



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΗΠΕΙΡΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ Ε.Π.
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΣ ΗΠΕΙΡΟΥ**

**Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Περιφέρειας Ηπείρου
2014-2020**



Ειδική Υπηρεσία Διαχείρισης Επιχειρησιακού Προγράμματος Περιφέρειας Ηπείρου

  Με την συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης 

**Έργο : «ΜΕΛΕΤΗ, ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ
ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ ΕΠΙ ΤΗΣ ΔΕΛΤΑΪΚΗΣ
ΑΚΤΟΓΡΑΜΜΗΣ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ»
Αρ. Σύμβασης : 5006050**

**«Π2.2» ΠΑΡΑΔΟΤΕΟ
«Αναλυτική τεχνική έκθεση με όλα τα αποτελέσματα των
εργαστηριακών μετρήσεων της Φωταύγειας και τον
προσδιορισμό του ρυθμού ιζηματογένεσης της περιοχής»**

Ιωάννινα, 17/09/2018

Περιεχόμενα

1. Περιγραφή της τεχνικής χρονολόγησης της Οπτικά Διεγειρόμενης Φωταύγειας	1
1.1 Συνοπτική περιγραφή φυσικών αρχών της μεθόδου	1
1.2 Εκτίμηση ισοδύναμης δόσης	3
1.3 Πειραματικός εξοπλισμός μέτρησης ισοδύναμης δόσης	4
1.4 Πρωτόκολλα μέτρησης ισοδύναμης δόσης	11
1.5 Προκαταρκτικοί έλεγχοι δείγματος	14
1.6 Εκτίμηση ρυθμού δόσης	16
1.6.1 Φυσική ραδιενέργεια	16
1.6.2 Εξίσωση υπολογισμού ρυθμού δόσης (D) – Εξίσωση ηλικίας	18
2. Ερευνητικές γεωτρήσεις – Πυρηνοληψία – Δειγματοληψία	20
2.1 Συνοπτική παρουσίαση θέσεων πυρηνοληψίας - δειγματοληψίας	20
2.2 Επεξεργασία δειγμάτων στο εργαστήριο	21
3. Μετρήσεις ΟΔΦ – Εκτιμήσεις ρυθμών δόσης	24
3.1 Αποτελέσματα προκαταρκτικών ελέγχων ΟΔΦ των δειγμάτων	24
3.1.1 Αποτελέσματα bleaching test	24
3.1.2. Αποτελέσματα ελέγχου προθέρμανσης	25
3.1.3. Αποτελέσματα ελέγχου ανάκτησης δόσης	26
3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ισοδύναμων δόσεων	27
Βιβλιογραφικές αναφορές	38

1. Περιγραφή της τεχνικής χρονολόγησης της Οπτικά Διεγερόμενης Φωταύγειας

1.1 Συνοπτική περιγραφή φυσικών αρχών της μεθόδου

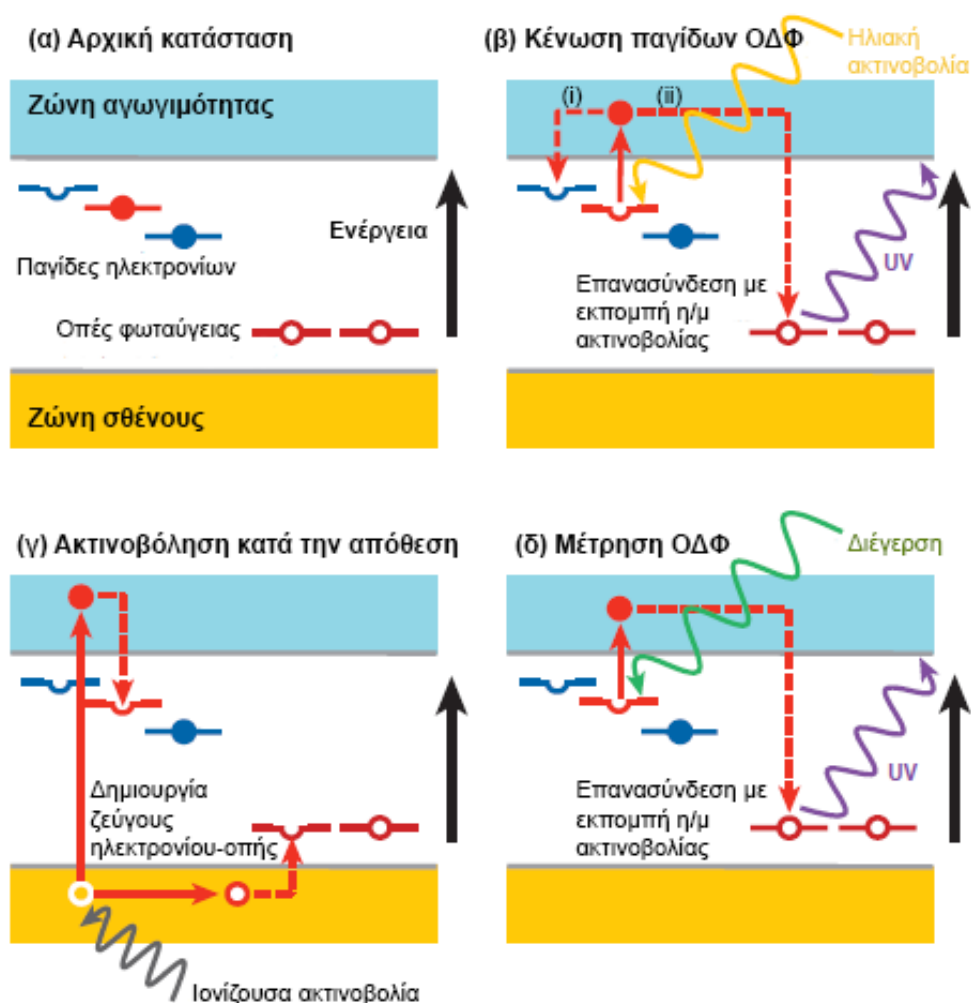
Η χρονολόγηση με την τεχνική της Οπτικά Διεγερόμενης Φωταύγειας (ΟΔΦ) στηρίζεται στη μέτρηση της ποσότητας των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (ισοδύναμη δόση), η οποία σε συνδυασμό με τον υπολογισμό του ρυθμού αποθήκευσης αυτών (ρυθμός δόσης) μπορεί να παράξει μια εκτίμηση της χρονικής διάρκειας απόθεσης του δείγματος που χρονολογείται. Στη συνέχεια της παραγράφου, αναλύεται ο βασικός μηχανισμός της ΟΔΦ, ενώ στις επόμενες παραγράφους αναλύονται οι μέθοδοι εκτίμησης της ισοδύναμης δόσης και του ρυθμού δόσης.

Στην Εικόνα 1 (τροποποιημένη από Rhodes, 2011) παρουσιάζεται μια απλουστευμένη εκδοχή του ενεργειακού διαγράμματος ενός χρονολογήσιμου ορυκτού, όπως ο χαλαζίας καθώς και η αρχή της χρονολόγησης με ΟΔΦ. Με κόκκινο χρώμα αποτυπώνονται οι φωτοευαίσθητες παγίδες ηλεκτρονίων (παγίδες ΟΔΦ), ενώ με μπλε οι μη φωτοευαίσθητες παγίδες ηλεκτρονίων.

Ο μηχανισμός συνοπτικά παρουσιάζει τέσσερα στάδια. Αρχικά, όταν ένα ορυκτό βρίσκεται αποθεμένο και θαμμένο σε κάποια περιοχή, αναμένεται στις παγίδες ΟΔΦ να βρίσκονται παγιδευμένα ηλεκτρόνια τα οποία εγκλωβίστηκαν εκεί κατά τη διάρκεια διαδικασιών διαζωνικής διέγερσης και εν συνεχεία αποδιέγερσής τους (Εικόνα 1α). Τη διέγερση των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου προκαλεί η ραδιενέργεια του περιβάλλοντος στην περιοχή απόθεσης.

Όταν το ορυκτό, μέσω διαφόρων γεωλογικών μηχανισμών διάβρωσης, μετακινηθεί από την αρχική του θέση προς μια νέα περιοχή απόθεσης αναμένεται να βρεθεί υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός (Εικόνα 1β). Στη φάση αυτή οι φωτοευαίσθητες παγίδες της ΟΔΦ «αδειάζουν» καθώς τα εγκλωβισμένα σε αυτές ηλεκτρόνια, μέσω της ενέργειας που απορροφούν από την ηλιακή ακτινοβολία, απελευθερώνονται από τις παγίδες τους και διερχόμενα από τη ζώνη αγωγιμότητας μπορούν είτε να επανεγκλωβιστούν σε άλλες μη φωτοευαίσθητες παγίδες – ενεργειακές στάθμες (διαδρομή (i) Εικόνα 1β) είτε να ενωθούν με τις αντίστοιχες οπές (διαδρομή (ii) Εικόνα 1β) εκπέμποντας ταυτόχρονα ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους. Η διαδικασία αυτή στη διεθνή βιβλιογραφία αποκαλείται «bleaching» ενώ στα ελληνικά αποδίδεται με το μονολεκτικό όρο «κένωση» ή «κένωση παγίδων ΟΔΦ». Με τον μηχανισμό αυτό όλες, ή σχεδόν όλες οι παγίδες ΟΔΦ αδειάζουν

«σβήνοντας» από τον κρύσταλλο τις επιδράσεις που είχε υποστεί στην προηγούμενη θέση του.



