



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»



Ραδιενεργοί ιχνηθέτες στο υδάτινο περιβάλλον

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΚΟΚΚΙΝΟΥ

Επιβλέπων: Μ. Ι. Αναγνωστάκης

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Περίληψη

Το θαλάσσιο περιβάλλον είναι ένα πολυσύνθετο και δυναμικό οικοσύστημα που είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την ευημερία των έμβιων οργανισμών. Θάλασσα, ξηρά και ατμόσφαιρα βρίσκονται σε μια διαρκή ανταλλαγή νερού, βασικών χημικών στοιχείων και αερίων. Οι διεργασίες που διέπουν αυτές τις ανταλλαγές είναι σε συνεχή έρευνα για την καλύτερη κατανόηση και βιώσιμη διαχείριση των οικοσυστημάτων.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελεί μια αναφορά σε ραδιενεργά ισότοπα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μελέτη σημαντικών θαλάσσιων διεργασιών. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ορισμένα γενικά στοιχεία που αφορούν την προέλευση, τον τρόπο κίνησης και διασποράς των ραδιενεργών ισοτόπων στο υδάτινο περιβάλλον. Αναφέρεται ο κύριος διαχωρισμός των ραδιενεργών ιχνηθετών, σε διαλυτή μορφή (dissolved) και σωματιδιακή μορφή (particulate), που καθορίζει τον χρόνο παραμονής τους στο νερό και τη συμπεριφορά τους σε σχέση με τα άλλα συστατικά του νερού. Η Διπλωματική Εργασία έχει χωριστεί σε κεφάλαια που αφορούν την αλληλεπίδραση των υδάτων με το περιβάλλον του, δηλαδή με την ατμόσφαιρα, τα ιζήματα των πυθμένων, τις υδάτινες μάζες γλυκού νερού και τέλος σε διεργασίες στη στήλη του νερού.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται διεργασίες ανταλλαγής ιχνοστοιχείων και αερίων μεταξύ της διεπιφάνειας νερού και ατμόσφαιρας. Η μεταφορά ατμοσφαιρικής σκόνης από τις ηπείρους στον ωκεανό αποτελεί σημαντική συνεισφορά πολλών ιχνοστοιχείων και μετάλλων. Μπορούμε να μετρήσουμε τη ροή των ιχνοστοιχείων με τη βοήθεια του βηρυλλίου-7 (^7Be), ενός βραχύβιου ραδιενεργού ισοτόπου που παράγεται στην ατμόσφαιρα και μεταφέρεται στον ωκεανό με υγρή και ξηρή κατακρήμνιση. Η μεταφορά αερίων μεταξύ νερού και ατμόσφαιρας είναι επίσης μια σημαντική διεργασία για τους βιογεωχημικούς κύκλους πολλών αέριων ενώσεων. Το ισοζύγιο μάζας του ραδονίου (^{222}Rn) μπορεί να δώσει μια εκτίμηση της ταχύτητας μεταφοράς αερίων.

Το τρίτο κεφάλαιο ασχολείται με τη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος. Στα ιζήματα είναι αποθηκευμένη πληροφορία που αφορά τις φυσικές και ανθρωπογενείς αλλαγές της ευρύτερης περιοχής. Η κατανόηση της διαδικασίας της καθίζησης είναι ένα κρίσιμο βήμα στην πρόβλεψη του πως θα εξελιχθεί ένα ιζηματογενές σύστημα στο εγγύς μέλλον και στην εκτίμηση της ευπάθειάς του σε ακραία γεγονότα, όπως πλημμύρες, ξηρασία, και άλλα φαινόμενα που σχετίζονται με την κλιματική αλλαγή. Η χρήση του μολύβδου-210 (^{210}Pb) για τον υπολογισμό της ηλικίας των ιζημάτων και των ποσοστών καθίζησης είναι μια καλά εδραιωμένη μέθοδος. Πλήθος άλλων ισοτόπων χρησιμοποιούνται ως συμπληρωματικοί ιχνηθέτες για τη χρονολόγηση ιζημάτων.

Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στην υποθαλάσσια εισροή γλυκού νερού σε θαλασσινό νερό, μια πολύ σημαντική διεργασία για τις παράκτιες περιοχές. Με την κατανόηση και μέτρηση των ροών των υποθαλάσσιων υπόγειων υδάτων είναι δυνατή η διαχείριση των πηγών θρεπτικών ουσιών και μετάλλων και επίσης μπορεί να αξιολογηθεί ο αντίκτυπός τους στις παράκτιες περιοχές. Τα ισότοπα ραδίου και το ραδόνιο (^{222}Rn) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον υπολογισμό της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων λόγω της αφθονίας τους στα υπόγεια ύδατα.

Τέλος, το πέμπτο κεφάλαιο αναφέρεται σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη στήλη ύδατος. Ιχνηθέτες όπως το θόριο-234 (^{234}Th), χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της ροής εξαγωγής του άνθρακα από την επιφάνεια στον πυθμένα του ωκεανού. Πρόκειται για μια διαδικασία που έχει επίπτωση στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα και σχετίζεται με την κλιματική αλλαγή. Επίσης, ο λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ φαίνεται ότι αντικατοπτρίζει τη δυναμική της ανατροπής της ωκεάνιας κυκλοφορίας στο Βόρειο Ατλαντικό, ενώ οι διακυμάνσεις του λόγου $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ στα ιζήματα του Βόρειου Ατλαντικού παρέχουν μια εικόνα της δυναμικής της ανατροπής των υδάτων πίσω στο παρελθόν.

Κλείνοντας, στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται οι λόγοι συγγραφής της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας και γίνεται μια μικρή αναφορά και σε ορισμένα ακόμα ραδιενεργά ισότοπα που χρησιμοποιούνται σε υδάτινες διεργασίες αλλά δεν περιλαμβάνονται στη Διπλωματική Εργασία.

Abstract

The marine environment is a complex and dynamic ecosystem that is inextricably linked to living beings. Sea, land and atmosphere are in a continuous exchange of water, essential chemicals and gases. The processes governing these exchanges are in continuous research in order to better understand and sustainable manage of the marine ecosystem.

This Thesis is a reference to radioactive isotopes that can be used in the study of important marine processes. The first chapter presents some general data concerning the origin, the way of movement and dispersion of radioactive isotopes in the aquatic environment. The main separation of radioactive tracers in dissolved phase and particulate phase is defined, this separation determines the residence time of an element in water and its behavior in relation to other water components. The Thesis is divided into chapters concerning the interaction of water with its environment, i.e. with atmosphere, sediments, submarine groundwater and finally processes occurring in the water column.

In the second chapter, trace elements and gases exchange processes are presented. Atmospheric transport of dust from the continents to the ocean is an important input of many trace elements and metals. We can measure the flow of trace elements by means of beryllium-7 (^7Be), a short-lived radioactive isotope produced in the atmosphere that input to the ocean by wet and dry precipitation. Gas transfer across the air-water interface is an important process for the biogeochemical cycling of numerous gaseous compounds. A radon (^{222}Rn) mass balance can be used to estimate gas transfer velocity.

The third chapter addresses the water-sediment interface. In the sediments is stored information about natural and anthropogenic changes of the wider region. Comprehending the sedimentation process is a crucial step in predicting how a sedimentary system will evolve in near future and in assessing its vulnerability to the extreme events like floods, droughts and other evens related to climate changes. The use of lead-210 (^{210}Pb), to estimate

sediments ages and sedimentation rates, is a well-established method. Several other isotopes are used as complementary tracers for sediment dating.

The fourth chapter refers to the submarine groundwater discharge into the sea, a very important process for coastal areas. Understanding and measuring flows of submarine groundwater makes it possible to manage nutrient and metal sources and assess their impacts on coastal ecosystems. Radioactive isotopes of radium and radon (^{222}Rn) have been extensively used to estimate submarine groundwater discharge due to their abundance in groundwater.

Finally, the fifth chapter refers to processes that take place in the water column. Tracers such as thorium-234 (^{234}Th) are used to estimate the export flux of particulate organic carbon from the upper ocean into the seabed. This is a process that has an impact on the global carbon cycle and is related to climate change. Also, the $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio appears to reflect the dynamic of the Atlantic overturning circulation, while fluctuations in $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ratio in the North Atlantic sediments is an insight into overturning circulation in the past.

In conclusion, in the sixth chapter are mentioned the reasons for writing this Thesis and a brief reference to radioactive isotopes used in marine processes but not included in the Thesis is mentioned.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	2
Abstract	4
Περιεχόμενα	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγικά στοιχεία.....	8
1.1. Ιχνηθέτες	8
1.2. Ραδιενεργοί Ιχνηθέτες.....	11
1.2.1. Πηγές ραδιενεργών ισοτόπων στο υδάτινο περιβάλλον.....	12
1.2.2. Παράγοντες που ελέγχουν την τύχη και κινητικότητα των ραδιενεργών ισοτόπων	13
1.2.3. Τεχνικές ανίχνευσης και μέτρησης ραδιενεργών ισοτόπων	16
1.3. Εφαρμογές Ιχνηθετών	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Διεργασίες στη διεπιφάνεια αέρα-νερό	24
2.1. Διεπιφάνεια αέρα-νερό.....	24
2.2. Το ραδιοϊσότοπο βηρύλλιο-7 (⁷ Be).....	27
2.2.1. Μελέτη της ροής απόθεσης ιχνοστοιχείων από την ατμόσφαιρα στο νερό με ιχνηθέτη το ⁷ Be	29
2.2.2. Δειγματοληψία και ανάλυση του ⁷ Be.....	32
2.3. Το ραδιοϊσότοπο ραδόνιο-222 (²²² Rn)	34
2.3.1. Μελέτη της ταχύτητας μεταφοράς αέριων μαζών με ιχνηθέτη το ²²² Rn	35
2.3.2. Δειγματοληψία και ανάλυση του ²²² Rn	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Διεργασίες στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος	40
3.1. Διεπιφάνεια νερού-ιζήματος.....	40
3.2. Το ραδιοϊσότοπο μόλυβδος-210 (²¹⁰ Pb).....	43
3.2.1. Χρονολόγηση ιζήματος με ραδιενεργούς ιχνηθέτες.....	46
3.2.2. Προσδιορισμός ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος με ιχνηθέτη το ²¹⁰ Pb	47
3.2.3. Μέθοδοι Δειγματοληψίας.....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Διεργασίες στη διεπιφάνεια γλυκού-αλμυρού νερού ...	56
4.1. Τα ραδιοϊσότοπα ραδίου (Ra).....	56
4.1.1. Προσδιορισμός υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων με ιχνηθέτες τα ισότοπα Ra και το ²²² Rn	59
4.1.2. Δειγματοληψία και ανάλυση των ²²² Rn και ισotόπων του Ra	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Διεργασίες στη στήλη ύδατος.....	69
5.1. Βασικά ωκεανογραφικά στοιχεία	69
5.2. Το ραδιοϊσότοπο θόριο-234 (²³⁴ Th)	73
5.2.1. Μελέτη της ροής εξαγωγής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με ιχνηθέτη το ²³⁴ Th	75
5.2.2. Μέθοδοι Δειγματοληψίας	81
5.3. Τα ραδιοϊσότοπα πρωτακτίνιο-231 (²³¹ Pa) και θόριο-230 (²³⁰ Th)	83
5.3.1. Μελέτη της δυναμικής της ανατροπής της κυκλοφορίας στον Ατλαντικό με ιχνηθέτη το λόγο ²³¹ Pa/ ²³⁰ Th	86
5.3.2. Μέθοδοι Δειγματοληψίας	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Επίλογος.....	93
Βιβλιογραφικές αναφορές	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγικά Στοιχεία

Οι περιβαλλοντικοί ιχνηθέτες είναι σημαντικά εργαλεία για τη διαχείριση και προστασία των υδάτινων πόρων. Το νερό είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που βοηθούν στην κίνηση και διανομή διαφόρων στοιχείων και ουσιών σε ατμόσφαιρα, υδρόσφαιρα και φλοιό της γης. Οι ραδιενεργοί ιχνηθέτες, τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς, κυρίως λόγω της σχετικά εύκολης ανίχνευσής τους. Η γνώση της συμπεριφοράς των ραδιενεργών ιχνηθετών στο υδάτινο περιβάλλον καθώς και η βελτίωση των μεθόδων ανίχνευσης των ραδιενεργών ισοτόπων στα φυσικά συστήματα βοηθούν στην αποτελεσματική παρατήρηση και εκτίμηση ποικίλων φυσικών διεργασιών.

1.1. Ιχνηθέτες

Οι ιχνηθέτες (tracers) είναι στοιχεία ή ουσίες με φυσικές, χημικές ή βιολογικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως “δακτυλικά αποτυπώματα” στην παρακολούθηση ποικίλων διεργασιών.

Οι ιχνηθέτες χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρακολούθηση περιβαλλοντικών διεργασιών. Στο υδάτινο περιβάλλον, κάθε χημική ένωση που βρίσκεται στο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυσικός ιχνηθέτης, ακόμη και τα ίδια τα μόρια του νερού, καθώς οι αναλογίες των σταθερών ισοτόπων του υδρογόνου $\delta^2\text{H}$ (συντομογραφία του $\delta(^2\text{H}/^1\text{H})$) και του οξυγόνου $\delta^{18}\text{O}$ (συντομογραφία του $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$) ενσωματώνονται με προβλέψιμο τρόπο σε γεωλογικά και βιολογικά συστήματα και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως ιχνηθέτες σε υδρολογικές και οικολογικές μελέτες (West et al., 2014). Οι μεταβολές της ισοτοπικής σύστασης του νερού σχετίζονται με τις διάφορες φάσεις του. Έτσι, τα επιφανειακά ύδατα όπως οι ωκεανοί, οι λίμνες και τα ποτάμια μέσω της εξάτμισης είναι σχετικά

εμπλουτισμένα σε βαρέα ισότοπα (^2H , ^{18}O) από ότι το μετεωρικό νερό (νερό της βροχής). Αυτές οι μεταβολές βρίσκουν εφαρμογή και ως δείκτες παλαιοκλιματολογικών συνθηκών σε πάγο, ιζήματα ή οργανικά υλικά (Gat, 1996).

Στους συμβατικούς ιχνηθέτες των ωκεανών περιλαμβάνονται επίσης, η θερμοκρασία και η αλατότητα (Colombani et al., 2015). Κάθε υδάτινο σώμα έχει χαρακτηριστική θερμοκρασία και αλατότητα που προκύπτουν από το γεωγραφικό πλάτος που βρίσκεται, καθώς και από τις τοπικές γεωλογικές και κλιματικές συνθήκες. Οι διαφορές αυτές είναι χρήσιμες στη μελέτη του τρόπου ανάμιξης και κίνησης υδάτινων μαζών όπως και της κίνησης των συστατικών που περιέχουν.

Μια πληθώρα ιχνηθετών έχει χρησιμοποιηθεί από τους επιστήμονες και έχουν προταθεί διάφορες κατηγορίες. Οι κυριότεροι τύποι ιχνηθετών που συναντώνται στη βιβλιογραφία είναι:

α) Σταθερά ισότοπα. Η μελέτη ιχνοστοιχείων που είναι βασικά για τη θαλάσσια ζωή (Fe, Zn, Cd, Cu) βοηθούν στην κατανόηση της λειτουργίας των ωκεάνιων οικοσυστημάτων, καθώς και στην επιρροή που έχουν στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα. Ορισμένα ιχνοστοιχεία (Hg, Pb) είναι ένδειξη θαλάσσιας ρύπανσης ενώ κάποια άλλα ελέγχονται για να διαπιστωθεί η συμβολή τους στις κλιματικές αλλαγές (www.geotraces.org). Τα ισότοπα του καδμίου (Cd) αποτελούν βασικό θαλάσσιο μικροθρεπτικό συστατικό και οι μεταβολές στις αναλογίες μεταξύ των ισοτόπων του, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη του κύκλου των μικροθρεπτικών συστατικών στους ωκεανούς (Rehkamper et al., 2011). Το ασβέστιο (Ca) είναι αναγκαίο στους ζωντανούς οργανισμούς για τη λειτουργία των κυττάρων και για την ανάπτυξη των οστών. Στους ωκεανούς παρατηρείται βαριά ισοτοπική σύσταση Ca (περίσσεια ^{44}Ca) σε σχέση με το γλυκό νερό, λόγω της καθίζησης του άφθονου ^{40}Ca ως ανθρακικό ασβέστιο. Τα ισότοπα του ασβεστίου αποτελούν μια σημαντική ένδειξη των διαφορών μεταξύ των βιογεωχημικών διαδικασιών του παρελθόντος και του σήμερα (Fantle and Tipper, 2014).

β) Ραδιοϊσότοπα. Τα ραδιενεργά ισότοπα (π.χ. ^3H , και ισότοπα των ραδιενεργών σειρών των: ^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U) έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης μέτρησής τους, μέσω της ακτινοβολίας που εκπέμπουν κατά τη διάσπασή τους με γνωστό χρόνο ημιζωής (ο χρόνος που χρειάζεται για την μείωση της αρχικής ποσότητας στο μισό). Τις τελευταίες δεκαετίες τα ραδιενεργά ισότοπα χρησιμοποιούνται σε πολυάριθμους επιστημονικούς κλάδους, όπως για τη μέτρηση της ηλικίας του σύμπαντος, της γης και τμημάτων αυτής, καθώς και για διάφορες περιβαλλοντικές διεργασίες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική για διαγνωστικούς και θεραπευτικούς σκοπούς, ενώ σημαντική επίσης είναι η συνεισφορά τους στην κατανόηση σύνθετων

βιολογικών συστημάτων. Στη βιομηχανία, οι ιχνηθέτες έχουν αποδειχθεί ένα πολύ χρήσιμο και αποτελεσματικό εργαλείο με πληθώρα εφαρμογών.

γ) Χημικές ενώσεις. Οι ιχνηθέτες αυτής της κατηγορίας είναι χρωστικές, θειοκυανικά, νιτρικά, κετόνες και αλκοόλες. Για παράδειγμα τα υπερχλωρικά ιόντα (ClO_4^-) βρίσκονται στο περιβάλλον σε συγκέντρωση ιχνοστοιχείων και προέρχονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις τους αποτελούν στοιχείο ρύπανσης για τα υπόγεια ύδατα και ιδιαίτερα για το πόσιμο νερό, καθότι ενέχουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, εξαιτίας της επίδρασής τους στην παραγωγή θυρεοειδών ορμονών (Sturchio et al., 2011). Ευρεία χρήση ως ιχνηθέτες αποτελούν οι συνθετικοί χλωροφθοράνθρακες (CFCs) προϊόν ανθρωπογενούς δραστηριότητας που απελευθερώθηκαν στην ατμόσφαιρα τις δεκαετίες του 1930 και 1940. Πρόκειται για ένα αέριο του θερμοκηπίου και αποτελεί απειλή για τη στιβάδα του όζοντος. Το 1970 απαγορεύτηκε η χρήση τους. Οι χλωροφθοράνθρακες ενσωματώνονται στον υδρολογικό κύκλο μέσω της κατακρήμνισης και της διήθησης. Αποτελούν άριστους ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό της ηλικίας υδάτινων μαζών μικρότερων των 60 ετών (Kelly and Glenn, 2015).

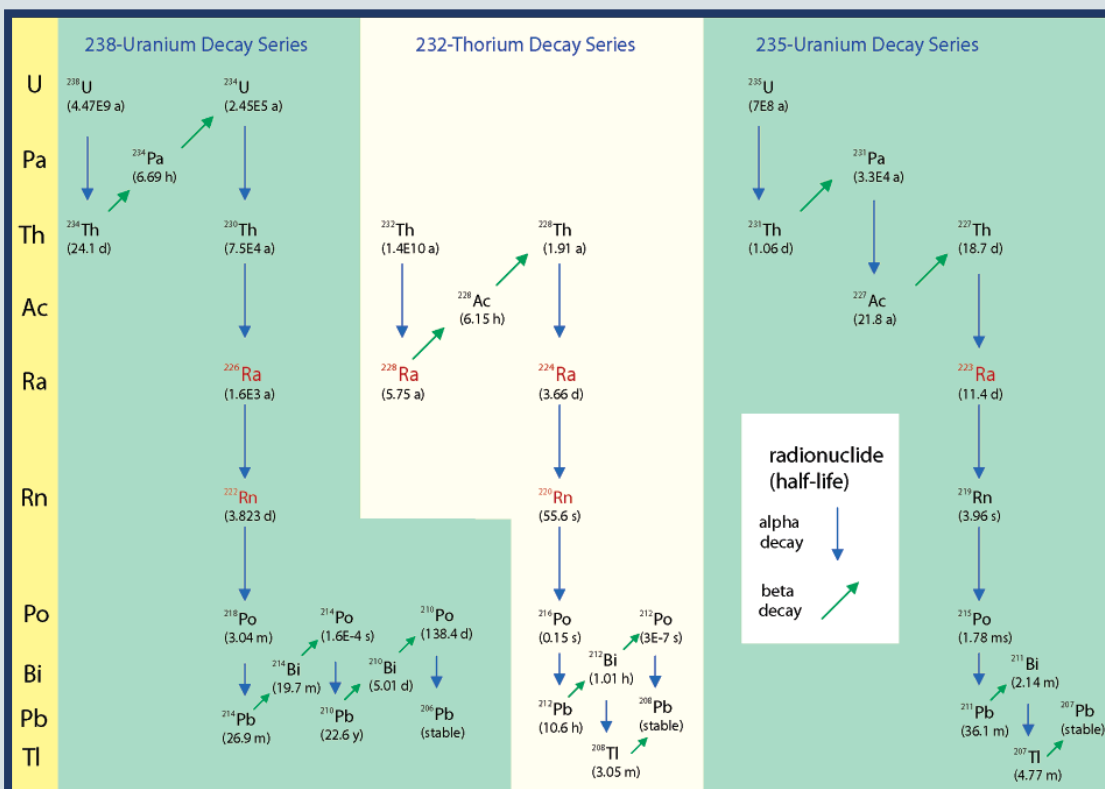
Στην υδρολογία, στη γεωθερμία και στη διαδικασία της εξόρυξης του πετρελαίου συχνά εγχέονται ιχνηθέτες στα πηγάδια εξόρυξης και ακολούθως παρακολουθείται η πορεία τους. Οι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται στην εξόρυξη πετρελαίου, για την επιλογή των πιο κατάλληλων πηγαδιών και τον σχεδιασμό μεθόδων ανάκτησης του πετρελαίου, είναι ενώσεις βενζοϊκών και βρωμιδίου (Serres-Piole et al., 2012). Στην γεωθερμία, η ενθαλπία και το ποσοστό ροής μάζας που διατίθεται από κάθε πηγάδι καθορίζουν την ενεργειακή απόδοση της μονάδας παραγωγής ενέργειας. Ο προσδιορισμός του ποσοστού ροής μάζας ατμού και νερού υπολογίζεται απευθείας, με έγχυση χημικών ιχνηθετών σε δύο φάσεις, μέσω της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη και του ποσοστού έγχυσης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ιχνηθέτες είναι το εξαφθοριούχο θείο (SF_6) και το βενζοϊκό νάτριο. (Hirtz et al., 2001). Η χρήση ραδιενεργών ιχνηθετών τόσο στην υδρολογία όσο και στην εξόρυξη πετρελαίου υπήρξε καθοριστική στις προηγούμενες δεκαετίες, αλλά σταδιακά μειώνεται λόγω των κινδύνων που ενέχει η χρήση ραδιενεργών υλικών για το υδάτινο οικοσύστημα και ακολούθως για τον άνθρωπο. Φυσικά, η έγχυση στο υδάτινο περιβάλλον οποιονδήποτε χημικών, ραδιενεργών ή μη στοιχείων, υπόκειται σε εθνικούς κανονισμούς καθώς και σε διεθνή πρότυπα, για τη μείωση των επιπτώσεων σε άνθρωπο και περιβάλλον.

Η παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθεί με τη χρήση των ραδιενεργών ισοτόπων, φυσικών ή ανθρωπογενούς προέλευσης που

βρίσκονται ήδη στο υδάτινο περιβάλλον, ως ιχνηθετών περιβαλλοντικών διεργασιών.

1.2. Ραδιενεργοί Ιχνηθέτες

Τα ραδιενεργά ισότοπα (π.χ. αυτά της σειράς των ^{238}U , ^{232}Th και ^{235}U) είναι παρόντα σε όλα τα υδάτινα συστήματα (ωκεανοί, λίμνες, ποτάμια και υπόγεια ύδατα) και περιλαμβάνουν ισότοπα με χρόνους υποδιπλασιασμού που ποικίλουν, και με χημικές ιδιότητες που μπορεί να διαφέρουν πολύ μεταξύ ενός μητρικού και ενός θυγατρικού ισότοπου (Εικόνα 1.1). Έτσι, τα ραδιενεργά ισότοπα (ραδιονουκλίδια) καλύπτουν μία ευρεία χρονική κλίμακα για τη μελέτη βιογεωχημικών διεργασιών, όπως το ρυθμό απορρόφησης, ροής, μεταφοράς, καθίζησης ή ανάμιξης, το χρόνο παραμονής ή ηλικίας μιας υδάτινης μάζας, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη διερεύνηση των οδών μεταφοράς ή του μεγέθους μιας λεκάνης απορροής.



Εικόνα 1.1. Ραδιενεργές σειρές των φυσικών ραδιενεργών ισωτόπων (Swarzenski 2007)

Η επιλογή του κατάλληλου ιχνηθέτη εξαρτάται από τη διεργασία που θέλουμε να μελετήσουμε, τις συγκεκριμένες συνθήκες του υδροφορέα και τους στόχους της μελέτης. Η καταλληλότητα των ραδιενεργών ισωτόπων

εξαρτάται συχνά από την ικανότητα τους να εντοπίζουν αποκλειστικά μονοπάτια είτε νερού είτε σωματιδίων. Χρησιμοποιούνται στην ανίχνευση ανταλλαγής μεταξύ διεπιφανειών, όπως αέρα-νερού ή ίζημα-νερού ή ακόμα μεταξύ μιας βιολογικής μεμβράνης ενός οργανισμού.

Στο έδαφος και σε μεγάλα βάθη τα ισότοπα των σειρών του ^{238}U και του ^{232}Th είναι σε ραδιενεργό ισορροπία. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός διάσπασης (dN/dt) του μητρικού και των θυγατρικών ισοτόπων είναι ο ίδιος. Αντίθετα, στο υδάτινο περιβάλλον τα ίδια ραδιενεργά ισότοπα παρουσιάζουν ισχυρή διαφοροποίηση στο ρυθμό διάσπασης, λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς στο νερό των ισοτόπων κάθε σειράς. Η μη ύπαρξη ραδιενεργού ισορροπίας στο νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό διακριτών υδάτινων μαζών, την ποσοτικοποίηση του ρυθμού απελευθέρωσης ραδιενεργών ισοτόπων από το περιβάλλον πέτρωμα, το ρυθμό ανάμιξης υπόγειων υδάτων σε παράκτια ύδατα και άλλων διεργασιών (Swarzenski, 2007).

Οι χρόνοι παραμονής των διαφόρων ουσιών στο νερό σχετίζονται με την τάση τους να σχηματίζουν προϊόντα υδρόλυσης και σύμπλοκες ενώσεις. Όσον αφορά την έκθεση των οργανισμών στα ραδιενεργά ισότοπα, τα πιο σημαντικά ραδιενεργά ισότοπα στο υδάτινο περιβάλλον είναι το κάλιο ^{40}K και το ραδόνιο ^{222}Rn με τα βραχύβια θυγατρικά του για εξωτερική έκθεση και τα ^{40}K , ^{210}Pb , ^{210}Po για εσωτερική έκθεση.

1.2.1. Πηγές ραδιενεργών ισότοπων στο υδάτινο περιβάλλον

Τα ραδιενεργά ισότοπα τα οποία υπάρχουν στο υδάτινο περιβάλλον προέρχονται κυρίως από τρεις πηγές (Santschi and Honeyman, 1989).

α) Φλοιός της γης. Τα ραδιενεργά ισότοπα υπάρχουν στο φλοιό της γης από τη δημιουργία της και έως και σήμερα η γη ακτινοβολείται από ισότοπα όπως αυτά των σειρών των ^{238}U και ^{232}Th , του ^{40}K και άλλων.

β) Ραδιενεργά ισότοπα κοσμικής προέλευσης. Προέρχονται από την αλληλεπίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας με μόρια της ατμόσφαιρας όπως N_2 , O_2 και Ar . Τα παραγόμενα ραδιενεργά ισότοπα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι ^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{39}Ar .

γ) Ραδιενεργά ισότοπα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Είναι το αποτέλεσμα των πυρηνικών δοκιμών, των πυρηνικών ατυχημάτων και ραδιολογικών ατυχημάτων. Είναι συνήθως εντοπισμένα τοπικά αλλά τη μεγαλύτερη επιβάρυνση έχει το βόρειο ημισφαίριο σε σχέση με το νότιο, καθώς σε αυτό έχουν γίνει τα περισσότερα ατυχήματα και δοκιμές. Τα σημαντικότερα ραδιενεργά ισότοπα είναι ^{14}C , ^{36}Cl , $^{129,131}\text{I}$, ^3H , ^{137}Cs και ισότοπα του Pu .

Τα ραδιενεργά ισότοπα που προέρχονται από τις δύο πρώτες πηγές αναφέρονται επίσης ως **φυσικοί** ιχνηθέτες (natural tracers) ενώ από την τρίτη πηγή ως **τεχνητοί** ιχνηθέτες (artificial tracers).

1.2.2 Παράγοντες που ελέγχουν την τύχη και κινητικότητα των ραδιενεργών ισοτόπων

Η χρησιμοποίηση των ραδιενεργών ισοτόπων – είτε φυσικών είτε τεχνητών – ως ιχνηθέτες προϋποθέτει την κατανόηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους. Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους και όλες βασίζονται στη γνώση των τρόπων εισόδου των ισοτόπων στο νερό όσο και των τρόπων απομάκρυνσής τους από αυτό.

Η τύχη ενός ραδιενεργού ισοτόπου στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις χημικές του ιδιότητες. Ένας διαχωρισμός που χρησιμοποιείται συχνά είναι ο παρακάτω (Ελευθερίου, 2014; Serres-Piole et al., 2012; IATE, 2005):

1) **διαλυτή μορφή (dissolved)**. Το ραδιενεργό ισότοπο έχει τις ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το νερό, κινείται σχεδόν με την ίδια ταχύτητα με τη φάση του νερού στην οποία βρίσκεται χωρίς να αντιδρά χημικά ή να αλληλεπιδρά (π.χ. απορρόφηση, ιοντο-ανταλλαγή) με άλλα συστατικά του νερού. Είναι γνωστοί και ως παθητικοί (passive) ή συντηρητικοί (conservative) ιχνηθέτες. Στην πραγματικότητα, ένας ιχνηθέτης δεν μπορεί να είναι απόλυτα παθητικός, κάποια ποσότητα του ιχνηθέτη θα προσροφηθεί ή εκροφηθεί. Τέτοιοι ιχνηθέτες είναι: ισότοπα του U, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{14}C , ^3H .

2) **σωματιδιακή μορφή (particulate)**. Είναι ραδιενεργά ισότοπα που έχουν προσροφηθεί σε αιωρούμενα σωματίδια, κινούνται πιο γρήγορα από το υδάτινο σώμα και καταβυθίζονται. Αναφέρονται και ως μη-συντηρητικά (non-conservative) ραδιενεργά ισότοπα. Παραδείγματα είναι: ^7Be , ^{210}Pb , ^{234}Th .

Τα ραδιενεργά ισότοπα στο υδάτινο περιβάλλον μπορούν να μετατρέπονται από τη μια μορφή στην άλλη ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες της υδάτινης μάζας και τις αλληλεπιδράσεις με τα άλλα συστατικά του ύδατος.

Η συγκέντρωση των ραδιενεργών ισοτόπων μέσα σε ένα υδάτινο σώμα εξαρτάται από ποικίλους, και ορισμένες φορές περίπλοκους, μηχανισμούς αλλά πάντα σχετίζεται με τέσσερις γενικές διαδικασίες:

1) **Είσοδος των ραδιενεργών ισοτόπων στο υδάτινο σώμα**. Κάθε υδάτινο σώμα θα πρέπει να μελετάται ξεχωριστά, ώστε να εντοπιστούν οι πηγές των ραδιενεργών ισοτόπων που απαντώνται σε αυτά. Ο κύριος

τρόπος εισόδου των ραδιενεργών ισοτόπων στα επιφανειακά νερά είναι μέσω των διεργασιών της υγρής και ξηρής εναπόθεσης (precipitation), δηλαδή είτε μέσω του αέρα είτε μέσω της βροχόπτωσης και χιονόπτωσης. Τα ραδιενεργά ισότοπα που μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας είναι κυρίως κοσμικής προέλευσης και έχουν σταθερή ροή, που κυμαίνεται εποχιακά με γνωστό τρόπο. Επίσης, ο άνεμος ενισχύει την εισροή ραδιενεργών ισοτόπων από την πλησιέστερη στεριά. Η συγκέντρωση ραδίων υδάτων από ποτάμια, χειμάρρους και υπόγεια ύδατα σε λίμνες και θάλασσες είναι ένας άλλος τρόπος εμπλουτισμού των υδάτων με ραδιενεργά ισότοπα. Βασικές πηγές τους αποτελούν η διάβρωση των πετρωμάτων που περιβάλλουν τη λεκάνη απορροής, όπως και η επαναιώρηση των ιζημάτων προς τη στήλη του νερού. Τα υπόγεια ύδατα εμπλουτίζουν, μέσω της αργής διαδικασίας της διάχυσης του νερού, τους πόρους του εδάφους και συμπαρασύρουν ραδιενεργά ισότοπα, καθώς επίσης και μέσω της διάβρωσης των πετρωμάτων που κινούνται. Τέλος, τα ραδιενεργά ισότοπα από ανθρωπογενή δραστηριότητα, εναποτίθενται τοπικά και συνήθως είναι γνωστή η πηγή τους.

2) Ραδιενεργός διάσπαση. Τα ραδιενεργά ισότοπα διασπώνται σύμφωνα με το νόμο της ραδιενεργούς διάσπασης $dN/dt = -\lambda N$ (όπου λ : η σταθερά διάσπασης). Ο ρυθμός διάσπασης σε μια χρονική περίοδο είναι σταθερός και εγγενές χαρακτηριστικό του κάθε ισοτόπου. Όταν ένα ισότοπο απομονωθεί σε ένα περιβάλλον χωρίς ανταλλαγή με το περιβάλλον και χωρίς πρόσθετη παραγωγή, η συγκέντρωσή του αλλάζει μόνο λόγω ραδιενεργού διάσπασης.

3) Βιογεωχημική συμπεριφορά. Μετά την είσοδο των ραδιενεργών ισοτόπων σε ένα υδάτινο οικοσύστημα η τύχη τους εξαρτάται από τη μορφή στην οποία βρίσκονται, δηλαδή αν παραμένουν διαλυμένα ή προσκολληθούν σε σωματίδια. Η μορφή στην οποία θα βρίσκονται στο νερό δεν εξαρτάται μόνο από τις χημικές τους ιδιότητες αλλά και από την ιοντική ισχύ, την οξειδοαναγωγική κατάσταση, την οξύτητα (pH) του νερού και την παρουσία συμπλόκων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων (Ευαγγελίου, 2009). Οι πιο σημαντικές διεργασίες που ελέγχουν την τύχη των ραδιενεργών ισοτόπων σε έναν υδροφορέα είναι:

- i. Η σύνθεση πλαγκτόν. Συμβαίνει στην επιφάνεια λιμνών ή ωκεανών και επηρεάζει όχι μόνο στοιχεία με μεταβολικό ρόλο αλλά και στοιχεία που σχετίζονται με αυτά που απαιτούνται για την ανάπτυξη των κυττάρων.
- ii. Η βακτηριακή αποικοδόμηση του οργανικού άνθρακα. Ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του περιβάλλοντος, έτσι ραδιενεργά ισότοπα που σχετίζονται με τον οξειδοαναγωγικό κύκλο των Fe, C και

Μη, όπως το Co κινητοποιούνται σε αναγωγικό περιβάλλον ενώ άλλα κινητοποιούνται σε οξειδωτικό περιβάλλον (U, Pu).

- iii. Οι αντιδράσεις πεπτιδίωσης διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) και πήξης σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC). Περιοχές με υψηλά οργανικά φορτία μπορούν να επηρεάσουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που δημιουργούν σύμπλοκα με οργανικές ενώσεις όπως Pb (Santschi and Honeyman, 1989). Το κατά πόσον ένα ραδιενεργό ισότοπο θα προσληφθεί ή όχι από έναν οργανισμό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του σταθερού ισότοπου ή του σταθερού ανάλογου στοιχείου. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση απορρόφησης του $^{226}\text{Ra}^{2+}$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση του Ba^{2+} . Κάθε μια από αυτές τις διεργασίες μπορεί να ρυθμίζει τη συγκέντρωση ορισμένων ιχνοστοιχείων και μπορεί να κυριαρχεί ανάλογα με τις συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες.

4) Ωκεανογραφικές διαδικασίες. Οι φυσικές διεργασίες σε υδάτινα συστήματα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κίνηση των ραδιενεργών ισωτόπων, καθώς η μετακίνησή τους ελέγχεται κυρίως από τη δυναμική των υδάτινων μαζών. Ρεύματα, αναταράξεις, παλίρροια, κύματα, και καταιγίδες έχουν καθοριστικό ρόλο στην κίνηση των συστατικών των επιφανειακών υδάτων. Τα νερά των ωκεανών βρίσκονται σε συνεχή κίνηση, που οφείλεται στην επίδραση των ανέμων, στη βαρύτητα και στην περιστροφή της γης. Η κυκλοφορία των υδάτων δημιουργεί ανέμους, εξάτμιση υδάτων, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις και άλλα μετεωρολογικά φαινόμενα (Δασενάκης κ. ά., 2015). Αξιοσημείωτο στην ωκεάνια κυκλοφορία είναι ότι μάζες υδάτων μπορούν να ταξιδεύουν οριζόντια για δεκάδες χιλιάδες χιλιόμετρα ενώ η κατακόρυφη μεταφορά να είναι μικρότερη από ένα χιλιόμετρο (Jenkins, 2003).

Η πολύπλοκη διαδικασία μεταφοράς ραδιενεργών ισωτόπων σε μια υδάτινη μάζα μέσω της διάχυσης (diffusion) και της διασποράς (dispersion) δεν εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ισωτόπων. Διάχυση είναι η διαδικασία κατά την οποία άτομα ή μόρια κινούνται από την περιοχή με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση προς την περιοχή με τη μικρότερη συγκέντρωση. Η ροή F ($\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) ραδιενεργών ισωτόπων, λόγω διάχυσης σχετίζεται με τη συγκέντρωση C , σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick (Monte et al., 2009).

$$F = -K \nabla C, \quad (1.1)$$

όπου $K(x,y,z)$ είναι ο τανυστής της διάχυσης.

Η διεργασία της διάχυσης εξαρτάται κυρίως από την τυρβώδη κίνηση του νερού και επομένως η διασπορά των ισωτόπων είναι ανεξάρτητη από τις χημικές ιδιότητές τους. Η διάχυση είναι μια πολύ πολύπλοκη διαδικασία και

ο υπολογισμός του τανυστή διάχυσης είναι πολύ δύσκολη υπόθεση. Σε ρηχά νερά υπερτερεί η κάθετη διασπορά με αποτέλεσμα να έχουμε γρήγορα ένα ομοιογενές κατακόρυφο προφίλ για τη συγκέντρωση του ισοτόπου. Σε βαθιά νερά όμως, η ύπαρξη υδάτινων περιοχών με διαφορετική πυκνότητα, θερμοκρασία ή αλατότητα θα προκαλέσουν ανομοιογενή κατανομή ραδιενεργών ισοτόπων και ο υπολογισμός της συνιστώσας K_z απαιτεί διορθώσεις. Η οριζόντια μετακίνηση προκαλείται από ρεύματα και την επίδραση του ανέμου. Το ρεύμα νερού δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη τη στήλη νερού αλλά αλλάζει ένταση και κατεύθυνση ανάλογα με τον άνεμο. Στα ποτάμια, η ταχύτητα του ρεύματος εμφανίζει μια κλιμάκωση με μέγιστη τιμή στην επιφάνεια και σταδιακή μείωση προς τον πυθμένα, λόγω τριβής. Επίσης, τα ρεύματα είναι ισχυρότερα στο κέντρο από ότι κατά μήκος των ακτών. Έτσι, η διασπορά (dispersion) ενός ισοτόπου που ελευθερώνεται στην επιφάνεια θα είναι ταχύτερη οριζόντια και μικρότερη προς τα κάτω στη στήλη νερού. Η διασπορά είναι μια σημαντική διαδικασία που ελέγχει την κατανομή των ραδιενεργών ισοτόπων στο νερό, όμως είναι δύσκολη η πρόβλεψη της κατανομής ενός ισοτόπου όταν υπάρχουν υδατορρέυματα, ειδικά όταν υπάρχουν και εμπόδια όπως νησιά ή υδρόβια βλάστηση. Η κατακόρυφη διαστρωμάτωση δείχνει μια σχεδόν σταθερή εποχιακή συμπεριφορά, επομένως η κατανομή των ραδιενεργών ισοτόπων μπορεί να προβλεφθεί με λογική ακρίβεια.

Η εξάτμιση (evaporation) είναι σημαντικός όρος αφαίρεσης ραδιενεργών ισοτόπων από υδάτινες μάζες, ιδιαίτερα στην ισορροπία του νερού των λιμνών, που βασίζεται σε σύνθετες θερμοδυναμικές διεργασίες.

Αν και οι παραπάνω διαδικασίες συμβαίνουν σε όλα τα υδάτινα συστήματα, η ένταση του κάθε φαινομένου εξαρτάται από τοπικές παραμέτρους. Είναι απαραίτητο να υπάρχει μια καλή γνώση της μορφολογίας της υπό μελέτη περιοχής όσο και κάποιων φυσικών παραμέτρων, όπως της κατακόρυφης κατανομής της θερμοκρασίας, της αλατότητας, της πυκνότητας και της θερμοκρασίας για την αποτελεσματική μελέτη των διεργασιών (Ελευθερίου, 2014).

1.2.3. Τεχνικές ανίχνευσης και μέτρησης ραδιενεργών ισοτόπων

Η βελτίωση των ανιχνευτικών διατάξεων τις τελευταίες δεκαετίες βοήθησε στην κατανόηση της συμπεριφοράς των ραδιενεργών ισοτόπων στο περιβάλλον και ακολούθως αυτή η γνώση χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση φυσικών διεργασιών.

Όπως είναι γνωστό, η μονάδα μέτρησης της ραδιενέργειας ενός ισοτόπου στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI) είναι το μπεκερέλ (Becquerel,

Bq), που ισοδυναμεί με τη διάσπαση ενός πυρήνα ανά δευτερόλεπτο. Στο θαλάσσιο περιβάλλον, λόγω της μικρής συγκέντρωσης των ραδιενεργών ισοτόπων που ανιχνεύονται χρησιμοποιείται συχνά ως μονάδα μέτρησης το dpm (disintegrations per minute) όπου ένα dpm ισοδυναμεί με μια διάσπαση το λεπτό. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιούνται τα υποπολλαπλάσια (milli, micro, nano κ.λπ.) μιας παλαιότερης μονάδας μέτρησης της ραδιενέργειας του κιουρί (Curie, Ci) όπου ένα κιουρί είναι η ραδιενέργεια ενός γραμμαρίου του στοιχείου ράδιο-226 ($1\text{Ci} = 37\text{GBq}$).

Οι τεχνικές ανίχνευσης που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων είναι (IAEA, 2015):

α) Μετρητής υγρού σπινθηρισμού (Liquid scintillation counter). Είναι ανιχνευτής για υγρά δείγματα που ανιχνεύει ακτινοβολία βήτα. Η μέθοδος απαιτεί μικρή ποσότητα υγρού δείγματος η οποία αναμιγνύεται με ένα ειδικό διάλυμα, γνωστό ως «κοκτέιλ σπινθηρισμού». Τα σωματίδια βήτα καθώς περνούν μέσα από το κοκτέιλ σπινθηρισμού επιβραδύνονται και εκπέμπουν φως σε μορφή παλμών. Οι παλμοί φωτός καταγράφονται από έναν ή και περισσότερους κατάλληλους φωτοπολλαπλασιαστές (photomultipliers). Η έξοδος του ανιχνευτή είναι παλμός ανάλογος της ενέργειας του βήτα σωματιδίου. Ο μετρητής υγρού σπινθηρισμού αναλύει τους παλμούς και παρέχει πληροφορίες για την ενέργεια και το ρυθμό εκπομπής των βήτα σωματιδίων. Ο υγρός σπινθηρισμός απαιτεί προσεκτική προετοιμασία του δείγματος, ενώ πολλές φορές γίνεται και χημικός διαχωρισμός, καθώς κάποια συστατικά όπως οι οργανικές ενώσεις μπορεί να απορροφήσουν την ενέργεια και να την απελευθερώσουν σε μορφή θερμότητας και όχι παλμών φωτός. Με την τεχνική του υγρού σπινθηρισμού ανιχνεύονται μία σειρά από ραδιενεργά ισότοπα όπως: ^3H , ^{14}C , ^{90}Sr , ^{241}Pu και ^{35}S . Τα ανιχνευτικά όρια της συσκευής είναι από 2 Bq/L έως $<0.02\text{Bq/L}$.



