες οδήγησης των φωτονίων Χ και το ανιχνευτικό σύστημα.

## 2.4 Βαθμονόμηση του ανιχνευτή HPGe για μετρήσεις δειγμάτων εκτεταμένης γεωμετρίας

Πριν τη μέτρηση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε η ενεργειακή βαθμονόμηση, η βαθμονόμηση της ενεργειακής διακριτικής ικανότητας (FWHM) και η βαθμονόμηση της απόδοσης (απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής) του ανιχνευτικού συστήματος HPGe για δείγματα εκτεταμένης γεωμετρίας. Σκοπός των βαθμονομήσεων είναι η **ταυτοποίηση** των ανιχνευόμενων ραδιονουκλιδίων στα δείγματα ιζήματος και η **ποσοτική μέτρηση** της συγκέντρωσης ενεργότητάς τους (Bq/kg). Πιο συγκεκριμένα, η **ενεργειακή βαθμονόμηση** αφορά στην αντιστοίχηση ενεργειών ακτίνων-γ σε κανάλια του πολύ-διαυλικού αναλυτή (MCA) (ενότητα 2.4.1). Η βαθμονόμηση της **ενεργειακής διακριτικής ικανότητας** του ανιχνευτή, αναδεικνύει την ικανότητα του ανιχνευτή να ξεχωρίσει δύο κοντινές κορυφές ακτίνων- γ (ενότητα 2.4.1). Τέλος, η βαθμονόμηση της απόδοσης (απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής) του ανιχνευτή, μετατρέπει τον αριθμό των ανιχνευόμενων ακτίνων-γ κάθε φωτοκορυφής (ενότητα 2.4.2) σε συγκέντρωση ενεργότητας του αντίστοιχου ραδιονουκλιδίου.

Οι παραπάνω διαδικασίες βαθμονόμησης <sub>Γ</sub>
πραγματοποιήθηκαν με σημειακές πηγές <sup>137</sup> Cs (661.67
keV) και <sup>60</sup> Co (1333 keV και 1173 keV) και με πρότυπη -
πηγή <sup>152</sup> Eu (με πρόσμειξη <sup>154</sup> Eu) γνωστής ενεργότητας. Η –
πηγή που χρησιμοποιήθηκε εκπέμπει πολλές ακτίνες-γ,
τόσο από το $^{152}\rm{Eu},$ όσο και από το $^{154}\rm{Eu}.$ Το $^{152}\rm{Eu}$ είναι –
ένας ασταθής πυρήνας που αποδιεγείρεται είτε
εκπέμποντας ένα σωματίδιο β- και μεταστοιχειώνεται σε
<sup>152</sup> Gd είτε συλλαμβάνοντας ένα ηλεκτρόνιο και
μεταστοιχειώνεται σε $^{152}\mathrm{Sm},$ που είναι και η πιο πιθανή
περίπτωση (72.08%). Για τις βαθμονομήσεις
χρησιμοποιήθηκαν οι 10 ισχυρότερες κορυφές του <sup>152</sup> Eu,
οι οποίες παρουσιάζονται, μαζί με την πιθανότητα
εκπομπής της κάθε ακτίνας-γ, στον πίνακα 2.4.1.

Ενέργεια (keV)	Πιθανότητα εκπομπής Ι <sub>γ</sub> (%)
121.8	28.4
244.7	7.54
344.3	26.5
444.0	3.16
778.9	13.0
867.4	4.23
964.1	14.6
1086	10.1
1112	13.6
1408	20.8

Πίνακας 2.4.1 Οι ενέργειες των 10 ισχυρότερων κορυφών του <sup>152</sup>Ευ και η πιθανότητα εκπομπής τους.

### 2.4.1 Ενεργειακή βαθμονόμηση και ενεργειακή διακριτική ικανότητα

Για την ενεργειακή βαθμονόμηση αρχικά έγινε η αντιστοίχηση των ενεργειών των φωτοκορυφών του <sup>137</sup>Cs (661.7 keV) και του <sup>60</sup>Co (1333 keV και 1173 keV) με τα 4096 κανάλια του πολύ-διαυλικού αναλυτή (MCA). Στη συνέχεια, μετά τη λήψη και φάσματος <sup>152,154</sup>Eu πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή των τιμών της ενέργειας των ακτίνων-γ του <sup>152</sup>Eu (πίνακας 2.4.1) και των καναλιών με την παρακάτω σχέση [Gilmore, 2008]:

$$E = a + b \cdot x + c \cdot x^2$$
(2.4.1)  
όπου E (keV) είναι η ενέργεια των ακτίνων-γ και x το αντίστοιχο κανάλι. Σκοπός είναι  
ο πειραματικός προσδιορισμός των παραμέτρων της ενεργειακής βαθμονόμησης a, b,  
c.

Από τα δεδομένα του πίνακα 2.4.2 κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση συσχετισμού καναλιών και ενέργειας των ακτίνων-γ.



Πίνακας 2.4.2 Πειραματικά δεδομένα καταγραφής του πολύ-διαυλικού αναλυτή (MCA).

Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.4.1, η εξάρτηση της ενέργειας από το αντίστοιχο κανάλι τείνει να είναι γραμμική με σταθερές a = -29.82, b = 2.24 και c =  $2.26 \cdot 10^{-6}$ . Από την προσαρμογή διαπιστώθηκε ότι η γραμμικότητα του συστήματος ανιχνευτή και πολύ-διαυλικού αναλυτή (MCA) είναι ικανοποιητική, ιδιότητα που βοηθά στην ανίχνευση, καταγραφή και κυρίως την ακριβή ανάλυση των δεδομένων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση της ενεργειακής διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή, η ικανότητα δηλαδή του ανιχνευτή να ξεχωρίσει δύο κοντινές κορυφές. Για τις εννέα (9) κορυφές του <sup>152</sup>Eu (πίνακας 2.4.1) μετρήθηκε το πλάτος της κάθε φωτοκορυφής στο μέσο του ύψους της (FWHM – Full Width at Half Maximum). Εξαιρέθηκε η κορυφή ενέργειας 121.8 keV, διότι είναι διπλή κορυφή (ενότητα 2.4.2) και πιο πολύπλοκη στην ανάλυση. Από τα δεδομένα αυτά πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή της ενέργειας (Ε) και του τετραγώνου του FWHM (FWHM<sup>2</sup>) σύμφωνα με τη σχέση [Gilmore, 2008]:

FWHM² =  $\alpha + b \cdot E$ (2.4.2)Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.3 και η προσαρμογή τηςπαραπάνω σχέσης στα δεδομένα παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4.2





Σχήμα 2.4.2 Γραφική παράσταση του FWHM<sup>2</sup> συναρτήσει της ενέργειας των 9 ισχυρότερων κορυφών του <sup>152</sup>Eu.

Οι σταθερές υπολογίστηκαν από την προσαρμογή ίσες με α = 3.9296 και b = 0.0029. Από τη γραφική παράσταση υπολογίστηκαν ο ηλεκτρονικός θόρυβος στη μέτρηση (electronic noise) και ο ποιοτικός παράγοντας κατάστασης του κρυστάλλου Ge (Fano factor) με τιμές 1.982 keV και 0.178, αντίστοιχα. Ο ηλεκτρονικός θόρυβος αναφέρεται σε ανεπιθύμητες ηλεκτρονικές διαταραχές που μεταδίδονται ή προστίθενται στον ηλεκτρονικό σήμα-παλμό όταν αυτό επεξεργάζεται από το σύστημα που περιλαμβάνει τον προ-ενισχυτή του ανιχνευτή, τις γραμμές μεταφοράς και τον πολύ-διαυλικό αναλυτή (MCA). Ο ηλεκτρονικός αυτός θόρυβος επιδρά στη στατιστική διασπορά της πληροφορίας που περιέχεται στο σήμα, αυξάνοντας το FWHM [Gilmore, 2008]. Ο προσδιορισμός του ποιοτικού παράγοντα κατάστασης του κρυστάλλου (F) έχει ως στόχο την ποσοτικοποίηση της αύξησης των παρατηρούμενων στατιστικών διακυμάνσεων στον αριθμό των φορέων φορτίου και ορίζεται ως [(Knoll, 1989); (Gilmore, 2008)]

$$F = \frac{\Pi \alpha \rho \alpha \tau \eta \rho o \dot{\mu} \epsilon v \eta \Delta i \alpha \kappa \dot{\nu} \mu \alpha v \sigma \eta}{A v \alpha \mu \epsilon v \dot{\sigma} \mu \epsilon v \dot{\sigma} \mu \epsilon v \sigma \eta}$$
(2.4.3)

Η αύξηση της τιμής του ποιοτικού παράγοντα κατάστασης του κρυστάλλου οφείλεται κυρίως σε βλάβες-παραμορφώσεις στην κρυσταλλική δομή των ημιαγωγών ανιχνευτών. Σε αυτή την κατηγορία ανιχνευτών ανήκει και ο ανιχνευτής υπερκαθαρού Ge (HPGe), όπως ο αυτός που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία. Κύριες αιτίες των βλαβών είναι η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές ροές νετρονίων ή/και

ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών, η ανεπαρκής ψύξη του κρυστάλλου και η έλλειψη επαρκούς κενού στον ανιχνευτή.

### 2.4.2 Βαθμονόμηση απόλυτης απόδοσης φωτοκορυφής

Στη φασματοσκοπική ανάλυση δειγμάτων ο στόχος κάθε μέτρησης είναι η εκτίμηση της συγκέντρωσης ενεργότητας ενός ραδιοϊσοτόπου μέσω του αριθμού των ανιχνευόμενων ακτίνων-γ των αντίστοιχων φωτοκορυφών. Για να επιτευχθεί αυτό είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί η βαθμονόμηση της απόδοσης (απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής) του ανιχνευτή, πριν από κάθε μέτρηση άγνωστης πηγής. Η βαθμονόμηση της απόδοσης του ανιχνευτή συσχετίζει τον αριθμό των ανιχνευόμενων ακτίνων-γ μιας δεδομένης ενέργειας - φωτοκορυφής με τον αριθμό των συνολικών ακτίνων-γ της ίδιας ενέργειας που εκπέμφθηκαν από την πηγή. Εξαρτάται από α) τη γεωμετρική σχέση πηγής-ανιχνευτή, δηλ. την γεωμετρία της πηγής (σημειακή ή εκτεταμένη) και τη στερεά γωνία μεταξύ πηγής και ανιχνευτή που προσδιορίζεται από την απόσταση πηγής-ανιχνευτή και την επιφάνειά τους, β) την εσωτερική ανιχνευτική ικανότητα του ανιχνευτή (που έχει σχέση με τον τύπο, διαστάσεις, πυκνότητα του ανιχνευτή και την ενέργεια των φωτονίων) και γ) την ικανότητα του ανιχνευτή να μετατρέπει πλήρως τα ανιχνευόμενα φωτόνια σε ηλεκτρονικό παλμό (λόγος φωτοκορυφής προς Compton) [Knoll, 1989]. Οι παράγοντες β και γ συνιστούν την «εγγενή» απόδοση του ανιχνευτή.

Η βαθμονόμηση του ανιχνευτή είναι απαραίτητο να πραγματοποιείται με πρότυπες πηγές γνωστής ενεργότητας που έχουν κατά το δυνατό πιο κοινά φυσικόχημικά χαρακτηριστικά (πυκνότητα, πορώδες, χημική σύσταση κλπ.) με αυτά των δειγμάτων, είναι τοποθετημένες σε δοχεία ίδιας γεωμετρίας με τα δείγματα και μετρούνται στην ίδια απόσταση από το παράθυρο του ανιχνευτή. Ιδιαίτερη προσοχή κατά τη διαδικασία αυτή πρέπει να δίνεται στη διόρθωση που απαιτείται λόγω του φαινομένου της πραγματικής άθροισης (TCS – true coincidence summing), το οποίο περιγράφεται στη συνέχεια.

Το σχήμα και το μέγεθος των δοχείων στα οποία περιέχεται το δείγμα και η πυκνότητα της μετρούμενης ποσότητας επιδρούν άμεσα με τα φαινόμενα ενδοαπορρόφησης, δηλαδή τον αριθμό των ακτίνων-γ που εξασθενούν ή απορροφούνται τελείως καθώς διαδίδονται μέσα στην πηγή και φτάνουν στον ανιχνευτή με ενέργεια μικρότερη από την πραγματική τους ή και καθόλου. Οι ακτίνεςγ χαμηλότερης ενέργειας, είναι πιο επιρρεπείς στο φαινόμενο αυτό. Επομένως, είναι

51

απαραίτητο η πρότυπη πηγή, με την οποία πραγματοποιείται η βαθμονόμηση του ανιχνευτή, να είναι τοποθετημένη σε δοχείο ίδιων διαστάσεων και σχήματος με αυτό των δειγμάτων και να έχει όσο το δυνατόν την ίδια πυκνότητα με τα δείγματα.

Η απόσταση μεταξύ πηγής και ανιχνευτή, έχει άμεση σχέση με το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS). Το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης παρατηρείται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η αποδιέγερση του πυρήνα πραγματοποιείται από τη διαδοχική εκπομπή ακτίνων-γ. Ο χρόνος ζωής των ενδιάμεσων καταστάσεων είναι πολύ μικρός, επομένως η εκπομπή των διαδοχικών ακτίνων-γ γίνεται σχεδόν ταυτόχρονα. Είναι πολύ πιθανό δύο ακτίνες-γ από μία τέτοια διαδοχική αποδιέγερση να εισέρθουν στον ανιχνευτή, με διαφορά χρόνου μικρότερη από το χρόνο απόκρισης του ανιχνευτή. Το αποτέλεσμα είναι να καταγραφούν μαζί σε ένα παλμό. Ο παλμός αυτός αντιπροσωπεύει το άθροισμα της ενέργειας των δύο ξεχωριστών φωτονίων. Αν συμβούν αρκετά γεγονότα άθροισης, μία φωτοκορυφή άθροισης εμφανίζεται στο φάσμα. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από την πιθανότητα δύο ακτίνων-γ που εκπέμπονται ταυτόχρονα να ανιχνευτούν ταυτόχρονα, κάτι που έχει άμεση σχέση με τη στερεά γωνία μεταξύ ανιχνευτή και πηγής. Όσο μεγαλύτερη απόσταση έχει η πηγή από τον ανιχνευτή τόσο εξασθενεί το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης γιατί μειώνεται η πιθανότητα δύο ακτίνες-γ να ανιχνευτούν μαζί. Από κάποια απόσταση και μετά, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος του ανιχνευτή, οι απώλειες λόγω της πραγματικής άθροισης θεωρούνται αμελητέες [(Gilmore, 2008); (Knoll, 1989)].