Εικόνα 1: Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού διαγράμματος ενός χρονολογίσιμου ορυκτού. Με κόκκινο χρώμα αποτυπώνονται οι φωτοευαίσθητες παγίδες ηλεκτρονίων (παγίδες ΟΔΦ), ενώ με μπλε οι μη φωτοευαίσθητες παγίδες ηλεκτρονίων. Τα (α), (β), (γ) και (δ) περιγράφονται αναλυτικά στο κείμενο.

Μετά την απόθεσή του ως ίζημα στην καινούρια θέση το ορυκτό αρχίζει να υφίσταται ξανά ακτινοβόληση από ιονίζουσα ακτινοβολία που προέρχεται κυρίως από τα ραδιενεργά στοιχεία του νέου περιβάλλοντος (ουράνιο (U), θόριο (Th), κάλιο (K), ρουβίδιο (Rb) και την κοσμική ακτινοβολία. Ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους διεγείρονται λόγω της ιονίζουσας ακτινοβολίας, δημιουργώντας ζεύγη «ηλεκτρονίων - οπών», μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ αποδιεγειρόμενα κάποια εξ αυτών παγιδεύονται εκ νέου στις παγίδες ΟΔΦ (Εικόνα 1γ). Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαρκέσει χιλιάδες χρόνια έως ότου διακοπεί από μια νέα διάβρωση - μεταφορά του ορυκτού ή τη συλλογή του προς χρονολόγηση.

Στο εργαστήριο το ορυκτό που χρονολογείται υφίσταται ακτινοβολία με κατάλληλη ακτινοβολία ώστε τα παγιδευμένα στις παγίδες ΟΔΦ ηλεκτρόνια να διεγερθούν και να επανασυνδεθούν με τις αντίστοιχες οπές. Μετρώντας την υπεριώδη ακτινοβολία που εκλύεται κατά τη διαδικασία αυτή εκτιμάται το πλήθος των παγιδευμένων ηλεκτρονίων (ισοδύναμη δόση) (Εικόνα 1δ).

1.2 Εκτίμηση ισοδύναμης δόσης

Η εκτίμηση της ισοδύναμης δόσης, ή αλλιώς «παλαιοδόσης», του δείγματος που μελετάται αποσκοπεί στον καθορισμό της συνολικής ιονίζουσας ακτινοβολίας που έχει δεχτεί το δείγμα όσο παραμένει αποθετισμένο στο φυσικό περιβάλλον (Aitken, 1985). Η εκτίμηση αυτή στηρίζεται στη μέτρηση του πλήθους φωτονίων που γεννώνται κατά την εκπομπή ακτινοβολίας λόγω φωταύγειας. Γενικά μπορούμε να θεωρήσουμε πως το σήμα της φωταύγειας αυξάνεται (μέχρι μια μέγιστη τιμή) όσο αυξάνεται το ποσό ιονίζουσας ακτινοβολίας που έχει δεχτεί το δείγμα. Η γραφική αναπαράσταση των παραμέτρων αυτών αποκαλείται «αυξητική καμπύλη» (growth curve). Ενδεικτικά παρουσιάζεται η Εξίσωση 1 που πρότειναν οι Roberts και Duller (2004) και η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ της έντασης του σήματος φωταύγειας (I) και της δόσης (=ποσό ιονίζουσας ακτινοβολίας) (D) που δέχεται ένας κρύσταλλος χαλαζία.

$$I = I_0 + I_{\max} \left(1 - e^{-\frac{D}{D_0}} \right) \quad \text{Εξ. (1)}$$

όπου

I_0 = αρχική απόκλιση από το μηδέν

I_{\max} = μέγιστη τιμή σήματος

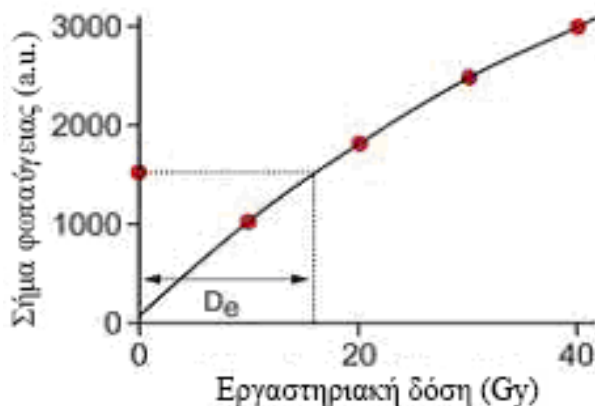
D_0 = παράμετρος που καθορίζει το ρυθμό πλήρωσης των παγίδων ΟΔΦ

Από την παραπάνω εξίσωση γίνεται σαφές πως ο ρυθμός αύξησης του σήματος φωταύγειας μειώνεται με την αύξηση της δόσης. Πιο συγκεκριμένα, όσο η δόση (D) παραμένει χαμηλή η σχέση μεταξύ των I και D είναι γραμμική. Από κάποια τιμή και μετά, ωστόσο, η γραμμικότητα αυτή «σπάει» και η ένταση του σήματος (I) τείνει ασυμπτωτικά προς τη μέγιστη τιμή (I_{\max}). Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως κάθε κρύσταλλος περιέχει έναν πεπερασμένο αριθμό παγίδων ΟΔΦ, ο οποίος και καθορίζει τη μέγιστη τιμή που μπορεί να έχει το σήμα της φωταύγειας (Robert and Duller, 2004). Τα διαφορετικά χαρακτηριστικά

(μέγεθος, γεωμετρία, διαδικασία σχηματισμού κ.α) του κάθε κρυστάλλου καθορίζουν τόσο το πλήθος των παγίδων ΟΔΦ που περιέχει όσο και τον τρόπο αλληλεπίδρασής του με την ιονίζουσα ακτινοβολία. Συνεπώς, δεν μπορεί να υπάρξει μια «παγκόσμια» σχέση μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων η οποία θα μας επέτρεπε να καθορίσουμε το ποσό ιονίζουσας ακτινοβολίας που έχει δεχτεί ένας κρύσταλλος με μια απλή μέτρηση του σήματος φωταύγειας που γεννά.

Προκειμένου να γίνει εφικτός αυτός ο καθορισμός έχουν αναπτυχθεί δύο βασικές μέθοδοι: η μέθοδος της «προσθετικής δόσης» (additive dose) και η μέθοδος της «αναγεννώμενης δόσης» (regenerative dose).

Στη συγκεκριμένη έρευνα εφαρμόστηκε η μέθοδος της αναγεννώμενης δόσης (Εικόνα 2). Στην περίπτωση αυτή μετράται αρχικά το σήμα φωταύγειας του δείγματος το οποίο οφείλεται στη «φυσική» δόση ιονίζουσας ακτινοβολίας («φυσικό σήμα») που έχει δεχθεί στο περιβάλλον. Στη συνέχεια, το δείγμα ακτινοβολείται με διάφορες εργαστηριακές δόσεις ιονίζουσας ακτινοβολίας και μετράται κάθε φορά το σήμα φωταύγειας που παράγει. Από τα δεδομένα αυτά δημιουργείται η αυξητική καμπύλη πάνω στην οποία προβάλλεται το φυσικό σήμα και προσδιορίζεται έτσι η ποσότητα ιονίζουσας ακτινοβολίας που έχει δεχθεί το δείγμα στο περιβάλλον (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου «αναγεννώμενης δόσης». Με τη μέθοδο αυτή η ισοδύναμη δόση προκύπτει από την προβολή του φυσικού σήματος πάνω στην καμπύλη των μετρήσεων (Duller, 2004).

1.3 Πειραματικός εξοπλισμός μέτρησης ισοδύναμης δόσης

Οι χρονολογήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα έρευνα διενεργήθηκαν στο Εργαστήριο Αρχαιομετρίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» το οποίο είναι εξοπλισμένο με το σύστημα TL/OSL-DA-15 της RISØ, κατάλληλο για μετρήσεις ΟΔΦ και Θερμοφωταύγειας (Εικόνα 3).

