



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ
ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ
ΕΡΕΥΝΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ
ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Μελέτη και Διασπορά Ραδιο-τοξικών Μετάλλων από
Ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Παράκτια Ζώνη της
Χαλκιδικής**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΠΑ ΦΙΛΟΘΗ

<u>Ερευνητικός Επιβλέπων:</u>	<u>Ακαδημαϊκή Επιβλέπουσα:</u>
Τσαμπάρης Χρήστος	Ζάννη-Βλαστού Ρόζα

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΛΛΗΝΙΚΟ
ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ
ΕΡΕΥΝΩΝ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ
ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (MSc.)
του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Μελέτη και Διασπορά Ραδιο-τοξικών μετάλλων από
Ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Παράκτια Ζώνη της
Χαλκιδικής**



ΠΑΠΠΑ ΦΙΛΟΘΕΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
ΡΟΖΑ ΖΑΝΝΗ-ΒΛΑΣΤΟΥ (Καθηγήτρια, ΕΜΠ)
ΧΡΗΣΤΟΣ ΤΣΑΜΠΑΡΗΣ (Επιβλέπων Ερευνητής Β', ΕΛΚΕΘΕ)
ΜΙΧΑΛΗΣ ΚΟΚΚΟΡΗΣ (Αναπληρωτής Καθηγητής, ΕΜΠ)

ΑΘΗΝΑ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας συνετέλεσαν πολλοί, έκαστος με τον δικό του μοναδικό τρόπο.

Κατά πρώτον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αξιότιμο ερευνητή Β' του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Δρα Τσαμπάρη Χρήστο για την καθοδήγηση, την στήριξη και κυρίως την υπομονή που επέδειξε κατά τη διάρκεια της εκπαιδευτικής μου πορείας και της «μακροχρόνιας» συγγραφής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κα Βλαστού Ζάννη Ρόζα, η οποία ως επιβλέπουσα της εργασίας αυτής κάλυπτε τα λάθη και αναδείκνυε με διακριτικότητα την κατεύθυνση που έπρεπε να ακολουθηθεί. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή και μέλος της τριμελούς επιτροπής κ. Κόκκορη Μιχάλη, για τη συνεχή υποστήριξη που προσφέρει απαντώντας στις αναφυόμενες απορίες μας.

Εν συνεχεία, δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τον επιστημονικό μας «πατέρα» και ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε “Δημόκριτος”, Δρα Κωνσταντίνο Κάλφα, ο οποίος γέμισε την επιστημονική μας φαρέτρα με το πολύτιμο εργαλείο αναλύσεως φασματοσκοπίας γ και είναι συνεχώς κοντά μας ώστε να το προσαρμόζει στις εκάστοτε απαιτήσεις μας.

Ένα σημαντικό πρόσωπο το οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βαθέων είναι ο συνεργάτης ερευνητής του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. κ. Διονύσης Πατήρης, ο οποίος με στήριξε ψυχικά και σε θέματα τεχνογνωσίας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τις ερευνήτριες Γ' του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε κα Ζέρη Χριστίνα και κα Καμπέρη Ελένη, για την γνώση που μας πρόσφεραν απλόχερα και την καθοδήγηση τους σε θέματα μελέτης βαρέων μετάλλων.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια κα Ιωαννίδου Αλεξάνδρα για τη συνεχή της βοήθεια και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ιωάννη Πασχαλίδη για τη συνεισφορά του στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων των βαρέων μετάλλων. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Ιωάννα Σταυρακάκη του Εργαστηρίου Ιζηματολογίας και τον κ. Άλκη Παπαγεωργίου του εργαστηρίου φασματοσκοπίας ακτίνων Χ για την βοήθειά τους στην παρασκευή και μέτρηση των δειγμάτων των βαρέων μετάλλων, αντιστοίχως.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τους Γιώργο Ελευθερίου και Φρόσω Ανδρουλακάκη, κάθε ένας από τους οποίους συνέβαλλε στην βελτίωση και ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, συμβουλευοντας, συζητώντας και διορθώνοντας τα κακώς κείμενα.

Η εργασία αυτή δεν θα γινόταν πραγματικότητα εάν δεν με υποστήριζαν τα μέλη της οικογένειάς μου και οι καλοί μου φίλοι. Οι πρώτοι με στήριζαν όπως ο ήλιος ξέρει να στηρίζει την έμβια ζωή, ενώ οι δεύτεροι υπέμειναν όπως ο Ιώβ την συνεχή απουσία μου.

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε εν μέρει, από το Ίδρυμα Α. Γ. Λεβέντη.

ABSTRACT

Environmental pollution of industrial areas and especially those industries that involve NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), require monitoring activities for radionuclides and trace metals. In the broader mine-facility area of Stratoní region (in Ierissos Gulf), surface sediment samples were analyzed regarding TENORM (Technologically Enhanced NORM) and toxic metals (e.g. As, Pb, Cu, Cr and Ni). Radionuclide activity concentrations were measured by means of gamma-ray spectrometry using high-purity germanium (HPGe) detector and the trace metals by the XRF method in the laboratory. The results showed high concentrations of the under study heavy metals (As, Zn, Pb, Mn and Cu) at the surface sediments of the Ierissos Gulf. Arsenic concentrations ranged from 8 to 4094 $\mu\text{g/g}$, Zn from 27 to 4078 $\mu\text{g/g}$, Pb from 40 to 1698 $\mu\text{g/g}$, Mn from 427 to 25982 $\mu\text{g/g}$ and Cu from 7 to 206 $\mu\text{g/g}$. As far as the activity concentration is concerned the activity of ^{226}Ra was found to range between 19 and 96 Bq/kg, while the activity of the ^{222}Rn daughters (^{214}Pb , ^{214}Bi) from 20 to 101 Bq/kg. Furthermore, the activity of ^{228}Ac varied from 22 to 33 Bq/kg, while the ^{220}Rn daughters (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl) from 21 to 35 Bq/kg. As concerns ^{40}K and ^{210}Pb , their activities varied from 419 to 696 Bq/kg and from 60 to 134 Bq/kg, respectively. Surface distribution analysis of the studied radionuclides and toxic metals indicates maximum contamination levels close to the factory area, which decrease gradually with increasing distance from the facility.

Pappa Filothei,
Athens 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η περιβαλλοντική ρύπανση λόγω των βιομηχανιών και κυρίως εκείνων που επεξεργάζονται υλικά εμπλουτισμένα σε φυσική ραδιενέργεια (NORM), απαιτεί συνεχή παρακολούθηση των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων και των βαρέων μετάλλων. Στην ευρύτερη περιοχή των ορυχείων της περιοχής του Στρατωνίου (Κόλπος Ιερισσού), συλλέχθηκαν δείγματα επιφανειακού ιζήματος προκειμένου να μελετηθεί η θαλάσσια περιοχή για τεχνολογικά επαυξημένη ραδιενέργεια (TENORM) και για βαρέα μέταλλα (π.χ. As, Pb, Cu, Cr και Ni). Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων μετρήθηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας γ και τη χρήση ανιχνευτή υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe) και οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων με τη μέθοδο του φασματόμετρου ακτίνων X (XRF). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι το επιφανειακό ίζημα του Κόλπου της Ιερισσού είχε υψηλές συγκεντρώσεις στα υπό μελέτη βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του As κυμαίνονταν από 8 έως 4096 $\mu\text{g/g}$, του Zn από 27 έως 4078 $\mu\text{g/g}$, του Pb από 40 έως 1698 $\mu\text{g/g}$, του Mn από 427 έως 25982 $\mu\text{g/g}$ και του Cu από 7 έως 206 $\mu\text{g/g}$. Όσο αφορά στα ραδιονουκλίδια η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{226}Ra κυμάνθηκε από 19 έως 96 Bq/kg, ενώ η συγκέντρωση ενεργότητας των θυγατρικών του ^{222}Rn (^{214}Pb , ^{214}Bi) από 20 έως 101 Bq/kg. Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{228}Ac κυμάνθηκε από 22 έως 33 Bq/kg, ενώ των θυγατρικών του ^{220}Rn (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl) από 21 έως 35 Bq/kg. Όσον αφορά στα ^{40}K και ^{210}Pb , οι συγκεντρώσεις ενεργότητας κυμάνθηκαν από 419 έως 696 και από 60 έως 134 Bq/kg, αντιστοίχως. Η χωρική κατανομή των υπό μελέτη βαρέων μετάλλων και ορισμένων ραδιονουκλιδίων υποδεικνύει μέγιστες συγκεντρώσεις κοντά στην περιοχή του εργοστασίου, οι οποίες μειώνονται βαθμιαία με την απομάκρυνση από το εργοστάσιο.

Παπά Φιλοθέη,
Αθήνα 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	v
Abstract.....	vi
Περίληψη.....	vii
Περιεχόμενα.....	1
Λίστα Σχημάτων.....	5
Λίστα Πινάκων.....	7
Κεφάλαιο Πρώτο.....	9
Εισαγωγή	
1.1 Παράκτιες περιοχές της Ελλάδας με ανθρωπογενή δραστηριότητα.....	10
1.2 Παράκτια βιομηχανική ζώνη Στρατωνίου.....	12
1.3 Κίνητρα και στόχος μελέτης.....	13
Κεφάλαιο Δεύτερο.....	15
Θεωρητικό μέρος	
2.1 Πυρηνική ευστάθεια και πυρηνική αποδιέγερση (α , β , γ).....	15
2.2 Ραδιενέργεια και νόμοι διαδοχικής αποδιέγερσης.....	15
2.3 Ανίχνευση ακτινοβολίας γ	23
2.3.1. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	24
2.3.2 Σκέδαση Compton.....	25
2.3.3 Δίδυμη γένεση.....	26
2.4 Ραδιοϊχνηθέτες στα θαλάσσια ιζήματα	26
Κεφάλαιο Τρίτο.....	31
Υλικά και μέθοδος	
3.1 Δειγματοληψία και μετρήσεις πεδίου.....	31
3.1.1 Τοπολογικά χαρακτηριστικά.....	31
3.1.2 Μέθοδος δειγματοληψίας	33
3.1.3 Επιτόπια καταγραφή αλατότητας και θερμοκρασίας.....	34
3.2 Προετοιμασία δειγμάτων.....	35

3.2.1. Ραδιενεργά στοιχεία μέσω φασματοσκοπίας γ.....	35
3.2.2. Ιχνοστοιχεία μέσω μεθόδου XRF.....	36
3.3 Μετρήσεις φασματοσκοπίας γ.....	37
3.3.1 Ανιχνευτής Γερμανίου (HpGe).....	37
3.3.1.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά ανιχνευτών	37
3.3.1.2 Πειραματική διάταξη ανίχνευσης.....	38
3.3.2 Βαθμονομήσεις ανιχνευτικής διάταξης	40
3.3.3 Ελάχιστο όριο ανιχνευόμενης ενεργότητας, (MDA)	43
3.4 Φασματόμετρο ακτίνων Χ.....	45
3.4.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά φασματομέτρου	45
3.4.2 Πειραματική διάταξη ανίχνευσης.....	46
3.4.3 Βαθμονόμηση ανιχνευτικής διάταξης.....	47
3.4.4 Υπολογιστικό όριο μεθόδου (LDM).....	48
Κεφάλαιο Τέταρτο.....	49
Διαδικασία ανάλυσης	
4.1 Φασματική ανάλυση δειγμάτων	49
4.2 Βαθμονομήσεις (ενεργειακή, διακριτικής ικανότητας και απόδοσης).....	52
4.3 Αποτελέσματα ελάχιστου ορίου ανιχνευόμενης ενεργότητας (MDA).....	54
4.4 Αποτελέσματα βαθμονόμησης συστήματος XRF.....	56
Κεφάλαιο Πέμπτο.....	57
Αποτελέσματα και Συζήτηση	
5.1 Ποσοτικοποίηση αποτελεσμάτων.....	57
5.1.1 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης ενεργότητας.....	57
5.1.2 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων.....	60
5.2 Υπολογισμός αβεβαιοτήτων	60
5.2.1 Υπολογισμός αβεβαιοτήτων μέτρησης ραδιονουκλιδίων.....	60
5.2.2 Υπολογισμός αβεβαιοτήτων μέτρησης βαρέων μετάλλων.....	61
5.3 Παρουσίαση δεδομένων.....	62
5.3.1 Συγκεντρώσεις ενεργότητας ραδιονουκλιδίων.....	63
5.3.2 Χωρική απεικόνιση των συγκεντρώσεων.....	69
5.3.3 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.....	71
5.4 Σύγκριση συγκεντρώσεων ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων.....	73

5.4.1 Σύγκριση των συγκεντρώσεων ραδιενέργειας με περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Ελλάδα και παγκοσμίως.....73

5.4.2 Σύγκριση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Ελλάδα και παγκοσμίως.....78

5.5 Μέγιστη ενεργός δόση.....82

Κεφάλαιο Έκτο.....84

Συμπεράσματα

6.1. Ερμηνεία συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων στην περιοχή μελέτης.....84

6.2. Ερμηνεία συγκεντρώσεων As, Zn, Pb, Cu, Mn στην περιοχή μελέτης.....85

6.3 Συμπεράσματα και μελλοντικές ενέργειες.....86

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α Κώδικας υπολογισμού του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας.....89

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β Διαγράμματα αποδιέγερσης των υπό μελέτη ραδιονουκλιδίων.....91

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ Βαρέα Μέταλλα (ορισμός και επιδράσεις).....96

Βιβλιογραφία.....99

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο Δεύτερο

Σχήμα 2.1.1: Η μεταβολή της μέσης ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο B/A συναρτήσει του μαζικού αριθμού A. [ΓΑΖΗΣ 02]

Σχήμα 2.1.2: Διάγραμμα Segre. Η κοιλάδα σταθερότητας [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002]

Σχήμα 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση των ραδιενεργών σειρών [KALFAS, 2012]

Σχήμα 2.2.2: Χρονική εξέλιξη ενός ραδιενεργού δείγματος με μέσο χρόνο ζωής τ . Η αρχική κλίση της καμπύλης (διακεκομμένη γραμμή) τέμνει τον άξονα του χρόνου στην τιμή τ . Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη αποδιέγερσης είναι ίσο με το πλήθος των ασταθών πυρήνων [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002].

Σχήμα 2.2.3: Αλυσίδα ραδιενεργού αποδιέγερσης τριών πυρήνων [LEO, 1987]

Σχήμα 2.2.4: Λόγος ενεργοτήτων θυγατρικού προς μητρικό πυρήνα. Στην καμπύλη (a) έχουμε μεταβατική ισορροπία και στην (b) μόνιμη ισορροπία [LEO, 1987]

Σχήμα 2.3.1.1: Συνολικός συντελεστής εξασθένησης της ακτινοβολίας- γ συναρτήσει της ενέργειας για διάφορα υλικά [GILMORE, 2008]

Σχήμα 2.3.2.1: Σχηματική αναπαράσταση σκέδασης Compton [GILMORE, 2008].

Σχήμα 2.3.3.1: Σχετική συνεισφορά της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, της σκέδασης Compton και της δίδυμης γένεσης ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων. Τα σύμβολα τ , σ , κ , τα αφορούν στους συντελεστές εξασθένησης για κάθε φαινόμενο, αντιστοίχως. [ΓΑΖΗΣ, 2002]

Κεφάλαιο Τρίτο

Σχήμα 3.1.2.1: Αριστερά ο Στρυμονικός κόλπος και ο κόλπος της Ιερισσού, με την ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου. Δεξιά η περιοχή δειγματοληψίας.

Σχήμα 3.2.2.1 : Αριστερά φαίνεται το γουδί στο οποίο κονιορτοποιήθηκαν τα δείγματά μας και δεξιά η υδραυλική πρέσα. Είναι εμφανές το καλούπι (στη βάση του είναι το έμβολο) στο οποίο τοποθετείται το αλουμινένιο δοχείο με το δείγμα μας και το χερούλι σφράγισης του καλουπιού.

Σχήμα 3.3.1.2i: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής ανιχνευτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των δειγμάτων.

Σχήμα 3.3.1.2.ii: Η πειραματική ανιχνευτική διάταξη φασματοσκοπίας γ του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., στην οποία μετρήθηκαν τα δείγματα του Στρατωνίου.

Σχήμα 3.3.2.1: Ταυτόχρονη απεικόνιση των τεσσάρων φασμάτων από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην μεταπτυχιακή εργασία του Γιάννη Τζίφα. Παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά ανάμεσα στα τρία φάσματα (PER1, DRYM1, PER2A) και στο PER2B με το μπλε χρώμα. Ο χρόνος μέτρησης ήταν 24 ώρες για όλα τα δείγματα [ΤΖΙΦΑΣ, 2012].

Σχήμα 3.3.2.2: Το πειραματικό ενεργειακό φάσμα, της πηγής βαθμονόμησης Eu, με σημειωμένες τις ευκρινότερες φωτοκορυφές με τις αντίστοιχες ενέργειες.

Σχήμα 3.4.2.1: Το φασματόμετρο Phillips PW-2400. Διακρίνεται ο ανοδικός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος, ο κρύσταλλος περίθλασης, οι διόπτρες οδήγησης των φωτονίων X και το ανιχνευτικό σύστημα.

Σχήμα 3.4.2.2: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (a) το προσπίπτον φωτόνιο αλληλοεπιδρά με το ηλεκτρόνιο της K στοιβάδας το οποίο εκπέμπεται με ενέργεια E_e (b) ηλεκτρόνιο

ανώτερης στοιβάδας καλύπτει τον δημιουργηθέν κενό, εκπέμποντας φωτόνιο χαρακτηριστικής ακτίνας X.

Κεφάλαιο Τέταρτο

Σχήμα 4.1.1: Χαρακτηριστικό φάσμα ενός δείγματος (εδώ STRA S4). Παρουσιάζεται το φάσμα χωρίς (STRAS4 (πάνω)) και με (STRAS4_NET(κάτω)) την αφαίρεση του υποβάθρου. Παρουσιάζονται οι βασικότερες κορυφές (εκείνες με τη μέγιστη πιθανότητα εκπομπής) που αναλύθηκαν.

Σχήμα 4.2.1: Γραφική παράσταση της ενέργειας των 10 ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu και ^{40}K συναρτήσει του αντίστοιχου καναλιού. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση ενεργειακής βαθμονόμησης του ανιχνευτή.

Σχήμα 4.2.2: Γραφική παράσταση του FWHM των 9 ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu και ^{40}K συναρτήσει της ενέργειας τους. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση της βαθμονόμησης της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή.

Σχήμα 4.2.3: Γραφική παράσταση της απόλυτης απόδοσης των ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu , ^{40}K , ^{235}U , ^{238}U συναρτήσει της ενέργειας τους. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση της βαθμονόμησης της ανιχνευτικής ικανότητας του ανιχνευτή.

Σχήμα 4.2.4: Οι βαθμονομήσεις της ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης) του ανιχνευτή για διάφορες χρονικές περιόδους

Σχήμα 4.3.1: Οι τιμές του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας δύο ενδεικτικών δειγμάτων

Κεφάλαιο Πέμπτο

Σχήμα 5.3.1: Η περιοχή μελέτης. Άνω παρουσιάζονται τα σημεία που ελήφθησαν εν γένει κατά μήκος του κόλπου της Ιερισσού και κάτωθι παρατίθενται πιο αναλυτικά τα σημεία στην περιοχή του λιμανιού

Σχήμα 5.3.3: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb και ^{214}Bi).

Σχήμα 5.3.4: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας (Activity) των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th στις περιοχές δειγματοληψίας (Location). Η γραμμή που ενώνει τα σημεία είναι για την καθοδήγηση του ματιού.

Σχήμα 5.3.5: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας (Activity) του ^{235}U στις περιοχές δειγματοληψίας (Location).

Σχήμα 5.3.6: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας (Activity) του ^{40}K στις περιοχές δειγματοληψίας (Location).

Σχήμα 5.3.7: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{137}Cs .

Σχήμα 5.3.2.1: Ενδεικτική χωρική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων φυσικής ραδιενέργειας και ^{137}Cs σε διδιάστατη απεικόνιση.

Σχήμα 5.3.3.1: Οι συγκεντρώσεις των πιο τοξικών ιχνοστοιχείων, για την υγεία του ανθρώπου και τα αντίστοιχα γράφηματα.

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Κεφάλαιο Πρώτο

Πίνακας 1.1.1: Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας Ιπτάμενης Τέφρας.

Πίνακας 1.1.2: Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας ιλύος στον Κορινθιακό Κόλπο και στον Κόλπο των Αντικύρων.

Πίνακας 5.1.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε εδάφη της Καβάλας και σύγκριση αυτών με συγκεντρώσεις ανεπηρέαστων εδαφών των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής.

Κεφάλαιο Δεύτερο

Πίνακας 2.2.1: Οι τέσσερις ραδιενεργές σειρές [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002].

Κεφάλαιο Τρίτο

Πίνακας 3.1.3.1: Γενικές πληροφορίες επί της στήλης νερού των σημείων δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.2.1.1: Βασικά στοιχεία των δειγμάτων κατά τη δειγματοποίηση.

Πίνακας 3.3.2.1: Οι τιμές ενέργειας ακτίνων-γ με την αντίστοιχη πιθανότητα εμφάνισης ανά 100 διασπάσεις κατά τη διάσπαση των ραδιονουκλιδίων ^{152}Eu και $^{235,238}\text{U}$.

Κεφάλαιο Τέταρτο

Πίνακας 4.3.1: Πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνεύσιμης Ενεργότητας για τις χαρακτηριστικότερες κορυφές των ραδιονουκλιδίων ενδιαφέροντος.

Πίνακας 4.4.1: Πίνακας αποτελεσμάτων της σύστασης των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία. Παρουσιάζονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από το Βιογεωχημικό εργαστήριο και οι πιστοποιημένες τιμές αναφοράς που ελήφθησαν από το National Research Council of Canada.

Κεφάλαιο Πέμπτο

Πίνακας 5.1.1.1: Οι φωτοκορυφές των ραδιονουκλιδίων που αναλύθηκαν με τις αντίστοιχες πιθανότητες εκτομής των ακτίνων γ, τη ραδιενεργό σειρά στην οποία ανήκουν και την ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του συστήματος.

Πίνακας 5.1.1.2: Πείραμα ελέγχου επίτευξης της ραδιενεργού ισορροπίας μεταξύ του ^{226}Ra και των θυγατρικών του ραδονίου των ^{214}Pb και ^{214}Bi .

Πίνακας 5.3.1: Βασικές πληροφορίες της κοκκομετρίας των δειγμάτων του ιζήματος και φυσικών παραμέτρων της στήλης νερού στα σημεία δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.3.2: Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ενεργότητας από της ανάλυση των φωτοκορυφών των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U .

Πίνακας 5.3.3: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th .

Πίνακας 5.3.4: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{235}U στις περιοχές δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.3.5: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{40}K στις περιοχές δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.3.6: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{137}Cs .

Πίνακας 5.3.3.1: Οι συγκεντρώσεις των βασικότερων βαρέων μετάλλων για τον ανθρώπινο οργανισμό με βάση την τοξικότητα που προκαλούν. Το σχετικό σφάλμα σε όλες τις μετρήσεις έχει υπολογιστεί στο 12.5%.

Πίνακας 5.4.1: Ενδεικτικός πίνακας τιμών ραδιονουκλιδίων για ίζημα, έδαφος και δείγματα από επεξεργασία ορυχείου για την Ελλάδα και τον κόσμο.

Πίνακας 5.4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε επιβαρυμένες περιοχές στο ίζημα και στο χώμα από την περιοχή του Στρατωνίου, της Βόρειας Ελλάδας, της υπόλοιπης Ελλάδας και του κόσμου. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων που καταγράφονται από οδηγίες για δύο κατηγορίες συγκεντρώσεων αναλόγως με τις παρατηρούμενες επιπτώσεις στο έμβιο περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η φυσική ραδιενέργεια προέρχεται από την ορυκτολογία της γης και την κοσμική ακτινοβολία. Ο όρος που περιγράφει τα φυσικά ραδιονουκλίδια ονομάζεται στη διεθνή βιβλιογραφία NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials). Η πλειονότητα των φυσικών ραδιονουκλιδίων προέρχεται από επίγειες πηγές και ως εκ τούτου τα φυσικά ραδιονουκλίδια, είναι κατανεμημένα σε διάφορες συγκεντρώσεις στον φλοιό της Γης. Η συγκέντρωση τους στην επιφάνεια της Γης μπορεί να αυξηθεί από ανθρωπογενείς διαδικασίες (π.χ. εξόρυξη μετάλλων και πετρελαίου, συλλογή φυσικού αερίου, αστικά λύματα, παραγωγή ενέργειας με καύση γαιανθράκων, τσιμεντοβιομηχανίες, βιομηχανίες βωξίτη και λιπασμάτων). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ραδιονουκλιδίων περιγράφεται με τον όρο Τεχνολογικά Επαυξημένη Φυσική Ραδιενέργεια ή TENORM (Technically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials), και αποτελεί ένα τομέα της Ραδιολογίας με ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των επιπτώσεών της στον άνθρωπο. Οι ραδιενεργές σειρές που αποτελούν τη φυσική ραδιενέργεια είναι εκείνες του Θορίου (^{232}Th) και του Ουρανίου ($^{235,238}\text{U}$), καθώς και το ισότοπο του Καλίου (^{40}K). Επίσης αυτές που αφορούν στη κοσμική ακτινοβολία είναι το ^7Be , ^3He , ^{14}C .

Οι σωροί απορριμμάτων που αποτίθενται σε διάφορες περιοχές σε όλο τον κόσμο αφορούν κυρίως στην εξόρυξη πολύτιμων μετάλλων. Αυτές οι τεράστιες ποσότητες απορριμμάτων που προέρχονται από τα ορυκτά της γης πετάγονται σε ειδικούς χώρους ακολουθώντας τις απαιτούμενες εθνικές και διεθνείς οδηγίες. Οι σωροί παράγονται από την όλη επεξεργασία για να παραχθεί το καθαρό πολύτιμο μέταλλο. Επιπλέον, το εναπομένον υλικό μπορεί να περιέχει ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα λόγω της διαδικασίας του διαχωρισμού μετάλλου από το μέταλλευμα (όπως το αρσενικό και το κυάνιο) αλλά και λόγω της ορυκτολογίας της περιοχής. Οι σωροί είτε πετάγονται σε ειδικές περιοχές μακριά από πόλεις, είτε τους διαχειρίζονται για άλλους λόγους (παραγωγή άλλων προϊόντων, μπάζωμα των ορυχείων). Το πρόβλημα πιθανής έκθεσης του ανθρώπου λόγω ακτινοβολίας που προκαλείται από τους σωρούς αυτούς στο περιβάλλον είναι ένα γνωστό πρόβλημα. Ωστόσο, τα δεδομένα παρακολούθησης στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν είναι επαρκή αφού δεν έχουν εκτελεστεί μεθοδικές μετρήσεις ραδιενέργειας και οι βάσεις δεδομένων των βαρέων μετάλλων δεν είναι διαθέσιμες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, οι μετρήσεις εκτελούνται μόνο σε εστιασμένα σημεία τα οποία μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά για ολόκληρη την περιοχή μελέτης. Ως εκ τούτου, χαρακτηριστικές μελέτες των θαλάσσιων περιοχών κοντά σε ορυχεία θα πρέπει να γίνεται σε εθνικό επίπεδο τόσο για την εκτίμηση της επικινδυνότητας λόγω έκθεσης του ανθρώπου, όσο και για την χωροχρονική μελέτη των παρατηρούμενων συγκεντρώσεων.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν δεδομένα από παράκτιες περιοχές στον ελλαδικό χώρο με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα λόγω βιομηχανίας και έχουν χαρακτηριστεί ως περιοχές μελέτης επαυξημένης φυσικής ραδιενέργειας (NORM). Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τόσο τα κίνητρα για την υλοποίηση της συγκεκριμένης μελέτης όσο και η εκτίμηση της κατάστασης του συγκεκριμένου περιβάλλοντος (Στρατώνι Χαλκιδικής) σε σχέση με παλαιότερες περιόδους.

1.1 Παράκτιες περιοχές της Ελλάδας με ανθρωπογενή δραστηριότητα

Τα ραδιοϊσότοπα (ή ραδιονουκλίδια) της φυσικής ραδιενέργειας τα οποία βρίσκονται στα ορυκτά ή στα ακατέργαστα υλικά είναι πολύ πιθανό να βρίσκονται σε ραδιενεργό ισορροπία με τα θυγατρικά στοιχεία των σειρών τους. Ωστόσο, η επεξεργασία των πρώτων υλών μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων, στα οποία έχει χαθεί η ραδιενεργός ισορροπία. Η επεξεργασία των πρώτων υλών μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό μάζας, εξαέρωση και άλλες φυσικές και χημικές διεργασίες. Για παράδειγμα η καύση του άνθρακα παράγει τέφρα η οποία λόγω της εξαέρωσης εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις σε ^{210}Pb και ^{210}Po σε σχέση με τα υπόλοιπα θυγατρικά στοιχεία της σειράς.

Η Ευρωπαϊκή ένωση έχει δημιουργήσει μία λίστα με βιομηχανίες που λειτουργούν εντός των συνόρων της, επεξεργάζονται υλικά φυσικής ραδιενέργειας και είναι πιθανό να οδηγήσουν σε αυξημένες συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας. Οι βιομηχανίες αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

1. Σταθμοί παραγωγής ενέργειας με υλικό καύσης τον λιγνίτη
2. Επεξεργασία μετάλλων (π.χ. παραγωγή σιδήρου, αλουμινίου, τανταλίου, νιοβίου, χρυσού)
3. Βιομηχανία παραγωγής φωσφορικών αλάτων
4. Παραγωγή χρωστικής από οξείδιο του τιτανίου
5. Επεξεργασία ζirkονίου και σπάνιων γαιών (παρασκευή πυρίμαχων προϊόντων και τούβλων)
6. Παραγωγή τσιμέντου [EUROPEAN, 2003]

Η Ελλάδα έχει βιομηχανίες τέτοιου είδους τόσο στην ενδοχώρα (π.χ. το εργοστάσιο της ΔΕΗ στη Μεγαλόπολη και Πτολεμαίδα) όσο και σε παράκτιες περιοχές. Οι ενεργές ελληνικές βιομηχανίες επεξεργασίας υλικών που παράγουν συστατικά επαυξημένης φυσικής ραδιενέργειας στις παράκτιες περιοχές της Ελλάδος είναι αυτές του Λαυρίου, του Αλιβερίου, της Ιτέας, του Αθερινόλακου (Κρήτη), της Καβάλας και άλλων μονάδων που αφορούν τσιμεντοβιομηχανίες και βιομηχανίες πετρελαίου. Ενδεικτικά, θα αναφερθούν στοιχεία από τρεις ελληνικές παράκτιες περιοχές που δημιουργούν αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων τόσο για τα ραδιονουκλίδια όσο και για τα βαρέα μέταλλα.

ΑΛΙΒΕΡΙ

Το Αλιβέρι βρίσκεται στο νησί της Εύβοιας. Εκεί βρίσκεται το πρώτο ελληνικό εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο υλικό τον λιγνίτη. Το εργοστάσιο χρησιμοποιούσε λιγνίτη και ανθρακίτη από τοπικό ορυχείο της περιοχής, μέχρι το 1980, ενώ σήμερα λειτουργεί με πετρέλαιο. Στον κόλπο του Αλιβερίου λειτουργεί επίσης και ένα εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες του προηγούμενου αιώνα, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία χωματερών στην παραλία Μιλάκι από τα περισσεύματα της εξορυκτικής διαδικασίας και λάσπης από το εργοστάσιο. Η παραλία αυτή βρίσκεται μεταξύ του εργοστασίου καύσης λιγνίτη και της τσιμεντοβιομηχανίας [SIAVALAS, 2013].

Τα στερεά σωματίδια που διαφεύγουν από τα φίλτρα και εκπέμπονται από τις καπνοδόχους στο περιβάλλον αποτελούν την τέφρα καπναερίων, η οποία αποτελεί ένα μικρό κλάσμα της παραγόμενης Ιπτάμενης Τέφρας. Η Ιπτάμενη Τέφρα έχει χρησιμοποιηθεί αυτούσια ή ως πρόσθετο σε πολλές εφαρμογές. Ορισμένες από τις σημαντικότερες εφαρμογές της είναι σε (α) δομικές κατασκευές (πρόσθετο στην παραγωγή τσιμέντων, μπετόν, πλίνθων και κεραμικών ειδών), (β) στην οδοποιία

(θεμελίωση οδοστρωμάτων, ως αδρανές υλικό και σε ειδικά κονιάματα), (γ) στη βιομηχανία πλαστικών και χρωμάτων (φορέας καταλυτών), (δ) στη γεωργία (εξουδετέρωση όξινων εδαφών), (ε) στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, στη φυσική αποθείωση καυσαερίων και (στ) στην κατεργασία υγρών βιομηχανικών απόβλητων. Στον Πίνακα 1.1.1 παρουσιάζονται μετρήσεις ραδιενέργειας σε Ιπτάμενη Τέφρα από την Ελλάδα (Αλιβέρι) και τον κόσμο [ΠΕΠΠΑΣ, 2008].

Προέλευση	Ειδική Ραδιενέργεια (Bq/kg)				
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²³⁸ U
Αλιβέρι	307	1.3	-	-	529
Αγγλία	44-400	19-40	-	98-290	43-110
Κροατία	2400	-	150	-	8700
Βραζιλία	192	80	-	440	144
ΗΠΑ.	111	63	-	200	96

Πίνακας 1.1.1: Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας Ιπτάμενης Τέφρας

ΙΤΕΑ

Η ευρύτερη περιοχή της Ιτέας είναι γνωστή για την εξόρυξη βωξίτη. Οι εγκαταστάσεις της επεξεργασίας και φόρτωσης βωξίτη βρίσκονται μεταξύ των κόλπων «Καμιώτισσα» και «Λαρνάκι». Για αρκετά χρόνια το υπόλοιπο προϊόν της εξόρυξης του βωξίτη εν μέρει αποθέτονταν επιφανειακά ενώ ο κύριος όγκος κατέληγε στον πυθμένα του Κορινθιακού Κόλπου. Ιδιαίτερη επιβάρυνση αποτελούσε η αποβολή των στερεών αποβλήτων του εργοστασίου αλουμινίου (Α.τ.Ε.) που λειτουργεί στον Κόλπο των Αντικύρων. Το εργοστάσιο επεξεργάζεται τους βωξίτες της περιοχής Παρνασσού και Γκιώνας και απέρριπτε στον Κορινθιακό τη γνωστή «ερυθρά ιλύ» ή απλούστερα «κόκκινη λάσπη», η οποία είναι το στερεό απόβλητο της επεξεργασίας του βωξίτη. [KARAGIANNIDI, 2009].

Πρόσφατες έρευνες του Πανεπιστημίου Πατρών έδειξαν επίσης ότι η κόκκινη λάσπη που απορρίπτονταν στον Κορινθιακό Κόλπο είναι εμπλουτισμένη με τα φυσικά ραδιενεργά στοιχεία ²³⁸U, ²²⁶Ra και ²³²Th (ενδεικτικές τιμές των ερευνών παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.2). Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των φυσικών ραδιενεργών στοιχείων στην κόκκινη λάσπη κοντά στα στόμια των υποθαλάσσιων αγωγών είναι οι υψηλότερες που έχουν εντοπιστεί ποτέ σε θαλάσσια ιζήματα τόσο του Αιγαίου όσο και του Ιονίου πελάγους [ΓΡΙΒΑ, 2012]

	Κύρια Μάζα Ερυθράς Ιλύος (στόμια αγωγών Κόλπος Αντικύρων)						Ερυθρά Ιλύς (κεντρική λεκάνη Κορινθιακού Κόλπου)						Κορινθιακός Κόλπος
	Ενεργότητα (Bq/kg)												
	Μέγιστη τιμή			Ελάχιστη τιμή			Μέγιστη τιμή			Ελάχιστη τιμή			
²³⁸ U	399	±	28	250	±	30	113	±	17	68	±	12	Κορινθιακός Κόλπος
²²⁶ Ra	185	±	9	168	±	2	66	±	1	49	±	3	
²³² Th	412	±	± 5	399	±	1	113	±	2	83	±	2	

Πίνακας 1.1.2: Μετρήσεις ειδικής ραδιενέργειας ιλύος στον Κορινθιακό Κόλπο και στον Κόλπο των Αντικύρων

ΚΑΒΑΛΑ

Στην Ελλάδα αρκετές παράκτιες περιοχές και ειδικά ορισμένοι κλειστοί κόλποι, όπως ο Θερμαϊκός και ο κόλπος της Καβάλας (Βόρειο Αιγαίο), έχουν επηρεαστεί από τη βιομηχανοποίηση. Η βιομηχανική ζώνη της Καβάλας βρίσκεται στον κόλπο της Καβάλας, 15 km ανατολικά της πόλεως. Ο κόλπος συνδυάζει μέτριες βιομηχανικές δραστηριότητες, θαλάσσιες μεταφορές, αξιοθέατα υψηλού τουρισμού και εγκαταστάσεις κολύμβησης. Οι κύριες βιομηχανικές δραστηριότητες περιλαμβάνουν την πετροχημική βιομηχανία, τη βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων, την αλιεία και το εμπόριο των προϊόντων της αλιείας. Η πετροχημική βιομηχανία της ηπειρωτικής περιοχής αποτελείται από μία μονάδα επεξεργασίας αργού πετρελαίου, εγκαταστάσεις εξόρυξης θείου και φυσικού αερίου και αποθήκες των προϊόντων αυτών. Η βιομηχανία των λιπασμάτων αποτελείται από μία δεξαμενή αποθήκευσης υγρής αμμωνίας, εγκαταστάσεις αποθήκευσης, συσκευασίας και παλετοποίησης των λιπασμάτων, καθώς και εγκαταστάσεις διακίνησης και φόρτωσης των λιπασμάτων σε πλοία και φορτηγά. Επιπροσθέτως, η εταιρεία έχει στην ιδιοκτησία της λιμάνι στο οποίο γίνεται η παραλαβή και η παράδοση των πρώτων υλών, καθώς και η φόρτωση των ενδιάμεσων αγαθών και λιπασμάτων. Εν κατακλείδι, η βιομηχανική ζώνη επίσης επηρεάζεται από τις εκτεταμένες γεωργικές δραστηριότητες της περιοχής και την ανεξέλεγκτη απόρριψη των οικιακών λυμάτων. [GRIGORIADOU, 2008], [PAPASTERGIOS, 2007].

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή το 2007, παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά ορισμένων βαρέων μετάλλων (As, Pb, Zn) εν σχέσει με τιμές από ανεπηρέαστα εδάφη των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.3. [PAPASTERGIOS, 2007].

Στοιχείο	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μέση τιμή	Εδάφη ΗΠΑ (Adriano, 1986)	Παράγοντας εμπλουτισμού
	(ppm)				
As	1.4	1635	55	7	7.6
Cu	3	184	22	30	0.7
Mn	13	2111	524	560	0.9
Pb	4	873	62	19	3.3
Zn	13	5416	148	57	2.7

Πίνακας 5.1.3: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε εδάφη της Καβάλας και σύγκριση αυτών με συγκεντρώσεις ανεπηρέαστων εδαφών των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής

Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω ο τομέας μελέτης του περιβάλλοντος λόγω τεχνολογικά επαυξημένης ραδιενέργειας βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δεν έχει καθορίσει κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τον προσδιορισμό των δόσεων στον πληθυσμό από τις απορρίψεις και την επεξεργασία υλικών NORM. Παρόλα ταύτα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει εκτιμήσει τις δόσεις στον πληθυσμό, λόγω της απόρριψης αποβλήτων από πυρηνικές εγκαταστάσεις. Οι δόσεις αυτές μπορούν να αποτελέσουν μία βάση για την ανάπτυξη κατευθυντήριων γραμμών σε περιοχές που είναι δυνατόν να θεωρηθούν περιοχές τεχνολογικά επαυξημένης ραδιενέργειας. [EUROPEAN, 2003]

1.2 Παράκτια βιομηχανική ζώνη Στρατωνίου

Όπως έγινε εμφανές από το προηγούμενο υποκεφάλαιο, οι περιοχές που θα χαρακτηριστούν ως TENORM, διαφέρουν μεταξύ τους αναλόγως των ορυκτών και της επεξεργασίας που γίνεται σε κάθε περιοχή. Η περιοχή μελέτης της συγκεκριμένης

εργασίας αφορά το κόλπο του Στρατωνίου όπου λειτουργεί λιμάνι φορτοεκφόρτωσης των αποβλήτων από τη χημική επεξεργασία των ορυκτών.

Στην περιοχή μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας γίνεται αναφορά στην ορυκτολογία που χαρακτηρίζει την ευρύτερη περιοχή. Οι τρεις κύριες κωμοπόλεις της περιοχής Στρατώνι (παράκτια), Στρατονίκη (ηπειρωτικά) και Σταγυρά (ηπειρωτικά), είναι συνδεδεμένες με εξορυκτικές διαδικασίες. Οι εξορύξεις στην περιοχή ξεκίνησαν το 600 π.Χ. και συνεχίζονται μέχρι σήμερα, κυρίως λόγω του κοιτάσματος χρυσού (Au). Στα 10 km δυτικά του χωριού Στρατωνίου βρίσκεται το ορυχείο της Βαρβάρας και αποτελείται από κοιτάσματα μολύβδου, ψευδαργύρου και μαγγανίου (Pb-Zn-Mn), τα οποία εξορύσσονται μέχρι και σήμερα. Κινούμενοι ανατολικά κατά μήκος του ρήγματος Στρατωνίου και Βαρβάρας εντοπίζονται μορφές θειούχων μεταλλευμάτων Pb-Zn μέσα στα κοιτάσματα του μαρμάρου. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν εξορυχτεί στα ορυχεία του Μαντέμ Λάκκου, Ολυμπίας και Μαύρων Πετρών. Τα κοιτάσματα του Στρατωνίου αποτελούνται κυρίως από σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη (arsenorrite (FeAsS)), γαληνίτη (galena (PbS)) και ροδοχρωσίτης. Ένα άλλο είδος κοιτασμάτων είναι τα πορφυρικά κοιτάσματα Cu-Au στις περιοχές Σκουριές και Φισώκα, νότια του χωριού Στρατωνίου. Τα κύρια στοιχεία των κοιτασμάτων είναι ο σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης και μαγνητίτης.

Κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα πολλές εξορυκτικές και μεταλλουργικές εταιρείες εξόρυξαν τα θειούχα κοιτάσματα της περιοχής. Υπολογίστηκε ότι κατά τα έτη μεταξύ 1970 και 1990 εξορύχτηκαν 10^6 τόνοι μικτών θειούχων ενώσεων και $18 \cdot 10^6$ τόνοι σιδηροπυρίτη από τα ορυχεία του Μαντέμ Λάκκου, Μαύρων Πετρών και Ολυμπιάδας. Εκτός από τα ορυχεία, άλλες πηγές επιβάρυνσης της περιοχής από τις εξορυκτικές δραστηριότητες είναι το εργοστάσιο επεξεργασίας μετάλλων που βρίσκεται παράκτια στο βόρειο άκρο της κωμόπολης του Στρατωνίου και η αποβάθρα φορτοεκφόρτωσης που βρίσκεται στο λιμάνι της πόλης. Τα στερεά απόβλητα από την πρόσφατη εξορυκτική δραστηριότητα περιλαμβάνουν σωρούς απορριμμάτων, σωρούς από προϊόντα επίπλευσης, μεταλλουργικές σκωρίες, περισσεύματα πετρωμάτων και υψηλής συγκέντρωσης αποθέματα σιδηροπυρίτη. Όλα τα ανωτέρω βρίσκονται σε διάφορες τοποθεσίες στην ευρύτερη περιοχή, όπως κατά μήκος του ρήγματος Στρατωνίου-Βαρβάρας, μεταξύ των χωριών Στρατονίκης και Στρατωνίου και κυρίως κατά μήκος των ρεμάτων που βρίσκονται στα δυτικά της κωμοπόλεως του Στρατωνίου.

Μέτρα για να αποφευχθούν οι όξινες απορροές των ορυχείων, ελήφθησαν μόνο από το 1986. Τα μέτρα αυτά περιλάμβαναν κάλυψη των αποθεμάτων με PVC (Polyvinyl Chloride), κατασκευή τσιμεντένιων καναλιών για να ελέγχουν την ροή των ομβρίων υδάτων από την αποστράγγιση των ορυχείων και πλήρωση των κενών χώρων των ορυχείων με μίξη αποβλήτων και τσιμέντου. [KELEPERTZIS, 2006], [STAMATIS, 2002].

1.3 Κίνητρα και στόχος μελέτης

Στην περιοχή μελέτης δεν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες όσο αφορά στη φυσική ραδιενέργεια παρά μόνο μελέτες για βαρέα μέταλλα. Οι μελέτες σε βαρέα μέταλλα (αρσενικό (As), μαγγάνιο (Mn), χαλκό (Cu), ψευδάργυρο (Zn), μόλυβδο (Pb)) έχουν πραγματοποιηθεί στο έδαφος και κυρίως στο ίζημα των χειμάρρων που ανήκουν στην λεκάνη απορροής του Στρατωνίου και εκρέουν στον Κόλπο της Ιερισσού. Η μελέτη του Κόλπου της Ιερισσού στον οποίο βρίσκεται η προβλήτα φορτοεκφόρτωσης των μεταλλευμάτων και εκρέουν οι ποταμοί της λεκάνης απορροής του Στρατωνίου έχει μελετηθεί μόνο για κάποια βαρέα μέταλλα (Cu, Pb, Zn) και σε παλαιότερες χρονικές περιόδους (δεκαετία 1980, 1990).

Ο Κόλπος της Ιερισσού και η ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου δεν έχουν μελετηθεί για συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας πριν την έναρξη της κύριας εξορυκτικής διαδικασίας (1970). Επιπροσθέτως, κατά τη διάρκεια της ανθρωπογενούς δραστηριότητας δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε ραδιονουκλίδια τόσο στο έδαφος της ευρύτερης περιοχής του Στρατωνίου όσο και στο ίζημα του Κόλπου της Ιερισσού. Επίσης, μέχρι στιγμής δεν έχουν καθιερωθεί διεθνή επίπεδα συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων [UNSCEAR, 2000] τα οποία θα δηλώνουν τον βαθμό επικινδυνότητας της περιοχής στην οποία λαμβάνουν χώρα ανθρώπινες δραστηριότητες.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για συγκεντρώσεις φυσικών ραδιονουκλιδίων σε περιοχή που θεωρούμε ότι μπορεί να έχει επηρεαστεί από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι καταγεγραμμένες τιμές να συντελέσουν στην κάλυψη των κενών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και να ενισχύσουν τις βάσεις δεδομένων οργανισμών οι οποίοι μελετούν περιοχές όπου λαμβάνουν χώρα ανθρωπογενείς δραστηριότητες (IAEA, UNSCEAR). Επιπροσθέτως, να προσδιοριστεί η χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων των ραδιονουκλιδίων και να εξαχθούν μέσω αυτής πιθανές φυσικές διαδικασίες που συντελούνται στην περιοχή. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στη μελέτη του θαλάσσιου ιζήματος, διότι το ίζημα είναι αποθήκη μετάλλων στις παράκτιες περιοχές. Αυτό παρατηρείται διότι τα μέταλλα προτιμούν τη συσσώρευση στο ίζημα, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται τα μέταλλα από τη στήλη του νερού [GETANEH, 2006].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Η πυρηνική φυσική αποτελεί έναν ιδιαίτερο κλάδο της φυσικής όπου μελετάται ο πυρήνας του ατόμου και τα φαινόμενα που σχετίζονται με αυτόν. Μεγάλο ενδιαφέρον έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στις εφαρμογές της πυρηνικής φυσικής και στην επιρροή τους στο περιβάλλον. Η αξιοποίηση των αποτελεσμάτων της έρευνας στον κλάδο αυτό είναι απαραίτητο να βασιστεί στην ακριβή γνώση όλων των διαστάσεων του θέματος τόσο για γνωσιολογικούς λόγους όσο και για λόγους βελτίωσης της ποιότητας ζωής μας, μιας και όλοι μας έχουμε συνειδητοποιήσει τις ευεργετικές αλλά και καταστροφικές επιπτώσεις των εφαρμογών αυτών.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση του θεωρητικού μέρους που αφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο για τη παρούσα μελέτη και θεωρείται ως στοιχειώδης βάση για την μετέπειτα ανάπτυξη της εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στην σταθερότητα που διέπει τους πυρήνες καθώς και τις περιπτώσεις που αυτή παύει να υφίσταται. Παρουσιάζονται περιληπτικά τα είδη ακτινοβολίας και οι τρόποι με τους οποίους ο πυρήνας μεταπίπτει σε πιο σταθερές καταστάσεις. Στην συνέχεια δίνονται πληροφορίες για την ανίχνευση της φυσικής και τεχνητής ραδιενέργειας στο περιβάλλον μαζί με μία σύντομη μαθηματική ανάλυση των αποδιεγέρσεων των πυρήνων. Στη παρούσα εργασία η μελέτη της ραδιενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον έγινε μέσω ανίχνευσης ακτινοβολίας γ και έτσι στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται αναφορά, τόσο στις διαδικασίες με τις οποίες αλληλεπιδρά η ακτινοβολία γ με την ύλη, όσο και στις εφαρμογές που αφορούν στη ραδιενέργεια ιζήματος.