Το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης χωρίζεται σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη περίπτωση είναι αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω, όταν δύο ακτίνες-γ εισέρχονται ταυτόχρονα στον ανιχνευτή και καταγράφονται μαζί σε ένα παλμό που έχει ενέργεια το άθροισμα των δύο αρχικών ενεργειών τους. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται summing-out και στο τελικό φάσμα από τις δύο φωτοκορυφές χάνονται γεγονότα από αυτά της πηγής, άρα για τις ενέργειες αυτές οι δύο φωτοκορυφές θα είναι υποτιμημένες. Η δεύτερη περίπτωση είναι η περίπτωση του summing-in. Οι δύο ακτίνες-γ εισέρχονται ταυτόχρονα στον ανιχνευτή και καταγράφονται σε έναν παλμό μαζί, ο οποίος όμως αντιστοιχεί στην ενέργεια μιας άλλης ακτίνας-γ του στοιχείου που μετράται. Στον παλμό αυτόν, επομένως, έχουν καταγραφεί περισσότερα γεγονότα από αυτά που εκπέμπει η πηγή και είναι υπερεκτιμημένος. Ένα παράδειγμα για τις περιπτώσεις αυτές είναι το <sup>152</sup>Eu, το οποίο εκπέμπει πολλές ακτίνες-γ, οι οποίες συμμετέχουν άλλες περισσότερο και άλλες λιγότερο στο φαινόμενο της πραγματικής άθροισης, όταν η

52

μέτρηση της πηγής γίνεται κοντά στον ανιχνευτή. Οι ακτίνες-γ με ενέργειες 121.8 keV και 964.1 keV, εισέρχονται ταυτόχρονα στον ανιχνευτή και καταγράφονται μαζί σε ενέργεια 1086 keV, η οποία αντιστοιχεί σε άλλη ακτίνα-γ του <sup>152</sup>Eu. Επομένως, στο τελικό φάσμα από τις φωτοκορυφές με ενέργειες 121.8 keV και 964.1 keV (summing-out), θα έχουν χαθεί γεγονότα, ενώ στην φωτοκορυφή με ενέργεια 1086 keV (summing-in) θα έχουν προστεθεί παραπάνω γεγονότα.

Τα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως αυτά που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία, έχουν χαμηλές τιμές ραδιενέργειας και για να βελτιώνεται η στατιστική της μέτρησης, τοποθετούνται σε επαφή με το παράθυρο του ανιχνευτή. Επομένως και η πηγή που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση τοποθετείται σε επαφή με τον ανιχνευτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πολύ έντονο το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης, τόσο των δειγμάτων όσο και της πρότυπης πηγής. Συνήθως για τη βαθμονόμηση του ανιχνευτή χρησιμοποιούνται πηγές (ή συνδυασμός πηγών) που εκπέμπουν πολλές ακτίνες-γ με ενέργειες στην περιοχή ενδιαφέροντος, οι οποίες διορθώνονται ως προς το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Στην παρούσα εργασία οι διορθώσεις έγιναν με τον κώδικα EFFTRAN [Vidmar, 2005], που παρουσιάζεται στην ενότητα (2.4.4). Επίσης η πηγή του <sup>152-154</sup>Ευ που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση είχε πυκνότητα μικρότερη από αυτήν των δειγμάτων, με αποτέλεσμα τα φαινόμενα ενδοαπορρόφησης να είναι διαφορετικά για την πρότυπη πηγή και για τα δείγματα. Οι πειραματικές τιμές της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή για κάθε ενέργεια διορθώθηκαν και για αυτό το φαινόμενο με τον κώδικα EFFTRAN [Vidmar et al., 2011].

Για τη βαθμονόμηση της απόδοσης του ανιχνευτή χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπες πηγές γνωστής ενεργότητας, μία πηγή <sup>152</sup>Eu με πρόσμιξη <sup>154</sup>Eu και μία πηγή KCl, οι οποίες ήταν τοποθετημένες σε δοχεία ίδιας γεωμετρίας με αυτήν των δειγμάτων. Οι πηγές τοποθετήθηκαν σε επαφή με το παράθυρο του ανιχνευτή, όπως και τα άγνωστα δείγματα.

Η πηγή του <sup>152</sup>Eu με πρόσμιξη <sup>154</sup>Eu κατασκευάστηκε στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) «Δημόκριτος», διαχύνοντας ομοιόμορφα <sup>152</sup>Eu και <sup>154</sup>Eu γνωστής ενεργότητας σε υγρή μορφή πάνω σε μείγμα ταλκ και βαμβακιού, σε δοχείο ίδιων διαστάσεων με αυτό των δειγμάτων. Παρόλο που το δοχείο στο οποίο ήταν τοποθετημένη η πηγή ήταν το ίδιο με αυτό των δειγμάτων, η εσωτερική γεωμετρία της πηγής και η πυκνότητα της ήταν διαφορετικά. Η πυκνότητα της πηγής του <sup>152</sup>Eu (0.02 gr/cm<sup>3</sup>) ήταν μικρότερη από την πυκνότητα των δειγμάτων (~1.2

gr/cm<sup>3</sup>), επομένως υπήρχε διαφορά στα φαινόμενα ενδοαπορρόφησης μεταξύ της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων. Τα πειραματικά σημεία του <sup>152</sup>Eu, όταν μετράται σε γεωμετρία επαφής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς καμία διόρθωση αν το δείγμα αποτελείται από <sup>152</sup>Eu. Όμως όταν ο στόχος της βαθμονόμησης του ανιχνευτή είναι ο υπολογισμός της απόδοσης ως συνάρτηση της ενέργειας, με στόχο τη μέτρηση διαφορετικών ραδιονουκλιδίων, είναι αναγκαία η διόρθωση των πειραματικών τιμών για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης [Debertin, 1978]. Η πηγή του <sup>152</sup>Eu με πρόσμειξη <sup>154</sup>Eu μετρήθηκε συνολικά για μία ώρα, μισή ώρα από κάθε πλευρά, ώστε να περιοριστεί οποιαδήποτε ανομοιομορφία είχε δημιουργηθεί από τη διάχυση του ραδιενεργού στοιχείου στο αδρανές υλικό μεταξύ των δύο πλευρών της πηγής. Το πειραματικό ενεργειακό φάσμα της πηγής του <sup>152-154</sup>Eu παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4.3.



**Σχήμα 2.4.3** Πειραματικό φάσμα της πρότυπης πηγής <sup>152,154</sup>Eu που μετρήθηκε συνολικά για 1 ώρα στον ανιχνευτή HPGe με επισημασμένες τις φωτοκορυφές που αναλύθηκαν.

Η δεύτερη πηγή που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση ήταν μία πηγή KCl, η οποία εκπέμπει μία μόνο ακτίνα-γ από το <sup>40</sup>K με ενέργεια 1460.8 keV. Η πηγή κατασκευάστηκε στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», γεμίζοντας με KCl, αφού πρώτα αποξηράθηκε, ένα δοχείο ίδιο με αυτό των δειγμάτων. Η ενεργότητα της πηγής (1133.3  $\pm$  1.0 Bq), την ημερομηνία που κατασκευάστηκε (01/06/2006), υπολογίστηκε άμεσα από την ισοτοπική αναλογία του ραδιενεργού <sup>40</sup>K προς το φυσικό K, που περιέχεται στο KCl και όχι από μέτρηση ακτίνων-γ. Αυτό είναι σημαντικό, διότι ο υπολογισμός της ενεργότητας της συγκεκριμένης πηγής δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ενός ανιχνευτικού συστήματος.

Η πηγή του KCl έχει δύο πλεονεκτήματα, είναι μονοενεργειακή, εκπέμπει δηλαδή μία μόνο ακτίνα-γ, επομένως δεν επηρεάζεται από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Επίσης, η ακτίνα που εκπέμπει το <sup>40</sup>K είναι μεγάλης ενέργειας, οπότε δεν επηρεάζεται σημαντικά ούτε ως προς τα φαινόμενα ενδοαπορρόφησης, έτσι δεν έγινε καμία διόρθωση στην πειραματική τιμή της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή για την ενέργεια αυτή.

Για τον υπολογισμό της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή υπολογίζονται τα γεγονότα τα οποία καταγράφηκαν στο φάσμα σε σχέση με τα γεγονότα τα οποία εκπέμφθηκαν από την πηγή, για κάθε ενέργεια της πρότυπης πηγής. Τα γεγονότα για κάθε ενέργεια υπολογίστηκαν από τη μέτρηση του εμβαδού της κάθε φωτοκορυφής με το πρόγραμμα SPECTRW [Kalfas, 2013]. Ο τρόπος ανάλυσης του φάσματος παρουσιάζεται στην ενότητα 3.1.1.

Οι πειραματικές τιμές της απόδοσης υπολογίστηκαν από τη σχέση:

$$eff = \frac{counts}{A \cdot I_{\gamma} \cdot time}$$
(2.4.4)

όπου counts τα γεγονότα που μετρήθηκαν στην εν λόγω φωτοκορυφή, *I<sub>γ</sub>* η πιθανότητα εκπομπής της κάθε ακτίνας-γ, *A* (Bq) η ενεργότητα της πηγής και *time* (sec) ο χρόνος μέτρησης.

Προσοχή κατά την ανάλυση δόθηκε στην πρώτη κορυφή του <sup>152</sup>Eu με ενέργεια 121.8 keV. Η κορυφή αυτή δημιουργείται ως αποτέλεσμα της αλληλεπικάλυψης δύο φωτοκορυφών που δημιουργούνται από ακτίνες-γ δύο παραπλήσιων ενεργειών, την 121.8 keV του <sup>152</sup>Eu με πιθανότητα εκπομπής 28.4% (I<sub>γ</sub>-121.8 = 0.284) και την 123.1 keV του <sup>154</sup>Eu με πιθανότητα εκπομπής 40.5% (I<sub>γ</sub>-123.1 = 0.405). Η εκτίμηση των γεγονότων των δύο επιμέρους φωτοκορυφών πραγματοποιήθηκε εως εξής. Η ενεργότητα της πηγής (6700 ± 200 Bq) και η αναλογία των δύο ισοτόπων στην πρότυπη πηγή (<sup>152</sup>Eu - 93% και <sup>154</sup>Eu - 7%) είναι γνωστές ποσότητες την ημερομηνία δημιουργίας της πηγής (20/02/2001), οπότε από το νόμο της ραδιενεργού διάσπασης, υπολογίστηκαν οι ενεργότητες του <sup>152</sup>Eu και του <sup>154</sup>Eu την ημερομηνία που μετρήθηκε η πηγή (A<sub>152</sub> και A<sub>154</sub> αντίστοιχα). Τα γεγονότα της διπλής κορυφής που οφείλονται στο <sup>152</sup>Eu (*counts*<sub>121.8</sub>) και στο <sup>154</sup>Eu (*counts*<sub>123.1</sub>) αντίστοιχα, ισούνται με:

$$counts_{121.8} = A_{152} \cdot I_{\gamma-152} \cdot eff_{121.8} \cdot time$$
 (2.4.5)

$$counts_{1231} = A_{154} \cdot I_{\gamma-154} \cdot eff_{1231} \cdot time$$
 (2.4.6)

όπου time ο χρόνος μέτρησης της πηγής και eff η απόδοση του ανιχνευτή στη συγκεκριμένη ενέργεια. Επειδή οι δύο αυτές κορυφές είναι πολύ κοντά, η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή θεωρήθηκε η ίδια και για τις δύο ενέργειες, επομένως ισχύει:

$$eff_{121.8} = eff_{123.1} = eff$$
 (2.4.7)

Τα συνολικά γεγονότα που καταγράφονται στην κορυφή (*counts<sub>total</sub>*) υπολογίστηκαν από το φάσμα, σχήμα 2.4.3, με το πρόγραμμα SPECTRW και είναι ίσα με το άθροισμα των γεγονότων που οφείλονται στο <sup>152</sup>Eu και στο <sup>154</sup>Eu, έτσι

$$counts_{total} = counts_{1218} + counts_{1231}$$
(2.4.8)

Διαιρώντας τις σχέσεις 2.4.5 και 2.4.6 κατά μέλη, λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση 2.4.7, και αντικαθιστώντας στη σχέση 2.4.8 προκύπτει η εξίσωση για γεγονότα της κορυφής που οφείλονται στο <sup>152</sup>Eu:

$$counts_{121.78} = counts_{total} \frac{A_{152} \cdot I_{\gamma-121.78}}{A_{152} \cdot I_{\gamma-121.78} + A_{154} \cdot I_{\gamma-123.07}}$$
(2.4.9)

Γνωρίζοντας τα γεγογονότα της διπλής κορυφής που οφείλονται στο <sup>152</sup>Eu υπολογίστηκε η πειραματική τιμή της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή στην ενέργεια 121.8 keV, σύμφωνα με τη σχέση 2.4.9.

Οι πειραματικές τιμές για την απόδοση του ανιχνευτή για το <sup>152</sup>Eu, διορθώθηκαν, με τον κώδικα EFFTRAN (ενότητα 2.4.4), για τη διαφορετική ενδοαπορρόφηση μεταξύ της πρότυπης πηγής του <sup>152</sup>Eu και των δειγμάτων, καθώς και για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης για κάθε ενέργεια του <sup>152</sup>Eu που χρησιμοποιήθηκε στον υπολογισμό της απόδοσης του ανιχνευτή.

Στο σχήμα 2.4.4 παρουσιάζονται γραφικά οι διορθώσεις αυτές. Με το τετράγωνο απεικονίζονται οι πειραματικές τιμές της απόδοσης, χωρίς καμία διόρθωση. Με το τρίγωνο απεικονίζονται οι διορθωμένες μόνο για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS) τιμές. Με τον κύκλο απεικονίζονται οι τελικές τιμές, που είναι διορθωμένες και ως προς το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης και ως προς τη διαφορετική πυκνότητα μεταξύ της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων.



Σχήμα 2.4.4 Οι διορθώσεις της απόλυτης απόδοσης για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS) και την ενδοαπορρόφηση. Με το τετράγωνο απεικονίζονται οι πειραματικές τιμές της απόδοσης, χωρίς καμία διόρθωση. Με το τρίγωνο απεικονίζονται οι διορθωμένες μόνο για το TCS τιμές.. Με τον κύκλο απεικονίζονται οι τελικές τιμές, που είναι διορθωμένες και ως προς το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης και ως προς τη διαφορετική πυκνότητα μεταξύ της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων.

Οι διορθωτικοί παράγοντες που υπολογίστηκαν για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS) του <sup>152</sup>Eu και λόγο της διαφορετικής πυκνότητας της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων, με το πρόγραμμα EFFTRAN για κάθε ενέργεια, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.4. Παρατηρείται ότι ο διορθωτικός παράγοντας του φαινομένου της πραγματικής άθροισης για την ενέργεια των 1086 keV είναι μικρότερος της μονάδας, όπως αναμενόταν, διότι στην κορυφή αυτή καταγράφονται μαζί κάποια γεγονότα από τις ενέργειες των 121.8 keV και 964.1 keV (summing-in).