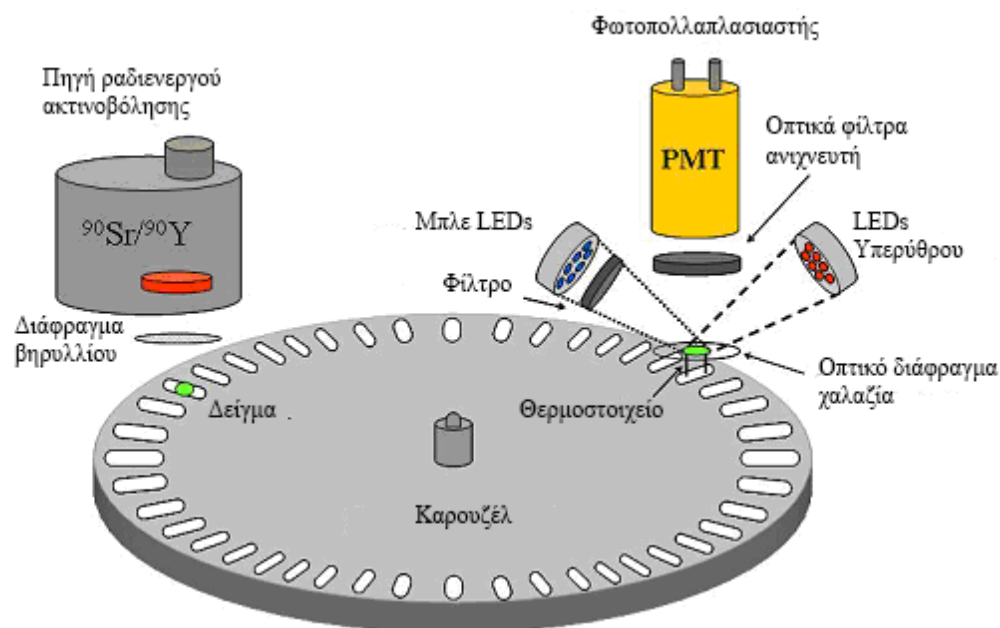


Εικόνα 3: Διάταξη ΟΔΦ του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Η διάταξη αποτελείται από δύο κύρια μέρη: τη μονάδα ελέγχου (Controller), η οποία συνδέεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του οποίου προγραμματίζεται, και τη συσκευή μέτρησης (Reader).

Η μονάδα ελέγχου μεταφέρει στη συσκευή μέτρησης όλες τις απαραίτητες εντολές για την εκτέλεση των μετρήσεων, έτσι όπως έχουν προγραμματιστεί από το χρήστη, διενεργεί διαδικασίες ελέγχου της συσκευής μέτρησης, ενώ διαθέτει επίσης κατάλληλη οθόνη μέσω της οποίας ενημερώνει το χρήστη για τη διαδικασία της μέτρησης ή τυχόν προβλήματα που έχουν παρουσιαστεί.

Η συσκευή μέτρησης αποτελείται από τρία επί μέρους συστήματα: το σύστημα ανίχνευσης ακτινοβολίας, το σύστημα διέγερσης φωταύγειας και το σύστημα ραδιενεργού ακτινοβόλησης. Η συσκευή διαθέτει επίσης “carousel” πάνω στο οποίο τοποθετούνται τα δισκία (aliquots) που περιέχουν το προς χρονολόγηση υλικό. Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής μέτρησης δίνεται στην Εικόνα 4.

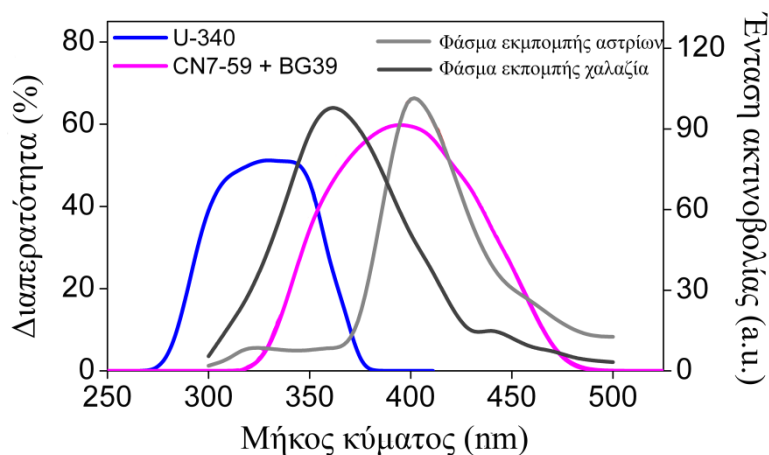


Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης TL/OSL-DA-15 (τροποποιημένο από «Guide to “The Risø TL/OSL Reader”»).

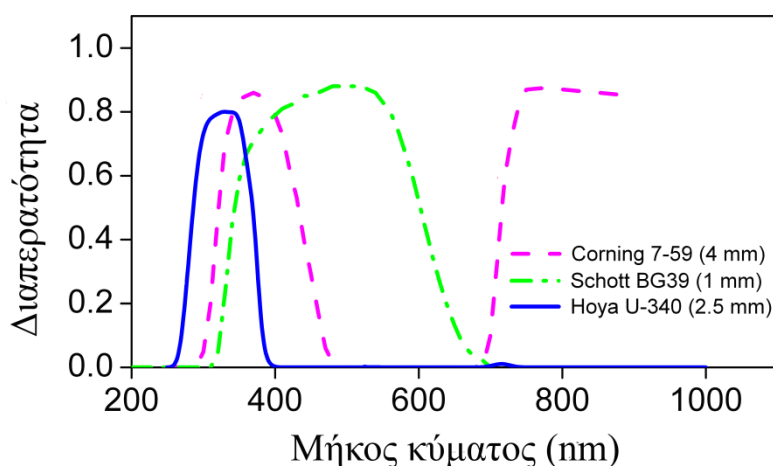
Το σύστημα ανίχνευσης η/μ ακτινοβολίας αποτελείται από τον φωτοπολλαπλασιαστή EMI 9235QB που εμφανίζει μέγιστη διακριτική ικανότητα στην περιοχή 200-400 nm, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για μέτρηση τόσο χαλαζία όσο και αστρίων. Η στερεά γωνία ανίχνευσης του φωτ/ση είναι περίπου 0.4 sr. Τα φάσματα εκπομπής των ορυκτών αυτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 5. Στο σύστημα αυτό εντάσσονται επίσης τα οπτικά φίλτρα Hoya U-340 (7.5 mm thick. $\phi = 45$ mm), Schott BG 39 (2 mm thick. $\phi = 45$ mm) και Corning 7-59 (4 mm thick. $\phi = 45$ mm). Οι διαπερατότητες των φίλτρων αυτών δίνονται στην Εικόνα 6, ενώ στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται, μεταξύ άλλων, η διαπερατότητα που εμφανίζει ο συνδυασμός των οπτικών φίλτρων Corning 7-59 και Schott BG 39 τα οποία χρησιμοποιούνται ως «πακέτο» (blue filter rack) κατά τη μέτρηση δειγμάτων αστρίου. Στις μετρήσεις χαλαζία γίνεται χρήση του οπτικού φίλτρου U-340.

Το σύστημα διέγερσης φωταύγειας αποτελείται από τη μονάδα θέρμανσης του δείγματος και τη μονάδα ακτινοβολίας με ακτινοβολία. Η μονάδα θέρμανσης διαθέτει ένα θερμοστοιχείο (Εικόνα 7a) και ένα μηχανισμό ανύψωσης του δισκίου (aliquot) που φέρει το δείγμα (Εικόνα 7b) ενώ είναι τοποθετημένη ακριβώς κάτω από το φωτοπολλαπλασιαστή, ώστε ανυψούμενο το δείγμα να πλησιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο το φωτοπολλαπλασιαστή. Η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να θερμάνει ένα δείγμα είναι 700 °C με ρυθμό θέρμανσης που καθορίζεται από το χρήστη και μπορεί να κυμαίνεται από 0.1 έως 10 K/s. Για την ψύξη της μονάδας χρησιμοποιείται αέριο

άζωτο που προστατεύει επίσης από τυχόν οξειδώσεις των μετάλλων όταν χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες.

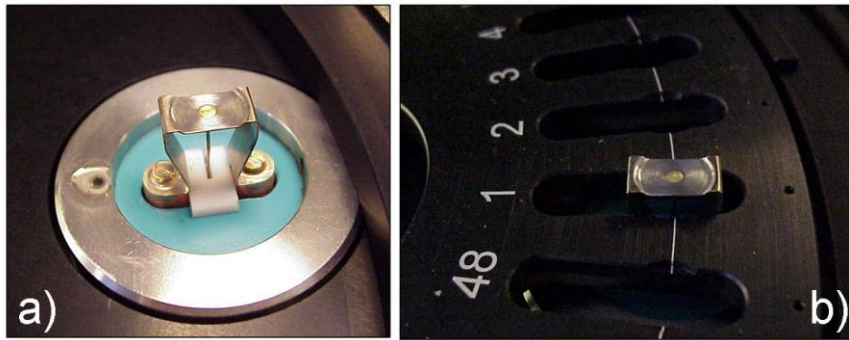


Εικόνα 5: Τα φάσματα εκπομπής των αστρίων και του χαλαζία σε συνδυασμό με τις διαπερατότητες των οπτικών φίλτρων U-340 και του «πακέτου» των οπτικών φίλτρων Corning 7-59 και Schott BG 39 (τροποποιημένο από «Guide to “The Risø TL/OSL Reader”»).



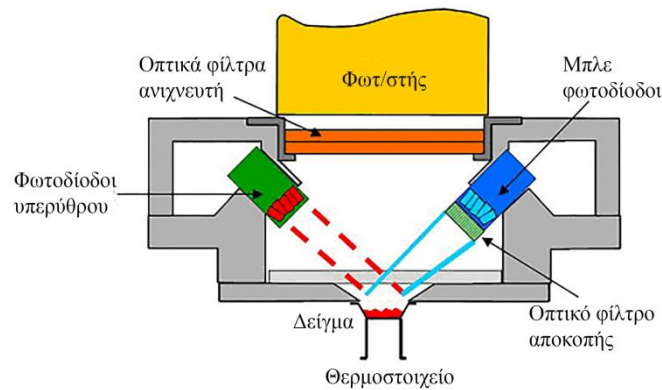
Εικόνα 6: Καμπύλες διαπερατότητας των οπτικών φίλτρων που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις ΟΔΦ με το σύστημα TL/OSL-DA-15 (τροποποιημένο από «Guide to “The Risø TL/OSL Reader”»).