2.1 Πυρηνική ευστάθεια και πυρηνική αποδιέγερση

Κάθε άτομο περιέχει στο κέντρο του έναν εξαιρετικά πυκνό, θετικά φορτισμένο πυρήνα, ο οποίος έχει μέγεθος αρκετά μικρότερο από το συνολικό μέγεθος του ατόμου, αλλά περιέχει σχεδόν όλη τη μάζα του. Ο πυρήνας συγκροτείται από νουκλεόνια, φερμιόνια με σπιν $\frac{1}{2}$. Η δέσμευση των νουκλεονίων στον πυρήνα οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση, η οποία έχει αρκετά μικρή εμβέλεια της τάξης μεγέθους διαστάσεων του πυρήνα (10^{-15}m). Δύο ακόμα χαρακτηριστικά της πυρηνικής δύναμης είναι η σχεδόν σταθερή ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο και η σταθερή πυκνότητα της πυρηνικής ύλης, που προκύπτει από την εξάρτηση της ενέργειας σύνδεσης από τον αριθμό των νουκλεονίων του πυρήνα.

Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι κάθε νουκλεόνιο σε έναν πυρήνα δεν μπορεί να αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με όλα τα άλλα, αλλά μόνο με λίγα νουκλεόνια που βρίσκονται στην άμεση γειτονιά του. Τέλος η πυρηνική δύναμη συμβάλλει στο σχηματισμό δεσμού μεταξύ ζευγών πρωτονίων ή νετρονίων, καθώς και πρωτονίου νετρονίου, όπου τα σπιν των αλληλοεπιδρώντων νουκλεονίων σε κάθε ζεύγος είναι αντίθετα [YOUNG, 1991].

Εφόσον ο πυρήνας είναι ένα δέσμιο σύστημα, για να αποσυνδέσουμε τα Z πρωτόνια και τα N νετρόνια που τον αποτελούν χρειάζεται ενέργεια σύνδεσης $B(Z,N)$. Η ενέργεια, $B(N,Z)$, συνδέεται με την μάζα του πυρήνα ($m_{\text{πυρ}}$) με τη σχέση 2.1.1:

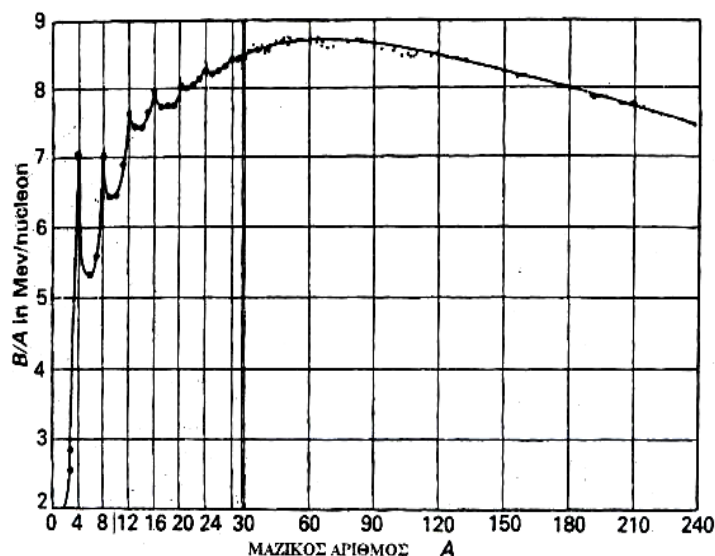
$$m_{\alpha}(Z, N) = Z(m_p + m_e) + Nm_n - B(Z, N)/c^2 - b_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho} / c^2 \quad (2.1.1)$$

όπου

$m_{\alpha}(Z,N)$ είναι η μάζα του ουδέτερου ατόμου,

η $B(Z,N)$ πρέπει να είναι θετική για να υπάρξει δέσμιο σύστημα και

$b_{\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho}$ είναι η ενέργεια σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων

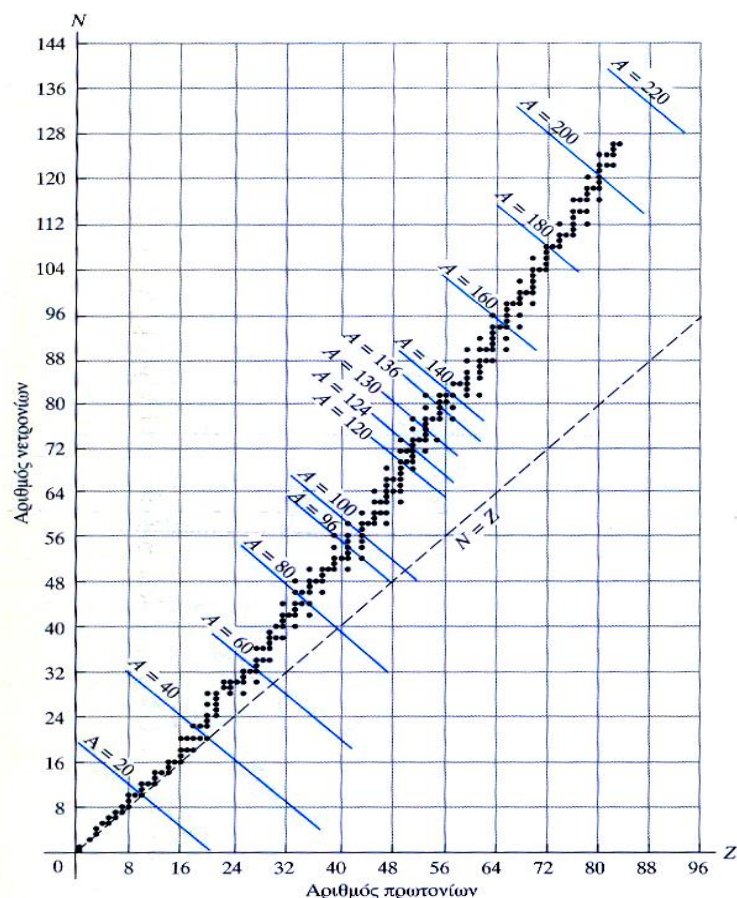


Σχήμα 2.1.1: Η μεταβολή της μέσης ενέργειας σύνδεσης ανά νουκλεόνιο B/A συναρτήσει του μαζικού αριθμού A . [ΓΑΖΗΣ 02]

Η ενέργεια σύνδεσης αποτελεί μέτρο της πυρηνικής σταθερότητας. Μεγάλη ενέργεια σύνδεσης συνεπάγεται υψηλή σταθερότητα. Υπάρχουν και πυρήνες οι οποίοι εμφανίζουν έντονη σταθερότητα και μεγάλη ενέργεια σύνδεσης ανά νουκλεόνιο. Οι πυρήνες αυτοί αντιστοιχούν σε τιμές του ατομικού αριθμού Z ή του αριθμού νετρονίων $N = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$, γνωστοί ως μαγικοί αριθμοί και ερμηνεύτηκαν θεωρητικά με τη θεωρία του πυρηνικού προτύπου των φλοιών.

Ο σημαντικότερος λόγος για την ευστάθεια ή την αστάθεια των πυρήνων είναι ο ανταγωνισμός μεταξύ των ελκτικών πυρηνικών δυνάμεων και των απωστικών ηλεκτρικών (δυνάμεις Coulomb). Αυξανόμενου του αριθμού των νουκλεονίων έχουμε αύξηση της θετικής ηλεκτρικής ενέργειας ανά νουκλεόνιο ταχύτερα από την αρνητική πυρηνική ενέργεια, όπου οδηγούμαστε σε μία κατάσταση που δεν ευνοεί την ύπαρξη σταθερότητας. Για στοιχεία με $Z > 83$ ή/και $A > 206$ έχουμε ασταθείς δομές που διασπώνται και σχηματίζουν άλλα νουκλίδια, εκπέμποντας σωματίδια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, πράγμα που εξηγεί τον μικρό αριθμό των σταθερών νουκλιδίων στη φύση - περίπου 300 από τους 2500 γνωστά

νουκλίδια.[EHMANN,1991]. Όλα τα ανωτέρω φαίνονται στο διάγραμμα Segre (σχήμα 2.1.2):



Σχήμα 2.1.2: Διάγραμμα Segre. Η κοιλάδα σταθερότητας [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002]

Τα σημεία που βρίσκονται δεξιά της κοιλάδας σταθερότητας παριστάνουν νουκλίδια που εμφανίζουν μεγάλο αριθμό πρωτονίων στον πυρήνα τους ή ανεπαρκή αριθμό νετρονίων. Ενώ αυτά τα οποία βρίσκονται αριστερά της κοιλάδας σταθερότητας είναι τα στοιχεία που έχουν μεγάλο αριθμό νετρονίων στον πυρήνα τους ή απλώς ελλιπή αριθμό πρωτονίων.

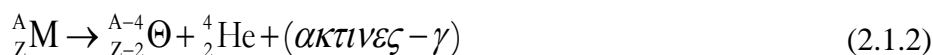
Οι ασταθείς πυρήνες έχουν την αυθόρμητη τάση να μεταπίπτουν σε σταθερότερες δομές που τις χαρακτηρίζουν μικρότερες ενέργειες μάζας. Η χρονική τους κλίμακα κυμαίνεται από κλάσματα δευτερολέπτου μέχρι δισεκατομμύρια χρόνια. Υπακούουν στους νόμους διατήρησης της ολικής ενέργειας, της ορμής και της στροφορμής, του φορτίου και του μαζικού αριθμού του συστήματος.

Ο μηχανισμός μετάπτωσης, έγκειται είτε σε μετάπτωση του πυρηνικού συστήματος των νουκλεονίων σε χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες (σύμφωνα με το ατομικό πρότυπο των φλοιών) είτε σε μεταβολή του αριθμού των νουκλεονίων (A,Z), κατά τέτοιο τρόπο ώστε να προκύψουν σταθερότεροι πυρήνες. Οι διαδικασίες αυτές είναι πάντα εξωενεργειακές και συνοδεύονται με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή σωματιδίων. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ραδιενεργού διάσπασης που

συχνά ανταγωνίζονται ή συμβαίνουν διαδοχικά. Οι πιο συνηθισμένοι αναφέρονται ως α, β και γ-διάσπαση που υποδηλώνουν την εκπομπή της αντίστοιχης ακτινοβολίας.

Διάσπαση-α

Στην αποδιέγερση ή διάσπαση-α, ένας πυρήνας εκπέμπει ένα σωματίδιο το οποίο αποτελείται από δύο πρωτόνια και δυο νετρόνια, δηλαδή ένα πυρήνα ${}^4\text{He}$. Η α-διάσπαση μπορεί να συνοδεύεται ή όχι και από εκπομπή ακτίνων-γ, δηλαδή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η γενική εξίσωση, που περιγράφει την διάσπαση-α είναι :



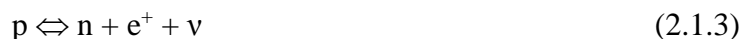
Ο μετρούμενος χρόνος ημιζωής των φυσικών ραδιονουκλιδίων του υφίστανται α-διάσπαση, παρουσιάζει πολύ μεγάλη διακύμανση, από 10^{-6} έως περισσότερο από 10^{15} χρόνια. Η διακύμανση της ενέργειας των σωματιδίων-α είναι 5-7 MeV για τα βαρύτερα μητρικά ραδιονουκλίδια (1-2.5 MeV για εκείνα της περιοχής των σπανίων γαιών).

Τα σωματίδια-α εκπέμπονται πάντα με διακεκριμένες τιμές κινητικής ενέργειας, η οποία καθορίζεται από τις αρχές διατήρησης της ορμής και της ενέργειας. Παρόλα αυτά, τα φάσματα των σωματιδίων-α προς την ενέργεια τους αν και διακριτά περιέχουν διευρυμένες κορυφές που οφείλονται στην αρχή απροσδιοριστίας και σε πειραματικούς παράγοντες. Εφόσον έχουν μεγάλο μέγεθος μπορούν να διανύσουν μερικά εκατοστά στον αέρα, αλλά ακινητοποιούνται μπροστά σε πιο πυκνά μοριακά πλέγματα (π.χ. φύλλο χαρτί), λόγω των έντονων κρούσεων τους με τα μόρια της ύλης.

Διάσπαση-β

Στην αποδιέγερση-β ο μαζικός αριθμός A μένει σταθερός ενώ ο ατομικός Z μεταβάλλεται. Στην προσπάθειά του ο πυρήνας να μεταπέσει σε χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις τείνει να κινηθεί στο πλησιέστερο νουκλίδιο της κοιλάδας σταθερότητας, ή ισοδύναμα στο ελάχιστο κάθε καμπύλης ισοβαρών πυρήνων. Αυτό, μπορεί να συμβεί με μεταβολή ενός πρωτονίου σε νετρόνιο ή αντίστροφα.

Η μετάπτωση μεταξύ πρωτονίου και νετρονίου οφείλεται στην ασθενή αλληλεπίδραση, μέσω της οποίας πραγματοποιούνται οι δύο βασικές αντιδράσεις :



Χαρακτηριστικό των αντιδράσεων είναι ότι πρόκειται για αμφίδρομες και συνεπώς οι αντιδράσεις που προκύπτουν από μεταφορά ενός σωματίου από το ένα σκέλος της στο άλλο με ταυτόχρονη αντικατάσταση του σωματίου από το αντισωματίο του είναι επιτρεπτές και έχουν παρατηρηθεί. Έτσι μια ακόμα ενδιαφέρουσα μετάπτωση που προκύπτει είναι η αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με πρωτόνιο, που στην πράξη

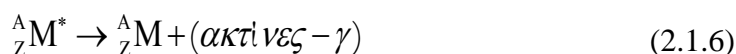
πρόκειται για την σύλληψη ενός τροχιακού ηλεκτρονίου (π.χ. της K στοιβάδας – K-σύλληψη) :



Οι τρεις εξισώσεις (2.5), (2.6) και (2.7) που συναντήσαμε παραπάνω περιγράφουν τις τρεις περιπτώσεις β-διάσπασης, αντίστοιχα : β⁻-διάσπαση, β⁺-διάσπαση και διάσπαση με εκπομπή ηλεκτρονίου (electron capture, EC).

Διάσπαση-γ

Στην γ-διάσπαση παρατηρείται αποδιέγερση του διεγερμένου πυρήνα, δηλαδή πυρήνα που τα νουκλεόνια του βρίσκονται για κάποιο λόγο σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες πάνω της βασικής. Κατά την διάσπαση εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία καθώς ο πυρήνας μεταπίπτει σε χαμηλότερη ή στη θεμελιώδη του κατάσταση. Η γενική εξίσωση για τη γ-διάσπαση, όπου M* δηλώνει την ανώτερη ενεργειακή κατάσταση είναι :



Υπάρχουν τρεις τρόποι διασπάσεως που σχετίζονται με εκπομπή ακτίνων-γ : η καθαρή εκπομπή ακτίνων-γ, η δίδυμη γένεση (pair production, PP) και η εσωτερική μετατροπή (internal conversion, IC). Στους δύο πρώτους τρόπους έχουμε δημιουργία στοιχειώδους ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, ενός φωτονίου, που μεταφέρει την ενέργεια, ορμή και στροφορμή μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης όπως απαιτούν οι κανόνες διατήρησης. Ο τρίτος τρόπος πραγματοποιείται μέσω του πεδίου ενός ατομικού ηλεκτρονίου στην γειτονιά του πυρήνα όπου το ηλεκτρόνιο μεταφέρει την απαιτούμενη ενέργεια, ορμή και στροφορμή.

2.2 Ραδιενέργεια και νόμοι διαδοχικής αποδιέγερσης

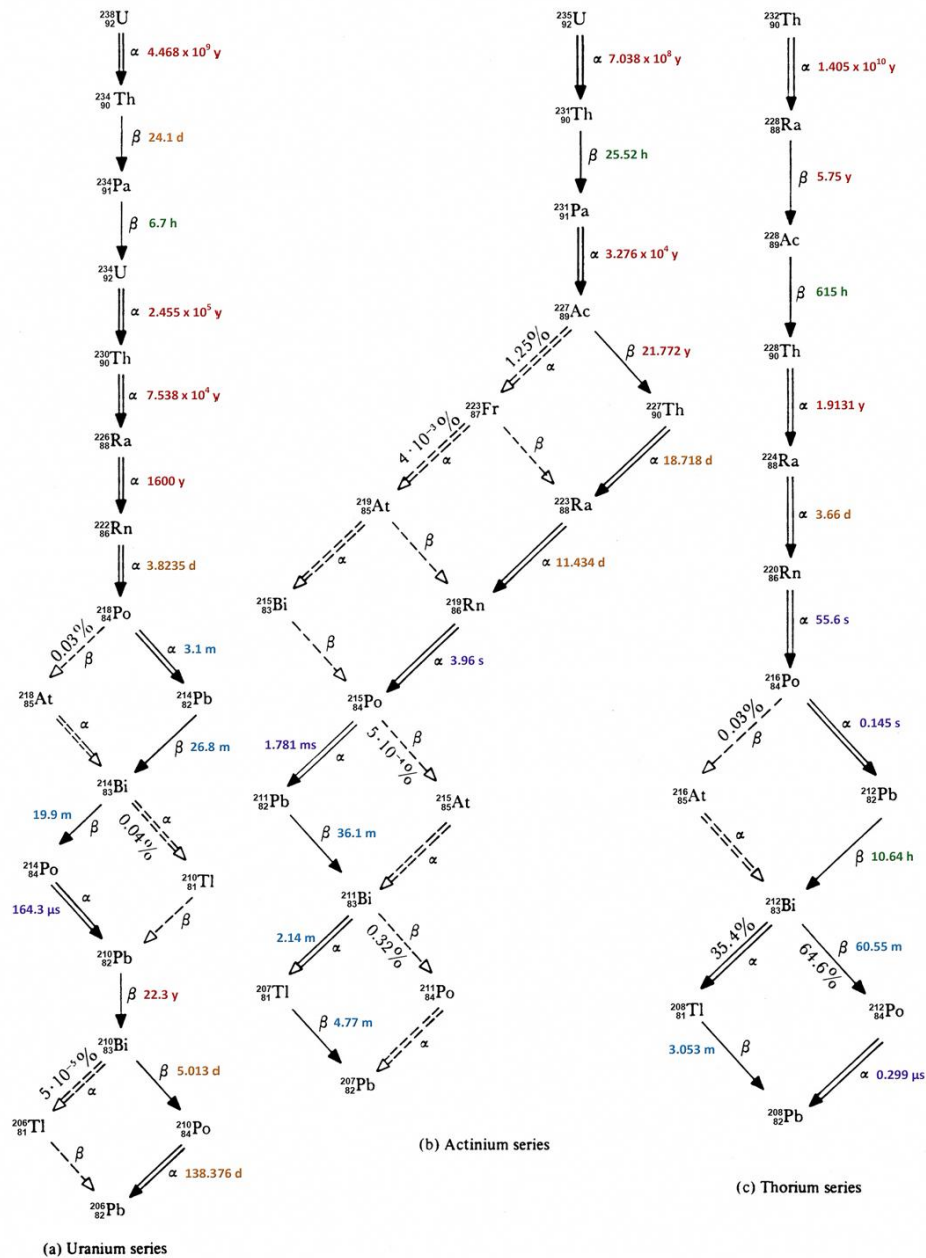
Η ραδιενέργεια που υπάρχει στη Γη μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσής της, την τεχνητή και τη φυσική ραδιενέργεια. Νουκλίδια με Z>82 (στοιχεία μετά του ²⁰⁸Pb) που έχουν βρεθεί στον πλανήτη μας ή έχουν κατασκευαστεί τεχνητά είναι μετασταθή και αποδιεγείρονται με σταδιακές διασπάσεις μέσω εκπομπής ακτινοβολίας-α ή β προς σταθερούς πυρήνες με Z≤82. Οι ασταθείς πυρήνες που υπάρχουν σήμερα στη φύση προέρχονται είτε από την αρχική πυρηνοσύνθεση (Big Bang), είτε από κοσμικές εκρηκτικές διαδικασίες (π.χ. σουπερνόβα), είτε από πυρηνικές αντιδράσεις που συντελούνται στη γη από φυσικά και ανθρωπογενή αίτια.

Το μεγαλύτερο ποσοστό φυσικών ραδιονουκλιδίων που βρίσκονται διάχυτα στον στερεό φλοιό της γης, με Z>82, ομαδοποιούνται σε τρεις σειρές φυσικής ραδιενέργειας: τη σειρά του θορίου (4n), του ουρανίου (4n + 2), του ακτινίου (4n + 3) και τη σειρά του ποσειδωνίου (4n+1). Η σειρά των πυρήνων με μαζικό αριθμό A=4n+1, που λείπει, ανακαλύφθηκε μετά τη δημιουργία τεχνητών ραδιοϊσοτόπων σε

αντιδραστήρες. Σήμερα δεν υπάρχει στη φύση, γιατί όλοι οι πυρήνες που δημιουργήθηκαν κατά την κοσμογονία έχουν αποδιεγερθεί. Τα κύρια χαρακτηριστικά των τεσσάρων ραδιενεργών σειρών δίνονται στον παρακάτω πίνακα και ακολουθούν τα σχήματα που δείχνουν τις διαδοχικές διασπάσεις για κάθε σειρά.

Σειρά	Ονομασία	Μακροβιότερος πυρήνας	$T_{1/2}$ (y)	Τερματικός πυρήνας
4n	Θορίου	^{232}Th	1.39×10^{10}	^{208}Pb
4n+1	Ποσειδωνίου	^{237}Np	2.25×10^6	^{205}Tl
4n+2	Ουρανίου	^{238}U	4.51×10^9	^{206}Pb
4n+3	Ακτινίου	^{235}U	7.07×10^8	^{207}Pb

Πίνακας 2.2.1: Οι τέσσερις ραδιενεργές σειρές [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002].



Σχήμα 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση των ραδιενεργών σειρών [MARMIER, 1969]

Οι ασταθείς πυρήνες έχει καθιερωθεί να λέγονται ραδιενεργοί και η ποσότητα που εκφράζει τον ρυθμό αποδιέγερσης για ένα σύνολο πυρήνων ραδιενέργεια ή ενεργότητα. Ο υπολογισμός του ρυθμού διάσπασης των ραδιενεργών πυρήνων διέπεται από ένα κοινό νόμο για όλα τα είδη των ραδιενεργών διασπάσεων και πυρήνων.

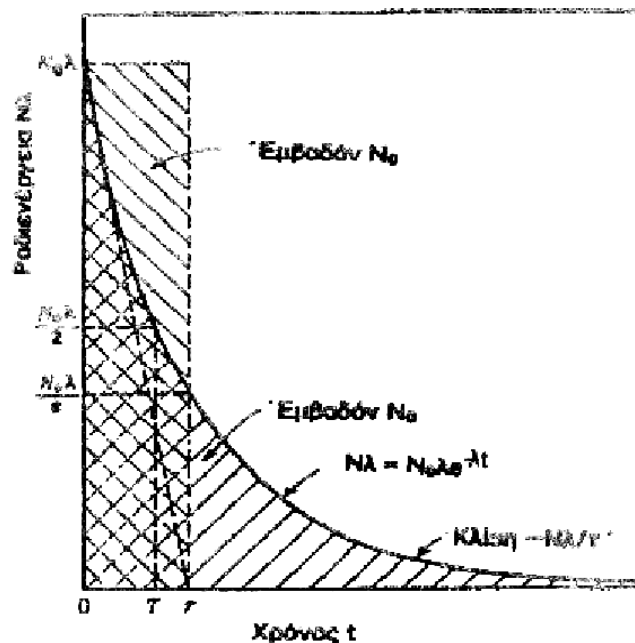
Η εκθετική μείωση της ενεργότητας ενός ραδιενεργού δείγματος χαρακτηρίζεται από την πιθανότητα εκπομπής ανά μονάδα χρόνου, λ . Η σταθερά διάσπασης λ είναι χαρακτηριστικό του πυρήνα και σε περίπτωση που ο πυρήνας διασπάται με πέραν του ενός τρόπους τότε το λ είναι το άθροισμα των σταθερών διάσπασης για την κάθε διαδικασία. Ο ρυθμός αποδιέγερσης ανά μονάδα χρόνου (ραδιενέργεια) είναι:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.2.1)$$

όπου N ο αριθμός των πυρήνων. Ολοκληρώνοντας την άνω εξίσωση καταλήγουμε στην εξής:

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (2.2.2)$$

όπου N_0 είναι ο αριθμός των πυρήνων για $t=0$ sec. Αυτή η εκθετική εξάρτηση που παρουσιάζουν οι N αδιάσπαστοι πυρήνες με το χρόνο φαίνεται στο κάτωθι σχήμα:



Σχήμα 2.2.2. Χρονική εξέλιξη ενός ραδιενεργού δείγματος με μέσο χρόνο ζωής τ . Η αρχική κλίση της καμπύλης (διακεκομμένη γραμμή) τέμνει τον άξονα του χρόνου στην τιμή τ . Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη αποδιέγερσης είναι ίσο με το πλήθος των ασταθών πυρήνων [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002].

Η μονάδα ενεργότητας στο σύστημα SI είναι το Becquerel (Bq) και αντιστοιχεί σε 1 διάσπαση ανά δευτερόλεπτο.

Παράλληλα ορίζουμε το φυσικό μέγεθος του μέσου χρόνου ζωής ως τη μέση τιμή του χρόνου διάσπασης των ασταθών πυρήνων και δίνεται σύμφωνα με τη σχέση:

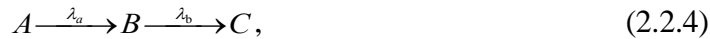
$$\tau \equiv \langle t \rangle = \frac{\int_{N_0}^0 t dN}{\int_{N_0}^0 dN} = \frac{\int_0^{\infty} t \frac{dN}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dN}{dt} dt} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.2.2)$$

Επίσης ο χρόνος ημιζωής ή χρόνος υποδιπλασιασμού $t_{1/2}$ ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε να έχουμε μείωση των πυρήνων στους μισούς των αρχικών πυρήνων. Η σύνδεση των μεγεθών αυτών προκύπτει αν θέσουμε $N=N_0/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \tau \ln 2. \quad (2.2.3)$$

Αλυσίδες διασπάσεων

Συχνά παρατηρούμε αλυσίδες ραδιενεργών διασπάσεων από ασταθείς μητρικούς σε ασταθείς θυγατρικούς έως ότου καταλήξουν σε σταθερό πυρήνα. Ένα απλό παράδειγμα είναι το εξής:



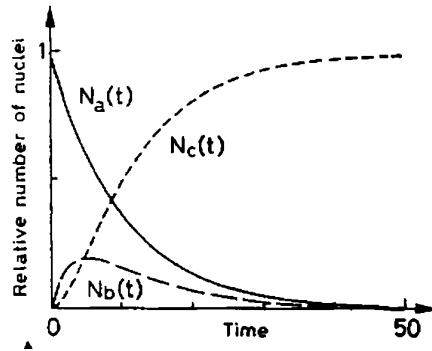
όπου C είναι ο σταθερός πυρήνας. Αν εφαρμόσουμε το νόμο των ραδιενεργών διασπάσεων για το κάθε κομμάτι της άνωθεν σχέσης έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{dN_a}{dt} &= -\lambda_a N_a, \\ \frac{dN_b}{dt} &= \lambda_a N_a - \lambda_b N_b, \\ \frac{dN_c}{dt} &= \lambda_b N_b, \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

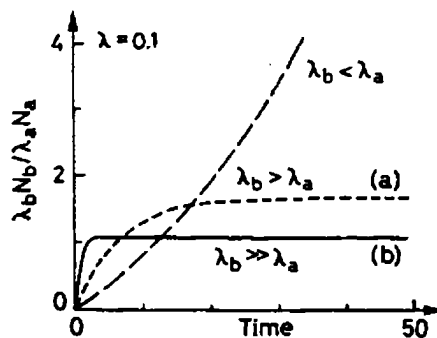
όπου λ_a και λ_b οι αντίστοιχες σταθερές διάσπασης. Αν θεωρήσουμε $N_{b0}=N_{c0}=0$ προκύπτουν οι λύσεις των εξισώσεων 2.2.5:

$$\begin{aligned} N_a(t) &= N_{a0} \exp(-\lambda_a t), \\ N_b(t) &= N_{a0} \frac{\lambda_a}{\lambda_b - \lambda_a} [\exp(-\lambda_a t) - \exp(-\lambda_b t)], \\ N_c(t) &= N_{a0} \left\{ 1 + \frac{1}{\lambda_b - \lambda_a} [\lambda_a \exp(-\lambda_b t) - \lambda_b \exp(-\lambda_a t)] \right\}, \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Από τις εξισώσεις αυτές γίνεται φανερό ότι η χρονική εξέλιξη του ραδιενεργού δείγματος εξαρτάται από τους χρόνους ημιζωής του μητρικού και θυγατρικού πυρήνα (σχήμα 2.2.3). Η διαφορά στο χρόνο υποδιπλασιασμού έχει σαν αποτέλεσμα την αποκατάσταση μίας συνθήκης ισορροπίας μεταξύ των ραδιενεργειών του μητρικού και του θυγατρικού πυρήνα που μπορεί να είναι είτε μεταβατική είτε διαρκής (σχήμα 2.2.4).



Σχήμα 2.2.3: Αλυσίδα ραδιενεργού αποδιέγερσης τριών πυρήνων [LEO, 1987]



Σχήμα 2.2.4: Λόγος ενεργειών θυγατρικού προς μητρικό πυρήνα. Στην καμπύλη (a) έχουμε μεταβατική ισορροπία και στην (b) μόνιμη ισορροπία [LEO, 1987]

Η μεταβατική συνθήκη ισορροπίας αποκαθίσταται όταν ο χρόνος υποδιπλασιασμού του μητρικού πυρήνα είναι περίπου 3-10 φορές μεγαλύτερος από το χρόνο υποδιπλασιασμού του θυγατρικού ($\lambda_a < \lambda_b$), αλλά είναι αρκετά μικρός ώστε να παρατηρείται αισθητή διάσπαση του μητρικού. Η συνθήκη της διαρκούς ισορροπίας επιτυγχάνεται όταν ο χρόνος ημιζωής του μητρικού πυρήνα είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερος από εκείνον του θυγατρικού ($\lambda_a \ll \lambda_b$).

Όταν ο χρόνος ημιζωής του θυγατρικού νουκλιδίου είναι μεγαλύτερος του μητρικού, τότε σε καμία χρονική στιγμή δεν επιτυγχάνεται ισορροπία. Η ραδιενέργεια του μητρικού μειώνεται συνεχώς ώσπου προσεγγίζει το μηδέν, ενώ η ραδιενέργεια του θυγατρικού αυξάνει μέχρι να φτάσει σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται και αυτή, σύμφωνα με το εκθετικό νόμο που αναφέραμε παραπάνω.

2.3 Ανίχνευση ακτινοβολίας γ

Ο μόνος τρόπος που γίνεται αισθητή η ακτινοβολία από τις ραδιενεργές διασπάσεις - και συνεπώς η ύπαρξη των ραδιενεργών στοιχείων - είναι η αλληλεπίδρασή της με την ύλη. Προκειμένου να ταυτοποιηθούν ποιοτικά και ποσοτικά τα ραδιενεργά δείγματα έχουν αναπτυχθεί ανιχνευτικά συστήματα ακτινοβολίας και η φασματοσκοπία μία μαθηματική-εμπειρική μέθοδος ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας επιδιώκεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ραδιενεργών ισοτόπων που υπάρχουν σε υποθαλάσσια δείγματα, μέσω της φασματοσκοπίας- γ , μιας και οι ακτίνες- γ είναι οι ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες που συνοδεύουν τις πυρηνικές μεταβάσεις.

Αντίθετα από τα φορτισμένα σωματίδια, μια καλά ευθυγραμμισμένη δέσμη μονοχρωματικών ακτίνων-γ παρουσιάζει εκθετική απορρόφηση στην ύλη. Αυτό σημαίνει ότι τα παράλληλα φωτόνια της δέσμης που διαπερνούν τον απορροφητή δεν είχαν καμία αλληλεπίδραση με αυτόν, ενώ αυτά που απορροφώνται ή σκεδάζονται έχουν αποβληθεί από τη δέσμη και θεωρούνται ως ενιαίο γεγονός στον εκθετικό νόμο. Η περιγραφή της πιθανότητας μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης καθορίζεται από την ενεργό διατομή της διαδικασίας. Η εξασθένιση που υφίσταται η δέσμη των ακτίνων-γ καθώς διέρχεται μέσα από την ύλη έχει εκθετικό χαρακτήρα και ισούται με:

$$dN/N = -\sigma dx \quad (2.3.1)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ακτίνων-γ της δέσμης, dx είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα επιφανείας και σ είναι η ενεργός διατομή της εξασθένισης των φωτονίων. Αν ολοκληρωθεί η σχέση 2.3.1 για πάχος ύλης από μηδέν μέχρι x τότε προκύπτει ότι

$$N = N_0 e^{-\sigma x} = N_0 e^{-\mu x} \quad (2.3.2)$$

που αποτελεί χαρακτηριστική σχέση εκθετικής εξασθένισης παράλληλης δέσμης ακτίνων-γ που εισέρχεται σε λεπτό φύλλο ύλης, όπου $\mu = \sigma$ είναι ο γραμμικός συντελεστής εξασθένισης στο συγκεκριμένο υλικό και N_0 ο αρχικός αριθμός των ακτίνων-γ της δέσμης [ΓΑΖΗΣ, 2002].

Για την περιοχή ενεργειών που πραγματοποιούνται συνήθως οι πυρηνικές μεταπτώσεις, από 0,01 έως 10 MeV, όλες οι αλληλεπιδράσεις εκτός από πολύ μικρό ποσοστό εξηγούνται από τις εξής διαδικασίες: το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, η σκέδαση Compton και η παραγωγή ζεύγους ή δίδυμη γένεση.

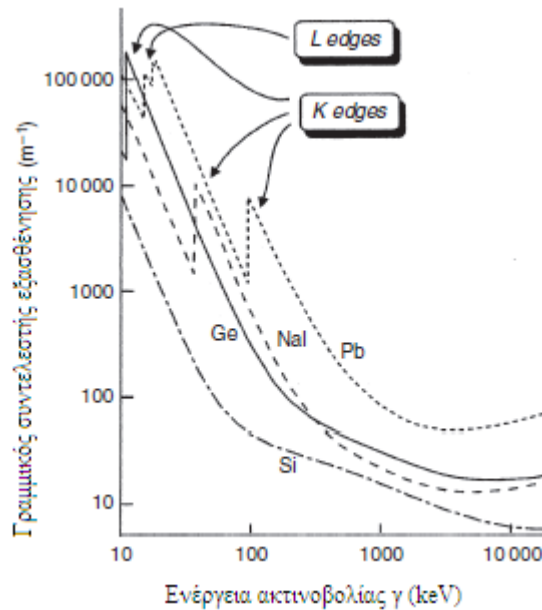
2.3.1 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα άτομο του απορροφητή και εξαφανίζεται εντελώς. Στη θέση του, εκπέμπεται ένα ενεργητικό φωτοηλεκτρόνιο, δηλαδή ένα από τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια στοιβάδας του ατόμου. Η αλληλεπίδραση πραγματοποιείται με το άτομο συνολικά και όχι με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Για ακτίνες-γ αρκετής ενέργειας, η προέλευση των φωτοηλεκτρονίων είναι πιο πιθανό να προέρχεται από τις πιο στενά συνδεδεμένες όπως η K στοιβάδα του ατόμου. Το φωτοηλεκτρόνιο εμφανίζεται με μια ενέργεια που δίδεται από την σχέση :

$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.3.1.1)$$

όπου το E_b αντιπροσωπεύει την ενέργεια σύνδεσης του φωτοηλεκτρονίου στην αρχική στοιβάδα του. Για ακτίνες-γ με ενέργεια μεγαλύτερη από μερικές εκατοντάδες keV, το φωτοηλεκτρόνιο φέρει το μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής ενέργειας των φωτονίων.

Στο σχήμα 2.3.1.1 φαίνεται η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας γ με την ύλη συναρτήσει της ακτινοβολίας. Στο εύρος των ενεργειών που φαίνονται στο σχήμα περιλαμβάνονται όλα τα είδη αλληλεπιδράσεων της ακτινοβολίας γ με την ύλη (φαινόμενο Compton, φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, δίδυμη γένεση).



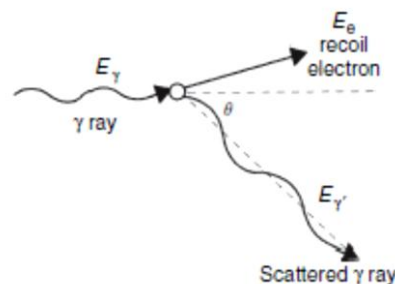
Σχήμα 2.3.1.1: Συνολικός συντελεστής εξασθένησης της ακτινοβολίας-γ συναρτήσει της ενέργειας για διάφορα υλικά [GILMORE, 2008]

2.3.2 Σκέδαση Compton

Το φαινόμενο Compton είναι μία ελαστική σκέδαση ενός φωτονίου με ένα ατομικό ηλεκτρόνιο κατά την οποία το πρώτο σκεδάζεται κατά μία γωνία θ από την αρχική του κατεύθυνση. Το φωτόνιο μεταφέρει μέρος της ενέργειάς του στο ηλεκτρόνιο, γνωστό ως ηλεκτρόνιο ανάκρουσης (recoil electron). Η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου δίνεται από τη σχέση:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (2.3.2.1)$$

όπου $m_0 c^2$ η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου (0.511 MeV) και $h\nu$, $h\nu'$ η ενέργεια της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα.



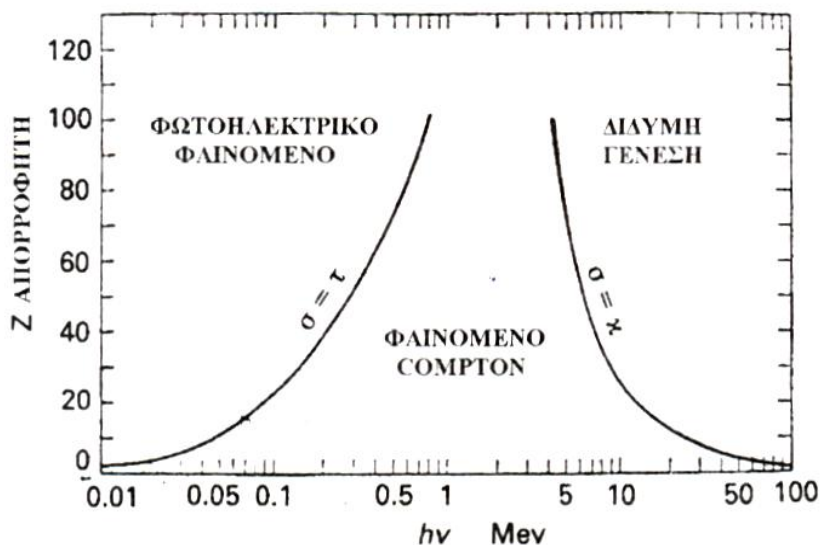
Σχήμα 2.3.2.1: Σχηματική αναπαράσταση σκέδασης Compton [GILMORE, 2008].

Η σκέδαση Compton συμβαίνει πιθανότερα σε φωτόνια ενέργειας 0.6-4 MeV. Η σκέδαση Compton εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινοβολίας γ και από τον ατομικό αριθμό (Z) που χαρακτηρίζει το υλικό στο οποίο προσπίπτει.

2.3.3 Δίδυμη γένεση

Για τιμές των φωτονίων που υπερβαίνουν το διπλάσιο της μάζας ηρεμίας του ηλεκτρονίου (1.022 MeV), μπορεί να σχηματισθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου, όπου το καθένα σωματίδιο κατέχει ένα πλεόνασμα ενέργειας υπό μορφή κινητικής ενέργειας. Το φαινόμενο παραγωγής ζεύγους πραγματοποιείται παρουσία ενός πεδίου Coulomb, εκείνου που δημιουργεί ο πυρήνας.

Στο σχήμα 2.3.3.1 παρατίθεται η σχετική συνεισφορά μεταξύ των τριών διαδικασιών αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας-γ με την ύλη:



Σχήμα 2.3.3.1: Σχετική συνεισφορά της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης, της σκέδασης Compton και της δίδυμης γένεσης ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων. Τα σύμβολα τ , κ , χ τα αφορούν στους συντελεστές εξασθένησης για κάθε φαινόμενο, αντιστοίχως. [ΓΑΖΗΣ, 2002]

Στο σχήμα 2.3.3.1 φαίνεται η αλληλεπίδραση των ακτίνων-γ συναρτήσει υλικών με διαφορετικό ατομικό αριθμό (Z). Για συγκεκριμένο υλικό, το φαινόμενο που επικρατεί εξαρτάται από την ενέργεια. Η εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό είναι σημαντική για τον υπολογισμό της ενδοαπορρόφησης σε δείγματα με συγκεκριμένη γεωμετρία.

2.4 Ραδιοϊχνηθέντες στα θαλάσσια ιζήματα

Η επίδραση των δραστηριοτήτων του ανθρώπου έχει γίνει αισθητή στο περιβάλλον σε αρκετές περιοχές τα τελευταία 150 χρόνια κυρίως λόγω της βιομηχανικής δραστηριότητας. Πολλές πληροφορίες της επίδρασης αυτής μπορούν να βρεθούν στα ιζήματα των παράκτιων περιοχών, αφού τόσο η οριζόντια όσο και η κατακόρυφη καταγραφή της ραδιενέργειας, δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις περιβαλλοντικές διαδικασίες και την επιρροή που έχουν στον άνθρωπο. Οι συγκεντρώσεις ραδιόχνηθτων και οι μεταβολές τους αποτελούν χρήσιμη πληροφορία αφού οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του ιζήματος είναι σταθερά. Για το λόγο αυτό οι παράκτιες περιοχές αποτελούν ένα σημαντικό χώρο κατανόησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανθρωπίνων δραστηριοτήτων και θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Επιπροσθέτως, η καθιέρωση λεπτομερών και εμπεριστατωμένων

χρονολογικών σειρών στα ιζήματα (για παράδειγμα για τον προσδιορισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης), αποτελεί ουσιαστικό κομμάτι έρευνας για την ανάπτυξη μίας συνεχούς και βαθιάς γνώσης των περιβαλλοντικών διαδικασιών.

Προς την κατεύθυνση αυτή κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών έχουν πραγματοποιηθεί εκατοντάδες μελέτες με τη χρήση φασματοσκοπίας- γ των φυσικών (σειρά των ^{238}U , ^{232}Th και ^7Be , ^{40}K) και τεχνητών ($^{137,134}\text{Cs}$, ^{131}I , $^{239,240}\text{Pu}$) ραδιοϊσοτόπων, οι οποίες δίνουν πληροφορίες για τις διαδικασίες ιζηματογένεσης που λαμβάνουν χώρα σε χερσαία και θαλάσσια οικοσυστήματα. Τα τεχνητά ραδιοϊσότοπα υπάρχουν στο περιβάλλον, λόγω των πυρηνικών δοκιμών της δεκαετίας του 1960, των πυρηνικών ατυχημάτων (όπως του Chernobyl και της Fukushima) και των εκροών των ποταμών όπου τα πυρηνικά εργοστάσια χρησιμοποιούν το νερό για λειτουργικούς λόγους.

Οι μελέτες αυτές έχουν αποδειχθεί επιτυχείς στην καταγραφή σημαντικών περιβαλλοντικών παραμέτρων, όπως η εναπόθεση ιζημάτων και οι ρυθμοί συσσώρευσης αυτών, οι βιολογικοί συντελεστές ανάμιξης, τα βιολογικά βάθη ανάμιξης και τα φυσικά βάθη αιώρησης των αδιάλυτων υλικών. Ωστόσο, ένας έμφυτος περιορισμός των μελετών αυτών είναι ότι αναφέρονται κατά κύριο λόγο σε λεπτόκοκκο ίζημα (ιλύς και/ή ιζήματα πλούσια σε οργανικά υλικά). Η αδυναμία αυτή οφείλεται στο ότι οι παραδοσιακές μέθοδοι μέτρησης αποδιεγέρσεων δεν είναι ευαίσθητες στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που εμφανίζουν τα αμμώδη ιζήματα, λόγω της μικρής ενεργού επιφάνειας των κόκκων. Οι μελέτες λοιπόν οικοσυστημάτων που χαρακτηρίζονται από πρόσφατα δημιουργημένα άμμο και ιλύ (όπως στην πλειοψηφία των παράκτιων υδάτινων περιοχών) είναι περιορισμένες σε λεπτόκοκκα ιζήματα [KUEHL, 2012]. Καταληκτικά θα πρέπει να αναφερθεί η δυσκολία στον προσδιορισμό των ρυθμών ιζηματογένεσης λόγω των φυσικών (διάβρωση, συμπίεση, κίνηση αέριων μαζών) και βιοχημικών (bioturbation, διάχυση) παραμέτρων, οι οποίες καλύπτουν τα ραδιενεργά σήματα. Ιδιαίτερο πρόβλημα εμφανίζεται στις εκβολές των ποταμών όπου η ένταση και η ποικιλία των εκροών διαφέρει.

Παραθέτουμε κάτωθι μία σύντομη περιγραφή ορισμένων ραδιονουκλιδίων που χρησιμοποιούνται στις θαλάσσιες περιβαλλοντικές μελέτες, καθώς και κάποια παραδείγματα εφαρμογών αυτών.