Ενέργεια (keV)	Διορθωτικός παράγοντας TCS	Διορθωτικός παράγοντας ενδοαπορρόφησης	
121.8	1.1443	0.8548	
244.7	1.1969	0.8828	
344.3	1.0955	0.8960	
444.0	1.1770	0.9054	
778.9	1.1328	0.9255	
867.4	1.2222	0.9290	
964.1	1.0852	0.9322	
1086	0.9394	0.9362	
1112	1.0393	0.9369	
1408	1.0585	0.9437	

Πίνακας 2.4.4 Οι διορθωτικοί παράγοντες για το TCS και τη διαφορετική ενδοαπορρόφηση υπολογισμένοι με το πρόγραμμα EFFTRAN για κάθε ενέργεια.

Στον πίνακα 2.4.5 παρουσιάζονται οι τελικές (διορθωμένες) τιμές της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή, όπως υπολογίστηκαν με χρήση των πηγών  $^{152}$ Eu και  $^{40}$ K

Ενέργεια	Απόλυτη απόδοση
(keV)	φωτοκορυφής
121.8	$0.067 \pm 0.003$
244.7	$0.052 \pm 0.003$
344.3	$0.045 \pm 0.002$
444.0	$0.037 \pm 0.002$
778.9	$0.024 \pm 0.001$
867.4	$0.024 \pm 0.001$
964.1	$0.021 \pm 0.001$
1086	$0.020 \pm 0.001$
1112	$0.020 \pm 0.001$
1408	$0.016 \pm 0.001$
1460.8	$0.015 \pm 0.001$

Πίνακας 2.4.5 Οι τελικές τιμές της απόλυτης απόδοσης του ανιχνευτή με το αντίστοιχο σφάλμα.

Προκειμένου να εκτιμήσουμε τις τιμές της απόδοσης σε ενέργειες διαφορετικές των πηγών βαθμονόμησης (στο εύρος ενεργειών από 120 – 1400 keV) πραγματοποιήθηκε προσαρμογή θεωρητικής συνάρτησης στα δεδομένα. Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη σχέση [Debertin, 1984]:

$$eff = A_1 \cdot \ln E + A_2 \frac{\ln E}{E} + A_3 \frac{(\ln E)^2}{E} + A_4 \frac{(\ln E)^4}{E} + A_5 \frac{(\ln E)^5}{E}$$
(2.4.10)

όπου A1, A2, A3, A4 και A5 σταθερές, οι οποίες υπολογίστηκαν από την προσαρμογή.

#### 2.4.3 Ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα (minimum detectable activity, MDA)

Ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα (MDA) ορίζεται ως το ελάχιστο ποσό ενεργότητας ραδιονουκλιδίων που μπορεί να ανιχνευτεί με σχετική βεβαιότητα σε ένα δείγμα [(Gilmore, 2008); (Ελευθερίου, 2014)]. Σε κάθε πειραματικό φάσμα που μετράται, τα γεγονότα που προέρχονται από το δείγμα προστίθενται στα γεγονότα του υποβάθρου. Τα γεγονότα του υποβάθρου σε κάθε φωτοκορυφή καθορίζουν τα ελάχιστα γεγονότα τα οποία μπορούν να μετρηθούν στη φωτοκορυφή και προέρχονται από το δείγμα [Ελευθερίου, 2014].

Η μαθηματική έκφραση για το MDA (σε Bq/kg), είναι [Bagatelas et al., 2010]:

$$MDA = \frac{L_D}{eff * I_{\gamma} * time * m}$$
(2.4.11)

όπου  $L_D$  το όριο ανίχνευσης (σε γεγονότα) υπολογισμένο από το φάσμα υποβάθρου, eff η απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής,  $I_\gamma$  η πιθανότητα εκπομπής της ακτίνας-γ, time ο χρόνος μέτρησης (σε sec) και m η καθαρή μάζα του δείγματος (σε kg).

Ο μαθηματικός τύπος για το όριο ανίχνευσης L<sub>D</sub>, τα ελάχιστα δηλαδή γεγονότα για τα οποία μπορεί να γίνει δεκτή η ανίχνευση ενός ραδιονουκλιδίου σε ένα πειραματικό φάσμα [Ελευθερίου, 2014], ορίζεται ως [Currie, 1968]:

 $L_{D} = k_{a}^{2} + 2 \cdot k_{a} \cdot \sigma_{0} \qquad (2.4.12)$ όπου  $k_{a}$ ο στατιστικός παράγοντας, ο οποίος καθορίζεται από το ποσοστό για το οποίο ορίζεται ότι η ανίχνευση είναι στατιστικά αποδεκτή (βαθμός εμπιστοσύνης) και σ<sub>0</sub> η τυπική απόκλιση της κατανομής της τυχαίας καταγραφής μιας μέτρησης [Ελευθερίου, 2014].

Για βαθμό εμπιστοσύνης 95% ( $k_a = 1.645$ ) το όριο ανίχνευσης ισούται με [Bagatelas et al., 2010]:

 $L_D = 2.71 + 4.65 \cdot B^{1/2}$ (2.4.13) όπου σ<sub>0</sub><sup>2</sup> = 2B και B ο αριθμός των γεγονότων του υποβάθρου στη φωτοκορυφή. Υποθέτοντας γραμμικό συνεχές υπόβαθρο κάτω από την φωτοκορυφή ο αριθμός των γεγονότων ισούται με [Bagatelas et al., 2010]:

$$B = \frac{(B_1 + B_2) \cdot N}{2} \tag{2.4.14}$$

όπου  $B_1$  ο αριθμός των γεγονότων σε ένα κανάλι αριστερά από το κέντρο της φωτοκορυφής,  $B_2$  ο αριθμός των γεγονότων σε ένα κανάλι δεξιά από το κέντρο της φωτοκορυφής και N το σύνολο των καναλιών από την αρχή μέχρι το τέλος της φωτοκορυφής.

Από τις σχέσεις 2.4.11, 2.4.13, 2.4.14, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η φωτοκορυφές ακολουθούν Gaussian κατανομή με τυπική απόκλιση σ, προκύπτει ότι N =  $6 \cdot \sigma$  και επειδή ισχύει ότι FWHM =  $2.355 \cdot \sigma$ , προκύπτει ότι N =  $2.55 \cdot FWHM$  [Ελευθερίου, 2014]. Επομένως, η μαθηματική σχέση για τον υπολογισμό του MDA σε κάθε ενέργεια είναι:

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{2.55 \cdot FWHM \cdot \frac{B_1 + B_2}{2}}}{eff \cdot time \cdot m \cdot I_{\gamma}}$$
(2.4.15)

Το FWHM υπολογίζεται από την εξίσωση 2.4.2, τα B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> υπολογίζονται από το φάσμα του υποβάθρου με τον πρόγραμμα SPECTRW και η απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής υπολογίζεται από την εξίσωση 2.4.10.

Για την παρούσα εργασία ανάμεσα στις μετρήσεις των δειγμάτων ελήφθησαν δύο φάσματα υποβάθρου. Σε κάθε φάσμα υπολογίστηκε η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα για κάθε φωτοκορυφή που αναλύθηκε και από το μέσο όρο των δύο τιμών προέκυψε η τελική τιμή της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας για κάθε φωτοκορυφή. Τα αποτελέσματα για την ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα (MDA) σε (Bq/kg) παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.6.

Ραδιονουκλίδιο	Ενέργεια (keV)	MDA (Bq/kg) 27/03/2014	MDA (Bq/kg) 02/04/2014	MDA (Bq/kg)
<sup>40</sup> K	1460.8	24.1	22.4	23.2
<sup>137</sup> Cs	661.7	0.7	0.7	0.7
<sup>214</sup> Pb	351.9	1.7	1.7	1.7
<sup>214</sup> Bi	609.3	1.8	1.7	1.7
<sup>212</sup> Pb	238.6	1.4	1.3	1.3
<sup>208</sup> Tl	583.2	2.1	1.9	2.0
<sup>228</sup> Ac	911.2	2.7	2.9	2.8
<sup>228</sup> Ac	969.0	4.1	4.5	4.3
<sup>235</sup> U	185.7	1.1	1.1	1.1

Πίνακας 2.4.6 Τιμές MDA για τα δύο φάσματα υποβάθρου που λήφθηκαν και ο μέσος όρος των δύο αυτών τιμών, για κάθε ενέργεια ακτίνων-γ που αναλύθηκε.

### 2.4.4 Έλεγχος του κώδικα EFFTRAN για σημειακές πηγές

Στην παρούσα εργασία, οι πειραματικές τιμές για τη βαθμονόμηση του συστήματος και οι τιμές από την φασματική ανάλυση των δειγμάτων, διορθώθηκαν για φαινόμενο της πραγματικής άθροισης (TCS) και το φαινόμενο της το ενδοαπορρόφησης. Για τις διορθώσεις χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα EFFTRAN [(Vidmar, 2005); (Vidmar et al., 2011)]. Το πρόγραμμα EFFTRAN  $\lambda$ ειτουργεί σε περιβάλλον Excel με ανεξάρτητη πλατφόρμα και είναι κωδικοποιημένο σε 500 σειρές FORTRAN-77. Η διόρθωση του φαινομένου πραγματικής άθροισης λαμβάνει χώρα συνήθως με προγράμματα προσομοίωσης Monte Carlo, τα οποία δίνουν αποτελέσματα με μεγάλη ακρίβεια, απαιτούν ωστόσο αρκετό χρόνο για τους υπολογισμούς. Σε αντίθεση το EFFTRAN χωρίς να χάνει σε αξιοπιστία υπολογίζει τον διορθωτικό παράγοντα σε κάθε ενέργεια με μεγάλη ταχύτητα. Συγκεκριμένα οι αποκλίσεις του EFFTRAN από το GESPECOR (το οποίο είναι πρόγραμμα Monte Carlo) είναι κάτω του 1% [Vidmar et al., 2011]. Επιπρόσθετα, δεδομένου ότι για κάθε δείγμα που μετριέται δεν είναι δυνατό να κατασκευάζεται νέα πηγή βαθμονόμησης προκειμένου να έχει ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά με το δείγμα, (πυκνότητα, σύσταση κλπ) το EFFTRAN μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διόρθωση-μεταφορά της απόδοσης από δείγμα σε δείγμα. Αυτό βεβαίως δεν μπορεί να έχει αξιόπιστα αποτελέσματα όταν τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων διαφέρουν σημαντικά (π.χ. να μεταφέρει την απόδοση από σημειακή σε εκτεταμένη πηγή) [Nicolic et al., 2014].

Για την πραγματοποίηση των διάφορων υπολογισμών που πραγματοποιεί το EFFTRAN, απαιτείται η κατασκευή ενός μοντέλου για τον ανιχνευτή και τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μετρήθηκαν. Για τον προσδιορισμό του μοντέλου του ανιχνευτή απαιτούνται κατά κύριο λόγο οι διαστάσεις του κρυστάλλου, το πάχος των μπροστινών και πλευρικών νεκρών στρωμάτων, οι διαστάσεις του κέντρου, το πάχος του παραθύρου, το υλικό του παραθύρου και το υλικό που είναι κατασκευασμένος ο κρύσταλλος (σχήμα 2.4.6). Για την περιγραφή των δειγμάτων εισάγονται οι διαστάσεις που έχει το δοχείο μέσα στο οποίο γίνεται η μέτρηση του δείγματος, το ύψος το οποίο καταλαμβάνει το δείγμα μέσα στο δοχείο, τα υλικά και οι πυκνότητες του δοχείου και των δειγμάτων, καθώς και η απόσταση από το παράθυρο του ανιχνευτή στην οποία έγινε η μέτρηση [Vidmar, 2005].



Σχήμα 2.4.5 1-κρύσταλλος HPGe, 2πυρήνας, 3-εσωτερικό νεκρό στρώμα, 4-πλαϊνό νεκρό στρώμα, 5πάνω νεκρό στρώμα, 6-υλικό που συγκρατεί τον κρύσταλλο, 7-δοχείο, 8-παράθυρο, 9-δείγμα, 10- δοχείο δείγματος, a,b,c,d,e,f-όγκοι υλικών. Ο χώρος γύρω από τον ανιχνευτή θεωρείται ότι είναι γεμάτος αέρα. [Vidmar, 2005].

Πριν χρησιμοποιηθεί το πρόγραμμα για τις διορθώσεις της παρούσας εργασίας κρίθηκε αναγκαίος ο πειραματικός έλεγχος των τιμών που υπολογίζει για τους διορθωτικούς παράγοντες του φαινομένου της πραγματικής άθροισης. Σχετικά πειράματα - με στόχο τον πειραματικό προσδιορισμό διορθωτικών παραγόντων για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης - έχουν πραγματοποιηθεί από τους [(Debertin & Schötzig, 1978); (Ramos-Lerate et al., 1997)]. Η θεωρία πίσω από τον πειραματικό έλεγχο ήταν πως η απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από δύο παράγοντες, την στερεά

γωνία που σχηματίζεται μεταξύ πηγής με τον ανιχνευτή (και εξαρτάται μόνο από τη σχετική θέση πηγής-ανιχνευτή) και την «εγγενή» απόδοση του ανιχνευτή. Με τον όρο «εγγενή» απόδοση, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.4.2, εννοούμε το λόγο των γεγονότων που καταγράφονται σε μία φωτοκορυφή ως προς τον συνολικό αριθμό των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Debertin et al., 1988]. Η «εγγενής» απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Debertin et al., 1988]. Η «εγγενής» απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Debertin et al., 1988]. Η «εγγενής» απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Debertin et al., 1988]. Η «εγγενής» απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Debertin et al., 1988]. Η «εγγενής» απόδοση του ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εισέρχονται στον ανιχνευτή [Lepy, 2010] και είναι ανεξάρτητη από τη γεωμετρία μεταξύ πηγής και ανιχνευτή [Gilmore, 2008]. Η απόδοση του ανιχνευτή είναι επομένως το γινόμενο της γεωμετρικής απόδοσης και της εγγενούς απόδοσης του ανιχνευτή [Lepy, 2010]

 $eff = eff_g \cdot eff_{in}$  (2.4.16) Για την πραγματοποίηση του πειράματος ελήφθησαν φάσματα σε διάφορες αποστάσεις από το παράθυρο του ανιχνευτή (1cm, 2cm, 5cm και 20cm) για δύο πηγές. Η πρώτη πηγή ήταν μία μονοενεργειακή σημειακή πηγή <sup>137</sup>Cs (661.7 keV με πιθανότητα εκπομπής 85.2%), η οποία δεν επηρεάζεται από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Η δεύτερη πηγή ήταν μία επίσης σημειακή πηγή <sup>60</sup>Co, η οποία εκπέμπει δύο ακτίνες-γ με ενέργειες 1173 keV (με πιθανότητα εκπομπής 99.89%) και 1333 keV (με πιθανότητα εκπομπής 99.98%), οι οποίες είναι πιθανό υπό κατάλληλη στερεά γωνία να αθροίζονται και να δημιουργούν μία ακόμα κορυφή στα 2505 keV, (σχήμα 2.4.7). Σκοπός του πειράματος ήταν η πειραματική επιβεβαίωση της εξάρτησης του φαινομένου της άθροισης από την απόσταση πηγής-ανιχνευτή και η πειραματική επιβεβαίωση των διορθωτικών παραγόντων του EFFTRAN.