Η μονάδα θέρμανσης μπορεί να χρησιμοποιείται αυτόνομα για μετρήσεις Θερμοφωταύγειας ή σε συνδυασμό με τη μονάδα ακτινοβολήσης με ακτινοβολία για μετρήσεις ΟΔΦ.



Εικόνα 7 (a) Κοντινή άποψη του θερμοστοιχείου που χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του δείγματος, (b) Το θερμοστοιχείο μαζί με το “carousel” που φέρει τα δισκία των δειγμάτων (τροποποιημένο από «Guide to “The Risø TL/OSL Reader”»).

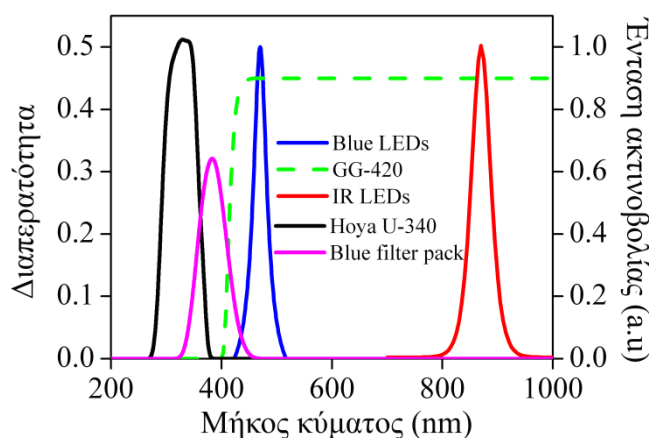
Η μονάδα ακτινοβολίας με η/μ ακτινοβολία (Bøtter-Jensen et al., 2000) διαθέτει δύο πηγές ακτινοβολίας: 1) Φωτοδιόδους υπερύθρου (IR LEDs) και 2) Φωτοδιόδους μπλε χρώματος (Blue LEDs). Σχηματική αναπαράσταση της μονάδας αυτής παρουσιάζεται στην Εικόνα 8 ενώ τα φάσματα εκπομπής των δύο παραπάνω πηγών δίνονται στην Εικόνα 9. Οι φωτοδιόδοι είναι χωρισμένες σε 7 ομάδες (3 ομάδες IR LEDs + 4 ομάδες Blue LEDs) με την κάθε ομάδα να περιέχει 7 φωτοδιόδους. Οι ομάδες αυτές είναι τοποθετημένες περιμετρικά του δείγματος με την κάθε φωτοδίοδο να είναι εστιασμένη στο δείγμα. Η απόσταση μεταξύ φωτοδιόδων και δείγματος είναι περίπου 20 mm.



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της μονάδας που περιέχει τις φωτοδιόδους υπερύθρου και μπλε χρώματος (τροποποιημένο από Bøtter-Jensen et al., 2010).

Οι φωτοδιόδοι υπερύθρου (Vishay TSFF 5210) εκπέμπουν στα 870 nm (FWHM = 40 nm) ενώ όταν λειτουργούν όλες σε πλήρη ισχύ παράγουν ένταση ακτινοβολίας στη θέση του δείγματος ίση περίπου με 145 mW/cm^2 (Bøtter-Jensen et al., 2003). Η συγκεκριμένη πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται κυρίως για μέτρηση δειγμάτων αστρίου, ενώ χρήση της γίνεται επίσης και για μετρήσεις δειγμάτων χαλαζία.

Οι φωτοδιόδοι μπλε χρώματος (NICHIA type NSPB-500AS) εκπέμπουν στα 470 nm (FWHM = 20 nm) ενώ όταν λειτουργούν όλες σε πλήρη ισχύ παράγουν ένταση ακτινοβολίας στη θέση του δείγματος ίση περίπου με 80 mW/cm^2 (Bøtter-Jensen et al., 2003β). Το πλεονέκτημα από τη χρήση μπλε φωτοδίοδων είναι η γρήγορη «εκφόρτιση» των κόκκων χαλαζία που επιτυγχάνεται με τη μικρού μήκους κύματος ακτινοβολία, ωστόσο, υπάρχει το μειονέκτημα πως το φάσμα εκπομπής των διόδων αυτών περιέχει επίσης ακτινοβολίες μικρότερου μήκους κύματος που είναι στην περιοχή της διακριτικής ικανότητας του φωτοπολλαπλασιαστή. Προκειμένου να μειωθεί στον μέγιστο βαθμό η επίδραση αυτών των ακτινοβολιών στις μετρήσεις του φωτοπολλαπλασιαστή τοποθετείται μπροστά από την κάθε ομάδα διόδων το οπτικό φίλτρο GG-420 (cut-off filter) (Εικόνα 9) ώστε να αποκόπτει τις ανεπιθύμητες ακτινοβολίες.



Εικόνα 9: Τα φάσματα εκπομπής των διόδων υπερύθρου και μπλε φωτός σε συνδυασμό με τις καμπύλες διαπερατότητας των χρησιμοποιούμενων οπτικών φίλτρων (τροποποιημένο από Bøtter-Jensen et al., 2010).

Στην παρούσα έρευνα έγινε χρήση της ακτινοβολίας με σταθερής έντασης η/μ ακτινοβολία (continuous wave, CW-mode). Για λόγους απλοποίησης της ορολογίας, στα επόμενα η ακτινοβολία του δείγματος με η/μ ακτινοβολία (στην περιοχή του ορατού ή του υπερύθρου) θα αποδίδεται με τον όρο «οπτική διέγερση». Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται διεθνώς (optical stimulation), έστω και αν δεν είναι απόλυτα ακριβής αφού το υπέρυθρο φάσμα των συχνοτήτων δεν γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι άρα δεν μπορεί να χαρακτηριστεί «ορατό».

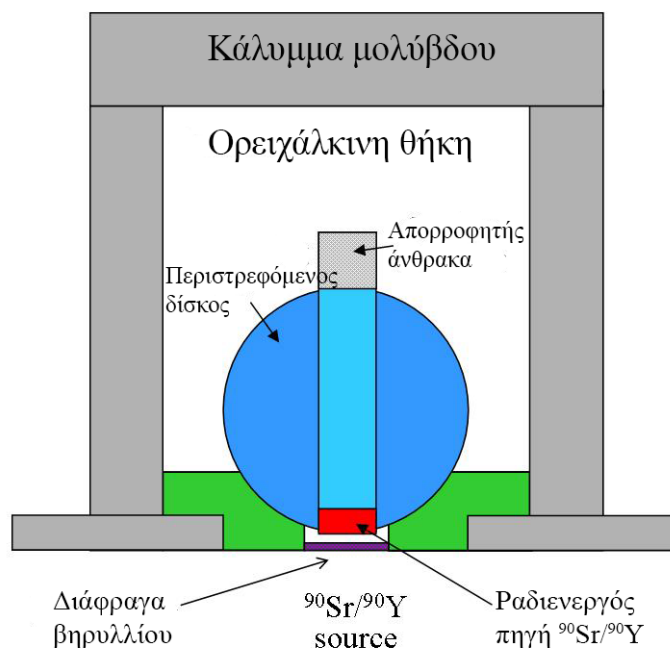
Το σύστημα ραδιενεργού ακτινοβολίας της συσκευής περιλαμβάνει τη ραδιενεργό πηγή β ακτινοβολίας $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ η οποία εκπέμπει σωματίδια μέγιστης ενέργειας περίπου 2.3 MeV και έχει χρόνο ημιζωής 30 έτη. Προκειμένου να είναι εφικτός ο υπολογισμός του ρυθμού δόσης κάθε οργάνου ο κατασκευαστής έχει ορίσει μια διαδικασία

βαθμονόμησής του η οποία στηρίζεται στη χρήση πρότυπου δείγματος χαλαζία. Για τη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα ο ρυθμός δόσης υπολογίστηκε στην τιμή των 6.87 Gy/min.

Η ραδιενεργός πηγή είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό μιας θωρακισμένης διάταξης η οποία βρίσκεται εγκατεστημένη σε τέτοιο σημείο στη συσκευή μέτρησης, ώστε το δείγμα που ακτινοβολείται να είναι σε απόσταση περίπου 7 mm. Σχηματική αναπαράσταση (τομή) της διάταξης αυτής δίνεται στην Εικόνα 10. Συγκεκριμένα, η πηγή τοποθετείται σε κατάλληλο σημείο ενός περιστρεφόμενου δίσκου κατασκευασμένου από ατσάλι, ενώ πίσω από αυτήν βρίσκονται διαδοχικά ένα κυλινδρικό στέλεχος αλουμινίου, ένα κυλινδρικό στέλεχος μολύβδου και ένα κυλινδρικό στέλεχος αλουμινίου. Το σύστημα του δίσκου μπορεί να περιστρέφεται με τέτοιο τρόπο, ώστε όταν χρειάζεται να ακτινοβοληθεί το δείγμα, η πηγή περιστρέφεται και τοποθετείται πάνω από το διάφραγμα βηρυλλίου (Εικόνα 10). Αντιδιαμετρικά από την πηγή τοποθετείται επίσης ένα κυλινδρικό στέλεχος από άνθρακα το οποίο λειτουργεί ως απορροφητής των σωματιδίων β που εκπέμπει η πηγή όταν αυτή δεν είναι στραμμένη προς το δείγμα. Ο δίσκος περιβάλλεται από ορείχαλκο και προστατευτικό στρώμα μολύβδου. Η όλη διάταξη καλύπτεται από αλουμινένιο περίβλημα.