Το ^7Be ($t_{1/2}=53.2$ d) είναι ένα φυσικό ραδιονουκλίδιο, το οποίο προκύπτει από το βομβαρδισμό του αζώτου και του άνθρακα της ατμόσφαιρας με πρωτόνια προερχόμενα από την κοσμική ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται για να μελετηθούν σωματιδιακές εναποθέσεις χρονικής περιόδου 200 ημερών και άνω. Κατακάθεται στις κοίτες των ποταμών, δεσμευμένο με φερτά υλικά του ποταμού και διαχέεται μέσω των ποταμών στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ιζηματολογικές αναλύσεις μέσω του ^7Be , προκειμένου να επιβεβαιωθούν οι βραχύχρονοι ρυθμοί επισυσσώρευσης ιζημάτων.

Το ^{137}Cs ($t_{1/2}=30.1$ y) είναι ανθρωπογενές παραγόμενο ραδιονουκλίδιο, προερχόμενο από τις πυρηνικές δοκιμές, τα πυρηνικά ατυχήματα (π.χ. Chernobyl, Απρίλιος 1986) και τα απόβλητα των πυρηνικών εργοστασίων (όπως το χρησιμοποιημένο καύσιμο στο εργοστάσιο επανεπεξεργασίας του Marcoule

[MARION, 2010]). Εμφανίζει μεγάλη προσκόλληση στα λασπώδη και λεπτόκοκκα σωματίδια των γλυκών νερών και των χερσαίων οικοσυστημάτων, αλλά προσκολλάται σε μικρότερο ποσοστό στα σωματίδια των περιοχών υψηλής αλατότητας. Με τον καιρό το ^{137}Cs δημιουργεί ενώσεις στην επιφάνεια των εδαφών και των ιζημάτων, αντικαθιστώντας τα κατιόντα καλίου στα κρυσταλλικά πλέγματα των λεπτόκοκκων ιζημάτων (clay lattices). Ο συνδυασμός των κατακόρυφων κατανομών του ^{137}Cs στα ιζήματα με το πλεόνασμα ^{210}Pb (excess ^{210}Pb ή $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) που εμφανίζεται σε αυτά, έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για την αποτίμηση των ρυθμών ιζηματογένεσης στα διάφορα οικοσυστήματα (λίμνες, εκβολές ποταμών). Το πρόβλημα στα θαλάσσια ιζήματα έγκειται στις χαμηλές συγκεντρώσεις του ^{137}Cs , λόγω της διαλυτότητας των ισοτόπων και της περιορισμένης απορρόφησης που εμφανίζουν τα ραδιονουκλίδια του ^{137}Cs σε σχέση με άλλα κατιόντα που δημιουργούν πιο δυνατούς ιοντικούς δεσμούς. Ως αποτέλεσμα αυτού, είναι η καταγραφή διαφορετικών ποσοστών του ^{137}Cs μεταξύ του εδάφους και του ιζήματος - είτε στο γλυκό είτε στο θαλασσινό νερό - δηλώνοντας έτσι την προέλευση των πρόσφατων ιζημάτων σε χερσαίες ή θαλάσσιες περιοχές.

Ο ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22.3 \text{ y}$) είναι ένα φυσικό ραδιονουκλίδιο το οποίο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις στο χώμα, το ίζημα και το νερό λόγω της αποδιέγερσης του μητρικού του πυρήνα ^{222}Rn στην ατμόσφαιρα (θυγατρικό του ^{226}Ra). Ο κύκλος των αποδιεγέρσεων οδηγεί στην δημιουργία δύο ειδών ^{210}Pb στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Ο ^{210}Pb που παράγεται από την αποδιέγερση του μητρικού πυρήνα ^{226}Ra και βρίσκεται σε ραδιενεργή ισορροπία (supported lead) και ο ^{210}Pb που προέρχεται από τα μεταφερόμενα μέσω φυσικών διεργασιών συσσωρευόμενα σωματίδια (unsupported or excess lead). Ο ^{210}Pb λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του (22.3 y) και της δυσδιαλυτότητάς του, συσσωρεύεται στην επιφάνεια του ιζήματος και δημιουργεί το πλεόνασμα μολύβδου. Ο υπολογισμός του πλεονάσματος του ^{210}Pb στην επιφάνεια του ιζήματος προσφέρει πληροφορίες για τον ρυθμό ιζηματογένεσης (στα θαλάσσια οικοσυστήματα) σε βάθος χρόνου εκατονταετίας. Φυσικές διεργασίες που δημιουργούν πλεόνασμα ^{210}Pb είναι η μεταφορά του από την ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα βροχοπτώσεων, η εκβολή νερών ποταμών κοντά σε εκβολικά θαλάσσια συστήματα καθώς και σε θαλάσσια ιζήματα δια μέσω των οποίων εκρέει υπόγειο νερό (πλούσιο σε θυγατρικά ραδονίου) προς τη θάλασσα. Το πλεόνασμα $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, υπολογίζεται από την αφαίρεση του ^{214}Pb (θυγατρικό του ^{222}Rn) από το ολικό ^{210}Pb .

Το ^{234}Th ($t_{1/2} = 24.1 \text{ d}$) βρίσκεται στο θαλασσινό νερό λόγω της αποδιέγερσης του μητρικού του πυρήνα ^{238}U που είναι διαλυτό στο νερό. Ένα κοινό πρόβλημα που παρατηρείται στα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι η περιοχή διεπιφάνειας νερού-ιζήματος, η οποία εμφανίζει έντονη αλληλεπίδραση, μεταξύ φυσικών, βιολογικών και χημικών διαδικασιών. Λόγω της πολυπλοκότητας και των ταχέων αλληλεπιδράσεων στα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων (10-30 cm) η περιοχή της ιζηματογένεσης γίνεται πολύ λίγο κατανοητή. Για τη μελέτη αυτών των διαδικασιών χρησιμοποιείται το ^{234}Th λόγω των ισχυρών δεσμών που δημιουργεί με τα αιωρούμενα σωματίδια (που μεταφέρονται από τη στήλη του νερού στο ίζημα) και του μικρού χρόνου ημιζωής του που το καθιστά ευαίσθητο στις εποχιακές αλλαγές.

Εν γένει στις μελέτες των υδάτινων συστημάτων χρησιμοποιούνται δεδομένα που αφορούν στη μεταλλειολογική ανάλυση των λεπτόκοκκων χωμάτων, το ποσοστό των βαρέων μετάλλων και τις αναλογίες των σταθερών ισοτόπων του οξυγόνου και του άνθρακα προκειμένου να προσδιοριστεί η προέλευση των ανόργανων ιζημάτων στις εκβολές των ποταμών. Τα δεδομένα αυτά συνήθως επιβεβαιώνονται από ραδιοϊσότοπα, φυσικά ^{210}Pb και τεχνητά $^{238,239,240}\text{Pu}$ (πυρηνικές δοκιμές), τα οποία ιχνηθετούν την προέλευση των αιωρούμενων ανόργανων συστατικών των ιζημάτων. Τέτοιες μελέτες έχουν δείξει την έντονη συνεισφορά των σωματιδίων που βρίσκονται στη θάλασσα από τις εκβολές των ποταμών [MULHOLLAND, 1992]

Ο ρόλος των ραδιοϊσοτόπων ως ιχνηθέτη μπορεί να είναι και συνδυαστικός. Σε πολλές μελέτες έχει χρησιμοποιηθεί το ^{137}Cs ως ιχνηθέτης της προέλευσης των ανόργανων συστατικών σε συνδυασμό με τα σταθερά ισότοπα C, N και S για τον καθορισμό της προέλευσης των οργανικών υλικών τόσο στα αιωρούμενα όσο και στα ήδη καθιζάμενα ιζήματα [MULHOLLAND, 1992].

Επίσης λόγω των ιδιοτήτων του ^{234}Th μπορούμε να αποτιμήσουμε τη δυναμική των σωματιδίων και την ιζηματογένεση της περιοχής σε περιόδους πλημμυρών, διότι στις περιπτώσεις αυτές το πλεόνασμα ^{234}Th ($^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$) που παράγεται μας πληροφορεί για τις χρονολογικές παραμέτρους [MARION, 2010]. Επιπροσθέτως, τα ισότοπα του Th έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν δεσμούς με τα σωματίδια και λόγω αυτού να εξάγονται με ευκολία από τη στήλη νερού προς το ίζημα. Χάρη σε αυτή την ιδιότητα έχει υπολογιστεί από τους λόγους μη ισορροπίας των ισοτόπων ^{228}Th με το μητρικό του ^{228}Ra και ^{234}Th με το ^{238}U , ο χρόνος παραμονής του Th στους ωκεανούς σε λιγότερο από ένα χρόνο. Επιπλέον, θεωρώντας ότι το ^{234}Th είναι σε ισορροπία με το ^{238}U , παρατηρήθηκε ότι ο λόγος $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ στην υδάτινη στήλη νερού κοντά στις ακτές ήταν μικρότερος του ένα και μειωνόταν επιπλέον με την προσέγγιση προς τις ακτές. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το ^{234}Th που παράγεται κοντά στα παράκτια νερά προέρχεται από τα αιωρούμενα σωματίδια της υδάτινης στήλης μέσω των οποίων μεταφέρεται στο ίζημα [ALLER, 1976].

Ανάλογες μελέτες ιζηματογένεσης έχουν πραγματοποιηθεί μέσω των κατανομών του πλεονάσματος ^{230}Th ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$) και του λόγου $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}/^{232}\text{Th}$ (κανονικοποίηση) σε πυρήνες ιζημάτων, υποθέτοντας: (α) ότι ο ρυθμός παραγωγής του ^{230}Th στην άνω του ιζήματος υδάτινη στήλη είναι σταθερός και (β) ο ρυθμός ιζηματογένεσης είναι σταθερός κατά την περίοδο ενδιαφέροντος [MOON, 2003].

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό δεν θα μπορούσαμε να μην αναφερθούμε σε κάποιες περαιτέρω εφαρμογές των ραδιοϊσοτόπων στα ιζήματα πέραν της εκτίμησης του ρυθμού ιζηματογένεσης. Σημαντική εφαρμογή αποτελεί η χαρτογράφηση της ραδιομόλυνσης του πυθμένα παράκτιων περιοχών λόγω βιομηχανικής δραστηριότητας (εργοστάσια παραγωγής λιπασμάτων, βιομηχανία πετρελαιοειδών, βιομηχανία τσιμέντων κ.ά.), αλλά και η συνεχής παρακολούθηση ραδιενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον σε περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις ισοτόπων. Τέλος, θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη βαρύτητα στη μελέτη ραδιενέργειας σε περιοχές που λειτουργούν παράκτιοι πυρηνικοί αντιδραστήρες ή σε περιοχές που θα λειτουργήσουν μελλοντικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ **ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΣ**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι μέθοδοι και το υλικό που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να ληφθούν, να παρασκευαστούν και να μετρηθούν τα δείγματα της μελέτης αυτής μέσω φασματοσκοπίας γ και φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-ray fluorescence spectrometry, XRF). Πρώτα, παρουσιάζονται κάποια στοιχεία που αφορούν στην δειγματοληψία (τοπολογικά χαρακτηριστικά, μέθοδος δειγματοληψίας, φυσικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα δείγματα) και τη δειγματοποίηση. Εν συνεχεία, γίνεται μία μικρή αναφορά στις ανιχνευτικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, στον τρόπο λειτουργίας αυτών και στη διαδικασία βαθμονόμησής τους.

3.1 Δειγματοληψία και μετρήσεις πεδίου

3.1.1 Τοπολογικά χαρακτηριστικά

Το Θρακικό Πέλαγος (Βόρεια Ελλάδα) αποτελείται από δύο κύριους ημικλειστούς θαλάσσιους χώρους/ λεκάνες (water bodies), τον Στρυμονικό Κόλπο (με επιφάνεια 389.4 km² και όγκο νερού 2.15× 1010 m³) και τον Κόλπο της Ιερισσού (με επιφάνεια 116 km² και όγκο νερού 0.84×1010 m³). Η τοπολογία της περιοχής αναπαρίσταται στο Σχήμα 3.1.1.1.

Μορφολογικά χαρακτηριστικά κόλπων

Ο Στρυμονικός Κόλπος είναι μια ημίκλειστη λεκάνη που βρίσκεται Βορειοανατολικά της χερσονήσου της Χαλκιδικής. Οι ακτές του έχουν μήκος περίπου 70 km ενώ επικοινωνεί με το Βόρειο Αιγαίο μέσω ενός ανοίγματος στην ανατολική πλευρά του. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί το νοτιότερο επιμέρους τεκτονικό βύθισμα της λεκάνης του ποταμού Στρυμόνα. Από μορφολογική άποψη, ο Στρυμονικός κόλπος έχει σχήμα παραλληλόγραμμου με απότομες ακτές. Οι μεγάλες κλίσεις των ακτών διαφοροποιούνται μόνο στην περιοχή των εκβολών του Στρυμόνα όπου οι πρόσφατες αποθέσεις του ποταμού έχουν ομαλοποιήσει το ανάγλυφο. Νοτιότερα της ισοβαθούς των 40 m οι κλίσεις μειώνονται σημαντικά διατηρώντας έναν νοτιοανατολικό προσανατολισμό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το κεντρικό υποθαλάσσιο τμήμα του κόλπου είναι ελαφρά ανυψωμένο δημιουργώντας έτσι στο Βόρειο-Βορειοανατολικό τμήμα του μια επιμήκη μικρή λεκάνη.

Ο Στρυμονικός κόλπος είναι σχετικά ρηχός (ως 90 m περίπου), γεγονός που δηλώνει ότι ο κόλπος επηρεάζεται έντονα από τις μεταβολές της στάθμης της θάλασσας. Αποτέλεσμα αυτών των μεταβολών της στάθμης της θάλασσας ήταν η απόθεση των φερτών υλών του ομώνυμου ποταμού στον ευρύτερο χώρο του πλατώματος του Βορείου Αιγαίου σχηματίζοντας διαφορετικές δελταϊκές αποθέσεις για τις αντίστοιχες στάθμες [ΚΟΥΤΡΑΚΗΣ, 2000]. Εκτός από τον ποταμό Στρυμόνα, ως τροφοδότης γλυκών νερών είναι και ο χειμάρρος Τασλής, ο οποίος αποτελεί το φυσικό όριο μεταξύ των νομών Θεσσαλονίκης και Σερρών [ΤΣΑΓΚΑΡΛΗΣ, 1998].

Το μεγαλύτερο τμήμα των ακτών του Στρυμονικού κόλπου αποτελείται από ιλυώδες και αμμοϊλυώδες υπόστρωμα με μικρές παρεμβολές σκληρού υποστρώματος. Μετά από τις ακτές του Σταυρού και μέχρι το Στρατόνι, το υπόστρωμα είναι κυρίως βραχώδες με απότομες κλίσεις που εναλλάσσεται με αμμώδες στους πολυάριθμους κολπίσκους. Από το Στρατόνι μέχρι την Ιερισσό εκτείνεται μία μεγάλη παραλία με κροκάλες ως τα 50 cm βάθος και στη συνέχεια με άμμο ενώ προς τη Νέα Ρόδα σε

μερικά σημεία το υπόστρωμα είναι βραχώδες. Η σύσταση του υποστρώματος είναι η καθοριστική παράμετρος εξάπλωσης των οστρακοειδών και ιδιαίτερα του *M. galloprovincialis*, το οποίο συναντάται σε μεγάλη αφθονία στον Κόλπο της Ιερισσού (ως τον Όρμο της Ολυμπιάδας) σε αντίθεση με αυτόν του Στρυμονικού [ΚΟΥΤΡΑΚΗΣ, 2000].

Υδρολογικά χαρακτηριστικά κόλπων

Όπως αναφέρθηκε ο Στρυμονικός Κόλπος αποτελείται από μικρές λεκάνες διάσπαρτες κατά μήκος της παράκτιας ζώνης και τις απολήξεις των ποταμών Στρυμόνα (με έκταση = 18,329 km²) και Ρηχίου (με έκταση = 2,090 km²). Η μέση ετήσια απορροή του Στρυμόνα είναι της τάξης των 59.5 m³/s εφοδιάζοντας με γλυκό νερό οικίες, γεωργικές εκτάσεις καθώς και βιομηχανίες. Κατά τη διάρκεια του έτους η απορροή αυτή παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση η οποία κυμαίνεται από 18 m³/s τον Αύγουστο έως 122 m³/s τον Απρίλιο. Από τη άλλη πλευρά η ετήσια απορροή του Ρηχίου ποταμού είναι σταθερή κατά τη διάρκεια του χρόνου γύρω στα 0.90 m³/s. Επιπροσθέτως, στον Στρυμονικό Κόλπο και στον Κόλπο της Ιερισσού εκβάλλουν, αναλόγως την εποχή, και ένα πλήθος ρυακιών και χειμάρρων με μέση απορροή περίπου 1.70 m³/s. Επίσης, παρατηρείται ότι η μέση ετήσια εξάτμιση (περίπου 900 mm) υπερβαίνει τη μέση ετήσια βροχόπτωση (περίπου 500 mm), με αποτέλεσμα να δημιουργείται έλλειμμα νερού. Ωστόσο, το έλλειμμα αυτό μεταβάλλεται αναλόγως την εποχή, έχοντας αρνητική τιμή από το καλοκαίρι έως το τέλος του χειμώνα και ελαφρώς θετική κατά τη διάρκεια της άνοιξης. [SYLAIOS, 2009].



Σχήμα 3.1.1.1: Η ευρύτερη περιοχή των ημικλειστών Κόλπων Ιερισσού και Στρυμονικού [SYLAIOS, 2006]

Ευρύτερη περιοχή Στρατωνίου

Οι εγκαταστάσεις εξόρυξης της ευρύτερης περιοχής της κοινότητας Στρατωνίου ανήκουν στην περιοχή της Κασσάνδρας, από όπου παίρνουν και το όνομα τα μεταλλεία της Κασσάνδρας. Η περιοχή αυτή ανήκει στη λεκάνη απορροής του Στρατωνίου και περιλαμβάνει διοικητικά το μεγαλύτερο τμήμα των κοινοτήτων

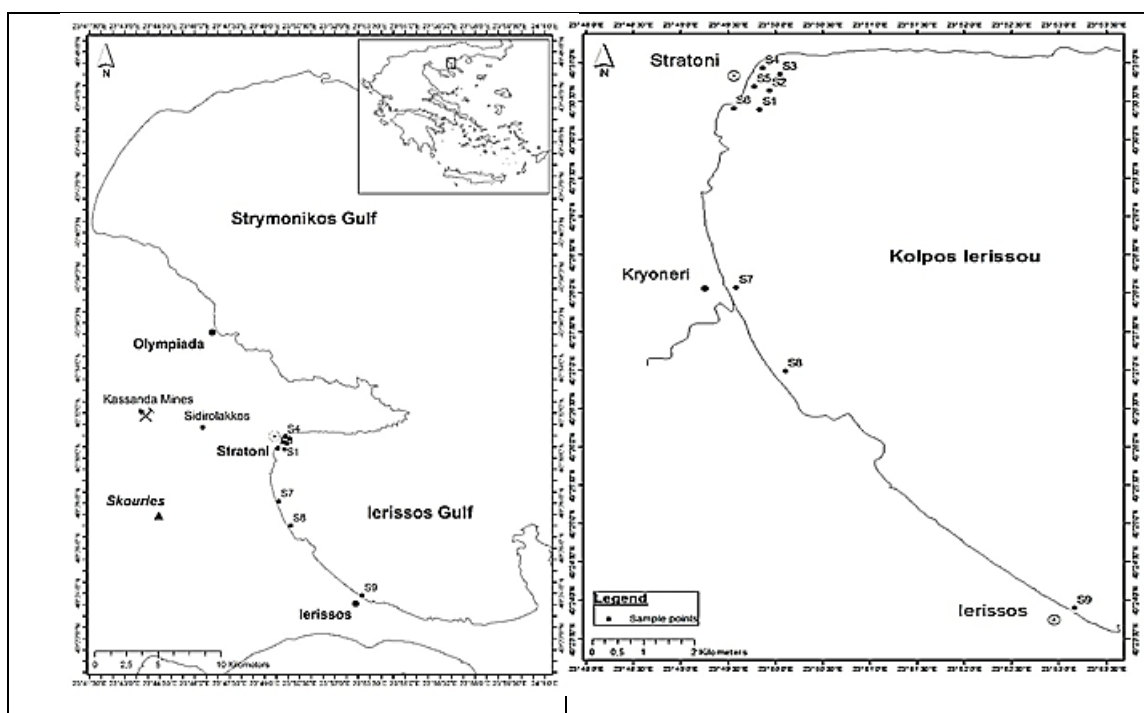
Στρατωνίου, Στρατονίκης και Σταγίων με τους αντίστοιχους οικισμούς και μικρό τμήμα της κοινότητας Μεγάλης Παναγιάς. Στα όρια αυτής της λεκάνης τοποθετούνται οι εγκαταστάσεις που λειτούργησε η TVX Hellas και κάποιες από τις εναλλακτικές θέσεις για την εγκατάσταση της μεταλλουργικής μονάδας.

Αυτή η λεκάνη απορροής απολήγει στις νότιες ακτές του Στρατωνίου, στον Κόλπο της Ιερισσού και εκτείνεται σε αρκετό βάθος με κατεύθυνση βόρεια-βορειοανατολική προς τις νότιες παρυφές του κεντρικού Στρατωνικού Όρους. Επιμέρους υδρολογικές λεκάνες ορίζονται από τα ρέματα του Ασπρόλακκου και Κοκκινόλακκου, τα οποία συγκλίνουν λίγο πριν καταλήξουν στην θάλασσα. Τα παραπάνω ρέματα, ορίζουν ένα υδρογραφικό δίκτυο δενδροειδούς μορφής και λειτουργούν ως χειμάρροι. Κατά κύριο λόγο το ανάγλυφο της περιοχής είναι ορεινό και αποτελείται από φυλλοβόλα δένδρα σε ποσοστό 92%.

Το κλίμα είναι μεσογειακού τύπου, με βροχερούς χειμώνες και ξηρά, ζεστά καλοκαίρια. Ο μέσος όρος των όμβριων υδάτων είναι 650 mm, ενώ το 50 % των ετήσιων βροχοπτώσεων τοποθετείται μεταξύ του Νοεμβρίου και του Φεβρουαρίου. Καταληκτικά, τόσο ο Μάρτιος όσο και ο Απρίλιος εμφανίζουν άφθονη βροχόπτωση η οποία όμως δεν υφίσταται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες [KELEPERTZIS, 2012].

3.1.2 Μέθοδος δειγματοληψίας

Στα πλαίσια της περιβαλλοντολογικής μελέτης της παράκτιας βιομηχανικής ζώνης του Στρατωνίου, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων από τον πυθμένα του Κόλπου της Ιερισσού κοντά στην ακτή. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε μέσω προγράμματος παρακολούθησης του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. στη συγκεκριμένη περιοχή σε συνεργασία με περιβαλλοντικούς συλλόγους της περιοχής. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ειδικό σκάφος και με συνεισφορά δύτη από το ΕΛΚΕΘΕ τον Ιούλιο 2012.



Σχήμα 3.1.2.1: Ο Στρυμονικός κόλπος και ο κόλπος της Ιερισσού, με την ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου.

Η δειγματοληψία εστιάσθηκε σε δύο καίρια σημεία του Κόλπου της Ιερισσού. Στην περιοχή φορτοεκφόρτωσης των αποβλήτων και εκεί όπου εκβάλλει το ρέμα του Κοκκινόλακα, το οποίο αποτελείται από νερά των μεταλλείων. Συνολικά ελήφθησαν εννέα δείγματα με ονομασία STRA S#, όπου η λέξη «STRA» αναφέρεται στην περιοχή του Στρατωνίου και ο κωδικός «S#» στα δείγματα, με το «#» να λαμβάνει τιμές από 1 έως 9.

Σκοπός της δειγματοληπτικής διαδικασίας ήταν η δημιουργία χάρτη κοντά στην περιοχή της προβλήτας φορτοεκφόρτωσης (STRA S1-S6), προκειμένου να αποκτήσουμε πληροφορίες για τη χωρική διασπορά των ραδιοϊσοτόπων στον θαλάσσιο πυθμένα της περιοχής. Επίσης, ελήφθησαν δείγματα στην εκβολή του Κοκκινόλακα (STRA S7), σε ένα πιο απομακρυσμένο σημείο από το ρέμα κοντά στην περιοχή της Ιερισσού (STRA S8) και σε ένα, όσο το δυνατόν, απομακρυσμένο σημείο από όλα τα υπόλοιπα στην Ιερισσό (STRA S9) προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως αναφορά. Τα σημεία αναπαρίστανται στον χάρτη (Σχήμα 3.1.2.1).

Στον χάρτη του σχήματος 3.1.2.1, τα σημεία παρουσιάζονται μόνο με το κωδικό όνομα «S#», για λόγους ευκρίνειας στην περιοχή της προβλήτας.

3.1.3 Επιτόπια καταγραφή αλατότητας και θερμοκρασίας

Σε κάθε δειγματοληπτική διαδικασία είναι απαραίτητο να καταγράφονται τόσο πληροφορίες που αφορούν στα ίδια τα δείγματα όσο και παράμετροι οι οποίες με τη σειρά τους θα μας δώσουν πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά στοιχεία της περιοχής δειγματοληψίας. Παρατίθεται ο πίνακας 3.1.3.1 που περιέχει πληροφορίες για τη θέση των δειγμάτων (βάθος και απόσταση από την ακτή), την ημερομηνία και την ώρα δειγματοληψίας, καθώς και τις λοιπές παραμέτρους (θερμοκρασία, αλατότητα, αγωγιμότητα).

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας δεν συλλέχθηκαν δεδομένα για τα σημεία STRAS4 και STRAS5.

Κωδικό Όνομα	Βάθος (m)	Απ/ση από ακτή (m)	Ημερ/νια	Ώρα	Θερμ/σία (°C)	Αλατότητα (‰)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Αγωγ/τα (S/m)
S1	0	370	30/6/2012	10:13:57	26.979	34.157	22.091	5.39601
S1	20	370	30/6/2012	10:23:57	21.413	35.942	25.099	5.05352
S2	0	370	30/6/2012	10:43:57	26.650	34.447	22.415	5.40264
S2	20	370	30/6/2012	10:33:57	19.604	26.365	18.289	3.68523
S3	8	380	30/6/2012	11:13:57	26.544	28.835	18.226	4.60033
S3	22	380	30/6/2012	11:03:57	20.473	29.631	20.552	4.16999
S4	-	-	30/6/2012	-	-	-	-	-
S5	6	50	30/6/2012	10:53:57	-	-	-	-
S6	4.8	120	30/6/2012	11:53:57	27.229	22.733	13.440	3.76369
S7	2.4	-	30/6/2012	12:23:57	27.234	34.457	22.236	5.46476
S8	2.3	-	30/6/2012	12:43:57	26.976	34.072	22.028	5.38378
S9	3.4	100	30/6/2012	13:23:57	26.795	34.553	22.448	5.43249

Πίνακας 3.1.3.1: Γενικές πληροφορίες επί της στήλης νερού των σημείων δειγματοληψίας

3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής δειγμάτων για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων και τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων.

3.2.1 Ραδιενεργά στοιχεία μέσω φασματοσκοπίας γ

Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων ώστε να μορφοποιηθούν σε συγκεκριμένη γεωμετρία και να μετρηθούν μέσω φασματοσκοπίας γ με τον ανιχνευτή HPGe που είναι τοποθετημένος στο εργαστήριο του ΕΛΚΕΘΕ. Τα αρχικά δείγματα που συλλέχθηκαν τοποθετήθηκαν σε πλαστικά κυλινδρικά κουτιά μεγάλης περιεκτικότητας με βιδωτό καπάκι, προκειμένου να ασφαλιστούν. Κατά τη δειγματοληψία τα ιζήματα που ελήφθησαν περιείχαν λάσπη, αλλά και άλλα υλικά που περιέχονται σε αυτά όπως φύκια και κοχύλια. Εν γένει τα ιζήματα ήταν λεπτόκοκκα (<2mm) και δεν χρειάστηκε να κοσκινιστούν πριν τοποθετηθούν στο φούρνο, παρά μόνο να καθαριστούν σε περιπτώσεις όπου είχαμε κοχύλια, πετραδάκια (>4mm) ή υλικά πέρα από τη «λάσπη» που μας ενδιαφέρει. Εστιάζουμε στο λασπώδες και αμμώδες κομμάτι των δειγμάτων διότι σε αυτό βρίσκονται τα ραδιενεργά στοιχεία που θέλαμε να ανιχνεύσουμε. Κατόπιν λαμβάνουμε μέρος από κάθε δείγμα και το τοποθετούμε σε κατάλληλα πλαστικά κύπελλα, προσπαθώντας να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή και άνυδρα.

Στη συνέχεια τοποθετούνται τα επί μέρους δείγματά στο φούρνο αποξήρανσης, σε θερμοκρασία 70°C. Τα επί μέρους δείγματα θα παραμείνουν στο φούρνο τουλάχιστον δύο ημέρες ή έως ότου να αποκτήσουν όλα μία σταθερή (ξηρή) μάζα. Αυτό έγινε ώστε να έχουμε μόνο τα στοιχεία του χώματος στο δείγμα και συνεπώς την πραγματική πυκνότητα των ραδιονουκλιδίων στη σύσταση του συγκεκριμένου εδάφους. Ακολούθησε η ομοιογενοποίηση των δειγμάτων, η οποία περιλαμβάνει την κονιορτοποίηση αυτών στο μηχάνημα του μύλου και το κοσκίνισμα του δείγματός μας με κόσκινο μέγιστης διάστασης πλέγματος 250 mm. Σκοπός της ομοιογενοποίησης είναι να προκύψει μία όσο το δυνατόν ομοιόμορφη ψιλόκοκκη σκόνη, για να πραγματοποιηθεί αυτό συνήθως ρυθμίζουμε τον μύλο στις 250 στροφές για 10 λεπτά και απορρίπτουμε μέσω του κόσκινου τυχόν πετραδάκια που υπήρχαν στο ιζήμα μας και δεν κονιορτοποιήθηκαν από τον μύλο.

Εν συνεχεία η σκόνη αυτή τοποθετήθηκε σε πλαστικά κουτιά κατάλληλης γεωμετρίας (διάμετρος 7cm, ύψος 2cm, πάχος κουτιού 1mm) μέχρι την πλήρωσή τους και σφραγίσθηκαν με κολλητική ταινία. Τα δείγματα παρέμειναν σφραγισμένα για 21 ημέρες έως ότου μετρηθούν, ώστε να επέλθει ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ των ραδιονουκλιδίων ^{214}Pb και ^{214}Bi [GARCIA 2009]. Όλα τα εργαλεία και δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της δειγματοποίησης έχουν καθαριστεί ενδελεχώς και πλυθεί με απιονισμένο νερό, προκειμένου να μην υπάρξουν υπολείμματα άλλων δειγμάτων σε κάθε κουτί. Τέλος, ζυγίστηκαν τα δείγματα και τα κουτιά αυτών προκειμένου να προσδιοριστεί η καθαρή ποσότητα των αποξηραμένων και ομοιογενοποιημένων δειγμάτων. Πάνω σε κάθε δείγμα καταγράφηκε το όνομα της περιοχής δειγματοληψίας και η καθαρή του μάζα (σε απόλυτες μονάδες gr). Η λίστα των δειγμάτων μας με τα χαρακτηριστικά τους φαίνεται στον πίνακα 3.2.1.1.

Το ποσοστό υγρασίας των επί μέρους δειγμάτων υπολογίστηκε από τη διαφορά μάζας, πριν τοποθετηθούν τα δείγματα στο φούρνο και μετά την πλήρη ξήρανσή τους. Η ξήρανση διαπιστώνεται όταν δεν καταγράφονται διαφορές στην τακτική μέτρηση της μάζας του δείγματος κατά την παραμονή του στον φούρνο.

Δείγμα	Ημ/νία Δειγ/ληψίας	Τοποθεσία Δειγ/ληψίας	Μικτό Βάρος Δείγ/τος (gr)	Βάρος Δοχείου (gr)	Καθαρό Βάρος Δείγ/τος (gr)	Ποσοστό Υγρασίας Δείγ/τος (%)	Μορφή Δείγ/τος (οπτικά)
STRA S1	6/2012	Περιοχή Στρατωνί (πλησίον προβλήτας φορτοεκφόρτωσης)	104.94	26.36	78.58	29	άμμος
STRA S2	6/2012		85.73	26.15	59.58	40	άμμος
STRA S3	6/2012		88.41	25.66	62.75	36	άμμος
STRA S4	6/2012		115.14	27.05	88.09	29	άμμος
STRA S5	6/2012		105.06	25.95	79.11	18	άμμος
STRA S6	6/2012		100.88	26.94	73.94	25	άμμος
STRA S7	6/2012	Κοκ/κος	93.30	26.56	66.74	25	άμμος
STRA S8	6/2012	Ιερισσός (κοντά στο λιμάνι)	100.60	25.77	74.83	25	άμμος
STRA S9	6/2012		12.30	26.47	85.83	22	άμμος

Πίνακας 3.2.1.1: Βασικά στοιχεία των δειγμάτων κατά τη δειγματοποίηση

3.2.2 Ιχνοστοιχεία μέσω μεθόδου XRF

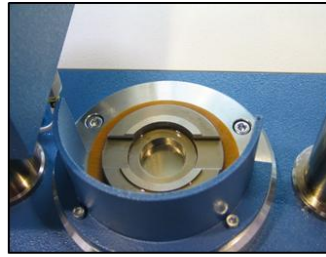
Προκειμένου να μετρηθούν τα δείγματα με τη μέθοδο XRF ακολουθήσαμε μία παρόμοια διαδικασία δειγματοποίησης αυτών όπως και μέσω της δειγματοποίησης για φασματοσκοπία γ. Λάβαμε ένα επιμέρους δείγμα (περίπου 8g) από την αρχική μας ποσότητα και πραγματοποιήσαμε υγρό κοσκίνισμα με κόσκινο μέγιστης διάστασης πλέγματος 2mm. Εν συνεχεία τοποθετήσαμε τα υγρά δείγματα σε κατάλληλα πλαστικά κύπελα και στο φούρνο αποξήρανσης σε θερμοκρασία 70°C. Τα δείγματα παρέμειναν στο φούρνο μέχρις ότου αποκτήσουν σταθερή (ξηρή) μάζα.

Τα αποξηραμένα δείγματα κονιοροποιήθηκαν με γουδί από αχάτη (Retsch MM 200) και κοσκινίστηκαν επιπλέον με κόσκινο μέγιστης διάστασης πλέγματος 63mm. Κρατήθηκαν από τα κοσκινισμένα δείγματα 5.0000g και αναμείχθηκαν προσεχτικά με κερί 1.2500 g (Hoechst Wax-C). Το μίγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό αλουμινένιο δοχείο (διαμέτρου 31mm) και συμπιέστηκε υπό 20tn σε υδραυλική πρέσα (Herzog HTP-40) για 20 sec. Πριν την συμπίεση, μεταξύ του μίγματος και της πρέσας έχει τοποθετηθεί ζελατίνη (όσο το δυνατόν χωρίς ρυτίδες) προκειμένου να αποφευχθεί η μόλυνση του δείγματος από το μηχάνημα. Μετά τη διαδικασία της συμπίεσης πετάμε τη ζελατίνη και ελέγχουμε την επιφάνεια του δείγματος για ρωγμές. Εάν δεν έχουμε ρωγμές τότε το δείγμα (μορφή χαπιού) είναι έτοιμο για ανάλυση και η διαδικασία ολοκληρώνεται με την τοποθέτηση των δειγμάτων στο εργαστήριο του ΕΛΚΕΘΕ, όπου θα πραγματοποιηθεί και η μέτρησή τους.

Τα σημεία στα οποία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση για τη δειγματοποίηση των δειγμάτων με τη μέθοδο XRF, είναι ότι α) το μέγιστο μέγεθος κόκκου από την κονιοροποίηση πρέπει να είναι 63mm, β) απαιτείται ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων για τη μάζα των υλικών (και του δείγματος) που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν, γ) πρέπει όλα τα εργαλεία που θα χρησιμοποιηθούν να έχουν καθαριστεί και πλυθεί με απιονισμένο νερό (τύπου millly-Q) και δ) να προσεχθεί ιδιαίτερα ο καθαρισμός του εμβόλου και του καλουπιού (τοποθέτησης του αλουμινένιου δοχείου) της πρέσας, κατά την παρασκευή διαδοχικών δειγμάτων.



Δοχείο και σφαιρίδια από αχάτη



Υδραυλική πρέσα



Σχήμα 3.2.2.1 : Αριστερά φαίνεται το γουδί στο οποίο κονιορτοποιήθηκαν τα δείγματά μας και δεξιά η υδραυλική πρέσα. Είναι εμφανές το καλούπι (στη βάση του είναι το έμβολο) στο οποίο τοποθετείται το αλουμινένιο δοχείο με το δείγμα μας και το χερούλι σφράγισης του καλουπιού.

3.3 Μετρήσεις φασματοσκοπίας γ

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της ανιχνευτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας γ . Επίσης, παρατίθενται οι βαθμονομήσεις του ανιχνευτικού συστήματος προτού πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις και το όριο ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας.

3.3.1 Ανιχνευτής Γερμανίου (HPGe)

3.3.1.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά

Ο ανιχνευτής υπερκαθαρού Γερμανίου (HPGe) ανήκει στην κατηγορία των ανιχνευτών ημιαγωγών. Στους ημιαγωγούς, τα ηλεκτρόνια συνήθως βρίσκονται στη ζώνη σθένους και δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, η οποία διαχωρίζεται από τη ζώνη σθένους λόγω ενεργειακού χάσματος. Το ενεργειακό χάσμα είναι 0,67 eV για το Γερμάνιο (Ge), σε θερμοκρασία δωματίου. Το Γερμάνιο (Ge) ως υλικό αποτελεί ένα από τα βασικά υλικά κατασκευής ημιαγωγικών διατάξεων ανίχνευσης. Έχει μικρή αγωγιμότητα, αλλά από πλευράς ανίχνευσης όταν εισέρχεται στο υλικό ιοντίζουσα ακτινοβολία, ηλεκτρόνια ανέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας και το σύστημα γίνεται στιγμιαία αγωγίμο. Αν εφαρμοσθεί ένα ηλεκτρικό πεδίο στη διάταξη με κατάλληλα ηλεκτρόδια, τα παραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών διαχωρίζονται και κινούνται προς τα ηλεκτρόδια όπου εμφανίζεται ηλεκτρικό σήμα [ΓΑΖΗΣ 2002].

Τα πλεονεκτήματα του ανιχνευτή Ge είναι ο ταχύς διαχωρισμός και η ταχεία συλλογή των φορτίων, της τάξης μεγέθους των nsec. Επιπροσθέτως, η δημιουργία έως και δεκαπλάσιων φορέων φορτίων για συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας που χάνει ένα ιονίζον σωματίδιο, η εξαιρετική διακριτική ικανότητα και τέλος το μικρό μέγεθος.

Τρεις είναι οι βασικοί τύποι ημιαγωγικών ανιχνευτών και διαφέρουν κυρίως στον τρόπο δημιουργίας της πρόσμιξης p-n, οι ανιχνευτές επιφανειακού φράγματος, οι ημιαγωγιμοί ανιχνευτές διασποράς Λιθίου (Li) και οι ενδογενείς ανιχνευτές γερμανίου. Εμείς θα αναφερθούμε στη τρίτη κατηγορία στην οποία ανήκει και ο HPGe.

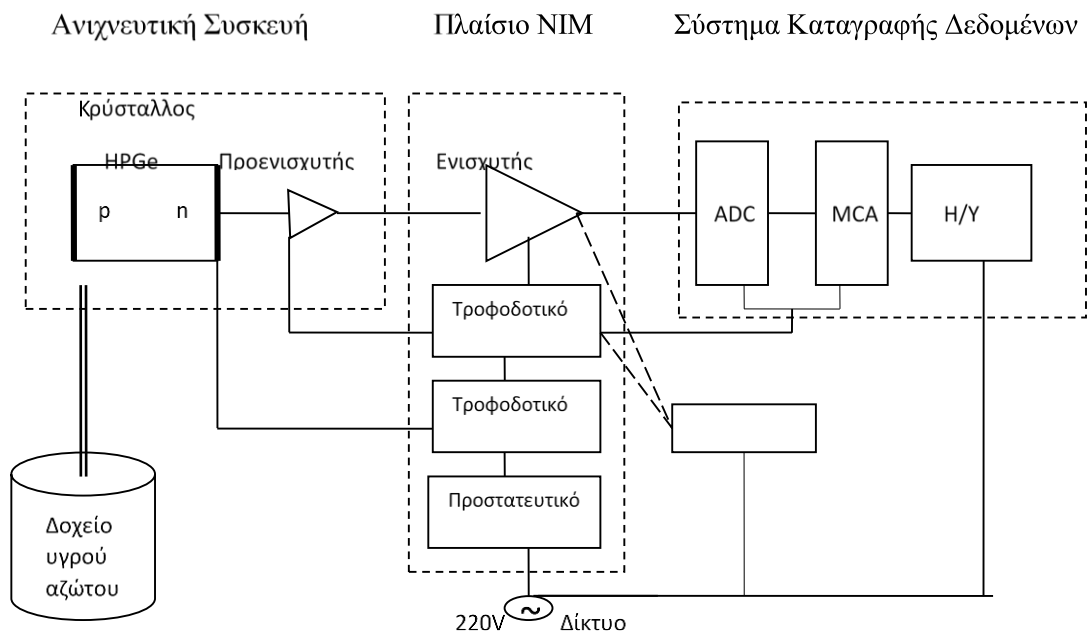
Ο ανιχνευτής υπερκαθαρού γερμανίου (HPGe), είναι ανιχνευτής Ge ικανοποιητικής καθαρότητας (λιγότερο από 10^{10} άτομα προσμίξεως ανά cm^3), που πλησιάζει τις ιδιότητες του θεωρητικά πραγματικού ενδογενούς (καθαρού) ημιαγωγίμου Ge. Το μεγάλο πλεονέκτημά του είναι ότι μπορεί να φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου, όμως πρέπει να ψύχεται σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του, λόγω της θερμικής διεγέρσεως των ηλεκτρονίων. Τα πλεονεκτήματά του είναι ότι εμφανίζει καλή διακριτική ικανότητα και λογική απόδοση

για ακτίνες- γ ή ακτινοβολία σωματιδίων υψηλής ενέργειας. Μερικοί ενδογενείς ανιχνευτές (HPGe) φέρονται να έχουν σχετικές αποδόσεις μεγαλύτερες από 100%. Επίσης όλοι οι ημιαγώγιμοι ανιχνευτές έχουν χαμηλούς νεκρούς χρόνους και δεν είναι ευαίσθητοι στα μαγνητικά πεδία. Βασικό μειονέκτημα του HPGe είναι το υψηλό κόστος παραγωγής του.

3.3.1.2 Πειραματική διάταξη ανίχνευσης

Παρακάτω παρουσιάζεται εν συντομία η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν ανιχνευτή ημιαγωγού HPGe για την ανίχνευση της ακτινοβολίας- γ , έναν προενισχυτή με τάση τροφοδοσίας 12V με σκοπό την ενίσχυση του παλμού σε ισχύ, ώστε να περιορισθούν οι απώλειες κατά τη μεταφορά του σήματος, και έναν ενισχυτή ο οποίος συμβάλλει στην ενίσχυση και μορφοποίηση των παλμών, με στόχο τη βελτίωση του λόγου του σήματος προς τον θόρυβο (σήματος/θόρυβο). Τέλος, απαιτείται ένας μετατροπέας (Analog to Digital Converter, ADC), που δέχεται το αναλογικό σήμα του ενισχυτή και το μετατρέπει σε ψηφιακά δεδομένα. Με αυτόν τον τρόπο μετατρέπεται η πληροφορία από αναλογική σε ψηφιακή και τέλος, ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής συλλέγει την πληροφορία και την παρουσιάζει με ανάλυση φάσματος. Για να λειτουργήσει ο ανιχνευτής σε συνθήκες ελαχίστου ρεύματος διαρροής (leakage current) χορηγείται σε αυτόν υγρό άζωτο περίπου κάθε 2 ημέρες (η συχνότητα τροφοδοσίας με άζωτο εξαρτάται από τη χωρητικότητα του δοχείου αζώτου που εφαρμόζεται στον ανιχνευτή). Αν δεν ψυχόταν η ανιχνευτική συσκευή ο κρύσταλλος μακροπρόθεσμα θα καταστρεφόταν μιας και θα αυξανόταν η θερμοκρασία του κρυστάλλου λόγω της μεγάλης κινητικότητας που αποκτούν οι φορείς. Η κινητικότητα των φορέων οφείλεται στην εφαρμογή της υψηλής ανάστροφης τάσης (4,8 kV) που θέτουμε προκειμένου να επιτύχουμε την καλύτερη συλλογή φορτίου στον κρύσταλλο.

Κάτωθι ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης, καθώς και η απεικόνιση αυτής στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.



Σχήμα 3.3.1.2i: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής ανιχνευτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις των δειγμάτων.

Όπως βλέπουμε από το σχήμα 3.3.1.2i ο προενισχυτής βρίσκεται μέσα στην ανιχνευτική συσκευή και είναι απαραίτητο να τοποθετείται όσο πιο κοντά γίνεται με τον ανιχνευτή ώστε να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν μικρότερη υποβάθμιση της λειτουργίας του συστήματος. Η ανιχνευτική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι HPGe της εταιρίας ORTEC, ο οποίος έχει πολύ λεπτό παράθυρο από ανθρακονήματα για να μπορεί το σύστημα να μετρά στις χαμηλές ενέργειες φωτονίων.

Η θωράκιση που τοποθετήθηκε στον ανιχνευτή (τούβλα από Μόλυβδο γύρω από το παράθυρο του ανιχνευτή) αποσκοπεί στη μείωση του θορύβου από την ακτινοβολία υποβάθρου του περιβάλλοντα χώρου. Στο εργαστήριο εκτός από την φυσική ραδιενέργεια από το περιβάλλον και την κοσμική ακτινοβολία έχουμε μεγάλη συνεισφορά από τα οικοδομικά υλικά κατασκευής των κτιρίων όπως το βηρύλλιο κ.ά.



Σχήμα 3.3.1.2.ii: Η πειραματική ανιχνευτική διάταξη φασματοσκοπίας γ του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., στην οποία μετρήθηκαν τα δείγματα του Στρατωνίου.