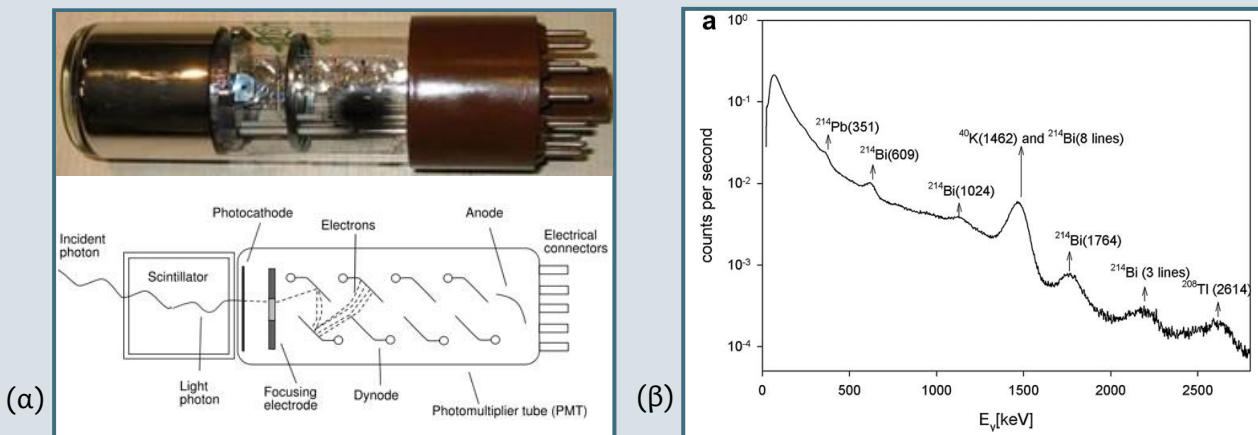
(α)

Ραδιενεργά ισότοπα	Χρόνος υποδιπλασιασμού	Μέγιστη ενέργεια σωματιδίων β (MeV)
^3H	12,3 χρόνια	0,018
^{14}C	5730 χρόνια	0,156
^{35}S	87 μέρες	0,167
^{45}Ca	163 μέρες	0,257
^{65}Zn	243 μέρες	0,325
^{59}Fe	45 μέρες	0,467
^{22}Na	2,6 χρόνια	0,546
^{131}I	8,06 μέρες	0,606
^{36}Cl	3×10^5 χρόνια	0,714
^{40}K	$1,3 \times 10^9$ χρόνια	1,300
^{24}Na	15 ώρες	1,392

(β)

Εικόνα 1.2. (α) Ανιχνευτής υγρού σπινθηρισμού. (β) Ραδιενεργά ισότοπα που συνήθως ανιχνεύονται με ανιχνευτές υγρού σπινθηρισμού.

β) Ανιχνευτής στερεού σπινθηρισμού (Solid scintillation detector). Πρόκειται για ανιχνευτή γάμα ακτινοβολίας που συναντάται σε πολλούς τύπους, συνηθέστερα με κρύσταλλο ιωδιούχου νατρίου με προσμίξεις θαλλίου NaI(Tl). Η ακτινοβολία-γ αλληλεπιδρά με τον κρύσταλλο με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτός που αποδίδεται σε μια ενέργεια από τα ηλεκτρονικά συστήματα του ανιχνευτή. Η ενέργεια και η ένταση καταγράφονται σε έναν πολυκανναλικό αναλυτή (multichannel analyzer) και τελικά συλλέγεται το ενεργειακό φάσμα της ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής NaI(Tl) έχει υψηλή απόδοση αλλά περιορισμένη ενεργειακή διακριτική ικανότητα. Η χρήση του για απευθείας μετρήσεις στο φυσικό περιβάλλον έχει σχεδόν καθιερωθεί καθώς είναι σχετικά φθηνός και εύχρηστος. Η ακρίβεια των μετρήσεων εξαρτάται σημαντικά από τη βαθμονόμηση του ανιχνευτή και αυτό συνήθως περιορίζεται από τη δυσκολία καλής βαθμονόμησης της γεωμετρίας του φυσικού περιβάλλοντος. Με την τεχνική του στερεού σπινθηρισμού ανιχνεύονται ραδιενεργά ισότοπα όπως ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{40}K κλπ. Τα ανιχνευτικά όρια της συσκευής είναι <0.2 Bq/L.

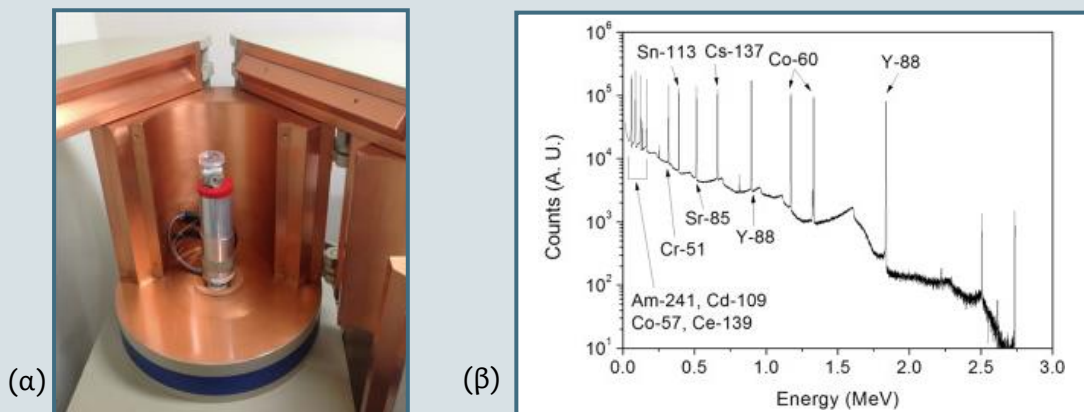


Εικόνα 1.3. (α) Ανιχνευτής στερεού σπινθηρισμού και γραφική απεικόνιση του τρόπου λειτουργίας του. (β) Δείγμα φάσματος από ανιχνευτή NaI με απευθείας μέτρηση (in situ) στη θάλασσα (Tsabaris et al., 2012).

γ) Ανιχνευτής ημιαγωγών (Semiconductor detector). Ανιχνευτής γ-ακτινοβολίας. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές αυτού του τύπου βασίζονται σε κρυστάλλους υψηλής καθαρότητας γερμανίου HPGе. Με κατάλληλες προσμίξεις δημιουργείται πάνω στον κρύσταλλο μια περιοχή όπου ο μοναδικός λόγος σχηματισμού φορέων ηλεκτρικού σήματος είναι η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο. Η περιοχή αυτή αποτελεί και τον ανιχνευτή της ακτινοβολίας. Η αλληλεπίδραση της γάμα ακτινοβολίας με τον κρύσταλλο έχει ως αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του

κρυστάλλου. Ως αποτέλεσμα της όλης διεργασίας παράγεται ηλεκτρικός παλμός, το ύψος του οποίου είναι ανάλογο της ενέργειας της γ-ακτινοβολίας. Ο παλμός ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται σε έναν πολυκανναλικό αναλυτή παράγοντας το ενεργειακό φάσμα.

Τα πλεονεκτήματα ενός ανιχνευτή γερμανίου είναι η πολύ υψηλή ενεργειακή διακριτική ικανότητα και η ελάχιστη προετοιμασία των δειγμάτων προς ανάλυση. Στα μειονεκτήματα του ανιχνευτή είναι το υψηλό κόστος καθώς και επίσης η ανάγκη συνεχούς ψύξης με υγρό άζωτο κατά τη λειτουργία του, γεγονός που τον καθιστά δύσχρηστο για απευθείας μετρήσεις στο υδάτινο περιβάλλον. Τα ανιχνευτικά όρια της συσκευής είναι <math><0.1 \text{ Bq/L}</math>.

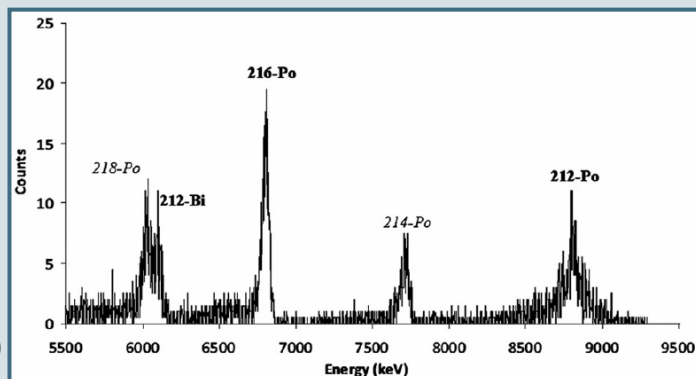


Εικόνα 1.4. (α) Ανιχνευτής υψηλής καθαρότητας γερμανίου HPGe με τη θωράκισή του. (β) Δείγμα φάσματος ανιχνευτή γερμανίου.

δ) Άλφα φασματοσκοπία (Alpha spectrometry). Πρόκειται για τεχνική που βασίζεται στην ανίχνευση της α-ακτινοβολίας. Ευρεία χρήση έχουν οι ανιχνευτές με κρυστάλλους πυριτίου. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφετε στους ανιχνευτές ημιαγωγών, με τη διαφορά ότι τα δείγματα πρέπει να υπόκεινται σε πολύπλοκη ραδιοχημική επεξεργασία πριν την μέτρηση. Για τα υγρά δείγματα ακολουθείται η πολύωρη διαδικασία της εξάχνωσης ενώ για τα στερεά η αργή διαδικασία της απανθράκωσης και διάλυσης με HCl. Με την τεχνική της άλφα φασματοσκοπίας ανιχνεύονται ραδιενεργά ισότοπα όπως ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{232}Th και ^{241}Am . Τα ανιχνευτικά όρια της συσκευής είναι πολύ χαμηλά της τάξης του 1pCi/L .



(α)



(β)

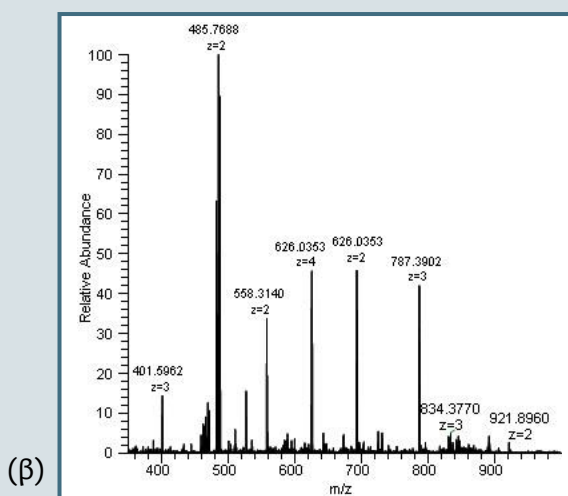
Εικόνα 1.5. (α) Ανιχνευτής α-ακτινοβολίας. (β) Φάσμα α-ακτινοβολίας των θυγατρικών του ραδονίου

ε) Φασματοσκοπία μάζας (Mass spectrometry). Η φασματοσκοπία μάζας είναι ένα εργαλείο χρήσιμο για τη μέτρηση της αναλογίας μάζας-φορτίου (m/z) ενός ή περισσοτέρων μορίων που υπάρχουν σε ένα δείγμα. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό άγνωστων ενώσεων με προσδιορισμό μοριακού βάρους, για τον ποσοτικό προσδιορισμό γνωστών ενώσεων και για τον προσδιορισμό της δομής και των χημικών ιδιοτήτων των μορίων. Τα μόρια μετατρέπονται σε ιόντα σε αέρια φάση και κατόπιν διαχωρίζονται σύμφωνα με τις αναλογίες μάζας προς φορτίο. Κάθε κορυφή σε φάσμα μάζας παρουσιάζει ένα συστατικό μοναδικού m/z στο δείγμα και τα ύψη των κορυφών υποδηλώνουν τη σχετική αφθονία των διαφόρων συστατικών του δείγματος.



(α)

Εικόνα 1.6. (α) Φασματογράφος μάζας. (β) Τυπικό φάσμα μάζας.



(β)

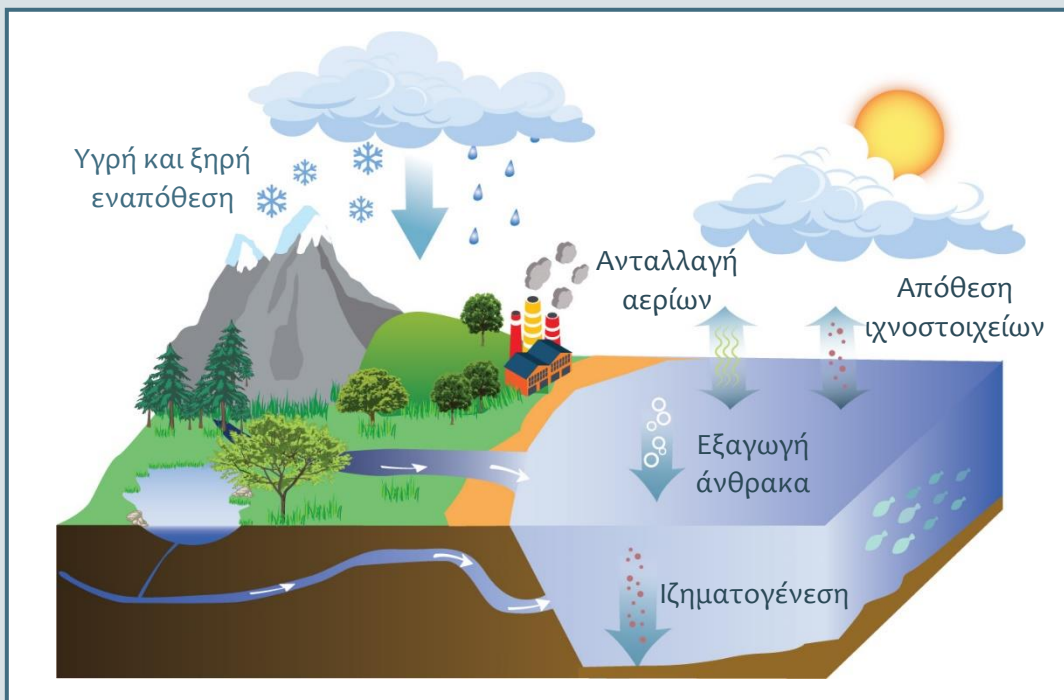
Οι τεχνικές ανίχνευσης που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι είτε επιτόπιες μετρήσεις (in situ) είτε με τη συλλογή και ανάλυση δειγμάτων στο εργαστήριο. Η μέθοδος δειγματοληψίας περιλαμβάνει τη συλλογή δειγμάτων νερού, ιζήματος, αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και/ή την πανίδα που φιλοξενείται στο υδάτινο σώμα προς μελέτη. Για αξιόπιστα αποτελέσματα απαιτείται μια ειδικευμένη στρατηγική δειγματοληψίας, δηλαδή κατάλληλη επιλογή δειγμάτων από αντιπροσωπευτικά σημεία της περιοχής που εξετάζεται. Το μέγεθος των δειγμάτων νερού εξαρτάται από την αφθονία των ραδιενεργών ισοτόπων που μελετάται, σε ορισμένες περιπτώσεις απαιτούνται πολύ μεγάλες ποσότητες νερού. Το είδος του δείγματος και ο τρόπος ανίχνευσης καθορίζουν και τον τρόπο επεξεργασίας του δείγματος πριν τη μέτρηση, όπως εξάτμιση, απόσταξη, ξήρανση, καύση κ.ά.

Τα ραδιενεργά ισότοπα στο θαλάσσιο περιβάλλον παρατηρούνται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, επομένως απαιτούνται υψηλής ευαισθησίας αναλυτικά συστήματα για την διεξαγωγή ωκεανογραφικών ερευνών. Η υψηλή απόδοση και η εξαιρετική ανάλυση των ανιχνευτών γερμανίου HPGe επιτρέπουν την ανάλυση σύνθετων δειγμάτων γ-ακτινοβολίας συνήθως μη καταστρεπτικά. Ο υγρός σπινθηρισμός έχει ένα πλεονέκτημα στην ανίχνευση υγρών δειγμάτων για ραδιενεργά ισότοπα που εκπέμπουν καθαρά β-ακτινοβολία. Για ραδιονουκλίδια που εκπέμπουν α-ακτινοβολία παραδοσιακά αναλύονται με άλφα φασματοσκοπία αλλά φαίνεται ότι η χρήση της φασματοσκοπίας μάζας θα χρησιμοποιείται συχνότερα στο μέλλον για ανάλυση α-ραδιενεργών στοιχείων σε θαλάσσια δείγματα. (Povinec et al., 2001).

Η σχετική έρευνα συνεχίζεται και επικεντρώνεται στη βελτίωση των κατωτέρων επιπέδων ανίχνευσης και στην ανάπτυξη τεχνικών για την ανίχνευση συγκεκριμένων ραδιενεργών ισοτόπων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και ραδιενέργεια σε περιβαλλοντικά δείγματα.

1.3. Εφαρμογές ιχνηθετών

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ραδιενεργών ισοτόπων που έχουν γίνει τις τελευταίες δεκαετίες στο υδάτινο περιβάλλον, μας παρέχουν τη γνώση όχι μόνο για την συμπεριφορά και την κινητικότητα των ίδιων των ισοτόπων, αλλά και για τους μηχανισμούς διαφόρων φυσικών και βιογεωχημικών διεργασιών που συμβαίνουν στο εσωτερικό των υδάτινων μαζών ή στα όρια τους (Εικόνα 1.2). Έτσι, τα ραδιενεργά ισότοπα δρουν ως ιχνηθέτες για διαδικασίες όπως ανάμιξη, καθίζηση (sedimentation), προσρόφηση (adsorption), εκρόφηση (desorption), αφομοίωση (assimilation), ανταλλαγής αερίων και μεταφοράς υλικών.



Εικόνα 1.7. Σχηματική αναπαράσταση περιβαλλοντικών διεργασιών.

Τα όρια κάθε υδάτινης μάζας ορίζουν μια διεπιφάνεια με το περιβάλλον της. Έτσι, έχουμε τη διεπιφάνεια του νερού με την ατμόσφαιρα, με το ίζημα του πυθμένα και με τα πετρώματα που τη περιβάλλουν, όπως και με την περιοχή ανάμιξης με άλλη μάζα νερού (εκβολές ποταμών, υπόγεια ύδατα).

Η επιλογή του κατάλληλου ιχνηθέτη, για την παρακολούθηση των παραπάνω διεργασιών, εξαρτάται τόσο από τη χημική συμπεριφορά του ιχνηθέτη, όσο και από τον χρόνο που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η διεργασία που μελετάται. Διεργασίες με χρονική κλίμακα μερικών ημερών μπορούν να μελετηθούν με ιχνηθέτες που ο χρόνος ημιζωής τους είναι ανάλογος, για παράδειγμα με το βηρύλλιο-7 (^7Be) που έχει χρόνο ημιζωής 53.3 ημέρες. Για τη μελέτη διεργασιών, όπως την κυκλοφορία των νερών του ωκεανού σε μεγάλα βάθη, χρήσιμοι είναι ιχνηθέτες με χρόνο ημιζωής εκατοντάδων ή χιλιάδων ετών, για παράδειγμα το πρωτακτίσιο-231 (^{231}Pa) με χρόνο ημιζωής 36 χιλιάδες χρόνια.

Οι πιο χρήσιμοι ιχνηθέτες είναι αυτοί που παρουσιάζουν μια άκρως συντηρητική συμπεριφορά στη μάζα του νερού. Δεν απορροφούνται σε άλλα συστατικά του περιβάλλοντος, παραμένουν αμετάβλητοι κατά τη διάρκεια της παραμονής τους στη θάλασσα και μπορούν να μετρηθούν αναλυτικά με επαρκή ακρίβεια. Όμως η απορρόφηση ενός ιχνηθέτη σε μια ουσία συνδέει την τύχη του ιχνηθέτη με αυτή του ξενιστή του, έτσι μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον τρόπο κίνησης του ξενιστή και ενδεχομένως

και πληροφορίες φυσικών διεργασιών που συνδέονται με τον ξενιστή. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια διαδοχικών αραιώσεων, θα πρέπει ένας ιχνηθέτης να παρέχει μια σαφή και ομοιογενή εικόνα της ταυτότητας της μάζας νερού με την οποία συνδέεται (Bailly du Bois, 1996).

Κάθε ιχνηθέτης μπορεί να παρέχει διαφορετική πληροφορία για ένα υδατικό περιβάλλον. Για παράδειγμα, οι συγκεντρώσεις των ιχνηθετών στα υπόγεια ύδατα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση των πηγών ύδατος, την παρακολούθηση των ροών των υπόγειων υδάτων, την ηλικία και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούσαν στη δημιουργία τους.

Η μελέτη ενός υδάτινου συστήματος συνήθως γίνεται στα πλαίσια του μοντέλου σταθερής κατάστασης (steady state model). Σύμφωνα με το μοντέλο, μια διαδικασία είναι σε σταθερή κατάσταση εάν οι παράμετροι οι οποίοι την καθορίζουν είναι σταθεροί στο χρόνο που διαρκεί η παρατήρηση. Είναι προφανές ότι δεν μπορεί να ισχύει πάντα στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς πολλές διαδικασίες εξαρτώνται από απρόβλεπτους παράγοντες.

Στα επόμενα κεφάλαια έχει γίνει μια προσπάθεια να παρουσιαστούν λεπτομερώς θαλάσσιες περιβαλλοντικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα στη στήλη ύδατος και σε κάθε διεπιφάνεια, η μελέτη των οποίων είναι εκτενής τις τελευταίες δεκαετίες και τα αποτελέσματά τους είναι αποδεκτά από την επιστημονική κοινότητα. Φυσικά, οι χρήσεις των ραδιενεργών ιχνηθετών στη μελέτη διάφορων διεργασιών είναι αναρίθμητες και είναι αδύνατον να συμπεριληφθούν όλες στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας. Θα παρουσιαστούν κυρίως διεργασίες σε θαλάσσιο περιβάλλον που ανιχνεύονται με φυσικούς ραδιενεργούς ιχνηθέτες. Η επιλογή αυτή έγινε γιατί πρόκειται για σημαντικές για το περιβάλλον και τον άνθρωπο διεργασίες που συμβαίνουν σχεδόν σε όλα τα υδάτινα περιβάλλοντα και η ανίχνευσή τους δεν εξαρτάται από τις ανθρώπινες παρεμβάσεις. Διεργασίες που ανιχνεύονται με χρήση τεχνητών ραδιενεργών ισοτόπων, αν και είναι επίσης σημαντικές, δεν θα παρουσιασθούν στην εργασία αυτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Διεργασίες στη διεπιφάνεια αέρα-νερού

Η επιφάνεια της θάλασσας είναι μια παραγωγική διεπιφάνεια και ένα ζωτικής σημασίας βιολογικό ενδιαίτημα. Η μελέτη των διεργασιών που πραγματοποιούνται στα επιφανειακά νερά και κυρίως στους ωκεανούς συνδέεται με την κατανόηση των παγκόσμιων αλλαγών του κλίματος και τη δυνητική υπερθέρμανση του πλανήτη. Ο ωκεανός αποτελεί τον τελικό αποδέκτη του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας καθώς και πολλών στοιχείων και ενώσεων που καταλήγουν με διάφορους τρόπους σε αυτόν. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση ιχνοστοιχείων στην επιφάνεια των ωκεανών είναι από τις βασικές οδούς εμπλουτισμού του ωκεανού με στοιχεία απαραίτητα για την υγεία και δυναμική του φυτοπλαγκτόν. Η χρήση ραδιενεργών ιχνηθετών όπως το ^7Be μας επιτρέπουν να έχουμε αξιόπιστες εκτιμήσεις των ατμοσφαιρικών ροών. Επιπλέον, η χρήση του ^{222}Rn αποτελεί ένα καλό εργαλείο για την εκτίμηση της ταχύτητας μεταφοράς αέριων ενώσεων διαμέσου της διεπιφάνειας που εμπλέκονται στην αλλαγή του κλίματος.

2.1. Διεπιφάνεια αέρα - νερό

Η επιφάνεια της θάλασσας και γενικά κάθε υδάτινης μάζας, λόγω της ηλιακής ενέργειας, παρουσιάζει έντονη βιολογική δραστηριότητα, ενώ στα πρώτα 100 μέτρα της υδάτινης στήλης των ωκεανών (εύφωτη ζώνη) λαμβάνει χώρα η φωτοσυνθετική διαδικασία. Για το λόγο αυτό, αποτελεί κατάλληλο περιβάλλον για τους περισσότερους θαλάσσιους οργανισμούς, οι οποίοι αναπαράγονται και τρέφονται στα επιφανειακά στρώματα. Η ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά ύδατα συνδέονται μέσω της εξάτμισης (evaporation) και της κατακρήμνισης (precipitation) καθώς και της θερμικής ροής (Εικόνα 2.1).

Ένα βασικό ρόλο στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας διαδραματίζει το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (Surface Microlayer; SML). Πρόκειται για ένα λεπτό στρώμα μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας με πάχος 30 έως 300 μm. Το SML αποτελείται από μια σειρά υποστρωμάτων με διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Οι συγκεντρώσεις των διαλυτών συστατικών στο επιφανειακό στρώμα είναι διαφορετικές από αυτές στο υπόλοιπο, λόγω φαινομένων προσρόφησης (Δασενάκης κ. ά., 2015). Στο επιφανειακό μικροφίλμ συγκεντρώνονται φυσικά και ανθρωπογενή υλικά από την ατμόσφαιρα και αποτελεί έναν μικρό οικότοπο για μια ευρεία ποικιλία οργανισμών όπως ιών, βακτηρίων, ζωοπλαγκτόν και φυτοπλαγκτόν. Αυτό το περιβάλλον έχει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό ανταλλαγής αερίων και ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα. Το SML είναι εμπλουτισμένο με μέταλλα, κυρίως από ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, οι συγκεντρώσεις των οποίων εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, όπως τις συγκεντρώσεις οργανικών ουσιών, το pH και την αλατότητα. Η Μεσόγειος θάλασσα έχει τις υψηλότερες αποθέσεις ιχνοστοιχείων από τον αέρα μέσω της αφρικανικής σκόνης αλλά και λόγω ανθρωπογενών εισροών αερολύματος από την Ευρώπη (Tovar-Sanchez et al., 2014).



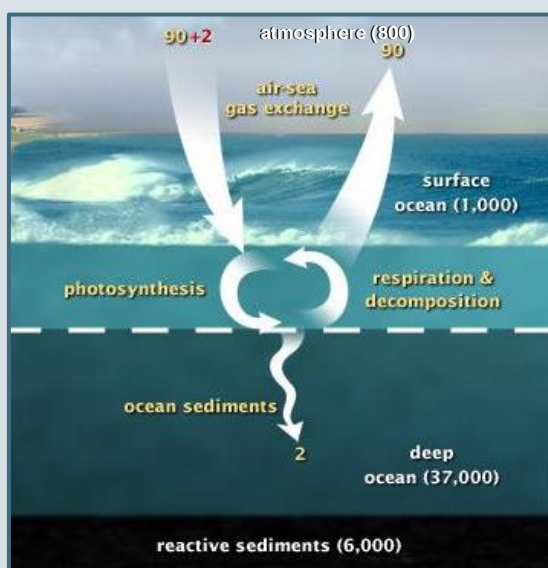
Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας αέρα – νερού.

Τα ιχνοστοιχεία (στοιχεία που οι συγκεντρώσεις τους στο νερό είναι εξαιρετικά μικρές, της τάξης του 10^{-21} mol/L) είναι πολύ σημαντικά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η εκτίμηση των ροών εναπόθεσης των ιχνοστοιχείων είναι δύσκολη, κυρίως λόγω των ελάχιστων μετρήσεων που έχουν γίνει αλλά και λόγω προβλημάτων που σχετίζονται με τη χρονική και χωρική

μεταβλητότητα. Η χρήση φυσικών ραδιενεργών ισοτόπων που αποτίθενται στο νερό μέσω της ατμόσφαιρας αποτελούν χρήσιμους ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό της μεταφοράς και εναπόθεσής τους σε παγκόσμιο επίπεδο.

Τα πρώτα μέτρα της επιφάνειας της θάλασσας είναι γνωστά ως επιφανειακό στρώμα ανάμιξης (surface mixed layer) και έχουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του φυσικού κλίματος. Το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης είναι ένα στρώμα όπου οι αναταραχές που προκαλούνται από τον άνεμο έχουν ομογενοποιήσει το νερό μέχρι ένα βάθος που κυμαίνεται εποχιακά. Επίσης, χαρακτηρίζεται από το ότι είναι σχεδόν ομοιόμορφο σε ιδιότητες όπως η θερμοκρασία και η αλατότητα σε όλο το στρώμα. Το βάθος του στρώματος ανάμιξης συνήθως καθορίζεται από μια απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας που ονομάζεται θερμοκλίνη (thermocline). Η θερμότητα που αποθηκεύεται στο στρώμα ανάμιξης είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ατμόσφαιρας πάνω από αυτό και αποτελεί μια πηγή θερμότητας που οδηγεί σε κλιματολογικές μεταβολές σε παγκόσμιο επίπεδο.

Η διεπιφάνεια μεταξύ του νερού και ατμόσφαιρας έχει επίσης καθοριστική σημασία στη ροή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού και επομένως στο βιοχημικό κύκλο του άνθρακα (Εικόνα 2.2). Ο κύκλος του άνθρακα είναι ίσως ο πιο σημαντικός κύκλος στη φύση, αφού αποτελεί τον κορμό όλων των οργανικών ενώσεων. Ο ωκεανός λειτουργεί ως συλλέκτης του διοξειδίου του άνθρακα αφού κάθε χρόνο απορροφά περίπου 2 γιγα-τόνους λόγω των ανθρώπινων εκπομπών, ενώ στην αρχή της βιομηχανοποίησης η καθαρή ροή του CO_2 μεταξύ ατμόσφαιρας και νερού ήταν μηδενική.



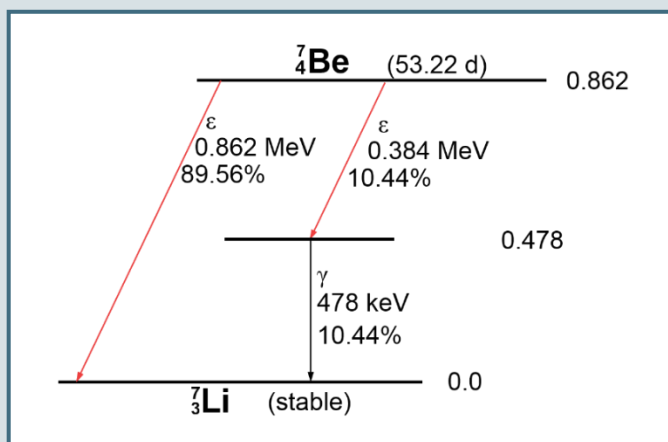
Εικόνα 2.2. Ο κύκλος του άνθρακα. Αποθήκευση του άνθρακα σε Gton και ροή σε Gton / έτος στους υδάτινους ταμιευτήρες. Με άσπρα γράμματα είναι ο αποθηκευμένος άνθρακας, με κίτρινα γράμματα οι φυσικές ροές και με κόκκινα γράμματα οι ροές από ανθρώπινες δραστηριότητες. (<https://genomicscience.energy.gov/carboncycle/report/>)

Η μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ ωκεανού και ατμόσφαιρας είναι σημαντική για την καλύτερη κατανόηση της κατανομής των ιχνοστοιχείων καθώς και διεργασιών που επηρεάζουν την απόθεση και απομάκρυνση σωματιδίων και αερίων από την επιφάνεια των υδάτων.

2.2. Το ραδιοϊσότοπο βηρύλλιο-7 (${}^7\text{Be}$)

Ένα ραδιενεργό ισότοπο που χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης για τη μελέτη της ροής απόθεσης ιχνοστοιχείων από την ατμόσφαιρα στο νερό είναι το βηρύλλιο-7. Το βηρύλλιο-7 (${}^7\text{Be}$) είναι ένα ραδιενεργό ισότοπο με χρόνο ημιζωής 53.3 ημέρες το οποίο παράγεται στην ανώτερη τροπόσφαιρα και στην κατώτερη στρατόσφαιρα μέσω αντιδράσεων θρυμματισμού (spallation reactions) των πυρήνων αζώτου (${}^7\text{N}$) και οξυγόνου (${}^8\text{O}$) καθώς αλληλεπιδρούν με την κοσμική ακτινοβολία. Ο ρυθμός παραγωγής του ${}^7\text{Be}$ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το γεωγραφικό πλάτος, το ύψος της τροπόπαυσης και τον 11ετή περιοδικό κύκλο του ήλιου. Επίσης, οι μετεωρολογικές συνθήκες κάθε περιοχής, όπως τα επίπεδα βροχόπτωσης, η θερμοκρασία και η υγρασία είναι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωσή του στον αέρα (Σπανάκου, 2017). Μόλις σχηματιστεί συνδέεται γρήγορα με σωματίδια αερολύματος (aerosol particles) διαφόρων διαστάσεων και στη συνέχεια μπορεί να καταλήξει στο υδατικό περιβάλλον μέσω της υγρής εναπόθεσης (βροχή, ομίχλη, χιόνι) ή της ξηρής εναπόθεσης (σκόνη, χώμα, στάχτη).

Το ${}^7\text{Be}$ έχει μια εύκολα αναγνωρίσιμη γ -κορυφή στα 478 keV που μπορεί να ανιχνευθεί σχετικά εύκολα με ανιχνευτή γερμανίου χαμηλού υποβάθρου (Εικόνα 2.3).

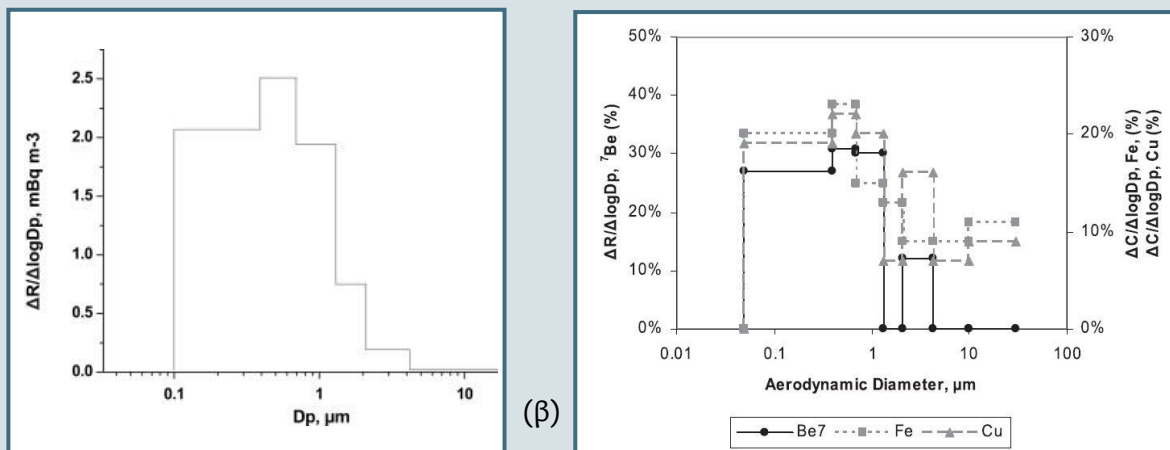


Εικόνα 2.3. Διάσπαση του ${}^7\text{Be}$ με ηλεκτρονική σύλληψη (electron capture). Το ${}^7\text{Li}$ είτε θα βρεθεί απευθείας στη βασική κατάσταση είτε με ποσοστό 10.44% θα βρεθεί στη διεγερμένη κατάσταση με εκπομπή γ -ακτινοβολίας 478 KeV.

Η κατά μέγεθος κατανομή της ραδιενέργειας (activity size distribution) των ραδιενεργών αερολυμάτων είναι μια βασική παράμετρος για τη

συμπεριφορά των ραδιενεργών ισοτόπων στον αέρα. Τα σωματίδια αερολύματος που συνδέεται το ^7Be είναι κυρίως μικρότερα από $1.3 \mu\text{m}$ (Εικόνα 2.4 α). Αυτό σημαίνει, ότι η υγρή εναπόθεση θα είναι ο βασικός μηχανισμός απόθεσης και εισροής του ^7Be στο νερό. Παρόλο που τα ιχνοστοιχεία βρίσκονται σε σωματίδια αερολύματος όλων των διαστάσεων ο Eleftheriadis et. al. (2007) έδειξε ότι υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ του ^7Be και των μετάλλων Al, Mg και K. Ενώ μελέτη της Ioannidou (2011) που έγινε στην πόλη της Θεσσαλονίκης έδειξε ότι η σύνθεση των σωματιδίων αερολύματος που συνδέεται το ^7Be ήταν κυρίως Ca, Si και S.

Επίσης τα ιχνοστοιχεία του σιδήρου Fe και του χαλκού Cu, που εντοπίζονται σε σχετική αφθονία, ενώνονται με σωματίδια αερολύματος που έχουν παρόμοια αεροδυναμική διάμετρο με αυτά του ^7Be , ιδιαίτερα σε περιόδους με ισχυρούς ανέμους (Εικόνα 2.4 β). Αυτά τα μέταλλα λοιπόν, θα έχουν παρόμοια συμπεριφορά και ταχύτητα εναπόθεσης με τα σωματίδια του ^7Be .

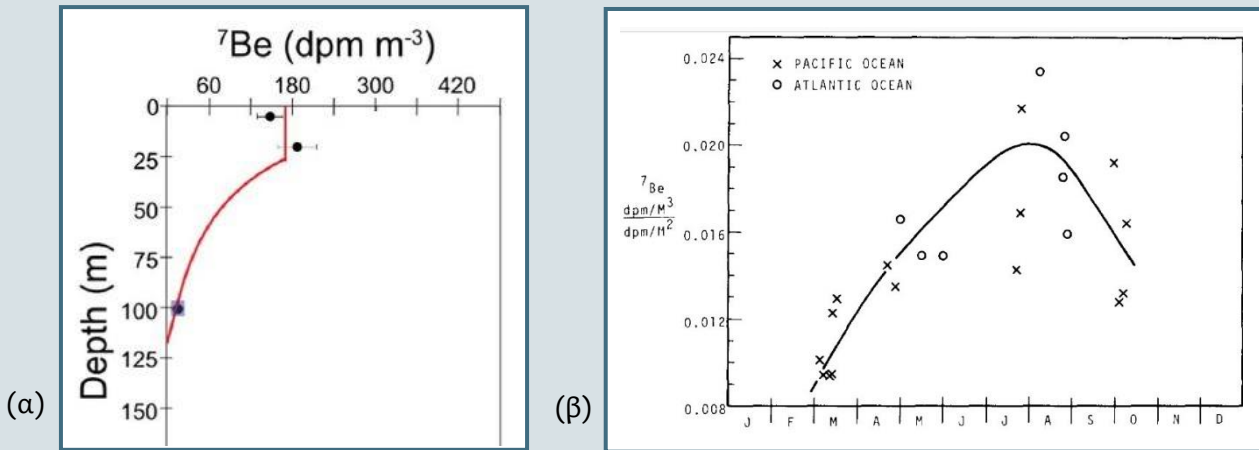


Εικόνα 2.4. (α) Κατανομή συγκέντρωσης ραδιενέργειας του ^7Be συναρτήσει της διαμέτρου των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. (β) Κατανομή συγκέντρωσης ραδιενέργειας του ^7Be σε σύγκριση με την κατανομή συγκέντρωσης του Fe και Cu σε συνθήκες ισχυρών ανέμων (Ioannidou, 2011).

Μετά την είσοδο του ^7Be στο νερό, παρουσιάζει μια σχετικά συντηρητική συμπεριφορά και αναμιγνύεται γρήγορα στα επιφανειακά νερά. Το κατακόρυφο προφίλ της συγκέντρωσης του ^7Be στον ωκεανό δείχνει ότι λόγω του σχετικά μικρού χρόνου ημιζωής, περιορίζεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στα πρώτα 100 μέτρα του ωκεανού (Εικόνα 2.5 α).

Σύμφωνα με μετρήσεις που έχουν γίνει, η συγκέντρωση του ^7Be στη στήλη ύδατος εμφανίζει μια εποχιακή εξάρτηση που εξαρτάται από τη γεωγραφική θέση της εξεταζόμενης περιοχής (Εικόνα 2.5 β). Οι συγκεντρώσεις

στα επιφανειακά ύδατα γενικά αυξάνονται με το γεωγραφικό πλάτος. Αυτό συμβαδίζει με την πεποίθηση ότι η εναπόθεση γίνεται κυρίως μέσω βροχόπτωσης (Young and Silker, 1980).



Εικόνα 2.5. (α) Κατακόρυφη κατανομή του ^7Be σε στήλη ύδατος (Shelley et al., 2017). (β) Παράδειγμα εποχιακής μεταβολής του λόγου του αποθέματος του ^7Be προς τη συγκέντρωση στα επιφανειακά ύδατα (Silker, 1972).

2.2.1. Μελέτη της ροής απόθεσης ιχνοστοιχείων από την ατμόσφαιρα στο νερό με ιχνηθέτη το ^7Be

Οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις είναι μια βασική πηγή ιχνοστοιχείων (trace elements) στο υδάτινο περιβάλλον που μπορούν να έχουν θετική ή αρνητική επίπτωση στις βιολογικές διεργασίες της πανίδας των θαλασσών, καθώς και στους υδάτινους χημικούς κύκλους. Η ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς στοιχείων, όπως το σίδηρο (Fe) και το άζωτο (N) απαραίτητων βιολογικά για την θαλάσσια ζωή, ιδιαίτερα σε απομακρυσμένες περιοχές.

Τα ιχνοστοιχεία προέρχονται από τη στεριά και η μεγαλύτερη πηγή είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες. Ο άνεμος έχει καθοριστικό ρόλο στην εισροή ιχνοστοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ειδικά στη Μεσόγειο θάλασσα η συγκέντρωση των μετάλλων είναι αυξημένη λόγω μεταφοράς και απόθεσης της αφρικανικής σκόνης. Άλλοι τρόποι εισόδου των ιχνοστοιχείων στη θάλασσα είναι τα ποτάμια, οι αγωγοί υγρών αποβλήτων που καταλήγουν στη θάλασσα καθώς και χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων που είναι κοντά σε νερό. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι ατμοσφαιρικές εισροές ιχνοστοιχείων υπερέχουν έναντι των άλλων τρόπων εισροής στον ανοικτό ωκεανό (Duce et. al., 1991).

Τα ιχνοστοιχεία, των οποίων η κατανομή στο θαλάσσιο σύστημα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από ατμοσφαιρικές αποθέσεις, συνδέονται με σωματίδια αερολύματος (aerosol particles) τα οποία σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα φυσικά ή λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η μεταφορά του αερολύματος στην υδάτινη επιφάνεια γίνεται μέσω της ξηρής εναπόθεσης (dry deposition) και της υγρής εναπόθεσης (wet deposition). Οι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος της εναπόθεσης είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η ταχύτητα του ανέμου, η υγρασία και τα ποσοστά βροχόπτωσης της περιοχής.

Η ροή F_i ($\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ενός στοιχείου i στο νερό περιγράφεται από το άθροισμα της ξηρής και υγρής εναπόθεσης ως εξής (Duce et al., 1991):

$$F_i = R S C_{air} \rho + C_{air} V_d, \quad (2.1)$$

όπου ο πρώτος όρος αφορά την υγρή εναπόθεση και ο δεύτερος τη ξηρή

R : ο ρυθμός κατακρήμνισης σε m d^{-1} ,

S : ο συντελεστής σάρωσης στο νερό της βροχής ($S = C_{rain}/C_{air}$),

ρ : η πυκνότητα του υγρού νερού που διαιρείται με την πυκνότητα του αέρα ($1000 \text{ kg m}^{-3} / 1.2 \text{ kg m}^{-3} = \sim 833$),

C_{air} : η συγκέντρωση του στοιχείου σε $\mu\text{g m}^{-3}$ στην ατμόσφαιρα,

V_d : η ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης σε m d^{-1}

Η ακριβής εκτίμηση, των ιχνοστοιχείων που εισρέουν στο υδάτινο περιβάλλον, είναι δύσκολη λόγω έλλειψης επαρκούς πλήθους μετρήσεων αλλά και των αβεβαιοτήτων που σχετίζονται με την παραμετροποίηση της ξηρής ταχύτητας εναπόθεσης και του ρυθμού κατακρήμνισης. Η ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης V_d εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου, τη σχετική υγρασία και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι παράμετροι αυτοί, αν και μετρήσιμοι, υπόκεινται σε αβεβαιότητες με αποτέλεσμα ο υπολογισμός της ταχύτητας εναπόθεσης να έχει μεγάλο σφάλμα. Έτσι, συνήθως χρησιμοποιούνται σταθερές τιμές για τη V_d . Ένας άλλος παράγοντας που έχει μεγάλη αβεβαιότητα είναι ο ακριβής προσδιορισμός του ρυθμού κατακρήμνισης και ιδιαίτερα σε απομακρυσμένες περιοχές του ωκεανού. Η απόδοση των συλλεκτών βροχής είναι πολύ ευαίσθητη στην ταχύτητα του ανέμου και προκειμένου να προσδιορισθούν τα ποσοστά βροχόπτωσης με ικανοποιητική ακρίβεια απαιτείται η χρήση παραπετάσματος στους συλλέκτες. Άλλες πηγές υγρής απόθεσης όπως η ομίχλη και το χιόνι είναι δύσκολα στη συλλογή και οι ρυθμοί εναπόθεσης επίσης δύσκολα υπολογίσιμοι. Έτσι οι ερευνητές βασίζονται σε κλιματολογικές μετρήσεις από δορυφόρους.