Για την εκτέλεση των μετρήσεων με το παραπάνω σύστημα απαιτείται από το χρήστη ο καθορισμός διαφόρων παραμέτρων (παρουσιάζονται αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο) μέσω του προγραμματισμού του. Για τον λόγο αυτό το σύστημα συνοδεύεται από το λογισμικό Sequence Editor, μέσω του οποίου καθίσταται εφικτός ο προγραμματισμός αυτός. Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας έγινε χρήση της έκδοσης 3.21.

Για την επεξεργασία των μετρήσεων έγινε χρήση του λογισμικού Analyst (έκδοση 4.14.6). Με το λογισμικό αυτό γίνεται επεξεργασία όλων των πρωτογενών δεδομένων που προκύπτουν από κάθε μέτρηση, ώστε να μπορέσει να υπολογιστεί η ισοδύναμη δόση κάθε δείγματος. Μεταξύ άλλων περιλαμβάνει στατιστικά εργαλεία, δυνατότητα γραφικών απεικονίσεων και υπολογισμό διαφόρων παραμέτρων που σχετίζονται με την «ποιότητα» της μέτρησης όπως αναλύονται παρακάτω.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση (τομή) του τμήματος του συστήματος TL/OSL-DA-15 που περιέχει τη ραδιενεργό πηγή (τροποποιημένο από «Guide to “The Risø TL/OSL Reader”»).

1.4 Πρωτόκολλα μέτρησης ισοδύναμης δόσης

Η μέθοδος υπολογισμού της ισοδύναμης δόσης που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο υλοποιείται μέσω κατάλληλων πρωτοκόλλων. Τα πρωτόκολλα αυτά είναι ουσιαστικά ένα σύνολο διαδικασιών που ακολουθούνται προκειμένου να επιτευχθεί η μέτρηση της ισοδύναμης δόσης.

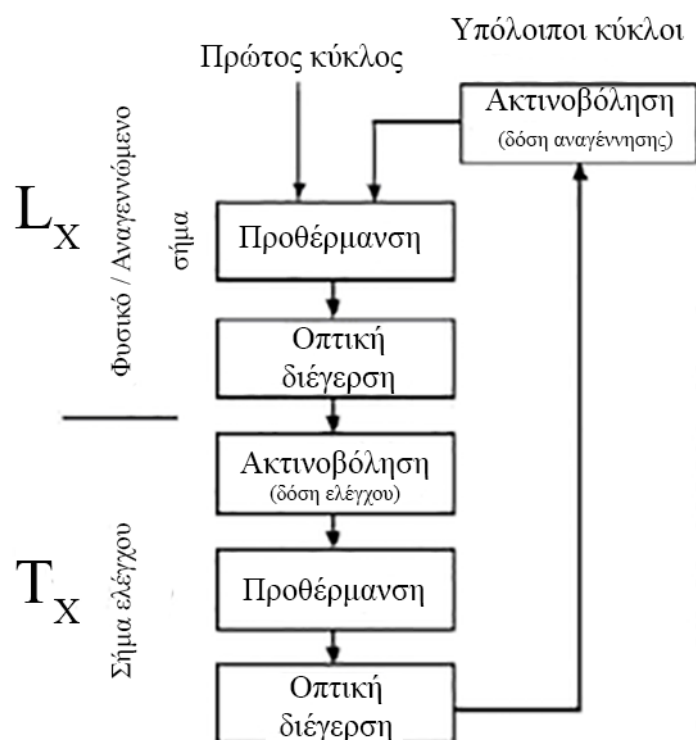
Περίπου τη δεκαετία του 1990, έχοντας οι ερευνητές εντοπίσει διάφορες αδυναμίες σε μεθόδους που εφαρμόζονταν παλαιότερα διερευνούσαν τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων μεθόδων οι οποίες να βασίζονται σε μετρήσεις μεμονωμένων δισκίων ή αλλιώς σε μεθόδους «μονού δισκίου» όπως χαρακτηρίζονται (Preusser et al., 2008). Οι πρώτες απόπειρες οδήγησαν σε βελτίωση της διαδικασίας των χρονολογήσεων, παρουσίαζαν ωστόσο άλλα μεθοδολογικά προβλήματα τα οποία εμπόδιζαν την ευρεία εφαρμογή τους (π.χ. Duller, 1991).

Καταλυτική, για την εξέλιξη της χρονολόγησης με ΟΔΦ, στάθηκε η ανάπτυξη από τους Murray & Wintle (2000) του πρωτοκόλλου «Αναγεννώμενης Δόσης Μονού Δισκίου» (Single Aliquot Regenerative - SAR) το οποίο αποδίδεται, με τη μορφή διαγράμματος ροής, στην Εικόνα 11 (Preusser et al., 2008).

Το ουσιώδες στοιχείο που εισήγαγαν οι Murray and Wintle (2000) είναι η δυνατότητα ελέγχου της μεταβολής της ευαισθησίας που παρουσιάζει το μετρούμενο

ορυκτό κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Αυτό το πέτυχαν κάνοντας χρήση της «δόσης ελέγχου» (test dose), μιας δηλαδή σταθερής δόσης ακτινοβολίας, η οποία δίνεται στο δείγμα μετά από κάθε κύκλο μέτρησης του σήματος φωταύγειας. Στη συνέχεια, περιγράφεται αναλυτικά η εφαρμογή αυτού του πρωτοκόλλου.

Η διαδικασία μέτρησης του σήματος φωταύγειας ενός δείγματος περιλαμβάνει τρία στάδια: την ακτινοβολία του δείγματος με ιονίζουσα ακτινοβολία (δόση αναγέννησης), την προθέρμανση του δείγματος και την οπτική του διέγερση η οποία και γεννά το σήμα φωταύγειας που καταγράφεται. Διευκρινίζεται πως η προθέρμανση του δείγματος είναι απαραίτητη ώστε να κενωθούν οι μη σταθερές παγίδες ηλεκτρονίων που περιέχει κάθε κρύσταλλος του χρονολογούμενου ορυκτού και να μην επηρεάζουν το σήμα φωταύγειας που γεννούν οι (σταθερές) παγίδες ΟΔΦ.



Εικόνα 11: Το πρωτόκολλο «Αναγεννώμενης Δόσης Μονού Δισκίου» (Single Aliquot Regenerative - SAR) των Murray & Wintle (2000) με τη μορφή διαγράμματος ροής.

Στο πρωτόκολλο SAR σε κάθε κύκλο μέτρησης περιλαμβάνονται δύο σκέλη. Κατά το πρώτο σκέλος υλοποιούνται τα τρία προηγούμενα στάδια με την δόση ακτινοβολίας όμως να αυξάνεται από κύκλο σε κύκλο. Το σήμα φωταύγειας που καταγράφεται στο τέλος του σκέλους αυτού συμβολίζεται ως L_X . Αν πρόκειται για την μέτρηση του φυσικού σήματος του δείγματος, που γίνεται στον πρώτο κύκλο, τότε συμβολίζεται με L_N . Στο δεύτερο σκέλος

κάθε κύκλου το δείγμα ακτινοβολείται με τη δόση ελέγχου και το σήμα φωταύγειας που καταγράφεται συμβολίζεται ως T_x , ή T_N στην περίπτωση του πρώτου κύκλου.

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο λόγος L_x/T_x (και L_N/T_N) ο οποίος εκφράζει το διορθωμένο, ως προς την μεταβολή ευαισθησίας, σήμα φωταύγειας. Τα αποτελέσματα αυτά αναπαριστώνται γραφικά σε σχέση με τη δόση ακτινοβολήσεως προκειμένου να δημιουργηθεί η αυξητική καμπύλη. Από την προβολή του λόγου L_N/T_N πάνω στην αυξητική καμπύλη προκύπτει η ισοδύναμη δόση που έχει δεχτεί το δείγμα στο περιβάλλον που βρισκόταν.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την εξαγωγή της αυξητικής καμπύλης απαιτούνται τουλάχιστον τρία σημεία, τρεις δηλαδή κύκλοι αναγεννώμενης δόσης και ο πρώτος κύκλος στον οποίο μετράται το φυσικό σήμα (Preusser et al., 2008).