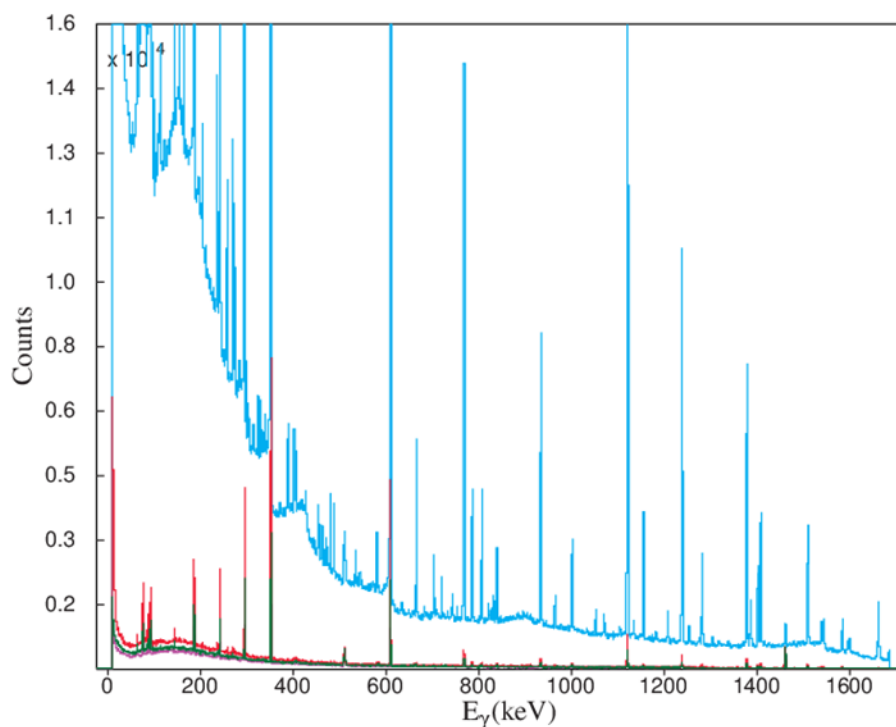
3.3.2 Βαθμονομήσεις ανιχνευτικής διάταξης

Πριν το στάδιο των μετρήσεων των δειγμάτων, η πειραματική διάταξη βαθμονομήθηκε ενεργειακά, δηλαδή έγινε η αντιστοίχιση καναλιών και ενέργειας. Επίσης υλοποιήθηκε η βαθμονόμηση της διακριτικής ικανότητας και ανιχνευτικής ικανότητας του συστήματος. Οι τιμές αυτές αποτελούν ενδογενές χαρακτηριστικό του ανιχνευτικού συστήματος και χρησιμοποιούνται στην αριθμητική επεξεργασία των αποτελεσμάτων μας. Κατόπιν τούτου η διάταξη είναι έτοιμη για μέτρηση των δειγμάτων και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων καθορίζεται από τις αβεβαιότητες των βαθμονομήσεων αυτών. Η βαθμονόμηση της απόδοσης του συστήματος πραγματοποιήθηκε με την τοποθέτηση πρότυπης γνωστής πηγής ^{152}Eu (με πρόσμιξη ^{154}Eu) καθώς και πηγών $^{238,235}\text{U}$ και ^{40}K . Όλες οι πηγές γεμίζουν ένα κυλινδρικό δοχείο ίδιων διαστάσεων με αυτό των δειγμάτων (2 cm ύψος, 6.9 cm διάμετρος, 2 mm πάχος (το καπάκι)) και τοποθετούνται σε θέση επαφής με το παράθυρο του ανιχνευτή (~5mm από τον κρύσταλλο του ανιχνευτή).

Η πηγή ^{152}Eu είναι πρότυπη πηγή κατασκευασμένη και μετρημένη από την ομάδα Πυρηνικής Φασματοσκοπίας του ΙΠΦ του ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος', στην ίδια γεωμετρία με τα δείγματα. Πρόκειται για πηγή γνωστής ενεργότητας (1.21 μCi) με πρόσμιξη ^{154}Eu (τα ποσοστά είναι ^{152}Eu 92,5% και ^{154}Eu 7,5%). Παρασκευάστηκε προσθέτοντας ομοιόμορφα $^{152,154}\text{Eu}$, το οποίο ήταν σε υγρή μορφή, σε μη ραδιενεργό υλικό (βαμβάκι) σε δοχείο ίδιων διαστάσεων με αυτό των δειγμάτων. Η κοινή γεωμετρία και ομοιογένεια της πρότυπης πηγής και των δειγμάτων έχει το πλεονέκτημα ότι οι πηγές παρουσιάζουν την ίδια γεωμετρία. Η πηγή $^{152,154}\text{Eu}$ μετρήθηκε για μία ώρα σε επαφή με τον ανιχνευτή χρησιμοποιώντας και τις δύο πλευρές της, για να εξαληφθούν ενδεχόμενες ανομοιομορφίες.

Το ^{152}Eu είναι ασταθής πυρήνας που μπορεί να αποδιεγερθεί είτε με β^- -διάσπαση προς το θυγατρικό πυρήνα ^{152}Gd είτε με β^+ - διάσπαση ή EC στον θυγατρικό πυρήνα ^{152}Sm . Όλες αυτές οι αποδιεγέρσεις πραγματοποιούνται με μια σειρά δυνατών εκπομπών ακτίνων- γ συγκεκριμένης ενέργειας και με ορισμένη πιθανότητα εκπομπής, όπως φαίνονται σχηματικά και στο διάγραμμα ενεργειακών σταθμών του ^{152}Eu (σχήμα 3.3.2.2). Αντίστοιχα, το ^{154}Eu αποδιεγείρεται με β^- - διάσπαση και β^+ - διάσπαση ή EC στους θυγατρικούς ^{154}Gd και ^{154}Sm , αντίστοιχα.

Επιπροσθέτως για τη βαθμονόμηση της ανιχνευτικής ικανότητας του ανιχνευτή μας χρησιμοποιήσαμε πέρα από το $^{152,154}\text{Eu}$, πηγές ^{40}K (σε μορφή KCl, ενεργότητας $1133.3 \pm 0.1 \text{ Bq}$) και $^{235,238}\text{U}$, οι οποίες μετρήθηκαν για μία ώρα η κάθε μία σε επαφή με τον ανιχνευτή. Και οι δύο πηγές ήταν τοποθετημένες σε δοχεία όμοιας γεωμετρίας με τα προς ανάλυση δείγματα. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά η πηγή του U, για τη βαθμονόμηση του συστήματος στις χαμηλές ενέργειες. Η πηγή αυτή προέκυψε από το ιζηματογενές δείγμα του βουνού Περίβλεπτος (PER2B) στα Ιωάννινα και μελετήθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας [ΤΖΙΦΑΣ, 2012]. Έχει πυκνότητα $\rho=1.46 \text{ g/cm}^3$ και αποτελείται από τα στοιχεία ^{238}U και ^{235}U καθώς και των θυγατρικών αυτών, με ενεργότητες $730 \pm 15 \text{ Bq}$ και $34 \pm 1 \text{ Bq}$ αντιστοίχως [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2014]. Ο λόγος που μας οδήγησε στη χρήση του ως πηγή αναφοράς ήταν η υψηλή συγκέντρωση του στα ραδιονουκλίδια των σειρών $^{238,235}\text{U}$, γεγονός που υποδεικνύεται από την ικανοποιητική στατιστική που έχουμε για τον ίδιο χρόνο μέτρησης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της εργασίας [ΤΖΙΦΑΣ, 2012], όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.2.1.

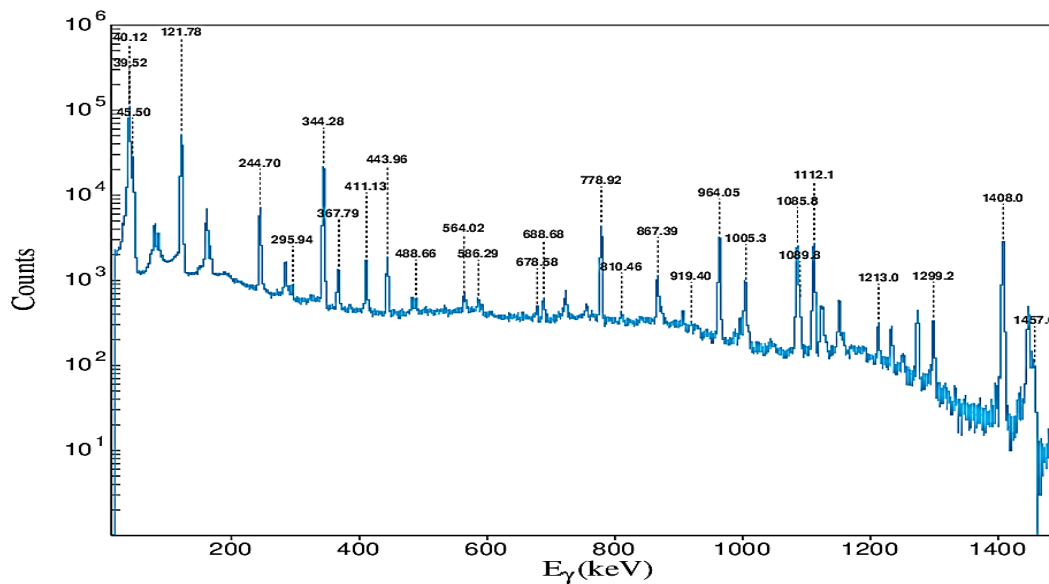


Σχήμα 3.3.2.1: Ταυτόχρονη απεικόνιση των τεσσάρων φασμάτων από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην μεταπτυχιακή εργασία του Γιάννη Τζίφα. Παρατηρείται αξιοσημείωτη διαφορά ανάμεσα στα τρία φάσματα (PER1, DRYM1, PER2A) και στο PER2B με το μπλε χρώμα. Ο χρόνος μέτρησης ήταν 24 ώρες για όλα τα δείγματα [ΤΖΙΦΑΣ, 2012].

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι ενέργειες των εκπεμπόμενων ακτίνων γ των ραδιοϊσοτόπων ^{152}Eu και $^{238,235}\text{U}$ με την αντίστοιχη πιθανότητα εκπομπής τους (ένταση φωτοκορυφής) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή για τις βαθμονομήσεις του συστήματος.

^{152}Eu			$^{235,238}\text{U}$		
Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετική Ένταση (ανά 100 διασπάσεις)	Στοιχείο	Ενέργεια (keV)	Σχετική Ένταση (ανά 100 διασπάσεις)
^{152}Eu	45.51	14.80	^{231}Th	25.6	14.6
^{152}Eu	121.78	28.40	^{210}Pb	46.54	4.06
^{152}Eu	244.70	7.50	^{234}Th	63.29	3.8
^{152}Eu	344.28	26.52	^{234}Th	92.5	5.41
^{152}Eu	778.92	12.94	^{235}U	143.8	10.96
^{152}Eu	867.39	4.23	^{235}U	163.3	5.08
^{152}Eu	964.05	14.60	^{235}U	185.7	57.2
^{152}Eu	1085.84	10.09	^{227}Th	236	11.2
^{152}Eu	1112.09	13.56			
^{152}Eu	1408.02	20.80			

Πίνακας 3.3.2.1: Οι τιμές ενέργειας ακτίνων- γ με την αντίστοιχη πιθανότητα εμφάνισης ανά 100 διασπάσεις κατά τη διάσπαση των ραδιοουκλιδίων ^{152}Eu και $^{235,238}\text{U}$.



Σχήμα 3.3.2.2: Το πειραματικό ενεργειακό φάσμα, της πηγής βαθμονόμησης Eu, με σημειωμένες τις ευκρινότερες φωτοκορυφές με τις αντίστοιχες ενέργειες.

Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα SPECTRW [KALFAS, 2011] και περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των φωτοκορυφών και την εμβადομέτρηση για τις δέκα πιο ισχυρές κορυφές του ^{152}Eu . Η επιλογή αυτών των ενεργειών έγινε με κριτήριο την μεγάλη τους σχετική ένταση και συνεπώς την μεγαλύτερη ευκρίνεια τους στο φάσμα.

Στη δεύτερη κορυφή, θα έπρεπε να είναι στα 122.0 keV ουσιαστικά, μιας και συνεισφέρουν δύο κορυφές, σε ποσοστό 92.5% ^{152}Eu στα 121.78 keV και σε ποσοστό 7.5% ^{154}Eu στα 123.07 keV. Έτσι την έχουμε αναλύσει ως διπλή κορυφή και έχουμε διορθώσει τα γεγονότα από την κορυφή του ^{154}Eu , αυτή του ^{152}Eu για την ενεργειακή βαθμονόμηση, τη βαθμονόμηση της διακριτικής ικανότητας και για την βαθμονόμηση της απόδοσης που περιγράφονται πιο κάτω. Η διόρθωση των γεγονότων πραγματοποιήθηκε ως εξής. Υπολογίστηκε η ενεργότητα του ^{154}Eu στην ημερομηνία παρασκευής της πηγής $^{152,154}\text{Eu}$ και ύστερα έγινε αναγωγή της ενεργότητας του ^{154}Eu στην ημερομηνία μέτρησης της πηγής. Από τις ενεργότητες των ^{154}Eu και ^{152}Eu στην ημερομηνία μέτρησης της πηγής $^{152,154}\text{Eu}$ και δεδομένου ότι η ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του ανιχνευτή είναι παρόμοια για τις κορυφές 123.07 keV και 121.78 keV, αντιστοίχως υπολογίστηκαν τα γεγονότα του ^{154}Eu που συνεισφέρουν στην κορυφή 122.0 keV. Τα γεγονότα αυτά εν συνεχεία αφαιρέθηκαν από τα ολικά γεγονότα της κορυφής 122.0 keV και ελήφθησαν τα γεγονότα μόνο από το ^{152}Eu .

α) ενεργειακή βαθμονόμηση

Στην ενεργειακή βαθμονόμηση γίνεται η αντιστοίχιση του κάθε καναλιού καταγραφής των γεγονότων σε μία συγκεκριμένη ενέργεια. Από την βιβλιογραφία, η προσαρμογή αυτή είναι γραμμική ή για μεγαλύτερη ακρίβεια δευτέρου βαθμού και δίδεται από την σχέση :

$$E = a + b \cdot x + c \cdot x^2 \quad (3.3.2.1)$$

όπου E είναι η ενέργεια και x το αντίστοιχο κανάλι εμφάνισής της.

β) βαθμονόμηση διακριτικής ικανότητας

Η βαθμονόμηση της διακριτικής ικανότητας γίνεται για να βεβαιωθούμε ότι ο ανιχνευτής λειτουργεί σωστά, ώστε να είναι σε θέση να αναλύσει και κοντινές ενεργειακά κορυφές. Ακολουθεί την ενεργειακή βαθμονόμηση και για την πραγματοποίηση αυτής της βαθμονόμησης γίνεται γραμμική προσαρμογή στο FWHM των 10 ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu που αναλύθηκαν στη διαδικασία της ενεργειακής βαθμονόμησης. Η συνάρτηση προσαρμογής είναι γραμμική, σύμφωνα με τη σχέση:

$$FWHM = a + b \cdot E \quad (3.3.2.2)$$

όπου E είναι η ενέργεια και FWHM το πλάτος της φωτοκορυφής σε ύψος ακριβώς στο μέσο της κορυφής αυτής, μετρημένο σε keV.

γ) βαθμονόμηση ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης)

Η βαθμονόμηση της ανιχνευτικής ικανότητας ισοδυναμεί με τον προσδιορισμό της απόλυτης τιμής της απόδοσής του για οποιαδήποτε ενέργεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον προσδιορισμό του απόλυτου ρυθμού εκπομπής των ακτίνων-γ για συγκεκριμένη γεωμετρία – και όχι σε σχέση με μια παρόμοια πηγή γνωστής ενεργότητας – οποιουδήποτε αγνώστου δείγματος. Ο ρυθμός εκπομπής για μια σημειακή πηγή μπορεί τότε να υπολογισθεί μετρώντας το πλήρες εμβαδόν της φωτοκορυφής της για κάθε ακτίνα-γ σε έναν καθορισμένο χρόνο και εξαρτάται από την στερεά γωνία του ανιχνευτή Η στερεά γωνία εξαρτάται από τις διαστάσεις του ανιχνευτή και την απόσταση πηγής – ανιχνευτή.

Για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία όμοια με αυτή των δειγμάτων. Η πρότυπη πηγή Eu τοποθετήθηκε σε επαφή με το παράθυρο του ανιχνευτή και προσαρμόστηκε σε αυτόν εφόσον οι διαστάσεις του κυκλικού τους μέρους ήταν κοινές.

Από τον πειραματικό πίνακα μεταξύ της ενέργειας των ισχυρών φωτοκορυφών και την απόλυτης απόδοσής της συσκευής μας για αυτές τις κορυφές (βλ. κεφ. 4), πραγματοποιήσαμε την προσαρμογή στη θεωρητική καμπύλη εξάρτησης της απόλυτης ανιχνευτικής ικανότητας από την ενέργεια (E), που είναι της μορφής:

$$efficiency = \frac{A \cdot E^B}{1000 \cdot C + E^D} \quad (3.3.2.3)$$

όπου A,B,C,D σταθερές. Η μορφή της συνάρτησης στηρίζεται στην εμπειρία ανάλυσεως πολλών φασμάτων από την ομάδα πυρηνικής φασματοσκοπίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε., σύμφωνα και με την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

Τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης περιγράφονται αναλυτικά στο τέταρτο κεφάλαιο.

3.3.3 Ελάχιστο όριο ανιχνεύμενης ενεργότητας (MDA)

Το ελάχιστο όριο ανιχνεύμενης ενεργότητας (Minimum Detectable Activity-MDA) ορίζεται ποιοτικά ως το ελάχιστο ποσό ενεργότητας ραδιονουκλιδίου που μπορεί να ανιχνευθεί από το σύστημα λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες μέτρησης και τη γεωμετρία. Στην εργασία αυτή το MDA υπολογίστηκε για τις σημαντικότερες κορυφές των ραδιονουκλιδίων που αναλύθηκαν καθώς και για ολόκληρο το φάσμα μέτρησης. Από τα φάσματα διαλέξαμε δύο αντιπροσωπευτικά φάσματα, του υποβάθρου και του σημείου STRA S4 που βρίσκεται κοντά στην προβλήτα φορτοεκφόρτωσης και έκπλυσης των αποβλήτων. Το δείγμα αυτό επιλέχθηκε επειδή παρουσίασε υψηλή ενεργότητα φυσικών ραδιονουκλιδίων.

Το όριο ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας για τις μεμονωμένες κορυφές, σε μονάδες Bq/kg δίνεται από τον τύπο:

$$MDA = \frac{YIELD}{eff \cdot t \cdot m \cdot I_{\gamma}} \quad (3.3.3.1)$$

- όπου YIELD το όριο ανίχνευσης (detection limit) και δίνεται από τον τύπο $YIELD = 3 \cdot \sqrt{B}$ όπου B ο αριθμός των γεγονότων του υποβάθρου στην περιοχή ενδιαφέροντος.
- eff , η ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του ανιχνευτικού συστήματος
- t , ο χρόνος μέτρησης του φάσματος (86400 sec)
- I_{γ} , η ένταση της ακτίνας- γ
- m , η μάζα κάθε δείγματος (σε kg)

Από την παραπάνω σχέση είναι εμφανές ότι το MDA είναι αντιστρόφως ανάλογο του χρόνου μέτρησης του φάσματος, εξαρτάται όμως έμμεσα από το χρόνο μέτρησης, και μέσω του ορίου ανίχνευσης (YIELD). Επομένως για διαφορετικούς χρόνους μέτρησης θα υπολογίζονται και διαφορετικές τιμές MDA. Επίσης, το MDA είναι αντιστρόφως ανάλογο της απόδοσης του συστήματος, δηλαδή ανιχνευτής με μεγάλη απόδοση έχει μικρότερο MDA. Τέλος, το όριο ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας εξαρτάται και από τη διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή, διότι το όριο ανίχνευσης (YIELD) εξαρτάται από τον αριθμό N των καναλιών της περιοχής ενδιαφέροντος, που θα ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό του υποβάθρου (B) [ΜΠΓΑΤΕΛΑΣ, 2008].

Από όλα τα ανωτέρω θα λάβουμε υπόψη το όριο ανίχνευσης, την ανιχνευτική απόδοση και τη μάζα ως τις παραμέτρους που θα επιφέρουν σφάλματα στο MDA. Δεν λαμβάνουμε καθόλου υπ' όψιν τις υπόλοιπες παραμέτρους, διότι ο χρόνος μέτρησης είναι ίδιος για όλες τις μετρήσεις (86400sec) και η ένταση των ακτίνων- γ (I_{γ}) είναι πολύ καλά προσδιορισμένη, από τη βιβλιογραφία.

Ο αριθμός των καναλιών για τον οποίο θα μετρηθεί το υπόβαθρο δεξιά και αριστερά της περιοχής ενδιαφέροντος, δίνεται από τον τύπο:

$$N = \frac{2 \cdot FWHM}{b} \quad (3.3.3.2)$$

όπου FWHM είναι η διακριτική ικανότητα του συστήματός μας για την περιοχή ενδιαφέροντος και b η ενέργεια ανά κανάλι που δίνεται από τη σχέση της ενεργειακής βαθμονόμησης όπως έχει αναφερθεί παραπάνω ($E = a + b \cdot x + c \cdot x^2$).

Το όριο ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας για ολόκληρο το φάσμα υπολογίστηκε μέσω κώδικα (script) που διαμορφώθηκε στο λογισμικό SigmaPlot. Ο κώδικας δίνεται στο παράρτημα της εργασίας αυτής. Το πρόγραμμα δέχεται σαν είσοδο το πειραματικό φάσμα όπως καταγράφηκε από τον ανιχνευτή και αρχικά υπολογίζει τον αριθμό των γεγονότων του υποβάθρου (B), στην περιοχή της κάθε φωτοκορυφής ενδιαφέροντος. Τα γεγονότα του υποβάθρου υπολογίζονται από τα γεγονότα στο κανάλι που βρίσκεται δεξιά και αριστερά του καναλιού της φωτοκορυφής (παραμετροί B_1 και B_2). Ως έξοδος του προγράμματος δίνεται το $MDA \cdot I_{\gamma}$ συναρτήσεως της ενέργειας των ακτίνων- γ . Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ο αυτοματοποιημένος τρόπος υπολογισμού του MDA και η αποφυγή υπολογισμού αυτού σε κάθε μία κορυφή. Το όριο ανίχνευσης (L_D) διαφοροποιείται στο φάσμα του υποβάθρου και σε αυτό του δείγματός μας και οι τύποι από τους οποίους υπολογίζονται είναι οι εξής:

για το υπόβαθρο:
$$L_D = 2.71 + 4.65 \cdot \sqrt{B} \quad (3.3.3.3)$$

για το φάσμα:
$$L_D = 2.71 + 3.29 \cdot \sqrt{B \cdot \left(1 + \frac{N}{2m}\right)} \quad (3.3.3.4)$$

όπου
$$B = \frac{(B_1 + B_2) \cdot N}{2m} \quad (3.3.3.5)$$

B ο αριθμός των γεγονότων του υποβάθρου

B_1, B_2 το άθροισμα των γεγονότων στα m κανάλια δεξιά και αριστερά, αντιστοίχως της περιοχής ενδιαφέροντος

N ο αριθμός των καναλιών της περιοχής ενδιαφέροντος [ΜΠΑΓΑΤΕΛΑΣ, 2008]

3.4 Φασματόμετρο ακτίνων X

Τα στοιχεία που αφορούν το φασματόμετρο ακτίνων X και παρουσιάζονται κάτωθι αφορούν το εργαστήριο Φασματοσκοπίας Ακτίνων- X του ΕΛΚΕΘΕ [ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΣ, 2012]. Υπενθυμίζεται ότι μας ενδιαφέρει ο προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων.

3.4.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά φασματομέτρου

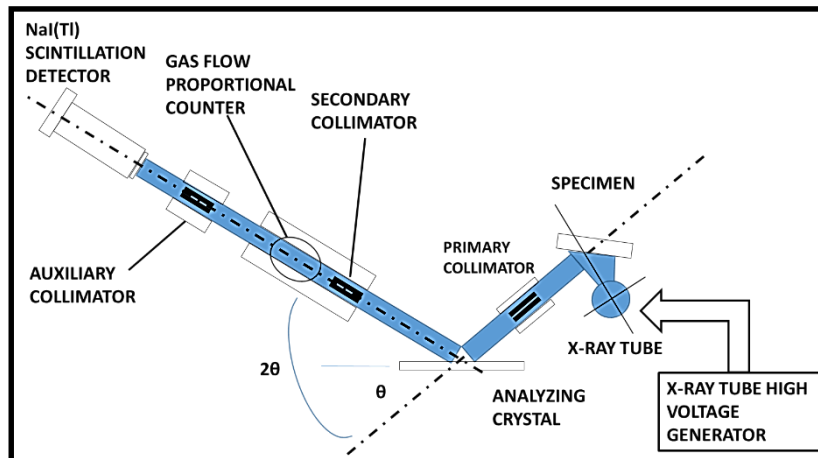
Το Βιογεωχημικό εργαστήριο του Ινστιτούτου Ωκεανογραφίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. απέκτησε το 1998 ένα φασματόμετρο διαχωρισμού μήκους κύματος (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence system (WDXRF)), το οποίο είναι το καταλληλότερο για τον προσδιορισμό κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Τα πλεονεκτήματα του συστήματος είναι η ταχύτητα ανάλυσης, το χαμηλό κόστος, η μη καταστροφή των δειγμάτων και η δυνατότητα επανάληψης της μέτρησης.

Το φασματόμετρο είναι τύπου Phillips PW-2400 και αποτελείται από έναν ανοδικό σωλήνα 3 kW με Rh (Ρόδιο) ως υλικό ανόδου. Επιπροσθέτως, περιέχει μία σειρά από 8 κρυστάλλους διαχωρισμού μήκους κύματος, οι οποίοι προσφέρουν την δυνατότητα μελέτης υλικών από B (Βόριο, Z=5) έως U (Ουράνιο, Z=92). Χρησιμοποιούνται τρεις ανιχνευτές: α) αναλογικής ροής (flow proportional detector), β) σπινθηρισμού (scintillation detector) και γ) Ξένου (Xenon detector). Επίσης, το σύστημα έχει τη δυνατότητα προσδιορισμού χημικών ουσιών σε υγρά και συμπεριλαμβάνει ένα ρομποτικό σύστημα αλλαγής δείγματος 30 θέσεων. Τέλος, όλες οι λειτουργίες που παρέχει το σύστημα ελέγχονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και το λογισμικό (Panalytical Pro-Trace) λειτουργεί σε περιβάλλον Microsoft Windows.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το λογισμικό του φασματόμετρου, με το οποίο αναλύθηκαν τα δείγματά μας είναι βελτιωμένη έκδοση του προηγούμενου. Το φασματόμετρο Panalytical (πρώην Phillips) PW-2400, έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με το προηγούμενο, με την διαφορά ότι η εταιρεία Panalytical έχει θέσει τους δικούς της κανονισμούς. Το καινούριο λογισμικό Pro-trace περιέχει στη βάση δεδομένων του πληροφορίες για 25 είδη ακατέργαστων υλικών σε μορφή πεπιεσμένης σκόνης, δείγματα αναφοράς ενός ή πολλών στοιχείων, διόρθωση μάζας μέσω του συντελεστή εξασθένησης και συγκεντρώσεις αναφοράς 40 στοιχείων του περιοδικού πίνακα από Sc (Σκάνδιο, Z=21) έως U (Ουράνιο, Z=92). Κάθε ένα από τα 40 αυτά στοιχεία αναλύθηκαν για ελαφρά στοιχεία και ιχνοστοιχεία και βαθμονομήθηκαν (ξεχωριστά) με περισσότερα από 200 υλικά αναφοράς διεθνώς πιστοποιημένα. Μέσω αυτής της διαδικασίας προέκυψαν πιο ακριβείς και αξιόπιστες καμπύλες βαθμονόμησης.

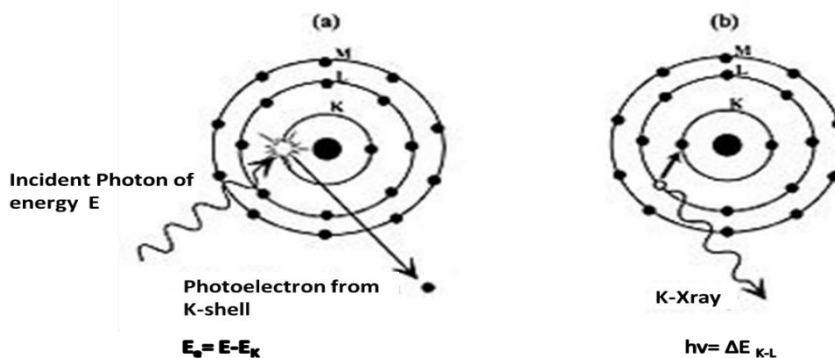
3.4.2 Πειραματική διάταξη ανίχνευσης

Η σχηματική αναπαράσταση του φασματομέτρου (WD XRF) δίνεται στο Σχήμα 3.4.2.1.



Σχήμα 3.4.2.1: Το φασματομέτρο Phillips PW-2400. Διακρίνεται ο ανοδικός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X, ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος, ο κρύσταλλος περίθλασης, οι διόπτρες οδήγησης των φωτονίων X και το ανιχνευτικό σύστημα.

Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου, βασίζεται στην παραγωγή ακτίνων X μέσω της σύγκρουσης υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων με το υλικό της ανόδου (όπως Ρόδιο, Χρώμιο, Μολυβδαίνιο). Μόνο ένα μικρό ποσοστό (< 1%) των παραγόμενων ακτίνων X (φωτόνια) διαπερνά το παράθυρο του σωλήνα και προσπίπτει στο δείγμα μας. Πρέπει να ληφθεί υπόψη αναφερόμαστε σε πληθώρα δειγμάτων τα οποία αναμένεται να αναλυθούν, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετική χημική σύσταση. Καθώς προσπίπτουν τα φωτόνια στο δείγμα μας και κατ' επέκταση στα άτομα από τα οποία αποτελείται, απορροφώνται από τα ηλεκτρόνια τα οποία περικλείουν τον πυρήνα (για παράδειγμα της στοιβάδας K). Αυτά με τη σειρά τους εάν αποκτήσουν την απαιτούμενη ενέργεια, διαφεύγουν από το άτομο δημιουργώντας προσωρινά ένα κενό στη στοιβάδα. Το κενό τείνει να καλυφθεί από ηλεκτρόνια ανώτερης στάθμης με αποτέλεσμα να εκπέμπονται χαρακτηριστικά φωτόνια ακτίνων X λόγω αυτής της μετάβασης από τη μία στοιβάδα στην άλλη. Τα φωτόνια ταυτοποιούν την στοιβάδα από την οποία εκπέμφθηκαν από την ενέργεια και το μήκος κύματος.



Σχήμα 3.4.2.2: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (a) το προσπίπτον φωτόνιο αλληλοεπιδρά με το ηλεκτρόνιο της K στοιβάδας το οποίο εκπέμπεται με ενέργεια E_e (b) ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας καλύπτει τον δημιουργηθέν κενό, εκπέμποντας φωτόνιο χαρακτηριστικής ακτίνας X.

Εν συνεχεία, τα φωτόνια προσπίπτουν σε κρύσταλλο (μονό ή πολύ-επίπεδο) και αφού ενισχυθούν (περίθλαστούν) οδηγούνται στο ανιχνευτικό σύστημα. Η περίθλαση

που λαμβάνει χώρα, βασίζεται στον Νόμο Bragg, όπου μετράται ξεχωριστά κάθε μήκος κύματος (δηλ. η φασματική γραμμή του στοιχείου). Οι ανιχνευτές, που αποτελούν το ανιχνευτικό σύστημα, μετατρέπουν την ενέργεια των X φωτονίων σε μετρήσιμους παλμούς τάσης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η βαθμονόμηση του συστήματος με δείγματα αναφοράς, προκειμένου να προσδιοριστούν τα χημικά στοιχεία που περιέχονται στα προς μελέτη δείγματα.

3.4.3 Βαθμονόμηση ανιχνευτικής διάταξης

Η βαθμονόμηση του συστήματος περιλαμβάνει τη σάρωση διαφορετικών δειγμάτων αναφοράς, τα οποία καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικής σύστασης (συγκέντρωσης) στοιχείων. Για το λόγο αυτό συλλέχθηκαν δείγματα πετρωμάτων και ιζημάτων από τα U.S Geological Survey και National Research Council of Canada Reference Materials. Πρέπει να διασαφηνιστεί ότι τα δείγματα αυτά ήταν ήδη σε μορφή σκόνης. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν προσεχτικά δείγματα «γυαλιών» και «χαπιών» για τον προσδιορισμό κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, αντιστοίχως. Η μέτρηση βαρέων μετάλλων απαιτεί τη χρήση δειγμάτων σε μορφή «χαπιού». Πρέπει να σημειωθεί ότι πέρα από την παρασκευή των δειγμάτων αποκτήθηκαν και πιστοποιημένα τιμές των ίδιων δειγμάτων τα οποία παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν στα εργαστήρια που αναφέρονται παραπάνω. Ακολούθως, ρυθμίστηκαν μέσω του λογισμικού οι παράμετροι μέτρησης, κατασκευάστηκαν δύο διακριτές εφαρμογές για κάθε είδος μέτρησης και επιλέχθηκαν οι βέλτιστες ρυθμίσεις για το κάθε στοιχείο. Ακολούθησε η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των στοιχείων συναρτήσει της μετρούμενης έντασης (γεγονότων) και έγινε γραμμική προσαρμογή στα δεδομένα μέσω εμπειρικής σχέσης με τη μέθοδο της παλινδρόμησης. Πραγματοποιήθηκε θεωρητική διόρθωση της κλίσης της ευθείας και έγινε προσπάθεια επίτευξης της ελάχιστης απόκλισης της γραμμικής σχέσης από τα δεδομένα (με το βελτιωμένο λογισμικό Pro-Trace οι καμπύλες βαθμονόμησης υπολογίστηκαν με καλύτερη ακρίβεια).

Υστερα από τη διαδικασία της βαθμονόμησης δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην σταθερότητα της ανιχνευτικής διάταξης για τις μετέπειτα αναλύσεις. Για το λόγο βασικό κριτήριο είναι η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στον θάλαμο της ανιχνευτικής διάταξης, η οποία επιτυγχάνεται με τη συνεχή παραμονή του φασματομέτρου σε κατάσταση αναμονής (50kV, 40mV).

Επιπροσθέτως, διεξάγονται τακτικοί έλεγχοι με τη χρήση δύο δειγμάτων αναφοράς των Breitlaender και Ausmon. Το πρώτο δείγμα είναι σύνθεση πολλών στοιχείων και χρησιμοποιείται πριν από κάθε μέτρηση για να εξακριβωθεί η απόκριση του συστήματος στην ανάλυση των ελαφρών και βαρέων στοιχείων. Το δείγμα μετρείται τουλάχιστον 10 φορές ή έως ότου επιτευχθούν σταθερές συνθήκες σε όλα τα μέρη του οργάνου (ανοδικός σωλήνας ακτίνων X, ανιχνευτές και κρύσταλλοι ανάλυσης). Ακολουθεί η σάρωση του δεύτερου δείγματος, αφού έχει σταθεροποιηθεί το σύστημα, η οποία χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί ο διορθωτικός παράγοντας της απόκλισης του οργάνου (από τη βαθμονόμηση). Εν συνεχεία, ο διορθωτικός παράγοντας, υπολογίζεται από το λογισμικό του ανιχνευτικού συστήματος και εφαρμόζεται αυτόματα σε όλες τις επικείμενες μετρήσεις. Η διόρθωση μέσω του δεύτερου δείγματος πραγματοποιείται κάθε εβδομάδα ή πιο συχνά, σε περιπτώσεις όπου έχουμε αλλαγές στα εξαρτήματα του οργάνου όπως καινούρια παράθυρα του ανιχνευτή αερίου (Ξένο) ή γυάλινα δοχεία στα οποία φυλάσσεται αυτό.

Ελέγχεται συνεχώς η ακρίβεια του συστήματος με τη μέτρηση των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (MAG-1, MESS-2, PACS-2) πριν και μετά από κάθε παρτίδα δειγμάτων ενδιαφέροντος. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται και κατά

τη διάρκεια των βαθμονομήσεων σε περιπτώσεις όπου εισάγονται επιπλέον μετρήσεις. Αυτή η συνεχής σύγκριση των μετρήσεων των υλικών αναφοράς (από το Βιογεωχημικό εργαστήριο) με τις πιστοποιημένες συγκεντρώσεις αυτών (από το εργαστήριο του Καναδά) επιβεβαιώνει την ικανοποιητική επαναληψιμότητα και ακρίβεια της μεθόδου. Το πειραματικό κομμάτι της βαθμονόμησης για τα δείγματα ιχνοστοιχείων παρατίθεται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο του κεφαλαίου 4.

3.4.4 Υπολογιστικό όριο μεθόδου (LDM)

Ως υπολογιστικό όριο της μεθόδου (LDM: Limit of Determination of the Method), ορίζεται η συγκέντρωση του στοιχείου που αποκλίνει από την τιμή αναφοράς (μέσα σε δύο τυπικές αποκλίσεις). Στον υπολογισμό της συγκέντρωσης αυτής έχουν ληφθεί υπόψη τα σφάλματα από την παρασκευή των δειγμάτων, τη λειτουργία του οργάνου και της στατιστικής της μέτρησης. Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω το υπολογιστικό όριο δηλώνει κατά πόσο η επανάληψη της μέτρησης με τη μέθοδο αυτή δίνει αποτέλεσμα μέσα στο διάστημα εμπιστοσύνης (95.4%). Το υπολογιστικό όριο της μεθόδου υπολογίζεται με τον τύπο 3.4.4.1 και οι υπολογισμοί παρατίθενται στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο του κεφαλαίου 4:

$$LDM = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (C_m - \bar{C})^2}{n - 1}} \quad (3.4.4.1)$$

Όπου

C_m η συγκέντρωση του δείγματος και

\bar{C} η μέση συγκέντρωση που δίνεται από τη σχέση 3.4.4.2:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{m=1}^n C_m}{n} \quad (3.4.4.2)$$

n είναι το πλήθος δειγμάτων που παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν από το ίδιο υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

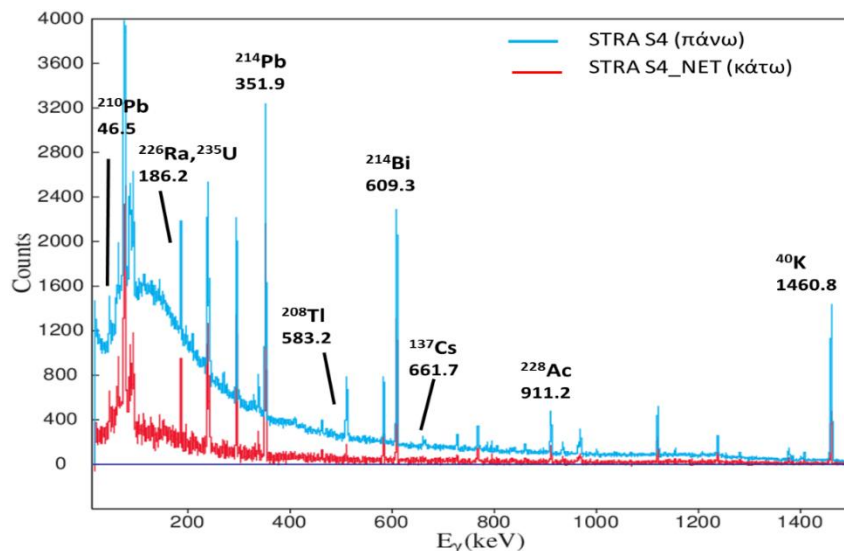
Στο προηγούμενο κεφάλαιο (τρίτο) παραθέσαμε τον τρόπο με τον οποίο έγιναν οι βαθμονομήσεις του συστήματός μας. Το κεφάλαιο αυτό, έρχεται με τη σειρά του να ολοκληρώσει την προηγούμενη θεωρητική μελέτη, παρουσιάζοντας τα αποτελέσματα των βαθμονομήσεων.

4.1 Φασματική ανάλυση δειγμάτων

Προτού προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων κρίθηκε σημαντικό να παρατεθούν κάποια γεγονότα που διαμόρφωσαν τον τρόπο ανάλυσης των φασμάτων (της περιοχής μελέτης). Κατά τη διάρκεια μέτρησης των δειγμάτων μας, στο εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε πραγματοποιήθηκαν τρεις βαθμονομήσεις, μία για κάθε μήνα Σεπτέμβριο, Οκτώβριο και Νοέμβριο. Για τις αναλύσεις μας όμως χρησιμοποιήσαμε μόνο τη βαθμονόμηση του Σεπτεμβρίου, διότι παρατηρήσαμε ότι η βαθμονόμηση της απόδοσης του ανιχνευτή τον Οκτώβρη είχε σχετική απόκλιση από εκείνη του Σεπτεμβρίου της τάξης του 14-20% μόνο για τις ακτίνες γ που εκπέμπει η πηγή του $^{152,154}\text{Eu}$ (και όχι για τις πηγές φυσικών ραδιονουκλιδίων $^{235,238}\text{U}$ και ^{40}K). Προκειμένου να διαλευκανθεί η απόκλιση αυτή, πραγματοποιήθηκε και η ανάλυση για την απόδοση του μετρητικού συστήματος για τον μήνα Νοέμβριο. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι η **μέγιστη** απόκλιση της βαθμονόμησης Νοεμβρίου σε σχέση με του Σεπτεμβρίου ήταν της τάξης του 10% για όλες τις πηγές.

Η διαφορά που παρατηρήθηκε μεταξύ Σεπτεμβρίου και Οκτωβρίου οφείλεται στην εσωτερική γεωμετρία της πηγής $^{152,154}\text{Eu}$. Πρακτικά η πηγή μας είναι διαμορφωμένη στο μέσο του ύψους του δοχείου και λόγω της διάχυσης του $^{152,154}\text{Eu}$, τοποθετείται σε επαφή με το παράθυρο του ανιχνευτή κάθε πλευρά της (κορυφή και πάτος) και λαμβάνεται φάσμα για μισή ώρα αντίστοιχα, οπότε και έχουμε το αντιπροσωπευτικό φάσμα της πηγής μας. Κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης η πηγή $^{152,154}\text{Eu}$ πιθανώς μετρήθηκε μόνο από την κάτω πλευρά της για μία ώρα, το οποίο οδήγησε στην υπερεκτίμηση των γεγονότων για τη συγκεκριμένη γεωμετρία επαφής και έτσι παρατηρήθηκε μέση σχετική απόκλιση 14% σε όλες τις ενέργειες.

Στο σχήμα 4.1.1 παρατίθεται αντιπροσωπευτικό φάσμα των μετρήσεών μας στο οποίο έχει αφαιρεθεί (STRAS4_NET) και δεν έχει αφαιρεθεί (STRAS4) το υπόβαθρο. Στα φάσματα καταγράψαμε την ισχυρότερη ενέργεια (εκείνη με τη μέγιστη πιθανότητα εκπομπής), για κάθε ραδιονουκλίδιο που αναλύσαμε.



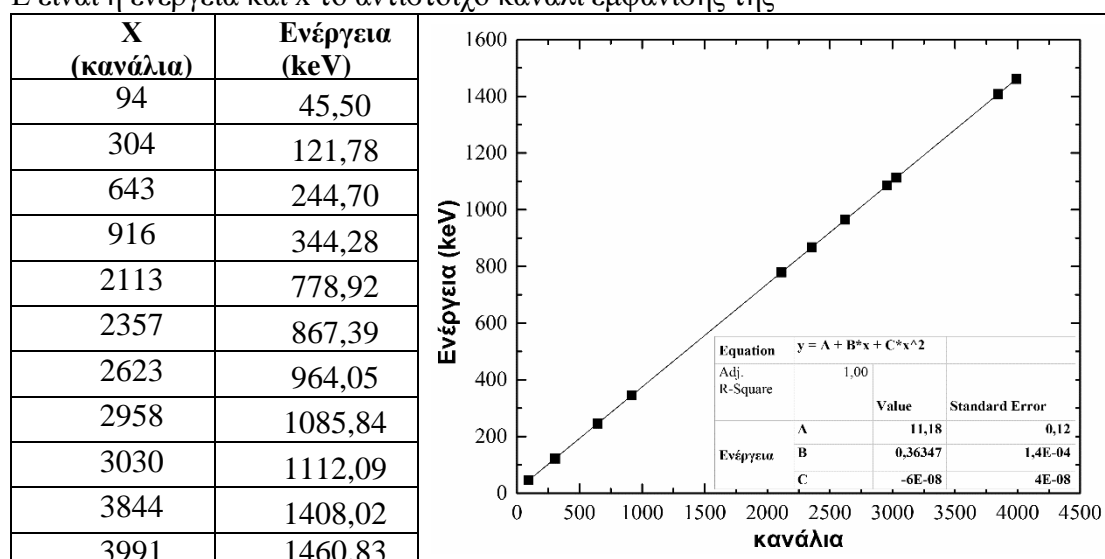
Σχήμα 4.1.1: Χαρακτηριστικό φάσμα ενός δείγματος (εδώ STRA S4). Παρουσιάζεται το φάσμα χωρίς (STRAS4 (πάνω)) και με (STRAS4_NET(κάτω)) την αφαίρεση του υποβάθρου. Παρουσιάζονται οι βασικότερες κορυφές (εκείνες με τη μέγιστη πιθανότητα εκπομπής) που αναλύθηκαν.

4.2 Βαθμονομήσεις (ενεργειακή, διακριτικής ικανότητας και απόδοσης)

Επίσης έγιναν και βαθμονομήσεις ενέργειας και διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτικού συστήματος, μόνο για τον μήνα Σεπτέμβριο. Για τις βαθμονομήσεις αυτές προστέθηκαν μόνο τα σημεία των πηγών του $^{152,154}\text{Eu}$ και ^{40}K , για τα οποία είχαμε ικανοποιητική στατιστική στην μία ώρα που ελήφθη το φάσμα. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην βαθμονόμηση της απόδοσης του ανιχνευτή, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηνών Σεπτεμβρίου, Οκτωβρίου και Νοεμβρίου. Υπενθυμίζεται ότι για πρώτη φορά στην βαθμονόμηση της απόδοσης του συστήματος χρησιμοποιήθηκε επιπλέον η πηγή του $^{235,238}\text{U}$, προκειμένου να βελτιωθεί η καμπύλη της απόδοσης στις χαμηλές ενέργειες ενδιαφέροντος (από 25 έως 240 keV).

α) Ενεργειακή βαθμονόμηση

Η ενεργειακή βαθμονόμηση περιγράφεται από τη σχέση $E = a + b \cdot x + c \cdot x^2$ όπου E είναι η ενέργεια και x το αντίστοιχο κανάλι εμφάνισής της

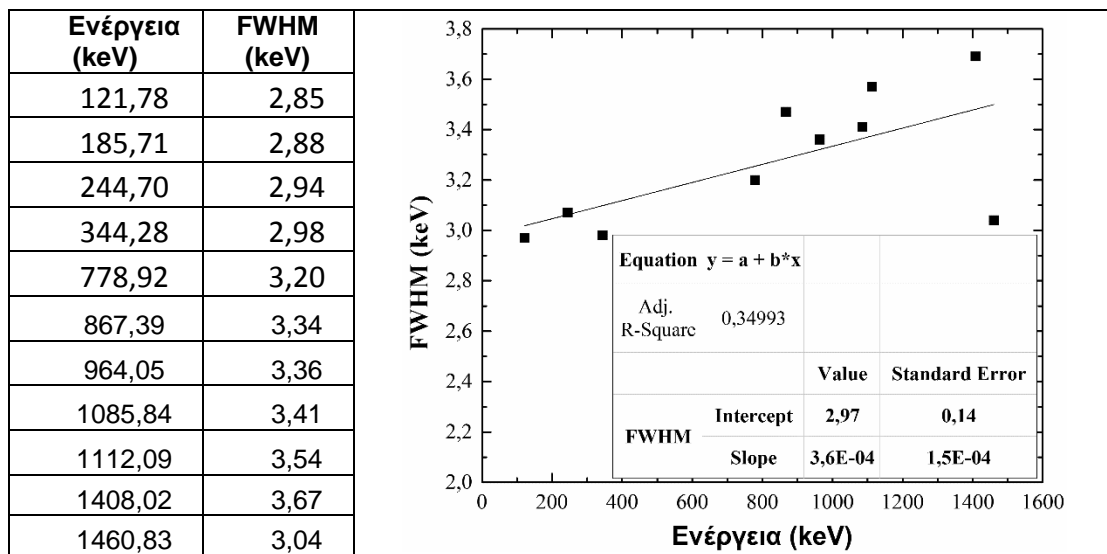


Σχήμα 4.2.1: Γραφική παράσταση της ενέργειας των 10 ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu και ^{40}K συναρτήσει του αντίστοιχου καναλιού. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση ενεργειακής βαθμονόμησης του ανιχνευτή.