Μια εναλλακτική προσέγγιση για τον προσδιορισμό της ροής εναπόθεσης των ιχνοστοιχείων είναι μέσω του βηρυλλίου-7 (${}^7\text{Be}$). Το ${}^7\text{Be}$

μπορεί να αποτελέσει έναν καλό ιχνηθέτη για τον προσδιορισμό της ατμοσφαιρικής εισροής ιχνοστοιχείων στη θάλασσα καθώς αναμένεται να εναποτίθενται στη θάλασσα με παρόμοιο ρυθμό και τρόπο όπως το ^7Be (Ioannίδου, 2012). Ο υπολογισμός της ροής εναπόθεσης του ^7Be γίνεται υπολογίζοντας το απόθεμα του ^7Be στην ανώτερη στήλη ύδατος, περίπου μέχρι τα 100m. Το απόθεμα του ^7Be αντιπροσωπεύει την ατμοσφαιρική ολική ροή εναπόθεσής του (υγρής και ξηρής), τους τελευταίους 2.5 μήνες (ο μέσος χρόνος ζωής¹ του ^7Be είναι 77 ημέρες). Αυτή η προσέγγιση θεωρεί ότι ο μόνος τρόπος απώλειας του ^7Be στο νερό είναι η ραδιενεργός διάσπαση και ότι λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής του δεν προλαβαίνει να καταβυθιστεί (η υπόθεση αυτή ισχύει στον ανοικτό ωκεανό).

Έτσι, η ολική ροή εναπόθεσης (σχέση 2.1) για το ^7Be γράφεται:

$$F_{\text{Be}} = C_{\text{Be}} (R S \rho + V_d) = C_{\text{Be}} V_B \quad (2.2)$$

όπου V_B είναι η ολική ταχύτητα εναπόθεσης που θεωρείται ίδια με αυτή των ιχνοστοιχείων.

Ο υπολογισμός της ροής εναπόθεσης οποιουδήποτε ιχνοστοιχείου υπολογίζεται από τη ροή του ^7Be στην ανώτερη στήλη ύδατος (F_{Be}) πολλαπλασιασμένο με το λόγο των συγκεντρώσεων των ιχνοστοιχείων (TE) προς του ^7Be ($C_{\text{TE}}/C_{\text{Be}}$) στην ατμόσφαιρα (Shelley et al., 2017):

$$F_{\text{TE}} = F_{\text{Be}} \frac{C_{\text{TE}}}{C_{\text{Be}}} \quad (2.3)$$

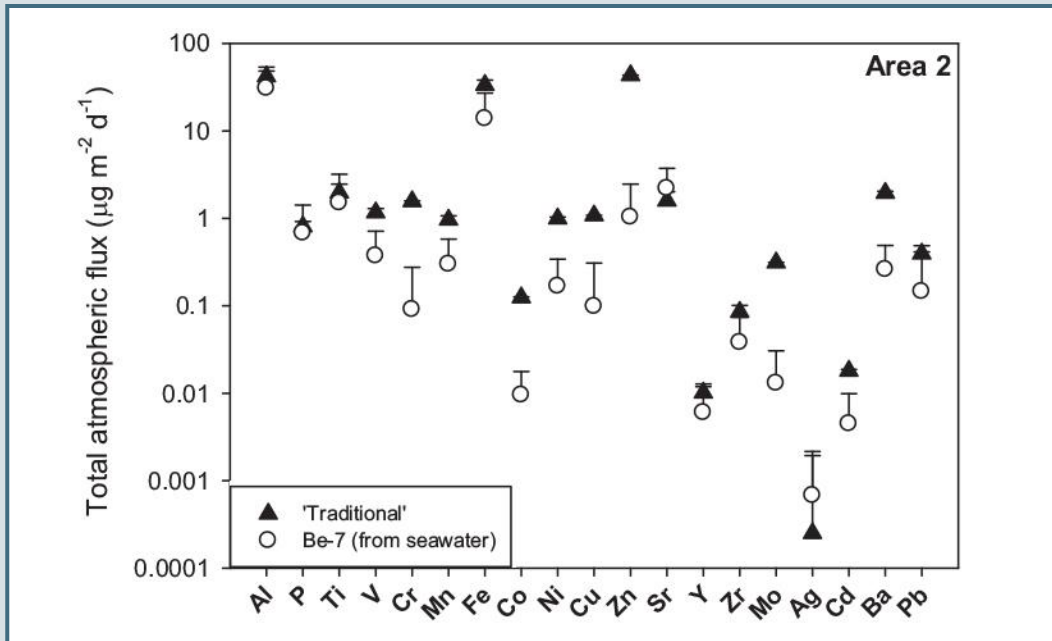
Η εκτίμηση των ατμοσφαιρικών ροών με τη βοήθεια του ^7Be είναι αποδεκτή ιδιαίτερα σε περιοχές όπου η συχνή δειγματοληψία είναι δύσκολη, όπως στους ωκεανούς. Σε παράκτιες περιοχές όπως και σε περιοχές με μεγάλες συγκεντρώσεις φυτοπλαγκτόν, η καταβύθιση του ^7Be από τα αιωρούμενα σωματίδια είναι σημαντική και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη.

Επίσης, ένα άλλο φαινόμενο που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι το φαινόμενο της ανόδου (upwelling) ψυχρών υδάτων – φτωχών σε ^7Be – προς την επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κοντά σε παράκτιες περιοχές και οφείλεται στην κίνηση του ανέμου. Μπορεί να αναγνωρισθεί από τη θερμοκρασία του νερού.

Η μέτρηση της ροής απόθεσης των ιχνοστοιχείων με την παραδοσιακή μέθοδο (σχέση 2.1) και με τη μέθοδο του ^7Be δεν δίνει πάντα τα ίδια αποτελέσματα (Εικόνα 2.6). Αυτή η αναντιστοιχία οφείλεται εν μέρη στις παραδοχές της παραδοσιακής μεθόδου αλλά και στο γεγονός ότι οι δύο

¹ Ο μέσος χρόνος ζωής (τ) υπολογίζεται από το χρόνο ημιζωής του ραδιενεργού ισότοπου ως εξής: $\tau = t_{1/2} / \ln 2 = 1.44 t_{1/2}$

μέθοδοι δίνουν εκτιμήσεις διαφορετικής χρονικής κλίμακας. Η παραδοσιακή προσέγγιση παρουσιάζει μεταβολές από μέρα σε μέρα ενώ η μέθοδος του ^7Be είναι μια εποχική προσέγγιση καθώς αντανακλά τη μέση διάρκεια ζωής του ^7Be στη στήλη ύδατος (Shelley et al., 2017).



Εικόνα 2.6. Σύγκριση της παραδοσιακής μεθόδου μέτρησης της ροής απόθεσης ιχνοστοιχείων με τη μέθοδο ^7Be σε μια περιοχή του βόρειου Ατλαντικού (Shelley et al., 2017).

Επειδή οι αβεβαιότητες που σχετίζονται με την ποσοτικοποίηση των ροών εναπόθεσης ιχνοστοιχείων στο υδάτινο περιβάλλον είναι πολλές, γίνονται προσπάθειες προσέγγισης και με άλλους ιχνηθέτες ώστε να μειωθεί το επίπεδο της αβεβαιότητας. Επιπλέον, η συμβολή μοντέλων προσομοίωσης της απόθεσης ιχνοστοιχείων αποτελεί ουσιαστικό μέρος της μελέτης του οικοσυστήματος, καθώς επιτρέπει την εκτίμηση ροών σε χωρικές και χρονικές κλίμακες που δεν είναι προσιτές μέσω άμεσης παρατήρησης (Baker et al., 2016).

2.2.2. Δειγματοληψία και ανάλυση του ^7Be

Ο τρόπος συλλογής των δειγμάτων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ^7Be στην ατμόσφαιρα και στη στήλη ύδατος όπως περιγράφονται από τον Shelley et. al. (2017) για τους διάφορους τύπους δειγμάτων είναι:

Ατμοσφαιρικό αερόλυμα. Η συλλογή της ξηρής εναπόθεσης γίνεται με αναλυτή αερολύματος (aerosol sampler) με ελεγχόμενη ροή μάζας. Για τη συλλογή χρησιμοποιούνται φίλτρα Whatman που εκτίθενται στον αέρα για χρονικό διάστημα που θεωρείται επαρκές ώστε να συλλεχθεί αρκετό υλικό (~48 ώρες). Μετά την ανάκτηση, τα φίλτρα επεξεργάζονται χημικά. Τα δείγματα θα πρέπει να αναλυθούν άμεσα διαφορετικά ψύχονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του ^{7}Be γίνεται με γ-φασματοσκοπία.

Για τη συλλογή των δειγμάτων των ιχνοστοιχείων χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος, ο υπολογισμός της συγκέντρωσής τους όμως γίνεται με φασματοσκοπία μάζας.

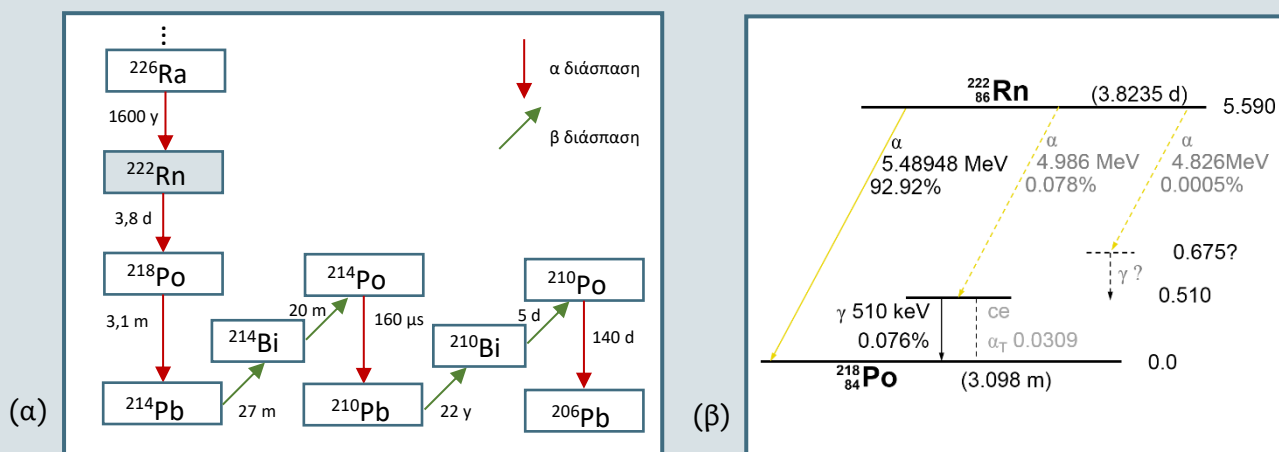
Θαλάσσια δείγματα. Η συλλογή δειγμάτων ολικής εναπόθεσης (υγρής και ξηρής) στο νερό γίνεται με ροζέτες από ανοξείδωτο ατσάλι σε τρία ή τέσσερα βάθη που εκτείνονται από την επιφάνεια έως περίπου τα 100 m. Μετά τη συλλογή, προστίθεται αραιωμένο HCl προκειμένου το pH του δείγματος να είναι περίπου ένα. Στη συνέχεια, προστίθεται οξείδιο του σιδήρου και αφήνεται για 12 ώρες. Το ^{7}Be καθιζάνει μαζί με το οξείδιο του σιδήρου και ακολούθως το ίζημα στεγνώνει σε πλαστικούς δίσκους petri (petri dishes). Το δείγμα είναι έτοιμο να μετρηθεί με γ-φασματοσκοπία.

Η εκτίμηση της ολικής εναπόθεσης γίνεται και με τη συλλογή δειγμάτων βροχής. Για τον υπολογισμό της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του ^{7}Be μέσω βροχόπτωσης χρησιμοποιούνται πλαστικοί κάδοι για την συλλογή του νερού της βροχής που εκτίθενται σε επιλεγμένα σημεία για γνωστό χρονικό διάστημα. Ο χρόνος συλλογής εξαρτάται από το ύψος βροχόπτωσης της περιοχής που μελετάται. Η επιλογή του σημείου συλλογής του αερολύματος μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα όταν γίνεται στη στεριά, ακόμα και σε πολύ κοντινή απόσταση από τη θάλασσα, διότι τα ύψη βροχόπτωσης που μετρούνται στην στεριά δεν είναι απαραίτητα αντιπροσωπευτικά της βροχόπτωσης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Έτσι, η συλλογή των δειγμάτων συνήθως γίνεται πάνω στα ερευνητικά σκάφη.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί κατά τη συλλογή των δειγμάτων, για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων, ώστε να μην υπάρξει ρύπανση των δειγμάτων εξαιτίας των δραστηριοτήτων πάνω στο σκάφος. Για το λόγο αυτό η συλλογή των δειγμάτων γίνεται στη μια άκρη του σκάφους και χρησιμοποιούνται κατάλληλα πετάσματα, τα οποία μπορούν να ανοίγουν και να κλείνουν εξασφαλίζοντας ότι η συλλογή γίνεται μόνο όταν ο άνεμος έρχεται από τη θάλασσα.

2.3. Το ραδιοϊσότοπο ραδόνιο-222 (^{222}Rn)

Το ραδόνιο-222 (^{222}Rn) είναι ένα φυσικό ραδιενεργό ισότοπο με χρόνο ημιζωής 3.82 ημέρες το οποίο παράγεται από τη διάσπαση του ραδίου-226 (^{226}Ra) με χρόνο ημιζωής 1620 χρόνια, μέλος της φυσικής ραδιενεργού σειράς του ουρανίου-238 (^{238}U). Το ραδόνιο, με ατομικό αριθμό 86, είναι το βαρύτερο από τα ευγενή αέρια και δεν ιονίζεται εύκολα στο νερό, επομένως δεν αντιδρά με τα συστατικά του ούτε υφίσταται χημικές αλλαγές στην πορεία του προς την επιφάνεια. Το ραδόνιο διασπάται με εκπομπή σωματιδίων-α ενέργειας περίπου 5.5 MeV σε ραδιενεργό πολώνιο-218 (^{218}Po). Μετά από διαδοχικές διασπάσεις καταλήγει στο σταθερό μόλυβδο-206 (^{206}Pb) (Εικόνα 2.7).

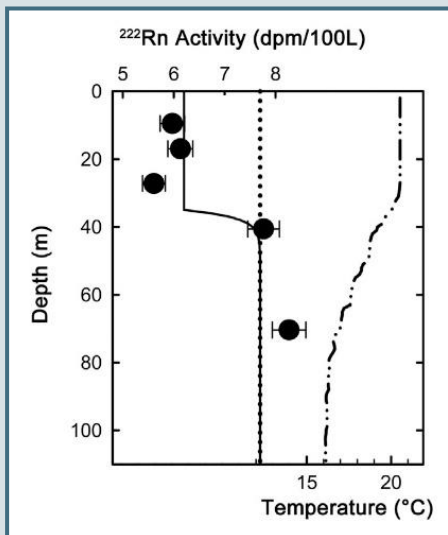


Εικόνα 2.7. (α) Διάσπαση του ^{226}Ra και των θυγατρικών του έως το σταθερό ^{206}Pb . (β) Η διάσπαση του ^{222}Rn απελευθερώνει σωματίδιο-α με ποσοστό ~100% με ενέργεια περίπου 5.5 MeV.

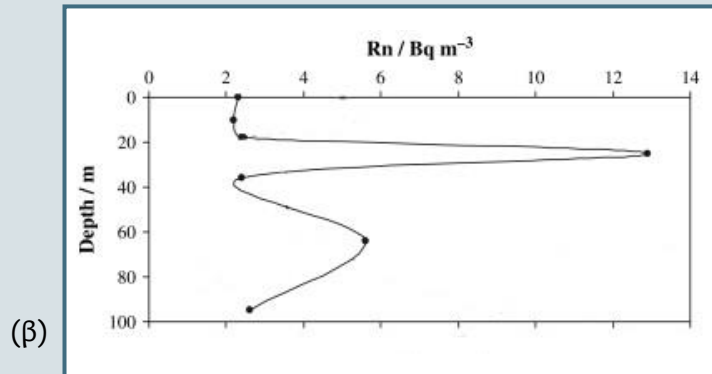
Το ραδόνιο υπάρχει σε αφθονία στο περιβάλλον λόγω της αφθονίας του ^{238}U στα πετρώματα. Μέσω των πόρων των πετρωμάτων μπορεί να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα ή στο νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φυσικός ιχνηθέτης σε πολλές περιβαλλοντικές, υδρολογικές και ατμοσφαιρικές διεργασίες. Είναι διαλυτό στο νερό και μεταφέρεται μαζί με αυτό. Στο υδάτινο περιβάλλον το ραδόνιο προέρχεται από τη ραδιενεργό διάσπαση του ^{226}Ra που βρίσκεται στο νερό, με διάχυση από το ίζημα του πυθμένα, τις εισροές από ποτάμια και υπόγεια ύδατα. Οι συγκεντρώσεις του ραδονίου στο γλυκό νερό (ποτάμια, υπόγεια ύδατα) είναι συνήθως αρκετά υψηλότερες από ότι στο θαλασσινό νερό. Η απώλεια του ραδονίου οφείλεται στη διάσπασή του ενώ στα επιφανειακά νερά και με τη διαφυγή στην ατμόσφαιρα, στην οποία η συγκέντρωση του ραδονίου είναι πολύ μικρότερη από ότι στον ηπειρωτικό αέρα. Έτσι, η ραδιενέργεια του ραδονίου, σε μια σταθερή στήλη ύδατος είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερα

βάθη και μικρότερη στα επιφανειακά νερά (Εικόνα 2.8 α). Η κατακόρυφη κατανομή του ραδονίου στο θαλασσινό νερό διαταράσσεται από την ανάμιξη του νερού καθώς και την είσοδο πρόσθετου ραδονίου από άλλες πηγές όπως υπόγεια ύδατα (Vaurotic et al., 2008) (Εικόνα 2.8 β).

Η παρακολούθηση του ραδονίου στο αστικό περιβάλλον είναι πιο εκτεταμένη και καλά μελετημένη από ότι στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το ραδόνιο και τα θυγατρικά του, λόγω της ακτινοβολίας που εκπέμπουν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου όταν εισπνέονται καθώς επικάθονται στο επιθήλιο των πνευμόνων και το ακτινοβολούν. Για το λόγο αυτό η παρακολούθησή του είναι απαραίτητη και συνεχής. Το θαλάσσιο περιβάλλον συνεισφέρει πολύ μικρό ποσοστό στη συγκέντρωση του ραδονίου στην ατμόσφαιρα.



(α)



(β)

Εικόνα 2.8. (α) Τυπικό προφίλ ^{222}Rn σε σταθερή στήλη ύδατος (Yeung et al., 2015).

(β) Κατακόρυφο προφίλ ^{222}Rn σε στήλη ύδατος με ανάμιξη υπόγειων υδάτων (Vaurotic et al., 2008).

2.3.1 Μελέτη της ταχύτητας μεταφοράς αέριων μαζών με ιχνηθέτη το ^{222}Rn

Η διεπιφάνεια αέρα-νερού λειτουργεί ως αγωγός μεταφοράς αερίων όπως το οξυγόνο (O_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) καθώς και άλλων αερίων, μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας. Επομένως, έχει θεμελιώδη σημασία στη μελέτη της θαλάσσιας παραγωγικότητας, των βιογεωχημικών κύκλων στοιχείων και του κλίματος. Η κατανομή και η ισοτοπική σύσταση των βιολογικά απαραίτητων αερίων όπως του οξυγόνου (O_2), του αζώτου (N_2) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης, είναι ζωτικής σημασίας για την πρωτογενή παραγωγικότητα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επίσης, τα

παγκόσμια αποθέματα των ατμοσφαιρικών αέριων του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οξείδιο του αζώτου (N₂O) και το μεθάνιο (CH₄), καθορίζονται ουσιαστικά από το θαλάσσιο σύστημα. Οι ωκεανοί δέχονται ετησίως το 30% του CO₂ που εκπέμπεται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και αποτελεί τον ταμιευτήρα για τις μελλοντικές εκπομπές CO₂ (Nightingale, 2003). Η ακριβής πρόβλεψη της εξέλιξης της θαλάσσιας απορρόφησης του CO₂ όπως και των θαλάσσιων εκπομπών των N₂O και CH₄ έχει μεγάλη σημασία για τη διαχείριση των μελλοντικών κλιματικών αλλαγών.

Ο τρόπος μεταφοράς ενός αερίου από την ατμόσφαιρα στο νερό δεν είναι απόλυτα κατανοητός αλλά εξαρτάται από δύο σημαντικούς μηχανισμούς, τη μοριακή διάχυση και τις αναταράξεις στη διεπιφάνεια. Η ροή ανταλλαγής αερίων στη διεπιφάνεια αέρα-νερού F εκτιμάται από τη σχέση (Liss and Slater, 1974):

$$F (\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}) = k \Delta C = k (C_w - \alpha C_a) \quad (2.4)$$

k : η ταχύτητα μεταφοράς αερίων (m d^{-1}),

ΔC : η διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ της ατμόσφαιρας και του ωκεανού

C_w : η συγκέντρωση του αερίου στο νερό ($\mu\text{g m}^{-3}$),

C_a : η συγκέντρωση του αερίου στην ατμόσφαιρα ($\mu\text{g m}^{-3}$) και

α : ο συντελεστής διαλυτότητας του Ostwald.

Η ταχύτητα μεταφοράς αερίων εξαρτάται από τις συνθήκες στη διεπιφάνεια αέρα-νερού. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανταλλαγή αερίων είναι ο άνεμος, τα κύματα, οι φυσαλίδες, τα ρεύματα νερού και η βιολογία στο επιφανειακό θαλάσσιο μικροφίλμ. Ο πιο σημαντικός παράγοντας όμως είναι η ταχύτητα του ανέμου (Cockenpot et al., 2015). Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη βελτίωση των παραμετροποιήσεων που βασίζονται στην ταχύτητα του ανέμου, ώστε να είναι εφικτός ο υπολογισμός της ταχύτητα μεταφοράς (k), όμως η ελλιπής γνώση των διαδικασιών που ελέγχουν την ανταλλαγή μεταξύ αέρα-νερού δημιουργούν αβεβαιότητες στην εκτίμηση της ταχύτητας μεταφοράς.

Ένας εναλλακτικός τρόπος μέτρησης της ταχύτητας μεταφοράς ενός αερίου στη διεπιφάνεια αέρα-νερού είναι η μέθοδος έλλειψης του αερίου ²²²Rn σε σχέση με το μητρικό ²²⁶Ra στην ανώτερη στήλη ύδατος. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι το διαλυτό ²²⁶Ra είναι ομογενοποιημένο στη στήλη ύδατος και σε ισορροπία με το θυγατρικό του ²²²Rn στα βαθιά νερά, ενώ στην επιφάνεια θα υπάρχει έλλειψη του αερίου ²²²Rn λόγω διαφυγής στην ατμόσφαιρα. Η ταχύτητα μεταφοράς αερίων (k) σε m/ημέρα, με τη μέθοδο του ραδονίου υπολογίζεται από τη σχέση (Kawabata et al., 2003):

$$k \text{ (m/d)} = \frac{\lambda_{Rn} \int (C_{Ra} - C_{Rn}) dz}{C_{Rn}^S} \quad (2.5)$$

λ_{Rn} : η σταθερά διάσπασης του ^{222}Rn (0.18 day^{-1}),
 C_{Ra} : η συγκέντρωση του ^{226}Ra (Bq m^{-3}) σε βάθος z ,
 C_{Rn} : η συγκέντρωση του ^{222}Rn (Bq m^{-3}) σε βάθος z και
 C_{Rn}^S : η συγκέντρωση του ^{222}Rn (Bq m^{-3}) στην επιφάνεια.

Η ταχύτητα μεταφοράς αερίων κυμαίνεται από 1 έως 30 m/ημέρα, με τη μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί σε θυελλώδης χειμερινές συνθήκες. Οι φυσαλίδες που δημιουργούνται στην επιφάνεια του παραγμένου στρώματος ανάμειξης, όταν διαλύονται επιταχύνουν την ανταλλαγή αερίων, ιδιαίτερα των διαλυτών αερίων όπως το CO_2 (Kawabata et al., 2003).

Ο Cockenpot κ. ά. (2015) υπολόγισε την ταχύτητα μεταφοράς αερίου σε μία ρηχή (μέσο βάθος 6m) και κλειστή λιμνοθάλασσα χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$k \text{ (m/d)} = \frac{F_{atm}}{S ({}^{222}\text{Rn}_{water} - a {}^{222}\text{Rn}_{air})} \quad (2.6)$$

F_{atm} : η απώλεια ραδονίου στην ατμόσφαιρα (Bq d^{-1}),
 S : η επιφάνεια της περιοχής μέτρησης (m^2),
 ${}^{222}\text{Rn}_{water}$: η συγκέντρωση του ραδονίου στο νερό (Bq/m^3),
 ${}^{222}\text{Rn}_{air}$: η συγκέντρωση του ραδονίου στην ατμόσφαιρα (Bq/m^3)
 a : ο συντελεστής διαλυτότητας του Ostwald που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την αλατότητα.

Η απώλεια ραδονίου στην ατμόσφαιρα η οποία υπολογίζεται από το ισοζύγιο ραδονίου στο νερό ως εξής:

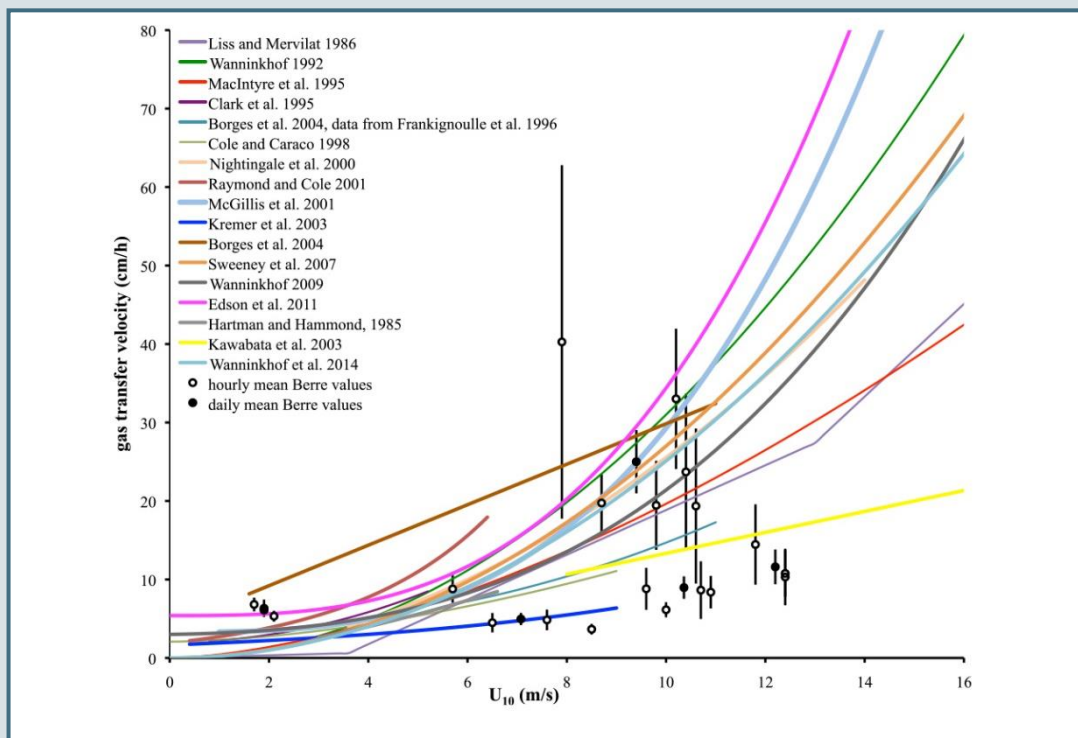
$$F_{prod} + F_{diff} + F_{SGD} + F_{river} = F_{decay} + F_{atm} + F_{out} \quad (2.7)$$

όπου στο αριστερό μέρος είναι οι εισροές ραδονίου στο νερό, από παραγωγή στο νερό από το ^{226}Ra (F_{prod}), διάχυση από το ίζημα (F_{diff}), υπόγεια ύδατα (F_{SGD}) και ποτάμια (F_{river}) και στο δεξιά μέρος είναι οι απώλειες του ραδονίου από ραδιενεργό διάσπαση (F_{decay}), απώλεια στην ατμόσφαιρα (F_{atm}) και απώλεια λόγω ανάμειξης με άλλες μάζες νερού (F_{out}).

Ο υπολογισμός της ταχύτητας μεταφοράς αερίων γίνεται με την παραδοχή ότι η εισροή ραδονίου από την ατμόσφαιρα είναι αμελητέα και ότι επικρατούν σταθερές συνθήκες (steady state model), ότι δηλαδή οι συνθήκες στην επιφάνεια του νερού είναι σταθερές για χρονική διάρκεια που αντιστοιχεί σε μερικές ημιζωές του ^{222}Rn , τουλάχιστον 7 ημέρες. Αυτές οι συνθήκες δεν είναι ρεαλιστικές στο φυσικό περιβάλλον, επομένως η ταχύτητα μεταφοράς που υπολογίζεται με την μέθοδο του ^{222}Rn μπορεί να είναι υπερεκτιμημένη ή υποτιμημένη. Ο Kawabata κ. ά., (2003) υπολόγισε

την ταχύτητα μεταφοράς, σε συνθήκες έντονων θυελλωδών ανέμων στο βόρειο Ειρηνικό ωκεανό και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι τιμές που υπολογίζονται σύμφωνα με το μοντέλο του ^{222}Rn είναι αποδεκτές (διαφορές μικρότερες του 20%), εκτός αν ισχυροί άνεμοι πνέουν στην υπό μελέτη περιοχή μια ή περισσότερες μέρες πριν την δειγματοληψία. Περιστατικά έντονων ανεμών και καταιγίδων που συμβαίνουν πάνω από μια εβδομάδα πριν την παρατήρηση δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα.

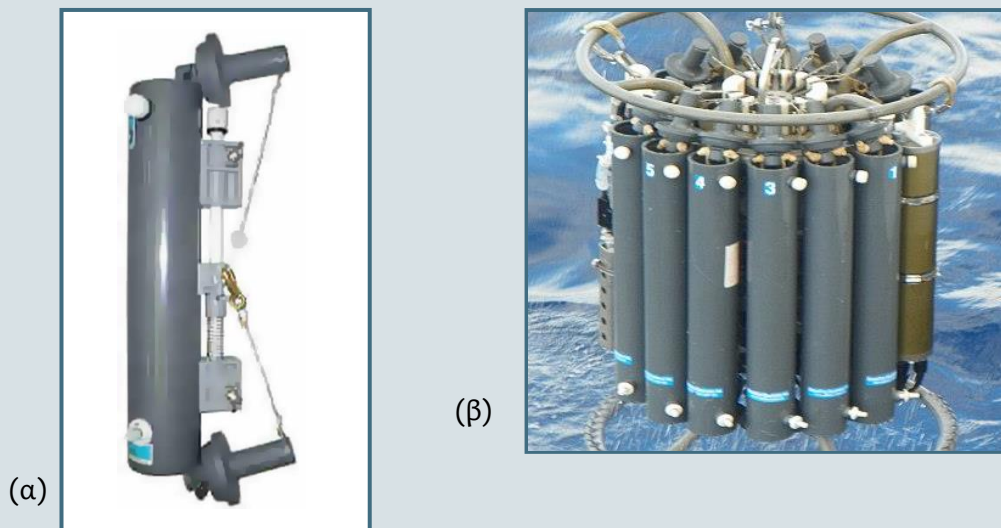
Ο Cockenpot κ.ά. (2015) σύγκρινε την ταχύτητα μεταφοράς αερίων με την ταχύτητα του ανέμου (Εικόνα 2.9). Η ταχύτητα μεταφοράς αερίων υπολογίστηκε με τη μέθοδο του ^{222}Rn και με εμπειρικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην βιβλιογραφία. Η καλύτερη προσέγγιση είναι με τη σχέση του Kremer που χρησιμοποιεί οξυγόνο για τον υπολογισμό της ταχύτητας μεταφοράς, όμως για ταχύτητες ανέμου μικρότερες από 6.5 m/s οι τιμές βρίσκονται πάνω από την καμπύλη. Παρατηρούμε επίσης ότι οι καμπύλες που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο του ραδονίου (Kawabata και Hartman) κίτρινη και γκρι γραμμή στην εικόνα 2.9, δίνει τιμές χαμηλότερες από μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλα αέρια.



Εικόνα 2.9. Ταχύτητα μεταφοράς αερίου (cm/h) υπολογισμένη με εμπειρικές σχέσεις χρησιμοποιώντας διάφορα αέρια, σε σχέση με τη ταχύτητα του ανέμου 10m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας (U_{10}). Οι Kawabata και Hartman χρησιμοποιούν δεδομένα ραδονίου. Οι λευκοί κύκλοι είναι μέσες τιμές ωριαίων δεδομένων ενώ οι μαύροι κύκλοι είναι μέσες τιμές ημερήσιων δεδομένων ^{222}Rn . Οι μετρήσεις έγιναν σε μια ρηχή λιμνοθάλασσα της Γαλλίας (Cockenpot et al., 2015).

2.3.2. Δειγματοληψία και ανάλυση του ^{222}Rn

Δείγματα νερού συλλέγονται από διαφορετικά βάθη του επιφανειακού στρώματος έως περίπου τα 300m. Σύμφωνα με τον τρόπο δειγματοληψίας που προτείνει ο Kawabata κ. ά., (2003), τα δείγματα συλλέγονται σε δοχεία Niskin 12 λίτρων που είναι τοποθετημένα σε ροζέτα πολλαπλών δειγμάτων (Εικόνα 2.10). Η μέτρηση του ραδονίου πρέπει να γίνει άμεσα λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής του, έτσι συνήθως γίνεται πάνω στα ερευνητικά σκάφη. Τα δείγματα νερού καθαρίζονται σε κλειστό κύκλωμα με αέρα χωρίς ραδόνιο για ~60 λεπτά και στη συνέχεια ο αέρας αυτός μεταφέρεται σε μετρητή α-ακτινοβολίας υγρού σπινθηρισμού όπου γίνεται η μέτρηση της ραδιενέργειας του ^{222}Rn και των βραχύβιων θυγατρικών του ^{218}Po και ^{214}Po που επίσης εκπέμπουν α-ακτινοβολία. Στη συνέχεια, ένα μικρότερο δείγμα από τα αρχικά δείγματα νερού διέρχονται μέσω στήλης με φίλτρα εμποτισμένα με μαγγάνιο για το διαχωρισμό του ραδίου. Τα φίλτρα στη συνέχεια ξεπλένονται με διάλυμα HCl και H₂O₂. Το διαλυμένο ^{226}Ra διαχωρίζεται στη συνέχεια από τα άλλα ιόντα με έναν εναλλάκτη κατιόντων και συλλέγεται σε ένα διάλυμα σπινθηρισμού. Το διάλυμα αποθηκεύεται για περισσότερο από 40 ημέρες προκειμένου να αποκατασταθεί ραδιενεργός ισορροπία με το ^{222}Rn και κατόπιν γίνεται η μέτρηση των α διασπάσεων του ^{226}Ra και των θυγατρικών του με μετρητή υγρού σπινθηρισμού. Η μέτρηση του ραδίου γίνεται στο εργαστήριο.



Εικόνα 2.10. (α) Φιάλη Niskin. (β) Ροζέτα πολλαπλών δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διεργασίες στη διεπιφάνεια νερού - ιζήματος

Τα ιζήματα σε θάλασσες, ποτάμια και λίμνες αποτελούν τον τελικό αποδέκτη όλων των χημικών στοιχείων και ενώσεων που με οποιοδήποτε τρόπο καταλήγουν στον πυθμένα. Ωστόσο, τα επιφανειακά ιζήματα μπορούν να ανακυκλωθούν πολλές φορές στη διεπιφάνεια. Στην ανακύκλωση αυτή συμβάλουν οι χημικές, βιολογικές και φυσικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια. Η κατακόρυφη κατανομή της ραδιενέργειας του ^{210}Pb χρησιμοποιείται για τη χρονολόγηση των ιζημάτων καθώς και για τον υπολογισμό του ρυθμού με τον οποίο συσσωρεύονται τα ιζήματα (ρυθμός ιζηματογένεσης). Επίσης, μια πληθώρα από τεχνητά και φυσικά ραδιοϊσότοπα είναι χρήσιμα ως ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό της ηλικίας των διαδοχικών στρωμάτων των ιζημάτων.

3.1. Διεπιφάνεια νερού - ιζήματος

Η διεπιφάνεια νερού – ιζήματος αποτελεί το όριο μεταξύ δύο φάσεων, του νερού και του ιζήματος, όπου υπάρχει ασυνέχεια σε πυκνότητα, συγκέντρωση και σύνθεση σωματιδίων, στη δραστηριότητα των χημικών ειδών, στο pH, στο δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη βιολογική δραστηριότητα. Η καθίζηση των χημικών ειδών είτε διαλυμένων είτε προσκολλημένων σε σωματίδια, μειώνεται σε πολλές τάξεις μεγέθους στο ιζήμα σε σχέση με το υπερκείμενο νερό (Santschi et al., 1990). Επίσης, οι φυσικές και βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια αλλάζουν τη σωματιδιακή ή διαλυτή φάση των στοιχείων και των χημικών ενώσεων σε κάθε κατεύθυνση.

Το νερό πάνω από τα ιζήματα αποτελεί ένα οριακό στρώμα, όπου τα ιόντα και οι διαλυμένες ουσίες μετακινούνται μόνο μέσω της διάχυσης. Το πάχος του υποστρώματος είναι από 0.4mm έως αρκετά χιλιοστόμετρα και μπορεί να επηρεάσει τις αντιδράσεις προσρόφησης ιόντων στη διεπιφάνεια. Η παρουσία οργανισμών που διαβιούν επάνω ή μέσα στα ιζήματα μπορούν να αλλάξουν τη γεωμετρία του ιζήματος, είτε με σταθεροποίηση είτε με αποσταθεροποίηση των επιφανειακών ιζημάτων. Η δραστηριότητα των μικροοργανισμών μπορεί να προκαλέσει την αποθήκευση ή απελευθέρωση θρεπτικών ουσιών, να επηρεάσει το pH μέσω της οξειδωσης του φυσικού οργανικού άνθρακα, καθώς και να επηρεάσει την σωματιδιακή εναπόθεση σε όλη τη διεπιφάνεια, μέσω της επαναιώρησης εκ νέου στο νερό ή της ανάμιξης προς τα κάτω στη στήλη των ιζημάτων. Το αποτέλεσμα του συνδυασμού όλων αυτών των βιολογικών δραστηριοτήτων δίνεται από τον όρο της βιοανάδευσης (bioturbation). Η διαδικασία της βιοανάδευσης εμφανίζεται σε όλα τα ιζήματα που το υπερκείμενο νερό έχει οξυγόνο.

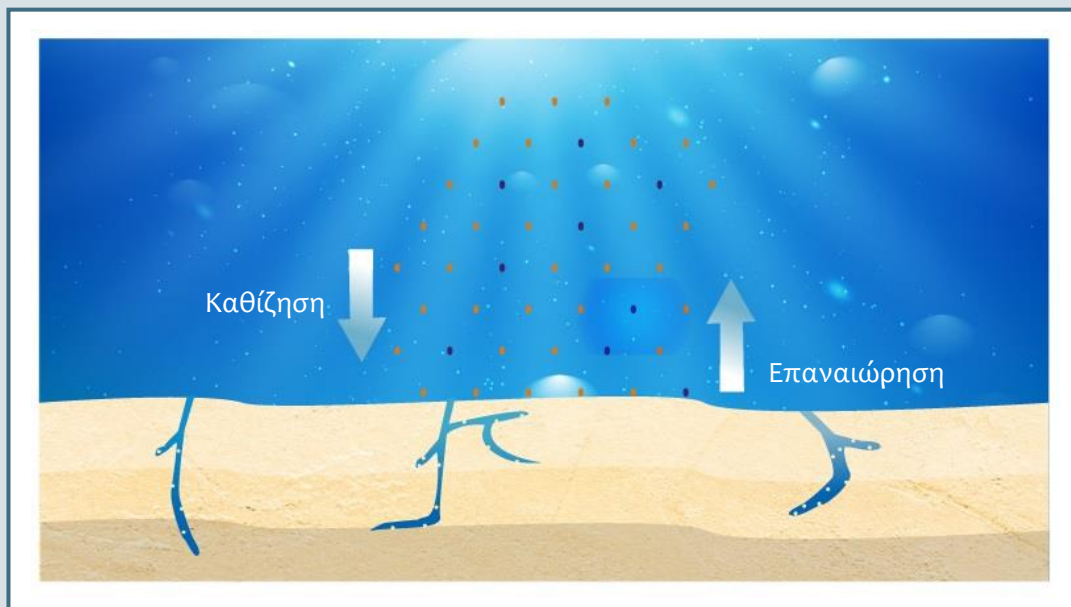
Στα φυσικά νερά, σωματίδια όπως ο οργανικός άνθρακας, τα οξειδία σιδήρου και μαγγανίου καθώς και άλλα σωματίδια μπορούν να απορροφήσουν ή να ενσωματώσουν ιχνοστοιχεία, συνδέοντας έτσι την τύχη τους με τη φάση του ξενιστή τους. Η φάση αυτή καθορίζει την απορρόφησή τους, τη βιοδιαθεσιμότητά τους ή την απελευθέρωσή τους στα υπερκείμενα ύδατα. Ουσίες προσκολλημένες σε σωματίδια θάβονται με ρυθμούς που κυμαίνονται από 1 έως μερικά εκατοστά ετησίως σε δέλτα ποταμών, έως μερικά χιλιοστά ετησίως σε λίμνες και σε εκατοστόμετρα ανά χιλιετία σε βαθιές θάλασσες (Santschi et al., 1990).

Τα ιζήματα αποτίθενται με τη βοήθεια ποικίλων διεργασιών όπως η ροή του νερού, η επίδραση του ανέμου, η ύπαρξη παλιρροιακών ρευμάτων και άλλων. Η καθίζηση (sedimentation) είναι η συνολική διαδικασία μεταφοράς, εναπόθεσης, απομάκρυνσης και τελικά διατήρησης στο βυθό των στοιχείων που καταλήγουν εκεί. Η διαδικασία της καθίζησης είναι ένα εξαιρετικά μη γραμμικό και ασταθές φαινόμενο που απαιτεί τη γνώση των μηχανισμών απόθεσης ιζημάτων, της διάβρωσης και της μορφολογίας του βυθού. Η συσσώρευση ιζημάτων (sediment accumulation) είναι η μακροπρόθεσμη συσσώρευση σωματιδίων, σε αντίθεση με τη βραχυπρόθεσμη εναπόθεση της καθίζησης, που οδηγεί στο σχηματισμό στρωμάτων κάτω από ομοιόμορφες και σταθερές φυσικές συνθήκες. Τα διαφορετικά στρώματα διαχωρίζονται λόγω της διαφορετικής σύστασης ιζήματος, τρόπου ιζηματογένεσης και μεγέθους των κόκκων.

Η προέλευση των ιζημάτων ποικίλει ανάλογα τη λεκάνη απορροής αλλά κυρίως προέρχονται από τη διάβρωση των πετρωμάτων της ξηράς που μεταφέρονται μέσω ποταμών, του ανέμου, των παγετώνων ή της βαρύτητας

από τη ξηρά στη θάλασσα. Μια άλλη πηγή των ιζημάτων είναι τα υπολείμματα νεκρών οργανισμών όπως και υπολείμματα από τη βιολογική τους δραστηριότητα. Στο πυθμένα της θάλασσας καταλήγουν και διάφορα διαλυμένα συστατικά του νερού όπως ιόντα, άλατα και άλλες ενώσεις που καθιζάνουν λόγω αλλαγής των φυσικοχημικών συνθηκών όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Σε πολύ μικρότερο βαθμό στον σχηματισμό των ιζημάτων συμβάλουν τα κοσμογενή σωματίδια που προέρχονται από το διάστημα και κομμάτια μετεωριτών που έλκονται από το πεδίο βαρύτητας της γης και φτάνουν στη θάλασσα πριν προλάβουν να εξαερωθούν (Δασενάκης κ ά., 2015). Η απομάκρυνση χημικών ενώσεων και σωματιδίων από τα ιζήματα, οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς όπως φυσική διάβρωση, βιολογική επαναιώρηση και χημική διάσπαση.

Σημαντικό ρόλο στη μελέτη των ιζημάτων έχει το επιφανειακό στρώμα ανάμιξης (Surface Mixed Layer) το οποίο δημιουργείται από τα ρεύματα κοντά στο βυθό καθώς και τη βιολογική δραστηριότητα των οργανισμών που ζουν και τρέφονται από τα ιζήματα. Πρόκειται για ένα ξεχωριστό στρώμα που έχει ομογενοποιηθεί και στο οποίο λαμβάνει χώρα το μεγαλύτερο μέρος της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης. Έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των βιογεωχημικών συνθηκών του επιφανειακού στρώματος ανάμιξης σε σχέση με το υποκείμενο στρώμα ιζήματος (Teal et al., 2010). Το πάχος του επιφανειακού στρώματος ανάμιξης είναι μεταβλητό σε τοπικό επίπεδο όσο και χρονικό.