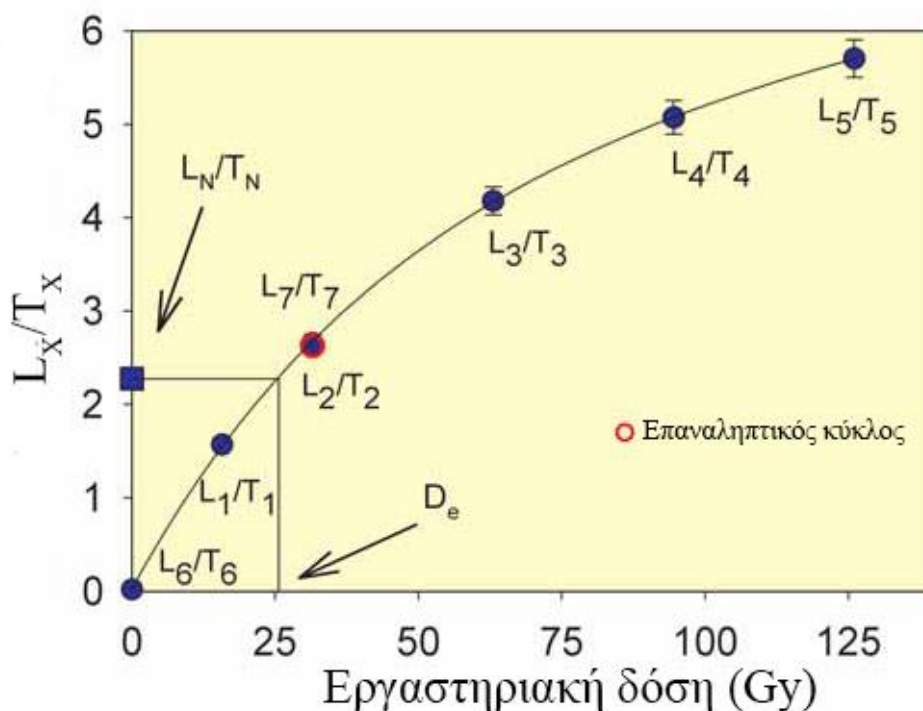
Σημειώνεται πως στην περίπτωση της ΟΔΦ η δόση ακτινοβολήσεως του δείγματος εκφράζεται σε «Grays» (σύμβολο: Gy), $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$, δηλαδή στη μονάδα μέτρησης απορροφούμενης δόσης του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων (SI).

Οι Murray & Wintle (2000), εκτός από το παραπάνω πρωτόκολλο με το οποίο εισήγαγαν τη δόση ελέγχου και κατάφεραν με τον τρόπο αυτό να εκτελέσουν μετρήσεις φωταύγειας απαλλαγμένες από το πρόβλημα μεταβολής της ευαισθησίας του χρονολογούμενου ορυκτού, πρότειναν επίσης δύο ελέγχους προκειμένου να αξιολογείται η ορθότητα της μέτρησης κάθε δισκίου: τον έλεγχο ανάκτησης (recuperation) και τον έλεγχο ανακύκλωσης (recycling).

Ο έλεγχος ανάκτησης (Recuperation) προβλέπει έναν κύκλο μέτρησης στον οποίο η δόση ακτινοβολήσεως κατά το πρώτο σκέλος είναι 0 (L_6 , Εικόνα 12) ενώ στο δεύτερο σκέλος το δείγμα ακτινοβολείται με τη δόση ελέγχου (T_6 , Εικόνα 12) όπως και στους προηγούμενους κύκλους. Η τιμή του L_6/T_6 δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 5% του λόγου L_N/T_N . Θα πρέπει ουσιαστικά το σημείο αυτό να είναι πολύ κοντά στο 0 του άξονα γ στο διάγραμμα της αυξητικής καμπύλης. Αν αυτό δεν συμβαίνει σημαίνει πως οι μετρήσεις επηρεάζονται από κάποιο μη επιθυμητό σήμα το οποίο αποδίδεται κυρίως σε θερμική μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φάση της προθέρμανσης. Ως θερμική μεταφορά, ορίζεται η μετακίνηση ηλεκτρονίων από μια παγίδα σε μια άλλη λόγω θέρμανσης του κρυστάλλου (Duller, 2008). Κατά τις μετακινήσεις αυτές ηλεκτρόνια που πριν βρίσκονταν σε μη φωτοευαίσθητες παγίδες, άρα δεν συμμετείχαν στη δημιουργία σήματος φωταύγειας, μεταβαίνουν σε παγίδες ΟΔΦ, όποτε πλέον συμμετέχουν στη δημιουργία σήματος φωταύγειας (Wintle & Murray, 2006).

Ο έλεγχος ανακύκλωσης (Recycling Ratio-RR) προβλέπει έναν κύκλο μέτρησης στον οποίο η δόση ακτινοβολήσεως του δείγματος, κατά το πρώτο σκέλος, ισούται με τη δόση με

την οποία ακτινοβολήθηκε το δείγμα στο πρώτο σκέλος του δεύτερου κύκλου. Στο δεύτερο σκέλος το δείγμα ακτινοβολείται με τη δόση ελέγχου όπως και στους προηγούμενους κύκλους. Ο λόγος των διορθωμένων ως προς τη μεταβολή ευαισθησίας σημάτων φωταύγειας του δεύτερου και του τελευταίου κύκλου πρέπει να έχει τιμή από 0.9 έως 1.1, συνυπολογίζοντας και το σφάλμα τους, ώστε να θεωρηθεί σωστή η μέτρηση.

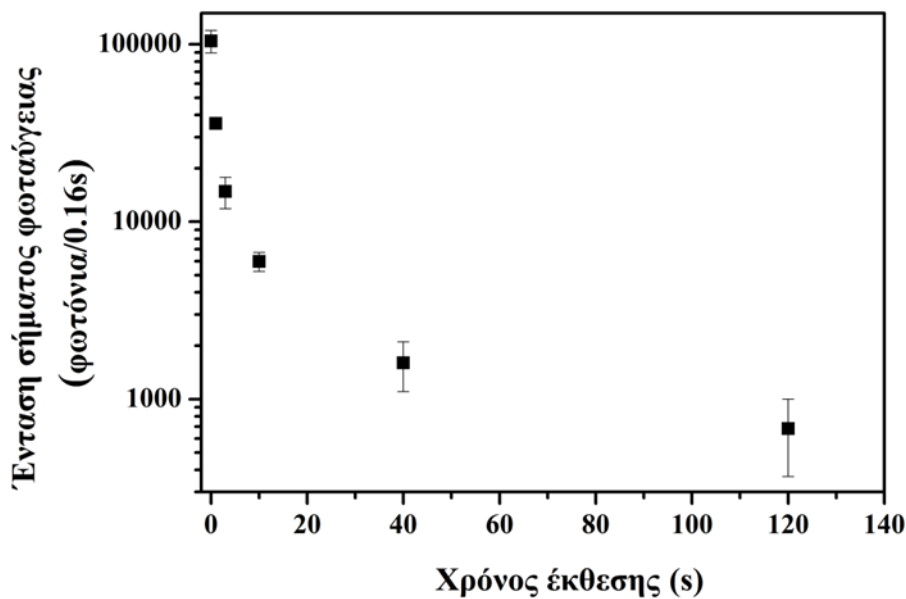


Εικόνα 12: Χαρακτηριστική αυξητική καμπύλη, η οποία περιλαμβάνει συνολικά 8 κύκλους μέτρησης. Ο τελευταίος κύκλος (L_7/T_7) (κόκκινος κύκλος) αποτελεί επανάληψη του τρίτου κύκλου (L_2/T_2) προκειμένου να διενεργηθεί ο έλεγχος ανακύκλωσης. Στην περίπτωση αυτή ο έλεγχος ανακύκλωσης έδωσε την τιμή 0.99 ± 0.05 , πολύ κοντά στην ιδανική τιμή 1 (Duller, 2008).

1.5 Προκαταρκτικοί έλεγχοι δείγματος

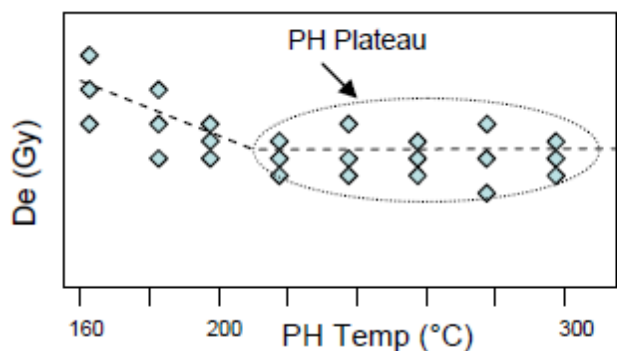
Εκτός από τους δύο ελέγχους της ποιότητας της μέτρησης που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο προβλέπονται από τη βιβλιογραφία τρεις επιπλέον, βασικοί έλεγχοι.

Ο πρώτος έλεγχος στη διεθνή ορολογία αναφέρεται με τον όρο «Bleaching test». και αποσκοπεί στην αξιολόγηση της ικανότητας κένωσης των παγίδων ΟΔΦ του χαλαζία σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής του στο ηλιακό φως. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Godfrey-Smith et al., 1988). Προκειμένου ένα δείγμα χαλαζία να μπορεί να χρονολογηθεί με την τεχνική της ΟΔΦ θα πρέπει να έχει την ικανότητα να μειώνει κατά τουλάχιστον 90% το φυσικό σήμα που έχει αποθηκεύσει μετά από έκθεση 10 s στο ηλιακό φως (Εικόνα 13).