**Σχήμα 2.4.6** Η κορυφή λόγω του φαινομένου της πραγματικής άθροισης (sum coincidence peak) παρουσιάζεται στο φάσμα για την πηγή του <sup>60</sup>Co, όταν η πηγή είναι τοποθετημένη σε απόσταση 1 cm από το παράθυρο του ανιχνευτή. Το φάσμα είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Πιο αναλυτικά, οι δύο σημειακές πηγές μετρήθηκαν στις ίδιες αποστάσεις από το παράθυρο του ανιχνευτή και τοποθετήθηκαν έτσι ώστε ο άξονας από το κέντρο της πηγής και το κέντρο του παραθύρου του ανιχνευτή να περνά από τον άξονα του κρυστάλλου. Επομένως, οι δύο σημειακές πηγές τοποθετημένες στην ίδια απόσταση από το παράθυρο του ανιχνευτή σχημάτιζαν την ίδια στερεά γωνία με τον ανιχνευτή και είχαν την ίδια γεωμετρική απόδοση. Δηλαδή, για κάθε απόσταση i ισχύει

$$eff_g Cs^i = eff_g Co^i \tag{2.4.17}$$

όπου i = 1, 2, 5 και 20 cm και  $eff_gCs^i$ ,  $eff_gCo^i$ η γεωμετρική απόδοση του <sup>137</sup>Cs και του <sup>60</sup>Co αντίστοιχα, σε απόσταση i από το παράθυρο του ανιχνευτή.

Σε κάθε απόσταση που τοποθετήθηκαν οι πηγές αναλύθηκαν για κάθε στοιχείο οι ίδιες φωτοκορυφές, επομένως αναμένεται να έχουν την **ίδια «εγγενή» απόδοση** για κάθε φωτοκορυφή. Επομένως, για δύο οποιεσδήποτε αποστάσεις α και b από το παράθυρο του ανιχνευτή ισχύει

$$eff_{in}Cs_{661.7}^{\ a} = eff_{in}Cs_{661.7}^{\ b} = eff_{in}Cs_{661.7}$$
(2.4.18a)

$$eff_{in}Co_{1173}^{\ a} = eff_{in}Co_{1173}^{\ b} = eff_{in}Co_{1173}^{\ b} = eff_{in}Co_{1173}^{\ c}$$
(2.4.18β)

$$eff_{in}Co_{1333}^{\ a} = eff_{in}Co_{1333}^{\ b} = eff_{in}Co_{1333}$$
(2.4.18 $\gamma$ )

Η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή σε απόσταση i από το παράθυρο του ανιχνευτή (για το  $^{137}$ Cs και το  $^{60}$ Co) σύμφωνα με τη σχέση (2.4.16) ισούται με

$$effCs_{661.7}^{\ i} = eff_gCs^i \cdot eff_{in}Cs_{661.7}$$

$$(2.4.19\alpha)$$

$$effCo_{1173}^{i} = eff_gCo^{i} \cdot eff_{in}Co_{1173}$$
(2.4.19β)

$$effCo_{1333}^{i} = eff_{g}Co^{i} \cdot eff_{in}Co_{1333}$$

$$(2.4.19\gamma)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τη σχέση 2.4.4 για δύο αποστάσεις α και b για κάθε ενέργεια και δεδομένου ότι σε κάθε απόσταση μετρήθηκαν οι ίδιες πηγές για τον ίδιο χρόνο, οι οποίες αναλύθηκαν από τις ίδιες φωτοκορυφές, η ενεργότητα A, η πιθανότητα εκπομπής Iγ και ο χρόνος *time* απλοποιούνται. Επομένως ισχύει

$$\frac{effCs_{661.7}^{\ \ a}}{effCs_{661.7}^{\ \ b}} = \frac{countsCs_{661.7}^{\ \ a}}{countsCs_{661.7}^{\ \ b}}$$
(2.4.20a)

$$\frac{effCo_{1173}^{\ a}}{effCo_{1173}^{\ b}} = \frac{countsCo_{1173}^{\ a}}{countsCo_{1173}^{\ b}}$$
(2.4.20β)

$$\frac{effCo_{1333}^{\ a}}{effCo_{1333}^{\ b}} = \frac{countsCo_{1333}^{\ a}}{countsCo_{1333}^{\ b}}$$
(2.4.20 $\gamma$ )

Ομοίως, διαιρώντας κατά μέλη τη σχέση 2.4.16 για δύο αποστάσεις α και b για κάθε ενέργεια και λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση 2.4.18 ισχύει

$$\frac{effCs_{6617}^{a}}{effCs_{6617}^{b}} = \frac{eff_{g}Cs^{a}}{eff_{g}Cs^{b}}$$
(2.4.21a)

$$\frac{effCo_{1173}^{\ a}}{effCo_{1173}^{\ b}} = \frac{eff_gCo^a}{eff_gCo^b}$$
(2.4.21β)

$$\frac{effCo_{1333}}{effCo_{1333}}^{a} = \frac{eff_{g}Co^{a}}{eff_{g}Co^{b}}$$
(2.4.21 $\gamma$ )

Εξισώνοντας τις σχέσεις 2.4.20 και 2.4.21 ισχύει

$$\frac{countsCs_{6617}}{countsCs_{6617}}^{a} = \frac{eff_{g}Cs^{a}}{eff_{g}Cs^{b}} = \Lambda_{1}$$
(2.4.22a)

$$\frac{countsCo_{1173}}{countsCo_{1173}}^{a} = \frac{eff_{g}Co^{a}}{eff_{g}Co^{b}} = \Lambda_{2}$$
(2.4.22β)

$$\frac{countsCo_{1333}}{countsCo_{1333}}^{a} = \frac{eff_{g}Co^{a}}{eff_{g}Co^{b}} = \Lambda_{3}$$
(2.4.22 $\gamma$ )

Αν δεν υπήρχε το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης, από την 2.4..17 και για τις ίδιες αποστάσεις α και b, θα αναμενόταν οι λόγοι Λ<sub>1</sub>, Λ<sub>2</sub> και Λ<sub>3</sub> να ήταν ίσοι. Οι λόγοι υπολογίστηκαν πειραματικά, από τη μέτρηση των γεγονότων κάθε φωτοκορυφής στα φάσματα, για α = 20 cm (όπου το φαινόμενο της άθροισης και για το <sup>60</sup>Co μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο) και b = 1, 2 και 5 cm. Όπως αναμενόταν οι λόγοι δεν ήταν ίσοι. Οι αποκλίσεις των Λ<sub>2</sub> και Λ<sub>3</sub> από τον Λ<sub>1</sub> οφείλονται στο φαινόμενο της πραγματικής άθροισης στις αποστάσεις κοντά στο παράθυρο του ανιχνευτή [Debertin & Schötzig, 1978]. Συγκεκριμένα προέρχονται από τα γεγονότα που δεν καταγράφονται στις φωτοκορυφές του <sup>60</sup>Co με ενέργειες 1173 και 1333 keV, αλλά αθροίζονται και καταγράφονται μαζί στην αθροιστική κορυφή ενέργειας 2505 keV. Από τις αποκλίσεις αυτές υπολογίστηκαν οι πειραματικοί διορθωτικοί παράγοντες (*ExpCor<sup>b</sup>*) για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης του <sup>60</sup>Co. Συγκεκριμένα:

$$ExpCor_{1173}^{\ b} = \frac{\Lambda_1^{(a=20,b)}}{\Lambda_2^{(a=20,b)}}$$
(2.4.23a)

$$ExpCor_{1333}^{\ b} = \frac{\Lambda_1^{(a=20,b)}}{\Lambda_3^{(a=20,b)}}$$
(2.4.23β)

Οι διορθωτικοί παράγοντες που υπολογίστηκαν πειραματικά και με το πρόγραμμα EFFTRAN για κάθε απόσταση, καθώς και η μεταξύ τους απόκλιση, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4.7.

Ενέργεια (keV)	Απόσταση (cm)	Διορθωτικός Παράγοντας (Πειραματικά)	Διορθωτικός Παράγοντας (EFFTRAN)	Απόκλιση %
1173	1	1.0700	1.1354	5.8
1333	1	1.0820	1.1402	5.1
1173	2	1.0815	1.086	0.4
1333	2	1.0948	1.0889	0.5
1173	5	1.0201	1.0327	1.2
1333	5	1.0297	1.0336	0.4



Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 2.4.7 παρατηρείται καλή συμφωνία μεταξύ του πειραματικού διορθωτικού παράγοντα με τον αντίστοιχο που υπολογίστηκε από το πρόγραμμα EFFTRAN.

### 2.5 Βαθμονόμηση συστήματος XRF

Η βαθμονόμηση του συστήματος XRF πραγματοποιήθηκε με τη σάρωση δειγμάτων αναφοράς ενός ευρέος φάσματος στοιχείων, όταν αποκτήθηκε από το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) το φασματόμετρο διαχωρισμού μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence system) WDXRF το 1998. Έκτοτε διεξάγονται τακτικοί έλεγχοι με δείγματα αναφοράς και διορθώνεται η βαθμονόμηση για οποιαδήποτε απόκλιση υπάρχει. Η βαθμονόμηση του συστήματος XRF πραγματοποιήθηκε με πρότυπα δείγματα πετρών και ιζημάτων, τα περισσότερα από τα οποία στάλθηκαν στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. από το U.S. Geological Survey και από το National Research Council Canada Reference Materials. Τα δείγματα για τη βαθμονόμηση του συστήματος για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων κατασκευάστηκαν στο ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., με τη διαδικασία που κατασκευάζονται για μέτρηση και τα άγνωστα δείγματα προς μέτρηση, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.2.2. Λεπτομέρειες της βαθμονόμησης αναφέρονται στην τεχνική έκθεση [Karageorgis et al., 2012].

# 3

## Αποτελέσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων

### 3.1 Ανάλυση φασμάτων ακτινοβολίας ακτίνων-γ

Στόχος της ανάλυσης των δειγμάτων μέσω της φασματοσκοπίας-γ είναι ο προσδιορισμός των ραδιονουκλιδίων που περιέχουν και η συγκέντρωση ενεργότητας του καθενός από αυτά στο δείγμα (σε Bq/kg). Για την μέτρηση της συγκέντρωσης ενεργότητας καταγράφονται φάσματα ακτίνων-γ και ο αριθμός των γεγονότων κάθε φωτοκορυφής μετατρέπεται σε συγκέντρωση. Στα γεγονότα αυτά συνεισφέρουν και γεγονότα λόγω της ύπαρξης ακτινοβολίας υποβάθρου.

Η ακτινοβολία υποβάθρου βρίσκεται στο χώρο της μέτρησης. Κατά κύριο λόγο βρίσκεται στον αέρα που περιβάλλει τον ανιχνευτή, σε ακτινοβολίες από τη δραστηριότητα στην επιφάνεια της Γης, σε πρωταρχικές και δευτερεύουσες δραστηριότητες από την κοσμική ακτινοβολία. Εκπέμπεται επίσης από τα δομικά υλικά του εργαστηρίου και του βοηθητικού εξοπλισμού του μετρητικού συστήματος και ακόμα, από τα υλικά που είναι κατασκευασμένος ο ανιχνευτής [Knoll, 1989]. Οι ακτίνες-γ της ακτινοβολίας υποβάθρου εισέρχονται στον ανιχνευτή και καταγράφονται στο φάσμα, χωρίς να υπάρχει δυνατότητα διαχωρισμού τους από τα γεγονότα που καταγράφηκαν και οφείλονται στο μετρούμενο δείγμα.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των γεγονότων υποβάθρου είναι η τακτική λήψη φάσματος υποβάθρου (στον ίδιο χρόνο μέτρησης με τα δείγματα). Το φάσμα του υποβάθρου αφαιρείται από κάθε φάσμα δείγματος και έτσι τα φάσματα που αναλύθηκαν περιείχαν μόνο τα γεγονότα που οφείλονταν στο μετρούμενο δείγμα. Στην εργασία αυτή, για τη λήψη φάσματος υποβάθρου τοποθετήθηκε σε γεωμετρία ίδια με αυτή των δειγμάτων αδρανές υλικό παρόμοιας σύστασης και πυκνότητας (ταλκ) ώστε να λαμβάνονται υπόψιν και τα φαινόμενα ενδοαπορρόφησης των ακτίνων-γ πριν την είσοδο τους στον ανιχνευτή. Στο σχήμα 3.1.1 παρουσιάζονται το αρχικό φάσμα

69

του δείγματος, το φάσμα υποβάθρου, καθώς και το καθαρό φάσμα δείγματος, που προκύπτει από την αφαίρεση αυτών των δύο, για χρόνο μέτρησης 24 h.




**Σχήμα 3.1.1** Φάσμα υποβάθρου, φάσμα δείγματος και καθαρό φάσμα δείγματος για το δείγμα I-2, για χρόνο μέτρησης 24 h, με σημειωμένες τις κορυφές που αναλύθηκαν για κάθε ραδιονουκλίδιο.

Για τον προσδιορισμό των στοιχείων στο δείγμα απαιτείται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του κάθε στοιχείου. Η ταυτοποίηση του ραδιονουκλιδίου γίνεται από την τιμή της ενέργειας ακτίνων –γ που εκπέμπονται. Η σχετική ποσοτικοποίηση της ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων πραγματοποιείται με την εμβαδομέτρηση των φωτοκορυφών. Η ανάλυση όλων των φασμάτων για την παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα SPECTRW [Kalfas, 2013].

Η εμβαδομέτρηση κάθε φωτοκορυφής, ο προσδιορισμός δηλαδή των γεγονότων στον χρόνο της μέτρησης, γίνεται είτε με προσαρμογή της κορυφής με γκαουσιανή κατανομή, που είναι και η αναμενόμενη μορφή για τις φωτοκορυφές (με την εντολή FIT), είτε με ολοκλήρωση της κορυφής από την αρχή ως το τέλος της (με την εντολή INTERGRATE). Ανάλογα με τη μορφή της κάθε φωτοκορυφής επιλέγεται από τον χρήστη ποιός από τους δύο τρόπους ανάλυσης είναι κατάλληλος. Το πρόγραμμα υπολογίζει, για καθένα από τους δύο τρόπους, τον αριθμό των γεγονότων (counts) σε κάθε φωτοκορυφή και το σφάλμα τους, το κεντροειδές της φωτοκορυφής και στην περίπτωση που η ανάλυση γίνει με την εντολή FIT υπολογίζεται επιπλέον το

πλάτος της φωτοκορυφής στο μέσον του ύψους της (FWHM – Full Width at Half Maximum). Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα αποσυνέλιξης αλληλο-επικαλυπτόμενων κορυφών. Φωτοκορυφές από το ίδιο ή διαφορετικά ραδιονουκλίδια που εκπέμπουν ακτίνες-γ κοντινών ενεργειών, ανάλογα με την διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή, μπορεί να εμφανίζονται σαν μία κορυφή στο φάσμα. Υπάρχει η δυνατότητα διαχωρισμού των κορυφών αυτών με την εντολή FIT του προγράμματος SPECTRW και η απόδοση στην κάθε κορυφή τα γεγονότα που της αναλογούν, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1.2.