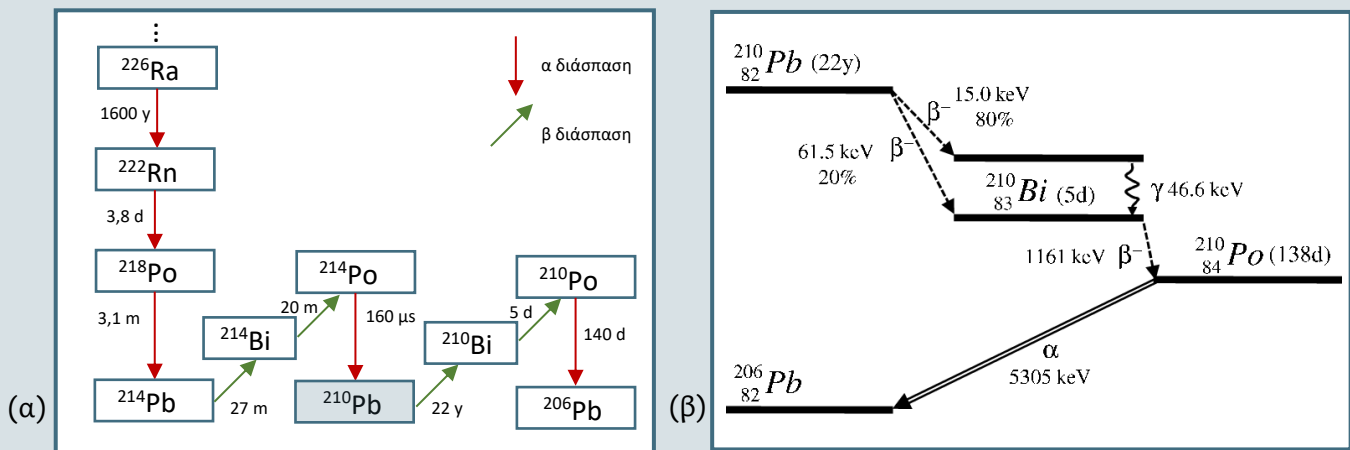


Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας νερού - ιζήματος.

3.2. Το ραδιοϊσότοπο μόλυβδος-210 (^{210}Pb)

Ένα ραδιενεργό ισότοπο που χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης για τη μελέτη της ροής απόθεσης ιχνοστοιχείων από το νερό στο ίζημα είναι ο μόλυβδος-210. Ο μόλυβδος-210 (^{210}Pb) είναι ένα φυσικό ραδιενεργό ισότοπο με χρόνο ημιζωής 22.3 χρόνια που παράγεται από τη διάσπαση-α του ^{214}Po μέσα στη ραδιενεργό σειρά του ^{238}U (Εικόνα 3.2 α). Το ^{214}Po είναι θυγατρικό του ^{222}Rn , το οποίο ως αέριο μπορεί να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Ο παραγόμενος μόλυβδος-210 σχετίζεται εύκολα με μικροσωματίδια αεροζόλ που εναποτίθενται στην επιφάνεια της γης ή της θάλασσας. Ο ^{210}Pb έχει γεωχημική συγγένεια με σωματίδια καθίζησης και έτσι απομακρύνεται γρήγορα από τη στήλη ύδατος και καθιζάνει στο βυθό. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως φυσικός ιχνηθέτης για τη μελέτη διεργασιών χημικής απομάκρυνσης, μεταφοράς σωματιδίων και απόθεσης ιζημάτων σε θαλάσσια περιβάλλοντα.

Η διάσπαση-β του ^{210}Pb δίνει μια ασθενή γ-κορυφή στα 46.6 KeV που παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κατά τη γ-φασματοσκοπική ανάλυση με ανιχνευτή γερμανίου (Εικόνα 3.2 β). Έτσι, συχνά προτιμάται η μέτρηση της α κορυφής του θυγατρικού του ^{210}Po με φασματοσκοπία-α.

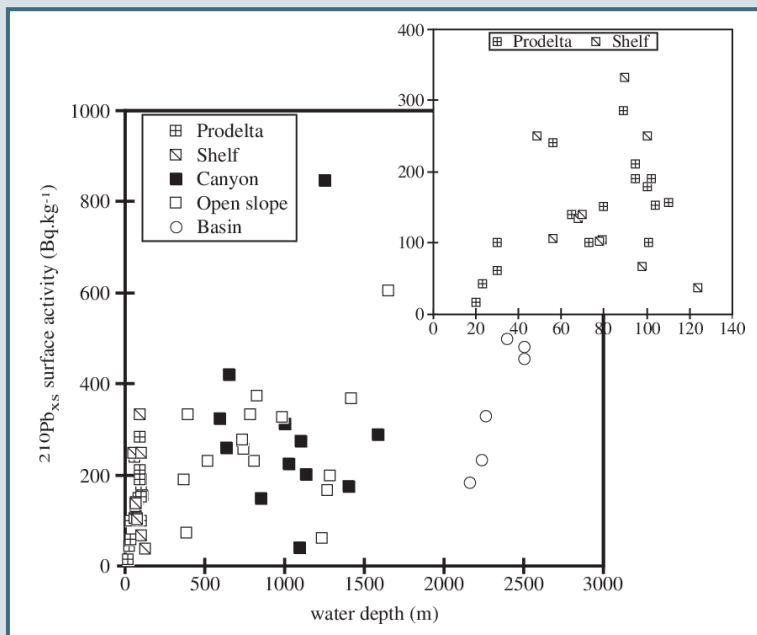


Εικόνα 3.2. (α) Παραγωγή του ^{210}Pb από το ^{214}Po . (β) Διάσπαση του ^{210}Pb με βήτα διάσπαση σε ^{210}Bi . Το ^{210}Bi με βήτα διάσπαση θα δώσει το ^{210}Po το οποίο με άλφα διάσπαση θα δώσει το σταθερό ^{206}Pb .

Η ύπαρξη ^{210}Pb στο νερό οφείλεται στην ατμοσφαιρική κατακρήμνιση, στη παροχή από δέλτα ποταμών και υπόγειων υδάτων, από τη διάβρωση των παρακείμενων ακτών και ορίων της λεκάνης απορροής καθώς και από την επαναιώρηση ιζήματος. Ο ^{210}Pb απομακρύνεται από τη στήλη ύδατος στο ίζημα με σάρωση (scavenging). Η χημική προσρόφηση πάνω σε

σωματιδιακό υλικό (particulate matter) μπορεί να το μεταφέρει σε μεγάλες αποστάσεις πριν τελικά αποτεθεί στο ιζημα. Η ραδιενέργεια του ^{210}Pb στην επιφάνεια των ιζημάτων είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ συσσώρευσης, ανάμιξης ιζημάτων και ραδιενεργού διάσπασης (Ugur and Yener, 2001).

Η ραδιενέργεια του ^{210}Pb στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος οφείλεται αφενός στη διάσπαση του ^{226}Ra μέσα στη στήλη ιζήματος αλλά και στην καθίζηση του ^{210}Pb από το υπερκείμενο νερό. Η δεύτερη περίπτωση ονομάζεται περίσσεια μόλυβδου ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Η ραδιενέργεια του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ στο επιφανειακό ιζημα τείνει να αυξάνεται όσο αυξάνεται το βάθος της στήλης ύδατος. Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζονται τιμές της ραδιενέργειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ σε επιφανειακά ιζήματα στην περιοχή της Μεσογείου θάλασσας σε διάφορα βάθη. Είναι φανερό ότι στην ανοικτή θάλασσα η ραδιενέργεια του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ είναι μεγαλύτερη από ότι κοντά στην ακτή που το βάθος είναι μικρό.

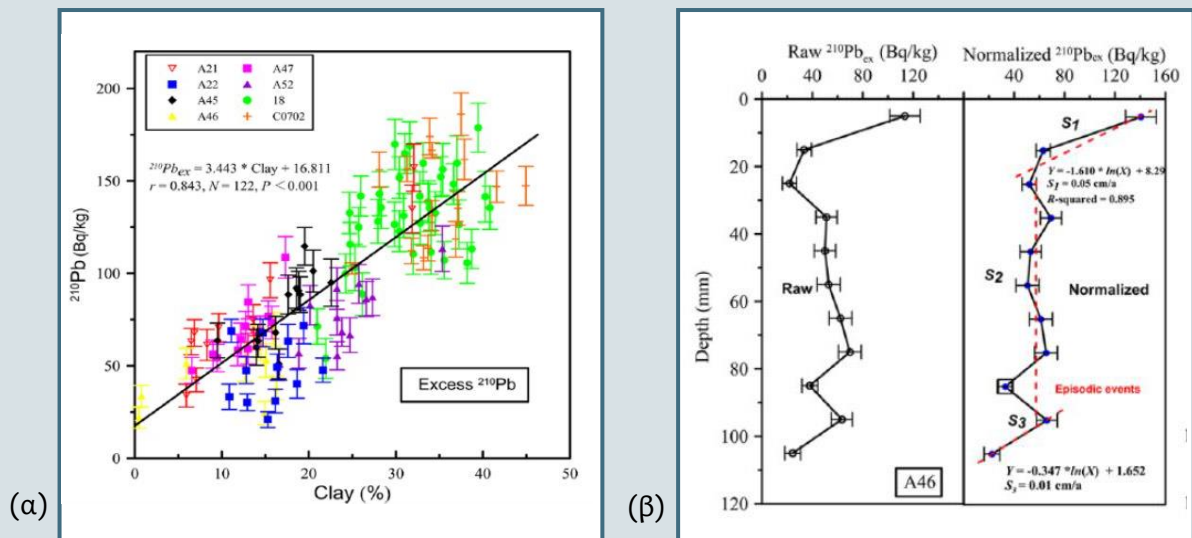


Εικόνα 3.3. Κατανομή της επιφανειακής ραδιενέργειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ με το βάθος του νερού σε περιοχή της βορειοδυτικής Μεσογείου (Miralles et al., 2005).

Η κατανομή της περίσσειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ στη στήλη των ιζημάτων μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες βιοτικές ή αβιοτικές επιδράσεις, όπως η συμπίεση των ιζημάτων, η βιοανάδευση, η επίδραση του μεγέθους των κόκκων, η επίδραση της οργανικής ύλης αλλά και από απώλειες κατά την δειγματοληψία.

Από μελέτες που έχουν γίνει (Sun et al., 2017; Palinkas and Nittrouer, 2007) έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της ραδιενέργειας του ^{210}Pb και του μεγέθους των κόκκων του ιζήματος. Οι υψηλότερες

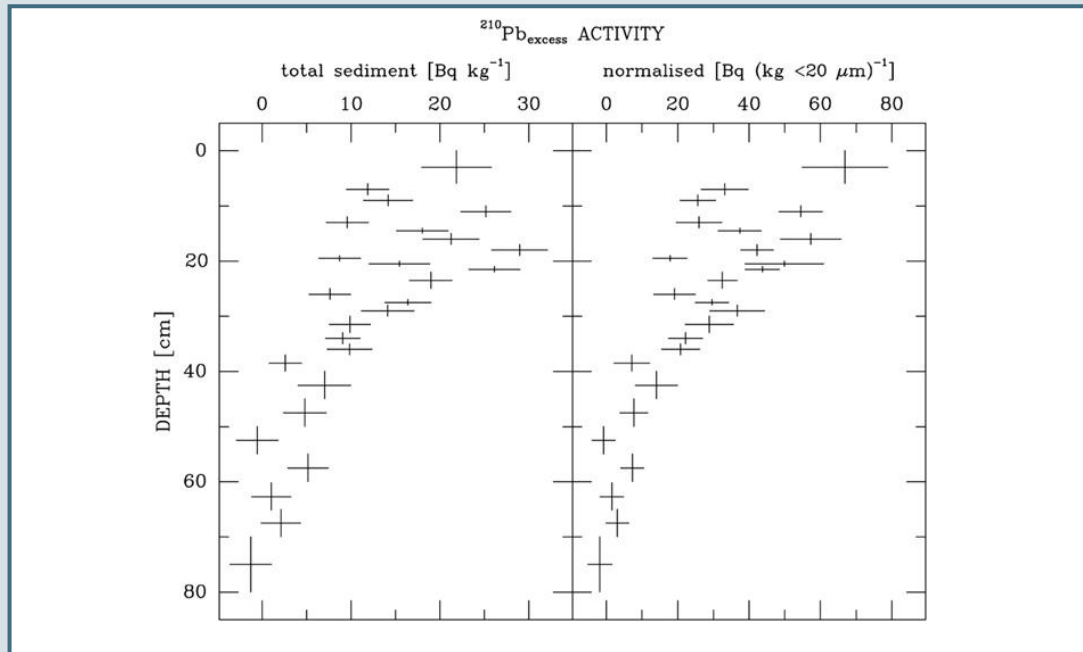
συγκεντρώσεις του ^{210}Pb εντοπίζονται στα λεπτόκοκκα (fine) δείγματα ($<32\mu\text{m}$) σε σύγκριση με τα χονδρόκοκκα (coarse, $>32\mu\text{m}$). Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο ^{210}Pb προσροφάται κατά προτίμηση σε σωματίδια αργίλου ($<4\mu\text{m}$) (Εικόνα 3.4 α). Αποτέλεσμα που υποδεικνύει ότι η περιεκτικότητα του αργιλίου σε ένα ίζημα έχει καθοριστικό ρόλο στην κατακόρυφη κατανομή του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της ραδιενέργειας του ^{226}Ra και του μεγέθους των κόκκων των ιζημάτων. Για το λόγο αυτό, συχνά το προφίλ του ^{210}Pb κανονικοποιείται σε περιεκτικότητα αργίλου, ώστε να μην υπάρχουν μεταβολές στο κατακόρυφο προφίλ του που οφείλονται στο μέγεθος των σωματιδίων (Εικόνα 3.4 β).



Εικόνα 3.4. (α) Συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού της περιεκτικότητας αργίλου με τη ραδιενέργεια της περίσσειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Sun et al., 2017). (β) Σχεδιάγραμμα της ραδιενέργειας της περίσσειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ με το βάθος, στην κανονική και στην κανονικοποιημένη μορφή. Το τετράγωνο σημείο δείχνει ότι η χαμηλή ραδιενέργεια του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ σε αυτό το σημείο δεν οφείλεται στο μέγεθος των κόκκων αλλά σε κάποιο άλλο γεγονός όπως ένας τυφώνας ή μια πλημμύρα (Sun et al., 2017)

Επίσης, έχουν γίνει μελέτες (Yang et al., 2015; Kirchner, 2011) για να διαπιστωθεί η επίδραση της οργανικής ύλης στην προσρόφηση του ^{210}Pb . Στην εικόνα 3.5, στο αριστερό διάγραμμα, απεικονίζεται η ραδιενέργεια της περίσσειας $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ανά κιλό ιζήματος και παρατηρούμε ότι οι τιμές είναι διάσπαρτες. Ενώ αν συνδέσουμε τις συγκεντρώσεις ραδιενέργειας με το άθροισμα της οργανικής ύλης συν τους κόκκους με μέγεθος μικρότερο από $20\mu\text{m}$ όπως φαίνεται στο δεξιό διάγραμμα της εικόνας 3.5 η διασπορά μειώνεται σημαντικά και καταλήγει σε σχεδόν εκθετική μείωση με το βάθος. Επομένως, η συγκέντρωση της περίσσειας $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ στη διεπιφάνεια,

εξαρτάται από τη σύνθεση των ιζημάτων και εφόσον η σύνθεση των ιζημάτων είναι χρονικά μεταβλητή έτσι και η κατακόρυφη κατανομή της περίσσειας $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ θα μεταβάλλεται με το χρόνο.



Εικόνα 3.5. Ραδιενέργεια της περίσσειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ στην ακτογραμμή της Βόρειας Θάλασσας, αριστερά: συγκεντρώσεις ραδιενέργειας που σχετίζονται με το ολικό ίζημα, δεξιά: ίδια δεδομένα αλλά σχετίζονται με την οργανική ύλη και το μέγεθος των σωματιδίων <20μm, (Kirchner, 2011)

Η κατανομή του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ στην στήλη ιζήματος μπορεί να επηρεαστεί και από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η ναυτιλιακή κυκλοφορία και η απόρριψη υγρών λυμάτων που αποτελούν μια επιπρόσθετη πηγή ^{210}Pb .

3.2.1. Χρονολόγηση ιζήματος με ραδιενεργούς ιχνηθέτες

Η εκτίμηση της ηλικίας ενός ιζήματος παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική των ιζημάτων και τις μεταβολές που έχουν προκαλέσει ανθρώπινες δραστηριότητες ή και μεμονωμένα περιστατικά όπως μια πλημμύρα.

Τα βασικά εργαλεία για τη χρονολόγηση των στρωμάτων των ιζημάτων περιλαμβάνουν το ακουστικό σεισμικό προφίλ (acoustic seismic profiling), όπως και τη μέτρηση ραδιενεργών ιχνηθετών. Το σεισμικό προφίλ παρέχει ρυθμούς συσσώρευσης σε χρονική κλίμακα 10,000 χρόνων καθώς σχετίζεται με τις περιόδους των παγετώνων. Για μικρότερες χρονικές κλίμακες χρησιμοποιούνται τα ραδιενεργά ισότοπα. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος

ιχνηθέτης είναι ο μόλυβδος-210 (^{210}Pb) με χρόνο ημιζωής 22.3 χρόνια. Άλλοι ιχνηθέτες που χρησιμοποιούνται είναι ο άνθρακας-14 (^{14}C) με χρόνο ημιζωής 5730 χρόνια, το κέσιο-137 (^{137}Cs) με χρόνο ημιζωής 30.7 χρόνια, το πλουτώνιο-239 και 240 ($^{239,240}\text{Pu}$) με χρόνο ημιζωής 24100 και 6563 χρόνια αντίστοιχα και το αμερίκιο-241 (^{241}Am) με χρόνο ημιζωής 432.2 χρόνια.

Η χρήση των ισοτόπων για τη χρονολόγηση γίνεται κάτω από ορισμένες παραδοχές. Η βασική παραδοχή, που είναι απαραίτητη για τη χρήση οποιουδήποτε μοντέλου, είναι ότι η ραδιενέργεια του ιχνηθέτη στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος είναι σταθερή στο χαρακτηριστικό χρονικό διάστημα του ιχνηθέτη. Παραδείγματος χάρη, δεκαετίες για ^{210}Pb και χιλιετίες για ^{14}C . Για να θεωρηθεί ότι πληρείται αυτή η προϋπόθεση θα πρέπει το προφίλ (κατά βάθος κατανομή) του ιχνηθέτη στη στήλη ιζήματος να παρουσιάζει εκθετική μείωση. Τότε θεωρείται ότι ισχύει η σταθερή κατάσταση και ο ιχνηθέτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την χρονολόγηση των ιζημάτων του βυθού. Το ανθρωπογενές ραδιενεργό ισότοπο ^{137}Cs είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μετά το ^{210}Pb λόγω της εύκολης ανίχνευσής του με τεχνικές γ-φασματοσκοπίας, καθώς εκπέμπει φωτόνια ενέργειας 662 KeV. Εμφανίστηκε στους ωκεανούς με τις ατμοσφαιρικές δοκιμές των πυρηνικών όπλων τη δεκαετία του 1950 με μέγιστη δραστηριότητα το 1963 και στη μεσόγειο θάλασσα μετά το ατύχημα του Chernobyl το 1986. Η ταυτοποίηση των κορυφών στα έτη 1963 και 1986 στα κατακόρυφα προφίλ ενεργότητας του ^{137}Cs στα ιζήματα χρησιμοποιείται για την χρονολόγηση των στρωμάτων. Ο ^{14}C παράγεται κατά τον θρυμματισμό πυρήνων της ατμόσφαιρας εξαιτίας της κοσμικής ακτινοβολίας. Στη συνέχεια, με υγρή ή ξηρή εναπόθεση καταλήγει στους ωκεανούς και τελικά στα ιζήματα του βυθού. Τα $^{239,240}\text{Pu}$ όπως και το ^{241}Am παράγονται μέσα σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον με τις δοκιμές πυρηνικών όπλων και τα πυρηνικά ατυχήματα κατά τη διάρκεια του 1950 με 1970.

Τα εργαλεία για την χρονολόγηση των ιζημάτων είναι πολλά και με την σωστή χρήση τους μπορούμε να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα.

3.2.2. Προσδιορισμός ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος με ιχνηθέτη το ^{210}Pb

Ο βυθός της θάλασσας και κάθε λεκάνης απορροής αποτελεί έναν περιβαλλοντικό αποθετήρα όλων των ουσιών που τελικά καταλήγουν εκεί με την μορφή ιζήματος. Τα ιζήματα μπορούν να λειτουργήσουν και ως πηγή στοιχείων και χημικών ενώσεων για τη χλωρίδα και την πανίδα του βυθού ανάλογα με τη φύση τους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μελέτη της κατανομής των ιζημάτων έχει μεγάλη σημασία για την αξιολόγηση της

ευπάθειας των οικοσυστημάτων και για την πρόβλεψη της επίδρασης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (Delbono et al., 2016). Ο ρυθμός με τον οποίο συσσωρεύονται τα ιζήματα έχει σημαντικές επιπτώσεις σε πολλές γεωχημικές διεργασίες και είναι ζωτικής σημασίας για τους οργανισμούς που διαβιούν και τρέφονται από τα ιζήματα. Στις παράκτιες περιοχές, ενδεχόμενες αλλαγές στη φύση της συσσώρευσης των ιζημάτων, μπορεί να δώσει πληροφορίες που σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα όπως παράκτια ανάπτυξη, γεωργικές δραστηριότητες ή ακόμα και διακοπή της ροής ποταμών (DeMaster et al., 2017). Ο ρυθμός συσσώρευσης ιζήματος (accumulation rate) εξαρτάται κυρίως από τις κλιματικές συνθήκες και το ανάγλυφο της λεκάνης απορροής αλλά και από διάφορους άλλους παράγοντες, όπως η απόσταση από την πηγή των ιζημάτων και η ένταση των βιολογικών διεργασιών. Ο κύριος όγκος παροχής ιζημάτων σε θάλασσες προέρχεται από ποτάμια.

Ο προσδιορισμός του ρυθμού συσσώρευσης ιζημάτων είναι συνήθως ένα περίπλοκο έργο, ακόμα και για μια ήρεμη λεκάνη απορροής. Η μέθοδος των μεταβολών της ραδιενέργειας του προφίλ του ^{210}Pb στα ιζήματα είναι μια μέθοδος υπολογισμού του ρυθμού συσσώρευσης που απαιτεί τη χρησιμοποίηση θεωρητικών μοντέλων και την επιβολή υποθέσεων. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι ο ^{210}Pb που ανιχνεύεται στη στήλη ιζήματος οφείλεται σε δύο πηγές. Η πρώτη πηγή είναι η παραγωγή του από τη διάσπαση του ^{226}Ra εντός της στήλης ιζήματος και ο μόλυβδος αυτός ονομάζεται υποστηριζόμενος (supported, $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$). Η ραδιενέργεια του υποστηριζόμενου ^{210}Pb είναι πρακτικά σταθερή στη στήλη ιζήματος και ίση με αυτή του ^{226}Ra . Η δεύτερη πηγή είναι από την ατμοσφαιρική κατακρήμνιση (precipitation) του μόλυβδου που προκύπτει από τη διάσπαση του αερίου ^{222}Rn και ονομάζεται μη υποστηριζόμενος ή επιπλέον μόλυβδος (unsupported or excess, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Η ραδιενέργεια της περίσσειας μόλυβδου μειώνεται με το βάθος των ιζημάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ρυθμών ιζηματογένεσης και συσσώρευσης ιζημάτων και για τη χρονολόγηση των διαδοχικών στρωμάτων ιζήματος (Szmytkiewicz and Zalewska, 2014).

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής που ερευνάται καθορίζουν το μοντέλο που θα επιλεγεί για τον προσδιορισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης και του ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά μοντέλα βασισμένα στην κατακόρυφη κατανομή του ^{210}Pb και της εξίσωσης ραδιενεργού διάσπασης. Ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι τα δύο παρακάτω:

Το **μοντέλο σταθερής ροής σταθερής ιζηματογένεσης** (Constant Flux Constant Sedimentation rate model; CF:CS), υποθέτει ότι η ροή του ^{210}Pb και ο

ρυθμός εναπόθεσης ιζήματος είναι σταθερός. Κάνοντας την υπόθεση ότι η ροή του ^{210}Pb στη διεπιφάνεια νερού – ιζήματος παραμένει σταθερή, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι κάθε στρώμα του ιζήματος θα έχει την ίδια αρχική περίσσεια ραδιενέργειας του $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$. Όμως λόγω της διάσπασης, η ραδιενέργεια της περιόδου του $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ (Bq Kg^{-1}) θα μειώνεται με το βάθος z (cm) σύμφωνα με τη σχέση (Lee et al., 2017):

$$A_z = A_0 e^{-\frac{\lambda z}{S}} \quad (3.1)$$

A_0 : η ραδιενέργεια στο επιφανειακό στρώμα της στήλης ιζήματος (Bq Kg^{-1}),

S : ο ρυθμός ιζηματογένεσης (cm year^{-1}) και

λ : η σταθερά ραδιενεργού διάσπασης του ^{210}Pb ($0.03114 \text{ year}^{-1}$).

Υποθέτοντας ότι υπάρχει ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ του ^{226}Ra και ^{210}Pb στη στήλη ιζήματος, η ραδιενέργεια της περιόδου του $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφορά της συνολικής ραδιενέργειας αυτού του ισοτόπου ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) στην εξεταζόμενη στιβάδα ιζήματος με τη ραδιενέργεια ενός θυγατρικού του ^{226}Ra , όπως το ^{214}Bi ή το ^{214}Pb , δηλαδή:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{XS}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{226}\text{Ra} \quad (3.2)$$

Σχεδιάζοντας τη σχέση 3.1 σε λογαριθμική κλίμακα, η ραδιενέργεια του $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ συναρτήσει του βάθους θα ακολουθεί γραμμική σχέση. Επομένως, ο ρυθμός ιζηματογένεσης μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της ευθείας.

Με αυτή τη μέθοδο γίνεται και ο υπολογισμός του ρυθμού μαζικής συσσώρευσης ιζημάτων (*mass sediment accumulation rate*) που αποτελεί ένα μέτρο της ιζηματογένεσης που λαμβάνει υπόψη το ότι οι μεταβολές στην πυκνότητα των ιζημάτων συμβαίνουν εξαιτίας της συμπύκνωσης των ιζημάτων. Το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των ιζημάτων είναι ότι εμφανίζονται ρυθμοί ιζηματογένεσης που μειώνονται με το βάθος. Το πρόβλημα αυτό διορθώνεται χρησιμοποιώντας το βάθος συσσωρευμένης μάζας m , πολλαπλασιάζοντας δηλαδή, το βάθος με την πυκνότητα. Η ραδιενέργεια της περιόδου του $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ (Bq Kg^{-1}) σε συσσωρευτικό βάθος m (g cm^{-2}) δίνεται από τη σχέση (Szmytkiewicz and Zalewska, 2014):

$$A_m = A_0 e^{-\frac{\lambda m}{\omega}} \quad (3.3)$$

A_0 : η ραδιενέργεια στο επιφανειακό στρώμα της στήλης ιζήματος (Bq Kg^{-1}),

ω : ο ρυθμός μαζικής συσσώρευσης ιζήματος ($\text{g cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$) και

λ : η σταθερά ραδιενεργού διάσπασης του ^{210}Pb ($0.03114 \text{ year}^{-1}$).

Ο ρυθμός του μαζικού ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος (ω) γίνεται γραφικά από την κλίση της ευθείας της λογαριθμικής σχέσης 3.3.

Η σχέση 3.1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη χρονολόγηση των ιζημάτων όπου η ηλικία t μιας συγκεκριμένης στοιβάδας δίνεται από τη σχέση:

$$t \text{ (year)} = \frac{z}{S} \quad (3.4)$$

z : το βάθος της στοιβάδας (cm) και

S : ο ρυθμός ιζηματογένεσης (cm year⁻¹).

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο το ίζημα συσσωρεύει το ²¹⁰Pb είναι επουσιώδης.

Ένα άλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο είναι αυτό του **σταθερού ρυθμού παροχής** (Constant Rate of Supply model; CRS) που βασίζεται στην υπόθεση ότι η παροχή της περίσσειας του ²¹⁰Pb_{xs} στο ίζημα είναι σταθερή με το χρόνο ενώ η αρχική ραδιενέργεια της περίσσειας του ²¹⁰Pb_{xs} (A_0) και ο ρυθμός εισροής ιζημάτων (ω) είναι μεταβλητά με το χρόνο αλλά μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα, δηλαδή: $A_0 \omega = \text{σταθερό}$.

Η ηλικία του ιζήματος σε βάθος m υπολογίζεται ως εξής:

$$I_m = I_0 e^{-\lambda t} \quad (3.5)$$

I_m : το απόθεμα της περίσσειας ²¹⁰Pb_{xs} (Bq cm⁻²) κάτω από βάθος m ($m \rightarrow \infty$)

I_0 : το συνολικό απόθεμα του ²¹⁰Pb_{xs} (Bq cm⁻²).

Ή αλλιώς:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{I_m}{I_0} \quad (3.6)$$

Η χρονολόγηση ιζημάτων με ραδιενεργό ιχνηθέτη το ²¹⁰Pb είναι διαδεδομένη αλλά θα πρέπει να ελέγχεται και με κάποιο άλλο ανεξάρτητο δείκτη. Ανθρωπογενή ραδιενεργά ισότοπα όπως το ¹³⁷Cs συνιστώνται για το σκοπό αυτό καθώς η μέτρησή του με γ-φασματοσκοπία μπορεί να γίνει ταυτόχρονα με το ²¹⁰Pb. Φυσικά θα πρέπει η ραδιενέργεια του ¹³⁷Cs να είναι ανιχνεύσιμη και να είναι εμφανής μια μέγιστη τιμή εναπόθεσης. Επίσης ίσως να πρέπει να πραγματοποιηθούν κάποιες μη-ραδιενεργές αναλύσεις ώστε να διαπιστωθεί ανάμιξη μετά την εναπόθεση ή πρόσκαιρες μεταβολές στην εισροή του ²¹⁰Pb. Τέτοιες αναλύσεις είναι η στρωματογραφία, η λιθολογία ή η διερεύνηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του ιζήματος (Kirchner, 2011).

Ο ρυθμός μαζικής συσσώρευσης ιζήματος υπολογίζεται από τη σχέση (Boer et al., 2006):

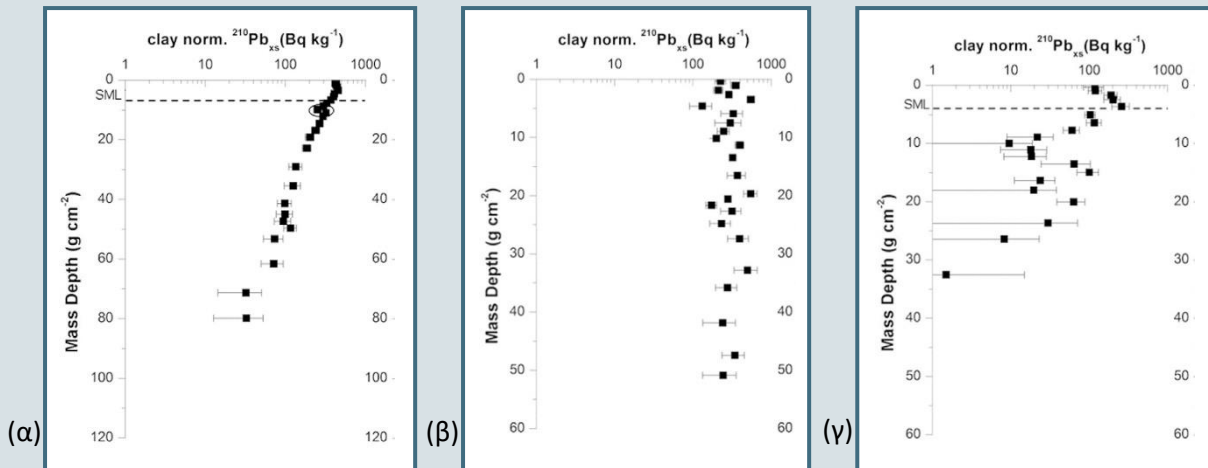
$$\Omega = \frac{\lambda I_m}{A_m} \quad (3.7)$$

A_m : η ραδιενέργεια της περίσσειας ²¹⁰Pb_{xs} σε διάστημα βάθους m (Bq Kg⁻¹).

Σε όλα τα μοντέλα έχει γίνει η παραδοχή ότι η κύρια διαδικασία μετακίνησης του ιχνηθέτη προς τα κάτω είναι η διάχυση, ενώ η διαδικασία της βιοανάδευσης είναι αμελητέα. Η παραδοχή αυτή είναι ρεαλιστική για περιβάλλοντα με ταχύς ρυθμούς συσσώρευσης όπως ένα παράκτιο περιβάλλον με εκβολή ποταμού. Γενικά, για ρυθμούς συσσώρευσης πάνω από 4 cm/y θεωρούμε ότι ο ιχνηθέτης θάβεται πριν υπάρξει οποιαδήποτε βιολογική επίδραση. Η τιμή του ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος που υπολογίζεται με αυτήν την παραδοχή ονομάζεται «φαινόμενος ρυθμός συσσώρευσης ιζήματος» (apparent sediment accumulation rate) και αντιπροσωπεύει ένα ανώτερο όριο στην πραγματική συσσώρευση ιζημάτων (DeMaster et al., 2017).

Χαρακτηριστικά διαγράμματα που συναντώνται σε δείγματα ιζημάτων φαίνονται στην εικόνα 3.6. Η σταδιακή μείωση της περιόσμιας του $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ που παρατηρείται στο (α) διάγραμμα, υποδεικνύει ότι μπορεί να εκτιμηθεί αξιόπιστα ο ρυθμός συσσώρευσης. Όταν δεν παρατηρείται μείωση της περιόσμιας του $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ με το βάθος, όπως στο διάγραμμα (β), μπορεί να υποτεθεί ότι η εναπόθεση έγινε στο χρονικό διάστημα της ημιζωής του ραδιοϊσοτόπου και τότε υπολογίζεται ο ελάχιστος ρυθμός συσσώρευσης. Οι τιμές αυτές είναι υπερεκτιμημένες γιατί δεν μπορεί να αποκλειστεί η περίπτωση ανάμιξης των ιζημάτων. Στις περιπτώσεις που η μείωση είναι ακανόνιστη, όπως στο διάγραμμα (γ), αυτό σημαίνει ότι η παραδοχή της σταθερής κατάστασης (steady state) δεν ισχύει ή, ότι υπάρχουν μεταγενέστερες εναποθέσεις. Κατάσταση μη σταθερή αποτελεί η πλημμύρα ενός κοντινού ποταμού (Delbono et al., 2016). Το ίζημα από πλημμύρα παρέχεται σε υψηλές συγκεντρώσεις που συνήθως εμποδίζει τα σωματίδια να σαρώσουν (scavenging) τη συνήθη ποσότητα ^{210}Pb ανά γραμμάριο. Για αυτό τον τύπο προφίλ, μπορεί να εκτιμηθεί ο ρυθμός συσσώρευσης ιζημάτων εάν παρατηρείται μια συνολική μείωση της ραδιενέργειας του ^{210}Pb , οπότε και μπορεί να προσαρμοστούν τα δεδομένα (Palinkas and Nittrouer, 2007). Όταν δεν είναι εφικτή η προσαρμογή μιας ευθείας σε λογαριθμική κλίμακα τότε μπορεί να υπολογιστεί ένας ελάχιστος ρυθμός συσσώρευσης, δηλαδή θεωρείται ότι η περιόσμια $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ έχει συσσωρευτεί τα τελευταία 100 χρόνια.

Οι διακυμάνσεις του προφίλ του ^{210}Pb αντικατοπτρίζουν τις αντίστοιχες διακυμάνσεις των σωματιδίων που εισρέουν, παραδείγματος χάριν από ένα ποτάμι σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων και ξηρασίας. Δηλαδή, οι αρνητικές κλίσεις οφείλονται στη μείωση του παρεχόμενου υλικού ενώ η θετική κλίση στην αύξηση (Kanellorou et al., 2006).



Εικόνα 3.6. (α) Σταδιακή μείωση της ραδιενέργειας του ^{210}Pb με το βάθος. (β) Μη εμφανής μείωση της ραδιενέργειας του ^{210}Pb με το βάθος. (γ) Περιπτώσεις μη σταθερής κατάστασης (Delbono et al., 2016).

Ο ρυθμός ιζηματογένεσης εξαρτάται από το βάθος του υπερκείμενου νερού και μειώνεται με το βάθος (Lee et al., 2017) καθώς και με την απόσταση από τη στεριά και από μεγάλα ποτάμια (Delbono et al., 2016). Στη Μεσόγειο θάλασσα στις εκβολές των ποταμών παρατηρείται και ο μεγαλύτερος ρυθμός συσσώρευσης. Στο Αιγαίο πέλαγος στην εκβολή του Αξιού ποταμού ο ρυθμός ιζηματογένεσης υπολογίστηκε στο 1 cm yr^{-1} , ενώ στο μεγαλύτερο ποτάμι της Ελλάδας, στον Έβρο υπολογίστηκε στα 3 cm yr^{-1} (Kanellorou et al., 2006).

Ο ρυθμός συσσώρευσης ιζημάτων αντανάκλα τη διαφορά μεταξύ της βραχυπρόθεσμης εναπόθεσης ιζήματος και της διάβρωσης σε καθορισμένο χρονικό διάστημα και έχει συνήθως χαμηλότερες τιμές από το ρυθμό ιζηματογένεσης. Αυτό ισχύει ειδικά όταν ένα μεγάλο μέρος της ετήσιας απόρριψης των ιζημάτων εμφανίζεται κατά τη διάρκεια ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, ενώ στο υπόλοιπο του έτους φυσικές διεργασίες έχουν ως συνέπεια την επαναιώρηση του ιζήματος και τη μεταφορά του σε απομακρυσμένα σημεία (Palinkas and Nittrouer, 2007). Οι τοποθεσίες βραχυπρόθεσμης εναπόθεσης ιζημάτων και μακροπρόθεσμης συσσώρευσης μπορεί να ποικίλουν, όταν οι διεργασίες μεταφοράς ιζήματος αφορούν μακροχρόνιες κλίμακες.

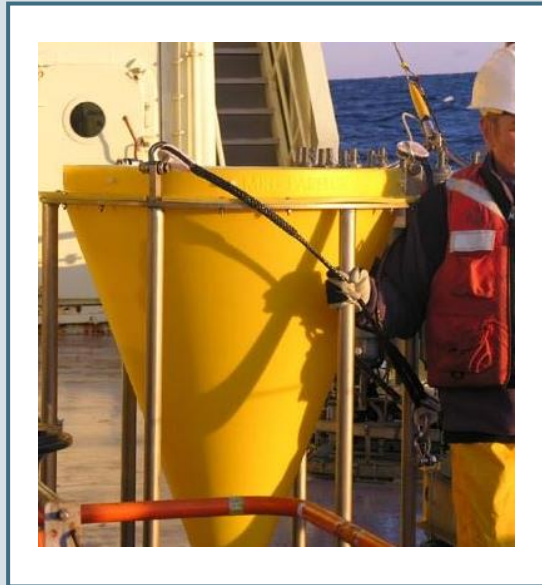
Η υπόθεση ότι η υποστηριζόμενη ραδιενέργεια του ^{210}Pb είναι σε ραδιενεργό ισορροπία με το ^{226}Ra είναι πιθανό να μην πληρείται εξαιτίας της διαφυγής του αερίου ^{222}Rn στο υπερκείμενο νερό. Η μοριακή διάχυση του ^{222}Rn στο νερό είναι μεγαλύτερη στη διεπιφάνεια ιζήματος νερού. Ένας τρόπος υπολογισμού του υποστηριζόμενου ^{210}Pb είναι ο υπολογισμός του να γίνεται από μεγάλα βάθη, μακριά από τη διεπιφάνεια όπου δεν απομένει

περίσσεια $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ και αυτή η τιμή να εφαρμόζεται σε όλα τα βάθη. Αυτό όμως, έχει ως αποτέλεσμα η ολική ενεργότητα του ^{210}Pb να είναι υποτιμημένη ή υπερτιμημένη διότι η ενεργότητα του ^{226}Ra δεν είναι πάντα σταθερή στη στήλη ιζήματος. Ο Strok κ. ά. (2013) προτείνει τον υπολογισμό της μέσης διαφοράς μεταξύ ^{210}Pb και ^{226}Ra σε βαθύτερα στρώματα ιζήματος και διόρθωση των ραδιενεργειών του ^{226}Ra . Με αυτή τη προσέγγιση η υποστηριζόμενη ραδιενέργεια του ^{210}Pb υπολογίζεται από τη ραδιενέργεια του ^{226}Ra , πολλαπλασιασμένη κατά ένα παράγοντα ο οποίος λαμβάνει υπόψη τη διαφορά μεταξύ ^{210}Pb και ^{226}Ra .

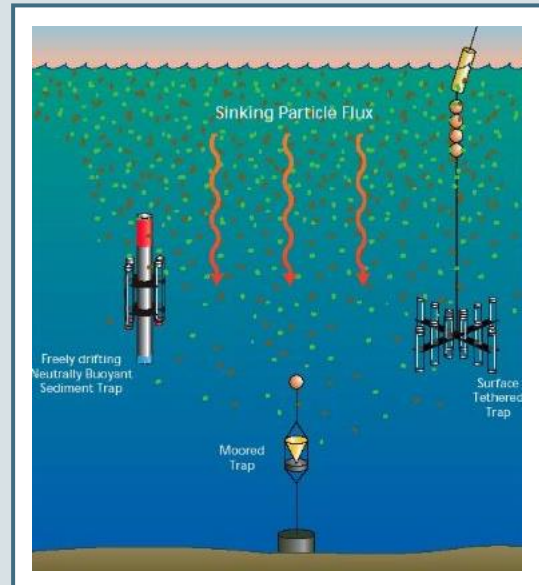
Για πιο ακριβή αποτελέσματα των μεθόδων, χρησιμοποιούνται δύο ιχνηθέτες για τον προσδιορισμό του ρυθμού συσσώρευσης ιζήματος. Συχνά ο ρυθμός συσσώρευσης που προέρχεται από τον ^{210}Pb επαληθεύεται με την παρατήρηση ότι το μέγιστο βάθος διείσδυσης του ^{137}Cs (χρόνος ημιζωής 30.7 χρόνια) αντιστοιχεί σε ιζηματογένεση από το 1954. Τυχόν διαφορές στο προφίλ των δύο ιχνηθετών, μπορούν να δώσουν μια εκτίμηση για το κατά πόσον η ανάμιξη των ιζημάτων είναι έντονη καθώς και αν η βιολογική δραστηριότητα είναι εκτενής. Επίσης, η χρήση δύο διαφορετικών μοντέλων μπορεί να οδηγήσει σε πιο αξιόπιστες τιμές του ρυθμού συσσώρευσης.

3.2.3. Μέθοδοι Δειγματοληψίας

Παγίδες ιζήματος. Ο παραδοσιακός τρόπος εκτίμησης του ρυθμού ιζηματογένεσης χωρίς τη χρήση ισοτόπων είναι η τοποθέτηση δοχείων στο βυθό της λεκάνης απορροής και η μέτρηση του ύψους του ιζήματος που συγκεντρώνεται σε καθορισμένο χρονικό διάστημα. Οι παγίδες ιζήματος είναι κατάλληλες συσκευές για τον υπολογισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης για μικρό γεωλογικά χρονικό διάστημα (από μερικούς μήνες έως ένα έτος). Για τη συλλογή του ιζήματος χρησιμοποιούνται κυλινδρικές παγίδες (σωλήνες PVC) οι οποίες τοποθετούνται σε βάθος περίπου μισό μέτρο πάνω από το βυθό της λεκάνης απορροής για την αποφυγή μεταφοράς ιζήματος από το βυθό (Εικόνα 3.7). Οι παγίδες ανακτώνται διαδοχικά μετά από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, συνήθως 2 με 10 μήνες μετά την τοποθέτησή τους.



(α)

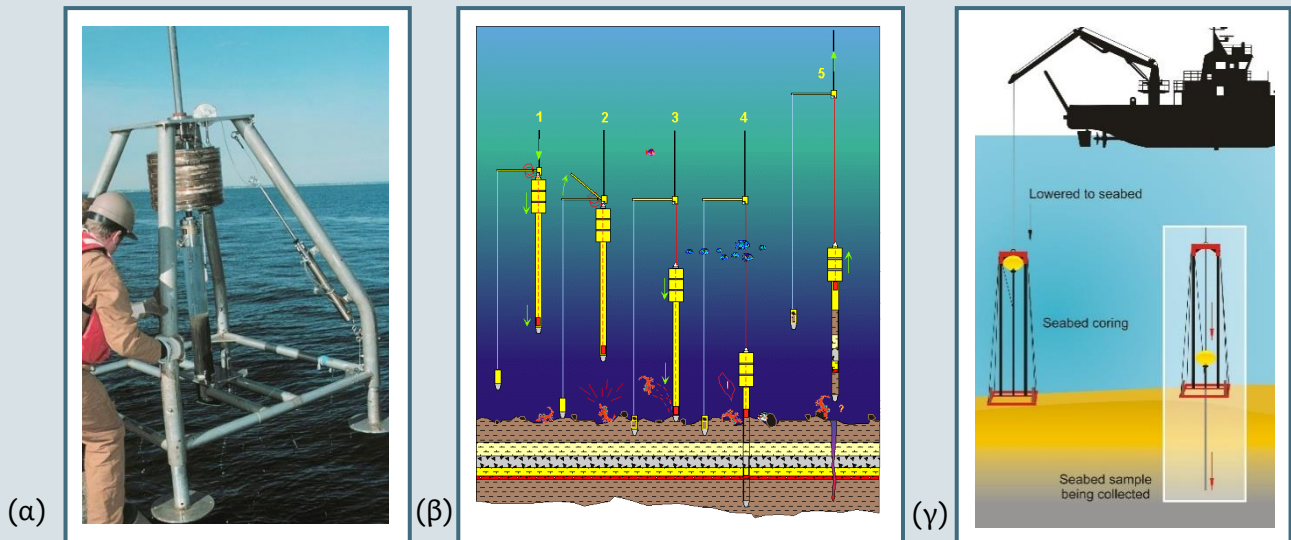


(β)

Εικόνα 3.7. (α) Η αγκυροβολημένη χοάνη με μεγάλο άνοιγμα για την συλλογή μιας μεγάλης περιοχής. (β) Τρία είδη παγίδων ιζήματος. Η αγκυροβολημένη χοάνη, η ελεύθερη παρασυρόμενη παγίδα ιζημάτων και η επιφανειακά δεμένη παγίδα. (www.whoi.edu)

Λήψη πυρήνων. Για τη συλλογή πυρήνων ιζήματος χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι σωλήνων και μηχανισμών βύθισης. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος τύπος συλλέκτη είναι στρογγυλής ή τετράγωνης διατομής σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα, που χρησιμοποιεί τη βαρύτητα (*gravity corer*) για να διεισδύσει στον πυθμένα και μπορεί να συλλέγει δείγματα πάχους έως και έξι μέτρων. Επίσης χρησιμοποιούνται σωλήνες από PVC μήκους έως και 900cm οι οποίοι με κατάλληλο σύστημα μέσω δονήσεων οδηγούν το δειγματολήπτη μέσα στον πυρήνα (*hydraulic vibrocorer*). Οι πυρήνες με έμβολο (*piston corer*) μπορούν να φτάσουν μέχρι τα 18m σε μαλακά ιζήματα με το κυριότερο πλεονέκτημά τους να είναι η συλλογή λιγότερο διαταραγμένων δειγμάτων (Εικόνα 3.8).