Όπως παρατηρούμε από τη γραφική παράσταση η εξάρτηση της ενέργειας από το κανάλι εντοπισμού της είναι σχεδόν γραμμική με σταθερές $a=11,18$, $b=0,36347$ και $c=-6 \cdot 10^{-8}$. Ο συντελεστής c εκφράζει τη μη γραμμικότητα που μπορεί να παρατηρηθεί από τα ηλεκτρονικά ή άλλες παραμέτρους. Στην περίπτωση του πειράματος μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος.

β) Βαθμονόμηση διακριτικής ικανότητας

Η βαθμονόμηση της διακριτικής ικανότητας είναι γραμμική συνάρτηση και δίνεται σύμφωνα με τη σχέση, $FWHM = a + b \cdot E$ (όπου E είναι η ενέργεια της ακτίνας γ και $FWHM$ το πλάτος της φωτοκορυφής σε ύψος ακριβώς στο μέσο της κορυφής αυτής μετρημένο σε keV). Η γραφική παράσταση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα και τις σταθερές της βαθμονόμησης της διακριτικής ικανότητας φαίνονται παρακάτω.



Σχήμα 4.2.2: Γραφική παράσταση του FWHM των 9 ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu και του ^{40}K συναρτήσει της ενέργειας τους. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση της βαθμονόμησης της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή.

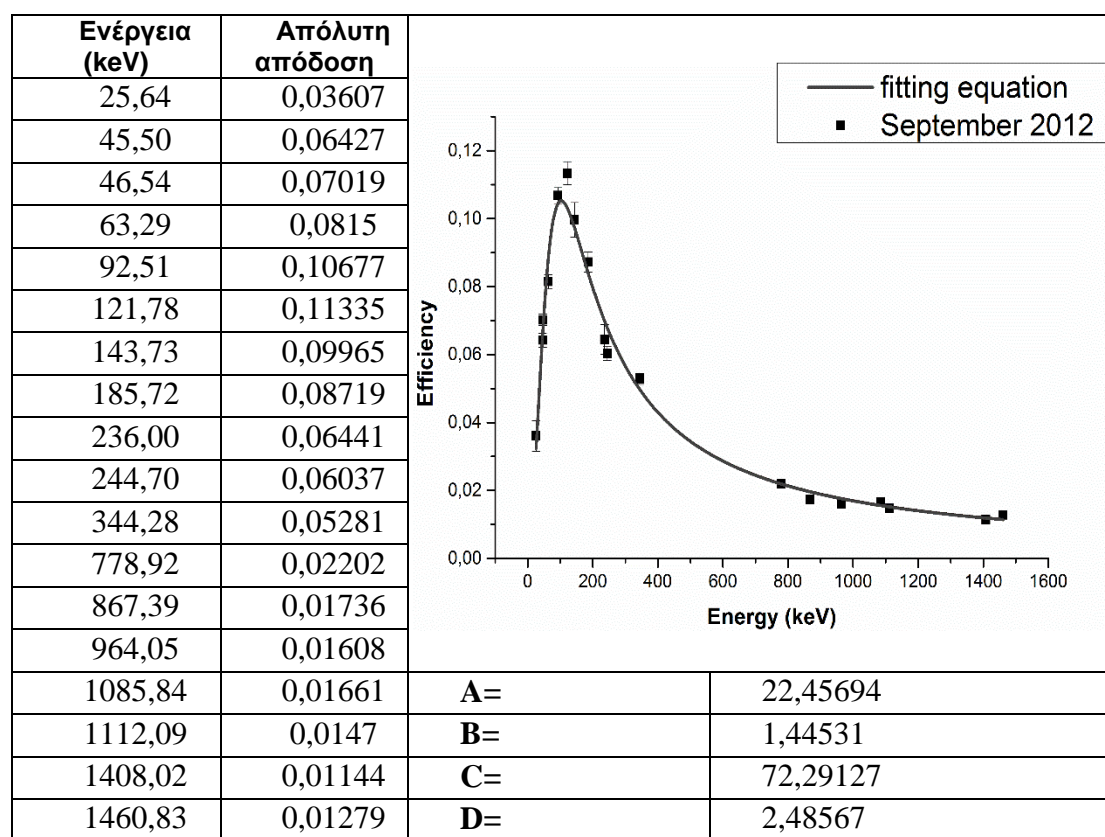
Από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων βρίσκουμε ότι οι συντελεστές της βαθμονόμησης της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή είναι $a=2,8717$ και $b=0,0004$. Δεν παραθέσαμε την κορυφή 45.50 keV διότι είχε μεγάλη απόκλιση (33% από την αναμενόμενη τιμή που προκύπτει από την καμπύλη, η οποία διέρχεται από τα υπόλοιπα πειραματικά σημεία). Έτσι, βρίσκουμε το FWHM όχι μόνο για την συγκεκριμένη κορυφή που μας ενδιαφέρει, αλλά για οποιαδήποτε φωτοκορυφή. Γνωρίζοντας τους συντελεστές a και b μπορούμε να ελέγξουμε το FWHM βάζοντας μια οποιαδήποτε άλλη πηγή.

γ) Βαθμονόμηση ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης)

Από τον πειραματικό πίνακα μεταξύ της ενέργειας των ισχυρών φωτοκορυφών και την απόλυτης απόδοσής της συσκευής μας για αυτές τις κορυφές, πραγματοποιήσαμε την προσαρμογή των πειραματικών σημείων στη θεωρητική καμπύλη της απόλυτης ανιχνευτικής ικανότητας σε σχέση με την ενέργεια (E), και είναι της μορφής:

$$efficiency = \frac{a \cdot E^b}{1000 \cdot c + E^d} \quad (4.2.1)$$

όπου a, b, c, d σταθερές. Η προσαρμογή δίνει την απόδοση για οποιαδήποτε ενέργεια γ στον συγκεκριμένο ανιχνευτή. Υπενθυμίζεται ότι είχαμε πραγματοποιήσει τρεις βαθμονομήσεις, μία για κάθε μήνα Σεπτέμβριο, Οκτώβριο και Νοέμβριο. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήσαμε πέραν από τις πηγές $^{152,154}\text{Eu}$ και ^{40}K και την πηγή του $^{235,238}\text{U}$ για τις χαμηλές ενέργειες, έχοντας συνολικά 18 σημεία για τη βαθμονόμησή μας. Παρατηρήθηκε ότι οι βαθμονομήσεις των Σεπτεμβρίου και Νοεμβρίου συνέκλιναν ικανοποιητικά (μέση σχετική απόκλιση της βαθμονόμησης του Νοεμβρίου έναντι εκείνης του Σεπτεμβρίου 8-10% ως μέση τιμή για όλες τις ενέργειες). Αντιθέτως, η βαθμονόμηση του Οκτωβρίου έναντι εκείνης του Σεπτεμβρίου είχε σχετική απόκλιση της τάξης 14 έως 20% μόνο για τις ενέργειες της πηγής του $^{152,154}\text{Eu}$. Στην ενέργεια του ^{40}K και του $^{235,238}\text{U}$ η απόδοση ήταν σε πολύ καλή συμφωνία (~ 4%). Για το λόγο χρησιμοποιήσαμε τη βαθμονόμηση του Σεπτεμβρίου για τα δείγματά μας, τα οποία μετρήθηκαν τον Σεπτέμβριο και Οκτώβριο.

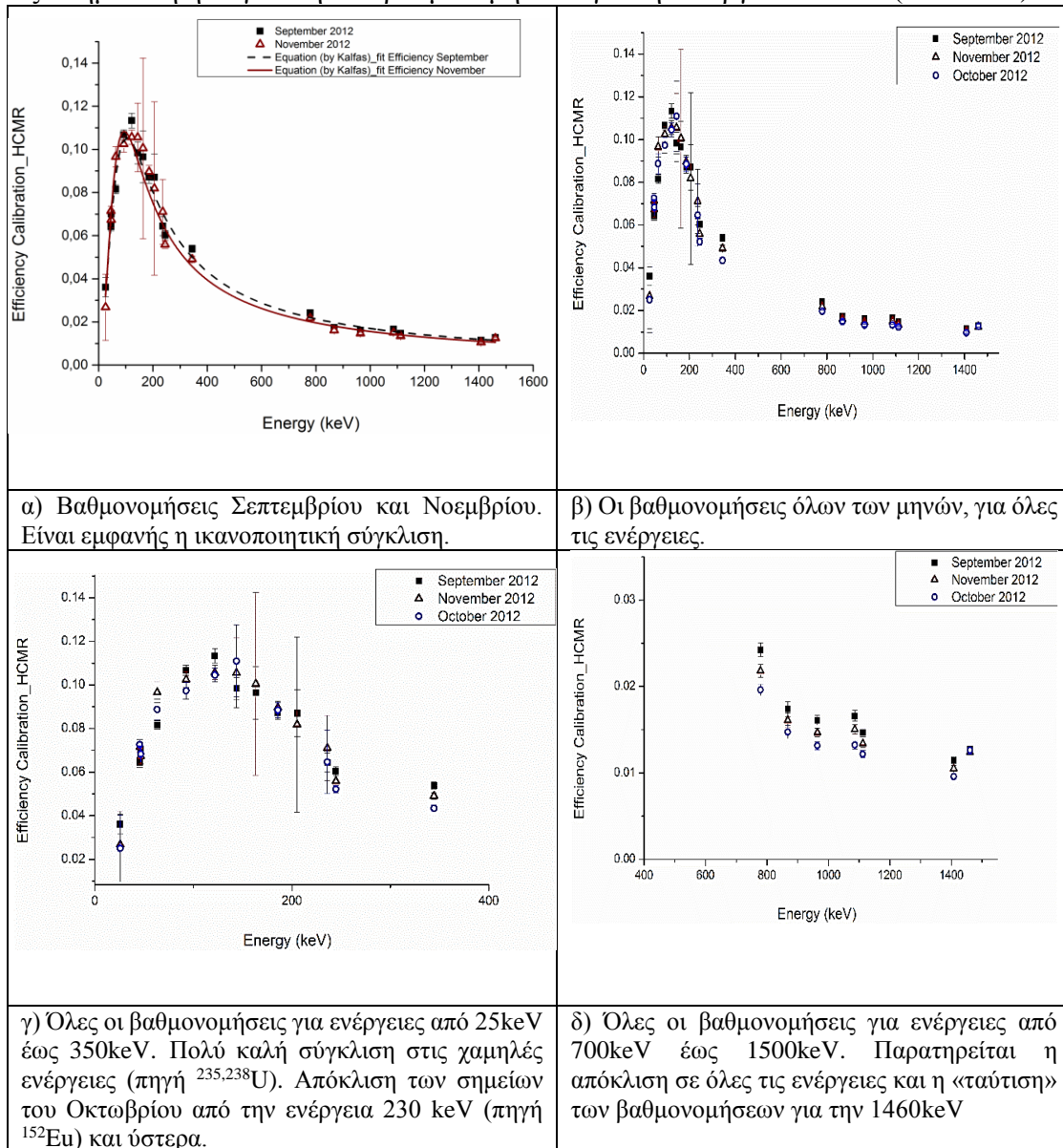


Σχήμα 4.2.3: Γραφική παράσταση της απόλυτης απόδοσης των ισχυρότερων κορυφών του ^{152}Eu , ^{40}K , $^{235,238}\text{U}$ συναρτήσει της ενέργειας τους. Αριστερά παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα ενώ στο γράφημα διακρίνεται η εξίσωση της βαθμονόμησης της ανιχνευτικής ικανότητας του ανιχνευτή.

Ακολουθεί η παρουσίαση και των τριών βαθμονομήσεων. Στο πρώτο γράφημα (Σχήμα 4.2.4α) παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία και οι καμπύλες προσαρμογής για τους μήνες Σεπτέμβριο και Νοέμβριο. Παρατηρούμε ότι είναι ικανοποιητική η σύγκλιση των δεδομένων. Τα μεγάλα σφάλματα που παρατηρούνται σε τρία σημεία της βαθμονόμησης του Νοεμβρίου για την πηγή του $^{235,238}\text{U}$, οφείλονται στην χαμηλότερη στατιστική (άρα και μεγάλα σφάλματα λόγω υποβάθρου) που είχαμε, μιας και η πηγή μετρήθηκε για διαφορετικό χρονικό διάστημα τους δύο αυτούς μήνες (17 ώρες τον Σεπτέμβριο και 1 ώρα τον Νοέμβριο).

Στο Σχήμα 4.2.4β, παρουσιάζονται όλα τα πειραματικά σημεία και των τριών βαθμονομήσεων για ολόκληρο το φάσμα των ενεργειών. Στα σχήματα 4.2.4γ και 4.2.4δ,

έχει χωριστεί το φάσμα των ενεργειών σε δύο επιμέρους μέρη από 25 keV έως 400 keV και από 400 keV έως 1550 keV, αντιστοίχως. Στις δύο αυτές ενεργειακές περιοχές φαίνεται η σύγκλιση των σημείων στις χαμηλές ενέργειες (δηλαδή της πηγής $^{235,238}\text{U}$) και η απόκλιση αυτών για τις μεσαίες και μεγάλες ενέργειες (δηλαδή πηγή ^{152}Eu). Είναι αξιοσημείωτη η σύγκλιση των βαθμονομήσεων για την ενέργεια του ^{40}K (1460 keV).

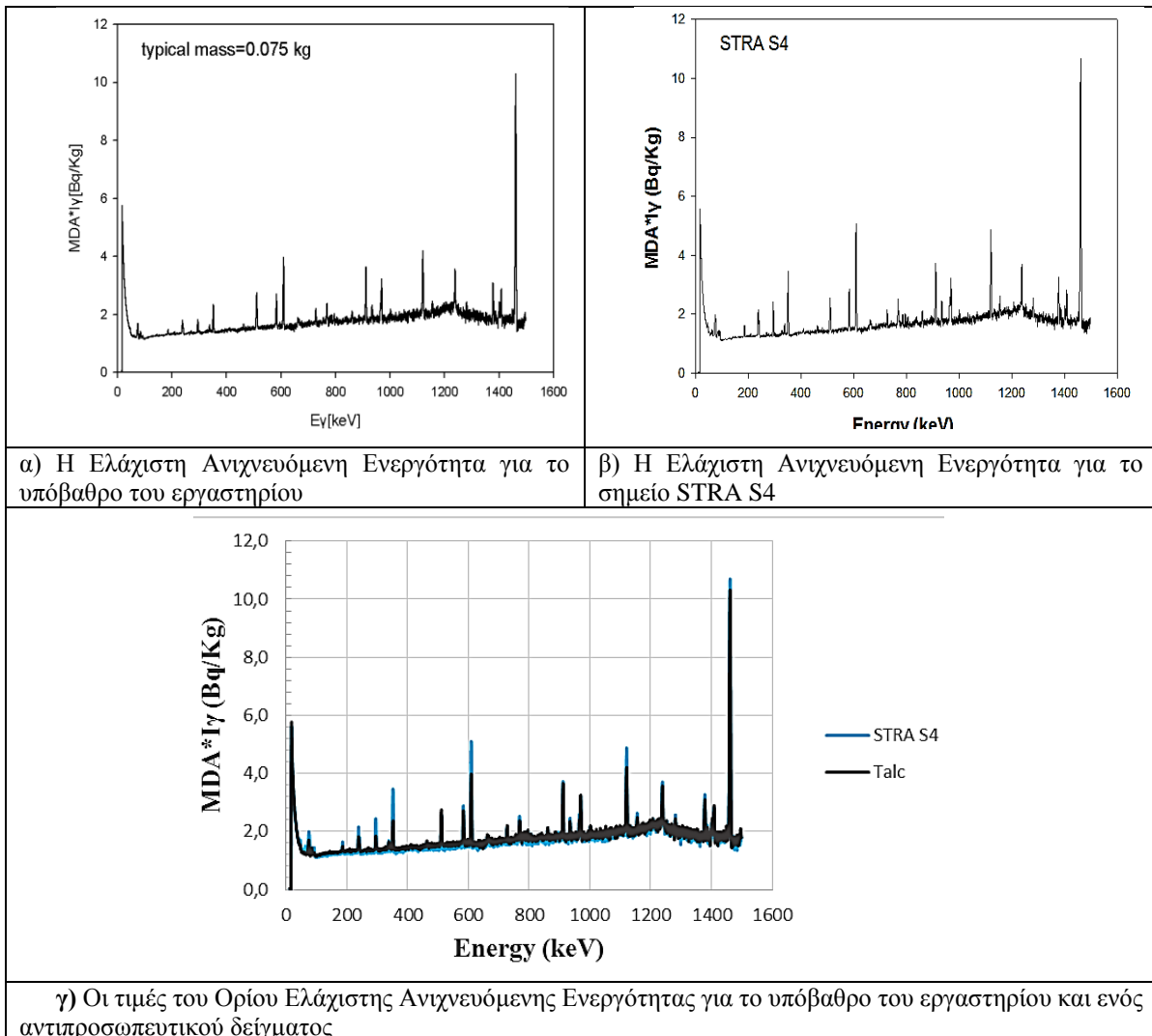


Σχήμα 4.2.4: Οι βαθμονομήσεις της ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης) του ανιχνευτή για διάφορες χρονικές περιόδους.

4.3 Αποτελέσματα ελάχιστου ορίου ανιχνευόμενης ενεργότητας (MDA)

Στο υποκεφάλαιο αυτό υπολογίστηκε το όριο της ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος αφορούσε στον υπολογισμό του ορίου για όλο το φάσμα ενεργειών και ο δεύτερος τρόπος για μεμονωμένες ενέργειες ενδιαφέροντος. Στον δεύτερο τρόπο επιλέχθηκαν οι κορυφές που είναι αντιπροσωπευτικές κάθε ραδιονουκλιδίου που μελετήθηκε στην εργασία αυτή. Από τη άλλη πλευρά ο πρώτος τρόπος πραγματοποιήθηκε τόσο για το φάσμα του υποβάθρου όσο και για το σημείο κοντά στο σημείο φορτοεκφόρτωσης των υλικών.

Ο υπολογισμός της ελάχιστης ανιχνευόμενης ενεργότητας για το υπόβαθρο δηλώνει το κατώτερο όριο που μπορεί να μετρήσει ο ανιχνευτής δεδομένου των χαρακτηριστικών του. Απεναντίας ο υπολογισμός της ίδια ποσότητας στα δείγματά μας, είτε με κώδικά είτε για μεμονωμένες κορυφές, προσφέρει το ελάχιστο όριο ενεργότητας που μπορεί να υπολογιστεί στο φάσμα μας, δεδομένου του «υποβάθρου» από τις συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων που υπάρχουν στο δείγμα. Όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις ειδικά των ραδιονουκλιδίων με υψηλές ενέργειες (π.χ. ^{40}K) αλληλεπιδρούν μέσω φαινομένου Compton και δημιουργούν υπόβαθρο στις χαμηλότερες ενέργειες με αποτέλεσμα να μεγαλώνει το MDA του συστήματος.



γ) Οι τιμές του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας για το υπόβαθρο του εργαστηρίου και ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος

Σχήμα 4.3.1: Οι τιμές του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας δύο ενδεικτικών δειγμάτων

Όπως είναι εμφανές στο συγκεντρωτικό γράφημα των δύο φασμάτων, η Ελάχιστη Ανιχνευόμενη Ενεργότητα είναι μεγαλύτερη στο φάσμα του δείγματος STRA S4, όπου τα γεγονότα που καταγράφονται ανά μονάδα χρόνου είναι περισσότερα δεδομένου του πλήθους και της συγκέντρωσης των ραδιονουκλιδίων που υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον έναντι του εργαστηρίου.

Παρακάτω παραθέτουμε τα αποτελέσματα της ίδιας ανάλυσης για όλα τα δείγματα, αλλά για συγκεκριμένες κορυφές των ραδιονουκλιδίων που μελετήθηκαν.

Elem.	Energy (keV)	STRA S1				STRA S2				STRA S3			
		MDA (Bg/kg)	Activity (Bg/kg)			MDA (Bg/kg)	Activity (Bg/kg)			MDA (Bg/kg)	Activity (Bg/kg)		
²¹⁰ Pb	46.54	20	115	±	13	26	120	±	14	25	133	±	15
²²⁶ Ra	186.21	1.2	8	±	1	1.6	7	±	1	0.8	8	±	1
²³⁵ U													
²¹⁴ Pb	351.90	2	60	±	1	2.7	58	±	2	2.6	62	±	2
²⁰⁸ Tl	583.19	3	29	±	1	3.6	35	±	1	3.5	33	±	2
²¹⁴ Bi	609.32	2	61	±	7	2.4	61	±	7	2.3	72	±	8
¹³⁷ Cs	661.66	0.9	2.1	±	0.4	1.2	4	±	1	1.3	3.8	±	0.7
²²⁸ Ac	911.16	4	32	±	4	5	34	±	3	5	35	±	1
⁴⁰ K	1460.8	10	667	±	41	13	629	±	40	12	696	±	43
STRA S4													
²¹⁰ Pb	46.54	19	134	±	20	20	93	±	15	21	73	±	13
²²⁶ Ra	186.21	0.6	12	±	2	0.7	8	±	1	0.7	7	±	1
²³⁵ U													
²¹⁴ Pb	351.90	1.9	101	±	3	2.0	49	±	2	2.1	42	±	1
²⁰⁸ Tl	583.19	2.6	28	±	3	2.8	28	±	1	2.9	24	±	1
²¹⁴ Bi	609.32	1.7	94	±	13	1.9	46	±	1	1.9	35	±	5
¹³⁷ Cs	661.66	0.8	1.6	±	0.4	0.9	1.7	±	0.4	0.9	1.6	±	0.4
²²⁸ Ac	911.16	3.4	31	±	4	3.7	32	±	4	3.8	23	±	1
⁴⁰ K	1460.8	9	419	±	52	10	666	±	83	11	500	±	63
STRA S7													
²¹⁰ Pb	46.54	23	62	±	12	20	69	±	12	18	60	±	11
²²⁶ Ra	186.21	0.8	3.4	±	0.6	0.7	2.9	±	0.5	0.6	4.2	±	0.6
²³⁵ U													
²¹⁴ Pb	351.90	2.3	21	±	2	2.1	19	±	1	1.8	25	±	1
²⁰⁸ Tl	583.19	3.2	29	±	1	2.9	26	±	0	2.5	20	±	1
²¹⁴ Bi	609.32	2.1	19	±	3	1.9	18	±	2	1.7	22	±	4
¹³⁷ Cs	661.66	1.0	4.2	±	0.7	0.9	2.0	±	0.4	0.8	0.8	±	0.3
²²⁸ Ac	911.16	4.3	31	±	1	4	25	±	1	3.3	22	±	2
⁴⁰ K	1460.8	11	474	±	61	10	447	±	57	9	445	±	56

Πίνακας 4.3.1: Πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης

4.4 Αποτελέσματα βαθμονόμησης συστήματος XRF.

Για τη βαθμονόμηση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε το πιστοποιημένο δείγμα PACS-2, το οποίο είναι σε μορφή σκόνης από την οποία παρασκευάστηκαν και μετρήθηκαν 10 δείγματα-«χαπάκια». Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που αφορούν μόνο την IAEA-458.

El.	Aver. weight (mg)	Val. 1	Val. 2	Val. 3	Val. 4	Val. 5	Val. 6	Val. 7	Val. 8	Val. 9	Val. 10	Mean Val.	St. Dev.	Certified Val.	LDM
mg/kg															
As	5000	23	21	23	22	22	23	22	23	22	22	22	0.66	26.2	1.3
Co	5000	11	11	10	11	10	11	10	11	10	10	10	0.26	11.5	0.5
Cr	5000	86	86	87	88	85	81	85	86	82	85	85	1.98	90.7	4.0
Cu	5000	275	277	278	271	279	275	272	276	268	277	275	3.51	310	7.0
Ni	5000	39	39	39	37	38	39	37	39	37	38	38	0.83	39.5	1.7
Pb	5000	172	176	175	169	174	169	170	178	170	173	173	2.84	183	5.7
Sn	5000	25	26	26	26	26	26	25	26	26	26	26	0.39	19.8	0.8
Sr	5000	256	257	256	253	256	256	253	258	252	257	255	2.11	276	4.2
V	5000	123	123	122	122	123	123	121	124	120	121	122	1.30	133	2.6
Zn	5000	347	352	352	344	358	343	341	358	350	351	350	5.84	364	11.7

Πίνακας 4.4.1: Πίνακας αποτελεσμάτων της σύστασης των δειγμάτων σε ιχνοστοιχεία. Παρουσιάζονται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν από το Βιογεωχημικό εργαστήριο και οι πιστοποιημένες τιμές αναφοράς που ελήφθησαν από το National Research Council of Canada.

Όπως είναι εμφανές από τα ανωτέρω, υπολογίστηκαν ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για κάθε είδος δείγματος. Παρατηρείται η ικανοποιητική σύγκλιση της μέσης τιμής με την τιμή αναφοράς, ενώ οι τυχόν αποκλίσεις οφείλονται στον τρόπο παρασκευής των δειγμάτων και στην περαιτέρω βελτίωση των καμπυλών βαθμονόμησης. Επιπροσθέτως, στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το υπολογιστικό όριο της μεθόδου (LDM: Limit of Determination of the Method), το οποίο δηλώνει κατά πόσο η επανάληψη της μέτρησης με τη μέθοδο αυτή δίνει αποτέλεσμα μέσα στο διάστημα εμπιστοσύνης (95.4%). Εν κατακλείδι, μέσω της όλης διαδικασίας αποδεικνύεται η αξιοπιστία και η ακρίβεια της μεθόδου, με την προϋπόθεση ότι διατηρούνται κάποιες συνθήκες όπως η προσεκτική παρασκευή των δειγμάτων και η σωστή βαθμονόμηση του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ και ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων και των βαρέων μετάλλων. Προτού παρατεθούν τα αποτελέσματα θα γίνει αναφορά στην ποσοτικοποίηση των δεδομένων και στον υπολογισμό των σφαλμάτων.

5.1 Ποσοτικοποίηση αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων για την συγκέντρωση ενεργότητας και τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων.

5.1.1 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης ενεργότητας

Προτού παρουσιαστούν τα αποτελέσματα πρέπει να αναφερθούν κάποια στοιχεία που συμπεριελήφθησαν στην ανάλυση των φωτοκορυφών των ραδιοϊσοτόπων ενδιαφέροντος. Όλα τα φάσματα που ελήφθησαν από τον ανιχνευτή HPGe, αναλύθηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος SPECTRW [Kalfas, 2011]. Το πρόγραμμα, παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού των γεγονότων της φωτοκορυφής ενδιαφέροντος από το οποίο εν συνεχεία υπολογίζουμε την συγκέντρωση ενεργότητας του ραδιονουκλιδίου όπως φαίνεται στη σχέση 5.1.1.1.:

$$Activity = \frac{counts}{eff \cdot t \cdot m \cdot I\gamma} \quad (5.1.1.1)$$

όπου

- Activity είναι η συγκέντρωση ενεργότητας του ραδιονουκλιδίου (σε Bq/kg)
- counts είναι τα γεγονότα της φωτοκορυφής
- eff, η ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του ανιχνευτικού συστήματος (βλ. κεφ.3)
- t, ο χρόνος μέτρησης του φάσματος
- m, η μάζα κάθε δείγματος (σε kg)
- I_γ , η ένταση της ακτίνας γάμμα

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης ενεργότητας κάθε ραδιονουκλιδίου αναλύθηκαν οι αντίστοιχες φωτοκορυφές με τη μέγιστη πιθανότητα εκπομπής (I_γ). Στις περιπτώσεις που υπήρχε δυνατότητα ανάλυσης περαιτέρω της μίας φωτοκορυφών (για κάθε ραδιονουκλίδιο) το τελικό αποτέλεσμα προέκυψε από τον σταθμισμένο μέσο όρο των φωτοκορυφών, ο οποίος δίνεται από τον τύπο 5.1.1.2.

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^k (w_i A_i)}{\sum_{i=1}^k (w_i)} \quad (5.1.1.2)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma A_i^2} \quad (5.1.1.3)$$

όπου

- \bar{A} , είναι ο σταθμισμένος μέσο όρος της συγκέντρωσης ενεργότητας
- A_i , είναι η συγκέντρωση ενεργότητας που προκύπτει από την i φωτοκορυφή του ραδιονουκλιδίου
- w_i , είναι ο συντελεστής βαρύτητας της i φωτοκορυφής
- σ_{A_i} , η αβεβαιότητα συγκέντρωσης ενεργότητας της i φωτοκορυφής.

Στον πίνακα 5.1.1.1 παρουσιάζονται τα ραδιονουκλίδια που μελετήθηκαν και οι αντίστοιχες φωτοκορυφές. Ο πίνακας 5.1.1.1 περιλαμβάνει επίσης δεδομένα όπως η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή (resolution), η πιθανότητα εκπομπής της ακτίνας γ της κάθε φωτοκορυφής, η ραδιενεργός σειρά στην οποία ανήκει το κάθε ραδιονουκλίδιο και η ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του ανιχνευτή.

Ισότοπο	Ενέργεια (keV)	FWHM (keV)	I_γ (%)	Ραδιενεργός Σειρά	Ανιχνευτική ικανότητα
²¹⁰ Pb	46.54	2.12	4.06	²³⁸ U	0,0670
¹³⁷ Cs	661.66	2.76	85.20	-	0,0259
²¹² Bi	727.33	2.44	6.64	²³² Th	0,0235
⁴⁰ K	1460.83	3.10	10.67	-	0,0114
²⁰⁸ Tl	583.19	2.61	30.36	²³² Th	0,0295
²⁰⁸ Tl	860.56	2.80	4.47	²³² Th	0,0198
²¹² Pb	238.63	2.35	43.50	²³² Th	0,0693
²¹² Pb	300.00	2.39	3.25	²³² Th	0,0566
²¹⁴ Bi	609.32	2.47	46.10	²³⁸ U	0,0282
²¹⁴ Bi	1120.28	2.79	15.00	²³⁸ U	0,0151
²¹⁴ Pb	241.91	2.35	7.46	²³⁸ U	0,0685
²¹⁴ Pb	295.17	2.39	19.20	²³⁸ U	0,0575
²¹⁴ Pb	351.90	2.31	37.10	²³⁸ U	0,0487
²²⁶ Ra	186.21	2.54	3.51	²³⁸ U	0,0839
²³⁵ U	185.72	2.54	57.20	²³⁵ U	0,0840
²²⁸ Ac	338.42	2.32	11.26	²³² Th	0,0506
²²⁸ Ac	911.16	2.71	26.60	²³² Th	0,0187
²²⁸ Ac	968.97	2.88	16.23	²³² Th	0,0175

Πίνακας 5.1.1.1: Οι φωτοκορυφές των ραδιονουκλιδίων που αναλύθηκαν με τις αντίστοιχες πιθανότητες εκπομπής των ακτίνων γ , τη ραδιενεργό σειρά στην οποία ανήκουν και την ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του συστήματος

Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην ανάλυση της κορυφής 185 keV η οποία αποτελεί υπέρθεση δύο φωτοκορυφών και συγκεκριμένα της 185.7 keV και 186.2 keV των ραδιονουκλιδίων ²³⁵U και ²²⁶Ra, αντιστοίχως. Ο διαχωρισμός των γεγονότων των ραδιονουκλιδίων ²²⁶Ra και ²³⁵U που συνεισφέρουν στην κορυφή 185 keV μπορεί να προσδιοριστεί μέσω δύο προσεγγίσεων. Η πρώτη προσέγγιση βασίζεται στην φυσική ισοτοπική αναλογία των ραδιονουκλιδίων ²³⁸U και ²³⁵U. Η προσέγγιση αυτή ωστόσο δεν μπορεί να θεωρηθεί δεδομένη εκ των προτέρων και ειδικά σε περιοχές με έντονες φυσικές αλληλεπιδράσεις (π.χ. παράκτιες περιοχές κοντά σε εκβολές μικρών ή μεγαλύτερων ποταμών) ή ανθρώπινη δραστηριότητα (π.χ. παράκτιες βιομηχανίες, τουριστικές περιοχές, κλπ). Η δεύτερη προσέγγιση δεν λαμβάνει δεδομένη την φυσική ισοτοπική αναλογία αλλά στηρίζεται στον έμμεσο προσδιορισμό του ραδίου από

θυγατρικά του και οδηγεί στην εύρεση της συγκέντρωσης ενεργότητας του ουρανίου . Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Αρχικά ελέγχθηκε πειραματικά ότι στα δείγματά μας έχει επέλθει ραδιενεργός ισορροπία μεταξύ του ^{226}Ra και των θυγατρικών του προϊόντων, του ραδονίου ^{222}Rn , του βισμούθιου ^{214}Bi και του μολύβδου ^{214}Pb . Πιο συγκεκριμένα για τον παραπάνω έλεγχο πραγματοποιήθηκε μέτρηση ενός δείγματος σε διαφορετικές χρονικές στιγμές από την ημερομηνία παρασκευής του. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.1.2 οι συγκεντρώσεις των ^{214}Bi , ^{214}Pb παραμένουν σταθερές με το χρόνο αποδεικνύοντας ότι η διαδικασία «χτισίματος» (build-up) της ισορροπίας μεταξύ του μητρικού πυρήνα ^{226}Ra και των θυγατρικών του έχει ολοκληρωθεί.

Ημ/νια Παρασκευής	Ημ/νια Μέτρησης	Χρονική απόσταση (ημέρες)	Ενεργότητα ^{214}Pb (Bq/kg)			Ενεργότητα ^{214}Bi (Bq/kg)		
				±			±	
4/6/2013	6/6/2013	2	8.00	±	0.60	7.30	±	0.18
	18/6/2013	14	7.37	±	0.03	7.32	±	0.60
	28/6/2013	24	7.49	±	0.22	7.34	±	0.67

Πίνακας 5.1.1.2: Πείραμα ελέγχου επίτευξης της ραδιενεργού ισορροπίας μεταξύ του ^{226}Ra και των θυγατρικών του ραδονίου των ^{214}Pb και ^{214}Bi .

Στη συνέχεια μέσω των φωτοκορυφών που αντιστοιχούν στα ^{214}Bi , ^{214}Pb υπολογίστηκε η συγκέντρωση ενεργότητας τους και η μέση τιμή τους θεωρήθηκε ίση με την συγκέντρωση ενεργότητας του μητρικού ^{226}Ra . Η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{226}Ra μετατράπηκε σε αριθμό γεγονότων της φωτοκορυφής 186.2 keV λαμβάνοντας υπόψη την αντίστοιχη για την ενέργεια τιμή της ανιχνευτικής ικανότητας του ανιχνευτή. Τα γεγονότα αυτά αφαιρέθηκαν από το σύνολο των γεγονότων της κορυφής 185 keV και το υπόλοιπο θεωρήθηκε ότι αντιστοιχεί στα γεγονότα του ^{235}U στην 185.7 keV. Τα παραπάνω φαίνονται και στις παρακάτω σχέσεις.

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{A_{214\text{Bi}} + A_{214\text{Pb}}}{2} \quad (5.1.1.4)$$

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{\text{cps}_{186.2}}{\text{eff}_{186.2} \cdot \text{I}\gamma_{186.2} \cdot m} \quad (5.1.1.5)$$

Όμως

$$\text{cps}_{186.2} = \text{eff}_{186.2} \cdot \text{I}\gamma_{186.2} \cdot m \cdot A_{226\text{Ra}} \quad (5.1.1.6)$$

$$\text{cps}_{185} = \text{cps}_{186.2} + \text{cps}_{185.7} \quad (5.1.1.7)$$

$$\text{cps}_{185.7} = \text{cps}_{185} - \text{cps}_{186.2} \quad (5.1.1.8)$$

$$\text{cps}_{235\text{U}} = \text{cps}_{185.7} \quad (5.1.1.9)$$

$$A_{235\text{U}} = \frac{\text{cps}_{185.7}}{\text{eff}_{185.7} \cdot \text{I}\gamma_{185.7} \cdot m} \quad (5.1.1.10)$$

Όπου A_x οι ενεργότητες του ραδιονουκλιδίου x , cps_γ ο ρυθμός γεγονότων της φωτοκορυφής με ενέργεια E_γ , eff_γ η απόδοση φωτοκορυφής με ενέργεια E_γ , I_γ η πιθανότητα εκπομπής της ακτίνας γ και m η μάζα του δείγματος.

5.1.1 Ποσοτικοποίηση συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων

Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιείται αυτόματα με το λογισμικό Pro Trace, Panalytical για συγκεκριμένη γεωμετρία με βάση την ποιοτική ανάλυση του δείγματος – αναγνώριση ιχνοστοιχείων από τις φωτοκορυφές του φάσματος – και με πολλαπλή προσαρμογή (unfolding) στο πειραματικό φάσμα μοναδιαίων φασμάτων βαθμονόμησης, ενώ περιλαμβάνει αναλυτικούς υπολογισμούς όλων των πιθανών δευτερογενών φαινομένων (κορυφές διαφυγής, α -φωτοκορυφές, επικαλύψεις κορυφών κ.ά) και διόρθωση του συντελεστή ενδοαπορρόφησης (mass attenuation coefficient) στο δείγμα [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2014].

5.2 Υπολογισμός αβεβαιότητων

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων και των βαρέων μετάλλων ενδιαφέροντος συνοδεύονται από τις αντίστοιχες αβεβαιότητες. Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται το πώς υπολογίστηκαν οι αβεβαιότητες κατά πρώτον για τις μετρήσεις των ραδιονουκλιδίων και κατά δεύτερον για εκείνες των βαρέων μετάλλων.

5.2.1 Υπολογισμός αβεβαιότητας μέτρησης ραδιονουκλιδίων

Η ολική αβεβαιότητα λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα στον υπολογισμό του αριθμού των γεγονότων ανά μονάδα χρόνου, της μάζας του δείγματος και της ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοση) του ανιχνευτή. Θεωρήθηκε ότι η ένταση της ακτίνας γ (που δίνεται από βιβλιοθήκες) έχει αμελητέα αβεβαιότητα και μπορεί να παραληφθεί. Η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης της ενεργότητας δίνεται από τον τύπο 5.2.1.1 και έχει προκύψει με διάδοση σφαλμάτων από τον τύπο 5.1.1. Η σχέση 5.2.1.1 δίνει την αβεβαιότητα του σταθμισμένου μέσου όρου συγκέντρωσης ενεργότητας.

$$\frac{\sigma_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{cps}}{cps}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{eff}}{eff}\right)^2} \quad (5.2.1.1)$$

$$\sigma_{\bar{A}} = \frac{\sum_{i=1}^k w_i (A_i - \bar{A})^2}{\sum_{i=1}^k w_i} \quad (5.2.1.2)$$

όπου με σ_x συμβολίζεται η αβεβαιότητα

- A είναι η αβεβαιότητα της συγκέντρωσης της ενεργότητας (σε Bq/kg)
- cps είναι ο αριθμός των γεγονότων ανά μονάδα χρόνου (sec)
- m είναι η μάζα του δείγματός (σε kg)
- eff είναι η ανιχνευτική ικανότητα (απόδοση) του ανιχνευτικού συστήματος
- $\sigma_{\bar{A}}$, η αβεβαιότητα του σταθμισμένου μέσου όρου της συγκέντρωσης ενεργότητας
- A_i , είναι η συγκέντρωση ενεργότητας που προκύπτει από την i φωτοκορυφή του ραδιονουκλιδίου
- w_i , είναι ο συντελεστής βαρύτητας της i φωτοκορυφής

Η σχετική αβεβαιότητα της ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης) υπολογίστηκε κατά μέσο όρο στο 5%. Η τιμή αυτή προέκυψε ως ο μέσος όρος της σχετικής αβεβαιότητας της ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης) του ανιχνευτή, η οποία υπολογίστηκε κατά τη βαθμονόμηση του συστήματος. Η μέση τιμή της ολικής αβεβαιότητας για τα ραδιονουκλίδια ενδιαφέροντος βρέθηκε ίση με 14%. Συγκεκριμένα οι τιμές της αβεβαιότητας κατά μέσο όρο για όλα τα δείγματα είναι 11% για το ^{40}K , 7% για τη σειρά του ^{232}Th και 8% για τη σειρά του ^{238}U . Οι υψηλότερες αβεβαιότητες βρέθηκαν για το ^{137}Cs (25%) και το ^{235}U (20%) και οφείλονται κυρίως στην στατιστική της μέτρησης των δειγμάτων μας λόγω χαμηλών συγκεντρώσεων. Ειδικά για το ^{235}U συνυπολογίζονται και τα σφάλματα διάδοσης της αφαίρεσης των γεγονότων που αποδίδονται στο ^{226}Ra από τα ολικά γεγονότα της κορυφής 185 keV.

5.2.2 Υπολογισμός αβεβαιοτήτων μέτρησης βαρέων μετάλλων

Η ολική αβεβαιότητα της μεθόδου μέτρησης βαρέων μετάλλων με τη χρήση του φασματομέτρου ακτίνων X, δίνεται από το εργαστήριο ανάλυσης των δειγμάτων και έχει υπολογιστεί από τις κάτωθι εξισώσεις:

$$U = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (5.2.1.2)$$

και

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad (5.2.1.3)$$

όπου

- U είναι η ολική αβεβαιότητα
- $u(R_w)$ η αβεβαιότητα που λαμβάνει υπόψη την επαναληψιμότητα της μεθόδου
- RMS_{bias} η απόκλιση στη μέτρηση των δειγμάτων αναφοράς από τις αναμενόμενες τιμές αναφοράς
- $U(C_{ref})$ η αβεβαιότητα των δειγμάτων αναφοράς.

Η αβεβαιότητα της μεθόδου ακτίνων X λαμβάνει υπόψη την αβεβαιότητα παρασκευής των δειγμάτων και την επαναληψιμότητα μέτρησης του οργάνου (μέγιστο σχετικό σφάλμα 5%), την απόκλιση από την πηγή αναφοράς (12.5%) και την αβεβαιότητα της πηγής αναφοράς (1%). Η πρώτη στη σειρά αβεβαιότητα προκύπτει φτιάχνοντας από το ίδιο υλικό 10 δείγματα και μετρώντας τα διαδοχικά. Η δεύτερη αφορά στο κατά πόσο είναι σταθερό το όργανο στις μετρήσεις, μιας και μπορεί να επηρεαστεί από τη θερμοκρασία (βλ κεφ 3).

5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται οι πίνακες των αποτελεσμάτων για όλα τα ραδιονουκλίδια και τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν. Κάθε πίνακας συνοδεύεται από το αντίστοιχο σχήμα, στο οποίο φαίνονται πιο παραστατικά τα αποτελέσματα. Το υποκεφάλαιο ολοκληρώνεται με την παρουσίαση της χωρικής απεικόνισης των συγκεντρώσεων των ραδιονουκλιδίων στην περιοχή μελέτης. Η ενεργότητα μετρείται σε Bq/kg αποξηραμένου δείγματος. Τα ραδιοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν είναι τα φυσικά στοιχεία: ^{40}K , τα ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi (της σειράς του ^{238}U), τα ^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{208}Tl (της σειράς του ^{232}Th), το ^{235}U (της ομώνυμης σειράς) και το τεχνητό ^{137}Cs .

Για λόγους ευκολίας στην κατανόηση και επεξήγηση των σχημάτων παρατίθεται ο χάρτης της περιοχής μελέτης στο σχήμα 5.3.1. Στην πρώτη απεικόνιση παρουσιάζεται ο κόλπος της Ιερισσού και στη δεύτερη το λιμάνι του Στρατωνίου. Η περιοχή μελέτης χωρίστηκε σε τέσσερις επιμέρους περιοχές ως εξής:



Σχήμα 5.3.1: Η περιοχή μελέτης. Άνω παρουσιάζονται τα σημεία που ελήφθησαν εν γένει κατά μήκος του κόλπου της Ιερισσού και κάτωθι παρατίθενται πιο αναλυτικά τα σημεία στην περιοχή του λιμανιού.

Περιοχή I, περιλαμβάνει το σημείο δειγματοληψίας S4 πλησίον της προβλήτας φορτοεκφόρτωσης.

Περιοχή II, περιλαμβάνει τα υπόλοιπα σημεία δειγματοληψίας εντός του λιμανιού του Στρατωνίου (S1, S2, S3, S5, S6)

Περιοχή III, περιλαμβάνει δύο σημεία δειγματοληψίας (S7, S8) κοντά στο χείμαρρο του Κοκκινόλακου και

Περιοχή IV, ένα σημείο επιλεγμένο μακριά από την προβλήτα, το λιμάνι και τον χείμαρρο, το οποίο θεωρήθηκε σημείο αναφοράς (S9).

Στον πίνακα 5.3.1 παρουσιάζονται πληροφορίες για την κοκκομετρία των δειγμάτων του ιζήματος και των φυσικών παραμέτρων της στήλης νερού από τα σημεία δειγματοληψίας. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας, όλα τα σημεία αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άμμο (sand) σε ποσοστό άνω του 80%, εκτός από τα σημεία S1, S2 και S3 τα οποία αποτελούνται σε μικρότερο ποσοστό από άμμο (65%).

Κωδ. Όνομα	Κοκκομετρία του ιζήματος				Φυσικές παράμετροι στήλης νερού				
	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Mud (%)	Βάθος (m)	Θερμοκρασία (°C)	Αλατότητα (%)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Αγωγιμότητα (S/m)
S1	72.8	9.80	17.4	27.2	0	26.9	34.2	22.1	5.39
					20	21.4	35.9	25.1	5.05
S2	53.3	31.2	15.5	46.7	0	26.7	34.4	22.4	5.40
					20	19.6	26.4	18.3	3.69
S3	68.3	18.8	12.9	31.8	8	26.5	28.8	18.2	4.60
					22	20.5	29.6	20.6	4.17
S4	81.7	7.06	11.3	18.3	-	-	-	-	-
S5	96.5	0.98	2.51	3.49	6	-	-	-	-
S6	94.7	1.39	3.94	5.33	4.8	27.2	22.7	13.4	3.76
S7	94.7	2.11	3.20	5.31	2.4	27.2	34.5	22.2	5.46
S8	96.9	0.87	2.29	3.15	2.3	26.9	34.0	22.0	5.38
S9	97.1	0.60	2.29	2.89	3.4	26.8	34.6	22.4	5.43

Πίνακας 5.3.1: Βασικές πληροφορίες της κοκκομετρίας των δειγμάτων του ιζήματος και φυσικών παραμέτρων της στήλης νερού στα σημεία δειγματοληψίας.

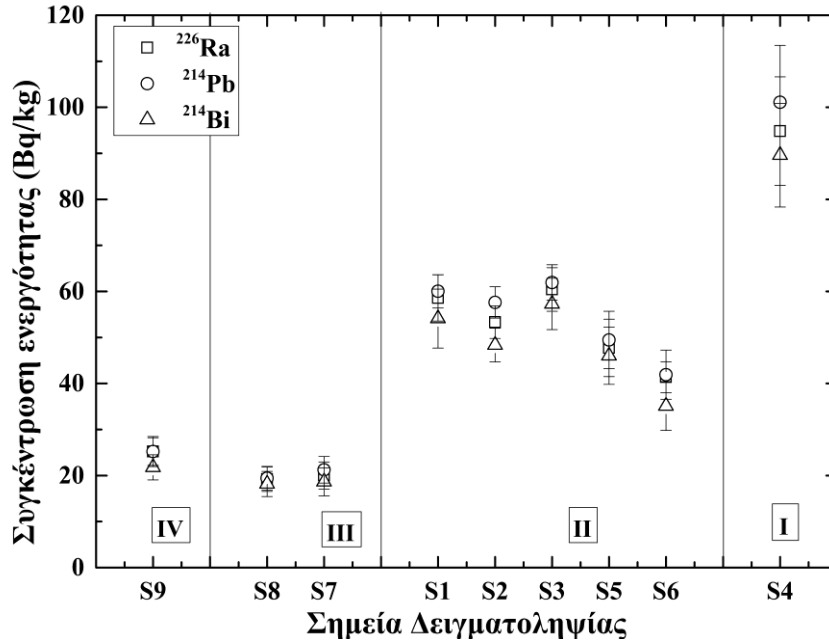
5.3.1 Συγκεντρώσεις ενεργότητας ραδιονουκλιδίων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των ραδιονουκλιδίων. Στον Πίνακα 5.3.2 δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ενεργότητας για τα θυγατρικά της σειράς του ²³⁸U και απεικονίζονται στο Σχήμα 5.3.2 για καθένα από τα σημεία δειγματοληψίας.