Σχήμα 3.1.2 Αποσυνέλιζη της κορυφής του <sup>212</sup>Pb από τη διπλή κορυφή των <sup>214</sup>Pb και <sup>224</sup>Ra με το πρόγραμμα SPECTRW (δείγμα I-4). Η κορυφή αποτελείται από ακτίνες-γ ενέργειας 238.6 keV του <sup>212</sup>Pb, 241.9 keV του <sup>214</sup>Pb και 241.0 keV του <sup>224</sup>Ra. Οι ενέργειες είναι πολύ κοντά και ο συγκεκριμένος ανιχνευτής δε μπορεί να τις ζεχωρίσει. Με την ανάλυση επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της φωτοκορυφής του <sup>212</sup>Pb από την διπλή κορυφή του <sup>214</sup>Pb και <sup>224</sup>Ra, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό των γεγονότων που προέρχονται από τον <sup>212</sup>Pb.

Το σφάλμα των γεγονότων από την ανάλυση κάθε κορυφής που υπολογίζει το πρόγραμμα δεν λαμβάνει υπόψιν πως το φάσμα που αναλύεται είναι το καθαρό φάσμα και έχει προκύψει από την αφαίρεση του υποβάθρου από το αρχικό φάσμα. Επομένως το σφάλμα στον υπολογισμό των γεγονότων κάθε φωτοκορυφής (*δcounts*) υπολογίζεται ως

$$\delta counts = \sqrt{\delta counts_{BGR}^{2} + \delta counts_{A\rho\chi}^{2}} \approx 2 \cdot \delta counts_{NET}$$
(3.1.1)

όπου δcounts<sub>BGR</sub> το σφάλμα των γεγονότων που προκύπτει από την ανάλυση της φωτοκορυφής του υποβάθρου, δcounts<sub>Apx</sub> το σφάλμα των γεγονότων που προκύπτει από την ανάλυση της κορυφής του αρχικού φάσματος και δcounts<sub>NET</sub> το σφάλμα των γεγονότων όπως προκύπτει από την ανάλυση του καθαρού φάσματος.

Από την ανάλυση των γεγονότων σε κάθε φωτοκορυφή γίνεται ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ενεργότητας (A) σε Bq/kg του κάθε ραδιονουκλιδίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$A = \frac{counts}{I_{\gamma} \cdot eff \cdot time \cdot m}$$
(3.1.2)

όπου counts τα γεγονότα που υπολογίστηκαν από την ανάλυση της φωτοκορυφής,  $I_{\gamma}$  η ένταση της ακτίνας-γ, eff η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια, time ο χρόνος μέτρησης του δείγματος σε sec (για την παρούσα εργασία όλα τα δείγματα μετρήθηκαν 24 h) και m η καθαρή μάζα του μετρούμενου δείγματος σε kg.

Από κάθε ραδιονουκλίδιο επιλέχθηκαν για ανάλυση, σε όσες περιπτώσεις υπήρχε η δυνατότητα, οι φωτοκορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση, οι οποίες δεν επηρεάζονταν από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Όπου αυτό δεν ήταν δυνατό υπολογίστηκαν οι διορθωτικοί παράγοντες για τις ενέργειες αυτές με το πρόγραμμα EFFTRAN [Vidmar, 2005].

Στον πίνακα 3.1.1 παρουσιάζονται οι φωτοκορυφές που αναλύθηκαν για κάθε ραδιονουκλίδιο, η ραδιενεργός σειρά στην οποία ανήκουν, η ένταση της ακτίνας-γ που αναλύεται, η απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια (όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση 2.4.10) και ο συντελεστής διόρθωσης για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης.

Ραδιονουκλίδιο	Ενέργεια (keV)	I <sub>γ</sub> (%)	Ραδιενεργός Σειρά	Ανιχνευτική Ικανότητα	Διορθωτικός Παράγοντας TCS
<sup>40</sup> K	1460.8	10.67	-	0.017	1
<sup>137</sup> Cs	661.7	85.2	-	0.030	1
<sup>214</sup> Pb	351.9	37.1	<sup>238</sup> U	0.048	1.0011
<sup>214</sup> Bi	609.3	46.1	<sup>238</sup> U	0.032	1.1381
<sup>212</sup> Pb	238.6	43.5	<sup>232</sup> Th	0.060	1.0001
<sup>208</sup> Tl	583.2	30.36	<sup>232</sup> Th	0.033	1.1687
<sup>228</sup> Ac	911.2	26.6	<sup>232</sup> Th	0.024	-
<sup>228</sup> Ac	969.0	16.23	<sup>232</sup> Th	0.023	-
<sup>226</sup> Ra	186.2	3.51	<sup>238</sup> U	0.062	1.0002
<sup>235</sup> U	185.7	57.2	<sup>235</sup> U	0.062	1.0337

Πίνακας 3.1.1 Οι κορυφές που αναλύθηκαν, η ραδιενεργός σειρά στην οποία ανήκουν, η ένταση της ακτίνας-γ, η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια και ο συντελεστής διόρθωσης για το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης.

Πιο αναλυτικά, η συγκέντρωση ενεργότητας για το <sup>40</sup>K υπολογίστηκε από τη μόνη ακτίνα-γ που εκπέμπει με ενέργεια 1460.8 keV. Ομοίως, υπολογίστηκε από την ακτίνα-γ με ενέργεια 661.7 keV, η οποία έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα εκπομπής η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>137</sup>Cs. Η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>214</sup>Pb υπολογίστηκε από την ενέργεια των 351.9 keV. Οι ακτίνες αυτές έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα εκπομπής και δεν επηρεάζονται από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης.

Ο υπολογισμός για τη συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>214</sup>Bi πραγματοποιήθηκε από την ενέργεια των 609.3 keV, που έχει τη μεγαλύτερη πιθανότητα εκπομπής, αλλά επηρεάζεται από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Επομένως, έγινε διόρθωση της πειραματικής τιμής με το πρόγραμμα EFFTRAN.

Η συγκέντρωση ενεργότητας για το <sup>212</sup>Pb προέκυψε από την ανάλυση της τριπλής κορυφής του <sup>212</sup>Pb (238.6 keV), του <sup>214</sup>Pb (241.9 keV) και του <sup>224</sup>Ra (241.0 keV). Η ακτίνα-γ ενέργειας 238.6 keV του <sup>212</sup>Pb δεν επηρεάζεται από το φαινόμενο της

πραγματικής άθροισης. Η συγκέντρωση του <sup>212</sup>Pb προέκυψε από την ανάλυση της 238.6 keV μετά από το διαχωρισμό της από τη διπλή κορυφή του <sup>214</sup>Pb και του <sup>224</sup>Ra.

Καμία κορυφή του <sup>228</sup>Ac και του <sup>208</sup>Tl δεν είναι απαλλαγμένη από το φαινόμενο της πραγματικής άθροισης. Για το <sup>228</sup>Ac επιλέχθηκαν για ανάλυση οι δύο φωτοκορυφές με τη μεγαλύτερη ένταση, χωρίς να καταστεί δυνατός ο υπολογισμός της διόρθωσης για τις τιμές αυτές με το πρόγραμμα EFFTRAN. Η τελική συγκέντρωσή του υπολογίστηκε από το σταθμισμένο μέσο όρο της συγκέντρωσης ενεργότητας στις δύο ενέργειες, σύμφωνα με τη σχέση

$$A = \frac{A_1 \cdot I_{\gamma 1} + A_2 \cdot I_{\gamma 2}}{I_{\gamma 1} + I_{\gamma 2}}$$
(3.1.3)

όπου A η τελική συγκέντρωση ενεργότητας σε Bq/kg, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του <sup>228</sup>Ac όπως υπολογίστηκαν από την ανάλυση κάθε φωτοκορυφής (σε Bq/kg) και  $I_{\gamma 1}$ ,  $I_{\gamma 2}$  η ένταση της κάθε ακτίνας-γ.

Για το <sup>208</sup>Tl αναλύθηκε η κορυφή με ενέργεια 583.2 keV, η δεύτερη σε ένταση του ισοτόπου αυτού. Η φωτοκορυφή ενέργειας 2615 keV του <sup>208</sup>Tl, που είναι μεγαλύτερη σε ένταση, ήταν εκτός της ενεργειακής κλίμακας του MCA. Η τιμή για τη συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>208</sup>Tl που υπολογίστηκε διορθώθηκε με το πρόγραμμα EFFTRAN.

Τέλος, η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>235</sup>U προέκυψε από την ανάλυση της διπλής κορυφής του <sup>235</sup>U με το <sup>226</sup>Ra. Η συγκέντρωση ενεργότητας του μητρικού <sup>226</sup>Ra ( $A_{226Ra}$ ) υπολογίστηκε θεωρητικά, από το μέσο όρο των συγκεντρώσεων ενεργότητας του <sup>214</sup>Pb ( $A_{214Pb}$ ) και του <sup>214</sup>Bi ( $A_{214Bi}$ ), που έχουν υπολογιστεί από τις αντίστοιχες φωτοκορυφές. Η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>226</sup>Ra μετατράπηκε σε αριθμό γεγονότων της κορυφής με ενέργεια 186.2 keV μέσω της εξίσωσης (3.1.6). Τα γεγονότα αυτά αφαιρέθηκαν από το σύνολο των γεγονότων της κορυφής 185 keV ( $cps_{1857}$ ) (εξίσωση 3.1.8) και το υπόλοιπο θεωρήθηκε ότι αντιστοιχεί στα γεγονότα του <sup>235</sup>U στην 185.7 keV ( $cps_{1857}$ ). Από τη σχέση (3.1.10) υπολογίστηκε η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>235</sup>U ( $A_{235U}$ ). Αναλυτικά οι υπολογισμοί παρουσιάζονται στις εξισώσεις (3.1.4) έως (3.1.9).

$$A_{226Ra} = \frac{A_{214Bi} + A_{214Pb}}{2}$$
(3.1.4)

$$A_{226Ra} = \frac{cps_{1862}}{eff_{1862} \cdot I_{\gamma-1862} \cdot m}$$
(3.1.5)

όμως

$$cps_{1862} = \mathbf{A}_{226Ra} \cdot eff_{1862} \cdot I_{\gamma-1862} \cdot m \tag{3.1.6}$$

$$cps_{185} = cps_{1862} + cps_{1857} \tag{3.1.7}$$

$$cps_{1857} = cps_{185} - cps_{1862} \tag{3.1.8}$$

$$cps_{235U} = cps_{185.7} \tag{3.1.9}$$

όπου *cps* ο αριθμός των γεγονότων ανά μονάδα χρόνου για κάθε κορυφή, *eff* η απόλυτη απόδοση φωτοκορυφής για κάθε ενέργεια, *I<sub>γ</sub>* η πιθανότητα εκπομπής της ακτίνας-γ και *m* η μάζα του δείγματος.

#### 3.2 Εξαγωγή πειραματικών δεδομένων ραδιονουκλιδίων και πηγές αβεβαιότητας

Η συγκέντρωση ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια μετριέται σε Bq/kg αποξηραμένου δείγματος. Από την ανάλυση, όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 3.1, ανιχνεύθηκαν φυσικά ραδιονουκλίδια από τις σειρές του <sup>232</sup>Th (<sup>208</sup>Tl, <sup>212</sup>Pb, <sup>228</sup>Ac) και του <sup>238</sup>U (<sup>214</sup>Pb, <sup>214</sup>Bi, <sup>226</sup>Ra), το <sup>235</sup>U (από τη σειρά του <sup>235</sup>U), το φυσικό <sup>40</sup>K και το τεχνητό <sup>137</sup>Cs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.1 για το <sup>235</sup>U, το <sup>40</sup>K και το <sup>137</sup>Cs, στον πίνακα 3.2.2 για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th και στον πίνακα 3.2.3 για τα ραδιονουκλίδια της σειράς <sup>238</sup>U. Οι πίνακες συνοδεύονται από τα σχήματα 3.2.1, 3.2.2 και 3.2.3, αντίστοιχα.

Το σφάλμα των μετρήσεων εμπεριέχει την αβεβαιότητα (α) στον υπολογισμό των γεγονότων ανά μονάδα χρόνου, (β) της μάζας του δείγματος και (γ) της απόλυτης απόδοσης φωτοκορυφής.

Πιο συγκεκριμένα:

(α) Το σφάλμα των γεγονότων ανά μονάδα χρόνου (*cps*) υπολογίζεται από τη διάδοση σφαλμάτων σύμφωνα με τη σχέση:

$$\delta cps = \frac{\delta counts}{time} \tag{3.2.1}$$

όπου δcounts το σφάλμα στη μέτρηση των γεγονότων όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση 3.1.1 και time ο χρόνος μέτρησης του δείγματος σε sec.

(β) Το σφάλμα της μάζας (m) του δείγματος ισούται με  $\delta m = 0.01$  g και προκύπτει από την ακρίβεια μέτρησης του ζυγού.

(γ) Το σφάλμα της απόλυτης απόδοσης φωτοκορυφής (*δeff(E)*) για ενέργειες 120 – 1400 keV υπολογίστηκε, ύστερα από προσωπική συνεννόηση με τον ερευνητή Δρ. Λαγογιάννη Τάσο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», με κατάλληλο πρόγραμμα που λαμβάνει υπόψη το συσχετισμό των μεταβλητών της συνάρτησης προσαρμογής. Για τον υπολογισμό του φυσικού <sup>40</sup>K χρησιμοποιήθηκε η πειραματική τιμής της απόδοσης της πηγής του KCl, με το αντίστοιχο πειραματικό σφάλμα.