Συχνά, οι πυρήνες εξετάζονται με ακτίνες X για την αναγνώριση ιζηματογενών δομών. Οι πυρήνες τεμαχίζονται σε δείγματα ύψους μερικών εκατοστών, περίπου 2 cm στην επιφάνεια του ιζήματος και σε μεγαλύτερα κομμάτια στο κάτω μέρος του δείγματος.



Εικόνα 3.8. (α) Συλλογή πυρήνα με το μηχανισμό της βαρύτητας (<https://woodshole.er.usgs.gov>).
 (β) Συλλογή πυρήνα με το μηχανισμό του εμβόλου (<https://ets.wessexarch.co.uk>)
 (γ) Συλλογή πυρήνα με το υδραυλικό μηχανισμό (<https://ets.wessexarch.co.uk>)

Το υγρό ιζήμα ζυγίζεται, ξηραίνεται και στη συνέχεια ζυγίζεται ξανά για να υπολογιστεί η περιεκτικότητα σε νερό. Συνήθως προηγούνται διάφορες γεωχημικές αναλύσεις πριν τη ραδιοχημική ανάλυση, όπως προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε οργανική ύλη, κατανομή μεγέθους των κόκκων και τη σύνθεση του ιζήματος. Ο ^{210}Pb μπορεί να προσδιορισθεί με τεχνικές γ-φασματοσκοπίας, ή μέσω του θυγατρικού του ^{210}Po με τεχνικές α-φασματοσκοπίας. Για τον υπολογισμό του συνολικού μόλυβδου μέσω του θυγατρικού ^{210}Po ακολουθείται διαδικασία που περιγράφεται από τον DeMaster κ. ά. (2017). Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης το ^{209}Po , ενώ τα δείγματα αναλύονται μετά από περίπου 9 - 14 μήνες, έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητικά ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ ^{210}Pb και ^{210}Po . Η υποστηριζόμενη (supported) ραδιενέργεια του ^{210}Pb μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από τη φωτοκορυφή του ^{226}Ra στα 186.2keV με την υπόθεση ραδιενεργού ισορροπίας μεταξύ ^{210}Pb και ^{226}Ra .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

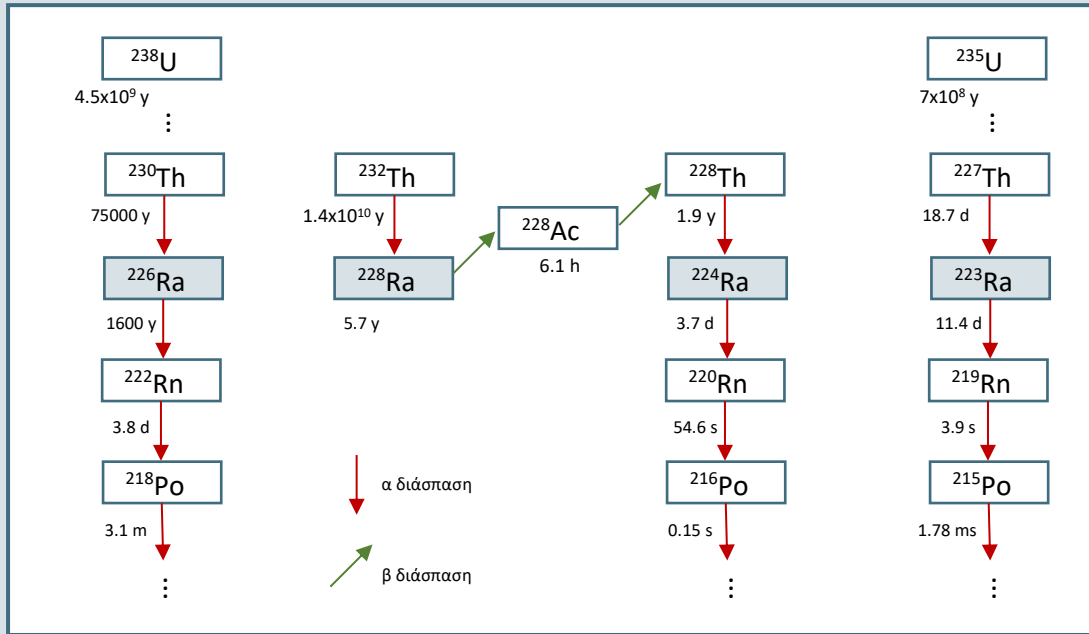
Διεργασίες στη διεπιφάνεια γλυκού-αλμυρού νερού

Η υποθαλάσσια εκροή υπόγειου ύδατος είναι ένα σημαντικό στοιχείο του υδρολογικού κύκλου και ένας βασικός φορέας μεταφοράς θρεπτικών ουσιών και ιχνοστοιχείων στα παράκτια ύδατα και στον ωκεανό. Μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της υποθαλάσσιας εκροής είναι τα τέσσερα ισότοπα του ραδίου που λόγω του μεγάλου φάσματος των ημιζών τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποσοτικοποίηση των υπόγειων εκροών σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες. Το ραδόνιο (^{222}Rn) θεωρείται ένας εξαιρετικός ιχνηθέτης της παρουσίας και της εκροής υπόγειων υδάτων σε παράκτιες περιοχές, καθώς φτάνει σε υψηλά επίπεδα ραδιενέργειας στα υπόγεια ύδατα σε σχέση με την ανοικτή θάλασσα και μπορεί να μετρηθεί εύκολα με διάφορες τεχνικές.

4.1. Τα ραδιοϊσότοπα του ραδίου (Ra)

Από τις φυσικές σειρές του ουρανίου (^{238}U και ^{235}U) και του θορίου (^{232}Th) προέρχονται τέσσερα ισότοπα του ραδίου [^{223}Ra ($t_{1/2}=11.4$ ημέρες), ^{224}Ra ($t_{1/2}=3.66$ ημέρες), ^{226}Ra ($t_{1/2}=1,600$ έτη) και ^{228}Ra ($t_{1/2}=5.7$ έτη)] με μια ποικιλία ημιζών που μπορούν να χρησιμεύσουν σε διάφορες διεργασίες (Εικόνα 4.1). Όλα παράγονται με άλφα διάσπαση ισοτόπων του θορίου ($^{227, 228, 230, 232}\text{Th}$) τα οποία συνδέονται εύκολα με σωματίδια.

Το στοιχείο ράδιο στο νερό προέρχεται από τις εκροές ποταμών και υπόγειων υδάτων, από τα πετρώματα που περιβάλλουν την υδάτινη μάζα, από ατμοσφαιρικές εισροές και από την επαναιώρηση των ιζημάτων. Οι απώλειες του ραδίου από το νερό οφείλονται σε ραδιενεργό διάσπαση και στη βύθιση μαζί με τα ιζήματα.

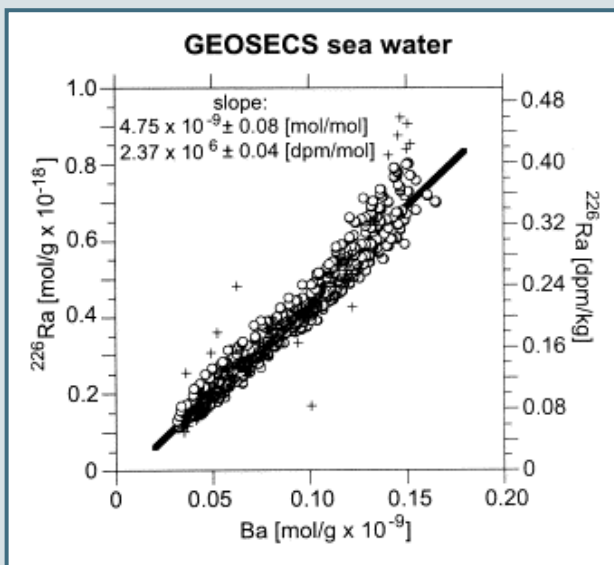


Εικόνα 4.1. Παραγωγή των τεσσάρων ισοτόπων του Ra από τα αντίστοιχα Th με άλφα διάσπαση.

Το ράδιο στο γλυκό νερό έχει σωματιδιακή φύση και απορροφάται από σωματίδια όπως το αρνητικά φορτισμένο αργίλιο, ορυκτά και σωματιδιακή οργανική ύλη. Ενώ στο αλμυρό νερό αυξάνεται η ιοντική ισχύς του και τα περισσότερα άτομα ραδίου εμφανίζονται ως διαλυμένα ιόντα Ra^{2+} (Su et al., 2010). Σε περιοχές που έχουμε ανάμιξη γλυκού και αλμυρού νερού (εκβολές ποταμών ή υπόγειων υδάτων) η εκρόφιση του ραδίου από την επιφάνεια όπου είχε προσκολληθεί έχει σημαντικό ρόλο στην κατανομή του στο νερό μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης. Η συμπεριφορά του ραδίου σε περιοχές μίξης γλυκού και αλμυρού νερού εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως το μέγεθος των κόκκων, το πορώδες των ιζημάτων, τις αλλαγές στην ιοντική ισχύ, την επίδραση της θερμοκρασίας, το pH και τη διαλυτότητα του βαρίου (Gonpee et al., 2008). Η διαφορετική φάση που βρίσκεται το ράδιο στο γλυκό και στο αλμυρό νερό το καθιστά ιχνηθέτη διεργασιών ανάμιξης μάζας νερού και ανταλλαγής διαλυτών ουσιών μεταξύ χερσαίου και θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Τα ιζήματα παρέχουν μια συνεχή πηγή ισοτόπων ραδίου στα θαλάσσια ύδατα επειδή τα ιζήματα διατηρούν το θόριο ενώ το ράδιο μεταφέρεται στη στήλη ύδατος μέσω διαδικασιών διάχυσης. Ως συνέπεια, η διαφορετική χημική συμπεριφορά μεταξύ ραδίου και θορίου οδηγεί σε περίσσεια ραδίου σε ύδατα κοντά σε ιζήματα.

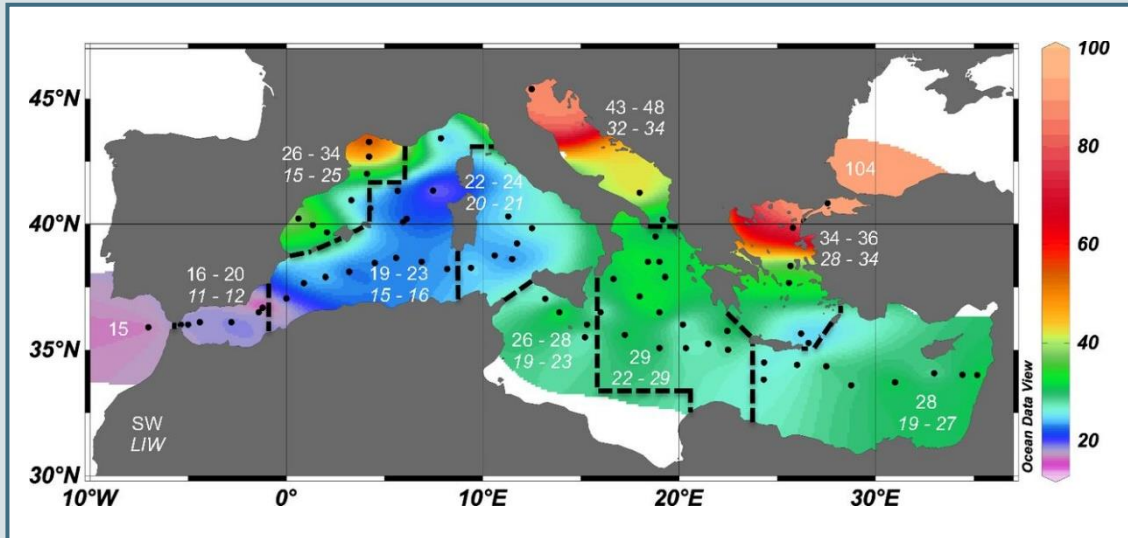
Το ράδιο σε διάλυμα συμπεριφέρεται γεωχημικά παρόμοια με το βάριο (Ba) και αντικαθιστά εύκολα το Ba σε πολλές ενώσεις καθώς είναι χημικά ανάλογα. Η αναλογία $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ είναι σταθερή σχεδόν σε όλο τον ωκεανό εκτός από τον βαθύ ωκεανό και τις παράκτιες περιοχές όπου υπάρχει εκροή ποταμών ή υπόγειων υδάτων (Εικόνα 4.2). Επειδή τα ράδιο και βάριο είναι διαλυτά στο αλμυρό νερό μπορούν να αντικαταστήσουν το ανθρακικό υλικό σε θαλάσσιους οργανισμούς. Η αναλογία $^{226}\text{Ra}/\text{Ba}$ χρησιμοποιείται ως εναλλακτική μέθοδος χρονολόγησης θαλάσσιων απολιθωμένων κοχυλιών της γεωλογικής περιόδου του ολόκαινου (Stauwasser et al., 2004).



Εικόνα 4.2. Συγκεντρώσεις ^{226}Ra και Ba σε δείγματα στον ανοικτό ωκεανό. Η κλίση υπολογίστηκε μετά την αφαίρεση των δειγμάτων του βαθέως ωκεανού και των ακραίων τιμών (σταυροί) (Stauwasser et al., 2004).

Η κατανομή του ^{228}Ra στη στήλη ύδατος της Μεσογείου, δείχνει υψηλότερες συγκεντρώσεις σε παράκτιες περιοχές, λόγω της εισροής ραδίου από τα χερσαία όρια (Εικόνα 4.3). Επίσης, οι συγκεντρώσεις γενικά αυξάνονται όσο κινούμαστε προς τα ανατολικά, κάτι που αντικατοπτρίζει την κίνηση επιφανειακών υδάτων (από 0 έως 220m βάθος) της Μεσογείου από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ^{228}Ra προς τα ανατολικά δείχνει επίσης ότι ο εμπλουτισμός του ^{228}Ra από τα χερσαία όρια καθώς κινείται ανατολικά έχει μεγαλύτερο ρυθμό από τη ραδιενεργό διάσπαση ή άλλη αιτίας απομάκρυνσης του ^{228}Ra . Αντιθέτως, σε ενδιάμεσα βάθη (από 220 έως 600m βάθος), τα ύδατα γυρίζουν δυτικά και οι συγκεντρώσεις ^{228}Ra μειώνονται από ανατολικά προς δυτικά. Στα βαθιά νερά της Μεσογείου (πάνω από 600m) οι συγκεντρώσεις ^{228}Ra είναι ακόμα χαμηλότερες, γεγονός που δείχνει ότι οι κύριες πηγές ραδίου είναι στα ανώτερα στρώματα νερού (Rodellas et al., 2015). Η επιλογή του ισοτόπου ^{228}Ra για τη συγκεκριμένη έρευνα (Rodellas et al., 2015) έγινε επειδή ο χρόνος

ημιζωής του ^{228}Ra (5.75 χρόνια) είναι αρκετά μικρότερους από τον χρόνο παραμονής των υδάτων της Μεσογείου, ο οποίος έχει υπολογιστεί περίπου 100 χρόνια (Rodellas et al., 2015), επομένως μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η ραδιενεργός διάσπαση είναι η κύρια αιτία απομάκρυνσης του ^{228}Ra .



Εικόνα 4.3. Κατανομή των συγκεντρώσεων ^{228}Ra (dpm m^{-3}) στα επιφανειακά ύδατα της Μεσογείου. Οι μαύρες κουκίδες δείχνουν τη θέση της δειγματοληψίας. Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη διαίρεση της περιοχής σε υποζώνες. Σημειώνεται η σταθμισμένη² μέση συγκέντρωση του ^{228}Ra σε κάθε υποζώνη για τα επιφανειακά ύδατα (SW) και για ενδιάμεσα βάθη (LIW) (Rodellas et al., 2015).

4.1.1. Προσδιορισμός υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων με ιχνηθέτες τα ισότοπα του Ra και το ^{222}Rn

Η υποθαλάσσια εκροή υπόγειων υδάτων (Submarine Groundwater Discharge; SGD) είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την παράκτια υδρολογία καθώς επηρεάζει πολλές περιβαλλοντικές διεργασίες όπως τη γεωλογία και μορφολογία του πυθμένα, τη παράκτια παραγωγικότητα με την εισροή θρεπτικών ουσιών αλλά και ρύπων καθώς και τη θαλάσσια βιοοικολογία. Ιδιαίτερα η εκροή υπόγειων υδάτων στη θάλασσα είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων μεταξύ της γης και των παράκτιων οικοσυστημάτων. Τέλος, η αξιολόγηση της SGD είναι μια κρίσιμη ανάγκη για την κατανόηση και την αειφόρο διαχείριση των υδάτινων πόρων στις ακτές. Οι εισροές υπόγειων υδάτων σε μάζες επιφανειακών υδάτων είναι δύσκολο να προσδιοριστούν ποσοτικά

² Η σταθμισμένη μέση συγκέντρωση προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό κάθε μέσης τιμής με ένα συντελεστή που αντικατοπτρίζει τη σημασία του.

λόγω του γεγονότος ότι οι άμεσες μετρήσεις δεν είναι πάντα εφικτές αλλά και γιατί οι εισροές εμφανίζουν σημαντική χρονική και χωρική μεταβλητότητα. Οι προσεγγίσεις όμως που βασίζονται σε μια σειρά ισοτοπικών ιχνηθετών στη διεπιφάνεια υδροφορέα-θάλασσα παρέχουν αξιόπιστες εκτιμήσεις της εκροής.

Ο όρος υποθαλάσσια εκροή υπόγειων υδάτων περιλαμβάνει τόσο την εισροή των χερσαίων γλυκών υπόγειων υδάτων όσο και την ανακυκλοφορία αλμυρού νερού μέσω διαπερατών ιζημάτων. Το γλυκό υπόγειο νερό προωθείται από μια θετική υδραυλική κλίση μεταξύ του παράκτιου υδροφορέα και της θάλασσας και επηρεάζει το υδάτινο ισοζύγιο του συστήματος. Το αλμυρό νερό που ανακυκλοφορεί οδηγείται από μια σειρά μηχανισμών που αναγκάζουν το θαλασσινό νερό να διαπεράσει την διεπιφάνεια ίζημα-νερό, το νερό αυτό δεν επηρεάζει τις υδάτινες ισορροπίες (Bejannin et al., 2017; Baudron et al., 2015). Συνήθως οι εκτιμήσεις της εκροής αφορούν το γλυκό νερό και όχι την ανακυκλοφορία του αλμυρού νερού αν και η τελευταία μερικές φορές μπορεί να είναι ογκομετρικά σημαντική.

Για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση της SGD έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από γεωχημικούς ιχνηθέτες, μεταξύ άλλων, το χλώριο (Cl^-), η θερμοκρασία, το μεθάνιο (CH_4), τα τέσσερα φυσικά ισότοπα του ραδίου (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) και το ραδόνιο (^{222}Ra) (Swarzenski et al., 2007). Τα υπόγεια ύδατα είναι γενικά εμπλουτισμένα με ισότοπα του ραδίου και ραδονίου σε σχέση με τα παράκτια ύδατα, κυρίως λόγω της διάβρωσης των πετρωμάτων μέσα στα οποία κινείται το νερό. Για το λόγο αυτό αποτελούν ιχνηθέτες του υπόγειου ύδατος.

Για την ποσοτικοποίηση των εκροών των υπόγειων υδάτων μέσω των ισοτόπων του ραδίου και ραδονίου χρησιμοποιείται μια προσέγγιση μοντέλου «τύπου κουτιού» (box model) όπου μια παράκτια περιοχή θεωρείται ως ένα κουτί στο οποίο έχουμε εισροή και απομάκρυνση ενός ισοτόπου από το κουτί με διάφορες διαδικασίες. Το ισοζύγιο του κουτιού θα πρέπει να διατηρείται, οπότε θα πρέπει να προσδιοριστούν οι πηγές του κάθε ισοτόπου όπως και οι τρόποι διαφυγής του από το κουτί. Έτσι, υποθέτοντας σταθερή κατάσταση, η περίσσεια των ραδιενεργών ιχνηθετών αποδίδεται σε ροή SGD (F_{SGD}) ως εξής:

$$F_{\text{in}} + F_{\text{SGD}} = F_{\text{out}} \quad (4.1)$$

όπου F_{in} είναι οι εισερχόμενες ροές ιχνηθετών από ποτάμια, από την επαναιώρηση του ιζήματος και τη ραδιενεργό παραγωγή στο νερό και F_{out} είναι οι ροές εξαγωγής από ραδιενεργό διάσπαση, με ανταλλαγή με το νερό του ανοικτού ωκεανού και η διαφυγή στην ατμόσφαιρα στην περίπτωση του ραδονίου.

Υπολογισμός της ροής της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων με ιχνηθέτη ισότοπα του ραδίου. Έχει παρατηρηθεί ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις του ^{226}Ra σε παράκτια περιβάλλοντα δεν μπορούν να εξηγηθούν με εισροές από ποτάμια ή ιζήματα παρά μόνο με εισροή υπόγειων υδάτων. Επίσης, η παρατηρούμενη υψηλή συγκέντρωση ^{226}Ra σε παράκτια πηγάδια επιβεβαιώνουν ότι η περίσσεια του ^{226}Ra μπορεί να αποτελέσει έναν ιχνηθέτη ύπαρξης υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων στον παράκτιο ωκεανό (IATE, 2007).

Τα ισότοπα ραδίου έχουν διαφορετικές τιμές ραδιενέργειας σε ποτάμια, εκβολές ποταμών, ωκεανό και υπόγεια ύδατα και έτσι μπορούν να αποτελέσουν έναν δείκτη των αναλογιών ανάμιξης σε ύδατα εκβολών και παράκτιων υδάτων.

Τα βραχύβια ισότοπα του ραδίου (^{223}Ra με χρόνο ημιζωής 11.43 μέρες και ^{224}Ra με χρόνο ημιζωής 3.63 μέρες) μπορούν να παρέχουν μια εκτίμηση του συντελεστή ανάμιξης ή διασποράς (K_h) των παράκτιων υδάτων. Έτσι, η μεταβολή της ραδιενέργειας (A) ενός ραδιενεργού ιχνηλάτη με το χρόνο (t) ως συνάρτηση με την υπεράκτια απόσταση (x) μπορεί να εκφραστεί ως το ισοζύγιο μεταξύ οριζόντιας μεταφοράς (advection), διασποράς (dispersion) και διάσπασης (decay) ως εξής (Moore, 2000):

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \quad (4.2)$$

K_h : ο συντελεστής ανάμιξης σε $\text{km}^2 \text{d}^{-1}$,

ω : ο συντελεστής οριζόντιας μεταφοράς σε km d^{-1} και

λ : η σταθερά διάσπασης σε d^{-1} (0.061 d^{-1} για το ^{223}Ra και 0.191 d^{-1} για το ^{224}Ra).

Θεωρώντας σταθερή κατάσταση ($\frac{dA}{dt} = 0$) και ότι η οριζόντια μεταφορά μπορεί να παραλειφθεί ($\omega = 0$), η λύση της εξίσωσης 4.2 είναι:

$$A_x = A_0 \exp\left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right] \quad (4.3)$$

A_x : η ραδιενέργεια του ισότοπου Ra σε απόσταση x από την ακτή σε dpm L^{-1}

A_0 : η ραδιενέργεια του ισότοπου Ra στην αρχή της ακτής σε dpm L^{-1}

x : η απόσταση από την ακτή σε km .

Η λογαριθμική γραφική παράσταση της εξίσωσης 4.3 θα δώσει μια ευθεία από την κλίση της οποίας μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής ανάμιξης K_h .

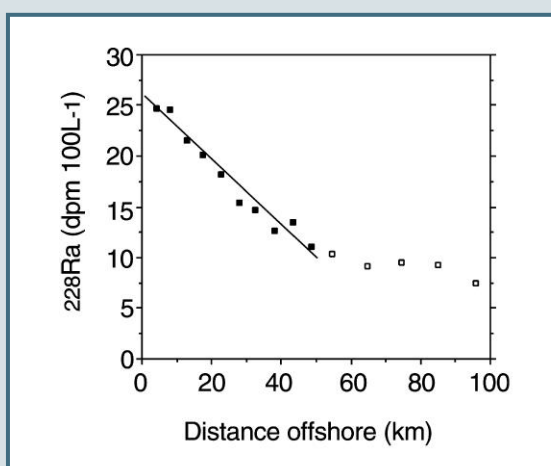
Χρησιμοποιώντας την τιμή του συντελεστή ανάμιξης K_h που υπολογίζεται από τη σχέση 4.3 μπορεί να υπολογισθεί η ροή $F_{A_{of}}$ (dpm d^{-1}) των ^{226}Ra και ^{228}Ra ως εξής:

$$F_{A_{of}} = A_{of} K_h z L \quad (4.4)$$

A_{of} : η κλίση της ραδιενέργειας ενός μακρόβιου ισotόπου Ra στη γραφική παράσταση με την απόσταση από την ακτή (Εικόνα 4.4) σε $\text{dpm L}^{-1} \text{km}^{-1}$

z : το βάθος του νερού σε km

L : το μήκος της ακτογραμμής σε km



Εικόνα 4.4. Συγκεντρώσεις του ²²⁸Ra σε συνάρτηση με την υπεράκτια απόσταση, δειγμάτων που συλλέχθηκαν στον Βόρειο Ατλαντικό (Moore, 2000).

Η ροή SGD μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη ροή των μακρόβιων ισotόπων ραδίου ως εξής (Moore, 2000):

$$F_{SGD} (L/d) = \frac{F_{A_{of}}}{A_{in}} \quad (4.5)$$

όπου A_{in} (dpm L^{-1}) είναι η ραδιενέργεια του μακρόβιου ισotόπου Ra στο σημείο εκροής της υπόγειας πηγής γλυκού νερού.

Οι συγκεντρώσεις των ²²⁶Ra και ²²⁸Ra κατά μέσο όρο μειώνονται γραμμικά με την απόσταση από την ακτή, όταν η κύρια αιτία μεταφοράς τους είναι η διάχυση, φυσικά πολλές φορές η γραμμικότητα διακόπτεται για διάφορους λόγους όπως η οριζόντια μεταφορά από ισχυρούς ανέμους.

Ο υπολογισμός του συντελεστή ανάμειξης K_h μέσω των ισotόπων ραδίου μπορεί να παρέχει μια εκτίμηση για τη μεταφορά θρεπτικών ουσιών και ιχνοστοιχείων από τον παράκτιο ωκεανό προς τον ανοικτό ωκεανό. Οι επιφανειακές και υποθαλάσσιες απορροές μεταφέρουν το μεγαλύτερο όγκο χημικών ουσιών και ρύπων προς τον παράκτιο ωκεανό και από εκεί μεταφέρονται στον ανοικτό ωκεανό. Οι ροές Q θρεπτικών ουσιών (π.χ. NO_3^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}) από την ακτή προς την ανοικτή θάλασσα μπορούν να υπολογιστούν ως εξής (Su et al., 2010):

$$Q (\text{mol km}^{-2} \text{d}^{-1}) = K_h i \quad (4.6)$$

όπου i ($\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) η κλίση της συγκέντρωσης του θρεπτικού συστατικού στη γραφική παράσταση με την απόσταση από την ακτή.

Με τη σχέση 4.6 μπορεί να εκτιμηθεί η ροή πολλών θρεπτικών συστατικών αλλά και ρυπογόνων ουσιών από τις παράκτιες προς τις υπεράκτιες περιοχές. Αυτή η γνώση βοηθάει στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η παράκτια περιβαλλοντική ρύπανση επηρεάζει τις υπεράκτιες περιοχές.

Υπολογισμός της ροής της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων με ιχνηθέτη το ^{222}Rn . Ένας άλλος εξαιρετικός ιχνηθέτης της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειου ύδατος είναι το φυσικό ραδιενεργό ισότοπο ^{222}Rn (§ 2.2). Τα υπόγεια ύδατα είναι εμπλουτισμένα σε ^{222}Rn σε σχέση με τα επιφανειακά νερά, επίσης το ^{222}Rn είναι χημικά αδρανές και με μικρό χρόνο ημιζωής ($t_{1/2} = 3.83$ ημέρες) που το καθιστούν έναν άριστο ιχνηθέτη για τον εντοπισμό περιοχών με σημαντική εκροή υπόγειων υδάτων.

Η εκτίμηση των ροών των υπόγειων υδάτων μέσω του ραδονίου συνήθως γίνεται με συσκευές που κάνουν συνεχή μέτρηση (§ 4.1.2) του ραδονίου σε σταθερή θέση. Η συνεχής μέτρηση του ιχνηθέτη ραδόνιο έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να εξομαλυνθούν οι διακυμάνσεις της ροής από παλίρροια, θύελλα ή εποχικές μεταβολές.

Για τον υπολογισμό της ροής πρώτα πρέπει να υπολογιστεί το απόθεμα (I) της περίσσειας ραδονίου ως εξής (Burnett and Dulaiova, 2006):

$$I (\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}) = {}^{222}\text{Rn}_{\text{ex}} z \quad (4.7)$$

${}^{222}\text{Rn}_{\text{ex}}$: η συγκέντρωση της περίσσειας του ^{222}Rn σε Bq m^{-3}

z : το βάθος του νερού σε m

Η περίσσεια του ^{222}Rn υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$${}^{222}\text{Rn}_{\text{ex}} (\text{Bq m}^{-3}) = \text{total } {}^{222}\text{Rn} - {}^{226}\text{Ra} \quad (4.8)$$

total ${}^{222}\text{Rn}$: η συνολική συγκέντρωση του ^{222}Rn στο νερό σε Bq m^{-3}

${}^{226}\text{Ra}$: η συγκέντρωση του ${}^{226}\text{Ra}$ στο νερό σε Bq m^{-3} , υπολογίζεται με μετρήσεις σε συγκεκριμένα βάθη.

Το απόθεμα που υπολογίζεται διορθώνεται για ατμοσφαιρικές απώλειες του ^{222}Rn καθώς και απώλειες λόγω ανάμιξης με ύδατα με μικρότερη συγκέντρωση. Από το απόθεμα (I) της περίσσειας ραδονίου μπορούμε να υπολογίσουμε τη ροή του ραδονίου (F_{Rn}) στο χρονικό διάστημα (t) λειτουργίας της συσκευής συνεχούς μέτρησης, ως εξής:

$$F_{\text{Rn}} (\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = \frac{I}{t} \quad (4.9)$$

Η μετατροπή της ροής ραδονίου σε ροή υπόγειων υδάτων γίνεται όπως με τα ισότοπα Ra από τη σχέση 4.5, δηλαδή διαιρώντας τη ροή ραδονίου με τη συγκέντρωση του ραδονίου στην πηγή SGD.

Η χρήση του ιχνηθέτη ^{222}Rn για τον υπολογισμό υποθαλάσσιας εκροής σε λίμνες είναι πιο απλή περίπτωση. Ειδικά για λίμνες χωρίς επιφανειακές εισροές (ποτάμια) οι μόνες πηγές ραδονίου θα είναι η διάχυση από ιζήματα και από την SGD. Η συνεισφορά του διαλυμένου ^{226}Ra στο νερό θα είναι πολύ μικρή, δεδομένου ότι στο γλυκό νερό το ραδόνιο προσροφάται σε σωματίδια και καθιζάνει. Σε αρκετές περιπτώσεις η διάχυση από τα ιζήματα θεωρείται αμελητέα οπότε η μόνη πηγή ραδονίου εκτιμάται ότι είναι από την υπόγεια ροή. Οι απώλειες του ραδονίου θα είναι λόγω της ραδιενεργού διάσπασης και διαφυγής στην ατμόσφαιρα. Επομένως, μπορεί να υπολογιστεί το απόθεμα ραδονίου και στη συνέχεια η ροή SGD (Dimona and Burnett, 2011).

Οι Burnett και Dulaiova (2003) συνέκριναν τη ροή SGD με τη μέθοδο ισotόπων Ra, τη μέθοδο του ^{222}Rn και με ροόμετρο, σε μια περιοχή στον κόλπο του Μεξικού για δύο χρονικές περιόδους (Εικόνα 4.5). Οι τιμές της ροής για τον Αύγουστο του 2000 και με τις τρεις μεθόδους έδωσε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Τον Οκτώβριο του 2001 όμως, οι μετρήσεις του ^{222}Rn και του ροόμετρου δείχνουν ότι η ροή δεν ήταν σε σταθερή κατάσταση (steady state) αλλά εμφανίζει συστηματικές μεταβολές που σχετίζονται με τις παλίρροιες στην περιοχή. Η εκτίμηση με βάση τα ισότοπα Ra τον Οκτώβριο δείχνουν μεγάλη αβεβαιότητα, πιθανόν λόγω του μεγάλου εύρους τιμών του Ra.

Approach	August 2000 $\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	October 2001 $\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Continuous radon	2.9–4.2	2.3–3.4
Radium isotopes	2.6	5.0
(Mixing coefficient)	(2.6 m^2/s)	(18 m^2/s)
Automatic seepage meter	3.0	1.4–2.3

Εικόνα 4.5. Εκτιμήσεις υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων σε δύο χρονικές περιόδους στον κόλπο του Μεξικού. Τον Αύγουστο η μέτρηση έγινε 1 χλμ. ανατολικά από τη μέτρηση του Οκτωβρίου. (Burnett and Dulaiova, 2003).

Η χρήση και των δύο τεχνικών (ισοτόπων του Ra και ^{222}Rn) παράλληλα μπορεί να δώσει μια καλύτερη εκτίμηση των ροών SGD αλλά επίσης θα βοηθήσει στην αξιολόγηση των ατμοσφαιρικών απωλειών και των απωλειών λόγω ανάμειξης για το ^{222}Rn . Η μεθοδολογία³ που θα χρησιμοποιηθεί κάθε φορά εξαρτάται από τον υδροφορέα που μελετάται.

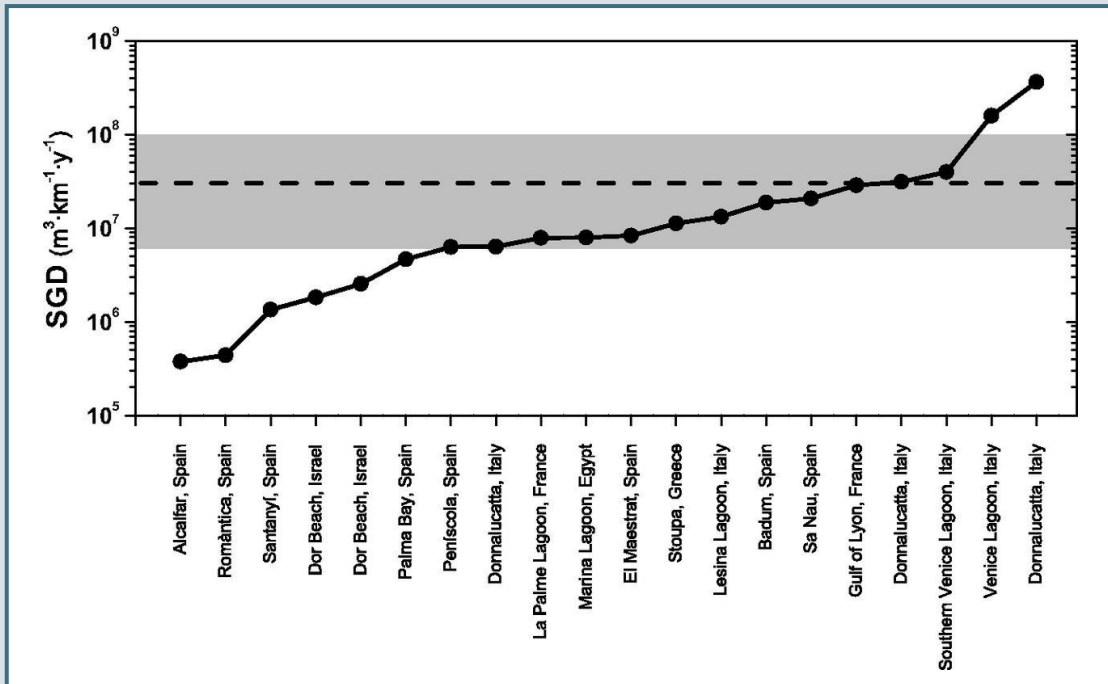
Σε ορισμένα περιβάλλοντα, όπως σε ηφαιστιογενή πετρώματα (βασάλτης) το σήμα λόγω ραδίου μπορεί να είναι χαμηλό και να μην μπορεί να γίνει εφαρμογή των ιχνηθετών ραδίου. Επίσης, η διαφυγή του ραδονίου στην ατμόσφαιρα δεν είναι πάντα εύκολο να μετρηθεί, όπως στις περιπτώσεις μεγάλων μεταβολών στην ταχύτητα του αέρα ή κυμάτων που σπάζουν κατά μήκος της ακτογραμμής. Σε περιπτώσεις καρστικού (karstic) περιβάλλοντος ή σε πετρώματα με έντονες ρωγμές (fractured bedrock) η ροή μπορεί να διασκορπίζεται και να κάνει δύσκολη την προσπάθεια εκτίμησης της. Ειδικά η εκροή νερού από καρστικά πετρώματα είναι συνήθως υφάλμυρο νερό, δηλαδή αλμυρό νερό που έχει διεισδύσει στον υδροφορέα του γλυκού νερού, πιθανόν σε περιόδους χαμηλής ροής. Σε αυτές τις περιπτώσεις η χρησιμοποίηση πολλαπλών ιχνηθετών βοηθά στην αποφυγή εσφαλμένης εκτίμησης (IATE, 2007).

Η υποθαλάσσια εκροή υπόγειων υδάτων όπως προαναφέρθηκε εμφανίζει μεγάλη μεταβλητότητα, ειδικά όταν είναι μετεωρικό νερό, εξαρτάται από τις μετεωρολογικές συνθήκες της κάθε περιοχής. Γενικά, τιμές της εκροής κάτω από 5 cm/μέρα θεωρούνται χαμηλές ή οριακά ανιχνεύσιμες ενώ τιμές πάνω από 100 cm/μέρα θεωρούνται υψηλές (Burnett and Dulai, 2006). Σε μέτρηση εκροής υπόγειας πηγής στον μεσσηνιακό κόλπο στην Ελλάδα υπολογίστηκαν αρκετά υψηλές τιμές (23.6 – 120 cm s⁻¹) με την υψηλότερη τιμή να καταγράφεται το χειμώνα που σχετίζεται με υψηλά ποσοστά βροχόπτωσης (Pavlidou et al., 2014).

Γενικά, στη Μεσόγειο Θάλασσα η υποθαλάσσια εκροή υπόγειων υδάτων είναι ογκομετρικά σημαντική, δεδομένου του μεγάλου μήκους της ακτής σε σχέση με την επιφάνεια. Με βάση το ισοζύγιο μάζας του ^{228}Ra , το συνολικό SGD στη Μεσόγειο υπολογίστηκε από 6×10^6 έως $100 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ km}^{-1} \text{ y}^{-1}$ (Εικόνα 4.6). Η μέση εκροή SGD υπολογίστηκε περίπου $2 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ km}^{-1} \text{ y}^{-1}$, τιμή που θεωρείται ότι είναι έως και 16 φορές μεγαλύτερη από την μέση τιμή εκροής των ποταμών (Rodellas et al., 2015). Επίσης, οι υπόγειες εκροές είναι σημαντική πηγή πολλών βασικών θρεπτικών ουσιών (π.χ. ανόργανο άζωτο, φώσφορο, πυρίτιο, σίδηρος) στη θάλασσα της Μεσογείου, δεδομένου ότι πρόκειται για μια ολιγοτροφική (oligotrophic) θάλασσα (Rodellas et al., 2015). Οι ροές των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών ουσιών στην Μεσόγειο είναι

³ Η μέθοδος με ισότοπα Ra ή η μέθοδος του ^{222}Rn ή άλλη μέθοδος.

συγκρίσιμη με τις εισροές από ποτάμια και με την ατμοσφαιρική εναπόθεση. Όμως, ενώ οι ατμοσφαιρικές εισροές είναι κατανεμημένες σε όλη τη Μεσόγειο και οι ποτάμιες εισροές περιορίζονται στο περιβάλλον εκβολής τους, οι ροές θρεπτικών ουσιών από SGD ευνοούν περισσότερο τις παράκτιες περιοχές.



Εικόνα 4.6. Εκτιμήσεις SGD που έχουν κανονικοποιηθεί στο μήκος των ακτών από διαφορετικές μελέτες στη Μεσόγειο Θάλασσα. Η γκριζα ζώνη και η διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύουν το εύρος και τη μέση τιμή SGD (Rodellas et al., 2015).

Η αξιολόγηση της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειων υδάτων είναι χρήσιμη για κάθε προσπάθεια δημιουργίας ισορροπίας μάζας γεωχημικών στοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οπότε, με τη μέτρηση των ροών των υποθαλάσσιων υπόγειων υδάτων είναι δυνατή η αξιολόγηση και διαχείριση των πηγών αυτών καθώς και των θρεπτικών ουσιών και μετάλλων που μεταφέρουν. Επιπλέον είναι δυνατόν να εκτιμηθεί ο αντίκτυπος των πηγών αυτών στις παράκτιες περιοχές.

4.1.2. Δειγματοληψία και ανάλυση των ²²²Rn και ισοτόπων του Ra

Για τον προσδιορισμό της υποθαλάσσιας εκροής υπόγειου ύδατος χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές και μέθοδοι όπως η χρήση μαθηματικών μοντέλων, με ροόμετρα (seepage meters) και με γεωχημικούς ιχνηθέτες. Για τη μέτρηση φυσικών ραδιενεργών ιχνηθετών εφαρμόζονται οι παρακάτω μέθοδοι.

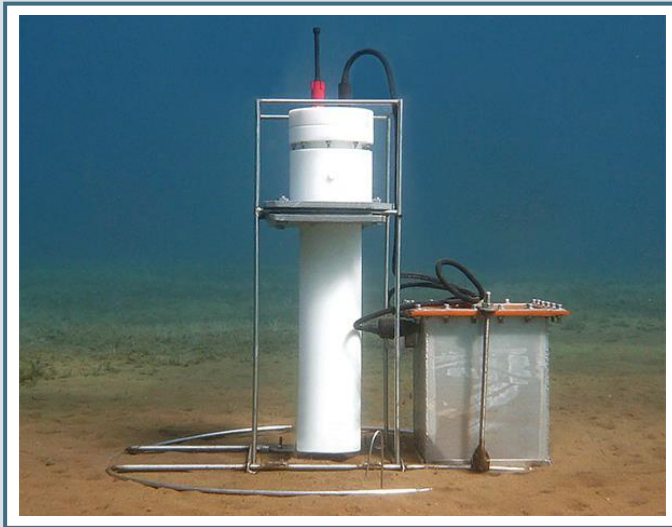
Μέτρηση των ισοτόπων ραδίου. Δείγματα επιφανειακών υδάτων (~ 50L) συλλέγονται από περίπου 0.5m κάτω από την επιφάνεια του νερού με υποβρύχια αντλία. Τα δείγματα διηθούνται σε φίλτρα εμποτισμένα με MnO_2 για να αφαιρεθεί το Ra. Κάθε δείγμα ξηραίνεται και στη συνέχεια αέριο ήλιο κυκλοφορεί πάνω από τα δείγματα ώστε να απομακρυνθούν τα ισότοπα του ραδονίου (^{219}Rn , ^{220}Rn) που παράγονται από τα βραχύβια ισότοπα του ραδίου (^{223}Ra και ^{224}Ra αντίστοιχα). Για την ανάλυση των βραχύβιων ισοτόπων ^{223}Ra ($t_{1/2}=11.43$ μέρες) και ^{224}Ra ($t_{1/2}=3.66$ μέρες) χρησιμοποιείται άλφα φασματοσκοπία. Κατόπιν τα δείγματα φυλάσσονται για 2-6 εβδομάδες ώστε το ^{224}Ra να έρθει σε ραδιενεργό ισορροπία με το ^{228}Th και στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η μέτρηση ώστε να προσδιοριστεί το υποστηριζόμενο ^{224}Ra . Για την ανάλυση των μακρόβιων ισοτόπων ^{228}Ra ($t_{1/2}=5.7$ χρόνια) και ^{226}Ra ($t_{1/2}=1620$ χρόνια) τα φίλτρα επεξεργάζονται χημικά για την απομάκρυνση των μακρόβιων ισοτόπων του ραδίου, ή εναλλακτικά τα φίλτρα συμπιέζονται σε γνωστή γεωμετρία. Εν συνεχεία τα δείγματα αναλύονται με γ-φασματοσκοπία από τις κορυφές 352keV και 609keV για το ^{226}Ra και από τις κορυφές 338keV και 911keV για το ^{228}Ra . Εναλλακτικά μπορούν να συλλεχθούν δείγματα νερού με φιάλες niskin (§ 2.3.2) από διάφορα βάθη.