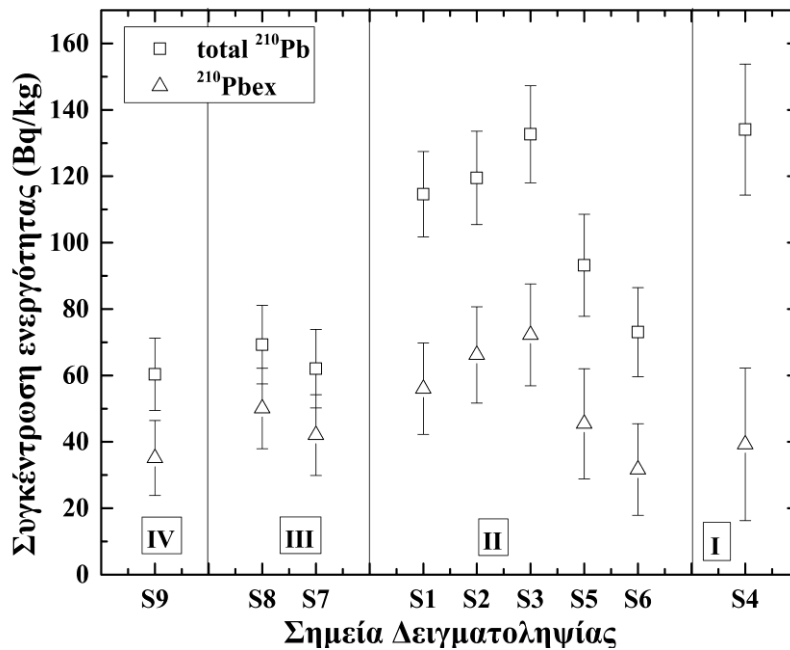
Σειρά ²³⁸U

	²³⁸ U														
	²¹⁰ Pb			²²⁶ Ra			²¹⁴ Pb			²¹⁴ Bi			²¹⁰ Pbex		
S1	115	±	13	60	±	1	60	±	1	54	±	10	55	±	13
S2	120	±	14	56	±	4	58	±	2	48	±	5	63	±	15
S3	133	±	15	62	±	2	62	±	2	57	±	7	71	±	15
S4	134	±	20	97	±	6	101	±	3	90	±	4	38	±	21
S5	93	±	15	47	±	2	49	±	2	46	±	1	46	±	15
S6	73	±	13	42	±	1	42	±	2	35	±	5	32	±	13
S7	62	±	12	21	±	1	21	±	2	19	±	3	41	±	12
S8	69	±	12	19	±	1	19	±	1	18	±	2	50	±	12
S9	60	±	11	25	±	1	25	±	1	22	±	4	35	±	11

Πίνακας 5.3.2: Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ενεργότητας από την ανάλυση των φωτοκορυφών των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ²³⁸U.



α) Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U στα σημεία δειγματοληψίας.



β) Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ολικού μολύβδου (total ^{210}Pb) και του πλεονάσματος μολύβδου ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) στα σημεία δειγματοληψίας.

Σχήμα 5.3.3: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{214}Pb και ^{214}Bi).

Όπως έχει αναφερθεί και ανωτέρω ως τιμή του ^{226}Ra έχει θεωρηθεί η μέση τιμή των ^{214}Pb και ^{214}Bi . Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.3α οι τιμές της ενεργότητας του ^{226}Ra κυμαίνονται από 20 Bq/kg έως 100 Bq/kg. Η μέγιστη τιμή του ^{226}Ra παρατηρήθηκε στην περιοχή I και στην περιοχή II η μέση τιμή του βρέθηκε ίση με 50 Bq/kg. Στην περιοχή III και στο σημείο αναφοράς στη περιοχή IV, η ενεργότητα του ^{226}Ra βρέθηκε σταθερή και ίση με 20 Bq/kg κατά μέσο όρο. Οι τιμές της συγκεντρώσεως του ραδίου παρουσιάζουν τριπλάσιες τιμές στα σημεία S1, S2, S3 σε σχέση με το σημείο αναφοράς

και σχεδόν διπλάσιες τιμές στα S5, S6 σχέση με το σημείο αναφοράς. Οι τιμές μέτρησης στα σημεία S7 και S8 έχουν παρόμοιες τιμές με το σημείο αναφοράς.

Στο σχήμα 5.3.3α παρουσιάζονται οι τιμές του «ολικού» μολύβδου ^{210}Pb . Ως ολικό μολύβδο θεωρείται το άθροισμα της συγκέντρωσης του μολύβδου που προέρχεται από την αποδιέγερση του μητρικού του πυρήνα του ^{226}Ra με τον οποίο βρίσκονται σε ραδιενεργή ισορροπία στο ίζημα (supported lead) και της συγκέντρωσης του μολύβδου που συσσωρεύεται στο ίζημα ως αποτέλεσμα διαδικασιών μεταφοράς μολύβδου (unsupported or excess lead). Μία φυσική διεργασία δημιουργίας πλεονάσματος ^{210}Pb στο θαλάσσιο ίζημα αφορά στην μεταφορά του από την ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα βροχοπτώσεων. Ο μολύβδος μπορεί να βρεθεί στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της εκροής (emanation) ραδονίου από το έδαφος και της αποδιεγέρσεως του ραδονίου στον αέρα. Στη συνέχεια τα θυγατρικά του ραδονίου (^{210}Pb) εναποτίθενται στο έδαφος και στη θάλασσα. Ο ^{210}Pb λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του και της δυσδιαλυτότητάς του, συσσωρεύεται στην επιφάνεια του ιζήματος και δημιουργεί το πλεόνασμα μολύβδου. Επίσης, πλεόνασμα μολύβδου μπορεί να δημιουργηθεί από την εκβολή νερών ποταμών κοντά σε εκβολικά θαλάσσια συστήματα καθώς και σε θαλάσσια ιζήματα δια μέσω των οποίων εκρέει υπόγειο νερό (πλούσιο σε θυγατρικά ραδονίου) προς τη θάλασσα.

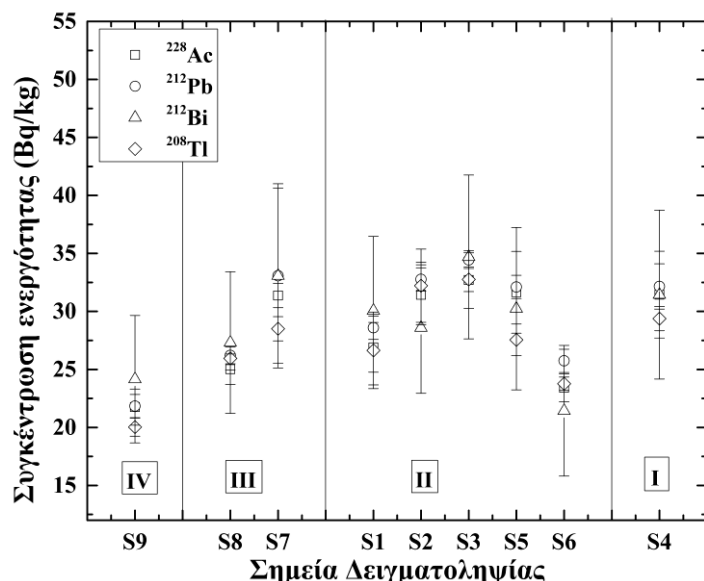
Όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.3.3α η συγκέντρωση του «ολικού» μολύβδου είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες του ραδίου ^{226}Ra αποδεικνύοντας την ύπαρξη πλεονάζοντος μολύβδου. Οι ολικές τιμές κυμαίνονται από 80 Bq/kg έως 130 Bq/kg και η μέγιστη παρατηρείται στο σημείο S4. Στην περιοχή II (S1, S2, S3, S5 και S6) οι συγκεντρώσεις του ^{210}Pb μεταβάλλονται από 70 έως 130 Bq/kg, ενώ στην περιοχή III οι τιμές του ^{210}Pb είναι σχεδόν σταθερές (γύρω στα 65 Bq/kg) και ίσες με την τιμή στο σημείο αναφοράς (περιοχή IV). Από την άλλη, στο Σχήμα 5.3.3.β παρουσιάζονται οι τιμές του πλεονάσματος μολύβδου ^{210}Pb . Η συγκέντρωση του πλεονάσματος ^{210}Pb προκύπτει ως η διαφορά της ποσότητας που οφείλεται στην τροφοδότηση από τον μητρικό πυρήνα ^{226}Ra από την ολική συγκέντρωση. Στα σημεία S1-S3 η τιμή είναι κατά μέσο όρο 60 Bq/kg, ενώ στα S4-S8 οι τιμές του πλεονάσματος ^{210}Pb είναι παραπλήσιες με την τιμή ενεργότητας στο σημείο αναφοράς και ίσες με 40 Bq/kg.

Σειρά ^{232}Th

Στον Πίνακα 5.3.3 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ενεργοτήτων για ορισμένα θυγατρικά ραδιονουκλίδια της σειράς του ^{232}Th , και αναπαρίστανται στο Σχήμα 5.3.4.

	^{232}Th											
	^{212}Bi			^{228}Ac			^{208}Tl			^{212}Pb		
S1	30	±	6	27	±	2	27	±	3	29	±	1
S2	29	±	6	31	±	3	32	±	3	33	±	1
S3	35	±	7	33	±	1	33	±	3	34	±	1
S4	31	±	7	31	±	4	29	±	1	32	±	2
S5	30	±	7	32	±	4	28	±	2	32	±	1
S6	21	±	6	23	±	1	24	±	1	26	±	1
S7	33	±	8	31	±	1	29	±	1	33	±	8
S8	27	±	6	25	±	1	26	±	1	26	±	1
S9	24	±	5	22	±	2	20	±	1	22	±	1

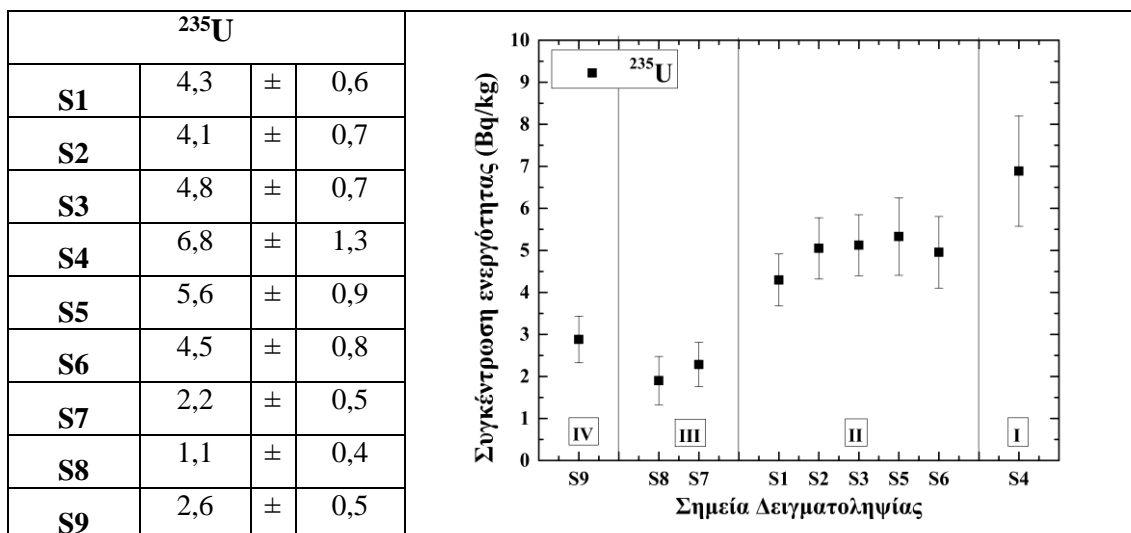
Πίνακας 5.3.3: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th .



Σχήμα 5.3.4: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th στα σημεία δειγματοληψίας.

Στο σχήμα 5.3.4 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th και κυμαίνονται από 20 Bq/kg έως 35 Bq/kg με μέση τιμή τα 30Bq/kg. Παρατηρούνται παρόμοιες τιμές συγκεντρώσεων για τα σημεία του λιμανιού (περιοχές I και II εκτός του σημείου S6 που βρίσκεται ελάχιστα εκτός του λιμανιού) με μέση τιμή 30Bq/kg. Η τιμή του σημείου S6 έχει τιμή παρόμοια με αυτή του σημείου αναφοράς (22 Bq/kg).

^{235}U

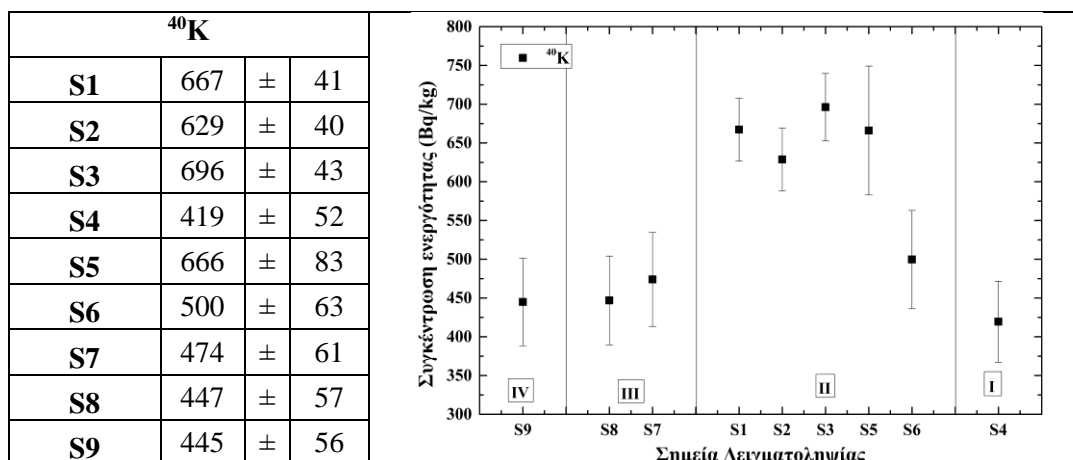


Πίνακας 5.3.4, Σχήμα 5.3.5: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ^{235}U στα σημεία δειγματοληψίας.

Στον Πίνακα 5.3.4 δίνονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των ενεργοτήτων του ^{235}U και αναπαρίστανται στο σχήμα 5.3.5. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.5 η συγκέντρωση της ενεργότητας του ^{235}U στις διάφορες περιοχές κυμαίνεται από 2 Bq/kg έως 7 Bq/kg. Τα σημεία των περιοχών II και IV έχουν παρόμοιες τιμές, μέσα στα όρια των αβεβαιοτήτων με μέση τιμή στα 5.5 Bq/kg. Τα σημεία των περιοχών III

έχουν μέση τιμή μέσα στα όρια των αβεβαιοτήτων παρόμοια με την τιμή στην περιοχή IV που είναι 2.5 Bq/kg.

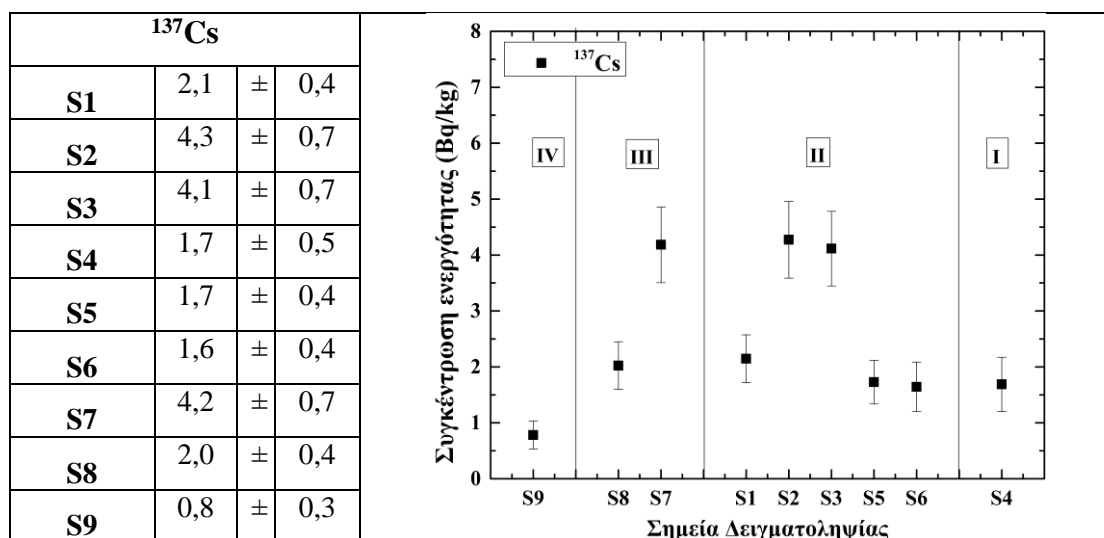
⁴⁰K



Πίνακας 5.3.5, Σχήμα 5.3.6: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ⁴⁰K στα σημεία δειγματοληψίας.

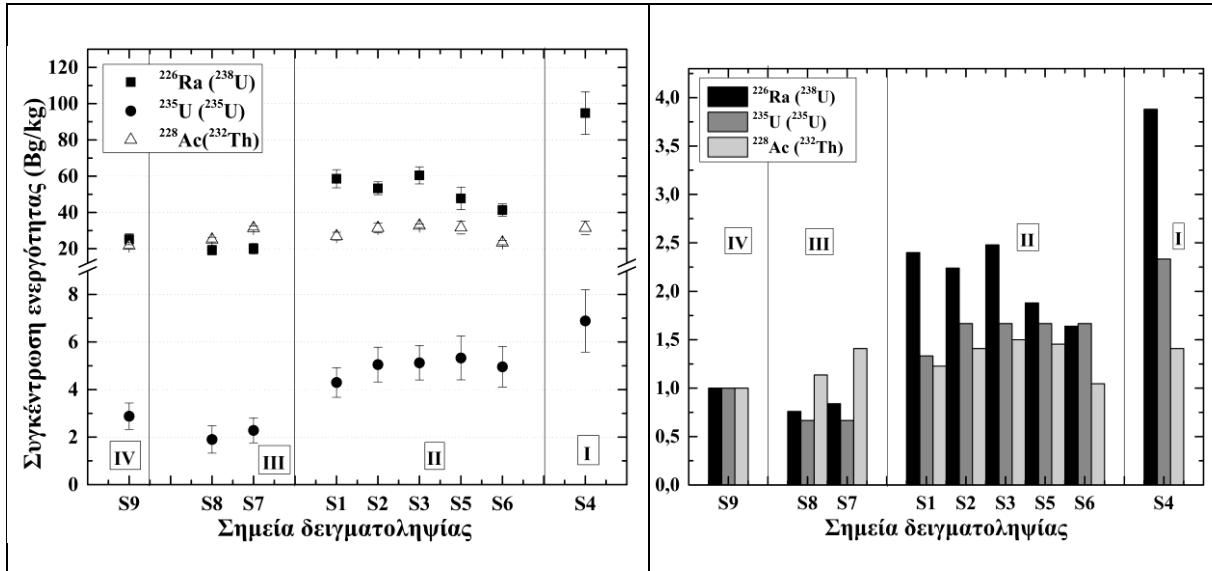
Στον πίνακα 5.3.5 και στο σχήμα 5.3.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις ενεργότητας για το στοιχείο του ⁴⁰K. Οι τιμές κυμαίνονται από 400 Bq/kg έως 700 Bq/kg, με τις υψηλότερες τιμές να καταγράφονται στην περιοχή II. Όλα τα σημεία της περιοχής II έχουν μέσο όρο ενεργότητας 650 Bq/kg, με εξαίρεση το σημείο S6 (που βρίσκεται ελάχιστα εκτός λιμανιού) στο οποίο η ενεργότητα είναι κατά 30% χαμηλότερη. Τα σημεία S4 (περιοχή I), S6 (περιοχή II) και S7, S8 (περιοχή III) έχουν παρόμοιες τιμές με την τιμή του σημείου αναφοράς (περιοχή IV) η οποία μετρήθηκε ίση με 450 Bq/kg.

¹³⁷Cs



Πίνακας 5.3.6, Σχήμα 5.3.7: Αναπαράσταση αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης ενεργότητας του ¹³⁷Cs στα σημεία δειγματοληψίας.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3.6. και στο σχήμα 5.3.7 οι συγκεντρώσεις της ενεργότητας του ^{137}Cs κυμαίνονται από 1 Bq/kg έως 4 Bq/kg με μέση τιμή στα 2.5 Bq/kg. Οι υψηλότερες τιμές καταγράφονται στα σημεία S2, S3, S7 με τιμή 4 Bq/kg ενώ στο σημείο αναφοράς συγκέντρωση του ^{137}Cs εμφανίζει την ελάχιστη τιμή ίση με 1 Bq/kg.



α) Συγκέντρωση ενεργότητας αντιπροσωπευτικών ραδιονουκλιδίων για κάθε μία από τις φυσικές ραδιενεργές σειρές β) Αναγόμενες συγκεντρώσεις ενεργότητας όλων των σημείων ως προς το σημείο αναφοράς (σημείο S9)

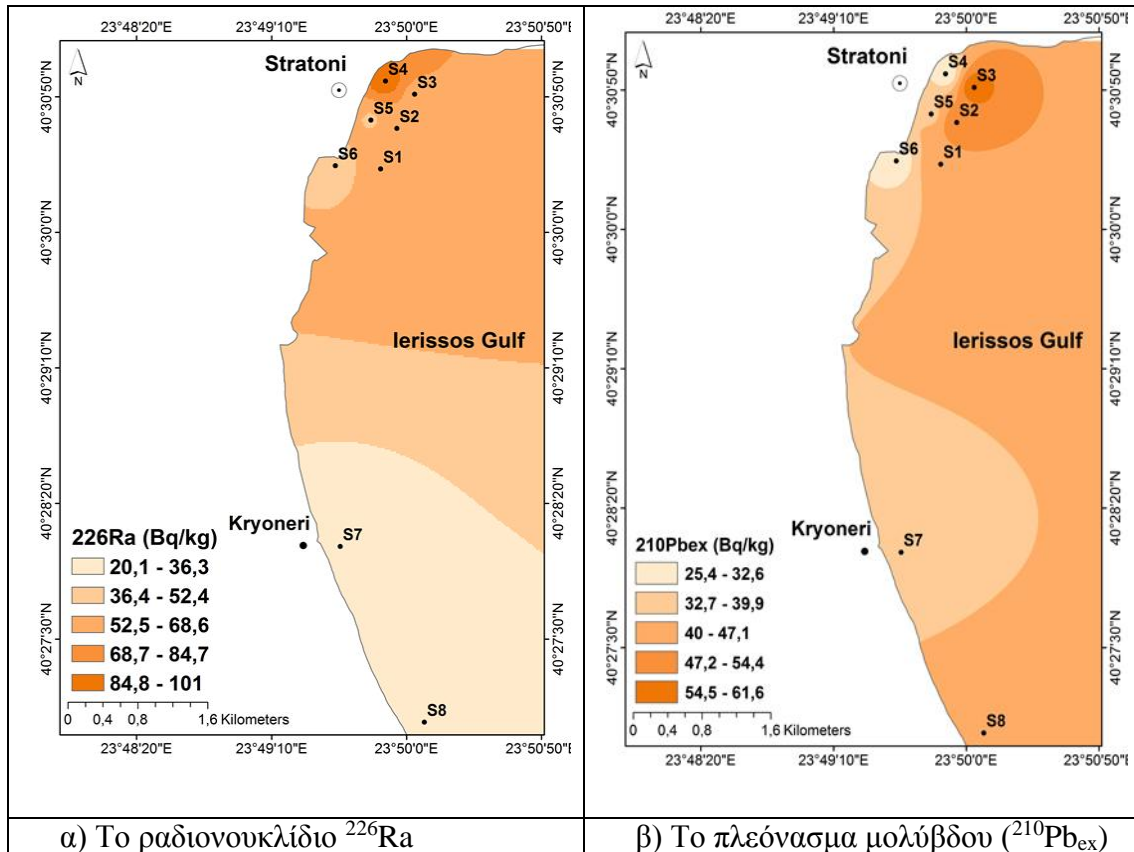
Σχήμα 5.3.8: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης ενεργότητας αντιπροσωπευτικών ραδιονουκλιδίων των φυσικών ραδιενεργών σειρών.

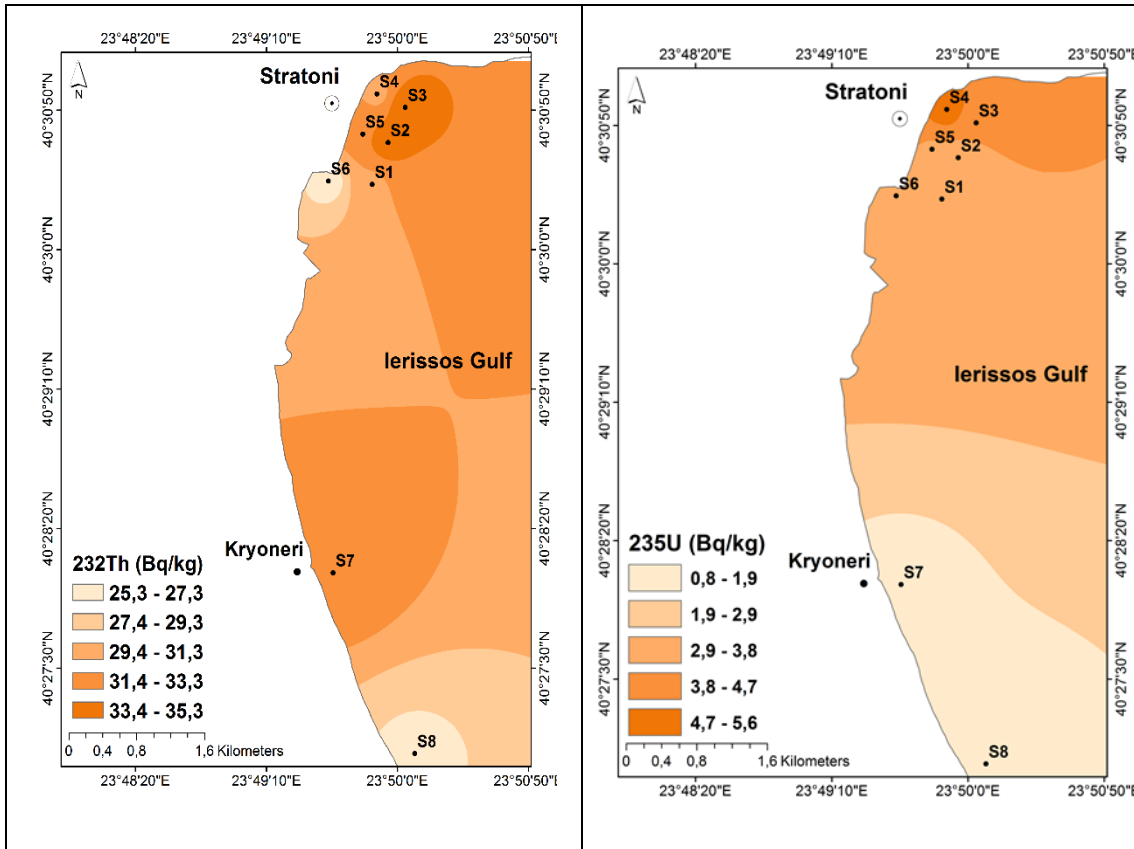
Στο σχήμα 5.3.8 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των συγκεντρώσεων ενεργότητας για ορισμένα ραδιονουκλίδια κάθε ραδιενεργού σειράς. Στο σχήμα 5.3.8α έχουν παρατεθεί οι τιμές από τα ραδιονουκλίδια ^{226}Ra , ^{235}U και ^{228}Ac . Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων ^{226}Ra και ^{235}U των σειρών ^{238}U και ^{235}U , αντίστοιχα παρουσιάζουν παρόμοια τάση στα σημεία δειγματοληψίας. Δηλαδή περιοχή I παρουσιάζει μέγιστες καταγεγραμμένες τιμές, η περιοχή II αυξημένες τιμές εν σχέσει με την τιμή αναφοράς (περιοχή IV) και η περιοχή III παρόμοιες τιμές με την τιμή αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{228}Ac της σειράς του ^{232}Th δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διακυμάνσεις στα σημεία δειγματοληψίας.

Οι διαφορές αυτές έχουν ποσοτικοποιηθεί στο σχήμα 5.3.8.β, όπου οι συγκεντρώσεις ενεργότητας από όλα τα σημεία δειγματοληψίας έχουν αναχθεί στη συγκέντρωση ενεργότητας της περιοχής αναφοράς (περιοχή IV). Όπως είναι εμφανές, η περιοχή I έχει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενεργότητας και συγκεκριμένα η τιμή του ^{226}Ra είναι 4 φορές υψηλότερη και του ^{235}U είναι 2.5 φορές υψηλότερη από το σημείο αναφοράς. Επιπροσθέτως οι τιμές των σημείων της περιοχής II είναι περίπου 2 με 2.5 φορές υψηλότερες της περιοχής αναφοράς όσο αφορά στο ^{226}Ra και 1.5 φορές υψηλότερες όσο αφορά στο ^{235}U . Οι τιμές στην περιοχή III είναι παρόμοιες με την τιμή της περιοχής αναφοράς. Τέλος, οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{232}Th σε όλες τις περιοχές (I, II, III) είναι 1 με 1.5 φορές υψηλότερες της τιμής αναφοράς.

5.3.2. Χωρική απεικόνιση των συγκεντρώσεων

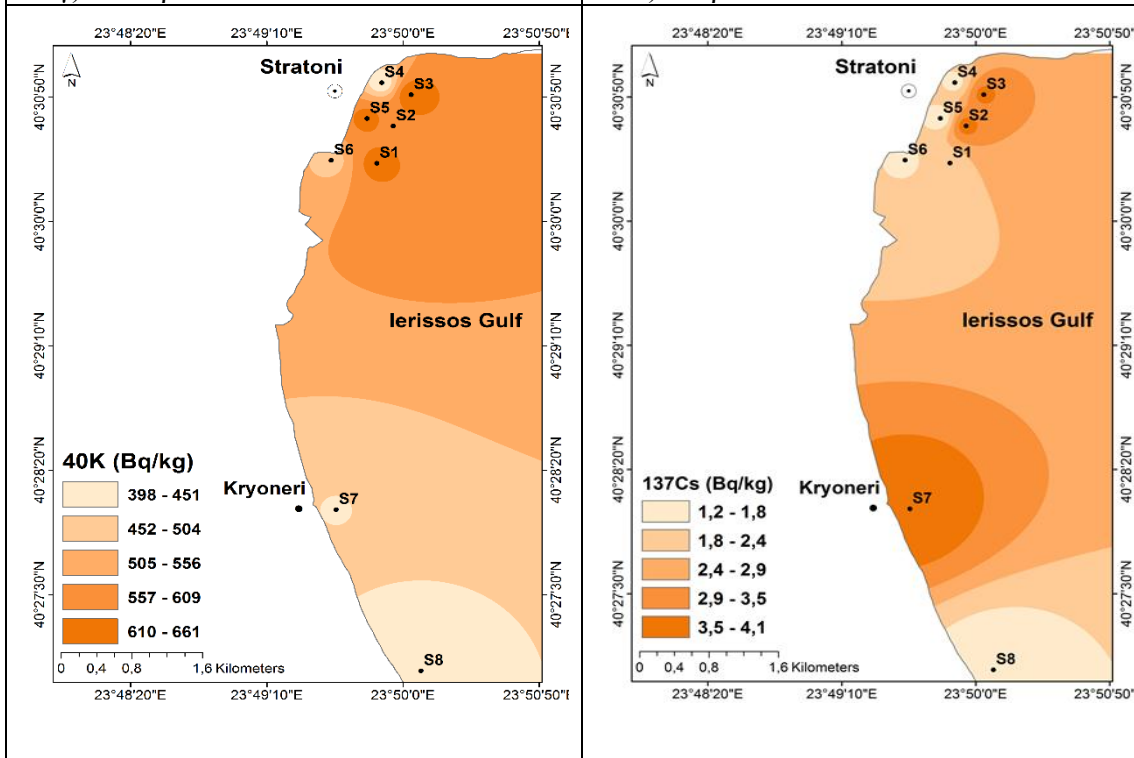
Μέσω του προγράμματος ArcMap, προσδιορίστηκε ενδεικτικά η διασπορά των ραδιοϊσοτόπων στην περιοχή μελέτης. Λόγω της μεγάλης απόστασης των σημείων δειγματοληψίας, δεν κατέστη δυνατή η απεικόνιση του σημείου S9, το οποίο έχουμε θεωρήσει ως σημείο αναφοράς. Η χωρική απεικόνιση της διασποράς των ραδιονουκλιδίων ενδιαφέροντος δίνονται στο Σχήμα 5.3.2.1.





γ) Η σειρά του ^{232}Th

δ) Το ραδιονουκλίδιο ^{235}U



ε) Το ραδιονουκλίδιο ^{40}K

ζ) Το ραδιονουκλίδιο ^{137}Cs

Σχήμα 5.3.2.1: Ενδεικτική χωρική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων φυσικής ραδιενέργειας και ^{137}Cs σε διαδιάστατη απεικόνιση.

Παρατηρώντας τα σχήματα (σχήμα 5.3.2.1) φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του ραδιονουκλιδίου ^{235}U και της σειράς του ^{238}U παρουσιάζουν μέγιστο κοντά στην

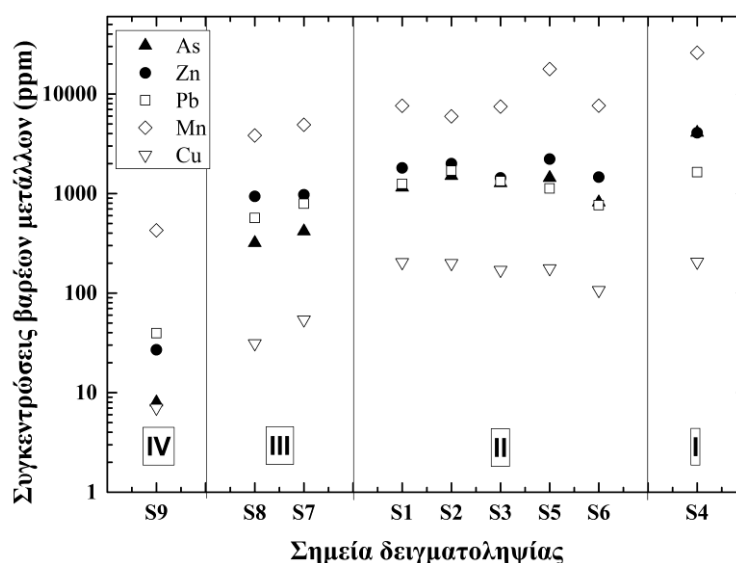
περιοχή φορτοεκφόρτωσης (περιοχή I), με φαινόμενα διασποράς και διάχυσης προς το βορρά και όχι προς το λιμάνι της Ιερισσού. Τα θυγατρικά ραδιονουκλίδια του ^{232}Th είναι σε παρόμοια επίπεδα σε όλα τα σημεία. Οι συγκεντρώσεις ^{40}K είναι χαμηλότερες τόσο στη δεξιά πλευρά της παραλίας (σταθμός S4 στην περιοχή φορτοεκφόρτωσης) όσο και στην αριστερή πλευρά (σταθμός S6) σε σχέση με τις τιμές των άλλων σταθμών στο λιμάνι του Στρατωνίου. Το πλεόνασμα ^{210}Pb παρουσιάζει μέγιστες συγκεντρώσεις στα σημεία S1, S2 και S3. Τέλος, οι συγκεντρώσεις του ^{137}Cs είναι σε παρόμοια επίπεδα σε όλα τα σημεία.

5.3.3 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

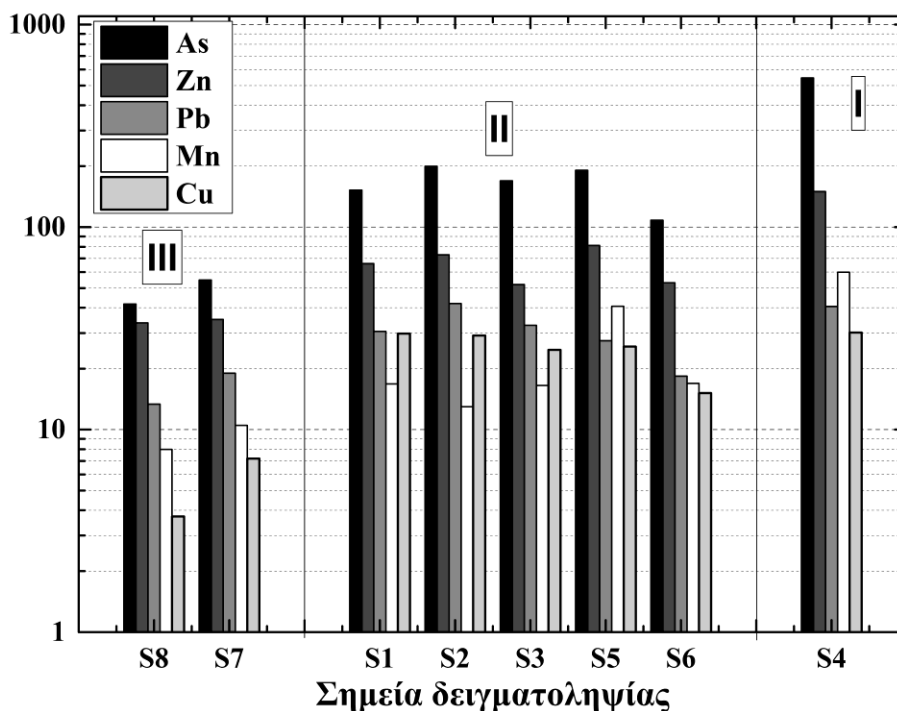
Παρακάτω παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων όπως μετρήθηκαν μέσω της μεθόδου XRF. Στον πίνακα 5.3.3.1 και το σχήμα 5.3.3.1 παρουσιάζονται οι τιμές για τα τοξικότερα ως προς τον ανθρώπινο οργανισμό βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα για το αρσενικό As, τον ψευδάργυρο Zn, τον χαλκό Cu, τον μόλυβδο Pb και το μαγγάνιο Mn. Τα στοιχεία As και Pb είναι ιδιαίτερα τοξικά ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ τα μέταλλα Zn, Cu και Mn παρόλο που είναι απαραίτητα για τον οργανισμό μας σε μικρές ποσότητες, γίνονται τοξικά σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλές.

	As	Zn	Cu	Mn	Pb
	(ppm)				
S1	1151	1810	203	7608	1247
S2	1507	1998	199	5968	1698
S3	1277	1433	170	7481	1333
S4	4094	4078	206	25982	1641
S5	1438	2220	176	17783	1126
S6	818	1460	107	7641	765
S7	418	973	54	4903	789
S8	320	936	31	3835	567
S9	8	27	7	427	40

Πίνακας 5.3.3.1: Οι συγκεντρώσεις των βασικότερων βαρέων μετάλλων για τον ανθρώπινο οργανισμό με βάση την τοξικότητα που προκαλούν. Το σχετικό σφάλμα σε όλες τις μετρήσεις έχει υπολογιστεί στο 12.5%.



α) Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων για τα στοιχεία As, Zn, Pb, Mn Cu σε ημιλογαριθμική κλίμακα



β) Αναγόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όλων των σημείων ως προς το σημείο αναφοράς (σημείο S9).

Σχήμα 5.3.3.1: Οι συγκεντρώσεις των πιο τοξικών ιχνοστοιχείων, για την υγεία του ανθρώπου και τα αντίστοιχα γράφηματα.

Στο σχήμα 5.3.3.1α παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων Mn, As, Zn, Pb και Cu σε ημιλογαριθμική κλίμακα όπου είναι πιο ευδιάκριτη η διαφορά σε τάξεις μεγέθους των τιμών στα σημεία του λιμανιού (S1-S6) και κοντά στην εκβολή του Κοκκινόλακκου (S7 και S8) σε σχέση με εκείνες στο σημείο αναφοράς (S9). Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του Cu είναι οι χαμηλότερες εν σχέσει με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις των As, Zn και Pb είναι 1-2 τάξεις μεγαλύτερες των συγκεντρώσεων του Cu σε όλα τα σημεία, εκτός του σημείου αναφοράς. Οι συγκεντρώσεις του Mn είναι 2-3 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις του Cu και 1-2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των As, Zn και Pb σε όλα τα σημεία.

Στο ημιλογαριθμικό σχήμα (5.3.3.1α) παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις του Mn στα σημεία S4 και S5 είναι 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες εν σχέσει με το σημείο αναφοράς και στα σημεία S1, S2, S3, S6, S7, S8 είναι 1 τάξη μεγέθους υψηλότερες. Για το As οι συγκεντρώσεις των σημείων S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 3 τάξεις μεγέθους υψηλότερες του σημείου αναφοράς και των σημείων S6, S7 και S8 είναι 2 τάξεις μεγέθους. Ομοίως για το Zn οι συγκεντρώσεις των σημείων S1, S2, S3, S4, S5 και S6 είναι 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις του σημείου αναφοράς και των σημείων S7 και S8 είναι 1 τάξη μεγέθους υψηλότερες. Για το Pb οι συγκεντρώσεις των σημείων S1, S2, S3, S4 και S5 είναι υψηλότερες κατά μία τάξη μεγέθους και των σημείων S6, S7 και S8 είναι υψηλότερες κατά μία τάξη μεγέθους από το σημείο αναφοράς. Τέλος για το Cu οι συγκεντρώσεις των σημείων S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις του σημείου αναφοράς και των σημείων S6, S7 και S8 είναι υψηλότερες κατά μία τάξη μεγέθους από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς.

Η σύγκριση με το σημείο αναφοράς έχει ποσοτικοποιηθεί στο σχήμα 5.3.3.1β όπου για όλα τα σημεία έχουν υπολογιστεί οι διαφορές ως προς το σημείο αναφοράς.

Για το λόγο αυτόν δεν υπάρχει στο σχήμα (5.3.2.1β) το σημείο S9. Στον λογαριθμικό άξονα y φαίνεται πόσες φορές υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα σημεία δειγματοληψίας του λιμανιού και κοντά στην εκβολή του Κοκκινόλακκου σε σχέση με το σημείο αναφοράς.

Στο σχήμα (5.3.3.1β) είναι εμφανής η διαφορά των συγκεντρώσεων του As σε όλα τα σημεία σε σχέση με το σημείο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του As στην περιοχή I (S4) είναι περίπου 550 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς, στην περιοχή II (S1, S2, S3, S5, S6) είναι περίπου 100 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς. Παρατηρείται ότι, ενώ το Mn παρουσιάζει τις μέγιστες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα βάρεια μέταλλα σε όλα τα σημεία, οι διαφορές που παρατηρούνται σε σχέση με το σημείο αναφοράς είναι από τις μικρότερες. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του Mn στα σημεία S4 και S5 είναι 60 φορές υψηλότερη, στα σημεία S1, S2, S3 και S6 είναι 20 φορές υψηλότερη και στα σημεία S7 και S8 είναι 10 φορές υψηλότερη εν σχέση με τη συγκέντρωση στο σημείο αναφοράς.

Ομοίως για το Zn η συγκέντρωσή του στην περιοχή I είναι πάνω από 100 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς, οι συγκεντρώσεις της περιοχής II είναι 60 φορές υψηλότερες και της περιοχής III είναι 20 φορές υψηλότερες από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς. Για το Pb η συγκέντρωσή του στα σημεία S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 30 φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς και στα σημεία S6, S7 και S8 είναι 10 με 20 φορές υψηλότερη. Τέλος, για το Cu η συγκέντρωσή του στα σημεία S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 30 φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς και στα σημεία S6, S7, S8 είναι 10, 7 και 3 φορές υψηλότερη, του σημείου αναφοράς αντιστοίχως.

5.4 Σύγκριση συγκεντρώσεων ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων

Στο υποκεφάλαιο αυτό συγκρίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων ενεργότητας της παρούσας εργασίας με συγκεντρώσεις που έχουν καταγραφεί στην ίδια περιοχή και σε άλλες περιοχές της Ελλάδας, της Ανατολικής Μεσογείου και του κόσμου (παράκτιες περιοχές, λίμνες, ποτάμια κλπ) όπου υπάρχει έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Κινούμενοι προς αυτή την κατεύθυνση, στα επόμενα υποκεφάλαια ακολουθούν συγκεντρωτικοί πίνακες για τις συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων και των βαρέων μετάλλων, αντιστοίχως.

5.4.1 Σύγκριση των συγκεντρώσεων ραδιενέργειας με περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Ελλάδα και παγκοσμίως

Στον πίνακα 5.4.1 παρουσιάζονται δεδομένα συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων για ορισμένες περιοχές οι οποίες έχουν επηρεαστεί ή επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Επιπροσθέτως παρουσιάζονται και περιοχές με φυσική ραδιενέργεια (NORM). Για την ώρα δεν έχουν καθιερωθεί διεθνή επίπεδα συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων τα οποία θα δηλώνουν τον βαθμό επικινδυνότητας της κάθε περιοχής και η σύγκριση των δεδομένων μας μπορεί να γίνει μόνο με άλλες περιοχές επηρεασμένες από ανθρώπινες δραστηριότητες αλλά και τιμές αναφοράς από μετρήσεις σε παγκόσμια κλίμακα [UNSCEAR, 2000].

Έως σήμερα, τα επίπεδα ραδιενέργειας στην θαλάσσια περιοχή του Στρατωνίου δεν έχουν μελετηθεί ώστε να είναι δυνατή απευθείας σύγκριση των τιμών. Ωστόσο για μια σύγκριση των μετρημένων τιμών από βιβλιογραφική έρευνα προέκυψαν τα

δεδομένα του πίνακα 5.4.1 στον οποίο συμπεριλαμβάνονται συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων οργανωμένες με βάση (α) το είδος του δείγματος (ίζημα ή έδαφος), (β) την περιοχή (Στρατώνι, Βόρεια και υπόλοιπη Ελλάδα, Μεσόγειος Θάλασσα και παγκοσμίως) και (γ) περιοχές φυσικής ραδιενέργειας στις οποίες λαμβάνουν (π.χ. Σαρωνικός Κόλπος, Ιτέα κ.α) ή δεν λαμβάνουν χώρα (π.χ. Μήλος, Κυκλάδες) ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Τέλος, στον πίνακα 5.4.1 συμπεριελήφθησαν συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων ορυχείου από δείγματα που ελήφθησαν σε διαφορετικά στάδια της εξορυκτικής διαδικασίας μετάλλων. Γίνεται αναφορά σε ορυχείο εξόρυξης μετάλλων, διότι τα μεταλλεία της Κασσάνδρας τα οποία βρίσκονται στην ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον από την εποχή της αρχαιότητας έως και σήμερα για εξόρυξη ψευδαργύρου (Zn) και μολύβδου (Pb). Επίσης στα κοιτάσματα χρυσού που έχουν εντοπιστεί στην περιοχή των Σκουριών και αναμένεται επέκταση της μεταλλευτικής δραστηριότητας, περιέχονται ποσότητες χαλκού. [KELEPERTZIS, 2006].

Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας που καταγράφηκαν **στο θαλάσσιο ίζημα** στην παρούσα εργασία βρίσκονται σε παρόμοια επίπεδα με τις συγκεντρώσεις ραδιονουκλιδίων στον Θερμαϊκό Κόλπο (Β. Ελλάδα) [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2014] ο οποίος επηρεάζεται από τη δεύτερη μεγαλύτερη σε πληθυσμό πόλη της Ελλάδος (Θεσσαλονίκη), τη βιομηχανία, τις ιχθυοκαλλιέργειες και την αγροτική παραγωγή. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των φυσικών ραδιονουκλιδίων στην παρούσα εργασία βρίσκονται μέσα στα όρια συγκεντρώσεων φυσικών ραδιονουκλιδίων σε περιοχές της υπόλοιπης Ελλάδος [KARAGIANNIDI, 2009], [ΠΑΡΑΕΦΘΥΜΙΟΥ, 2013], [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013] και της Ανατολικής Μεσογείου, οι οποίες επηρεάζονται από ανθρώπινες δραστηριότητες [SAC, 2012], [AKOZCAN, 2012], [EL-TAHER, 2011], [MAHMOUD, 2013]. Τέλος, έχουν παρατεθεί περιοχές της Ελλάδος που εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας (Μήλος, Κυκλάδες) λόγω ορυκτολογίας της περιοχής. Οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων της παρούσας εργασίας με τις περιοχές αυτές είναι σε παρόμοια επίπεδα [FLOROU, 1991].

Εν συνεχεία, οι συγκεντρώσεις ενεργότητας στο θαλάσσιο ίζημα, παρατίθενται ενδεικτικά με συγκεντρώσεις ενεργότητας **στο έδαφος** περιοχών από την Ελλάδα, την Αφρική (ορυχείο χρυσού) και του κόσμου. Οι συγκεντρώσεις των φυσικών ραδιονουκλιδίων βρίσκονται μέσα στα όρια και κοντά στις μέσες τιμές συγκέντρωσης ραδιονουκλιδίων που δίνονται για όλη την Ελλάδα [UNSCEAR, 2000]. Πιο συγκεκριμένα συγκρίνοντας με τις υπόλοιπες περιοχές της Ελλάδος από τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του ^{226}Ra στο ίζημα είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με τις αντίστοιχες του εδάφους, εκτός από το δείγμα που έχει ληφθεί από σωρό φωσφογύψου [ΠΑΡΑΣΤΕΦΑΝΟΥ, 2006]. Επίσης, οι συγκεντρώσεις ενεργότητας της σειράς του ^{232}Th στο ίζημα είναι παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας σε περιοχή ανεπηρέαστη από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Πάτρα) [ΠΑΡΑΕΦΘΥΜΙΟΥ, 2011], ενώ διαφοροποιείται αρκετά σε περιοχές ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (π.χ. σωρός φωσφογύψου Θεσσαλονίκη, Ιτέα_ Βωξίτης _ έδαφος) [ΠΑΡΑΣΤΕΦΑΝΟΥ, 2006], [KARAGIANNIDI, 2009]. Βέβαια σε αυτήν τη διαφοροποίηση ουσιαστικό ρόλο έχει και η ορυκτολογία της περιοχής, η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψιν προτού χαρακτηριστεί μία περιοχή ως περιοχή τεχνολογικά επαυξημένης φυσικής ραδιενέργειας. Με κριτήριο την ορυκτολογία, παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις της σειράς του ^{232}Th , είναι διαφορετικές αναλόγως του πετρώματος στο οποίο βρίσκονται το ^{232}Th και τα θυγατρικά του στοιχεία (π.χ. Ιτέα_ δείγμα βωξίτη, Πτολεμαΐδα_ δείγμα λιγνίτη) [KARAGIANNIDI, 2009], [TSIKRITZIS, 2008]. Εν συνεχεία, παρατηρείται ότι η

μέση συγκέντρωση του ^{40}K στην παρούσα εργασία είναι υψηλότερη από τις καταγεγραμμένες τιμές σε περιοχές ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Θεσσαλονίκη, Πτολεμαΐδα, Ιτέα) και παρόμοια σε περιοχή μη επηρεασμένη από αυτές (Πάτρα) [PAPASTEFANOU, 2006], [TSIKRITZIS, 2008], [KARAGIANNIDI, 2009], [ΠΑΡΑΕΦΤΗΜΙΟΥ, 2011].

Επιπροσθέτως, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των φυσικών ραδιονουκλιδίων με άλλες περιοχές του κόσμου παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του ^{226}Ra είναι 3 φορές μεγαλύτερη από τις καταγεγραμμένες τιμές στο ορυχείο χρυσού της Νιγηρίας και ίδιας τάξης μεγέθους με την παγκόσμια μέση τιμή. Εν συνεχεία, οι συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{232}Th έχουν διπλάσιες τιμές με τις τιμές από το ορυχείο χρυσού και παρόμοιες με τις παγκόσμιες μέσες τιμές. Η αναφορά στο χρυσορυχείο έγινε λόγω επέκτασης των ορυχείων της περιοχής του Στρατωνίου (ορυχείο Σκουριών) για εξόρυξη χρυσού. Ομοίως το ^{40}K είναι ελαφρώς αυξημένο από τις καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις στο χρυσορυχείο και την μέση παγκόσμια τιμή [GIRIGISU, 2013], [UNSCEAR, 2000].

Τέλος, παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις ενεργότητας των φυσικών ραδιονουκλιδίων στα διαφορετικά στάδια της εξόρυξης και επεξεργασίας μετάλλων χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn) και μολύβδου (Pb). Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις ενεργότητας όλων των φυσικών ραδιονουκλιδίων αυξάνονται από 20% έως 50% κατά τη διάρκεια διαδικασιών επίπλευσης, εν σχέση με τις συγκεντρώσεις στο αρχικό μετάλλευμα [IAEA, 2004]. Η διαδικασία επίπλευσης πραγματοποιείται και στα μεταλλεία της περιοχής του Στρατωνίου, για τον διαχωρισμό των μετάλλων Cu, Zn και Pb. Η παρατηρούμενη αύξηση στο ορυχείο της Πολωνίας, μπορεί να αποτελέσει έναν δείκτη επηρεασμού της περιοχής του Στρατωνίου, λόγω διαδικασιών επίπλευσης, μιας και δεν έχουν μελετηθεί σε φυσική ραδιενέργεια τα πετρώματα από τα οποία λαμβάνονται τα Cu, Zn και Pb, πριν την περεταίρω επεξεργασία.

Τζημα						
		²³⁸ U	²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K	
Ελλάδα	(Bq/kg)					
Στρατώνι _ Κόλπος Ιερισσού	min		22	19	696	Παρούσα εργασία
	max		33	97	419	
	mean		28	46	549	
Θερμαϊκός Κόλπος	min		19	26	350	[ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2014]
	max		60	68	542	
	mean		34	60	447	
Ιτέα_ Βωξίτης	mean	23	31	22	421	[ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΙ, 2009]
Αμβρακικός Κόλπος	mean	69	29	21	742	[ΠΑΡΑΕΦΘΥΜΙΟΥ, 2013]
Κόλπος Πατρών_ λιμάνι	min	14	17	16	327	[ΠΑΡΑΕΦΘΥΜΙΟΥ, 2007]
	max	33	34	37	763	
	mean	22	25	23	497	
Σαρωνικός Κόλπος	min		5	2	61	[ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013]
	max		23	64	377	
	mean		12	13	236	
Κυκλάδες_ ηφαιστειογενή πετρώματα	min		4	7	87	[FLOROU, 1991]
	max		106	159	790	
	mean		31	26	424	
Μήλος_ ηφαιστειογενή πετρώματα	min		25	18	189	
	max		83	66	1214	
	mean		41	33	666	
Κόσμος						
Ποταμός Bakircay_ Δ. Τουρκ.	min		<MDA	<MDA	<MDA	[SAC, 2012]
	max		131	161	839	
Κόλπος Σμύρνης _ Τουρκία	mean	13	11	10	422	[AKOZCAN, 2012]
Αίγυπτος _ Ερυθρά Θάλασσα	min		34	18	214	[EL-TAHER, 2011]
	max		110	48	641	
	mean		38	27	419	
Αίγυπτος_ Αλεξάνδρεια	mean		12		275	[MAHMOUD, 2013]

(συνέχεια...)						
Έδαφος						
		²³⁸ U	²³² Th	²²⁶ Ra	⁴⁰ K	
Ελλάδα	(Bq/kg)					
Πολύγυρος	min		35	35	300	[ANAGNOSTAKIS, 1996]
	max		100	100	600	
Θεσ/κη_σωρός φωσ/γύψου	mean	28	3	633	8	[PAPASTEFANOU, 2006]
Πτολεμαΐδα_κοίτασμα λιγνίτη	min	29	3	25	25	[TSIKRITZIS, 2008]
	max	196	129	239	220	
	mean	106	13	89	68	
Πτολεμαΐδα_πετρώματα μεταξύ κοιτ/των	min	17	<MDA	8	25	[KARAGIANNIDI, 2009]
	max	304	169	321	1030	
	mean	58	14	47	103	
Ιτέα_Βωξίτης_έδαφος		93	133	72	166	[KARAGIANNIDI, 2009]
Ιτέα_Βωξίτης_δείγμα		95	185	73	43	
Πάτρα και Ρίο		28	30	27	483	[PAPAEFTHYMIΟΥ, 2011]
Ελλάδα	min	1	1	1	12	[UNSCEAR, 2000]
	max	240	190	240	1570	
	mean	25	21	25	360	
Κόσμος						
Bagega_ορυχείο χρυσού_Νιγηρία	min		10	1	94	[GIRIGISU, 2013]
	max		19	47	776	
	mean		17	18	371	
Abeokuta_ορυχείο χρυσού_Νιγηρία	min		8	4	52	[UNSCEAR, 2000]
	max		23	12	83	
Παγκοσμίως	min	16	11	17	140	[UNSCEAR, 2000]
	max	110	64	60	850	
	mean	35	30	35	400	
Ορυχείο						
		²³⁸ U	²²⁸ Ra	²²⁶ Ra	⁴⁰ K	
Πολωνία_εξόρυξη Cu	(Bq/kg)					
Μετάλλευμα Χαλκού (Cu)			20	75	466	[IAEA, 2004]
περισσεύον πέτρωμα			43	53	688	
απόβλητα διαδικασιών επίπλευσης			39	98	676	
σωρός καταβυθισμένων αποβλήτων			68	1340	1108	
Πολωνία_εξόρυξη Zn and Pb						
Μετάλλευμα Ψευδαργύρου (Zn)			17	21	65	
περισσεύον πέτρωμα			17	40	194	
απόβλητα διαδικασιών επίπλευσης			16	26	80	
σωρός καταβυθισμένων αποβλήτων			61	76	-	

Πίνακας 5.4.1: Ενδεικτικός πίνακας τιμών ραδιονουκλιδίων για ίζημα, έδαφος και δείγματα από επεξεργασία ορυχείου για την Ελλάδα και τον κόσμο.

5.4.2 Σύγκριση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με περιοχές που επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες σε Ελλάδα και παγκοσμίως

Στον πίνακα 5.4.2 παρουσιάζονται οι τιμές των βαρέων μετάλλων (As, Cu, Pb, Zn, Mn) σε ίζημα και χώμα για διάφορες περιοχές της Ελλάδος και της Ανατολικής Μεσογείου, όπου επηρεάζονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (μεγάλα αστικά κέντρα, μεταλλευτική δραστηριότητα και εξόρυξη, αγροτική παραγωγή, εμπορικοί λιμένες, τουρισμός κ.α.). Στον πίνακα 5.4.2 έχει υιοθετηθεί η μέση τιμή των συγκεντρώσεων που δίνονται από οδηγίες οργανισμών (USEPA, ANZECC) και κατηγοριοποιούνται αναλόγως με την επίδρασή τους στο έμβιο περιβάλλον. Η πρώτη κατηγορία αφορά σε επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με αμυδρά παρατηρούμενες επιπτώσεις στους έμβιους οργανισμούς και η δεύτερη σε επίπεδα έντονων επιπτώσεων στο περιβάλλον [USEPA, 2000].

Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην περιοχή μελέτης είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από το κατώφλι που θέτουν **κρατικοί οργανισμοί** διάφορων χωρών (USEPA, ANZECC), πάνω από το οποίο παρατηρούνται σημαντικές επιπτώσεις στο έμβιο περιβάλλον των θαλασσών. Οι συγκεντρώσεις των As, Pb, Zn, Mn της παρούσας εργασίας είναι 40, 8, 4 και 8 φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που δίνονται από τις Οδηγίες, αντιστοίχως. Εξαίρεση αποτελεί ο Cu, ο οποίος έχει παρόμοιες τιμές με τις τιμές των Οδηγιών.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν στο ίζημα της παρούσας εργασίας (Κόλπος Ιερισσού) και αντιστοιχούν κατά κύριο λόγο στην περιοχή φορτοεκφόρτωσης, είναι πολλαπλάσιες από τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που κατεγράφησαν **στην ίδια περιοχή σε παλιότερες χρονικές περιόδους** (1987, 2002). Εξαίρεση αποτελούν οι συγκεντρώσεις του Pb και του Cu κοντά στο σημείο φορτοεκφόρτωσης που βρέθηκαν παραπλήσιες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων το 2002 [STAMATIS, 2002]. Συγκρίνοντας την περιοχή φορτοεκφόρτωσης της παρούσας εργασίας (που είναι ουσιαστικά οι μέγιστες τιμές) με την περιοχή φορτοεκφόρτωσης παλαιότερων χρονικών περιόδων (2002) παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις των Cu και Pb είναι σε παρόμοια επίπεδα, ενώ του Zn έχει αυξηθεί κατά τέσσερις φορές. Επιπροσθέτως, συγκρίνοντας τις μέσες τιμές των βαρέων μετάλλων της παρούσας εργασίας με τις τιμές του Κόλπου της Ιερισσού (1987) παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις του Cu είναι σε παρόμοια επίπεδα, η συγκέντρωση του Pb είναι 3 φορές υψηλότερη και του Zn είναι 8 φορές υψηλότερη [STAMATIS, 2002].

Εν συνεχεία, συγκρίνοντας την περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας με τα **ποτάμια** της λεκάνης απορροής της περιοχής του Στρατωνίου και τον **Στρυμονικό Κόλπο**, ο οποίος επηρεάζεται από αυτά, παρατηρείται ότι για το As οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις του χειμάρρου του Κοκκινόλακκα ενώ είναι μεγαλύτερες (3 με 10 φορές) για τα υπόλοιπα ποτάμια (Ολυμπίας, Πιαβίτσας, Κερασιάς). Ομοίως για το Cu οι συγκεντρώσεις στην περιοχή μελέτης είναι παρόμοιες με τον Κόλπο του Στρυμονικού, το ποταμό της Πιαβίτσας και τον χείμαρρο του Κοκκινόλακκα, ενώ είναι 3 φορές μεγαλύτερες από τα ποτάμια της Ολυμπίας και Κερασιάς. Για το Pb οι συγκεντρώσεις είναι χαμηλότερες κατά 45% από το χείμαρρο του Κοκκινόλακκα και 2 με 3 φορές μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις του Στρυμονικού Κόλπου, και των ποταμών Ολυμπίας, Πιαβίτσας και Κερασιάς. Για το Zn οι συγκεντρώσεις της παρούσας μελέτης είναι χαμηλότερες κατά 50% από τις συγκεντρώσεις του χειμάρρου Κοκκινόλακκα, 2 φορές μεγαλύτερες εκείνες του ποταμού Πιαβίτσας και 8 φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις του Στρυμονικού Κόλπου και του ποταμού της Κερασιάς. Για το Mn οι συγκεντρώσεις της παρούσας εργασίας είναι 30% χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις του ποταμού Πιαβίτσας, παρόμοιες με τις συγκεντρώσεις του χειμάρρου του Κοκκινόλακκα και παρόμοιες με

τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων που έχουν μετρηθεί για τα ποτάμια της Ολυμπίας. Στα ποτάμια της Ολυμπίας οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων μεταβάλλονται σημαντικά αναλόγως με την εποχή [STAMATIS, 2002], [LAZARIDOU, 2004], [KELEPERTZIS, 2012]. Από τα ανωτέρω, συνοπτικά παρατηρείται ότι οι μέσες τιμές όλων των βαρέων μετάλλων του Κόλπου της Ιερισσού της παρούσας εργασίας είναι σε παρόμοια επίπεδα ή χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις του χειμάρρου του Κοκκινόλακκα και είναι πολλαπλάσιες των συγκεντρώσεων που καταγράφονται στα υπόλοιπα ποτάμια και τον Στρυμονικό Κόλπο, με εξαίρεση τις συγκεντρώσεις του Μn στα ποτάμια της Ολυμπίας όπου έχουμε σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις.

Επιπροσθέτως, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στο ίζημα στην περιοχή μελέτης της παρούσας εργασίας είναι πολλαπλάσιες των τιμών που έχουν καταγραφεί σε περιοχές με ανθρωπογενή δραστηριότητα της Βόρειας Ελλάδας [PAPASTERGIOS 2010], [CHRISTOPHORIDIS, 2007], [CRISTOPHORIDIS, 2009] της υπόλοιπης Ελλάδας [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013], [KARAGEORGIS, 2012] και της Ανατολικής Μεσογείου [AKOZCAN, 2013], [BELLUCCI, 2002], [GETANEH, 2006], [EL-TAHER, 2011]. Ακολουθεί η σύγκριση της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου της περιοχής μελέτης με τις συγκεντρώσεις σε όλες τις αναφερθείσες περιοχές ποσοτικοποιώντας την ελάχιστη και μέγιστη παρατηρούμενη διαφορά. Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση του As στην παρούσα εργασία είναι 20 με 60 φορές υψηλότερη από τις συγκεντρώσεις σε όλες τις αναφερθείσες περιοχές (Βόρεια και υπόλοιπη Ελλάδα, Ανατολική Μεσόγειος). Για το Cu η συγκέντρωσή του στην παρούσα εργασία είναι 3 με 6 φορές υψηλότερη από όλες τις αναφερθείσες περιοχές με εξαίρεση τον Σαρωνικό Κόλπο [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013] και τις συγκεντρώσεις που έχουν βρεθεί σε πρωτογενές κοίτασμα χρυσού, σε ορυχείο χρυσού [GETANEH, 2006], όπου έχει παρόμοιες συγκεντρώσεις. Για το Pb η συγκέντρωσή του στην παρούσα εργασία είναι 10 με 60 φορές μεγαλύτερη από όλες τις αναφερθείσες περιοχές. Για το Zn η συγκέντρωσή του στην παρούσα εργασία είναι 5 με 40 φορές μεγαλύτερη από όλες τις αναφερθείσες περιοχές. Για το Mn η συγκέντρωσή του στην παρούσα εργασία είναι 14 με 40 φορές μεγαλύτερη από όλες τις αναφερθείσες περιοχές. Εξαίρεση αποτελεί η Χερσόνησος της Λαυρεωτικής, όπου η σύγκριση των μέγιστων συγκεντρώσεων αναδεικνύει ότι οι συγκεντρώσεις των Cu και Zn είναι σε παρόμοια επίπεδα, ενώ των As και Pb είναι διπλάσιες στην παρούσα εργασία.

Η επιρροή της περιοχής από τις ανθρωπογενείς διαδικασίες είναι εμφανής και στη σύγκριση που γίνεται στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο ίζημα της παρούσας εργασίας με συγκεντρώσεις σε δείγματα από το **έδαφος** της περιοχής και **παγκόσμιες τιμές** συγκεντρώσεων στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις των As, Zn, Mn στο θαλάσσιο ίζημα της παρούσας εργασίας είναι 3, 3 και 3 φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στο έδαφος της περιοχής του Στρατωνίου, αντιστοίχως. Εξαίρεση αποτελούν τα Cu και Pb, τα οποία εμφανίζουν παρόμοιες τιμές με τις μετρημένες τιμές στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις των As, Cu, Pb, Zn και Mn της παρούσας εργασίας είναι αντιστοίχως 245, 6, 60, 33 και 17 φορές υψηλότερες από ενδεικτικές τιμές σε παγκόσμια κλίμακα [KELEPERTZIS 2006]. Καταληκτικά, παρατηρείται ότι και τα ποτάμια που απορρέουν στον Κόλπο της Ιερισσού παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις εν σχέση με την υπόλοιπη Ελλάδα και την Ανατολική Μεσόγειο. Χαρακτηριστικά για τον χειμάρρο του Κοκκινόλακκα [KELEPERTZIS, 2012], οι συγκεντρώσεις των As, Cu, Pb, Zn και Mn είναι 30 με 110, 1 με 6, 10 με 240, 10 με 80 και 10 με 30 φορές υψηλότερες από τις καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις στην υπόλοιπη Ελλάδα και την Ανατολική Μεσόγειο [PAPASTERGIOS 2010], [CRISTOPHORIDIS, 2009], [CRISTOPHORIDIS, 2009],

[ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013], [CHRISTOPHO-RIDIS, 2007], [KARAGEORGIS, 2012], [AKOZCAN, 2013], [GETANEH, 2006], [EL-TAHER, 2011].

Από τα ανωτέρω είναι εμφανές ότι οι περιοχές I (πλησίον αποβάθρας φορτοεκφόρτωσης), II (λιμάνι Στρατωνίου) και III (σημεία κοντά στον χείμαρρο του Κοκκινόλακκα) της παρούσας εργασίας έχουν επηρεαστεί από τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που μεταφέρονται μέσω των ποταμών λόγω της μεταλλευτικής δραστηριότητας που πραγματοποιείται στο χερσαίο χώρο. Όσο αφορά στην περιοχή φορτοεκφόρτωσης της παρούσας εργασίας, οι υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που μετρήθηκαν, εν σχέση με τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ποτάμια που απορρέουν στην περιοχή και τις παλαιότερα καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις (π.χ. συγκεντρώσεις Zn) πιθανώς υποδηλώνουν την επίδραση στο σημείο αυτό τόσο των ποταμών όσο και των διεργασιών που εκτελούνται κοντά στην προβλήτα φορτοεκφόρτωσης.

Τζημα							
		As	Cu	Pb	Zn	Mn	
(ppm)							
Ελλάδα							
Στρατόνι _ Κόλπος Ιερισσού	min	8	7	40	27	427	Παρούσα εργασία
	max	4096	206	1698	4078	25982	
	mean	1226	128	1023	1659	9070	
Περιοχή φορτ/σης 2002			193	1896	908		[STAMATIS, 2002]
Κόλπος Ιερισσού 1987			75	586	1454		
Στρυμ/κός Κόλπ. 2002			128	313	236		
Ποταμοί Ολυμπίας-							[LAZARIDOU, 2004]
Νοέμβριος 1997		191	43	445		20739	
Ιανουάριος 1998		158	40	389		15443	
Μάρτιος 1998		129	25	323		3433	
Ιούνιος 1998		56	29	317		2239	
Αύγουστος 1998		99	44	374		4159	
Ποταμός Πιαβίτσας _2012	min	43	30	39	73	679	[KELEPERTZIS, 2012],
	max	1136	111	1812	2090	69398	
	mean	474	104	691	820	13334	
Ποταμός Κερασιάς_2012	min	70	38	76	101	1086	
	max	185	52	320	370	1986	
	mean	133	45	184	234	1532	
Χείμαρρος Κοκκινόλακκα _2012	min	42	67	76	139	1375	
	max	2714	175	3439	4538	>10000	
	mean	1655	120	1899	3094	6588	
Βιομηχανική ζώνη Καβάλας	min	2	2	9	12	46	[PAPASTERGIOS 2010]
	max	45	119	275	538	144	
	mean	15	41	88	134	264	
Κόλπος Καβάλας	min		9	13	49		
	max		85	123	146		
	mean		26	40	92		
Θερμαϊκός Κόλπος	min		19	10	74		[CRISTOPHO- RIDIS, 2009]
	max		165	218	358		
	mean		80	77	184		
Σαρωνικός Κόλπος	min	14	42	47	123	100	[ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2013]
	max	2677	567	1394	4851	1477	
	mean	26	111	141	285	266	
Χερσόνησος Λαυρεωτικής	min	6	3	20	15		[ZOTIADIS, 1997]
	max	2857	270	4486	5763		
Ποταμός Νέστος	mean		26	76	50		[CHRISTOPHO- RIDIS, 2007]
	mean		17	37	42		
Λιμνοθάλασσα Μεσολογγίου	min		4	7	19	375	[KARAGEORGIS, 2012]
	max		35	31	83	899	
	mean		20	16	60	630	

συνέχεια...							
Ίζημα							
		As	Cu	Pb	Zn	Mn	
(ppm)							
Κόσμος							
Κόλπος Σμύρνης _Τουρκία	min		9	<BD	17	542	[AKOZCAN, 2013]
	max		38	16	85	76	
	mean		24	8	46	224	
Λιμνοθάλασσα Βενετίας	max	132		929	8295		[BELLUCCI, 2002]
LPGD_ Αιθιοπία	max	139	519	219	157		[GETANEH, 2006]
	mean	60	174	62	106		
LPGD_ σχιστόλιθος_ Αιθ		13	45	20	95		
Ορυχεία κοιτασμάτων _Αιθιοπία	max	95	96	30	511		
	mean	32	47	18	179		
Ερυθρά Θάλασσα	mean		32	39	39	413	[EL-TAHER, 2011]
Οδηγίες							
Παρατηρήσιμες επ/σεις	mean	8	27	29	132	460	[USEPA, 2000]
Σημαντικές επιπτώσεις	mean	33	150	130	460	1110	[ANZECC, 2000]
Έδαφος							
Στρατώνι _ ευρεία περιοχή	min	5	26	11	62	132	[KELEPERTZIS 2006]
	max	3690	694	1099	6830	24101	
	mean	364	150	895	654	3037	
Παγκοσμίως	mean	5	20	17	50	530	
LPGD: Legadembi primary gold deposit_πρωτογενές κοιτάσμα ορυχείου χρυσού Legadembi							
BLD (Below Detection Limit): Κάτω από το Όριο Ανιχνευσιμότητας							

Πίνακας 5.4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε επιβαρυνμένες περιοχές στο ίζημα και στο χόμα από την περιοχή του Στρατωνίου, της Βόρειας Ελλάδας, της υπόλοιπης Ελλάδας και του κόσμου. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων που καταγράφονται από οδηγίες για δύο κατηγορίες συγκεντρώσεων αναλόγως με τις παρατηρούμενες επιπτώσεις στο έμβιο περιβάλλον.

5.5 Μέγιστη ενεργός δόση

Η φυσική ραδιενέργεια εξαρτάται από την ορυκτολογία της περιοχής και δεν είναι εύκολο να διατυπωθούν επίπεδα φυσικής ραδιενέργειας (σε Bq/kg) που να αποτελούν μία ενιαία βάση σύγκρισης επιβαρυνμένων και μη περιοχών. Έχει αναπτυχθεί από την UNSCEAR η ετήσια ενεργός δόση που δέχεται ο άνθρωπος στον αέρα λόγω έκθεσής του σε εξωτερικό χώρο όπου επιδρά η φυσική ραδιενέργεια. Η ενεργός δόση υπολογίζεται για διάφορες περιοχές του κόσμου και υπολογίζεται ο μέσος όρος της ενεργού δόσης ή ο σταθμισμένος μέσος όρος της δόσης με βάση τον πληθυσμό. Η ολική απορροφούμενη δόση στον αέρα σε απόσταση ενός μέτρου από την επιφάνεια του εδάφους, λόγω των μετρούμενων φυσικών ραδιονουκλιδίων δίνεται από τον τύπο 5.5.1. Λόγω της τουριστικής αξιοποίησης της περιοχής και ειδικά των παραλιών στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε η ολική απορροφούμενη δόση (σχέση 5.5.1) και η ετήσια ενεργός δόση (σχέση 5.5.2) ενός λουόμενου. Έχει υποθεθεί ότι οι συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας του ιζήματός μας αντιστοιχούν σε

συγκεντρώσεις φυσικής ραδιενέργειας του εδάφους της παραλίας, στην οποία θα εκτεθεί λουόμενος λόγω της παραμονής του στην παραλία.

$$D \left(\frac{nGy}{h} \right) = \alpha A_{Ra} + \beta A_{Th} + \gamma A_K \quad (5.5.1)$$

όπου α , β , γ είναι οι απορροφούμενη δόση ανά μονάδα συγκέντρωσης ενεργότητας για τα ραδιονουκλίδια ^{226}Ra , ^{232}Th και ^{40}K , αντιστοίχως. Οι τιμές α , β και γ είναι 0.427, 0.662 και 0.432 σε μονάδες nGy/h ανά Bq/kg, αντιστοίχως [EISSA, 2011]. Η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{232}Th θεωρήθηκε ίση με τη συγκέντρωση του ^{228}Ac .

Η ετήσια ενεργός δόση υπολογίζεται από τον τύπο 5.5.2:

$$H_E \left(\frac{mSv}{h} \right) = D \cdot T \cdot F \quad (5.5.2)$$

όπου H_E , είναι η ετήσια ενεργός δόση σε mSv/h

D , η απορροφούμενη δόση στον αέρα σε nGy/h

T , ο ετήσιος χρόνος λόγω έκθεσης σε εξωτερικό χώρο (στη φυσική ραδιενέργεια) σε h/y (240 h/y)

F , ο παράγοντας μετατροπής από την απορροφούμενη στην ενεργό δόση ($0.8 \cdot 10^{-6}$ mSv/nGy) [ABABNEH, 2010]

Ο χρόνος έκθεσης σε εξωτερικό χώρο υπολογίστηκε για ένα μήνα. Ως έκθεση σε εξωτερικό χώρο θεωρήθηκε ο ανώτερος χρόνος που θα παραμείνει ο λουόμενος στην παραλία του Στρατωνίου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, υποθέτοντας ότι η μέγιστη διάρκεια διακοπών είναι περί τις 80 ημέρες και θέτοντας ανώτερο χρόνο παραμονής του ανθρώπου στην παραλία 3 ώρες ημερησίως. Η ετήσια ενεργός δόση παρατίθεται στον πίνακα 5.5.1:

Περιοχή	D (nGy/h)	H _E (mSv/h)
STRAS1	73	0.01
STRAS2	73	0.01
STRAS3	80	0.02
STRAS4	81	0.02
STRAS5	70	0.01
STRAS6	55	0.01
STRAS7	51	0.01
STRAS8	45	0.01
STRAS9	45	0.01

Όπως παρατηρείται η ετήσια ενεργός δόση για όλες τις περιοχές είναι 0.01 με 0.02 mSv/h, μικρότερη του παγκόσμιου μέσου όρου 0.07 mSv/h [UNSCEAR, 2000]. Για τον υπολογισμό της ενεργού δόσης που θα δεχτεί ένας κολυμβητής στην περιοχή του Στρατωνίου μπορεί να θεωρηθεί ότι η ετήσια ενεργός δόση που υπολογίστηκε στην παρούσα εργασία είναι το ανώτατο όριο ενεργού δόσεως που μπορεί να δεχτεί ο κολυμβητής. Αυτό διότι η ενδοαπορρόφηση των ακτίνων γ στη θάλασσα είναι πιο έντονη σε σχέση με τον αέρα (υψηλότερη πυκνότητα του θαλασσινού νερού σε σχέση με τον αέρα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή τα επίπεδα φυσικής ραδιενέργειας (NORM, Natural Occurring Radioactive materials) λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως επίσης και των βαρέων μετάλλων της υπό μελέτης περιοχής καθορίστηκαν μέσω εργαστηριακών μεθόδων φασματοσκοπίας ακτίνων-γ και XRF, αντιστοίχως. Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν λόγω των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων που γίνονται στην περιοχή του Στρατωνίου και πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο πυθμένας του λιμανιού σε σχέση με γειτονική περιοχή (λιμάνι Ιερισσού). Παράλληλα, διερευνήθηκαν πιθανές πηγές της επιβάρυνσης της περιοχής από τις μεταλλευτικές δραστηριότητες. Η μελέτη των επιπτώσεων του συγκεκριμένου περιβάλλοντος στον άνθρωπο απαιτεί παρακολούθηση μέσω των καταγεγραμμένων μεταβολών των ραδιενεργών ουσιών και των βαρέων μετάλλων. Στη συνέχεια, δίνεται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων στην υπό μελέτη περιοχή και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με άλλες επιβαρυνμένες περιοχές λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων για τα ραδιονουκλίδια και τα βαρέα μέταλλα, καθώς με οδηγίες κρατικών οργανισμών της Αμερικής, Αυστραλίας, Ευρώπης και Ασίας για τα βαρέα μέταλλα. Επίσης δίνονται οι προοπτικές για περαιτέρω μελέτη της περιοχής με στόχο τόσο τον άμεσο χαρακτηρισμό του νερού και του πυθμένα σε θέματα ραδιενέργειας και βαρέων μετάλλων. Τόσο τα χωρικά δεδομένα για τη συγκεκριμένη περιοχή όσο και η χαρτογράφηση της περιοχής ανά τακτά χρονικά διαστήματα, θα συνεισφέρει σημαντικά στο μέλλον για τη χρήση θεωρητικών προτύπων (για τη μελέτη της διασποράς-μετακίνησης των ρυπαντών και για την διαχείριση πιθανής επικινδυνότητας για τον άνθρωπο).

Δεν υιοθετήθηκε ο όρος TENORM για την περιγραφή των συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία διότι η θαλάσσια περιοχή δεν είχε μελετηθεί λεπτομερώς πριν την έναρξη ή κατά τη διάρκεια των μεταλλευτικών δραστηριοτήτων για να είναι γνωστά τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας λόγω ορυκτολογίας της περιοχής και κατά πόσο μεταβάλλονται με την επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας, με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να εκτιμήσουμε επακριβώς το ποσοστό επιβάρυνσης. Επιπροσθέτως, όπως έχει αναφερθεί η Ευρωπαϊκή Ένωση [EU, 2003], δεν έχει καθορίσει επίπεδα συγκεντρώσεων φυσικών ραδιονουκλιδίων τα οποία θα δηλώνουν την επικινδυνότητα ή την ανάγκη συνεχούς ελέγχου των περιοχών που μπορούν να θεωρηθούν ως TENORM.

6.1. Ερμηνεία συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων στην περιοχή μελέτης

Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της φυσικής ραδιενέργειας στην περιοχή του Κόλπου της Ιερισσού προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο επηρεάζεται από τη βιομηχανική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή του Στρατωνίου. Η μελέτη αυτή απέδωσε τα εξής συμπεράσματα:

- Τα επίπεδα της φυσικής ραδιενέργειας από τη σειρά του ^{238}U ήταν αυξημένα στην περιοχή I όπου ήταν η πλησιέστερη δειγματοληψία στην περιοχή φορτοεκφόρτωσης των αποβλήτων της εξόρυξης. Η συγκέντρωση ενεργότητας των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U , είναι σχεδόν πενταπλάσια σε σχέση με την συγκέντρωση ενεργότητας του σημείου αναφοράς (περιοχή IV) που βρίσκεται στο λιμάνι της Ιερισσού. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται σε πιθανή επιβάρυνση της περιοχής από τις διεργασίες

φορτοεκφόρτωσης των αποβλήτων της εξόρυξης και πιθανής έκπλυσης που μπορεί να γίνεται κοντά στην προβλήτα [KELEPERTZIS, 2012].

- Η συγκέντρωση ενεργότητας του ^{40}K για τα σημεία της περιοχής II είναι περίπου 650 Bq/kg. Τα σημεία S4 και S6 που είναι κοντά στην ακτή παρουσιάζουν ενεργότητα 30% χαμηλότερη λόγω της ορυκτολογίας της περιοχής.
- Η συγκέντρωση ενεργότητας των θυγατρικών πυρήνων του ^{232}Th δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές σε όλες τις περιοχές μελέτης. Λαμβάνοντας υπόψη τις αβεβαιότητες της μέτρησης και υπολογίζοντας τη μέση ενεργότητα από όλα τα θυγατρικά ραδιονουκλίδια του ^{232}Th , παρατηρούμε ότι η μέση τιμή για όλα τα σημεία είναι περίπου 30 Bq/kg.
- Το πλεόνασμα ^{210}Pb παρουσιάζει μέγιστες συγκεντρώσεις στα σημεία S1, S2 και S3 γεγονός που υποδηλώνει πιθανή παρουσία σημειακών υπόγειων πηγών που εκβάλλουν στην περιοχή αυτή.
- Οι συγκεντρώσεις ενεργότητας για όλα τα σημεία βρέθηκαν στα ίδια επίπεδα με γειτονικές περιοχές (Βόρεια Ελλάδα και Ανατολική Μεσόγειος) στις οποίες λαμβάνουν χώρα ανθρωπογενείς δραστηριότητες.
- Η μέγιστη ετήσια ενεργός δόση που μπορεί να δεχτεί ένας κολυμβητής από το ίζημα στην περιοχή του Στρατωνίου είναι 3 έως 7 φορές χαμηλότερη (0.01-0.02 Sv/y), από τον μέσο όρο της ετήσιας ενεργού δόσης που έχει εκτιμηθεί από την UNSCEAR (0.07 mSv/y).

6.2. Ερμηνεία συγκεντρώσεων As, Zn, Pb, Cu, Mn στην περιοχή μελέτης

Η μελέτη για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων (As, Cu, Pb, Zn, Mn) έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στην περιοχή I (πλησίον προβλήτας φορτοεκφόρτωσης) είναι για όλα τα ιχνοστοιχεία πολλαπλάσιες σε σχέση με τις συγκεντρώσεις της σημείου αναφοράς (περιοχή IV). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν επίσης στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού του Στρατωνίου και στα σημεία κοντά στον χείμαρρο του Κοκκινόλακκα. Όλα τα σημεία κανονικοποιήθηκαν ως προ το σημείο αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα για το κάθε ιχνοστοιχείο παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Η συγκέντρωση του As στην περιοχή I (S4) είναι περίπου 550 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς, στην περιοχή II (S1, S2, S3, S5, S6) είναι περίπου 100 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς. Λόγω υψηλής τοξικότητας του υπό μελέτη μετάλλου, οι υψηλές τιμές As στο λιμάνι του Στρατωνίου επιβάλλουν την συνεχή παρακολούθηση της περιοχής.
- Οι συγκεντρώσεις του Cu στα σημεία S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 30 φορές υψηλότερες από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς και στα σημεία S6, S7, S8 είναι 10, 7 και 3 φορές υψηλότερες του σημείου αναφοράς αντιστοίχως.
- Οι συγκεντρώσεις του Pb στα σημεία S1, S2, S3, S4 και S5 είναι 30 φορές υψηλότερες από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς και στα σημεία S6, S7 και S8 είναι 10 με 20 φορές υψηλότερες.
- Η συγκέντρωση του Zn στο σημείο S4 είναι 100 φορές υψηλότερη του σημείου αναφοράς, στα σημεία S1, S2, S3, S5, S6 είναι 60 φορές υψηλότερη και των σημείων S7, S8 είναι 20 φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση του σημείου αναφοράς.

- Η συγκέντρωση του Mn στα σημεία S4 και S5 είναι 60 φορές υψηλότερη, στα σημεία S1, S2, S3 και S6 είναι 20 φορές υψηλότερη και στα σημεία S7 και S8 είναι 10 φορές υψηλότερη εν σχέση με τη συγκέντρωση στο σημείο αναφοράς. Το Mn παρουσιάζει τις μέγιστες συγκεντρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα σε όλα τα σημεία. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του Mn οφείλονται στις χημικές ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν σε συνδυασμό με την ορυκτολογία της περιοχής, μιας και στα ορυχεία της Βαρβάρας υπάρχουν κοιτάσματα Mn. Το Mn που βρίσκεται στο κοίτασμα μόλις βρεθεί σε όξινο περιβάλλον μετατρέπεται σε MnO_2 , το οποίο μεταφέρεται στη θάλασσα. Η νέα ένωση MnO_2 έχει την ιδιότητα να είναι δυσδιάλυτη στο νερό και έτσι να καθιζάνει στο πυθμένα δημιουργώντας υψηλές συγκεντρώσεις.
- Παρόλο που οι συγκεντρώσεις του Mn σε όλα τα σημεία υψηλότερες από όλα τα βαρέα μέταλλα, οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις του As ως προς το σημείο αναφοράς είναι μεγαλύτερες παρατηρούμενες. Οι υψηλές κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις As οφείλονται σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός αφορά στην ορυκτολογία της περιοχής, μιας και το ορυχείο της Ολυμπιάδας αποτελείται από αρσενοπυρίτη, ο οποίος διαχωρίζεται κατά την μεταλλευτική επεξεργασία. Ο δεύτερος μηχανισμός αφορά την ίδια την μεταλλουργική διαδικασία της ακαριαίας τήξης όπου παράγονται αρσενικούχα διαλύματα (βιομηχανικό νερό που προκύπτει από την έκπλυση των απαιριών της μεταλλουργικής διαδικασίας) [TEE, 2011].
- Οι συγκεντρώσεις όλων των βαρέων μετάλλων βρέθηκαν πολλαπλάσιες των συγκεντρώσεων που έχουν οριστεί από κρατικούς οργανισμούς (UNEP, ANZECC). Οι συγκεντρώσεις που έχουν καθιερωθεί από τους οργανισμούς αφορούν σε σημαντικές επιπτώσεις που παρατηρήθηκαν στο έμβιο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις των As, Pb, Zn, Mn της παρούσας εργασίας είναι 40, 8, 4 και 8 φορές υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που δίνονται από τις Οδηγίες, αντιστοίχως. Εξαιρέση αποτελεί ο Cu, ο οποίος έχει παρόμοιες τιμές με τις τιμές των Οδηγιών.