Επομένως, το σφάλμα της συγκέντρωσης ενεργότητας (A) κάθε στοιχείου σε κάθε ενέργεια υπολογίστηκε από τη διάδοση σφαλμάτων σύμφωνα με τη σχέση:

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial cps} \cdot \delta cps\right)^{2} + \left(\frac{\partial A}{\partial eff} \cdot \delta eff\right)^{2} + \left(\frac{\partial A}{\partial m} \cdot \delta m\right)^{2}} \Rightarrow$$

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\delta cps}{I_{\gamma} \cdot eff \cdot m}\right)^{2} + \left(\frac{cps \cdot \delta eff}{I_{\gamma} \cdot m \cdot eff^{2}}\right)^{2} + \left(\frac{cps \cdot \delta m}{I_{\gamma} \cdot eff \cdot m^{2}}\right)^{2}} \Rightarrow$$

$$\delta A = \frac{cps}{I_{\gamma} \cdot eff \cdot m} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta cps}{cps}\right)^{2} + \left(\frac{\delta eff}{eff}\right)^{2} + \left(\frac{\delta m}{m}\right)^{2}} \Rightarrow$$

$$\delta A = A \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta cps}{cps}\right)^{2} + \left(\frac{\delta eff}{eff}\right)^{2} + \left(\frac{\delta m}{m}\right)^{2}}$$
(3.2.3)

όπου  $\delta A$  το σφάλμα της συγκέντρωσης ενεργότητας σε Bq/kg,  $I_{\gamma}$  η ένταση της ακτίναςγ και eff η απόλυτη απόδοση του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη ενέργεια.

Στον πίνακα 3.2.1 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ενεργότητας για το φυσικό <sup>40</sup>K, το τεχνητό <sup>137</sup>Cs και το <sup>235</sup>U για όλα τα δείγματα. Η συγκέντρωση ενεργότητας για το <sup>40</sup>K κυμαίνεται από 70 Bq/kg έως 340 Bq/kg με υψηλότερες συγκεντρώσεις στην περιοχή 4 (ίζημα θάλασσας και ίζημα παραλίας) και χαμηλότερες συγκεντρώσεις στην περιοχή 1 (ίζημα θάλασσας και ίζημα παραλίας). Η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>235</sup>U στην περιοχή 1 (ίζημα παραλίας) και ζημα θάλασσας) και στην παραλία της περιοχής 4 (Π4) είναι μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας (MDA). Σε όλες τις υπόλοιπες περιοχές η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>235</sup>U έχει συγκέντρωση περίπου 2 Bq/kg. Η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>137</sup>Cs στην περιοχής 4 (Ι4) είναι μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας του <sup>235</sup>U έχει συγκέντρωση περίπου 2 Bq/kg. Η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>137</sup>Cs στην περιοχής 4 (Ι4) είναι μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας του <sup>235</sup>U έχει συγκέντρωση περίπου 1 Bq/kg. Στο σχήμα 3.2.1 παρουσιάζονται η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>137</sup>Cs είναι περίπου 1 Bq/kg. Στο σχήμα 3.2.1 παρουσιάζονται η συγκέντρωση ενεργότητας του φυσικού <sup>40</sup>K, για όλα τα δείγματα.

	Συγκέν	ντρωση Ενεργότητας (	(Bq/kg)
Δείγμα	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs	<sup>235</sup> U
I1	68 ± 6	< 0.8	< 1.1
П1	80 ± 7	< 0.8	< 1.1
I2	178 ± 13	$1.4 \pm 0.3$	$2.0 \pm 0.4$
П2	97 ± 8	< 0.8	$2.5 \pm 0.8$
13	233 ± 16	$1.2 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.4$
I4	338 ± 22	< 0.8	$2.2 \pm 1.0$
П4	300 ± 19	$1.5 \pm 0.7$	< 1.1

**Πίνακας 3.2.1** Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για το φυσικό  $^{40}$ K, το τεχνητό  $^{137}$ Cs και το  $^{235}$ U.



**Σχήμα 3.2.1** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για το φυσικό  $^{40}K$  ανά δείγμα.

Στον πίνακα 3.2.2 και στο σχήμα 3.2.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της σειράς του <sup>232</sup>Th, για όλα τα δείγματα. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.2, στο δείγμα Π1 η τιμή του <sup>228</sup>Ac είναι μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας (MDA) και για τις δύο ενέργειες που

αναλύθηκαν. Στην περιοχή 1 (ίζημα παραλίας και ίζημα θάλασσας) παρατηρούνται οι χαμηλότερες τιμές για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{232}$ Th (~ 3 Bq/kg), ενώ στο ίζημα της θάλασσας της περιοχής 4 (I4) βρίσκονται οι υψηλότερες τιμές (~ 17 Bq/kg) για τα ραδιονουκλίδια της σειράς.

	Σε	ιρά <sup>232</sup> Th	
	Συγκέ	ντρωση Ενεργότητα	ας (Bq/kg)
Δείγμα	<sup>208</sup> Tl	<sup>212</sup> Pb	<sup>228</sup> Ac
I1	$2.8 \pm 0.5$	3.8 ± 0.6	$3.7 \pm 0.7$
Π1	3.3 ± 1.3	3.3 ± 0.5	< 4.6
I2	7.5 ± 1.2	7.9 ± 1.1	7.7 ± 1.6
П2	7.3 ± 1.1	7.8 ± 1.5	$6.5 \pm 2.8$
I3	$12.8 \pm 1.8$	$12.7 \pm 2.0$	$11.9 \pm 2.0$
I4	$17.2 \pm 2.3$	$17.3 \pm 2.3$	$17.0 \pm 2.0$
П4	$12.2 \pm 1.6$	$10.2 \pm 2.0$	9.2 ± 1.5

**Πίνακας 3.2.2** Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th.



**Σχήμα 3.2.2** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{232}$ Th ανά δείγμα.

Στον πίνακα 3.2.3 και στο σχήμα 3.2.3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της σειράς του <sup>238</sup>U, για όλα τα δείγματα. Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.3, στα δείγματα της περιοχής 1 (ίζημα παραλίας και ίζημα θάλασσας) η συγκέντρωση ενεργότητας όλων των ραδιονουκλιδίων της σειράς του <sup>238</sup>U είναι μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας (MDA). Επομένως, στην περιοχή 1 (ίζημα παραλίας και ίζημα θάλασσας) παρατηρούνται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U (< 2 Bq/kg). Αντίθετα στο ίζημα της παραλίας της περιοχής 2 (Π2) βρίσκονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας (~ 20 Bq/kg) για τα ραδιονουκλίδια της σειράς.

	2	Σειρά <sup>238</sup> U	
	Συγκ	έντρωση Ενεργότητα	aς (Bq/kg)
Δείγμα	<sup>214</sup> Pb	<sup>214</sup> Bi	<sup>226</sup> Ra
I1	< 1.9	< 1.8	< 1.9
П1	< 1.9	< 1.8	< 1.9
I2	9.6 ± 1.6	8.3 ± 1.1	8.9 ± 1.0
П2	$19.2 \pm 2.3$	$19.9 \pm 2.3$	$19.5 \pm 1.6$
I3	8.3 ± 1.5	$7.2 \pm 1.0$	$7.8 \pm 0.9$
I4	$9.0 \pm 0.9$	8.8 ± 1.2	$8.9 \pm 0.8$
Π4	$6.4 \pm 0.7$	$7.7 \pm 1.0$	$7.1 \pm 0.6$

**Πίνακας 3.2.3** Αποτελέσματα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{238}U$ 



**Σχήμα 3.2.3** Διάγραμμα της συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{238}U$  ανά δείγμα.

#### 3.3 Εξαγωγή πειραματικών δεδομένων ιχνοστοιχείων και πηγές αβεβαιότητας

Στον πίνακα 3.3.1 και στα σχήματα 3.3.1 και 3.3.2 (σε λογαριθμική κλίμακα) παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (σε ppm), για όλα τα δείγματα. Η αβεβαιότητα της μεθόδου XRF λαμβάνει υπόψιν της την αβεβαιότητα παρασκευής των δειγμάτων και την επαναληψιμότητα μέτρησης του οργάνου (μέγιστο σχετικό σφάλμα 5%). Υπολογίζεται με την παρασκευή 10 δειγμάτων από το ίδιο υλικό και μετρώντας τα διαδοχικά.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.3.1, η συγκέντρωση του As παρουσιάζει μέγιστη τιμή στο υποθαλάσσιο ίζημα της περιοχής 2 (3382 ppm) και ελάχιστη τιμή στην περιοχή 4 (~ 35ppm). Η συγκέντρωση του Ba μεγιστοποιείται στο ίζημα της παραλίας της περιοχής 2 (~ 1071 ppm) και ελαχιστοποιείται στις περιοχές 1 και 4 (140-163 ppm). Το Cr έχει μέγιστη συγκέντρωση στο ίζημα της παραλίας της περιοχής 2 (140 ppm), ενώ ελάχιστη συγκέντρωση παρουσιάζει στις περιοχές 1 και 4 (52 – 62 ppm). Όμοια, ο Cu παρουσιάζει μέγιστες συγκεντρώσεις στην περιοχή 2 (~ 119 ppm) και ελάχιστες συγκεντρώσεις στις περιοχές 1 και 4 (8-15 ppm). Το Mn έχει μέγιστη συγκέντρωση στο υποθαλάσσιο ίζημα της περιοχή 2 (7162 ppm) και ελάχιστες συγκεντρώσεις στο

υποθαλάσσιο ίζημα της περιοχής 1 και στην περιοχή 4 (333-390 ppm). Η συγκέντρωση του Ni ελαχιστοποιείται στις περιοχές 1 και 4 (19-24 ppm) και μεγιστοποιείται στην περιοχή 2 (~ 56 ppm). Ο Pb παρουσιάζει μέγιστο στην παραλία της περιοχής 2 (5986 ppm) και ελάχιστο στην περιοχή 4 (~ 134 ppm). Η μέγιστη συγκέντρωση του Sr εμφανίζεται στην παραλία της περιοχής 1 (1068 ppm) και η ελάχιστη στην παραλία της περιοχής 2 (224 ppm). Το V έχει ελάχιστη συγκέντρωση στην περιοχή 1 (~ 37 ppm) και μέγιστη στο υποθαλάσσιο ίζημα της περιοχής 2 (152 ppm). Ο Zn έχει μέγιστη συγκέντρωση στην παραλία της περιοχής 2 (8077 ppm) και ελάχιστη στην περιοχή 4 (~ 146 ppm). Τέλος, το Zr παρουσιάζει ελάχιστη συγκέντρωση στην περιοχή 1 (5 ppm) και μέγιστη συγκέντρωση στην περιοχή 4 (75 ppm).

	As	Ba	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Zr
Δείγμα						ppm	l				
I1	53	140	59	8	342	20	201	859	39	97	5
Π1	69	155	58	15	947	24	391	1068	35	181	5
I2	3382	551	105	121	7162	52	3328	450	152	6944	49
П2	885	1071	140	117	4289	60	5986	224	83	8077	34
I4	35	144	62	13	333	21	122	835	79	144	79
Π4	34	163	52	12	390	19	146	636	71	147	70

Πίνακας 3.3.1 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων για όλα τα δείγματα



**Σχήμα 3.3.1** Διάγραμμα σε λογαριθμική κλίμακα με τις συγκεντρώσεις του As, Ba, Mn, Pb, Sr και Zn, για όλα τα δείγματα.



**Σχήμα 3.3.2** Διάγραμμα σε λογαριθμική κλίμακα με τις συγκεντρώσεις του Cr, Cu, Ni, V και Zr, για όλα τα δείγματα.

Δείγμα	Ποσοστό άμμου (%)
I 1	98
П1	97
I 2	61
П 2	100
I 3	72
I 4	93
Π4	99

#### 3.4 Αποτελέσματα κοκκομετρίας

Στον πίνακα 3.4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης που έγινε για την εκτίμηση της κατανομής του μεγέθους του κόκκου κάθε δείγματος (ενότητα 2.2.3). Το μέγεθος του κόκκου μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικές κατηγορίες: α) πάνω από 63 μm, που θεωρείται αμμώδες (sand) και β) κάτω από 63 μm που θεωρείται ίλυς-άργιλος (mud).

Παρατηρείται πως όλα τα δείγματα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άμμο (πάνω από 90%), με εξαίρεση τα ιζήματα των περιοχών 2 και 3 (Ι2 και Ι3 αντίστοιχα), τα οποία αποτελούνται σε μικρότερο ποσοστό από άμμο (61% και 72% αντίστοιχα).

Πίνακας 3.4.1 Ποσοστιαία αποτελέσματα κοκκομετρίας

# 3.5 Συγκρίσεις συγκεντρώσεων ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων με άλλες μελέτες, με τιμές αναφοράς και μεταξύ τους

Στο κεφάλαιο αυτό συγκρίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της παρούσας εργασίας με συγκεντρώσεις που έχουν καταγραφεί στην Ελλάδα και στον κόσμο, όπου υπάρχει ανθρωπογενής δραστηριότητα, καθώς και με τον παγκόσμιο μέσο. Στη συνέχεια, γίνεται σύγκριση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί παλαιότερα στην περιοχή και με τιμές αναφοράς κρατικών οργανισμών, ενώ γίνεται αναφορά και στην περιεκτικότητα των διάφορων πετρωμάτων του Λαυρίου σε ιχνοστοιχεία. Ακολουθεί η σύγκριση των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων και των βαρέων μετάλλων μεταξύ των περιοχών μελέτης. Τέλος, πραγματοποιείται η σύγκριση των τιμών που βρέθηκαν σε κάθε περιοχή στο ίζημα της παραλίας και στο αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα.

# 3.5.1 Σύγκριση των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων με άλλες μελέτες

Στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν δημοσιευμένα δεδομένα για τις συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας. Στον πίνακα 3.5.1 παρουσιάζονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες συγκεντρώσεις ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και δεδομένα από μελέτες στην Ελλάδα και στον κόσμο που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Μέχρι στιγμής, δεν έχουν καθιερωθεί διεθνή επίπεδα συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων τα οποία θα δηλώνουν τον βαθμό επικινδυνότητας κάθε περιοχής, οπότε έγινε σύγκριση των τιμών της παρούσας μελέτης με τιμές αναφοράς από μετρήσεις σε παγκόσμια κλίμακα.

Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη των [(Anagnostakis et al., 1996); (Anagnostakis et al., 2002)] αφορούσε στη χαρτογράφηση της φυσικής ραδιενέργειας σε όλη την Ελλάδα. Συγκρίνοντας με τις τιμές που αναμένονται για τη χερσόνησο της Λαυρεωτικής παρατηρούμε ότι στην παρούσα εργασία βρέθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας. Ειδικότερα, για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U οι συγκεντρώσεις ενεργότητας υπολογίστηκαν έως και 15 φορές μικρότερες, για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th έως και 5 φορές μικρότερες, του <sup>226</sup>Ra έως και 8 φορές μικρότερες και του <sup>40</sup>K έως και 4 φορές μικρότερες.