Μέτρηση του ραδονίου. Η δειγματοληψία αέριων ιχνών απαιτεί ειδική προσοχή γι' αυτό τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται αυτοματοποιημένα συστήματα συνεχούς παρακολούθησης του ραδονίου με ικανοποιητική απόδοση. Μια υποβρύχια αντλία οδηγεί με σταθερό ρυθμό ένα ρεύμα νερού από το επιθυμητό βάθος προς έναν εναλλάκτη αέρα-νερού (water-air exchanger) που μεταφέρει το ραδόνιο σε ένα κλειστό βρόχο αέρα. Στη συνέχεια το ρεύμα αέρα τροφοδοτείται σε έναν μετρητή ραδονίου που καθορίζει τη συγκέντρωση του ραδονίου στον αέρα, με τη συλλογή και μέτρηση των α-διασπώμενων θυγατρικών του ραδονίου, των ^{214}Po και ^{218}Po . Η συγκέντρωση του ραδονίου στον αέρα φτάνει σε ισορροπία με το ραδόνιο στο νερό με μια αναλογία που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του νερού. Επομένως, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ραδονίου στο νερό (Burnett et al., 2001).

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια in situ υποθαλάσσια συσκευή ανίχνευσης γ-ακτινοβολίας για τη συνεχή μέτρηση ραδιενεργών ισοτόπων στο νερό. Το ελληνικό κέντρο θαλάσσιων ερευνών ΕΛΚΕΘΕ, έχει κατοχυρώσει με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ένα αυτόνομο υποθαλάσσιο in situ αισθητήρα για φασματοσκοπία ακτινοβολίας γάμα με το όνομα KATERINA⁴ (Tsabaris et al., 2008). Ένας κρύσταλλος NaI δέχεται την ακτινοβολία γάμα

⁴ Ακρωνύμιο που προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «Καινοτόμος Αισθητήρας Τεχνητής και φυσικής Ραδιενέργειας».

από το νερό και μετά από επεξεργασία του παραγόμενου σήματος και μέσω κατάλληλης βαθμονόμησης η πληροφορία που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση ^{222}Rn στο νερό αποθηκεύεται στη διάταξη. Μετά την ανέλκυση του συστήματος από το σημείο βύθισης, τα δεδομένα μέτρησης μπορούν να ανακτηθούν. Η συσκευή σχεδιάστηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση ραδιενεργών ισοτόπων στο θαλάσσιο περιβάλλον με μέγιστο βάθος ανάπτυξης τα 400m. Στην περίπτωση του ραδονίου, μετράει τα θυγατρικά του ραδονίου ^{214}Pb και ^{214}Bi . Συγκεκριμένα από τις κορυφές στα 609keV (46%) και 1764keV (19%) του ^{214}Bi και 351keV (37%) του ^{214}Pb .



Εικόνα 4.7.
Το υποβρύχιο
φασματόμετρο
ακτινοβολίας γάμα,
KATERINA.
Ένα σύστημα
ανίχνευσης για
αυτόνομες μετρήσεις
ραδιενέργειας στο
περιβάλλον
(www.hcmr.gr).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Διεργασίες στη στήλη ύδατος

Οι παράγοντες που καθορίζουν την κίνηση των ραδιενεργών ισοτόπων στη στήλη ύδατος έχουν μεγάλη σημασία για την παρακολούθηση ποικίλων θαλάσσιων διεργασιών. Διεργασίες όπως η εξαγωγή του άνθρακα από τη στήλη ύδατος και η ανατροπή των υδάτων στους ωκεανούς είναι απαραίτητο να γίνουν καλύτερα κατανοητές, προκειμένου να γίνει δυνατή η πρόβλεψη και η μοντελοποίηση των συνεπειών της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος στον ωκεανό, αλλά και αντιστρόφως, της επίδρασης που έχουν οι ωκεανοί στη διαμόρφωση του κλίματος.

Η μέθοδος που χρησιμοποιεί την έλλειψη ισορροπίας μεταξύ θορίου-234 και ουρανίου-238 μπορεί να δώσει μια εκτίμηση της εξαγωγής του άνθρακα από την υδάτινη μάζα και της ροής των σωματιδίων στον άνω ωκεανό σε χρονικές κλίμακες ημερών έως εβδομάδων (Black et al., 2018).

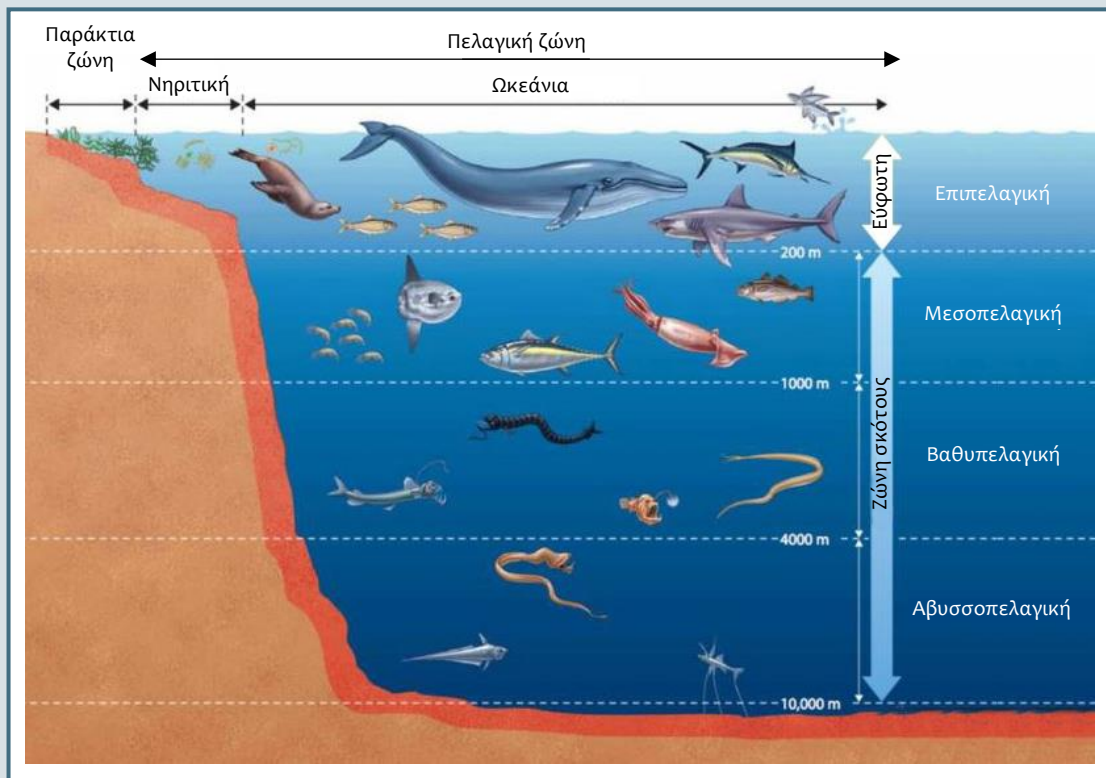
Το παγκόσμιο κλίμα επηρεάζεται από την ανακατανομή της θερμότητας και της αλατότητας που συνδέονται με την ωκεάνια κυκλοφορία. Η ομοιόμορφη πηγή των ^{231}Pa και ^{230}Th και οι διαφορετικοί χρόνοι αφαίρεσής τους με σάρωση από τη στήλη ύδατος καθιστά το λόγο $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ιδανικό ιχνηθέτη της ανατροπής της κυκλοφορίας στο Βόρειο Ατλαντικό.

5.1. Βασικά ωκεανογραφικά στοιχεία

Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας της γης καλύπτεται από νερό. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού είναι το αλμυρό νερό των ωκεανών. Μέσα στη θάλασσα είναι διαλυμένα εκατομμύρια τόνοι αλάτων, αερίων και άλλων χημικών ενώσεων. Το θαλασσινό νερό δεν έχει την ίδια σύσταση σε όλη τη μάζα του, έτσι κάθε θαλάσσια μάζα έχει διαφορετική θερμοκρασία, πίεση, αλατότητα και σύσταση διαλυμένων συστατικών. Στη μάζα του νερού

μπορούν να βρεθούν όλα τα γνωστά στοιχεία και φυσικά ραδιενεργά ισότοπα σε μεγάλες, μικρές ή και μόλις ανιχνεύσιμες ποσότητες και η παρουσία τους είναι συνεχής καθώς το νερό ανακυκλώνεται μέσω του υδρολογικού κύκλου.

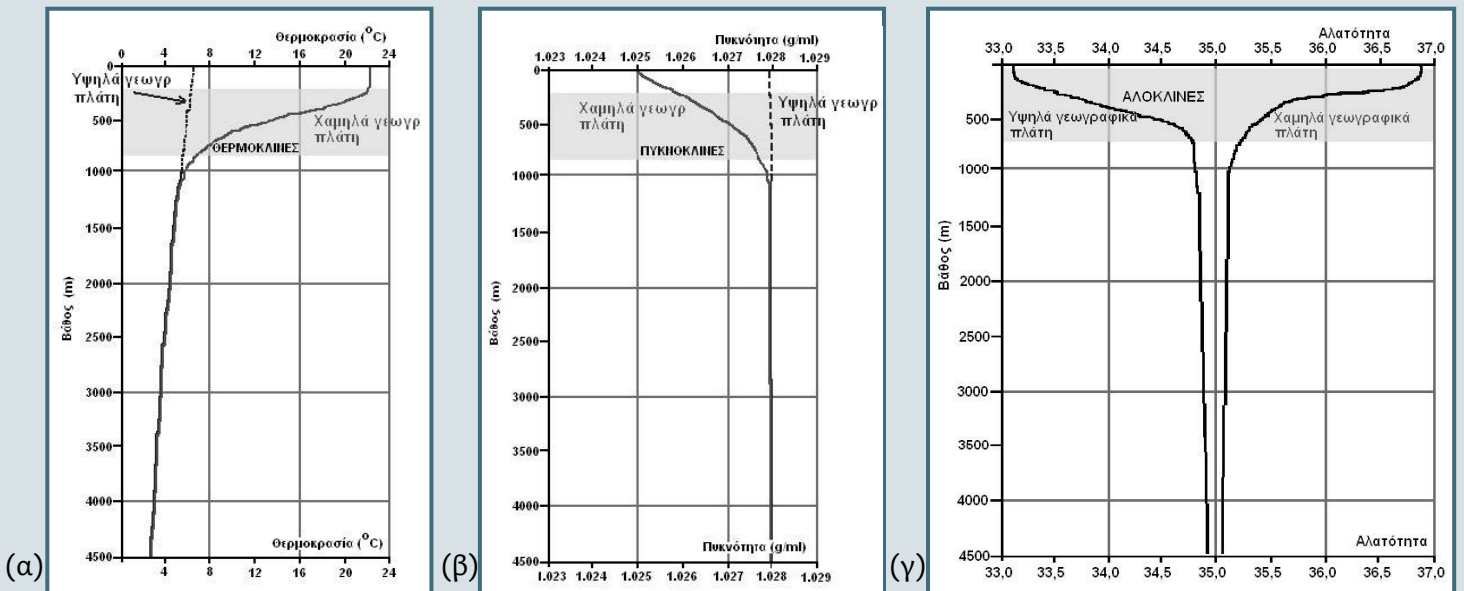
Για την καλύτερη κατανόηση του ωκεανού, στην ωκεανογραφία οι θάλασσες και οι λίμνες χωρίζονται σε παράλληλες ζώνες από την επιφάνεια μέχρι το βυθό με βάση το επίπεδο φωτισμού και το βάθος. Με βάση το φωτισμό διακρίνονται δύο ζώνες, η εύφωτη ζώνη (photic zone) ή επιπελαγική (epipelagic) από την επιφάνεια της λίμνης ή θάλασσας έως περίπου τα 200 m και η ζώνη σκότους (aphotic zone) από τα 200 m έως το βυθό. Η ζώνη σκότους χωρίζεται σε τέσσερις επιμέρους ζώνες την μεσοπελαγική (mesopelagic), τη βαθυπελαγική (bathypelagic), την αβυσσοπελαγική (abyssopelagic) και τη ζώνη του Άδη ή ζώνη του Πλούτωνα (hadopelagic). Η εύφωτη ζώνη ορίζεται από την επιφάνεια της θάλασσας έως το σημείο που φτάνει το 1% της ηλιακής ακτινοβολίας. Συνεπώς το πάχος της ζώνης εξαρτάται από την καθαρότητα του νερού και μπορεί μεταβάλλεται με την εποχή. Τα τυπικά βάθη είναι από λίγα μόνο εκατοστά έως περίπου τα 200 m. Περίπου το 90% της θαλάσσιας ζωής ζει και τρέφεται στην εύφωτη ζώνη και σχεδόν όλη η φωτοσύνθεση πραγματοποιείται σε αυτήν τη ζώνη. Κάτω από τα 500 m περίπου επικρατεί πλήρης σκότος και δεν είναι δυνατή η φωτοσυνθετική διεργασία (Εικόνα 5.1). Σε οριζόντια κλίμακα ο ωκεανός χωρίζεται σε δύο βασικές ζώνες στην παράκτια και στην πελαγική ζώνη.



Εικόνα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση της θαλάσσιας διαστρωμάτωσης.

Η πυκνότητα του θαλασσινού νερού αυξάνεται με την αύξηση της αλατότητας και της πίεσης και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η πίεση γενικά επηρεάζει πολύ λίγο την πυκνότητα. Στα χαμηλά γεωγραφικά πλάτη (κοντά στον ισημερινό) η πυκνότητα στα επιφανειακά νερά είναι χαμηλή λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Σταδιακά αυξάνει με το βάθος όσο ελαττώνεται η θερμοκρασία και κατόπιν κρατά μια σταθερά υψηλή τιμή. Η ζώνη στην οποία η πυκνότητα αυξάνει σταθερά ονομάζεται πυκνοκλινές (ρυσnocline). Στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη που δεν υπάρχει μεγάλη αλλαγή της θερμοκρασίας με το βάθος των υδάτων δεν είναι εμφανές το πυκνοκλινές (Εικόνα 5.2 α).

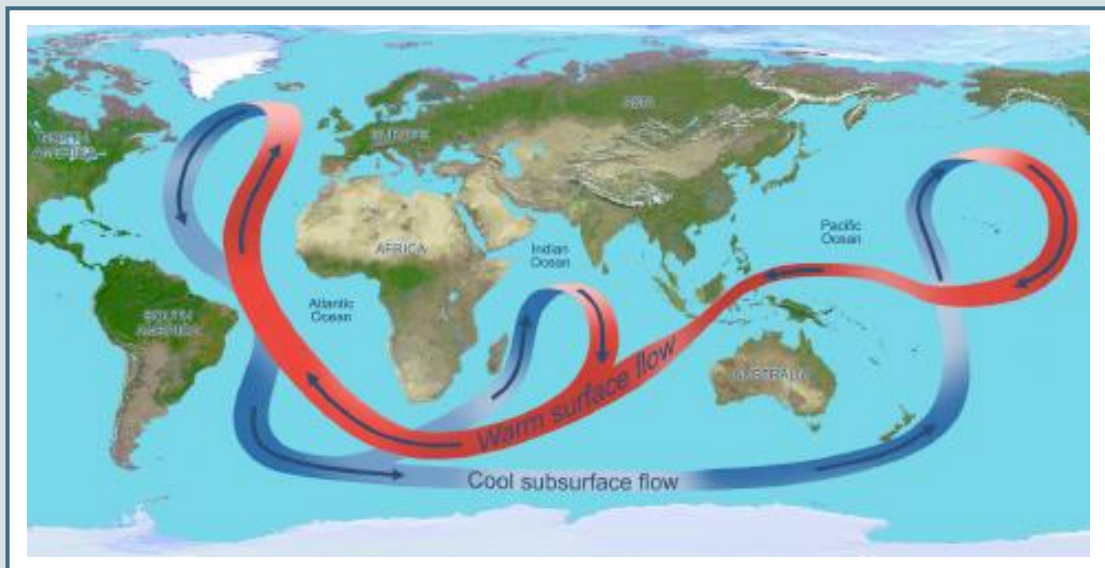
Η σχέση της θερμοκρασίας με το βάθος των υδάτων εμφανίζει επίσης μια περιοχή σταδιακής μείωσης της θερμοκρασίας που ονομάζεται θερμοκλινές (Thermocline). Το θερμοκλινές εμφανίζεται μόνο στα χαμηλά γεωγραφικά πλάτη ενώ στα μέσα γεωγραφικά πλάτη εμφανίζεται το καλοκαίρι και εξαφανίζεται το χειμώνα (Εικόνα 5.2 β). Όπως με τη θερμοκρασία και την πυκνότητα και η αλατότητα μεταβάλλεται βαθμιαία με το βάθος. Όμως υπάρχει διαφορά μεταξύ μεγάλων και μικρών γεωγραφικών πλατών, καθώς στα μικρά πλάτη η επιφάνεια των ωκεανών έχουν υψηλή αλατότητα λόγω της εξάτμισης (Εικόνα 5. 2 γ) (Δασενάκης κ. ά., 2015).



Εικόνα 5.2. (α) Η θερμοκρασία του θαλασσινού νερού με το βάθος. (β) Η Πυκνότητα του θαλασσινού νερού με το βάθος. (γ) Η αλατότητα του θαλασσινού νερού με το βάθος. (Δασενάκης κ. ά., 2015)

Στην παρακολούθηση των περιβαλλοντικών διεργασιών είναι απαραίτητη η γνώση της πυκνότητας, της θερμοκρασίας και της αλατότητας της υδάτινης μάζας που μελετάται καθώς από αυτές τις παραμέτρους εξαρτώνται διάφοροι παράγοντες. Παραδείγματος χάρη, το πάχος του θερμοκλινούς δείχνει την ζώνη που κυρίως διεξάγεται η φωτοσυνθετική διεργασία. Το ποσοστό αλατότητας μιας θαλάσσιας μάζας καθορίζει και τη μορφή (διαλυτή ή σωματιδιακή) που θα έχουν κάποια στοιχεία, όπως για παράδειγμα το ^{238}U που η ραδιενέργειά του στο νερό είναι ανάλογη της αλατότητας. Επίσης, στη διαφορά της πυκνότητας του νερού, μεταξύ άλλων, οφείλεται η θερμόαλος κυκλοφορία των ωκεανών.

Η συνεχής κίνηση του παγκόσμιου ωκεανού οφείλεται στις μάζες νερού διαφορετικής πυκνότητας που δημιουργούνται λόγω της ηλιακής ενέργειας, των ανέμων, της βαρύτητας, της περιστροφής της γης και άλλων παραγόντων. Η περιστροφή της γης (φαινόμενο Coriolis) είναι υπεύθυνη για την κίνηση των θαλάσσιων μαζών, προς τα δεξιά στο βόρειο ημισφαίριο και προς τα αριστερά στο νότιο. Η κίνηση των επιφανειακών υδάτων οφείλεται κυρίως στους ανέμους ενώ στα βαθιά ύδατα (θερμόαλος κυκλοφορία) στη διαφορετική αλατότητα και πυκνότητα (Εικόνα 5.3). Η συνεχής κίνηση των υδάτων μεταφέρει θερμότητα, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα αέρια από τα επιφανειακά νερά σε μεγαλύτερα βάθη. Τα βαθιά νερά του βόρειου Ατλαντικού είναι τα καλύτερα οξυγονωμένα νερά γιατί εκεί γίνεται η πρώτη βύθιση (Δασενάκης κ. ά., 2015).

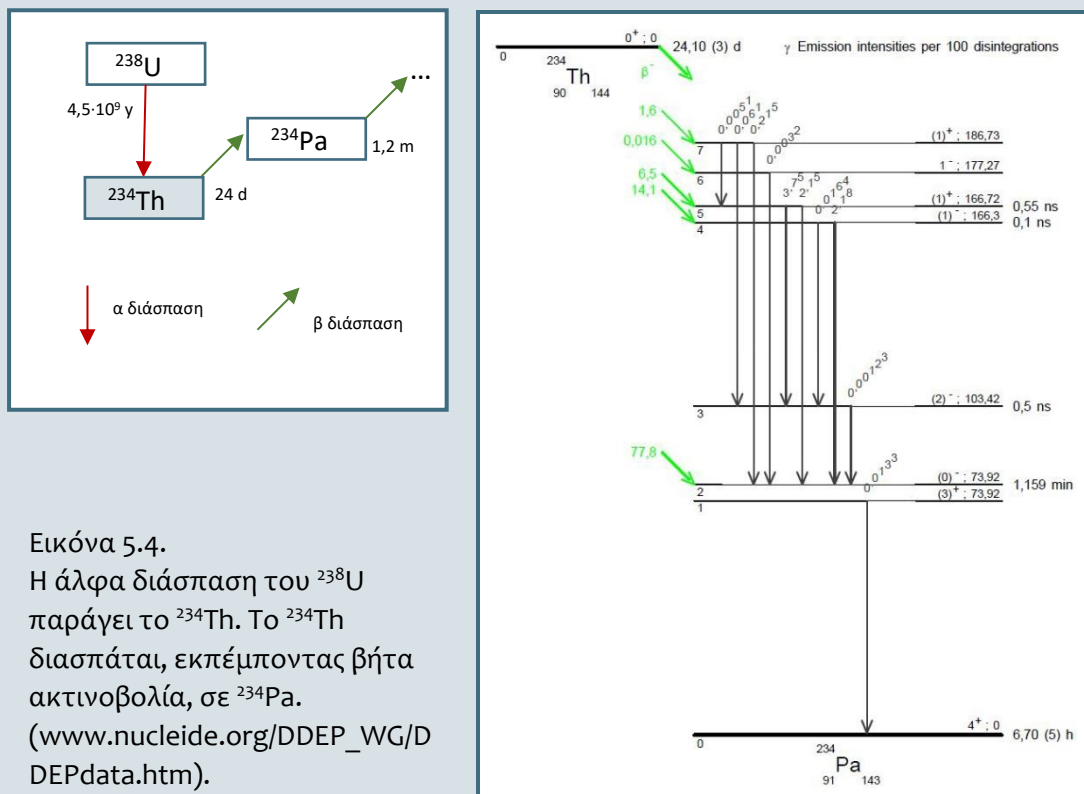


Εικόνα 5.3. Η παγκόσμια ωκεάνια κυκλοφορία σε απλοποιημένη απεικόνιση. (NASA/JPL)

5.2. Το ραδιοϊσότοπο θόριο-234 (^{234}Th)

Το θόριο-234 (^{234}Th) είναι ένα φυσικό ραδιενεργό ισότοπο με χρόνο ημιζωής 24.1 ημέρες που παράγεται από τη διάσπαση του ουρανίου-238 (^{238}U). Η διάσπαση-β του ^{234}Th οδηγεί στο πρωτακτίριο-234 (^{234}Pa). Κατά τη διάσπαση του ^{234}Th εκπέμπονται γ-ακτινοβολίες, οι σημαντικότερες έχουν ενέργειας 63.3 keV (3.75%), 92.8 keV (2.15%) και 92.38 keV (2.18%) (Εικόνα 5.4).

Το ^{234}Th όταν βρεθεί στο νερό συνδέεται με σωματίδια καθίζησης σε αντίθεση με το διαλυτό και μακρόβιο ^{238}U και αποτελεί κατάλληλο ιχνηθέτη για τη διαλυτή-σωματιδιακή αλληλεπίδραση, κυκλοφορία και μεταφορά σωματιδίων που συμβαίνουν σε χρόνους ημερών ή εβδομάδων στο ωκεάνιο περιβάλλον.

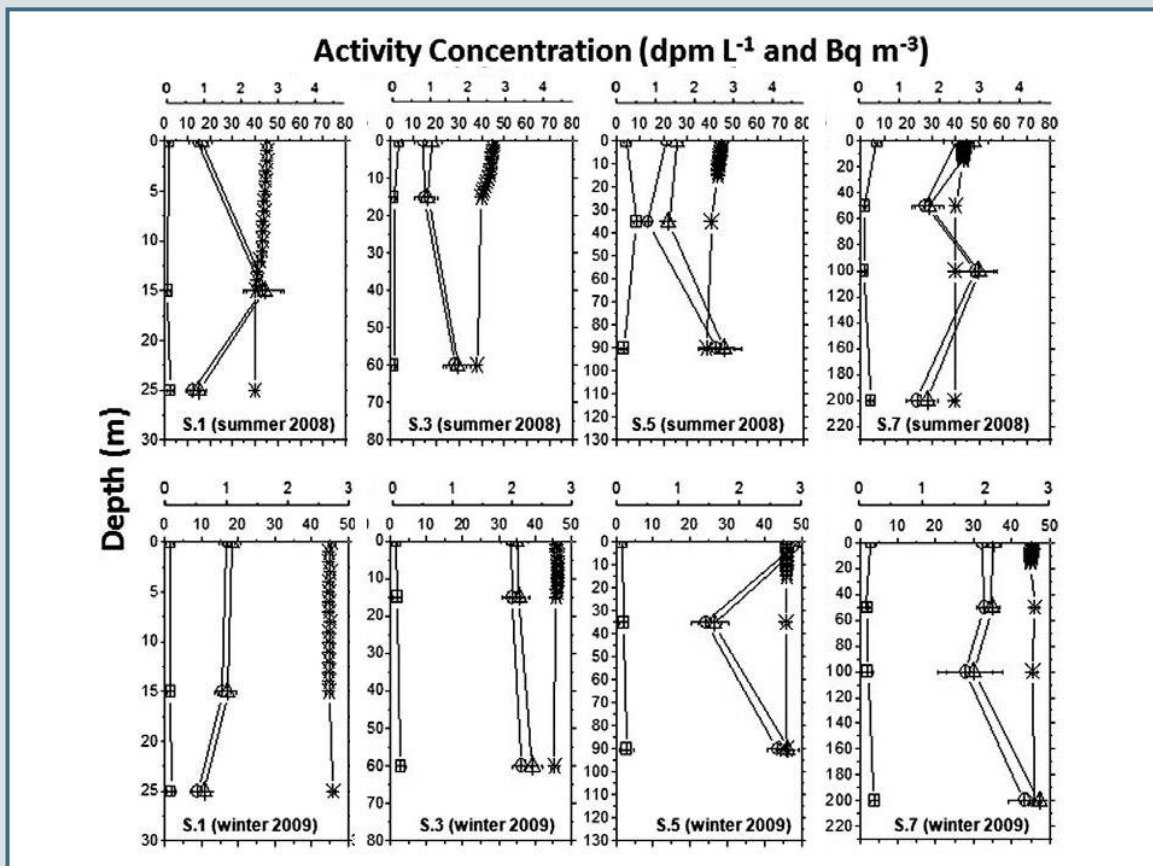


Συνήθως η ραδιενέργεια του διαλυμένου ^{234}Th είναι υψηλότερη από ότι του σωματιδιακού ^{234}Th στην εύφωτη ζώνη. Επίσης, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις στη στήλη ύδατος γενικά παρατηρούνται στην επιφάνεια του ωκεανού.

Κάθε προφίλ ^{234}Th εμφανίζει τη χαρακτηριστική έλλειψη ^{234}Th στα επιφανειακά νερά, ενώ οι λίγες περιπτώσεις όπου μπορεί να έχουμε περίσσεια ^{234}Th συνήθως οφείλεται σε εισαγωγή γλυκού νερού από κάποιο ποτάμι. Στις περισσότερες μετρήσεις το έλλειμμα του ^{234}Th περιορίζεται στην

εύφωτη ζώνη ενώ σε μεγαλύτερα βάθη είναι σχεδόν σε ισορροπία με το ^{238}U . Χωρίς όμως να είναι ασυνήθιστο η ροή του ^{234}Th να αυξάνεται και κάτω από την εύφωτη ζώνη. Αυτή η αύξηση μπορεί να αποδοθεί σε υψηλή ένταση σάρωσης του ^{234}Th από βιογενή (biogenic) σωματίδια που βυθίζονται από την επιφάνεια καθώς επίσης και από την επαναιώρηση των ιζημάτων όταν η αύξηση παρατηρείται σε βάθη κοντά στο βυθό (Luo et al., 2014).

Στην εικόνα 5.5 φαίνεται ότι σε ορισμένες περιπτώσεις κυρίως στα μικρά βάθη παρατηρούνται υψηλότερες τιμές ^{234}Th από ότι του ^{238}U στην επιφάνεια του νερού, φαινόμενο που μπορεί να είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων διεργασιών στη διεπιφάνεια νερού – ιζήματος. (Evangelίου et al., 2011).



Εικόνα 5.5. Κατακόρυφα προφίλ της ραδιενέργειας του σωματιδιακού (⊞), διαλυμένου (⊕), ολικού ^{234}Th (⊕) και ^{238}U (✱) στον κόλπο του Σαρωνικού και στον όρμο της Ελευσίνας. Το ^{238}U υπολογίστηκε σε αναλογία με την αλατότητα. Σε κάθε διάγραμμα η πάνω κλίμακα αντιπροσωπεύει τη ραδιενέργεια σε dpm L^{-1} και η κάτω σε Bq m^{-3} .

Σε συνθήκες σταθερής κατάστασης οι μέσοι χρόνοι παραμονής (mean residence times) της διαλυτής μορφής (τ_d) και της σωματιδιακής μορφής (τ_p) του ^{234}Th είναι (Evangelίου et al., 2011):

$$\tau_d (d) = \frac{A_{Th}^d}{J_{Th}} \quad \text{και} \quad \tau_p (d) = \frac{A_{Th}^p}{F_{Th}} \quad (5.1)$$

Όπου A_{Th}^d , A_{Th}^p ($Bq \ m^{-3}$) οι ραδιενέργειες του διαλυτού και σωματιδιακού θορίου αντίστοιχα, J_{Th} , F_{Th} ($Bq \ m^{-3} \ d^{-1}$) η ροή του διαλυτού και του σωματιδιακού ^{234}Th αντίστοιχα.

Στο Σαρωνικό κόλπο η μέση τιμή του χρόνου παραμονής του διαλυτού ^{234}Th , όπως εκτιμήθηκε από τον Evangelίου κ. ά. (2011), ήταν 25 μέρες το καλοκαίρι και 64 μέρες το χειμώνα, ενώ του σωματιδιακού ^{234}Th ήταν 4 μέρες και τις δύο εποχές. Είναι φανερό ότι το θόριο που είναι πιο πιθανό να φτάσει στο βυθό είναι το σωματιδιακό θόριο, ομοίως και ο σωματιδιακός άνθρακας είναι πιο πιθανό να εξαχθεί στο βυθό ενώ η διαλυτή μορφή είναι πιθανότερο να συνεχίσει στον κύκλο του άνθρακα.

5.2.1. Μελέτη της ροής εξαγωγής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) με ιχνηθέτη το ^{234}Th

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) καθώς και άλλων αερίων του θερμοκηπίου έχει αυξηθεί τον τελευταίο αιώνα με αποτέλεσμα τη διατάραξη του κλιματικού συστήματος. Τα μοντέλα του κύκλου του άνθρακα υποδεικνύουν ότι απαιτούνται ακραίες μειώσεις στις ανθρωπογενείς συγκεντρώσεις του CO_2 για τη σταθεροποίηση αυτού του αερίου, έστω σε επίπεδα διπλάσια ή τριπλάσια από εκείνα των προ-βιομηχανικών χρόνων (Enting, 1995). Ο ωκεανός, και συγκεκριμένα το φυτοπλαγκτόν του ωκεανού δεσμεύει περίπου τη μισή ποσότητα άνθρακα που παράγεται στη γη. Το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν αν και αποτελεί μόλις το 1% της συνολικής φωτοσυνθετικής βιομάζας της γης, δεσμεύει κάθε χρόνο περίπου 50-60Pg ($1Pg=10^{15}g$) άνθρακα (www.wikipedia.org). Το φυτοπλαγκτόν με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης συνθέτει οργανικές και ανόργανες ενώσεις στην εύφωτη ζώνη του ωκεανού. Στην οικολογία η διαδικασία της σύνθεσης οργανικών ενώσεων από το ατμοσφαιρικό CO_2 ονομάζεται πρωτογενής παραγωγή (Primary Production). Οι παράγοντες που περιορίζουν την πρωτογενή παραγωγή στον ωκεανό είναι η θερμοκρασία (επηρεάζει τους ρυθμούς μεταβολισμού), η διαθεσιμότητα του φωτός (είναι η πηγή ενέργειας της φωτοσύνθεσης) και τα ορυκτά θρεπτικά συστατικά (άζωτο, φώσφορο και ιχνοστοιχεία αποτελούν δομικά στοιχεία των νέων ενώσεων).

Η οργανική ύλη από την επιφάνεια βυθίζεται και είτε μετατρέπεται πάλι σε CO_2 και μπαίνει στον κύκλο του άνθρακα είτε φτάνει στον πυθμένα όπου μπορεί να απομονωθεί για χιλιετίες. Στη δεύτερη περίπτωση, θεωρούμαι ότι ο άνθρακας έχει αφαιρεθεί από τις ωκεανο-ατμοσφαιρικές αλληλεπιδράσεις. Έχουν γίνει πολλές συζητήσεις για την υπερθέρμανση του

πλανήτη και για την αλλαγή του κλίματος, επομένως, η κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν τη ροή του άνθρακα στη βαθιά θάλασσα, είναι ουσιώδης για τον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα και των πιθανών συνεπειών από τις αυξανόμενες συγκεντρώσεων CO₂ στην ατμόσφαιρα. Η ροή εξαγωγής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (Particulate Organic Carbon ; POC) από τα επιφανειακά νερά της θάλασσας είναι μια μέθοδος μέτρησης της δέσμευσης και απομάκρυνσης του CO₂.

Για την απευθείας μέτρηση των ροών των βυθιζόμενων σωματιδίων στον ωκεανό χρησιμοποιούνται παγίδες ιζημάτων που αναπτύσσονται για καθορισμένους χρόνους σε επιλεγμένα βάθη στην υπό μελέτη περιοχή. Οι ροές που μετριοούνται με τη μέθοδο των παγίδων ιζήματος υπόκεινται σε σημαντικές αβεβαιότητες. Για παράδειγμα, οι μετρήσεις ροών με παγίδες σε περιβάλλον με ισχυρά ρεύματα συχνά φαίνεται να υποτιμούν ή να υπερτιμούν την πραγματική κατακόρυφη ροή (Buesseler, 1991). Μία άλλη δυσκολία των παγίδων είναι η παρουσία ζωντανών οργανισμών, οι οποίοι κολυμπούν μέσα στις παγίδες και καταναλώνουν το οργανικό υλικό που συσσωρεύεται σε αυτές με αποτέλεσμα τη μείωση της ροής άνθρακα. Συχνή είναι η χρήση δηλητηρίου μέσα στις παγίδες όπου πεθαίνουν οι ζωντανοί οργανισμοί και έτσι προστίθεται οργανική ύλη με επακόλουθη αύξηση της ροής άνθρακα (Luo et al., 2014).

Εκτός από τις παγίδες ιζήματος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και η χρήση του θορίου-234 (²³⁴Th) για τη μέτρηση της ροής εξαγωγής του άνθρακα στην ανώτερη στήλη ύδατος των ωκεανών με την ακόλουθη εμπειρική σχέση (Buesseler et al., 2006):

$$F_{\text{POC}} (\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}) = \frac{\text{POC}}{^{234}\text{Th}} F_{\text{Th}} \quad (5.2)$$

POC: η συγκέντρωση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (μmol L⁻¹),

²³⁴Th: η ραδιενέργεια του σωματιδιακού θορίου (Bq L⁻¹) και

F_{Th}: η ροή του σωματιδιακού ²³⁴Th (Bq m⁻² d⁻¹).

Η βασική παραδοχή αυτής της σχέσης είναι ότι η αναλογία POC/²³⁴Th στο βάθος της δειγματοληψίας είναι αντιπροσωπευτική της συνολικής ροής βύθισης των σωματιδίων. Η δειγματοληψία συχνά γίνεται με τη μέθοδο του φιλτραρίσματος της αιωρούμενης ύλης και όχι με απευθείας μέτρηση των βυθιζόμενων σωματιδίων (Evangelίου et al., 2011). Η αναλογία POC/²³⁴Th μπορεί να μεταβληθεί μέσα στη στήλη ύδατος από πολλούς παράγοντες όπως η απορρόφηση του POC από την τροφική αλυσίδα, η συσσωμάτωση/ αποσυσσωμάτωση των σωματιδίων, η κατά προτίμηση προσρόφηση του ²³⁴Th από συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις και άλλες διεργασίες.

Η ροή του σωματιδιακού ^{234}Th (F_{Th}) είναι το αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής του από το ουράνιο-238 (^{238}U), της ραδιενεργού διάσπασής του, της απομάκρυνσής του από τα ταχέως βυθιζόμενα σωματίδια και της οριζόντιας και κατακόρυφης μεταφοράς του, δηλαδή:

$$\frac{\partial T_{\text{Th}}}{\partial t} = {}^{238}\text{U} \lambda_{T_{\text{Th}}} - {}^{234}\text{Th} \lambda_{T_{\text{Th}}} - P_{T_{\text{Th}}} + V \quad (5.3)$$

^{238}U : η ραδιενέργεια του ουρανίου (Bq m^{-3})

^{234}Th : η ραδιενέργεια του ολικού θορίου (Bq m^{-3}),

$\lambda_{T_{\text{Th}}}$: η σταθερά διάσπασης του ^{234}Th (0.02876 d^{-1}),

$P_{T_{\text{Th}}}$: ο ρυθμός σάρωσης του ^{234}Th από σωματίδια ($\text{Bq m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) και

V : το άθροισμα των ροών της οριζόντιας και κάθετης μεταφοράς ($\text{Bq m}^{-3} \text{ d}^{-1}$).

Οι παραδοχές στις οποίες βασίζεται αυτό το μοντέλο είναι:

- i) ότι επικρατούν συνθήκες σταθερής κατάστασης ($\partial T_{\text{Th}}/\partial t = 0$). Μελέτες που συγκρίνουν τα μοντέλα σταθερής κατάστασης και μη σταθερής κατάστασης δεν έχουν επισημάνει σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο μοντέλων. Το απλούστερο μοντέλο της σταθερής κατάστασης είναι επαρκές για την εκτίμηση της ροής για τις περισσότερες περιβαλλοντικές τοποθεσίες. Σταθερή κατάσταση σημαίνει ότι η ραδιενέργεια του ^{234}Th και ο ρυθμός σάρωσης είναι σταθεροί σε σχέση με τη σταθερά διάσπασης του ^{234}Th ,
- ii) η οριζόντια μεταφορά του ^{234}Th είναι αμελητέα ($V=0$). Σε ορισμένες περιπτώσεις όπως σε παράκτια περιβάλλοντα η οριζόντια μεταφορά από κοντινά εκτός ακτής νερά μπορεί να είναι δυναμικά σημαντική (Luo et al., 2014). Επίσης ένας άλλος τρόπος εισόδου του ^{234}Th στη στήλη ύδατος κοντά στο βυθό είναι η επαναιώρηση του ιζήματος (Evangelίου et al., 2011), και τέλος
- iii) η σάρωση είναι μη αναστρέψιμη.

Με τις παραπάνω παραδοχές ο ρυθμός εξαγωγής του σωματιδιακού ^{234}Th ανά μονάδα επιφάνειας, από την επιφάνεια του ωκεανού έως ένα βάθος z , απλουστεύεται στην εξίσωση (Luo et al., 2014):

$$F_{\text{Th}} = \int_0^z P_{T_{\text{Th}}} dz = \lambda_{T_{\text{Th}}} \int_0^z ({}^{238}\text{U} - {}^{234}\text{Th}) dz \quad (5.4)$$

Το μακρόβιο ^{238}U (με χρόνο ημιζωής 4.5×10^9 χρόνια) είναι διαλυτό στο θαλασσινό νερό και έχει σταθερή συγκέντρωση με το βάθος. Αντίθετα, το θυγατρικό του ^{234}Th έχει μικρό χρόνο ημιζωής (24 ημέρες) και είναι σωματιδιακά ενεργό που σημαίνει ότι είναι πολύ πιθανό να προσκολληθεί σε οποιοδήποτε σωματίδιο κοντά του. Έτσι, βυθίζεται πιο γρήγορα από ότι το ^{238}U με αποτέλεσμα στην επιφάνεια του ωκεανού η ενεργότητα του ^{234}Th να είναι μικρότερη. Στην επιφάνεια του ωκεανού, τα περισσότερα

σωματίδια έχουν βιολογική προέλευση, έτσι το ^{234}Th είναι ένας καλός δείκτης του ποσοστού των οργανικών υλικών που μετακινούνται από την επιφάνεια προς στο βυθό του ωκεανού.

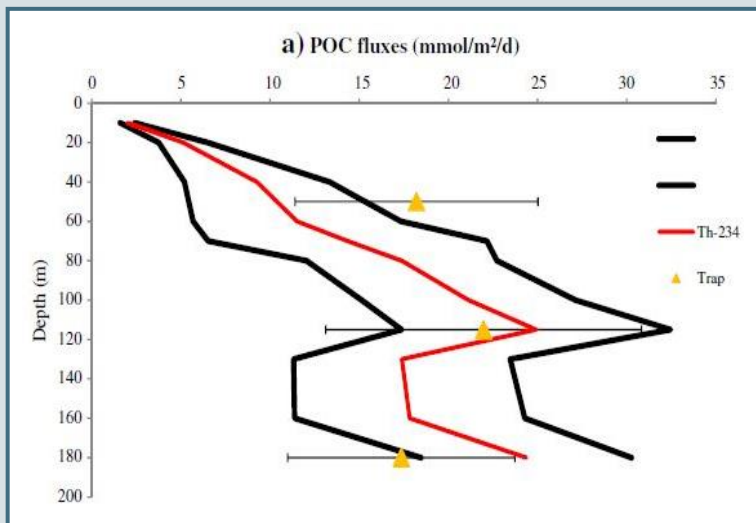
Επομένως, η σχέση 5.3 υπολογίζει το έλλειμμα $^{234}\text{Th}:^{238}\text{U}$ ολοκληρώνοντας τη διαφορά μεταξύ της ραδιενέργειας του ολικού ^{234}Th και την εκτιμώμενη ενεργότητα του ^{238}U (συνήθως μέσω της αλατότητας).

Η ροή του ^{234}Th υπολογίζεται με ακρίβεια περίπου 15%. Για τη βελτίωση της ακρίβειας η ενεργότητα του ^{238}U θα πρέπει να υπολογίζεται άμεσα από τα δείγματα και όχι από την αλατότητα.

Στις παράκτιες ζώνες του ωκεανού οι διαδικασίες που ρυθμίζουν την τύχη του άνθρακα είναι περίπλοκες και μεταβλητές τόσο στο χρόνο όσο και στο χώρο. Οι ανταλλαγές μεταξύ ξηράς και θάλασσας, και ειδικά κοντά σε κατοικημένες περιοχές επηρεάζουν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων. Οι διεργασίες που συμβαίνουν σε παράκτια περιβάλλοντα, όπως η αποσύνθεση και ταφή της οργανικής ύλης και ο σχηματισμός ορυκτών επηρεάζουν τις ωκεάνιες ισορροπίες. Ιδιαίτερα οι μεσογειακές παράκτιες περιοχές λαμβάνουν οργανικό άνθρακα από την απορροή ποταμών, τη διάβρωση ακτών καθώς και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Evangelίου et al., 2011). Επίσης, λόγω του ότι η εύρωτη ζώνη σε αυτές τις περιοχές είναι κοντά ή φτάνει έως την επιφάνεια των ιζημάτων, τα περιβάλλοντα αυτά είναι μοναδικά, καθώς οι διαδικασίες ιζηματογένεσης μπορούν να επηρεάσουν τις πελαγικές διαδικασίες (Waples et al., 2006). Επομένως για την εκτίμηση της ροής σε παράκτια περιοχή είναι απαραίτητη η ολοκλήρωση σε ένα διάστημα βάθους (Luo et al., 2014). Η τελική κατάληξη του οργανικού άνθρακα σε ύδατα με μικρό βάθος δεν είναι σαφής, αν δηλαδή εξάγεται στη βαθιά θάλασσα, θάβεται στα ιζήματα ή μπαίνει πάλι στον κύκλο του άνθρακα.

Η εφαρμογή της μεθόδου $^{234}\text{Th}:^{238}\text{U}$ σε παράκτιες περιοχές μπορεί να περιπλέκεται από παράγοντες όπως η πιθανή απόκλιση από τη σχέση ^{238}U -αλατότητα που προκαλείται από την εισαγωγή γλυκού νερού (Owens et al., 2011). Επίσης σε ύδατα με έλλειψη οξυγόνου, είναι πιθανό το ^{238}U να απομακρύνεται από τη στήλη ύδατος σε αδιάλυτη μορφή μέσω της αναγωγής της διαλυτής κατάστασης του ανθρακικού ουρανίου (uranyl-carbonate state), κατάσταση που συνήθως το βρίσκουμε στη στήλη ύδατος (Luo et al., 2014).