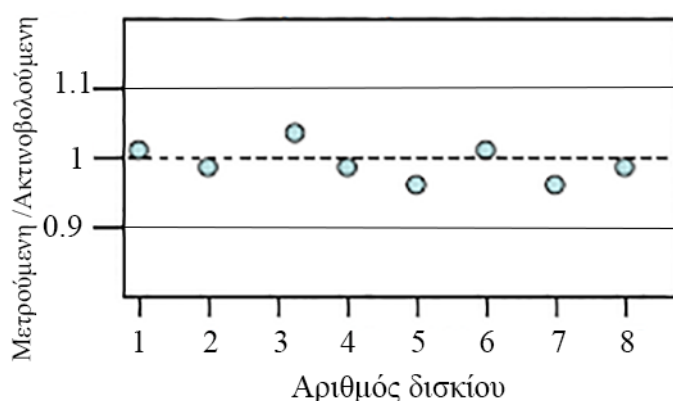
Εικόνα 13: Ενδεικτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων ενός bleaching test.

Ο δεύτερος ονομάζεται έλεγχος προθέρμανσης (preheat test) (Aitken, 1985) και στοχεύει στον καθορισμό της κατάλληλης τιμής της θερμοκρασίας στην οποία θα πρέπει να προθερμαίνεται το δείγμα, ώστε να κενώνονται επαρκώς οι ασταθείς του παγίδες ηλεκτρονίων. Για τον έλεγχο αυτό σχηματίζονται 6-7 ομάδες των 3-4 δισκίων. Με την εφαρμογή του πρωτοκόλλου SAR μετρώνται οι ισοδύναμες δόσεις όλων των δισκίων, χρησιμοποιώντας, ωστόσο, σε κάθε ομάδα δισκίων διαφορετική τιμή της θερμοκρασίας προθέρμανσης μέσα στο εύρος τιμών 160 – 300 °C. Στη συνέχεια οι τιμές ισοδύναμης δόσης κάθε δισκίου ή οι μέσες τιμές της ισοδύναμης δόσης κάθε ομάδας δισκίων αποτυπώνονται γραφικά συναρτήσει της θερμοκρασίας προθέρμανσης. Στόχος είναι ο εντοπισμός ενός διαστήματος (πλατώ) θερμοκρασιών προθέρμανσης όπου οι υπολογιζόμενες ισοδύναμες δόσεις να μην μεταβάλλονται (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Ενδεικτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων ενός ελέγχου προθέρμανσης.

Ο τρίτος ονομάζεται έλεγχος ανάκτησης δόσης (dose recovery test) και σκοπό έχει να αξιολογήσει αν το δείγμα είναι κατάλληλο για μέτρηση με τη μέθοδο της ΟΔΦ (π.χ. Murray & Wintle, 2000). Συγκεκριμένα, μέσω του ελέγχου αυτού αξιολογείται η δυνατότητα του χρονολογούμενου ορυκτού να αναπαράγει τη δόση ακτινοβολίας που έχει δεχτεί. Κατά τον έλεγχο ανάκτησης δόσης υλικό από το δείγμα εκτίθεται στο ηλιακό φως, ή σε κατάλληλο τεχνητό φωτισμό, ώστε να κενωθούν οι παγίδες ΟΔΦ. Στη συνέχεια, με το υλικό αυτό, παρασκευάζονται 8 με 10 δισκία τα οποία ακτινοβολούνται με συγκεκριμένη τεχνητή δόση (ακτινοβολούμενη). Εφαρμόζοντας το πρωτόκολλο SAR μετράται η ισοδύναμη δόση των δισκίων αυτών (μετρούμενη). Ο λόγος της μετρούμενης προς την ακτινοβολούμενη δόση πρέπει να είναι μεταξύ των τιμών 0.9 και 1.1, ώστε το υλικό να χαρακτηριστεί κατάλληλο για χρονολόγηση με ΟΔΦ. Στην Εικόνα 15 δίνεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων ενός ελέγχου ανάκτησης δόσης.



Εικόνα 15: Ενδεικτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων ενός ελέγχου ανάκτησης δόσης.

1.6 Εκτίμηση ρυθμού δόσης

1.6.1 Φυσική ραδιενέργεια

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα χρονολογούμενα ορυκτά όταν βρίσκονται αποθευμένα στο περιβάλλον υφίστανται την επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή συνίσταται από σωματίδια α , σωματίδια β και ακτινοβολία γ που εκλύουν τα ραδιενεργά στοιχεία κατά τις μεταστοιχειώσεις τους. Τα ραδιενεργά αυτά στοιχεία βρίσκονται είτε στο εσωτερικό των κόκκων του ορυκτού είτε στο περιβάλλον του. Στη συνολική ιονίζουσα ακτινοβολία που δέχονται οι κόκκοι των χρονολογούμενων ορυκτών συμβάλλει επίσης η κοσμική ακτινοβολία που καταφθάνει συνεχώς από το διάστημα.

3) Οι συγκεντρώσεις των ραδιενεργών στοιχείων είναι σταθερές στο χρόνο.

Αφού υπολογιστούν αρχικά η ισοδύναμη δόση και ο ρυθμός δόσης, μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της ηλικίας ενός δείγματος σύμφωνα με την Εξίσωση 3

$$\text{Ηλικία (ka)} = \frac{\text{Ισοδύναμη δόση (Gy)}}{\text{Ρυθμός δόσης (Gy/ka)}} \quad \text{Εξ. (3)}$$

Η Ερευνητική Ομάδα του Εργαστηρίου Φωταύγειας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει αναπτύξει και χρησιμοποιεί σε όλες τις σχετικές εφαρμογές, ένα πρότυπο λογισμικό το οποίο εκτιμά τον ρυθμό δόσης και την ηλικία ενός δείγματος. Το λογισμικό αυτό ονομάζεται «DRc» (Tsakalos et al., 2016) και είναι μια εφαρμογή σε γλώσσα Java, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα στο χρήστη, αφού εισάγει τα απαραίτητα δεδομένα, να υπολογίζει αυτόματα τον ρυθμό δόσης και την ηλικία ενός δείγματος. Σημειώνεται ότι το DRc είναι ελεύθερα διαθέσιμο στο διαδίκτυο στον παρακάτω υπερσύνδεσμο:

<https://www.dropbox.com/s/nvn6n68lt4to8ur/DRcalculator.exe?dl=0>

2. Ερευνητικές γεωτρήσεις – Πυρηνοληψία – Δειγματοληψία

2.1 Συνοπτική παρουσίαση θέσεων πυρηνοληψίας - δειγματοληψίας

Για τους σκοπούς της έρευνας διεξήχθησαν συνολικά τέσσερις πυρηνοληπτικές γεωτρήσεις, ώστε να συγκεντρωθούν δείγματα για τη χρονολόγηση των αντίστοιχων εδαφικών οριζόντων αλλά και για την διεξαγωγή των υπόλοιπων αναλύσεων που απαιτούνται για την υλοποίηση του Έργου. Στην Εικόνα 17 παρουσιάζεται δορυφορική εικόνα της περιοχής, όπου έχουν αποτυπωθεί τα σημεία των γεωτρήσεων. Στις εσωτερικές φωτογραφίες παρουσιάζονται στιγμιότυπα κατά την εκτέλεση των γεωτρητικών εργασιών.



Εικόνα 17: Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης, όπου έχουν αποτυπωθεί τα σημεία των γεωτρήσεων. Στις εσωτερικές φωτογραφίες παρουσιάζονται στιγμιότυπα κατά την εκτέλεση των γεωτρητικών εργασιών.

Στον Πίνακα 1 δίνονται πληροφορίες σχετικά με τις ακριβείς θέσεις των γεωτρήσεων (συντεταγμένες, υψόμετρο), το μέγιστο βάθος διάτρησης σε κάθε περίπτωση, την ημερομηνία διεξαγωγής της γεώτρησης καθώς και τη φυσική ραδιενέργεια του περιβάλλοντος στην περιοχή της γεώτρησης.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα δείγματα που συλλέχθηκαν προς χρονολόγηση από κάθε γεώτρηση. Το βάθος αναφέρεται στην απόσταση από την επιφάνεια του εδάφους από την οποία συλλέχθηκε το κάθε δείγμα.

Πίνακας 1: Πληροφορίες σχετικά με τις γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του Έργου.

ΓΕΩΤ.	ΚΩΔ. ΟΝ.	ΓΕΩΓ.ΠΛ. (δεκαδικές μοίρες. Β)	ΓΕΩΓ.ΜΗΚ. (δεκαδικές μοίρες. Α)	ΥΨΟΜ. (m)	ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (cts/s)	ΜΕΓ.ΒΑΘΟΣ (από επιφάνεια. m)	ΗΜ/ΝΙΑ
1	KAL-1	39.536556	20.179596	1		16.3	18/10/2017
2	KAL-2	39.551601	20.159348	2	15-20	16.3	18-19/10/2017
3	KAL-3	39.529267	20.143867	0	15-20. max 25	15	19/10/2017
4	KAL-4	39.590507	20.181751	1	25	15.2	20/10/2017

Πίνακας 2: Βάθος των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από κάθε γεώτρηση.