Σε σχέση με άλλες περιοχές στην Ελλάδα και στον κόσμο που επηρεάζονται από ανθρώπινες δραστηριότητες [(Ελευθερίου, 2014); (Παππά, 2014); (ΙΑΕΑ, 2005)] στην παράκτια περιοχή της Λαυρεωτικής παρατηρούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας. Σε σύγκριση με τις τρεις αυτές μελέτες παρατηρείται ότι για όλα τα ραδιονουκλίδια η μέγιστη τιμή της παρούσας μελέτης είναι περίπου ίση με την ελάχιστη τιμή στις υπόλοιπες μελέτες. Εξαίρεση αποτελεί η υψηλότερη συγκέντρωση του φυσικού <sup>40</sup>K στο Λαύριο συγκρινόμενη με ορυχείο Pb και Zn στην Πολωνία [ΙΑΕΑ, 2005], όπου η μέγιστη τιμή της παρούσας μελέτης είναι 2 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη της Πολωνίας.

Από τη μελέτη σε όλη την Ελλάδα [UNSCEAR, 2000] παρατηρείται ότι στην παράκτια περιοχή του Λαυρίου η συγκέντρωση ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων βρίσκεται μέσα στα όρια για τη χώρα και μάλιστα βρίσκονται στο χαμηλό εύρος των τιμών αυτών. Επίσης, συγκρίνοντας με τον παγκόσμιο μέσο [UNSCEAR, 2000] παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ενεργότητας όλων των ραδιονουκλιδίων ανήκουν στις χαμηλές τιμές, καθώς οι μέγιστες τιμές για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U και <sup>232</sup>Th και το <sup>226</sup>Ra της παρούσας εργασίας ισούνται με το κατώτατο όριο του παγκόσμιου μέσου και η μέγιστη τιμή που βρέθηκε για το <sup>40</sup>K βρίσκεται στο χαμηλό εύρος των παγκόσμιων τιμών.

		<sup>238</sup> U*	<sup>232</sup> Th*	<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K
			(Bq/kg	)	
Παράκτια	min	<1.9	3	<1.9	75
Λαυρεωτικής <sup>1</sup>	max	16	18	19	375
Περιοχή	min	30	15	15	300
Λαυρεωτικής <sup>2, 3</sup>	max	45	35	35	600
Στοατώνι <sup>4</sup>	min	19	22	19	419
21941071	max	101	33	97	696
Θερμαϊκός	min		19	26	350
Κόλπος <sup>5</sup>	max		60	68	542
Ορυχείο Zn &	min		16	26	80
Ρb Πολωνία <sup>6</sup>	max		61	76	194
Ελλάδα <sup>7</sup>	min	1	1	1	12
	max	240	190	240	1570
Παγκόσμιος	min	16	11	17	140
μέσος <sup>7</sup>	max	110	64	60	850

Πίνακας 3.5.1 Συγκεντρωτικός πίνακας των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων στην Ελλάδα και στον κόσμο (1: [Παρούσα εργασία], 2: [Anagnostakis et al., 1996], 3: [Anagnostakis et al., 2002], 5: [Ελευθερίου, 2014], 4: [Παππά, 2014], 6: [IAEA, 2005], 7: [UNSCEAR, 2000])

\* Αναφέρονται οι μέγιστες και οι ελάχιστες συγκεντρώσεις για τα ραδιονουκλίδια της σειράς, και όχι για το  $^{238}\rm{U}$  και το  $^{232}\rm{Th}.$ 

### 3.5.2 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων με άλλες μελέτες στην περιοχή, με την ορυκτολογία της περιοχής και με τιμές αναφοράς

Στον πίνακα 3.5.2 παρουσιάζονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία σε σύγκριση με άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην περιοχή της Λαυρεωτικής [(Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006); (Δημητριάδης et al., 2008); (Zotiadis & Kelepertzis, 1997)]. Επίσης, δίνονται δεδομένα για τις ελάχιστες, τις μέγιστες και τις μέσες τιμές των ιχνοστοιχείων στα πετρώματα της Λαυρεωτικής [Δημητριάδης et al., 2008]. Τέλος, παρατίθεται τα όρια για τις τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο ίζημα, σύμφωνα με τις οδηγίες κρατικών οργανισμών (NYSDEC, ANZECC). Για κάθε ιχνοστοιχείο του ιχνοστοιχείου για την οποία οι τοξικές επιδράσεις γίνονται εμφανείς στους έμβιους οργανισμούς και η υψηλή τιμή (severe) αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση πάνω από την οποία είναι δυνατή η εξάλειψη των βενθικών οργανισμών (οργανισμοί που ζουν κατά κύριο λόγο στο ίζημα) [ANZECC, 2000].

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των As, Cr, Ni και Pb σε όλες τις περιοχές μελέτης είναι μεγαλύτερες από το χαμηλό κατώφλι που θέτουν κρατικοί οργανισμοί [(ANZECC, 2000); (NYSDEC, 1999)], για το οποίο υπάρχουν επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς. Στην περιοχή μελέτης βρίσκονται συγκεντρώσεις των As, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn μεγαλύτερες επιπλέον από το ανώτατο κατώφλι που θέτουν οι οργανισμοί αυτοί. Από αυτές τις συγκεντρώσεις οι τιμές του Cr, Cu και Ni είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με τις τιμές αναφοράς. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των As, Mn, Pb και Zn είναι 100, 7, 40 και 15 φορές μεγαλύτερες από το υψηλό κατώφλι, πάνω από το οποίο υπάρχουν σοβαρές επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς. Στις περιπτώσεις που οι τιμές αναφοράς των δύο οργανισμών δε συμφωνούσαν μεταξύ τους, για τη σύγκριση χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των δύο τιμών.

Η μελέτη των [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006], περιλάμβανε την ανάλυση θαλάσσιων επιφανειακών ιζημάτων στον ευρύτερο θαλάσσιο χώρο ανατολικά της Λαυρεωτικής χερσονήσου και μέρος της ήταν και η περιοχή ανάλυσης της παρούσας εργασίας. Οι τιμές που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη συμφωνούν με τη μελέτη των [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006], με μοναδική εξαίρεση το Ba, για το οποίο στην εργασία αυτή η μέγιστη τιμή βρέθηκε 2 φορές πιό υψηλή. Όμως η μέση τιμή του Ba, που αναμένεται για τα πετρώματα της Λαυρεωτικής [Δημητριάδης et al., 2008], παρατηρείται να είναι ίση με τη μέγιστη τιμή που βρέθηκε στην παρούσα εργασία.

Η μελέτη των [Zotiadis & Kelepertzis, 1997] αφορά στην ανάλυση θαλάσσιων επιφανειακών ιζημάτων σε αποστάσεις 11 έως 300 m νοτιοανατολικά από την ακτή της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Στα περισσότερα βαρέα μέταλλα οι δύο μελέτες συμφωνούν μεταξύ τους. Στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν λίγο υψηλότερες τιμές στο As, Mn, Pb και Zn, αλλά σε όλες τις περιπτώσεις ήταν κάτω από 1.5 φορά μεγαλύτερες. Διπλάσιες τιμές βρέθηκαν από τους [Zotiadis & Kelepertzis, 1997] για το Cu και το Ni.

Στη μελέτη σε όλη την έκταση της Λαυρεωτικής χερσονήσου [Δημητριάδης et al., 2008] παρατηρούνται σημαντικά υψηλότερες τιμές σε όλα τα βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των As, Cr, Ni και Zn βρίσκονται έως 2, 18, 28 και 6 φορές υψηλότερες, ενώ 12 φορές υψηλότερες βρίσκονται οι συγκεντρώσεις του Cu και του Pb.

Από τους [Δημητριάδης et al., 2008] παρουσιάζονται το εύρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε όλους τους τύπους πετρωμάτων στο Λαύριο, καθώς και η μέση τιμή για κάθε στοιχείο. Παρατηρείται ότι στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν συγκεντρώσεις για το As και το Pb 3 φορές υψηλότερες από τις μέγιστες τιμές που αναμένονται στα πετρώματα, ενώ για τον Zn μετρήθηκαν 1.5 φορές υψηλότερες τιμές αντίστοιχα.

		As	Ba	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	>	Zn	Zr
						udd	e					
Παράκτια	min	34	140	52	8	333	19	122	224	35	67	S
Λαυρεωτικής <sup>1</sup>	max	3382	1071	140	121	7162	60	5986	1068	152	8077	79
Παράκτια	min	9	26	3	7	174	9	83	105		51	
Λαυρεωτικής <sup>2</sup>	max	7616	454	197	360	10795	139	6791	2304		9930	
Παράκτια	min	9		16	3	80	26	20			15	
Λαυρεωτικής <sup>3</sup>	max	2857		116	270	5565	122	4486			5763	
Χερσόνησος	min	9		1	7		3	24			28	
$\Lambda$ αυρεωτικής <sup>4</sup>	max	7066		2575	1397		1636	70032			51068	
Πετοδυιατα	min	<0.5	40	<0.1	ю	100	<0.1	<0.1		<0.1	9>	
Amacaritan <sup>4</sup>	max	1032	108000	610	225	25000	1600	1850		71	5200	
Simmedons	mean	0.89	1067	100	33	1831	168	LL		13	211	
Τιμές	low	9		26	16	460	16	31			120	
Αναφοράς <sup>5</sup>	Sev.	33		110	110	1110	75	250			820	
Τιμές	low	9		26	16	460	16	31			120	
Αναφοράς <sup>6</sup>	Sev.	33		110	110	1100	50	110			270	
$H$ ivakac 352 $\Sigma_n$	LUNDTURSHIM	ικός πίνι		014374441	شعوميه	των βαρέ		11an 570	10103# A		TO 0001270	101

Ααυρίου και οι συγκεντρώσεις για τις οποίες, σύμφωνα με κρατικούς μηχανισμούς, παρατηρούνται επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς. (1: [Παρούσα Εργασία], 2: [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006], 3: [Zotiadis & Kelepertzis, 1997], 4: (1: [Παρούσα Εργασία], 2: [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, [Δημητριάδης et al., 2008], 5: [ANZECC, 2000], 6: [NYSDEC, 1999])

# 3.5.3 Σύγκριση των συγκεντρώσεων ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων μεταξύ των περιοχών της μελέτης

Όσον αναφορά στις συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων, το  $^{137}$ Cs και  $^{235}$ U έχουν χαμηλές και συγκρίσιμες τιμές σε όλες τις περιοχές μελέτης. Το  $^{40}$ K είναι από 1.5 έως 5 φορές υψηλότερο στην περιοχή 4, αλλά όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μέγιστη αυτή τιμή που μετρήθηκε είναι χαμηλή. Στην περιοχή 2 (παραλία) βρίσκονται από 2 έως 9 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{238}$ U ( $^{214}$ Pb,  $^{214}$ Bi,  $^{226}$ Ra), αν και πάλι συγκρινόμενες με παγκόσμιες τιμές είναι πολύ χαμηλές.

Σχετικά με τα βαρέα μέταλλα στην περιοχή 2 παρατηρούνται σημαντικά υψηλότερες τιμές για το As, Mn, Pb και Zn, οι οποίες είναι έως 100, 22, 50 και 83 φορές υψηλότερες αντίστοιχα, από τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης. Επομένως η περιοχή 2, όσον αναφορά στα βαρέα μέταλλα, είναι επιβαρυμένη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης.

### 3.5.4 Σύγκριση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και των ραδιονουκλιδίων στο ίζημα της θάλασσας και στο ίζημα της παραλίας

Σχετικά με τα ραδιονουκλίδια, από τους πίνακες 3.1.1, 3.1.2 και 3.1.3, παρατηρείται ότι στο ίζημα της παραλίας και στο υποθαλάσσιο ίζημα της ίδια περιοχής βρίσκουμε τις ίδιες τιμές για το <sup>137</sup>Cs και το <sup>235</sup>U σε όλες τις περιοχές, για το <sup>40</sup>K και για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>238</sup>U στις περιοχές 1 και 3 και για τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th στις περιοχές 1 και 2. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή 2 η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>40</sup>K στο υποθαλάσσιο ίζημα είναι 2 φορές υψηλότερη από το αντίστοιχο ίζημα της παραλίας, και αντίθετα η συγκέντρωση ενεργότητας του <sup>238</sup>U είναι 2 φορές υψηλότερη στο ίζημα της παραλίας σε σχέση με το αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα. Στην περιοχή 4, τα ραδιονουκλίδια της σειράς του <sup>232</sup>Th είναι 1.5 φορές υψηλότερα στο υποθαλάσσιο ίζημα σε σχέση με το αντίστοιχο ίζημα της παραλίας.

Όσον αναφορά στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, ίδιες τιμές συναντώνται στο υποθαλάσσιο ίζημα και το αντίστοιχο ίζημα της παραλίας σε όλες τις περιοχές μελέτης για το Cr, το Cu, το Ni και το Zr. Επίσης στις περιοχές 1 και 3 βρίσκονται επιπλέον ίδιες τιμές για το As, το Ba, το Sr, το V και το Zn. Στην περιοχή 1 συναντώνται 3 και 1.5 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ίζημα της παραλίας σε σχέση με το αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα για το Mn και το Pb αντίστοιχα. Στην

περιοχή 2 υψηλότερες συγκεντρώσεις στο υποθαλάσσιο ίζημα παρατηρούνται για το As, το Mn, το Sr και το V, οι οποίες είναι 4, 1.5, 1.5 και 2 φορές υψηλότερες από το αντίστοιχο ίζημα της παραλίας. Υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ίζημα της παραλίας 2 βρίσκονται για το Ba, το Pb και το Zn, οι οποίες είναι 2, 1.5 και 1.2 φορές υψηλότερες από το αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα. Παρόλα αυτά, σε όσες περιοχές παρατηρούνται υψηλές τιμές στο υποθαλάσσιο ίζημα (σε σχέση με τιμές αναφοράς) παρατηρούνται και υψηλές τιμές στο αντίστοιχο ίζημα της παραλίας.

# 4

### Συμπεράσματα

Στόχος της μελέτης αυτής ήταν η παροχή δεδομένων για τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας και τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής χερσονήσου. Τα επίπεδα αυτά καθορίστηκαν μέσω των μεθόδων της φασματοσκοπίας-γ και XRF, αντίστοιχα. Παρόλη την έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε για αιώνες στην περιοχή, δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία δεδομένα για τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής.

Η μελέτη **της φυσικής ραδιενέργειας** στην παράκτια περιοχή της Λαυρεωτικής έδειξε:

- Τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας του <sup>40</sup>K σε όλες τις περιοχές ανήκαν στο χαμηλό εύρος τιμών σε σύγκριση με τον παγκόσμιο μέσο, αλλά και με τις μετρήσεις σε όλη την Ελλάδα. Οι διαφοροποιήσεις των συγκεντρώσεων ενεργότητας μεταξύ των περιοχών είναι πιθανό να οφείλονται στην ορυκτολογία κάθε περιοχής, αλλά απαιτούνται περισσότερες μετρήσεις πάνω στο θέμα.
- Η συγκέντρωση ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της σειράς του <sup>238</sup>U ανήκε σε όλες τις περιοχές μελέτης στο χαμηλό εύρος τιμών σε σχέση με τον παγκόσμιο μέσο. Επίσης, ανήκε στο χαμηλό εύρος των τιμών για τις συγκεντρώσεις ενεργότητας που έχουν μετρηθεί σε όλη την Ελλάδα.
- Η συγκέντρωση ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της σειράς του <sup>232</sup>Th σε όλες τις περιοχές μελέτης είναι χαμηλή συγκρινόμενη με τον παγκόσμιο μέσο και με τις τιμές αναφοράς για την Ελλάδα.