Στον ανοικτό ωκεανό, η ροή του POC γενικά αυξάνεται με το βάθος μέσα στην εύρωτη ζώνη, όπου ο ρυθμός της φωτοσύνθεσης υπερβαίνει το ρυθμό της αναπνοής (παραγωγή CO_2) και στη συνέχεια μειώνεται με το βάθος ως αποτέλεσμα της επαναμεταλλοποίησης της οργανικής ύλης (Εικόνα 5.6).

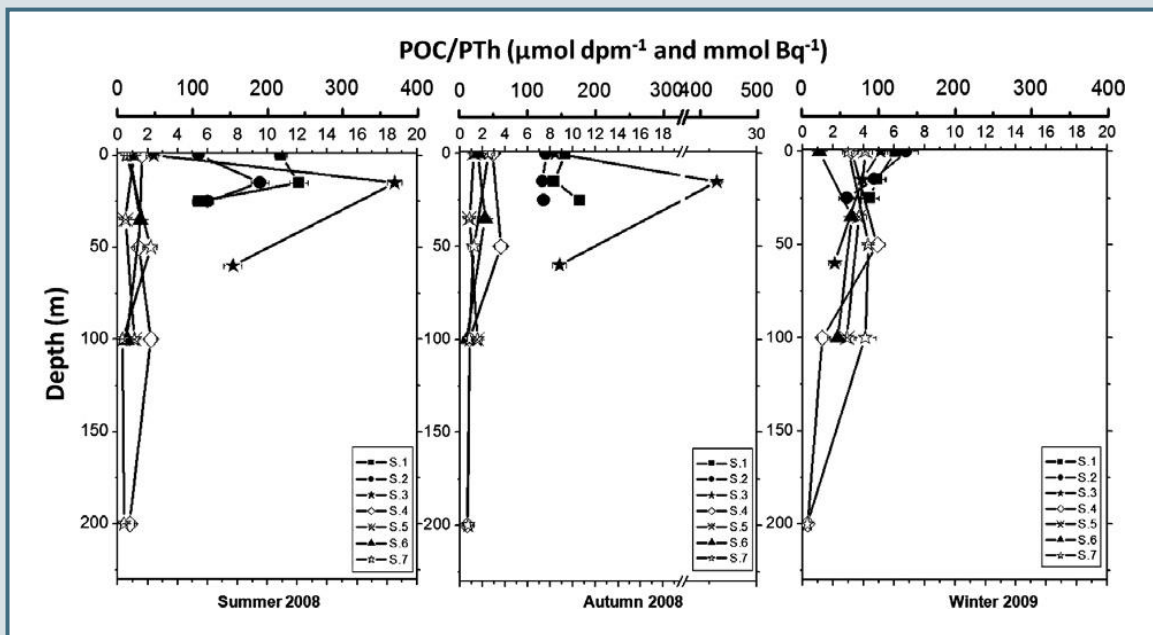


Εικόνα 5.6.
Μέση ροή POC με το βάθος σε ένα φιόρντ στην ακτή της Βρετανικής Κολομβίας. Οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν μια τυπική απόκλιση (Luo et al., 2014). Είναι εμφανής η μείωση του POC στο τέλος της εύφωτης ζώνης (120m) ενώ η μετέπειτα αύξηση πιθανόν οφείλεται σε επαναιώρηση του ιζήματος.

Έχουν δημοσιευτεί αρκετές μελέτες (Evangelίου et al., 2011 ; Speicher et al., 2006 ; Lepore et al., 2009) για τον υπολογισμό εξαγωγής του άνθρακα στον ευρύτερο Ελλαδικό χώρο. Ειδικά στο Σαρωνικό κόλπο και τον κόλπο της Ελευσίνας που θεωρούνται ως τα πλέον μολυσμένα θαλάσσια περιβάλλοντα στην Ελλάδα καθώς έχουν δεχθεί μεγάλα οργανικά φορτία για μεγάλα χρονικά διαστήματα, οι συγκεντρώσεις POC είναι από τις υψηλότερες. Στα τέλη του χειμώνα η παραγωγή οργανικού άνθρακα μέσω της φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτόν φτάνει στο μέγιστο στη Μεσόγειο θάλασσα (Speicher et al., 2006). Έτσι το καλοκαίρι είναι υψηλότερη η ροή εξαγωγής του άνθρακα.

Από μετρήσεις που έγιναν από το καλοκαίρι του 2008 έως το χειμώνα του 2009 από τους Evangelίου κ. ά. (2011) στον Σαρωνικό κόλπο, οι συγκεντρώσεις POC κυμαίνονταν από 1.8-27.8 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Αντίστοιχα, στον όρμο της Ελευσίνας οι συγκεντρώσεις ήταν 3-4 φορές υψηλότερες από ότι στο Σαρωνικό κόλπο λόγω των πολλών βιομηχανιών που λειτουργούν στην περιοχή, ενώ η υψηλότερη τιμή καταγράφεται κοντά στο κέντρο επεξεργασίας λυμάτων της Ψυττάλειας (Εικόνα 5.7). Το χειμώνα του 2009 οι τιμές είναι οι χαμηλότερες ($<\text{LOD}^5 - 11.2 \mu\text{mol L}^{-1}$). Οι ροές εξαγωγής του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα στην στήλη ύδατος κυμαίνονται από 34-661 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ το καλοκαίρι, από 28-205 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ το φθινόπωρο και από 79-297 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ το χειμώνα που δείχνει ότι το φυτοπλαγκτόν έχει άνθηση και το καλοκαίρι και το χειμώνα (Εικόνα 5.7) (Evangelίου et al., 2011).

⁵ Όριο ανίχνευσης (LOD = Limit Of Detection)



Εικόνα 5.7. Προφίλ του λόγου POC/ ^{234}Th σε 7 σταθμούς στον Σαρωνικό κόλπο για 3 διαφορετικές εποχές. Σε κάθε διάγραμμα η πάνω κλίμακα αντιπροσωπεύει τον λόγο σε $\mu\text{mol dpm}^{-1}$ και η κάτω σε mmol Bq^{-1} (Evangelίου et al., 2011).

Οι ροές του ^{234}Th που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την έλλειψη ισορροπίας του λόγου $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ και εκείνες που υπολογίζονται άμεσα από τις παγίδες ιζήματος, συχνά διαφωνούν. Οι ακριβής λόγοι της διαφοράς δεν είναι γνωστοί αλλά υπάρχουν ορισμένες θεωρίες, όπως ότι ίσως να οφείλεται σε ένα γεγονός άνθησης του φυτοπλαγκτόν που οδηγεί σε αύξηση της εξαγωγής του σωματιδιακού ^{234}Th , με αποτέλεσμα το μοντέλο σταθερής κατάστασης να υποτιμά την εξαγωγή του σωματιδιακού ^{234}Th . Ένας άλλος λόγος θα μπορούσε να είναι ότι τα αιωρούμενα σωματίδια δεν είναι αντιπροσωπευτικά των ταχέως βυθιζόμενων σωματιδίων στα οποία οφείλεται η πλειονότητα των εξαγωγών των σωματιδίων από την επιφάνεια του ωκεανού (Charette et al., 1999). Οι Haskell κ. ά., (2013) σε μελέτη τους στην περιοχή του ανατολικού τροπικού στο νότιο Ειρηνικό ισχυρίζονται ότι η διαφορά δεν είναι συνέπεια τοπικών υδροδυναμικών δυνάμεων ή χρονικών διακυμάνσεων στη ροή σωματιδίων, αλλά είναι αποτέλεσμα θεμελιωδών διαφορών μεταξύ των δύο μεθοδολογιών. Επίσης οι Haskell κ. ά., (2013) υποστηρίζουν ότι οι παγίδες ιζήματος, συλλέγουν κυρίως μεγαλύτερα και ταχέως βυθιζόμενα σωματίδια ($>53\mu\text{m}$) και επομένως είναι πιο αποτελεσματική μέθοδος για περιοχές που κυριαρχούν τα συγκεκριμένα σωματίδια, ενώ αναφέρουν μελέτες που δείχνουν ότι τα βραδύτερα βυθιζόμενα σωματίδια είναι πλούσια σε οργανική ύλη και είναι μια σημαντική οδός μεταφοράς POC στο βαθύ ωκεανό. Τελικά, συμπεραίνουν

ότι τα αποτελέσματα με τη μέθοδο της έλλειψης ισορροπίας προσφέρουν πιο ακριβή εκτίμηση της ροής του ^{234}Th .

Για την εκτίμηση της εξαγωγής άνθρακα από την εύρωτη ζώνη εκτός από το έλλειμμα του ^{234}Th έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και άλλα ραδιενεργά ισότοπα που παρουσιάζουν διαταραχή στην ισορροπία με το μητρικό ισότοπο. Έτσι, έχουν μελετηθεί επίσης, τα βραχύβια και σωματιδιακά ενεργά ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.4$ χρόνια) και ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ ημέρες) για την εξαγωγή του άνθρακα μέσω της μη ισορροπίας των λόγων $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ και $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ αντίστοιχα. Πολύ λίγες μελέτες όμως έχουν χρησιμοποιήσει το ^{210}Pb για την εκτίμηση της ροής POC, λόγω της δυσκολίας εύρεσης της ατμοσφαιρικής ροής του ^{210}Pb , καθώς η ατμοσφαιρική συμβολή είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι η παραγωγή του λόγω της διάσπασης του ^{226}Ra (Wei et al., 2011).

Η μέθοδος του ελλείμματος ^{234}Th είναι μια γενική μέθοδος εκτίμησης της ροής σωματιδιακού υλικού και όχι μόνο του οργανικού άνθρακα.

5.2.2. Μέθοδοι Δειγματοληψίας

Παγίδες ιζήματος. Ο καθιερωμένος τρόπος υπολογισμού του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα στη στήλη ύδατος γίνεται με παγίδες ιζήματος που τοποθετούνται σε διαδοχικά βάθη (§ 3.2.3). Κατά τη διάρκεια της μελέτης γίνονται μετρήσεις της θερμοκρασίας, της αλατότητας και του οξυγόνου του ύδατος της εξεταζόμενης περιοχής. Στις παγίδες προστίθεται συμπυκνωμένο χλωριούχο νάτριο και αζίδιο του νατρίου για να περιοριστεί η απώλεια κατά την ανάκτηση και να επιβραδυνθεί η βακτηριακή αποικοδόμηση. Μετά τη συλλογή τα δείγματα κοσκινίζονται για να απομακρυνθούν οι «κολυμβητές» που διαβιούν στο ίζημα, κατόπιν φυγοκεντρίζονται και ξηραίνονται για μετέπειτα ανάλυση. Ο συνολικός άνθρακας υπολογίζεται με αέρια χρωματογραφία (gas chromatography) και ο ανόργανος άνθρακας με ανιχνευτή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 coulometer). Ο οργανικός άνθρακας υπολογίζεται από τη διαφορά του ολικού από τον ανόργανο άνθρακα (Luo et al., 2014).

Μέθοδος ^{234}Th . Το έλλειμμα του ^{234}Th υπολογίζεται σε σχέση με την ραδιενέργεια του μητρικού ^{238}U η οποία είναι ανάλογη με την αλατότητα των υδάτων. Η εξίσωση για τα ανοικτά ωκεάνια ύδατα είναι (Chen et al., 1986):

$$^{238}\text{U} (\text{dpm L}^{-1}) = 0.07065 \times \text{salinity} \quad (5.5)$$

$$\text{ή } ^{238}\text{U} (\text{Bq m}^{-3}) = 1.1775 \times \text{salinity} \quad (5.6)$$

Η σχέση αυτή θα μπορούσε να αποκλίνει εάν στην περιοχή υπάρχει πηγή γλυκού νερού ή κυριαρχούν αναγωγικές συνθήκες. Τα νερά της Μεσογείου γενικά έχουν υψηλότερες τιμές αλατότητας από ότι ο Ατλαντικός

και Ειρηνικός ωκεανός για τους οποίους εκτιμήθηκε αυτή η σχέση, ωστόσο πρόσφατες μελέτες διαπίστωσαν ότι η σχέση είναι επαρκής για τον υπολογισμό της ραδιενέργειας του ^{238}U (Delanghe et al., 2002).

Για τον υπολογισμό του ^{234}Th με επιτόπιες (in situ) μετρήσεις τοποθετούνται αντλίες σε επιλεγμένα βάθη. Από τις αντλίες περνούν όγκοι που κυμαίνονται από 400 έως 1000 λίτρα νερού και διηθούνται μέσω φίλτρων. Οι in situ αντλίες διαχωρίζουν τη διαλυτή από τη σωματιδιακή φάση των σωματιδίων μέσω φίλτρων Whatman (ένα προ-φίλτρο με μέγεθος πόρων 0.5-1μm για τον διαχωρισμό της σωματιδιακής φάσης και 2 φίλτρα εμποτισμένα με MnO_2 για τη διαλυτή φάση) (Baskaran et al., 2009). Ένας μετρητής ροής μετράει τον όγκο του διηθημένου νερού. Τα προ-φίλτρα (pre-filter) ξηραίνονται και ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν υπολειμματικά άλατα. Τα εμποτισμένα φίλτρα ξηραίνονται και ψήνονται στους 350°C , στη συνέχεια η τέφρα τους μεταφέρεται σε βαθμονομημένα δοχεία για ανάλυση. Η μέτρηση της ραδιενέργειας του ^{234}Th γίνεται με ανιχνευτή γερμανίου (HPGe) μέσω της εκπομπής των ακτίνων-γ ενέργειας 63.3 και 92 keV. Τα αποτελέσματα διορθώνονται βάσει της απόδοσης των φίλτρων MnO_2 . Για την μέτρηση του οργανικού άνθρακα χρησιμοποιούνται τα ίδια φίλτρα αλλά πριν την μέτρηση περνάνε από ατμό HCl (10%) για την απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων. Η μέτρηση γίνεται με φασματοσκοπία μάζας (Evangelίου et al., 2011).

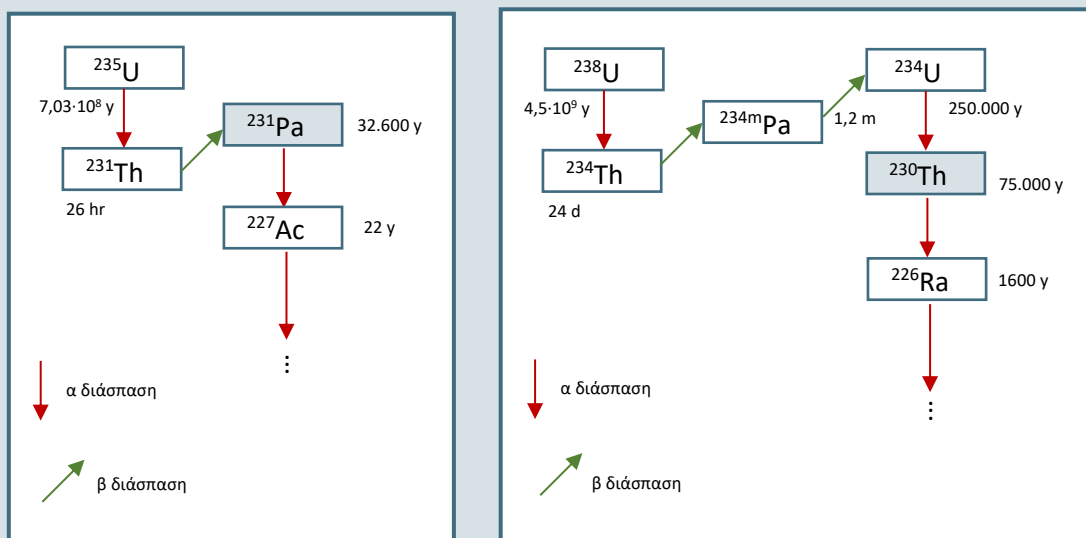
Η μέθοδος που περιγράφεται μετράει το διαλυμένο και το σωματιδιακό μέρος των στοιχείων, όμως μπορεί επίσης να μετρηθεί η ολική συγκέντρωση και το σωματιδιακό μέρος. Επίσης, εκτός από την in situ μέθοδο, μπορεί να γίνει συλλογή δειγμάτων θαλασσινού νερού. Σε αυτήν την περίπτωση προστίθεται γνωστή ποσότητα ^{230}Th για την μέτρηση της απόδοσης των φίλτρων με τεχνικές α-φασματοσκοπίας.

Η συζήτηση για το ποια είναι η καταλληλότερη θέση δειγματοληψίας στη στήλη ύδατος και ποια μέθοδος είναι κατάλληλη για τη μέτρηση του λόγου $\text{POC} / ^{234}\text{Th}$, είναι συνεχής. Υπάρχουν πολλοί λόγοι που η αναλογία στα βυθιζόμενα σωματίδια μπορεί να ποικίλει, όπως η προτιμητέα σάρωση του POC από βυθιζόμενα σωματίδια, η συσσωμάτωση και αποσυσσωμάτωση των σωματιδίων, η αλλαγή στην αναλογία επιφάνεια:όγκος των σωματιδίων και άλλων γεωχημικών και βιολογικών διεργασιών (Buesseler et al., 2006). Η σχέση του λόγου με το μέγεθος των σωματιδίων είναι συχνά συνεπής σε ένα δεδομένο οικοσύστημα, καθώς οι οργανισμοί που παράγουν τα σωματίδια σε κάθε περιοχή είναι συγκεκριμένοι και χρησιμοποιούν συγκεκριμένες διεργασίες παραγωγής σωματιδίων (Haskell et al., 2013).

Η μέθοδος αυτή είναι ακόμα αρκετά περιορισμένη λόγω της απαιτητικής δειγματοληψίας και ανάλυσης.

5.3. Τα ραδιοϊσότοπα πρωτακτίνιο-231 (^{231}Pa) και θόριο-230 (^{230}Th)

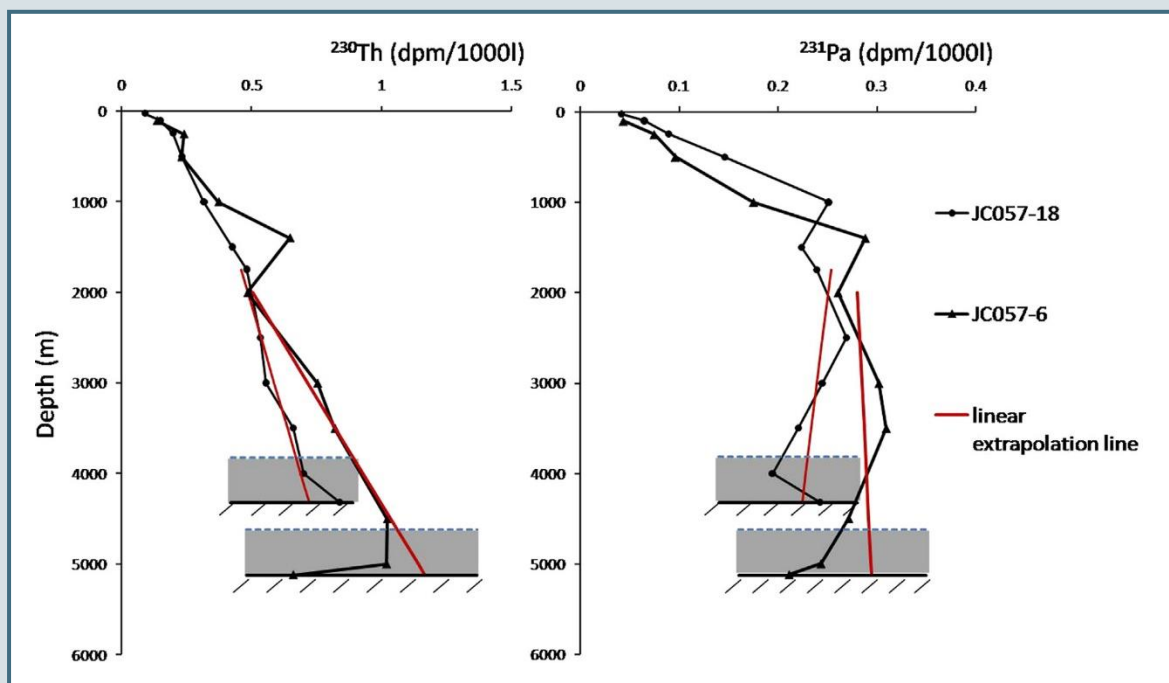
Το ουράνιο, λόγω της διαλυτής φύσης του στο αλμυρό νερό και του μεγάλου χρόνου παραμονής στη στήλη ύδατος (>100 χιλιάδες χρόνια), είναι ομοιόμορφα καταμεμημένο στο θαλασσινό νερό. Έτσι και τα θυγατρικά των ραδιενεργών ισοτόπων του ουρανίου παράγονται ομοιόμορφα στη στήλη ύδατος. Το ραδιενεργό ισότοπο πρωτακτίνιο-231 (^{231}Pa) με χρόνο ημιζωής 32.6 χιλιάδες χρόνια είναι μέλος της φυσικής αλυσίδας του ^{235}U . Συγκεκριμένα, παράγεται από τη διάσπαση-β του ^{231}Th . Το ^{231}Pa διασπάται με εκπομπή σωματιδίων-α σε ακτίνιο-227 (^{227}Ac) και εκπέμπει ασθενή γάμα ακτινοβολία ενέργειας 27 keV και 2.9 keV με ποσοστό 6%. Το θόριο-230 (^{230}Th) με χρόνο ημιζωής 75.2 χιλιάδες χρόνια είναι μέλος της φυσικής αλυσίδας του ^{238}U . Παράγεται με διάσπαση-α του ^{234}U και διασπάται επίσης με εκπομπή σωματιδίων-α σε ^{226}Ra . Εκπέμπει ακτινοβολία-γ ενέργειας 68 keV με ποσοστό 0.6% (Εικόνα 5.8).



Εικόνα 5.8. Παραγωγή και διάσπαση των ^{231}Pa και ^{230}Th .

Τα ραδιοϊσότοπα ^{231}Pa και ^{230}Th προσροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων και βυθίζονται γρήγορα σε σχέση με το μεγάλο χρόνο ημιζωής τους. Η σάρωση είναι μια αναστρέψιμη διαδικασία, δηλαδή τα ισότοπα ^{231}Pa και ^{230}Th θα προσροφώνται και εκροφώνται αρκετές φορές καθώς βυθίζονται προς τον πυθμένα. Η φυσική διαδικασία της προσρόφησης και εκρόφησης από την επιφάνεια των σωματιδίων ονομάζεται αναστρέψιμη σάρωση (reversible scavenging) και παίζει σημαντικό ρόλο στο θαλάσσιο κύκλο πολλών ισοτόπων. Η διαδικασία αυτή προκαλεί μια αύξηση της συγκέντρωσης των ισοτόπων κατά βάθος. Το ^{230}Th ως ισχυρά σωματιδιακά

ενεργό και με χρόνο παραμονής στο θαλασσινό νερό μόνο μερικές δεκαετίες (20-40 έτη), αυξάνεται γραμμικά με το βάθος (Εικόνα 5.9). Ενώ το ^{231}Pa είναι λιγότερο σωματιδιακά ενεργό και ο χρόνος παραμονής του είναι από 100 έως 200 χρόνια. Το προφίλ του ^{231}Pa με το βάθος παρεκκλίνει της γραμμικότητας, ειδικά σε μεγάλα βάθη – κάτω από 1-2 χιλιόμετρα – η αύξηση είναι πολύ μικρή (Rempfer et al., 2017). Αυτό το προφίλ δεν μπορεί να εξηγηθεί με την αναστρέψιμη σάρωση και έχει συσχετιστεί με διάφορες διαδικασίες όπως της πλευρικής ανάμιξης (lateral mixing) ή με περιοχές υψηλής ροής σωματιδίων, όπως κοντά στα ηπειρωτικά όρια (boundary scavenging) ή κοντά στον πυθμένα (bottom scavenging), λόγω των επαναιωρούμενων σωματιδίων καθώς και άλλων διαδικασιών που έχουν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση κατά προτίμηση του ^{231}Pa σε σχέση με το ^{230}Th . (Luo and Allen, 2010, Rempfer et al., 2017). Αν έχουν αποκλειστεί οι παραπάνω λόγοι, αυτό το προφίλ μπορεί να είναι συνέπεια της ανατροπής των υδάτων.



Εικόνα 5.9. Κατακόρυφα προφίλ των ^{231}Pa και ^{230}Th στη στήλη ύδατος κοντά στον ισημερινό (JC057-18) και στο νότιο Ατλαντικό (JC057-6). Η συγκέντρωση του ^{230}Th αυξάνει γραμμικά με το βάθος ενώ η συγκέντρωση του ^{231}Pa αυξάνει μέχρι περίπου τα 1200-1500 m. Κάτω από αυτό το βάθος η συγκέντρωσή του παραμένει σχετικά σταθερή (Deng et al., 2014).

Η συσχέτιση του σωματιδιακού λόγου $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ με το ρυθμό της μεσημβρινής ανατροπής της κυκλοφορίας βασίζεται στη διαφορετική συγγένεια των ισοτόπων αυτών με τα βυθιζόμενα σωματίδια στο θαλασσινό

νερό. Η διαφορετική συνάφεια των ^{231}Pa και ^{230}Th με τον τύπο i σωματιδίου εκφράζεται από τον παράγοντα κλασμάτωσης (fractionation factor) $f_i(\text{Th/Pa})$ (Rempfer et al., 2017).

$$f_i(\text{Th/Pa}) = \frac{(\text{Th/Pa})_{p,i}}{(\text{Th/Pa})_d} = \frac{k_i^{\text{Th}}}{k_i^{\text{Pa}}} \quad (5.7)$$

$$\text{όπου } k_i^j = \frac{A_{p,i}^j \cdot \rho}{A_d^j \cdot C_i} \quad (5.8)$$

$A_{p,i}^j$: η ραδιενέργεια του σωματιδιακού ισοτόπου j (Bq L^{-1}),

ρ : η πυκνότητα του νερού (g L^{-1}),

A_d^j : η ραδιενέργεια του διαλυμένου ισοτόπου j (Bq L^{-1}) και

C_i : η συγκέντρωση του σωματιδιακού τύπου i (g L^{-1}).

Ο συντελεστής κλασμάτωσης έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με το γεωγραφικό πλάτος και το βάθος, από περίπου 1-40 που αντικατοπτρίζει τη μεταβλητή σύνθεση των σωματιδίων εξαγωγής.

Η σάρωση του ^{231}Pa είναι επιπλέον ευαίσθητη στην αφθονία του σωματιδιακού MnO_2 .

Στις περιοχές όπου τα επιφανειακά νερά, με χαμηλές συγκεντρώσεις ^{231}Pa και ^{230}Th , βυθίζονται, οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις των ^{231}Pa και ^{230}Th είναι μικρότερες από αυτές που προβλέπονται από αναστρέψιμη σάρωση (reversal scavenging). Καθώς η βυθιζόμενη μάζα νερού εξαπλώνεται προς τα νότια, τα σωματίδια που βυθίζονται από το ανώτερο στρώμα νερού έχουν μια ενισχυμένη τάση εκρόφησης των ^{231}Pa και ^{230}Th μέχρι να επιτευχθεί η σταθερή συγκέντρωση των ραδιενεργών ισοτόπων (Hayes et al., 2014).

Στη Μεσόγειο θάλασσα τα προφίλ των συγκεντρώσεων των ^{231}Pa και ^{230}Th δείχνουν την αποτελεσματική απομάκρυνση και των δύο ισοτόπων στο ίζημα. Η εφαρμογή ενός μοντέλου τύπου «κουτιού» έδειξε ότι το 94% του ^{231}Pa και το 99.9% του ^{230}Th αφαιρείται στο ίζημα της Μεσογείου, το οποίο ίσως να οφείλεται στην αποδοτικότερη σάρωση στα ηπειρωτικά όρια. Η συγκέντρωση του ^{230}Th σε βαθιά νερά είναι χαμηλότερη από αυτή που προβλέπει το μοντέλο της αναστρέψιμης σάρωσης. Αυτό υποδηλώνει ότι η μετακίνησή του οριζόντια από την κίνηση του νερού είναι γρηγορότερη από την καθίζηση των σωματιδίων. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των δύο ισοτόπων στην ανατολική Μεσόγειο είναι υψηλότερες σε σχέση με τη δυτική Μεσόγειο, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του νερού στην ανατολική λεκάνη ($\tau_w = 61$ y) από ότι στην δυτική λεκάνη ($\tau_w = 15$ y) (Gdaniec et al., 2018).

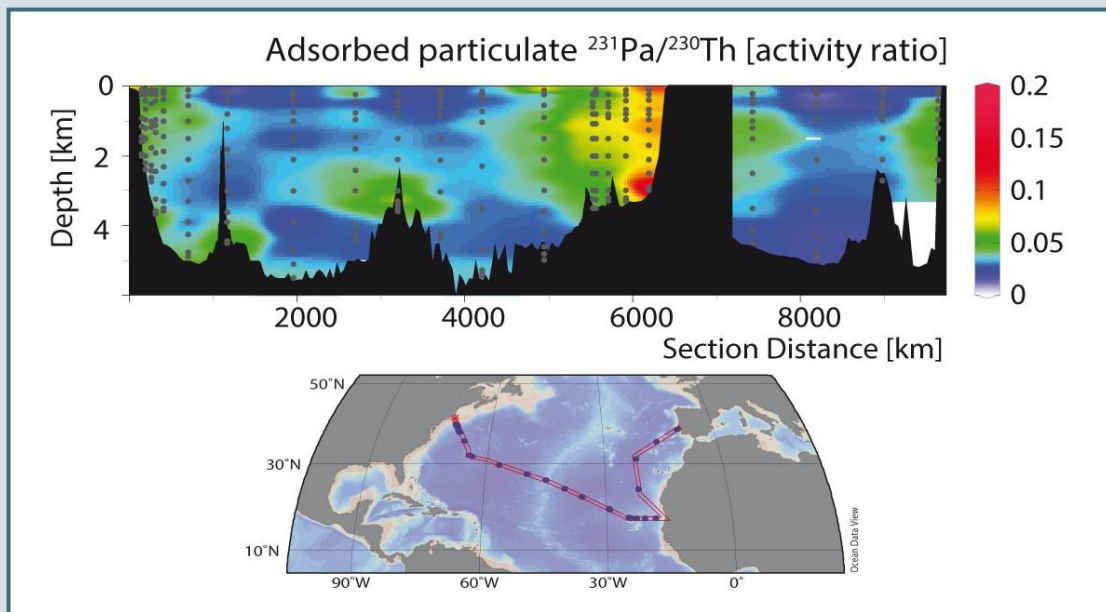
5.3.1. Μελέτη της δυναμικής της ανατροπής της κυκλοφορίας στον Ατλαντικό με ιχνηθέτη το λόγο $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$

Η ανατροπή της κυκλοφορίας στο Βόρειο Ατλαντικό προκαλείται από τη διαφορετική πυκνότητα των υδάτων που έρχονται από τα νότια, τα οποία είναι θερμά και άρα ελαφρύτερα. Όταν τα νερά αυτά, φτάσουν σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, ψύχονται και βυθίζονται σε βαθύτερα στρώματα και επιστρέφουν στον Νότιο Ωκεανό, ενώ η θερμότητα που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα ζεσταίνει την γύρω περιοχή. Η κυκλοφορία του Ατλαντικού Ωκεανού μεταφέρει θερμότητα στα υψηλότερα γεωγραφικά πλάτη και διαμορφώνει το κλίμα στις κοντινές ηπειρωτικές περιοχές. Επίσης, μεταφέρει σημαντική ποσότητα CO_2 από τα επιφανειακά ύδατα στα βαθιά νερά το οποίο έτσι βγαίνει από τον κύκλο του άνθρακα. Αλλαγές στη δύναμη και στη γεωμετρία της ατλαντικής μεσημβρινής ανατροπής της κυκλοφορίας (Atlantic Meridional Overturning Circulation - AMOC) ίσως διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις απότομες μεταβολές στο κλίμα (Luo and Allen, 2010). Τα κλιματικά μοντέλα δείχνουν ότι η προσθήκη γλυκού νερού από την τήξη των πάγων της αρκτικής, αυξάνει την πλευστότητα των επιφανειακών νερών αρκετά, ώστε να ανακόψει την ανατροπή της κυκλοφορίας. Αν και κάτι τέτοιο δεν έχει παρατηρηθεί, στις μετρήσεις που έχουν γίνει κατά τη διάρκεια του σύντομου διαστήματος μελέτης των θαλασσών, απαιτείται η γνώση των πιθανών αλλαγών της κυκλοφορίας πίσω στο χρόνο, για να διαπιστωθεί η επίπτωσή τους στο κλίμα (McManus and Oppo, 2006). Αρκετοί ιχνηθέτες (κυρίως θρεπτικές ουσίες) παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις αλλαγές της ανατροπής της κυκλοφορίας σήμερα αλλά και στο παρελθόν, όμως δεν μπορούν να προσδιορίσουν τις μεταβολές στον ρυθμό της ανατροπής.

Ο λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση των μεταβολών του ρυθμού του AMOC από το τελευταίο παγετώδες μέγιστο⁶ έως σήμερα. Η κύρια πηγή τόσο του ^{231}Pa ($t_{1/2} = 32,760$ έτη) όσο και του ^{230}Th ($t_{1/2} = 75,690$ έτη) είναι η ραδιενεργός παραγωγή από τη διάσπαση του ^{235}U και ^{234}U αντίστοιχα. Έχουν παραπλήσιους ρυθμούς παραγωγής (2.45×10^{-3} dpm m^{-3} yr^{-1} για το Pa και 2.62×10^{-2} dpm m^{-3} yr^{-1} για το Th) καθώς η ισοτοπική αναλογία του ^{238}U (~99.2%) με το ^{235}U (~0.72%) είναι σταθερή. Ο λόγος του ρυθμού παραγωγής των δύο ισοτόπων $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ είναι σταθερός με τιμή 0.093 στη στήλη ύδατος (McManus et al., 2004). Τα ^{231}Pa και ^{230}Th είναι σωματιδιακά ενεργά και απομακρύνονται γρήγορα στον πυθμένα με σάρωση σωματιδίων. Ο μέσος χρόνος διέλευσης των βαθέων υδάτων στον Ατλαντικό σήμερα είναι περίπου 200 χρόνια, είναι δηλαδή περίπου ισοδύναμος με το χρόνο

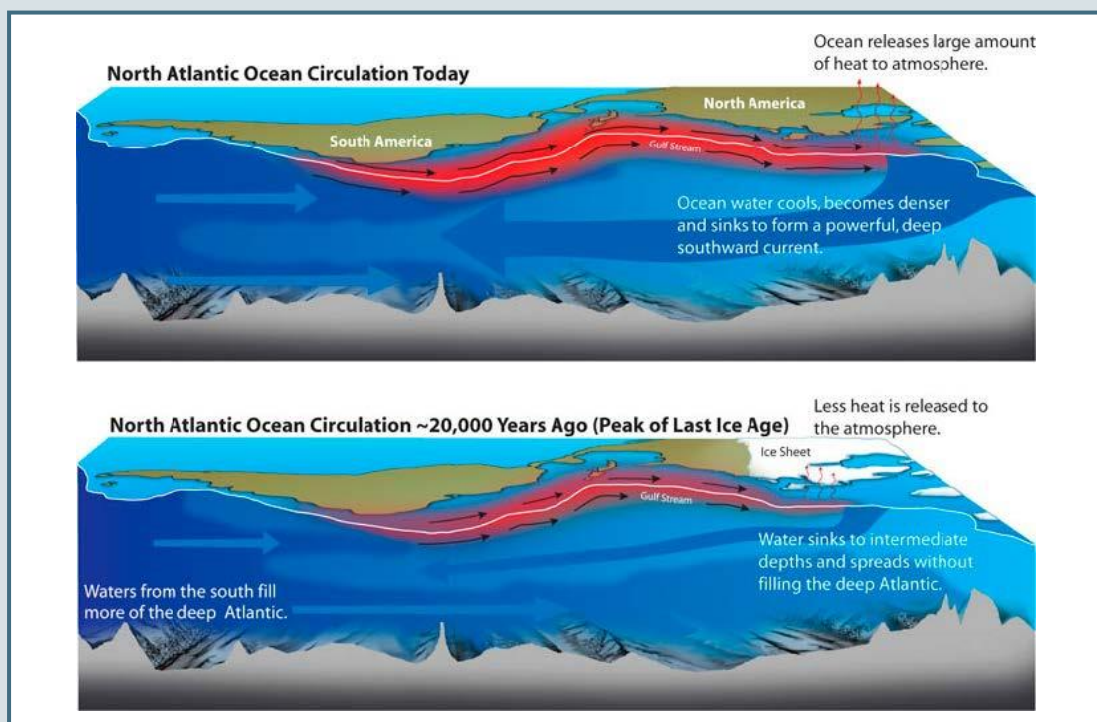
⁶ Το τελευταίο παγετώδες μέγιστο (Last Glacial Maximum) συνέβη πριν περίπου 26,500 χρόνια κατά τη διάρκεια του οποίου οι πάγοι κάλυπταν τη γη στο μέγιστο βαθμό.

παραμονής του ^{231}Pa στην υδάτινη στήλη. Έτσι, σχεδόν η μισή ποσότητα του ^{231}Pa που παράγεται στον Ατλαντικό εξάγεται στο νότιο ωκεανό μέσω της κυκλοφορίας των υδάτων (Luo and Allen, 2010). Αντιθέτως το ^{230}Th με τον πολύ μικρότερο χρόνο παραμονής, περίπου 30 χρόνια, απομακρύνεται στα ιζήματα του Ατλαντικού και μια μικρή ποσότητα μόνο εξάγεται στον νότιο ωκεανό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η περίσσεια του λόγου $(^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th})_{\text{xs}}$ (στο εξής ως $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$) στα σύγχρονα ιζήματα του Βόρειου Ατλαντικού να είναι μικρότερη από την τιμή 0.093 (Εικόνα 5.10), ενώ στο νότιο ωκεανό βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (Deng et al., 2014).



Εικόνα 5.10. Ο λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ στο βόρειο Ατλαντικό είναι γενικά μικρότερος από το ρυθμό παραγωγής 0.093. Οι υψηλότερες τιμές κοντά στο Πράσινο Ακρωτήριο είναι συνεπείς με τη θεωρία της συνοριακής σάρωσης (Hayes et al., 2015).

Η μέτρηση του λόγου στα ιζήματα του βόρειου Ατλαντικού δείχνει την ιστορία των αλλαγών της ανατροπής της κυκλοφορίας. Όταν ο ρυθμός της ανατροπής της κυκλοφορίας επιβραδύνεται, η συγκέντρωση του πρωτακτινίου στα ιζήματα είναι αυξημένη και αντίστοιχα ο λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ είναι αυξημένος, ενώ έχουμε το μέγιστο 0.093 για συνολική παύση. Σήμερα ο ρυθμός της ανατροπής της κυκλοφορίας είναι μέγιστος, που σημαίνει ότι τα νερά που βυθίζονται δημιουργούν ένα βαθύ και ισχυρό ρεύμα που κινείται νότια. Η σύγκριση των αρχείων από την ανατροπή της κυκλοφορίας με αυτά του κλίματος κατά την τελευταία εποχή των παγετώνων δείχνουν ότι όταν η ανατροπή της κυκλοφορίας ελαττώνεται το κλίμα στην περιοχή του βόρειου Ατλαντικού είναι κρύο καθώς η θερμότητα ελευθερώνεται σε χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη (McManus and Oppo, 2006) (Εικόνα 5.11).



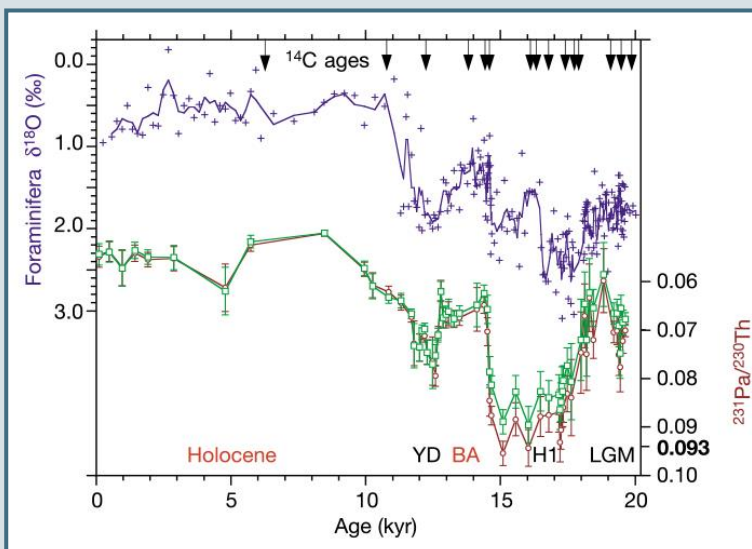
Εικόνα 5.11. Σήμερα (άνω εικόνα) η ανατροπή της κυκλοφορίας φέρνει ζέστη στο βόρειο Ατλαντικό και παράγει μια μεγάλη μάζα νερού που κινείται νότια. Πριν από περίπου 20.000 χρόνια (κάτω εικόνα) τα επιφανειακά νερά βυθίζονται σε ενδιάμεσα βάθη και εξαπλώνονται σε μικρότερο βαθμό. Το κλίμα είναι πιο ψυχρό στο βόρειο Ατλαντικό. (E. Paul Oberlander, <http://www.whoi.edu/oceanus/>).

Ο McManus και άλλοι (2004) με ανάλυση δειγμάτων ιζήματος στην ευρύτερη περιοχή των Βερμούδων παρατηρούν ότι ο λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ στα σύγχρονα ιζήματα είναι περίπου 0.055 που αναλογεί σε απομάκρυνση περίπου του 10% του ^{230}Th και περίπου 50% του ^{231}Pa από την ανατροπή της κυκλοφορίας. Παρόμοιες τιμές έχουμε για σχεδόν όλη την ολόκαινο εποχή ενώ κατά την εποχή των παγετώνων η ροή μειώνεται κατά 30%-40%. Εντυπωσιακή είναι η παύση του AMOC περίπου πριν 17.5 χιλιάδες χρόνια που διήρκεσε για πάνω από 2000 χρόνια, περίοδος που συμπίπτει με μια μεγάλη έκτασης τήξης των πάγων (Εικόνα 5.12).

Η δυναμική της ανατροπής της κυκλοφορίας στη σύγχρονη εποχή που θεωρείται ότι είναι στο μέγιστο ρυθμό της, έχει υπολογιστεί στα 24Sv (Sverdrup – ωκεανογραφική μονάδα μέτρησης ρυθμού, όπου $1\text{Sv} = 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Η ιζηματογενής αναλογία του $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ δεν εξαρτάται μόνο από την κυκλοφορία αλλά μπορεί να επηρεαστεί από άλλους παράγοντες, όπως τη σύνθεση των σωματιδίων, το μέγεθος των σωματιδίων, τη ροή των σωματιδίων καθώς και το βάθος του νερού (Lippold et al., 2016). Το βιογενές πυρίτιο (bSi) γνωστό και ως σπάλιο (opal), μια σημαντική θρεπτική ουσία για

συγκεκριμένους θαλάσσιους οργανισμούς, απομακρύνει κατά προτίμηση το ^{231}Pa . Γεγονός που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη σύνθεση των ιζημάτων. Επίσης, τα ιζήματα στα ρηχά νερά του βόρειου Ατλαντικού χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ως αποτέλεσμα της αποτελεσματικότερης σάρωσης κοντά στην επιφάνεια (Luo and Allen, 2010). Αυξημένη σάρωση παρατηρείται επίσης κοντά στα όρια του ωκεανού, μια διαδικασία γνωστή ως συνοριακή σάρωση (boundary scavenging). Επιπλέον, οι μεταβολές της ολικής ροής των σωματιδίων σε ένα συγκεκριμένο θαλάσσιο χώρο εξαρτώνται από τις τοπικές διακυμάνσεις της βιολογικής δραστηριότητας καθώς τα σωματίδια βύθισης αποτελούνται κυρίως από βιογενή συστατικά στο μεγαλύτερο μέρος του ανοικτού ωκεανού (Hayes et al., 2014). Έτσι, η δυναμική του AMOC από το λόγο $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ θα πρέπει να εκτιμάται από δείγματα σε διάφορα βάθη και γεωγραφικά πλάτη, καθώς παρόμοια προφίλ $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ μπορούν να σχηματιστούν από διαφορετικά AMOC ανάλογα τη θέση.



Εικόνα 5.12. Ο ιζηματογενής λόγος $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ με την ηλικία των ιζημάτων. Τα πράσινα τετράγωνα είναι ο λόγος της περίσσειας των ^{231}Pa και ^{230}Th με μετρήσεις του ^{238}U ενώ οι κόκκινοι κύκλοι με μετρήσεις του ^{232}Th . Οι κάθετοι άξονες είναι ανεστραμμένοι. Τα βέλη υποδηλώνουν σημεία ελέγχου της ηλικίας. Οι χρονικές περιόδους υπολογίστηκαν από το $\delta^{18}\text{O}$. Τα διαστήματα ζέστης (Holocene, BA) είναι με κόκκινα γράμματα ενώ κρύου (YD, H1, LGM) με μαύρα (McManus et al., 2004).

Η μέτρηση και μελέτη του λόγου $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ στη στήλη ύδατος του Ατλαντικού συνεχίζεται ώστε να παρατηρηθούν τυχόν μεταβολές στην κυκλοφορία των υδάτων λόγω της αλλαγής του κλίματος. Η υπερθέρμανση του πλανήτη αποδυναμώνει την ανατροπή της κυκλοφορία όπως έχουν δείξει μελέτες (π. χ. Caesar et al., 2018) έως και 15%.