6.3 Μελλοντικές ενέργειες

Όπως αναφέρθηκε στην περιοχή του Στρατωνίου υπάρχει έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κατά την εξόρυξη χρυσού (Au), μολύβδου (Pb), ψευδαργύρου (Zn), χαλκού (Cu), μαγγανίου (Mn) κ.α μεγάλης μάζας απόβλητα μέσω της όλης διαδικασίας. Τα βιομηχανικά απόβλητα της όλης διαδικασίας περιέχουν ρυπαντές όπως μέταλλα (As, Pb, Cu, Zn, Mn), ραδιενεργά υλικά και χημικές ενώσεις (οξέα, βάσεις, άλατα κ.α.). Τα απόβλητα αυτά περιέχουν επίσης τοξικά στοιχεία και μπορεί να είναι ακατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία τους με σκοπό την παραγωγή υλικών κατασκευής. Ένα μέρος των βιομηχανικών αποβλήτων επιβαρύνουν το θαλάσσιο περιβάλλον και απαιτείται περιβαλλοντική παρακολούθηση ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η δυσκολία που εμφανίστηκε στην παρούσα εργασία ήταν η έλλειψη προηγούμενων δεδομένων τόσο για τα ραδιονουκλίδια όσο και για τα βαρέα μέταλλα στο ίζημα για το λιμάνι του Στρατωνίου και του Κόλπου της Ιερισσού. Η έλλειψη δεδομένων αφορούσε τόσο την ταυτόχρονη μέτρηση των ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων, όσο και σε δεδομένα στοιχείων σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Όπως έχει επισημανθεί οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και των ραδιενεργών ουσιών στα επιφανειακά ιζήματα του πυθμένα στο λιμάνι του Στρατωνίου χαρακτηρίζουν την περιοχή επηρεασμένη σε θέματα μόλυνσης και απαιτείται συνεχής παρακολούθηση της περιοχής είτε χρησιμοποιώντας την επιτόπια καταγραφή είτε

μέσω της δειγματοληψίας και μετρήσεων στο εργαστήριο. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αποκτηθούν δεδομένα τόσο από το έδαφος κοντά στην περιοχή μελέτης όσο και από το ίζημα και το θαλασσινό νερό. Επιπροσθέτως, είναι σημαντικό να διαμορφωθούν τα επίπεδα αναφοράς ραδιενέργειας για το ίζημα από τους αρμόδιους Ευρωπαϊκούς ή διεθνείς οργανισμούς (π.χ. EU, IAEA, UNSCEAR). Αυτό θα επιτευχθεί μέσω αναβάθμισης της βάσης δεδομένων από μελέτες που γίνονται σε θαλάσσιες περιοχές ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η ανάπτυξη ή η εφαρμογή υπάρχοντος προτύπου (μοντέλου) για τη μελέτη διασποράς και διάχυσης ραδιο-ρυπαντών στο θαλάσσιων περιβάλλον θα αποτελέσει σημαντικό εργαλείο για την εκτίμηση της επίδρασης αυτών στον άνθρωπο. Επίσης, γίνεται αναγκαία η ανάπτυξη νέου προτύπου για την εκτίμηση της ετήσιας ενεργού δόσης που δέχεται ένας κολυμβητής λόγω της έκθεσής του στο ίζημα και στο νερό λαμβάνοντας υπόψη την ενδοαπορρόφηση των ακτίνων γάμμα στο θαλασσινό νερό. Τέλος, η χωρική διακύμανση των συγκεντρώσεων ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων της σειράς του ^{238}U και ^{235}U εν σχέσει με εκείνες της σειράς του ^{232}Th , καθώς και οι χαμηλές τιμές του ^{40}K στα σημεία S4 και S6, μπορούν να αποδοθούν σε ορυκτολογικά αίτια που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Για το λόγο αυτό, ως πρώτο βήμα, κρίνεται απαραίτητη η ταυτοποίηση των ορυκτών της περιοχής με τη μέθοδο φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (X Ray Diffraction).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α_ Κώδικας υπολογισμού του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας

Κώδικας υπολογισμού του Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας (MDA)
για όλες τις ενέργειες:

Υπολογισμός ενεργειών για όλα τα κανάλια

```
jsv5D,;  
a=11,182  
b=0,3635  
c=-6e-8  
x=col(1)  
y=a+b*x+c*x^2  
put y into col(2)
```

Υπολογισμός FWHM για όλες τις ενέργειες

```
jsv5D,;  
a=2,8717  
b=0.0004  
x=col(3)  
y=a+b*x  
put y into col(4)
```

Υπολογισμός ανιχνευτικής ικανότητας (απόδοσης) για όλες τις ενέργειες

```
jsv5D,;  
a=22,45694  
b=1,44531  
c=72,29127  
d=2,48567  
x=col(3)  
y=a*x^b/(1000*c+x^d)  
put y into col(5)
```

Υπολογισμός Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας (για το δείγμα)

```
jsv5D,;  
calib=0,3635 'calibration constant  
time=86400 'measurement time  
mass=0,08809 ' Kg sample mass of STRA S4  
' the loop starts  
for i = 2 to 4095 do  
de(i)=cell(4;i)*3  
N(i)=de(i)/calib  
sum1=cell(2;i-1)  
sum2=cell(2;i+1)  
bgr=(sum1+sum2)*N(i)/2  
mda1=2.71+4.65*sqrt(bgr)  
mda=mda1/(cell(5;i)*time)  
cell(6;i)=mda/mass  
end for ' the loop stops here
```

Υπολογισμός Ορίου Ελάχιστης Ανιχνευόμενης Ενεργότητας (για το υπόβαθρο)

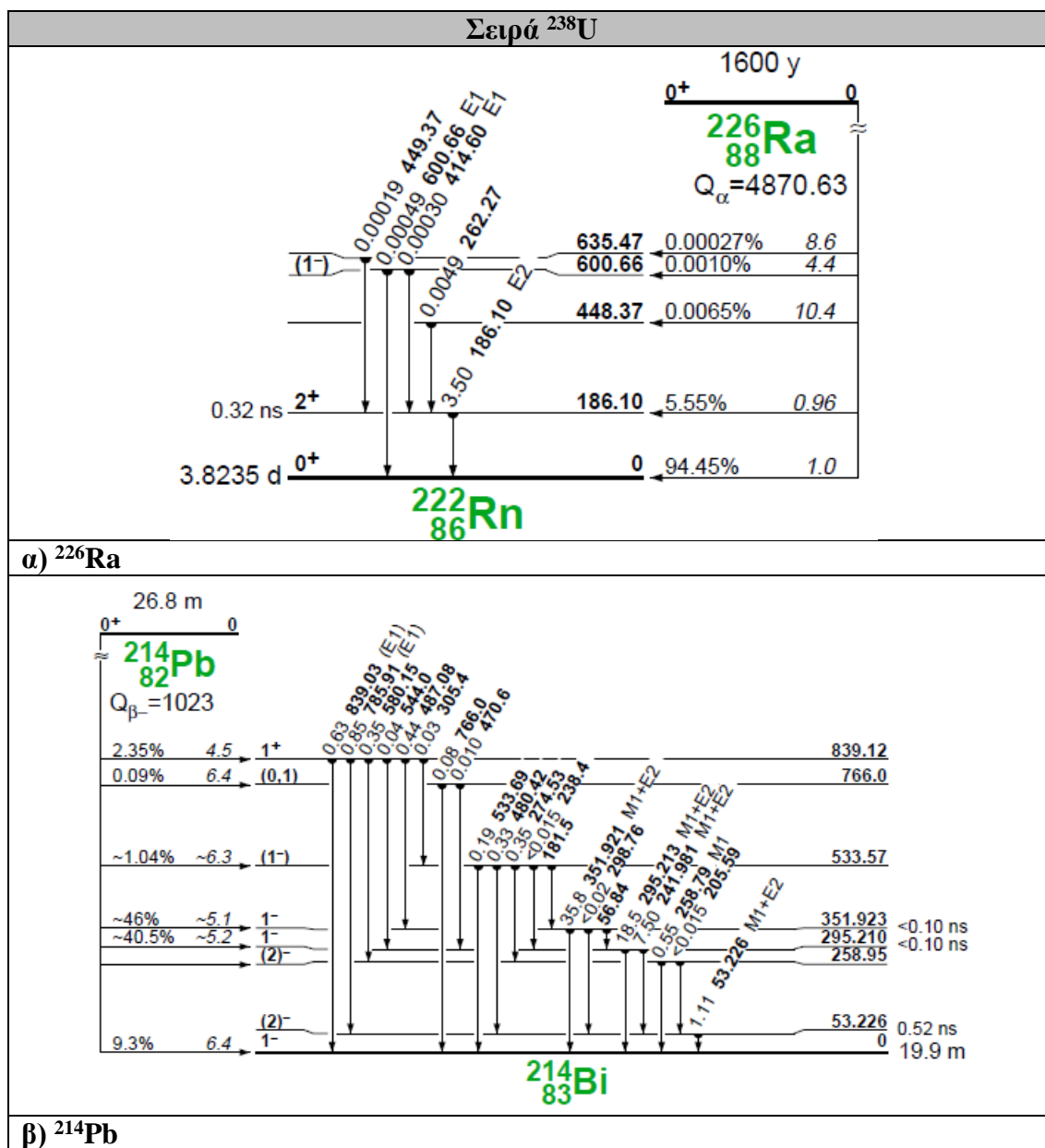
```
sv5D,;
```

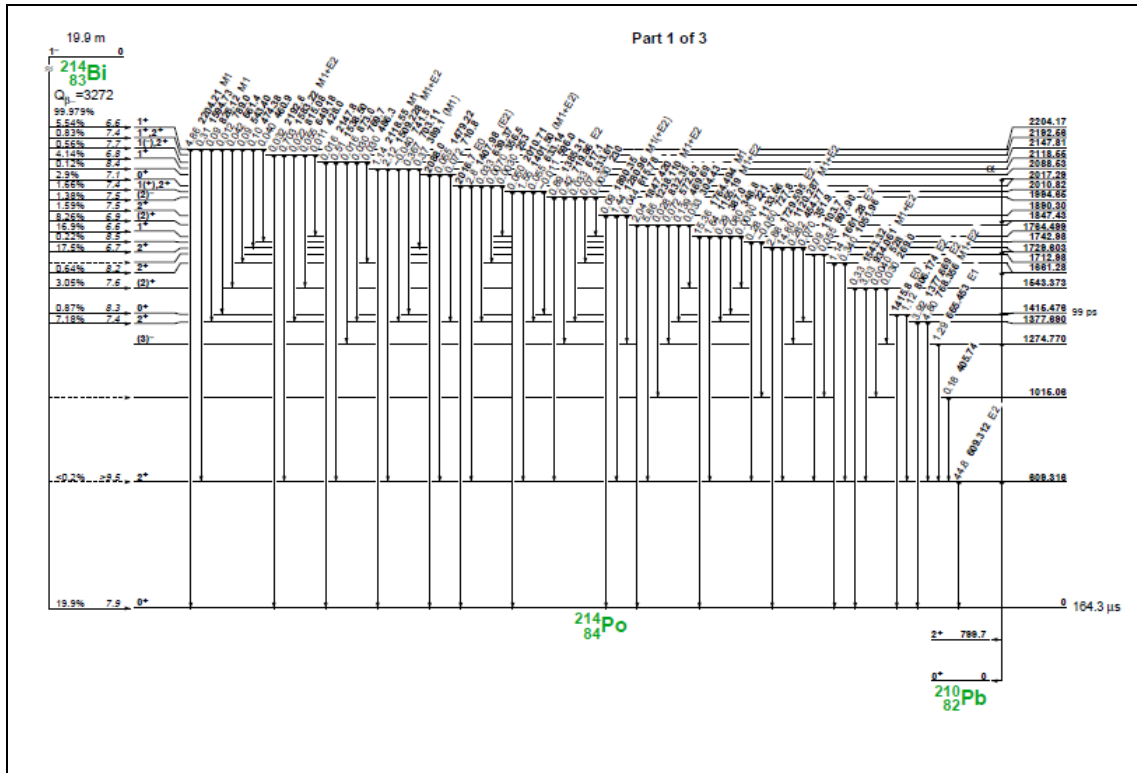
```

calib=0,3635 'calibration constant
time=86400 'measurement time
mass=0,075 ' Kg a typical sample mass
' the loop starts
for i = 2 to 4095 do
de(i)=cell(5;i)*3
N(i)=de(i)/calib
sum1=cell(3;i-1)
sum2=cell(3;i+1)
bgr=(sum1+sum2)*N(i)/2
mda1=2.71+4.65*sqrt(bgr)
mda=mda1/(cell(4;i)*time)
cell(7;i)=mda/mass
end for
' the loop stops here

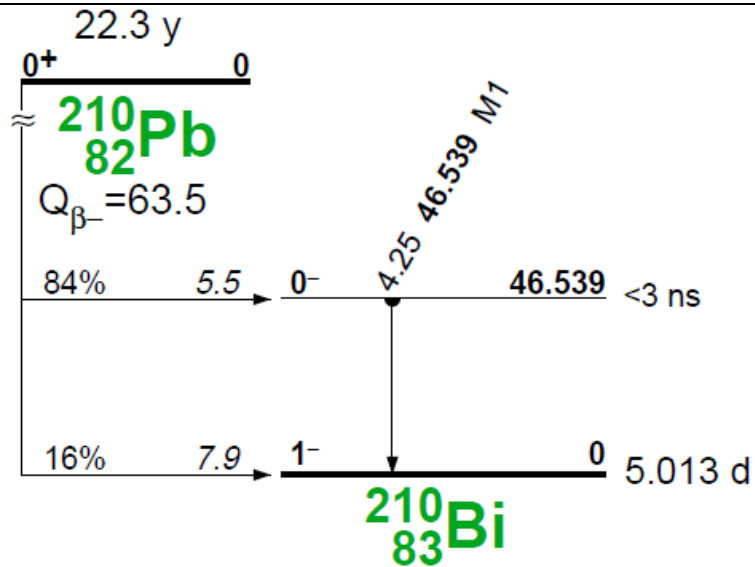
```

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β_ Διαγράμματα αποδιέγερσης των υπό μελέτη ραδιονουκλιδίων



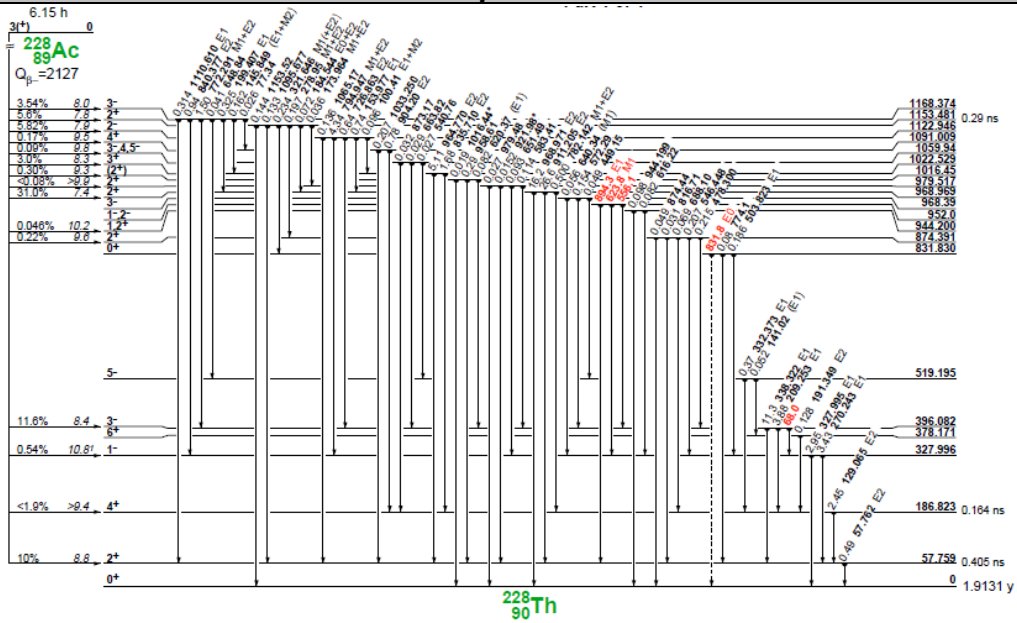


$\gamma)^{214}\text{Bi}$

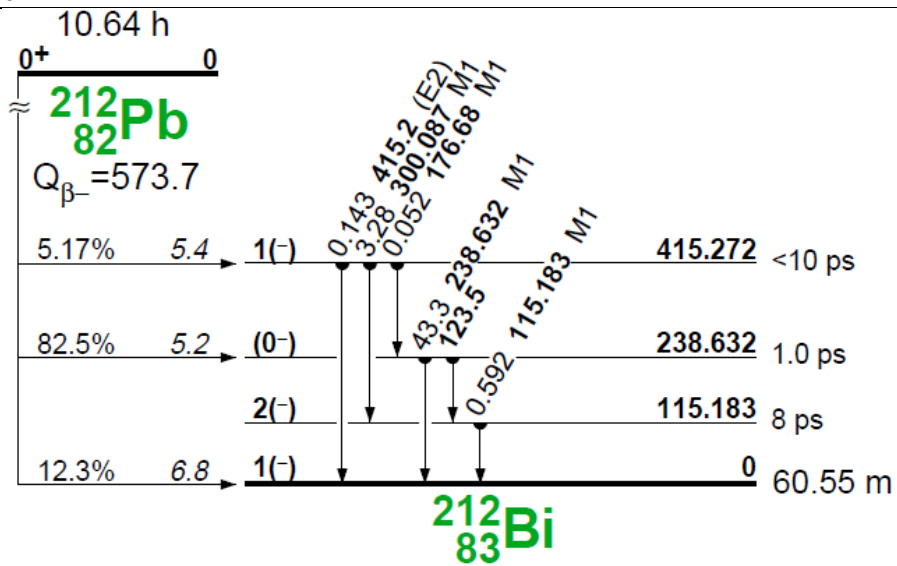


$\delta) ^{210}\text{Pb}$

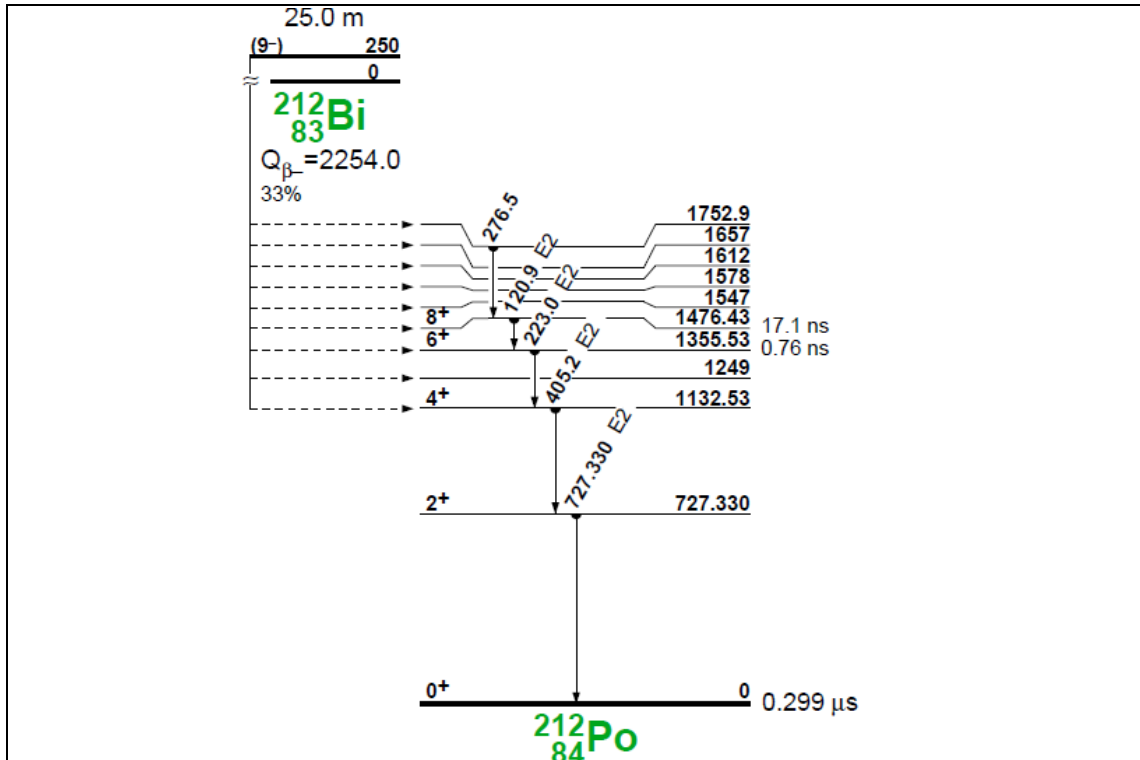
Σειρά ^{232}Th



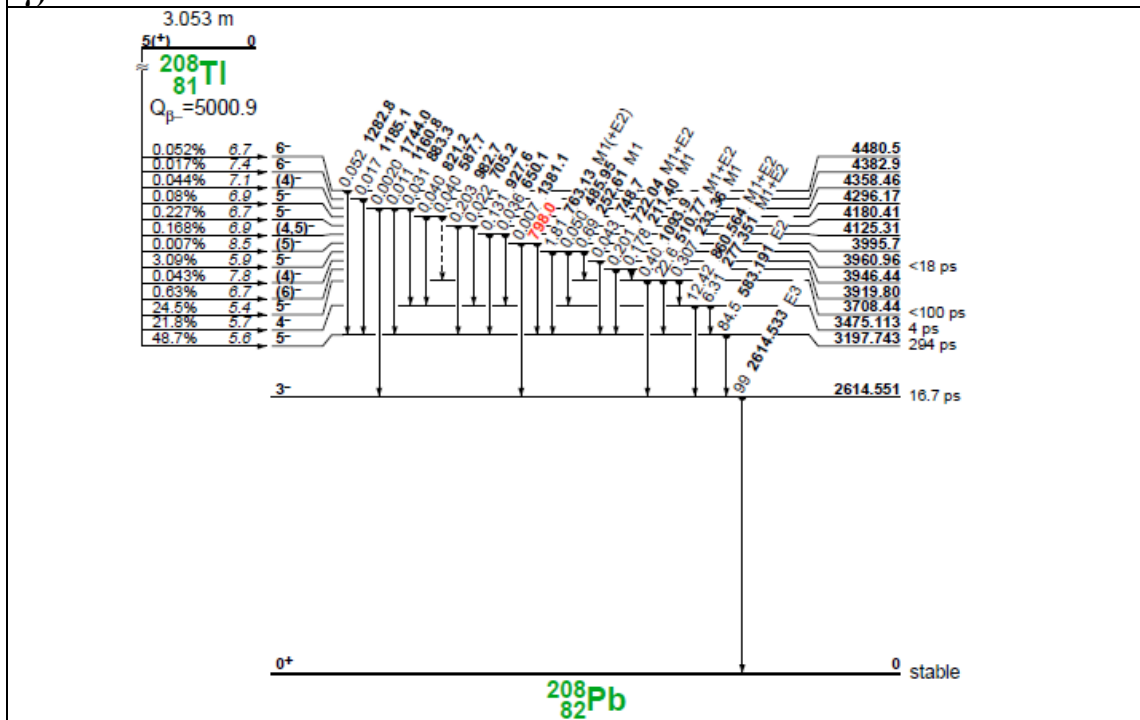
α) ^{228}Ac



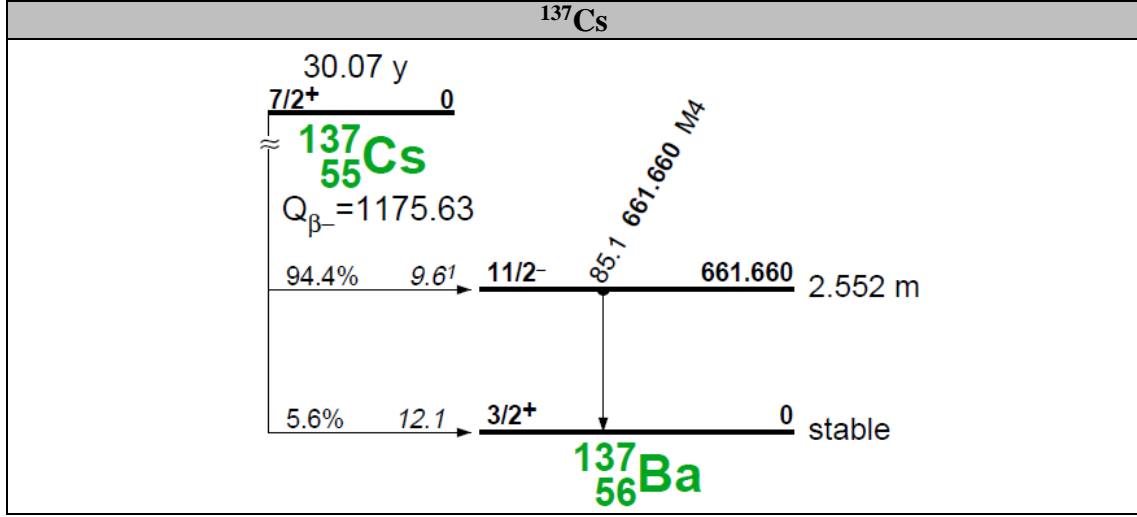
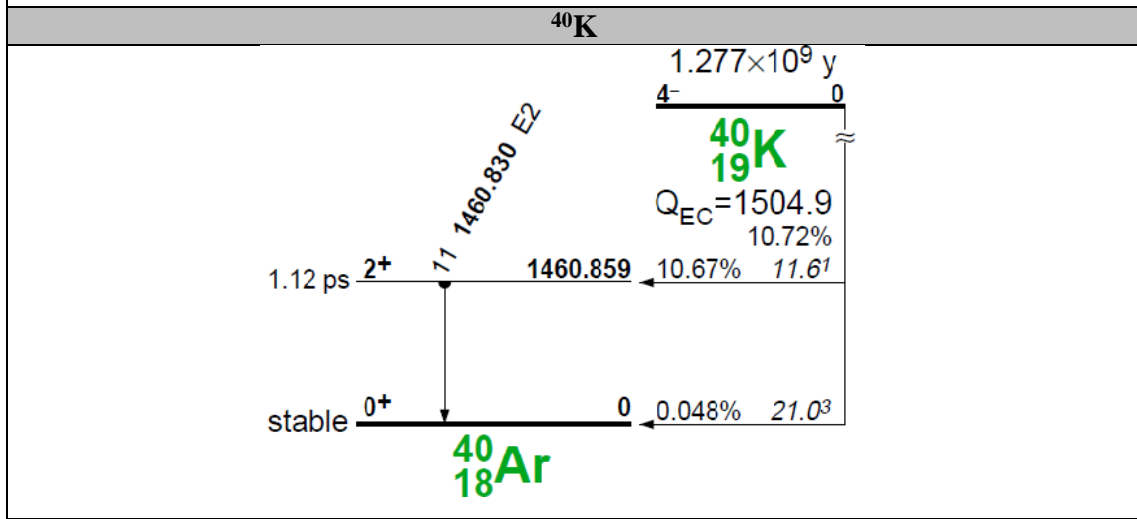
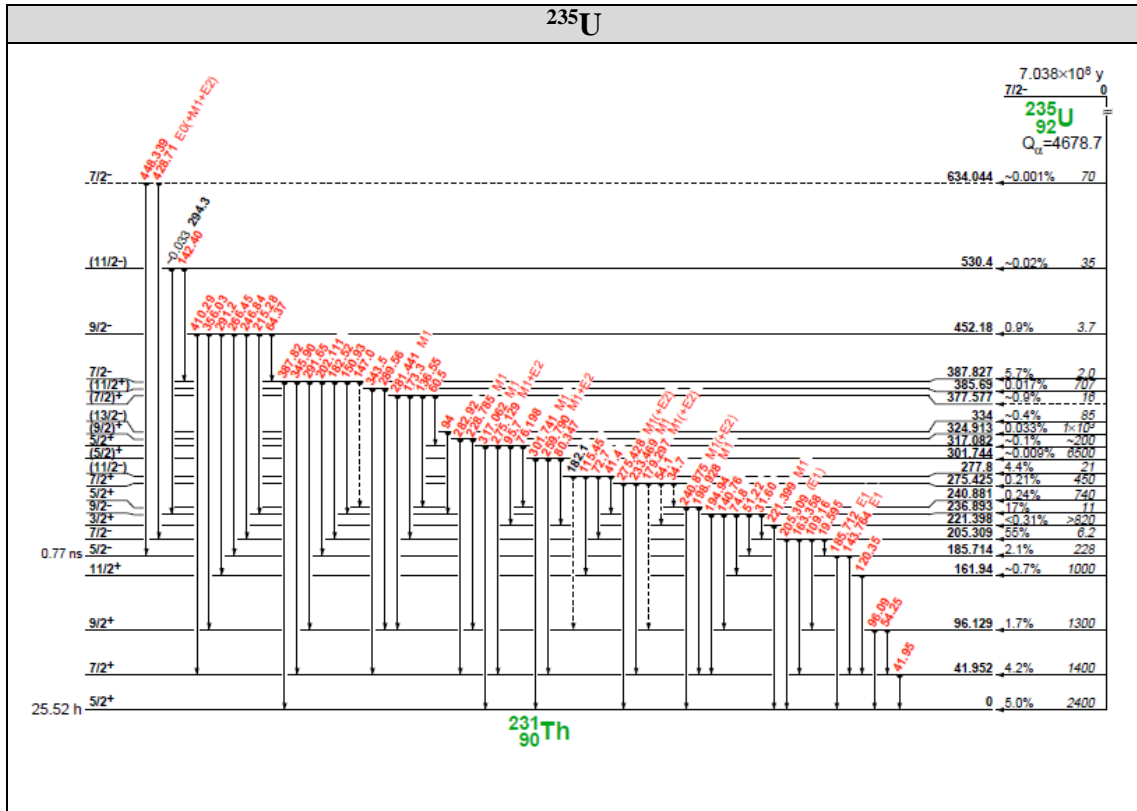
β) ^{212}Pb



$\gamma^{212}\text{Bi}$



δ) ^{208}Tl



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ_ Βαρέα Μέταλλα (ορισμός και επιδράσεις)

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό, ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

- 1) **Βαρέα μέταλλα** (Hg, Pd, Cd κ.ά.)
- 2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN- κ.ά.)
- 3) Ανόργανες ενώσεις (NO₃⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻ κ.ά.)
- 4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).
- 5) **Ραδιενεργές ουσίες**
- 6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών πραγματοποιείται επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

Τα **βαρέα μέταλλα**, αν και συνιστούν μαζί με τα ραδιενεργά και τα συνθετικά οργανικά τις τρεις κύριες ομάδες ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της Γης. Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 gr/cm³ ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca. Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb. Ο όρος στην εργασία αυτή θα χρησιμοποιηθεί με την τελευταία έννοια.

Από πλευράς φυσικής αφθονίας, τα βαρέα μέταλλα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Κάποια από αυτά, όπως το αργίλιο και ο σίδηρος, είναι τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, με συγκεντρώσεις εκφραζόμενες σε % κατά βάρος, ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν **ιχνοστοιχεία**. [APBANITHΣ, 2006], [ABRAMIDΟΥ, 2012]

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων, παρουσιάζεται στον πίνακα 1.

Κατηγορία	Επίδραση	Ιόντα
A	πολύ τοξικά	Au ⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ , Pd ⁺² , Pt ⁺² , Hg ⁺² , Pb ⁺⁴ , Bi ⁺³
B	ενδιάμεσης τοξικότητας	Cd ⁺² , Pb ⁺² , Sn ⁺² , Cu ⁺² , Co ⁺² , Fe ⁺² , Ni ⁺² , Cr ⁺² , Ti ⁺² , Zn ⁺² , V ⁺² , Sb, As, Sn ⁺⁴ , Fe ⁺³ , Mn ⁺² , Ga ⁺³
Γ	χαμηλής τοξικότητας	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Mg ⁺² , Sc ⁺³ , σπάνιες γαίες

Πίνακας 1: Ταξινόμηση των ιόντων με βάση την τοξικότητα

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους καθώς, σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές επιβλαβείς ενώσεις, δεν ανοικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα νερά, και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα. Τελικά ένα μέρος αυτών καταλήγει μέσω της τροφικής αλυσίδας μέχρι τον άνθρωπο, στον οποίο μπορεί να προκαλέσουν χρόνιες ή οξείες βλάβες. Στον πίνακα 2 παρατίθενται κάποια ιχνοστοιχεία με τις επιπτώσεις τους στην υγεία. [ABPAMΙΔΟΥ, 2012]

Τοξικότητα ιχνοστοιχείων	
Στοιχείο	Χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία
As	Δερματικές κακώσεις, αύξηση αρτηριακής πίεσης, βλάβες σε αγγεία, καρκίνος δέρματος και ουροδόχου κύστεως, καρκίνος πνεύμονα.
Cd	Βλάβες πνευμόνων, ασθένεια νεφρών, εύθραυστα οστά. Πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο.
Co	Ερεθισμός αναπνευστικού, μειωμένη πνευμονική λειτουργία, άσθμα, πνευμονία, καρκίνος πνεύμονα.
Pb	Νήπια και παιδιά: καθυστέρηση της φυσικής ή διανοητικής ανάπτυξης, μειωμένη δυνατότητα συγκέντρωσης και ικανότητα εκμάθησης. Ενήλικες: βλάβες στα νεφρά και στο νευρικό, ενδοκρινικό, και αναπαραγωγικό σύστημα.
Ni	Αλλεργικές αντιδράσεις, άσθμα, χρόνια βρογχίτιδα, μειωμένη πνευμονική λειτουργία. Πιθανώς καρκινογόνο.
Se	Σε χαμηλές δόσεις είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Σε υψηλές προβλήματα υγείας: απώλεια μαλλιών ή νυχιών, μούδιασμα στα δάχτυλα χεριού ποδιού, κυκλοφοριακά προβλήματα.
Hg	Χρόνιες-μη αναστρέψιμες βλάβες του εγκεφάλου, νεφρών, πνευμόνων. Τα έμβρυα πολύ πιο ευαίσθητα. Αύξηση αρτηριακής πίεσης, ταχυκαρδία, αλλεργικές αντιδράσεις.
Cu	Σύντομη έκθεση: γαστρεντερικές παθήσεις. Μακροχρόνια έκθεση: βλάβες ήπατος ή νεφρών.
Cr	Καρκίνος πνευμόνων, ηπατικές και νεφρικές βλάβες, αλλεργικές δερματίτιδες, πιθανές βλάβες DNA.

Πίνακας 2: Κάποια ιχνοστοιχεία και οι επιπτώσεις τους στην υγεία

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [ΑΒΡΑΜΙΔΟΥ, 2012] Αβραμίδου Στυλιανή, «Μελέτη της κατανομής απαραίτητων και τοξικών ιχνοστοιχείων σε νωπά, τηγανητά και ψητά ψάρια και θαλασσινά», Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας και Διατροφής, Εργαστήριο Χημείας, Βιοχημείας και Φυσικοχημείας Τροφίμων, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2012
- [ΑΡΒΑΝΙΤΗΣ, 2006] Λεωνίδας Αρβανίτης, «Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς», Τμήμα Γεωλογίας, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον, Περιβαλλοντική Ωκεανογραφία, Διατριβή Ειδίκευσης, Πάτρα 2006
- [ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2002] Π.Α. Ασημακόπουλος, «Εισαγωγή στην πυρηνική φυσική», Εκδ. Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2002
- [ΓΑΖΗΣ, 2002] Ε.Ν.Γαζής, «Ιοντίζουσες Ακτινοβολίες», Ε. Παπασωτηρίου, Αθήνα 2002
- [ΓΡΙΒΑ, 2012] Ε.Κ.Γρίβα, «Βωξίτης Παρνασσού, Θησαυρός ή Πληγή για το Νομό Φωκίδας», Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Ανθρωπιστικών Κοινωνικών Επιστημών και Δικαίου, Διπλωματική εργασία, (2012)
- [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2005] Ελευθερίου Γιώργος, Ραδιενεργός διασπορά στη λιμνοθάλασσα Butrint (Άγιοι Σαράντα, Αλβανία), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2005
- [ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΥ, 2014] Γ. Ελευθερίου, «Χωροχρονική διασπορά ρανιοδουκλιδίων στο υδάτινο περιβάλλον», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τομέας Φυσικής, Διδακτορική Διατριβή προς δημοσίευση, (2014)
- [ΚΟΥΤΡΑΚΗΣ, 2000] Κουτράκης Μάνος, «Αξιολόγηση υφιστάμενης κατάστασης στην παράκτια ζώνη των κόλπων Στρυμονικού και Ιερισσού και προτάσεις διαχείρισης : δράση 3 : Συντονισμένες δράσεις για τη διαχείριση της Παράκτιας Ζώνης του Στρυμονικού Κόλπου», Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.), Ινστιτούτο Αλιευτικής Έρευνας (ΙΝ.ΑΛ.Ε.), σελ. 265, ΕΚΒΥ (2000)
- [ΜΠΑΓΑΤΕΛΑΣ, 2008] Μπαγατέλας Χρήστος, «Μελέτη της απόδοσης και της ελάχιστης ανιχνεύσιμης ενεργότητας ραδιονουκλιδίων από ανιχνευτή NaI(Tl) στο υδάτινο περιβάλλον», Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, Αθήνα 2008
- [ΠΕΠΠΑΣ, 2008] Θ.Κ. Πέππας, « Εγκατάσταση και παραμετρική μελέτη διάταξης ανάλυσης κοκκομετρίας- Εφαρμογή στην κοκκομετρική ανάλυση και τον προσδιορισμό των ραδιολογικών χαρακτηριστικών των διαφόρων κλασμάτων Ιπτάμενης τέφρας», Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Διπλωματική εργασία, Αθήνα (2008)
- [ΤΕΕ, 2011] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος, «Απόψεις του ΤΕΕ/ΤΚΜ επί της ΜΠΕ του έργου «Μεταλλευτικές – Μεταλλουργικές εγκαταστάσεις Μεταλλείων

Κασσάνδρας της εταιρείας «ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΧΡΥΣΟΣ» Α.Ε.», ΤΕΕ Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας, Αρ. πρωτ. οικ. 3748, (2011)

[ΤΖΙΦΑΣ 12] Ιωάννης Τ.Τζίφας, «Ορυκτοχημεία Ακτινίδων σε ιζηματογενή πετρώματα της Δ. Ελλάδας», , Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή θετικών επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2012 (κεφ. 3, 4.4)

[ΤΣΑΓΚΑΡΛΗΣ, 1998] Γ. Τσαγκαρλής, «Τα υγρά απόβλητα στο νομό Θεσσαλονίκης», Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Θεσσαλονίκης, 4/νη Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Ελέγχου Πηγών Ρύπανσης και Υγειονομικής Προστασίας του Περιβάλλοντος, 450 σελίδες, (1998)

[ABABNEH, 2010] Z. Q. Ababneh, H. Al-Omari, M. Rasheed, T. Al-Najjar, A. M. Ababneh, «Assessment of gamma-emitting radionuclides in sediment cores from the Gulf of Aqaba, Red Sea», radiation Protection Dosimetry, Vol. 141, No. 3, pp. 289-298, (2010)

[AKOZCAN, 2013] S. Aközcan, «Distribution of natural radionuclide concentrations in sediment samples in Didim and Izmir Bay (Aegean Sea-Turkey) », Journal of Environmental Radioactivity 112, pp. 60-63, (2012)

[AKOZCAN, 2013] S. Akozcan, A. Ugur Gorgun, «Trace metal and radionuclide pollution in marine sediments of the Aegean Sea (Izmir Bay and Didim)», Environmental Earth Sciences 69:2351–2355, (2013)

[ALLER 1976] Robert C. Aller, J. Kirk Cochran, «²³⁴Th/²³⁸U disequilibrium in near shore sediment: particle reworking and diagenetic time scales», Earth and Planetary Science Letters 29, pp. 37-50 (1976)

[ANAGNOSTAKIS, 1996] M.J. Anagnostakis, E.P. Hinis, S.E. Simopoulos, M.G. Angelopoulos, «Natural radioactivity mapping of Greek surface soils», Environment International, The Natural Radiation Environment VI, Volume 22, Supplement 1, p. 3–8 (1996)

[ANZECC, 2000] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, «Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality», Vol. 2, paper No. 4, Chapter 8, October 2000

[BELLUCCI, 2002] L. G. Belluccia, M. Frignania, D. Paoluccib, M. Ravanellia, «Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area», The Science of the Total Environment 295, 35–49, (2002)

[BURTON, 2002] Jr. G. Allen Burton, «Sediment quality criteria in use around the world», The Japanese Society of Limnology, REVIEW Article, 3:65-75, (2002)

[CHRISTOPHORIDIS, 2007] A. Christophoridis, N. Stamatis, S. Orfanidis, «Sediment heavy metals of a Mediterranean coastal lagoon: Agiasma, Nestos Delta, Eastern Macedonia (Greece) », Transitional Waters Bulletin 4 pp. 33-43, (2007)

[CRISTOPHORIDIS, 2009] C. Christophoridis, D. Dedepsidis, K. Fytianos, «Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators», *Journal of Hazardous Materials* 168, 1082–1091, (2009)

[EDYTA 10] Edyta Łokas, Przemysław Wachniew, Dariusz Ciszewski, Piotr Owczarek, Nguyen Dinh Chau, «Simultaneous use of trace metals, ^{210}Pb and ^{137}Cs in floodplain sediments of a lowland river as indicators of anthropogenic impacts», *Water Air Soil* 207, pp. 57-71 (2010)

[EHMANN, 1991] W.D. Ehmann & D.E. Vance, «Ραδιοχημεία και Πυρηνικές Μέθοδοι Αναλύσεως», Ελληνική Ε.: Μακεδονικές Ε, California 1991

[EISSA, 2011] H.S. Eissa, M.E. Medhat, S.A. Said, E.K. Elmaghraby, «Radiation dose estimation of sand samples collected from different Egyptian beaches», *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 147, No. 4, pp. 533-540, (2011)

[ELEFThERIOU, 2013] G. Eleftheriou, C. Tsabaris, V.Kapsimalis, D.L. Patiris, E.G. Androulakaki, F.K. Pappa, M. Kokkoris, R. Vlastou, «Radionuclides and Heavy Metals Concentrations at the Seabed of NW Piraeus, Greece», *Proceedings for 22nd conference of the Hellenic Nuclear Physics Society*, May 2013, Athens, Greece, in press

[EL-TAHER, 2011] A. El-Taher, H.A. Madkour, «Distribution and environmental impacts of metals and natural radionuclides in marine sediments in-front of different wadies mouth along the Egyptian Red Sea Coast», *Applied Radiation and Isotopes* 69 550–558, (2011)

[EU 2003] European Commission, «Effluent and dose control from European Union NORM industries. Assessment of current situation and proposal for a harmonized community approach», *Radiation Protection* 135, Volume 1: Main Report, (2003)

[FLOROU, 1991] H Florou, P Kritidis, «Natural radioactivity in environmental samples from an island of volcanic origin (Milos, Aegean Sea) », *Marine Pollution Bulletin*, Vol.22, Issue 8, pp. 417–419, August 1991

[GARCIA 2009] J. Garcia-Orellana, J.M. Pates, P. Masqué, J.M. Bruach, J.A. Sanchez-Cabeza, « Distribution of artificial radionuclides in deep sediments of the Mediterranean Sea», *Science of the total Environment* 407, pp. 887-898 (2009)

[GILMORE, 2008] Gordon R.Gilmore, «Practical Gamma-ray Spectrometry», *Nuclear Training Services Ltd*, Warrington, UK, 2008, 2nd edition

[GRIGORIADOU, 2008] A. Grigoriadou, J. Schwarzbauer, A. Georgakopoulos, «Molecular indicators for pollution source identification in marine and terrestrial water of the industrial area of Kavala city, North Greece», *Environmental Pollution* 151 pp. 231-242 (2008)

[KALFAS, 2011] C. A. Kalfas, *Proceedings for 20th conference of the Hellenic Nuclear Physics Society*, 27-28 May 2011, Athens, Greece

- [KARAGEORGIS, 2012] A.P. Karageorgis, G. Kambouri, A. Papageorgiou, «Determination of trace elements in coastal sediment HCMR X-Ray laboratory», Lab Code No 11, Intercomparison Exercise IAEA-458, Hellenic Centre of Marine Research, (2012)
- [KARAGEORGIS, 2012] A. P. Karageorgis, A. Sioulas, E. Krasakopoulou, C. L. Anagnostou, G. A. Hatiris, H. Kyriakidou, K. Vasilopoulos, «Geochemistry of surface sediments and heavy metal contamination assessment: Messolonghi lagoon complex, Greece», *Environmental Earth Sciences* 65:1619–1629, (2012)
- [KARAGIANNIDI, 2009] Th. Karagiannidi, H. Papaefthymiou, G. Papatheodorou, «Radioactive impact of a bauxite beneficiation plant in the Itea Gulf (Gulf of Corinth, Greece)», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 279, No.3 pp. 923–934, (2009)
- [KELEPERTZIS, 2006] A. Kelepertsis, A. Argyraki, D. Alexakis, «Multivariate statistics and spatial interpretation of geochemical data for assessing soil contamination by potentially toxic elements in the mining area of Stratoni, north Greece», *Geochemistry Exploration, Environment, Analysis*, Vol 6, pp. 349-355, (2006)
- [KELEPERTZIS, 2012] E. Kelepertzis, A. Argyraki, E. Daftsis, «Geochemical signature of surface water and stream sediments of a mineralized drainage basin at NE Chalkidiki, Greece: A pre-mining survey», *Journal of Geochemical Exploration*, 114 pp. 70-81, (2012)
- [KUEHL, 2012] Steven A. Kuehl, Michael E. Ketterer, Jennifer L. Miselis, «Extension of $^{239+240}\text{Pu}$ sediment geochronology to coarse-grained marine sediments», *Continental Shelf Research* 36, pp. 83-88 (2012)
- [LAZARIDOU, 2004] M. Lazaridou-Dimitriadou, C. Koukoumidis, E. Lekka, G. Gaidagis, «Integrative evaluation of the ecological quality of metalliferous streams (Chalkidiki, Macedonia, Hellas)», *Environmental Monitoring and Assessment* 91: 59–86, (2004)
- [LEO, 1987] W.R.Leo, «Techniques for Nuclear and Particle Physics, A How-to Approach», Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987
- [MAHMOUD, 2013] Mahmoud A. Radi Dar, Abeer A. El-Saharty, «Some Radioactive elements in the coastal sediments of the Mediterranean Sea», *Radiation Protection Dosimetry* Vol. 153, No. 3, pp. 361–368, (2013)
- [MARION, 2010] C. Marion, F. Dufois, M. Arnaud, C. Vella, «In situ record of sedimentary processes near the Rhone River mouth during winter events (Gulf of Lions, Mediterranean Sea)», *Continental Shelf Research* 30, pp. 1-95-1107 (2010)
- [MOON, 2003] Duk-Soo Moon, Gi-Hoon Hong, Young Il Kim, Mark Baskaran, Chang Soo Chung, Suk Hyun Kim, Hee-Jun Lee, Sang-Han Lee, Pavel P. Povinec, «Accumulation of anthropogenic and natural radionuclides in bottom

sediments of the Northwest Pacific Ocean», *Deep-Sea Research II* 50, pp. 2649-2673 (2003)

[MUIR, 2005] G.K.P. Muir, J.M. Pates, A.P. Karageorgis, H. Kaberi, «²³⁴Th:²³⁸U disequilibrium as an indicator of sediment resuspension in Thermaikos Gulf, northwestern Aegean Sea», *Continental Shelf Research* 25 pp. 2476–2490, (2005)

[MULHOLLAND, 1992] Patrick J. Mulholland, Curtis R. Olsen, “Marine Origin of Savannah River Estuary Sediments: Evidence from Radioactive and Stable Isotopes Tracers”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 34, pp. 95-107 (1992)

[ORTEC, 2000] E.G. & G. ORTEC, *In Situ Spectroscopy M-1-B32 M-1 Setup Supervisor Program, Software User’s Manual. Part No. 779980, Oak Ridge, 2000.*

[PAPASTEFANO, 2006] C. Papastefanou, S. Stoulos, A. Ioannidou, M. Manolopoulou, «The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact», *Journal of Environmental Radioactivity* 89, pp. 188-198, (2006)

[PAPAEFTHYMI, 2007] H. Papaefthymiou, G. Papatheodorou, A. Moustakli, D. Christodoulou, M. Geraga, «Natural radionuclides and ¹³⁷Cs distributions and their relationship with sedimentological processes in Patras Harbour, Greece », *Journal of Environmental Radioactivity* 94, pp. 55-74 (2007)

[PAPAEFTHYMI, 2011] H.V. Papaefthymiou, G. Chourdakis, J. Vakalas, «Natural radionuclides content and associated dose rates in fine-grained sediment from Patras – Rion sub-basins, Greece», *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 143, No. 1, pp. 117–124, (2011)

[PAPAEFTHYMI, 2013] H. Papaefthymiou, D. Athanasopoulos, G. Papatheodorou, M. Iatrou, M. Geraga, «Uranium and other natural radionuclides in the sediments of a Mediterranean fjord-like embayment, Amvrakikos Gulf (Ionian Sea), Greece», *Journal of Environmental Radioactivity* 122, pp. 43-54 (2013)

[PAPASTERGIOS, 2010] G. Papstergios, A. Fillipidis, J.L. Fernandez-Turiel, D. Gimeno, C. Sikalidis, «Distribution of Potentially Toxic Elements in Sediments of an Industrialized Coastal Zone of the Northern Aegean Sea», *Environmental Forensics*, 11:282–292, (2010)

[SAC, 2012] M.M. Sac, F. Ortak, M.N. Kumru, M. Ichedef, S. Sert, «Determination of radioactivity and heavy metals of Bakircay river in Western Turkey», *Applied Radiation and Isotopes* 70 pp. 2494–2499. (2012)

[SIAVALAS, 2013] G. Siavalas, D. Werner, H.K. Karapanagioti, B.F.J. Bowler, K. Christanis, «Comparison of methods for the characterization and quantification of carbon forms in estuarine and marine sediments from coal mining regions», *Organic Geochemistry*, 59 pp. 61-74, (2013)

[SIMOPOULOS, 1989] S.E. Simopoulos, «Soil sampling and ¹³⁷Cs analysis of the Chernobyl fallout in Greece», *International Journal of Radiation*

Applications and Instrumentation, Part A, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 40, No. 7, pp. 607-613, (1989)

[STAMATIS, 2002] N. Stamatis, D. Ioannidou, A. Christoforidis, E. Koutrakis, «Sediment Pollution by heavy metals in the Strymonikos and Ierissos Gulfs, North Aegean Sea, Greece», Environmental Monitoring and Assessment 80 pp.33-49, 2002

[SYLAIOS, 2006] G. Sylaios, E. Koutrakis, A. Kallianiotis, «Hydrographic variability, nutrient distribution and water mass dynamics in Strymonikos Gulf (Northern Greece)», Continental Shelf Research 26, pp. 217–235, (2006)

[SYLAIOS, 2009] G.K. Sylaios, V.A. Tsihrintzis «A Budget Model to Scale Nutrients Biochemical Cycles in Two Semieclosed Gulfs», Environment Model Asses, 14 pp. 59-72, (2009)

[GETANEH, 2006] Getaneh Worash, Alemayehu Tamiru, «Metal contamination of the environment by placer and primary gold mining in the Adola region of southern Ethiopia», Environmental Geology 50: 339-352, (2006)

[TSABARIS, 2012] C.Tsabaris, V. Kapsimalis, G. Eleftheriou, M. Laubenstein, H. Kaberi, W. Plastino, «Determination of ¹³⁷Cs activities in surface sediments and derived sediment accumulation rates in Thessaloniki Gulf, Greece», Environmental Earth Science, 67 pp. 833-843 (2012)

[TSIKRITZIS, 2008] L.I. Tsikritzis, M. Fotakis, N. Tzimkas, N. Kolovos, R. Tsikritzi, «Distribution and correlation of the natural radionuclides in a coal mine of the West Macedonia Lignite Center (Greece)», Journal of Environmental Radioactivity 99 pp. 230-237,(2008)

[UNSCEAR, 2000] UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation), «Sources and Effects of Ionizing Radiation», Report to the General Assembly with Annexes, (New York: United Nations), (2000)

[USEPA, 2000] United States Environmental Protection Agency, «Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines», EPA 905/R-00/007 June 2000

[XUEQIANG, 2005] Xueqiang Lu, Eiji Matsumoto, «Recent sedimentation rates derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs methods in Ise Bay, Japan», Estuarine, Coastal and Shelf Science 65, pp.83-93 (2005)

[YOUNG, 1991] Hugh D.Young, «Σύγχρονη Φυσική», Pittsburgh, Pennsylvania, 1991

[ZOTIADIS, 1997] V.Zotiadis, A. Kelepertzis, «Pollution of bottom sediments from the Aegean region south-east of the Lavreotiki Peninsula, as an impact of the mining activity of Lavrioin sulfide deposits, Greece», Engineering geology and the environment. Proceedings symposium, Athens, Vol. 2, 1997, Pages 2297-2300, (1997)