91

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων των σειρών του <sup>232</sup>Th και του <sup>238</sup>U, καθώς και του <sup>226</sup>Ra, βρέθηκαν χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις ενεργότητας άλλων περιοχών στην Ελλάδα και τον κόσμο που επηρεάζονται από ανθρωπογενής δραστηριότητες.

Επομένως, σε όλες τις περιοχές μελέτης δεν υπάρχει ραδιολογικό ρίσκο για τους ανθρώπους και τους οργανισμούς που ζουν στην περιοχή. Ωστόσο απαιτείται χαρτογράφηση της όλης περιοχής για τις συγκεντρώσεις των NORM, η οποία πρέπει να υλοποιηθεί σε συνεργασία με τους αρμόδιους φορείς προστασίας του περιβάλλοντος.

Από τη μελέτη της παρούσας εργασίας παρουσιάζεται το πρόβλημα της έλλειψης δεδομένων των συγκεντρώσεων της φυσικής ραδιενέργειας, τόσο σε περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όσο και γενικότερα. Στη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα για την παρακολούθηση των επιπέδων φυσικής ραδιενέργειας και δεν έχουν θεσπιστεί επίπεδα συγκεντρώσεων φυσικών ραδιονουκλιδίων πάνω από τα οποία υπάρχει κίνδυνος για τους ανθρώπους και τους οργανισμούς της περιοχής.

Η μελέτη των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στην παράκτια περιοχή της Λαυρεωτικής έδειξε υψηλές τιμές σε σύγκριση με τιμές αναφοράς σε όλες τις περιοχές μελέτης και σημαντικά υψηλότερες τιμές στην περιοχή 2 (Οξυγόνο). Πιο συγκεκριμένα:

- Η συγκέντρωση του As βρέθηκε υψηλότερη από το υψηλό κατώφλι που θέτουν οι κρατικοί οργανισμοί σε όλες τις περιοχές μελέτης, ενώ στην περιοχή 2 μετρήθηκε έως και 100 φορές πιο υψηλή από τις τιμές αναφοράς.
- Το Cr, ο Cu και το Ni βρέθηκαν σε όλες τις περιοχές μελέτης υψηλότερα από το χαμηλό κατώφλι που θέτουν οι κρατικοί οργανισμοί.
- Η συγκέντρωση του Μη στην περιοχή 2 βρέθηκε έως και 7 φορές υψηλότερη από το υψηλό κατώφλι που θέτουν οι κρατικοί οργανισμοί.
- Η συγκέντρωση του Pb μετρήθηκε σε όλες τις περιοχές υψηλότερη του χαμηλού κατωφλίου που θέτουν κρατικοί οργανισμοί, ενώ στην περιοχή 2 βρέθηκε έως και 33 φορές υψηλότερη από το υψηλό κατώφλι που θέτουν οι οργανισμοί αυτοί.
- Η συγκέντρωση του Zn στην περιοχή 2 βρέθηκε έως και 8 φορές υψηλότερη από το υψηλό κατώφλι που θέτουν οι κρατικοί οργανισμοί.

Επομένως, παρουσιάζεται η ανάγκη παρακολούθησης της παράκτιας περιοχής της Λαυρεωτικής χερσονήσου, ώστε να μελετηθεί αν οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν οφείλονται σε εποχιακούς παράγοντες και να διερευνηθεί η εξέλιξη τους με το χρόνο. Επιβαρυμένη φαίνεται να είναι η περιοχή 2 σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης στην οποία:

- Η συγκέντρωση του As βρέθηκε έως και 100 φορές υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης.
- Η συγκέντρωση του Μη βρέθηκε έως και 22 φορές υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης.
- Η συγκέντρωση του Pb βρέθηκε έως και 50 φορές υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης.
- Η συγκέντρωση του Zn βρέθηκε έως και 83 φορές υψηλότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες περιοχές μελέτης.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων με άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν στην περιοχή της Λαυρεωτικής παρατηρείται:

- Καλή συμφωνία με τις μελέτες θαλάσσιων επιφανειακών ιζημάτων στα παράκτια της Λαυρεωτικής χερσονήσου [(Zotiadis & Kelepertzis, 1997);
   (Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006)]
- Η χερσαία ζώνη της Λαυρεωτικής [Δημητριάδης et al., 2008] είναι σημαντικά πιο επιβαρυμένη από τις περιοχές μελέτης της παρούσας εργασίας (υποθαλάσσιο ίζημα και ίζημα παραλίας).
- Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην παράκτια ζώνη της Λαυρεωτικής που μετρήθηκαν το 2013 για την παρούσα εργασία δεν έχουν αλλάξει από το 1997 [Zotiadis & Kelepertzis, 1997] και το 2006 [Κελεπερτζής & Αλεξάκης, 2006].

Τέλος, από τη σύγκριση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο υποθαλάσσιο ίζημα και στο ίζημα της παραλίας κάθε περιοχής, παρατηρείται:

- Τδιας τάξης μεγέθους συγκεντρώσεις ενεργότητας για το  $^{40}$ K, το  $^{137}$ Cs, το  $^{235}$ U, τα ραδιονουκλίδια της σειρά του  $^{232}$ Th και τα ραδιονουκλίδια της σειράς του  $^{238}$ U στο ίζημα της παραλίας και στο αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα.
- Τδιας τάξης μεγέθους συγκεντρώσεις για όλα τα βαρέα μέταλλα στο ίζημα της παραλίας και στο αντίστοιχο υποθαλάσσιο ίζημα.

Για όλες τις περιοχές που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, δεν βρέθηκε κάποια περιοχή η οποία να είναι επιβαρυμένη μόνο ως προς το υποθαλάσσιο ίζημα ή το ίζημα της παραλίας. Για τα βαρέα μέταλλα, όπου βρέθηκαν υψηλές τιμές σε σύγκριση με τιμές αναφοράς, σε όσες περιπτώσεις υπήρχε επιβάρυνση στο ίζημα της θάλασσας υπήρχε επιβάρυνση και στο αντίστοιχο ίζημα της παραλίας.

Τα νέα δεδομένα θα συνεισφέρουν σημαντικά στην χαρτογράφηση της όλης περιοχής με σκοπό την ταυτοποίηση των ρυπασμένων περιοχών για μελλοντική αποκατάστασή τους. Η μελέτη των συγκεντρώσεων των ραδιοτοξικών μετάλλων σε χωρική και χρονική βάση θα δώσει σημαντική πληροφορία στους αρμόδιους φορείς και εμπειρογνώμονες για την αποκατάσταση των περιοχών που φιλοξενούν κολυμβητές και γενικότερα στις περιοχές που είναι κατοικήσιμες από μόνιμους κατοίκους.

### Βιβλιογραφικές αναφορές

Ασημακόπουλος, Π.Α., 2005. Εισαγωγή στην Πυρηνική Φυσική, 2<sup>η</sup> Έκδοση. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Γαζής, Ε.Ν., 2008. Ιοντίζουσες Ακτινοβολίες. Παπασωτηρίου, Αθήνα.

Δημητριάδης, Α., Βέργου. Α., Βλαχογιάννης. Ν., 2008. Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικάμεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. Πρακτικά της Θ' Επιστημονικής Συνάντησης ΝΑ Αττικής. Λαύριο Αττικής (13-16 Απριλίου 2000). Εταιρία Μελετών Νοτιοανατολικής Αττικής, Καλύβια Θορικού Αττικής, σελ. 573-624.

Δημητριάδης, Α., Βέργου, Α., Τσόμπος, Π., Στεφούλη, Μ., 2004. Η χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων της ρύπανσης της Λαυρεωτικής Χερσονήσου στο σχεδιασμό χρήσεων γης. Πρακτικά της Ι' Επιστημονικής Συνάντησης ΝΑ Αττικής. Καλύβια Θορικού (28 Νοεμβρίου - 1 Δεκεμβρίου 2002). Εταιρεία Μελετών Νοτιοανατολικής Αττικής, Καλύβια Θορικού Αττικής, σελ. 149-177.

Ελευθερίου, Γ., 2014. Χωροχρονική διασπορά ραδιονουκλιδίων στο υδάτινο περιβάλλον. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Κελεπερτζής, Α., Αλεξάκης, Δ., 2006. Η σχέση μεταξύ της γεωχημείας των ιζημάτων του θαλάσσιου πυθμένα ανατολικά της Λαυρεωτικής χερσονήσου και των μεταλλευτικών και μεταλλουργικών δραστηριοτήτων της Λαυρεωτικής. Ενημερωτικό δελτίο ελληνικής ιζηματολογικής ένωσης «Ηιών» Τεύχος 3, Άρθρο 00014.

Παππά, Φ., 2014. Μελέτη και διασπορά ραδιο-τοξικών μετάλλων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε παράκτια ζώνη της Χαλκιδικής. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Åberg, G., Charalampides, G., Fosse, G., Hjelmseth, H., 2001. The use of Pb isotopes to differentiate between contemporary and ancient sources of pollution in Greece. Atmospheric Environment 35, 4609-4615.

Anagnostakis, M.J., Hinis, E.P., Simopoulos, S.E., Angelopoulos, M.G., 1996. Natural radioactivity mapping of Greece surface soils. Environment International 22 Supl. 1, S3-S8.

Anagnostakis M.J., Hinis E.P., Simopoulos S.E., 2002. Uranium-238 and its daughter products in Greek surface soils. NRE VII, Proceedings of International Symposium May 20-24, Rhodes, Greece.

Apostolopoulos, G., 2014. Combined geophysical investigation for the detection of ancient metallurgical installations near Keratea City, Greece. Journal of Applied Geophysics 104, 17–25.

Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC), and Agriculture and Resource Management Council of Australian and New Zealand, 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality Volume 2, Chapter 8.

Bagatelas, C., Tsabaris, C., Kokkoris, M., Papadopoulos, C.T., Vlastou, R., 2010. Determination of marine gamma activity and study of the minimum detectable activity (MDA) in 4pi geometry based on Monte Carlo simulation. Environ Monit Assess 165, 159–168.

Cottingham, W.N., Greenwood, D.A., 1992. Εισαγωγή στην Πυρηνική Φυσική. Μετάφραση: Καλλίμαχος Σαρηγιάννης. Τυπωθήτω, Αθήνα.

Currie, L.A., 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Analytical Chemistry 40 No 3, 586-593. Debertin, K., 1984. The effect of correlations in the efficiency calibration of germanium detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 226, 566-568.

Debertin, K., Helmer, R.G., 1988. Gamma and X-ray spectrometry with semiconductors detectors. North Holland, Amsterdam.

Debertin, K., Schötzig, U., 1979. Coincidence summing corrections in Ge(Li)spectrometry at low source-to-detector distances. Nuclear Instruments and Methods 158, 471-477.

Gilmore, G.R., 2008. Practical Gamma-ray Spectrometry, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Warrington, UK.

International Atomic Energy Agency (IAEA). Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. IAEA-TECDOC-1360. Vienna: 2003.

International Atomic Energy Agency (IAEA). Naturally occurring radioactive materials (NORM IV). IAEA-TECDOC-1472. Proceeding of an international conference. Szczyrk, Poland: 2005.

Jung, M.C., Thorton, I., 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. Applied Geochemistry 11, 53-59.

Kalfas, C.A., 2013. A modern nuclear spectroscopy software package. Adv. Nucl. Phys. Proceedings of 20th Hellenic Conference on Nuclear Physics, Athens, Greece, vol. 159.

Karageorgis A.P., Kambouri G., Papageorgiou A., 2012. Determination of trace elements in coastal sediment HCMR X-Ray laboratory, Lab Code No 11, Intercomparison Exercise IAEA-458, Hellenic Centre of Marine Research.

Knoll, G.F., 1989. Radiation Detection and Measurement, Third Edition. John Wiley and Sons, New York.

Lepy, M.-C., 2010. Detection Efficiency. International Atomic Energy Agency Technical Visit on Coincidence summing and geometry correction in gamma spectrometry. Vienna.

Lilley, J., 2001. Nuclear Physics Principals and Applications. John Wiley and Sons, Chichester.

Liu, G., Tao, L., Liu, X., Hou, J., Wang, A., Li, R., 2013. Heavy metal speciation and pollution of agricultural soils along Jishui River in non-ferrous metal mine area in Jiangxi Province, China. Journal of Geochemical Exploration 132, 156-163.

Marmier, P., Sheldon, E., 1969. Physics of nuclei and particles, Volume I. Academic Press, New York.

New York State Department of Environmental Conservation (NYSDEC) - Division of fish, wildlife and marine resources, 1999. Technical guidance for screening contaminated sediments.

Nikolic, J., Vidmar, T., Jokovic, D., Rajacic, M., Todorovic, D., 2014. Calculation of HPGe efficiency for environmental samples: comparison of EFFTRAN and GEANT4. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 763, 347-353.

Panagopoulos, I., Karayannis, A., Adam, K., Aravossis, K., 2009. Application of risk management techniques for the remediation of an old mining site in Greece. Waste Management 29, 1739–1746.

Ramos-Lerate, I., Barrera, M., Ligero, R.A., Casas-Ruiz, M., 1997. A new summingcorrection method for gamma-efficiency calibration with multi-gamma-ray radionuclides. Nuclear Instruments and Methods A 395, 202-206.

Skarpelis, N., Argyraki, A., 2009. Geology and Origin of Supergene Ore at the Lavrion Pb-Ag-Zn Deposit, Attica, Greece. Resource Geology 59, 1–14.

Stamatis, G., Voudouris, K., Karefilakis, F., 2001. Groundwater pollution by heavy metals in historical mining area of Lavrio, Attica, Greece. Water, Air, and Soil Pollution 128, 61–83.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiaton (UNSCEAR), 2000. Sources and effects of ionizing radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. Annex B. New York.

Vidmar, T., 2005. EFFTRAN—a Monte Carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry. Nuclear Instruments and Methods A 550, 605-608.

Vidmar, T., Kanisch, G., Vidmar, G., 2011. Calculation of true coincidence summing corrections for extended sources with EFFTRAN. Applied Radiation and Isotopes 69, 908–911.

Zotiadis, V., Kelepertzis, A., 1997. Pollution of bottom sediments from the Aegean region south-east of the Lavreotiki Peninsula, as an impact of the mining activity of the Lavrion sulfide deposits, Greece. Proceedings International Symposium on Engineering Geology and the Environment, pp 2297-2300, Balkema Rotterdam.