Σε αντίθεση με τον Ατλαντικό, η μεσημβρινή κυκλοφορία ανατροπής του Ειρηνικού συμβαίνει σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα, πάνω από 500 χρόνια, σε σχέση με τον Ατλαντικό και καταλαμβάνει μεγαλύτερη χωρική κλίμακα. Στον Ειρηνικό τα βαθιά νερά που προερχόμενα από το νότο αναδύονται στα βόρεια μεσαία γεωγραφικά πλάτη και επιστρέφουν στο

νότο ως επιφανειακά νερά πλέον. Οι μελέτες για την αναδιανομή του ^{231}Pa στον Ειρηνικό δεν έχουν δείξει μια σαφή συσχέτιση του ισοτόπου με την ανατροπή των υδάτων του Ειρηνικού (Hayes et al., 2014).

Ο Lippold κ. ά. (2016) παράλληλα με τις μετρήσεις των ισοτόπων $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ προσδιόρισε την ισοτοπική σύνθεση του νεοδυμίου ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) ως έναν ιχνηθέτη της προέλευσης της μάζας των υδάτων. Το σταθερό ισότοπο ^{143}Nd παράγεται με άλφα διάσπαση από το σαμάριο-147 (^{147}Sm) με χρόνο ημιζωής 1.06×10^{11} χρόνια. Το ραδιενεργό ισότοπο ^{144}Nd έχει χρόνο ημιζωής 2.3×10^{15} χρόνια. Κατά τη διάρκεια μερικής τήξης και κρυστάλλωσης των πετρωμάτων δημιουργούνται χαρακτηριστικές αναλογίες $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Laukert et al., 2019). Αυτές οι αναλογίες ποικίλουν ως συνάρτηση της ηλικίας του πετρώματος αλλά και της λιθολογίας και εκφράζονται ως ϵ_{Nd} που υποδηλώνει την απόκλιση του λόγου $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ από την αναλογία 0.512638 (parts per 10,000) του chondritic uniform reservoir⁷. Το νεοδύμιο εισάγεται στον ωκεανό κυρίως από τη διάβρωση του ηπειρωτικού φλοιού μέσω ποταμών ή από την ατμόσφαιρα και ενσωματώνεται στο υδάτινο περιβάλλον λόγω της διαλυτής του φύσης. Ο χρόνος παραμονής του Nd στον ωκεανό είναι παρόμοιος με τον χρόνο ανάμιξης των υδάτων του ωκεανού, περίπου 1500 χρόνια (Goswami et al., 2014). Ο χρόνος αυτός επιτρέπει τη μεταφορά του Nd στον ωκεανό αλλά δεν είναι αρκετά μεγάλος για να ομογενοποιηθεί παγκοσμίως. Αυτή η ανομοιογένεια της ισοτοπικής σύστασης ϵ_{Nd} μεταξύ των διαφόρων υδάτινων μαζών τον καθιστά κατάλληλο ιχνηθέτη για την προέλευση υδάτινων μαζών. Στο βόρειο Ατλαντικό, μεγάλα τμήματα της βόρειας Αμερικής χαρακτηρίζονται από μια μη ραδιενεργή ισοτοπική σύνθεση Nd σε αντίθεση με τα ύδατα που προέρχονται από τον αρκτικό κύκλο.

5.3.2. Μέθοδοι Δειγματοληψίας

Ο βασικός τρόπος μελέτης της κυκλοφορίας των ωκεανών γίνεται με ενδείξεις που διατηρούνται στα ιζήματα για χιλιάδες χρόνια. Τα ιζήματα περιέχουν απολιθωμένα κελύφη από έναν μονοκύτταρο οργανισμό (foraminifera) στο μέγεθος του κόκκου της άμμου. Τα κελύφη έχουν διαφορές στα ιχνοστοιχεία και στα ισότοπα του άνθρακα ανάλογα τις συνθήκες που επικρατούσαν στο θαλασσινό νερό κατά την περίοδο που ζούσαν. Οι οργανισμοί foraminifera ζουν σε βαθιά νερά έτσι όταν η ανατροπή της κυκλοφορίας είναι έντονη, τα κελύφη εμπλουτίζονται με ιχνοστοιχεία όπως ο ^{14}C ή ^{18}O . Το επιφανειακό νερό είναι πλούσιο σε στοιχεία

⁷ Επιστημονικό μοντέλο για τη μέση χημική σύνθεση του ηλιακού νεφελώματος από το οποίο σχηματίστηκε το ηλιακό σύστημα.

που παράγονται στην ατμόσφαιρα όπως ο άνθρακα-14 και το ^{18}O , έτσι καθώς βυθίζεται σε μεγάλο βάθος εμπλουτίζει τα βαθιά νερά και έτσι φτάνουν στα κελύφη των μικροοργανισμών. Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί ιχνηθέτες όπως οι λόγοι $\delta^{13}\text{C}$ και Cd/Ca οι οποίοι δείχνουν ότι η κατανομή της μάζας νερού στον βόρειο Ατλαντικό κατά τη διάρκεια του μέγιστου του τελευταίου παγετώνα ήταν σημαντικά διαφορετική από ότι είναι σήμερα (Lippold et al., 2016). Τα κελύφη των οργανισμών foraminifera χρησιμοποιούνται επίσης για τη στρωματογραφία των ιζημάτων και για την εκτίμηση της θερμοκρασίας με μέτρηση του λόγου $\delta^{18}\text{O}$.

Τα ισότοπα του άνθρακα και τα ιχνοστοιχεία παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία της κυκλοφορίας, όμως δεν δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη ροή των θαλάσσιων μαζών, επιπλέον το σήμα $\delta^{13}\text{C}$ επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, γι' αυτό προτιμάται η μέτρηση των ραδιενεργών ισotόπων του πρωτακτινίου και του θορίου. Η μέτρηση των ισotόπων γίνεται με φασματοσκοπία μάζας των ιζημάτων ή του νερού που συλλέγονται. Οι μετρήσεις νερού γίνονται επίσης με φασματοσκοπία-α η οποία όμως απαιτεί πολύ μεγάλες ποσότητες θαλάσσιου ύδατος καθώς και επεξεργασία υγρής χημείας.

Η μέθοδος μέτρησης της ραδιενέργειας των ισotόπων σε θαλασσινό νερό είναι συνήθως η φασματοσκοπία μάζας, μια μέθοδος πολύ ευαίσθητη που επιτρέπει τη μέτρηση των δύο ραδιοϊσοτόπων σε λίγα λίτρα θαλασσινού νερού (10-20 λίτρα) με καλή απόδοση. Η απόδοση της μεθόδου όμως περιορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως ότι το μόνο διαθέσιμο ισότοπο για βαθμονόμηση του ^{231}Pa είναι το βραχύβιο ^{233}Pa ($t_{1/2} = 26.9$ ημέρες), που απαιτεί άμεση μέτρηση του δείγματος. Τα δείγματα συλλέγονται με φιάλες Niskin που τοποθετούνται σε ροζέτα. Κατόπιν ξηραίνονται για τη μέτρηση της συνολικής συγκέντρωσης των ισotόπων ή διηθούνται για τη συγκέντρωση της διαλυτής μορφής. Στα δείγματα προστίθενται γνωστή ποσότητα ^{229}Th , ^{233}Pa και FeCl_3 . Μετά από περίπου 12 ώρες ρυθμίζεται το pH σε περίπου 9 και γίνεται προσθήκη πυκνού NH_4OH για να καταβυθιστεί το σχηματιζόμενο $\text{FeO}(\text{OH})$ που απορροφά και τα ραδιενεργά ισότοπα. Το ίζημα που προκύπτει φυγοκεντρείται και στην συνέχεια τα Th, Pa και U διαχωρίζονται με χρωματογραφία ανταλλαγής ανιόντων. Ακολούθως, γίνεται η μέτρηση των ισotόπων με φασματοσκοπία μάζας (Choi et al., 2001).

Η μέτρηση της ραδιενέργειας των ισotόπων σε ιζήματα που συλλέγονται με παγίδες ιζήματος γίνεται επίσης με φασματοσκοπία μάζας. Τα δείγματα αλέθονται και γίνεται προσθήκη των δεικτών ^{233}Pa και ^{229}Th , στη συνέχεια διαλύονται σε μείγμα HNO_3 , HF και HClO_4 . Ένα μέρος του διαλύματος επισημαίνεται με ^{236}U και ^{229}Th για ανάλυση των ^{238}U και ^{232}Th . Το

υπόλοιπο διάλυμα χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των ^{231}Pa και ^{230}Th με χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων. Η υποστηριζόμενη ραδιενέργεια των ^{231}Pa και ^{230}Th μπορεί να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας 2 ανεξάρτητες διορθώσεις. Ο πρώτος τρόπος είναι με μέτρηση της συνολικής ραδιενέργειας του ^{238}U και η δεύτερη με μέτρηση της συνολικής ενεργότητας του ^{232}Th , θεωρώντας ότι υπάρχει μια σταθερή αναλογία $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ στα ιζήματα του Ατλαντικού ίση με 0.57 (McManus et al., 2004). Η αναλογία $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ στο έδαφος αν και παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις που εξαρτώνται από το πέτρωμα κάθε περιοχής μπορούμε να πούμε ότι μια μέση τιμή είναι περίπου στο 1. Στην Ελλάδα από μελέτη του ΕΜΠ έχει βρεθεί ότι η αναλογία $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ στο έδαφος κατά μέσο όρο είναι ~ 1 (Anagnostakis et al., 2005).

Οι συγκεντρώσεις των ^{233}Pa και ^{229}Th που μετριοούνται διορθώνονται για να αφαιρεθεί η ποσότητα που παράχθηκε μετά από τη συλλογή των δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Επίλογος

Οι ωκεανοί είναι ο μεγαλύτερος φυσικός πόρος της γης, ο τόπος προέλευσης των περισσότερων μορφών ζωής και η πηγή επιβίωσης για εκατοντάδες εκατομμύρια ανθρώπους. Οι υδάτινοι πόροι, καταλαμβάνουν περίπου το 70% της επιφάνειας της γης και βοηθούν στη διατήρηση της οικολογικής ισορροπίας και του κλίματος του πλανήτη μας. Στην εποχή μας, οι ωκεανοί είναι σε ανησυχητική κατάσταση, η εκμετάλλευση των περιορισμένων πόρων τους, η αύξηση της θαλάσσιας ρύπανσης και η καταστροφή περιοχών μοναδικών ενδιαιτημάτων, θέτει άμεση ανάγκη αντιμετώπισης αυτών και άλλων προβλημάτων.

Από τη δημιουργία της γης, υπάρχουν φυσικά ραδιενεργά ισότοπα στα οικοσυστήματα της γης. Αυτά τα ραδιενεργά ισότοπα εκπέμπουν ακτινοβολία, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ισότοπο. Τα φυσικά ραδιενεργά ισότοπα είναι μοναδικά εργαλεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη πολλών θαλάσσιων διεργασιών μεταξύ των οποίων είναι η μεταφορά της ρύπανσης στις ακτές και στους ωκεανούς.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία έγινε μια προσπάθεια να αναφερθούν οι κυριότερες τεχνικές οι οποίες, βασιζόμενες στην αξιοποίηση των φυσικών και τεχνητών ραδιενεργών ισότοπων ως ιχνηλατών, χρησιμοποιούνται σήμερα για την κατανόηση περιβαλλοντικών διεργασιών που αφορούν τη μεταφορά, διασπορά και καθίζηση χημικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Ραδιενεργοί ιχνηθέτες όπως το ^7Be , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{234}Th , ο λόγος $^{213}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ και τα ισότοπα του ραδίου είναι εξαιρετικά εργαλεία στην εκτίμηση σημαντικών διεργασιών για την αλλαγή του κλίματος και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Αναφέρονται διεργασίες, οι οποίες είναι ουσιώδεις στη διατήρηση της ισορροπίας του υδάτινου οικοσυστήματος, όπως της ροής μεταφοράς ιχνοστοιχείων και αερίων από την ατμόσφαιρα

στο υδάτινο περιβάλλον, της εξαγωγής σωματιδιακού οργανικού άνθρακα από την επιφάνεια στον πυθμένα των ωκεανών και της ανατροπής της ωκεάνιας κυκλοφορίας στο βόρειο Ατλαντικό. Επίσης περιγράφονται διεργασίες όπως ο ρυθμός ιζηματογένεσης και η εκροή υποθαλάσσιων υπόγειων υδάτων σε συστήματα εκβολών επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Αυτά τα συστήματα αφορούν κυρίως παράκτιες ζώνες που αποτελούν τόπο διαβίωσης μεγάλου μέρους του παγκόσμιου πληθυσμού και απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή λόγω της ευαισθησίας τους στη ρύπανση.

Οι χρήσεις των ραδιενεργών ισοτόπων ως ιχνηθετών σε διεργασίες του υδάτινου περιβάλλοντος δεν περιορίζονται μόνο στις διεργασίες που έχουν περιγραφεί σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία αλλά και πολλών άλλων που δεν ήταν δυνατών να συμπεριληφθούν. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι τεχνητοί ιχνηθέτες (artificial tracers) ανθρωπογενούς προέλευσης που παρόλο που βρέθηκαν στο υδάτινο περιβάλλον από πυρηνικά ατυχήματα και πυρηνικές δοκιμές έχουν αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους ως ιχνηθέτες.

Για παράδειγμα, το ιώδιο-129 (^{129}I) είναι ένα μακρόβιο ραδιενεργό ισότοπο ($t_{1/2} = 15.7 \times 10^6$ χρόνια) το οποίο αν και παράγεται στην ατμόσφαιρα με αντιδράσεις θρυμματισμού (spallation) των πυρήνων του στοιχείου ξένον (Xe) καθώς αλληλεπιδρούν με την κοσμική ακτινοβολία, η κυρίαρχη πηγή του στο περιβάλλον είναι από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως οι πυρηνικές δοκιμές και τα πυρηνικά ατυχήματα. Λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του ιωδίου στο νερό, ο λόγος $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της κυκλοφορίας θαλάσσιου νερού, καθώς και του τρόπου διασποράς βραχύβιων ραδιενεργών ισοτόπων ιωδίου (^{131}I), τα οποία απελευθερώνονται από πυρηνικά ατυχήματα (Fan et al., 2013). Η χρήση του ^{129}I με ένα άλλο επίσης ανθρωπογενούς προέλευσης μακρόβιο ισότοπο το ουράνιο-236 (^{236}U) ($t_{1/2} = 23 \times 10^6$ χρόνια), αποτελούν ένα συμπληρωματικό ωκεανογραφικό ιχνηθέτη. Ο λόγος $^{129}\text{I}/^{236}\text{U}$ έχει χρησιμοποιηθεί ως ιχνηθέτης της διαδρομής μάζας νερού σε πολλές περιοχές του πλανήτη και ειδικά στον Αρκτικό Ωκεανό (Casacuberta et al., 2016).

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι με τους τεχνητούς ιχνηθέτες μπορεί να εκτιμηθεί η ηλικία των υπόγειων υδάτων. Ραδιενεργά ισότοπα όπως το τρίτιο (^3H) ($t_{1/2} = 12.3$ χρόνια) και το θυγατρικό του ήλιο ^3He όπως και το κρυπτό-85 (^{85}Kr) ($t_{1/2} = 10.8$ χρόνια) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ηλικίας πρόσφατων μαζών νερού (εκροή μετά το 1955). Ενώ μακρόβιοι ιχνηθέτες όπως το αργό-39 (^{39}Ar) ($t_{1/2} = 269$ χρόνια) και ο άνθρακας-14 (^{14}C) ($t_{1/2} = 5720$ χρόνια), εφαρμόζονται για την εκτίμηση μεγαλύτερης ηλικίας νερού (Avrahamov et al., 2018).

Πολλά ακόμη ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρησιμοποιηθεί ή εξετάζεται η ικανότητά τους να αποτελέσουν ιχνηθέτες θαλάσσιων διεργασιών. Ένας βασικός παράγοντας για τη χρήση ενός ραδιενεργού ισότοπου ως ιχνηθέτη είναι η εύκολη ανίχνευσή του. Γι' αυτό η εξέλιξη και ανάπτυξη ανιχνευτικών διατάξεων είναι επίσης σημαντική, ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση ισωτόπων σε μικρά περιβαλλοντικά δείγματα, όπως επίσης να είναι εφικτή η μέτρηση ραδιενεργών ισωτόπων με μικρές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

Ο βαθύτερος στόχος αυτής της Διπλωματικής Εργασίας είναι να παρουσιαστούν ορισμένα από τα οφέλη της πυρηνικής τεχνολογίας και των ραδιενεργών ισωτόπων τα οποία δεν είναι ιδιαίτερα γνωστά. Ο όρος «ραδιενέργεια» αποτελεί ένα αμφιλεγόμενο θέμα για την κοινή γνώμη. Αν και τις τελευταίες δεκαετίες η πυρηνική τεχνολογία και οι ραδιενεργές πηγές έχουν αποδειχθεί όχι μόνο χρήσιμες σε βιομηχανικές εφαρμογές αλλά και απαραίτητα εργαλεία όπως στην ιατρική για λόγους διάγνωσης και θεραπείας, παρόλο αυτά υπάρχει ακόμα δυσπιστία. Η πυρηνική ενέργεια έχει αναγνωριστεί ευρέως ως ρεαλιστική λύση για την αντιμετώπιση των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών, όμως θέματα όπως η διαχείριση των πυρηνικών αποβλήτων, η χρήση της πυρηνικής ενέργειας ως πολεμικό όπλο αλλά κυρίως ο φόβος για ένα πυρηνικό ατύχημα, είναι οι λόγοι για τους οποίους οι άνθρωποι εξακολουθούν να θεωρούν την πυρηνική ενέργεια ως μια επικίνδυνη τεχνολογία.

Αναμφίβολα, η ραδιενέργεια είναι επιβλαβής για τους ζωντανούς οργανισμούς, όμως συνυπάρχουμε με τη ραδιενέργεια σε όλη τη διάρκεια της ζωής μας, καθώς μας περιβάλλει. Η ραδιενέργεια υπάρχει στο φυσικό περιβάλλον στο οποίο ζούμε αφού προέρχεται από το έδαφος, την ατμόσφαιρά και το νερό. Πριν από περίπου 100 χρόνια, με την ανακάλυψη της ραδιενέργειας, έως και σήμερα έχουν προκύψει πολυάριθμες ωφέλιμες εφαρμογές της. Όσον αφορά το περιβάλλον, οι πυρηνικές και ισωτοπικές τεχνικές ανίχνευσης στοιχείων και ισωτόπων αντίστοιχα, οι οποίες καλύπτονται κάτω από το γενικό τίτλο «πυρηνικές αναλυτικές τεχνικές (Nuclear Analytical Techniques), χρησιμοποιούνται με πολλούς τρόπους σε στεριά, ατμόσφαιρα και υδάτινο περιβάλλον.

Για την ενίσχυση της κατανόησης των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και τη βελτίωση της διαχείρισης και της προστασίας τους, έχουν επιστρατευτεί αρκετές ισωτοπικές τεχνικές. Οι πυρηνικές μέθοδοι βοηθούν στην κατανόηση της ιστορίας και της εξέλιξης του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη βελτίωση τη γνώσης μας για τις θαλάσσιες βιολογικές διεργασίες. Οι ραδιενεργοί και σταθεροί ιχνηθέτες ισωτόπων χρησιμοποιούνται στην παρακολούθηση της κίνησης διαφόρων

βαρέων μετάλλων και βιομηχανικών ρύπων. Η ρύπανση του ωκεανού είναι εκτεταμένη και σε πολλές περιπτώσεις, μη αναστρέψιμη. Η θάλασσα απορροφά τα αέρια του θερμοκηπίου και βοηθάει στην πρόληψη της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Οι ρυπασμένοι ωκεανοί όμως, είναι λιγότερο ικανοί να εξάγουν τον άνθρακα στα ιζήματα ώστε να αποτρέψουν την ανεξέλεγκτη αλλαγή του κλίματος. Τα ραδιενεργά ισότοπα μπορούν να βοηθήσουν στη μελέτη για την τύχη των ρύπων στα οικοσυστήματα και έτσι να συμβάλουν στην παγκόσμια οικολογική ισορροπία.

Επομένως, η πυρηνική τεχνολογία έχει και θετική πλευρά στο περιβάλλον καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βελτιωθεί η κατανόηση της υγείας των ωκεανών και για την πρόληψη περαιτέρω επιδείνωσης. Φυσικά, τα πυρηνικά συστήματα πρέπει να διαχειρίζονται προσεκτικά με τον μέγιστο σεβασμό για την ασφάλεια του ανθρώπου και του περιβάλλοντος.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Δασενάκης Μ., Λαδάκης Μ., Καραβόλτσος Σ., Παρασκευοπούλου Β., 2015, Χημική Ωκεανογραφία, Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα.
- Ελευθερίου, Γ.Δ., 2014, Εκτίμηση και χωροχρονική διασπορά ραδιονουκλιδίων στο υδάτινο περιβάλλον, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Ευαγγελίου, Ν.Κ., 2009, Μελέτη κατανομών και μορφών ραδιοϊσοτόπων και ιχνοστοιχείων στο θαλάσσιο περιβάλλον, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Σπανάκου, Α., 2017, Χρήση φυσικών και τεχνητών ραδιενεργών ισοτόπων στη μελέτη περιβαλλοντικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα και στο έδαφος, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αγγλική Βιβλιογραφία

Κεφ. 1

- Bailly du Bois P., 1996, Mapping of water masses in the North Sea using radioactive tracers, *Endeavour*, Vol. 20, pp. 2-7.
- Colombani N., Giambastiani B.M.S., Mastrocicco M., 2015. Combined use of heat and saline tracer to estimate aquifer properties in a forced gradient test, *Journal of Hydrology* 525, 650-657.
- Eleftheriou G., Tsabaris C., Androulakaki E.G., Patiris D.L., Kokkoris M., Kalfas C.A. Vlastou R., 2013. Radioactivity measurements in the aquatic environment using in-situ and laboratory gamma-ray spectrometry, *Applied Radiation and Isotopes* 82, 268-278.
- Fantle M.S, Tipper E.T., 2014, Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy, *Earth-Science Reviews* 129, pp. 148-177.
- Gat, J.R., 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 24, 225-262.
- Hirtz P.N., Kunzman R.J., Broaddus M.L., Barbitta J.A., 2001, Developments in tracer flow testing for geothermal production engineering, *Geothermics* 30, 727-745.
- IATE-TECDOC-1429, 2005. Worldwide marine radioactivity studies (WOMARS) Radionuclide levels in oceans and seas.
- IATE-TECDOC-1760, 2015. Use of Radiotracers to Study Surface Water Processes.
- Jenkins W.J., 2003, Tracers of Ocean Mixing, *Treatise on Geochemistry*, Vol. 6, pp. 223-246.

- Kelly J.L., Glenn C.R., 2015, Chlorofluorocarbon apparent ages of groundwaters from west Hawaii, USA, *Journal of Hydrology* 527, 355–366.
- Kumblad L., Kautsky U., Naslund B., 2006. Transport and fate of radionuclides in aquatic environments – the use of ecosystem modelling for exposure assessments of nuclear facilities, *Journal of Environmental Radioactivity* 87, 107-129.
- Monte L., Perianez R., Boyer P., Smith J.T., Brittain J.E., 2009, The role of physical processes controlling the behavior of radionuclide contaminants in the aquatic environment: a review of state-of-the-art modelling approaches, *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 779-784.
- Povinec P.P., La Rosa J.J., Lee S.H., Mulsow S., Osvath I., Wyse E., 2001, Recent developments in radiometric and mass spectrometry methods for marine radioactivity measurements, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 248, No. 3, pp. 713-718.
- Rehkamper M., Wombacher F., Horner T.J., Xue Z., 2011, Natural and Anthropogenic Cd Isotope Variations, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, pp. 125-154, Springer.
- Salbu B., 2009. Fractionation of radionuclide species in the environment, *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 283-289.
- Santschi P.H., Honeyman B.D., 1989, Radionuclides in aquatic environments, *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 34, No. 2, pp. 213-240.
- Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R., 2012, Water tracers in oilfield applications: Guidelines, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99, pp. 22-39.
- Sturchio N.C., Bohlke J.K., Gu B., Hatzinger P.B., Jackson W.A., 2011, Isotopic Tracing of Perchlorate in the Environment, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, pp. 437-452, Springer.
- Swarzenski P.W., 2007. U/Th Series Radionuclides as Coastal Groundwater Tracers. *Chemical Reviews*, Vol. 107, No. 2, pp. 663-674.
- Tsabarlis C., Patiris D.L., Karageorgis A.P., Eleftheriou G., Papadopoulos V.P., Georgopoulos D., Papathanassiou E., Povinec P.P., 2012, In situ radionuclide characterization of a submarine groundwater discharge site at Kalogria Bay, Stoupa, Greece, *Journal of Environmental Radioactivity*, 108, 50-59.
- West A.G., February E.C., Bowen G.J., 2014, Spatial analysis of hydrogen and oxygen stable isotopes (“isoscapes”) in ground water and tap water across South Africa, *Journal of Geochemical Exploration* 145, 213–222.

Κεφ.2

- Akata N., Kawabata H., Hasegawa H., Sato T. Chikuchi Y., Kondo K., Hisamatsu S., Inaba J., 2008, Total deposition velocities and scavenging ratios of ⁷Be and

- ^{210}Pb at Rokkasho, Japan, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 277, No.2, 347-355.
- Baker A.R., Landing W.M., Bucciarelli E., Cheize M., Fietz S., Hayes C.T., Kadko D., Morton P.L., Rogan N., Sarthou G., Shelley R.U., Shi Z., Shiller A., Hulten M.M.P., 2016, Trace element and isotope deposition across the air-sea interface: progress and research needs, *Phil. Trans R. Soc. A374*:20160190.
- Cockenpot S., Claude C., Radakovitch O., 2015, Estimation of air-water gas exchange coefficient in a shallow lagoon based on ^{222}Ra mass balance, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 143, 58-69.
- Duce R.A., Liss P.S., Merrill J.T., Atlas E.L., Buat-Menard P., Hicks B.B., Miller J.M., Prospero J.M., Arimoto R., Church T.M., Ellis W., Galloway J.N., Hansen L., Jickells T.D., Knap A.H., Reinhardt K.H., Schneider B., Soudine A., Tokos J.J., Tsunogai S., Wollast R., Zhou M., 1991, The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 5, No. 3, 193-259.
- Eleftheriadis K., Karanasiou A.A., Siskos P.A., Psomidou C., 2007, On the comparison of ^7Be activity, trace metal and aerosol mass size distributions, *European Aerosol Conference 2007*, Salzburg, Abstract T10A008.
- Ioannidou A., 2011, Activity size distribution of ^7Be in association with trace metals in the urban area of the city of Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment*, 45, 1286-1290.
- Ioannidou A., 2012, ^7Be aerosols and their deposition on the sea: a possible method to estimate trace metals deposition on the sea, *Journal of Environmental Radioactivity* 108, 29-32.
- Kadko D. and Prospero J., 2011, Deposition of ^7Be to Bermuda and the regional ocean: Environmental factors affecting estimates of atmospheric flux to the ocean, *Journal of Geophysical Research* vol. 116, C02013.
- Kawabata H., Narita H., Harada K., Tsunogai S., Kusakabe M., 2003, Air-Sea gas transfer velocity in stormy winter estimated from radon deficiency, *Journal of Oceanography*, vol. 59, pp. 651-661.
- Liss P.S., Slater P.G., 1974, Flux of Gases across the Air-Sea Interface, *Nature*, Vol. 249, 181-184.
- Nightingale P.D., 2003, Air-Sea Interaction / Gas Exchange, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 84-93, Academic Press, <https://doi.org/10.1016/B0-12-227090-8/00063-4>.
- Ongori J.N., Lindsay R., Mvelase M.J., 2015, Radon transfer velocity at the water-air interface, *Applied Radiation and Isotopes*, 105, 144-149.
- Pham M.K., Chamizo E., Balbuena J.L.M., Miquel J.C., Martin J., Osvath I., Povinec P.P., 2008, Impact of Saharan dust events on radionuclide levels in Monaco air and in the water column of the northwest Mediterranean Sea, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 277, No.2, 347-355.
- Silker W.B., 1972, Beryllium-7 and fission products in the GEOSECS II water column and applications of their oceanic distributions, *Earth and Planetary Science Letters* 16, 131-137.
- Shelley R.U., Roca-Martí M., Castrillejo M., Sanial V., Masque P., Landing W.M., Beek P., Planquette H., Sarthou G., 2017, Quantification of trace element atmospheric deposition fluxes to the Atlantic Ocean, *Deep-Sea Research Part 1* 119, 34-49.

- Todd J.F., Wong G.T.F., Olsen C.R., Larsen I.L., 1989, Atmospheric depositional characteristics of Beryllium 7 and Lead 210 along the southeastern Virginia coast, *Journal of Geophysical Research* vol. 94, 11,106-11,116.
- Tovar-Sanchez A., Arrieta J.M., Duarte C.M., Sanudo-Wilhelmy S.A., 2014, Spatial gradients in trace metal concentrations in the surface microlayer of the Mediterranean Sea, *Frontiers in Marine Science*, vol. 1, Article 79.
- Vaupotic J., Gregoric A., Kotnik J., Horvat M., Pirrone N., 2008, Dissolved radon and gaseous mercury in the Mediterranean seawater, *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 1068-1074.
- Yeung L.Y., Berelson W.M., Hammond D.E., Prokopenko M.G., 2015, Upper-ocean gas dynamics from radon profiles in the Eastern Tropical South Pacific, *Deep-Sea Research I*, 99, 35-45.
- Young J.A. and Silker W.B., 1980, Aerosol deposition velocities on the Pacific and Atlantic Oceans calculated from ⁷Be measurements, *Earth and Planetary Science Letters* 50, 92-104.

Κεφ.3

- Boer W., Van Den Bergh G.D., De Haas H., De Stigtet H.C., Gieles R., Van Weering Tj.C.E., 2006, Validation of accumulation rates in Teluk Banten (Indonesia) from commonly applied ²¹⁰Pb models, using the 1883 Krakatau tephra as time marker, *Marine Geology* 227, 263-277.
- Delbono I., Barsanti M., Schirone A., Conte F., Delfanti R., 2016, ²¹⁰Pb mass accumulation rates in the depositional area of the Magra River (Mediterranean Sea, Italy), *Continental Shelf Research* 124, 35-48.
- DeMaster D.J., Liu J.P., Eidam E., Nittrouer C.A., Nguyen T.T., 2017, Determining rates of sediment accumulation on the Mekong shelf: Timescales, steady-state assumptions, and radiochemical tracers, *Continental Shelf Research* 147, 182-196.
- Kanellopoulos T.D., Angelidis M.O. Karageorgis A.P., Kaberi H., Kapsimalis V., Anagnostou C., 2006, Geochemical composition of the uppermost prodelta sediments of the Evros River, northeastern Aegean Sea, *Journal of Marine Systems* 63, 63-78.
- Kirchner G., 2011, ²¹⁰Pb as a tool for establishing sediment chronologies: examples of potentials and limitations of conventional dating models, *Journal of Environmental Radioactivity* 102, 490-494.
- Lee S.H., Povinec P.P., Chisholm J.R.M., Levy I., Miquel J.C., Oh J.S., 2017, Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in northwest Mediterranean coastal sediments, *Journal of Environmental Radioactivity* 172, 145-159.
- Miralles J., Radakovitch O., Aloisi J-C., 2005, ²¹⁰Pb sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin, *Marine Geology*, 155-167.
- Oguri K., Harada N., Tadai O., 2012, Excess ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs concentrations, mass accumulation rates, and sedimentary processes on the Bering Sea continental shelf, *Deep Sea Research II* 61-64, 193-204.
- Palinkas C.M., Nittrouer C.A., 2007, Modern sediment accumulation on the Po shelf, Adriatic Sea, *Continental Shelf Research* 27, 489-505.

- Rubio L., Linares-Rueda A., Duenas C., Fernandez M.C., Clavero V., Niell F.X., Fernandez J.A., 2003, Sediment accumulation rate and radiological characterisation of the sediment of Palmones River estuary (southern of Spain), *Journal of Environmental Radioactivity* 65, 267-280.
- Santschi P., Hohener P, Benoit G., Buchholtz-ten Brink M., 1990, Chemical processes at the sediment-water interface, *Marine Chemistry* 30, 269-315.
- Strok M., Smodis B., Petrinc B., Franic Z., 2013, Correcting for potential ^{222}Rn loss in ^{210}Pb dating of sediments from the South Adriatic Pit, *Quaternary Geochronology* 18, 93-98.
- Sun X., Fan D., Tian Y., Zheng S., 2017, Normalization of excess ^{210}Pb with grain size in the sediment cores from the Yangtze River Estuary and adjacent areas: Implications for sedimentary processes, *The Holocene*, 1-13.
- Szymkiewicz A., Zalewska T., 2014, Sediment deposition and accumulation rates determined by sediment trap and ^{210}Pb isotope methods in the Outer Puck Bay (Baltic Sea), *Oceanologia* 56, pp. 85-106.
- Teal L.R., Parker E.R., Solan M., 2010, Sediment mixed layer as a proxy for benthic ecosystem process and function, *Marine Ecology Progress Series* Vol. 414, 27-40.
- Ugur A., Yener G., 2001, Accumulation rates and sediment deposition in the Gokova Bay in Aegean Sea Turkish Coast, *Applied Radiation and Isotopes* 55, 581-588.
- Yang W., Guo L., Chuang C-Y., Santschi P.H., Schumann D., Ayrarov M., 2015, Influence of organic matter on the adsorption of ^{210}Pb , ^{210}Po and ^7Be and their fractionation on nanoparticles in seawater, *Earth and Planetary Science Letters* 423, 193-201.
- Yang W., Guo L., Chuang C-Y., Schumann D., Ayrarov M., Santschi P.H., 2013, Adsorption characteristics of ^{210}Pb , ^{210}Po , and ^7Be onto micro-particle surfaces and the effects of macromolecular organic compounds, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107, 47-64.

Κεφ.4

- Baudron P., Cockenpot S., Lopez-Castejon F., Radakovitch O., Gilabert J., Mayer A., Garcia-Arostegui J.L., Martinez-Vicente D., Leduc C., Claude C., 2015, Combining radon, short-lived radium isotopes and hydrodynamic modeling to assess submarine groundwater discharge from an anthropized semiarid watershed to a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain), *Journal of Hydrology*, 525, 55-71.
- Bejannin S., Beek P.V., Stieglitz T., Souhaut M., Tamborski J., 2017, Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 13, 72-90.
- Burnett W.C., Kim G., Lane-Smith D., 2001, A continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the coastal ocean, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249, 167-172.

- Burnett W.C., Dulaiova H., 2006, Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily, *Continental Shelf Research*, 26, 862-873.
- Burnett W.C., Dulaiova H., 2003, Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 69, 21-35.
- Dimova N.T., Burnett W.C., 2011, Evaluation of groundwater discharge into small lakes based on the temporal distribution of radon-222, *Limnol. Oceanogr.*, 56(2), 486-494.
- Gonneea M.E., Morriw P.j., Dulaiova H., Charette M.A., 2008, New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary, *Marine Chemistry*, 109, 250-267.
- IATE-TECDOC-1595, Nuclear and Isotopic Techniques for the Characterization of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Zones, 2007.
- Moore W.S., 2000, Determining coastal mixing rates using radium isotopes, *Continental Shelf Research*, 20, 1993-2007.
- Pavlidou A., Papadopoulos V.P., Hatzianestis I., Simboura N., Patiris D., Tsabaris C., 2014, Chemical inputs from a karstic submarine groundwater discharge (SGD) into an oligotrophic Mediterranean coastal area, *Science of the Total Environment*, 488-489, 1-13.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Masque P., Ferdman M., Weinstein Y., 2015, Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1419049112 , *PNAS*, Vol. 112, No. 13.
- Staubwasser M., Henderson G.M., Berkman P.A., Hall B.L., 2004, Ba, Ra, Th and U in Marine mollusk shells and the potential of ²²⁶Ra/Ba dating of Holocene marine carbonate shells, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, 89-100.
- Su N., Du J-Z., Ji T., Zhang J., 2010, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra tracer study on nutrient transport in east coastal waters of Hainan Island, China, *Water Science and Engineering*, Vol. 4, No. 2, 157-169.
- Tsabaris C., Bagatelas C., Dakladas Th., Papadopoulos C.T., Vlastou R., Chronis G.T., 2008, An autonomous in situ detection system for radioactivity measurements in the marine environment, *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 1419-1426.

Κεφ.5

- Anagnostakis M.J., Hinis E.P., Simopoulos S.E., 2005, Uranium-238 and its daughter products in Greek surface soils, *Radioactivity In the Environment*, 7, 175-186.
- Baskaran M., Swarzenski P.W., Biddanda B.A., 2009, Constrains on the utility of MnO₂ cartridge method for the extraction of radionuclides: A case study using ²³⁴Th, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10, Q04011, doi:10.1029/2008GC002340. Available at: <http://digitalcommons.wayne.edu/geofrp/11>.
- Black E.E., Buesseler K.O., Pike S.M., Lam P.J., 2018, ²³⁴Th as a tracer of particulate export and remineralization in the southeastern tropical Pacific, *Marine Chemistry* 201, 35-50.

- Buesseler, K.O., 1991. Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux? *Nature* 353, 420–423.
- Buesseler K.O., Benitez-Nelson C.R., Moran S.B., Burd A., Charette M., Cochran J.K., Coppola L., Fisher N.S., Fowler S.W., Gardner W.D., Guo L.D., Gustafsson O., Lamborg C., Masque P., Miquel J.C., Passow U., Santschi P.H., Savoye N., Stewart G., Trull T., 2006, An assessment of particulate organic carbon to thorium-234 ratios in the ocean and their impact on the application of ^{234}Th as a POC flux proxy, *Marine Chemistry* 100, 213-233.
- Caesar L., Rahmstorf S., Robinson A., Feulner G., Saba V., 2018, Observed fingerprint of a weakening Atlantic Ocean overturning circulation, *Nature*, 556, 191-196. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0006-5>
- Charette M.A., Bradley Moran S., Bishop J.K.B., 1999, ^{234}Th as a tracer of particulate organic carbon export in the subarctic northeast Pacific Ocean, *Deep-Sea Research II*, 46, 2833-2861.
- Chen J.H., Edwards R.L., Wasserburg G.J., 1986, ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, 80, 241–251.
- Choi M.S., Francois R., Sims K., Bacon M.P., Brown-Leger S., Fleer A.P., Ball L., Schneider D., Pichat S., 2001, Rapid determination of ^{230}Th and ^{231}Pa in seawater by desolvated micro-nebulization inductively Coupled Plasma magnetic sector mass spectrometry, *Marine Chemistry*, 76, 99–112.
- Delanghe D., Bard E., Hamelin B., 2002, New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea, *Marine Chemistry*, 80, 79–93.
- Deng F., Thomas A.L., Rijkenberg M.J.A., Henderson G.M., 2014, Controls on seawater ^{231}Pa , ^{230}Th and ^{232}Th concentrations along the flow paths of deep waters in the Southwest Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters*, 390, 93–102
- Enting, I. G., 1995, Analyzing the conflicting requirements of the framework convention on climate-change, *Clim. Change*, 31(1), 5–18.
- Evangelidou N., Florou H., Scoullou M., 2021, POC and particulate ^{234}Th export fluxes estimated using $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in an enclosed Eastern Mediterranean region (Saronikos Gulf and Elefsis Bay, Greece) in seasonal scale, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5367-5388.
- Gdaniec S., Roy-Barman M., Foliot L., Thil F., Dapoigny A., Burckel P., Garcia-Orellana J., Masque P., Morth G-M., Andersson P.S., 2018, Thorium and protactinium isotopes as tracers of marine particle fluxes and deep water circulation in the Mediterranean Sea, *Marine Chemistry*, 199, 12–23.
- Goswami V., Singh S.K., Bhushan R., 2014, Impact of water mass mixing and dust deposition on Nd concentration and ϵNd of the Arabian Sea water column, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 30-49.
- Haskell II W.Z., Berelson W.M., Hammond D.E., Capone D.G., 2013, Particle sinking dynamics and POC fluxes in the Eastern Tropical South Pacific based on ^{234}Th budgets and sediment trap deployments, *Deep-Sea Research I*, 81, 1–13.
- Hayes C.T., Anderson R.F., Fleisher M.Q., Serno S., Winckler G., Gersonde R., 2014, Biogeography in $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ and a balanced ^{231}Pa budget for the Pacific Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 391, 307-318.

- Hayes C.T., Anderson R.F., Fleisher M.Q., Huang K-F., Robinson L.F., Lu Y., Cheng H., Edwards R.L., Moran S.B., 2015, ^{234}Th and ^{231}Pa on GEOTRACES GA03, the U.S. GEOTRACES North Atlantic transect, and implications for modern and paleoceanographic chemical fluxes, *Deep-Sea Research II*, 116, 29-41.
- Laukert G., Makhotin M., Petrova M.V., Frank M., Hathorne E.C., Bauch D., Boning P., Kassens, 2019, Water mass transformation in the Barents Sea inferred from radiogenic neodymium isotopes, rare earth elements and stable oxygen isotopes, *Chemical Geology*, 511, 416-430.
- Lepore K., Moran S.B., Burd A.B., Jackson G.A., Smith J.N., Kelly R.P., Kaberi H., Stavrakakis S., Assimakopoulou G., 2009, Sediment trap and in-situ pump size-fractionated POC/ ^{234}Th ratios in the Mediterranean Sea and Northwest Atlantic: Implications for POC export, *Deep-Sea Research I*, 156, 599-613.
- Lippold J., Gutjahr M., Blaser P., Christner E., De Carvalho Ferreira M.L., Mulitza S., Christl M., Wombacher F., Bohm E., Antz B., Cartapanis O., Vogel H., Jaccard S.L., 2016, Deep water provenance and dynamics of the (de)glacial Atlantic meridional overturning circulation, *Earth and Planetary Science Letters*, 445, 68-78.
- Lippold J., Mulitza S., Mollenhauer G., Weyer S., Heslop D., Christl M., 2012, Boundary scavenging at the East Atlantic margin does not negate use of $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ to trace Atlantic overturning, *Earth and Planetary Science Letters*, 333-334, 317-331.
- Luo Y., Miller L.A., De Baere B., Soon M., Francois R., 2014, POC fluxes measured by sediment traps and $^{234}\text{Th}:$ ^{238}U disequilibrium in Saanich Inlet, British Columbia, *Marine Chemistry*, 162, 19-29.
- Luo Y., Allen S.E., 2010, Sediment $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ as a recorder of the rate of the Atlantic meridional overturning circulation: insights from a 2-D model, *Ocean Science*, 6, 381-400 (www.ocean-sci.net/6/381/2010/).
- McManus J.F., Francois R., Gherardi J.M., Keigwin L.D., Brown-Leger S., 2004, Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes, *Nature*, Vol. 428, 834-837
- McManus J.F., Oppo D.W., 2006, The Once and Future Circulation of the Ocean, online *Oceanus* magazine, <http://www.whoi.edu/oceanus/feature/the-once-and-future-circulation-of-the-ocean>.
- Owens S.A., Buesseler K.O., Sims K.W.W., 2011, Re-evaluating the ^{238}U -salinity relationship in seawater: implications for the ^{238}U - ^{234}Th disequilibrium method, *Marine Chemistry*, 127, 31-39.
- Rempfer J., Stocker T.F., Joos F., Lippold J., Jaccard S.L., 2017, New insights into cycling of ^{231}Pa and ^{230}Th in the Atlantic Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 468, 27-37.
- Speicher E.A., Moran S.B., Burd A.B., Delfanti R., Kaberi H., Kelly R.P., Papucci C., Smith J.N., Stavrakakis S., Torricelli L., Zervakis V., 2006, Particulate organic carbon export fluxes and size-fractionated POC/ ^{234}Th ratios in the Ligurian, Tyrrhenian and Aegean Seas, *Deep-Sea Research I*, 53, 1810-1830.
- Waples J.T., Benitez-Nelson C., Savoye N., Rutgers van der Loeff M., Baskaran M., Gustafsson O., 2006, An introduction to the application and future use of ^{234}Th in aquatic systems. *Marine Chemistry*, 100, 166-189.

Wei C.L., Lin S.Y., Sheu D.D.D., Chou W.C., Yi M.C., Santschi P.H., Wen L.S., 2011, Particle-reactive radionuclides (^{234}Th , ^{210}Pb , ^{210}Po) as tracers for the estimation of export production in the South China Sea, *Biogeosciences*, 8, 3798-3808.

Κεφ. 6

Avrahamov N., Yechieli Y., Purtschert R., Levy Y., Sultenfub J., Vergnaud V., Burg A., 2018, Characterization of a carbonate karstic aquifer flow system using multiple radioactive noble gases (^3H - ^3He , ^{85}Kr , ^{39}Ar) and ^{14}C as environmental tracers, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 242, 213-232.

Casacuberta N., Masque P., Henderson G., Rutgers van-der-Loeff M., Bauch D., Vockenhuber C., Daraoui A., Walther C., Synal H.A., Christl M., 2016, First ^{236}U data from the Arctic Ocean and use of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{129}\text{I}/^{236}\text{U}$ as a new dual tracer, *Earth and Planetary Science Letters* 440, 127-134.

Fan Y., Hou X., Zhou W., 2013, Progress on ^{129}I analysis and its application in environmental and geological researches, *Desalination* 321, 32-46.

Ιστοσελίδες

www.bipm.org

www.geotraces.org

www.iaea.org

www.jpl.nasa.gov

www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm

<https://sciencestruck.com/list-of-radioactive-elements>

www.usgs.gov

www.waterencyclopedia.com/

<https://ets.wessexarch.co.uk>

www.who.edu

www.wikipedia.org