ΓΕΩΤΡΗΣΗ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΒΑΘΟΣ (m)
1	KAL 1-2α	1.75
	KAL 1-2β	2.25
	KAL 1-4	4.1
	KAL 1-5	5.9
	KAL 1-7	7.8
	KAL 1-10	10.8
	KAL 1-12	12.8
2	KAL 1-14	14.85
	KAL 2-1	2.8
	KAL 2-2	3.35
	KAL 2-4	5.8
	KAL 2-7	8.75
	KAL 2-11	12.1
3	KAL 2-12	13.8
	KAL 2-14	16.1
	KAL 3-5	3.2
	KAL 3-6	4.65
	KAL 3-12	10.6
4	KAL 3-13	11.6
	KAL 3-15	13.6
	KAL 4-2	2.15
	KAL 4-4	4.05
	KAL 4-6	5.8
	KAL 4-8	7.8
	KAL 4-13	13
	KAL 4-15	14.85

2.2 Επεξεργασία δειγμάτων στο εργαστήριο

Η χημική επεξεργασία των δειγμάτων που επιλέχθηκαν, σύμφωνα με την περιγραφή της προηγούμενης παραγράφου περιλάμβανε στο πρώτο στάδιο την κατεργασία τους με υδροχλωρικό οξύ (HCl) 10% κ.ό. ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά και ασβεστιτικά άλατα. Η κατάλληλη συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος είναι 10%

καθώς οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι εξώθερμες και υπάρχει ο κίνδυνος αν αυξηθεί πολύ η θερμοκρασία του μίγματος και να επηρεαστούν τα σήματα φωταύγειας των χρονολογήσιμων ορυκτών. Μετά την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων τα δείγματα εκπλένονταν 6 – 7 φορές με απιονισμένο νερό.

Κατά το δεύτερο στάδιο, στα δείγματα προστίθεντο υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) 20% κ.ό, προκειμένου να απομακρυνθούν όλες οι οργανικές ουσίες. Και σε αυτή τη φάση δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασία των δειγμάτων και επηρεαστούν τα σήματα φωταύγειας. Μετά την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων ακολουθούσαν επίσης 4 -5 εκπλύσεις των δειγμάτων με απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνταν σε φούρνο σε θερμοκρασία 50° C ώστε να στεγνώσουν. Έπειτα, το υλικό κάθε δείγματος διαχωριζόταν, μέσω ξηρής κοσκίνισης, σε κατάλληλη συσκευή σε κλάσματα διαμέτρων >300 μm. 250 – 300 μm. 200 – 250 μm, 125 – 200 μm, 80 – 125 μm, 63- 80 μm και <63 μm. Στις περιπτώσεις όπου κατά την ξήρανση σχηματιζόνταν συσσωματώματα του υλικού, αυτά διασπώνταν μηχανικά χρησιμοποιώντας μικρό γουδί από αχάτη. Το υλικό με διάμετρο μικρότερη των 63 μm διαχωρίζονταν επίσης σε κλάσματα των 11 – 63 μm, 4 – 11 μm και <4 μm με τη μέθοδο της καθίζησης σε απιονισμένο νερό και για χρόνους καθίζησης σύμφωνα με το Νόμο του Stokes.

Το τελευταίο στάδιο της χημικής επεξεργασίας περιλάμβανε την κατεργασία των δειγμάτων με χρήση υδροφθορικού οξέος (HF) ή φθοροπυρρικού οξέος (H₂SiF₆) ανάλογα με το κλάσμα των κόκκων. Συγκεκριμένα, αν οι μετρήσεις φωταύγειας επρόκειτο να διεξαχθούν σε χονδρόκοκκο χαλαζία (είθισται για αυτές τις μετρήσεις να χρησιμοποιούνται τα κλάσματα 200 – 250 μm ή 80 – 125 μm ή συνδυασμός αυτών) τότε χρησιμοποιείται HF περιεκτικότητας 40% κ.ό, μέσα στο οποίο τοποθετείται υλικό από το δείγμα για χρονικό διάστημα 90 λεπτών ενώ αν πρόκειται για χονδρόκοκκους αστρίους τότε χρησιμοποιείται HF περιεκτικότητας 10% κ.ό., μέσα στο οποίο τοποθετείται το υλικό για χρονικό διάστημα 45 λεπτών. Με την κατεργασία αυτή, σε ό,τι αφορά, τον χονδρόκοκκο χαλαζία επιτυγχάνεται τόσο η καταστροφή άλλων προσμίξεων, όπως κυρίως των αστρίων, η παρουσία των οποίων επηρεάζει τις μετρήσεις φωταύγειας, ενώ ταυτόχρονα αποφλοιώνονται οι κόκκοι χαλαζία από ένα εξωτερικό στρώμα της τάξεως των 10 μm, το οποίο έχει υποστεί αλληλεπίδραση με ακτινοβολία α. Γενικότερα, όποτε το επιτρέπει το μέγεθος των προς χρονολόγηση κόκκων, η συνήθης πρακτική είναι το εξωτερικό στρώμα τους να αφαιρείται με στόχο να μην υπεισέρχεται στη μέτρηση της φωταύγειας η επίδραση της α ακτινοβολίας καθώς αυτή περιλαμβάνει διάφορες πηγές σφαλμάτων. Στην περίπτωση του αστρίου, με την παραπάνω κατεργασία εξασφαλίζεται η αποφλοιώση των κόκκων σε βάθος της τάξεως των 10 μm. Μετά την ολοκλήρωση αυτής της κατεργασίας ακολουθούσαν

εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, κατεργασία εκ νέου με HCl για 15 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φθοριούχες ενώσεις, νέες εκπλύσεις και στη συνέχεια τα δείγματα ξηραίνονταν.

Το φθοροπυριτικό οξύ χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις μικρής κοκκομετρίας (4 – 11 μm) με σκοπό να αφαιρεθούν από το αρχικό μείγμα κόκκων που περιέχει πλήθος ορυκτών (polymíneral fine grain fraction) όλα τα μη χρήσιμα για τη χρονολόγηση ορυκτά, και κυρίως οι άστριοι, ώστε να παραμείνει μόνο ο χαλαζίας (quartz fine grain). Τα δείγματα της παρούσας έρευνας παρέμειναν στο φθοροπυριτικό οξύ για πέντε ημέρες και στη συνέχεια εκπλένονταν με απιονισμένο νερό και τοποθετούνταν σε φούρνο για ξήρανση.

3. Μετρήσεις ΟΔΦ – Εκτιμήσεις ρυθμών δόσης

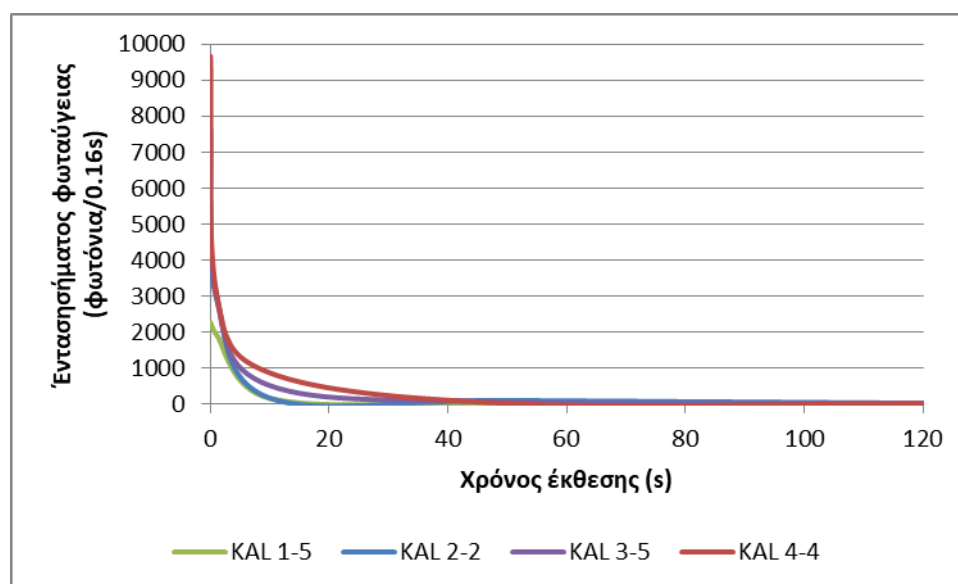
3.1 Αποτελέσματα προκαταρκτικών ελέγχων ΟΔΦ των δειγμάτων

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, πριν την εκτέλεση των μετρήσεων ισοδύναμης δόσης απαιτείται η διενέργεια συγκεκριμένων ελέγχων προκειμένου να διαπιστωθεί η καταλληλότητα των δειγμάτων για χρονολόγηση με την τεχνική της ΟΔΦ και τον καθορισμό των τιμών διαφόρων απαραίτητων πειραματικών παραμέτρων. Στη συνέχεια αναφέρονται τα αποτελέσματα των ελέγχων αυτών που διενεργήθηκαν στα δείγματα της παρούσας έρευνας.

3.1.1 Αποτελέσματα bleaching test

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από όλα τα δείγματα που ελέγχθηκαν, η απαραίτητη συνθήκη, η οποία απαιτεί μετά από 10 s έκθεσης στο ηλιακό φως ή σε ειδικό τεχνητό φως η ένταση του σήματος φωταύγειας να μειώνεται τουλάχιστον στο 10% της αρχικής, ικανοποιήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις.

Στην Εικόνα 18 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των ελέγχων bleaching test για ένα δείγμα από κάθε γεώτρηση. Στα δείγματα αυτά, KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4, το αρχικό σήμα φωταύγειας μειώθηκε περίπου στο 7%, 3%, 7% και 9%, αντίστοιχα.



Εικόνα 18: Τα αποτελέσματα των ελέγχων bleaching test των δειγμάτων KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4.

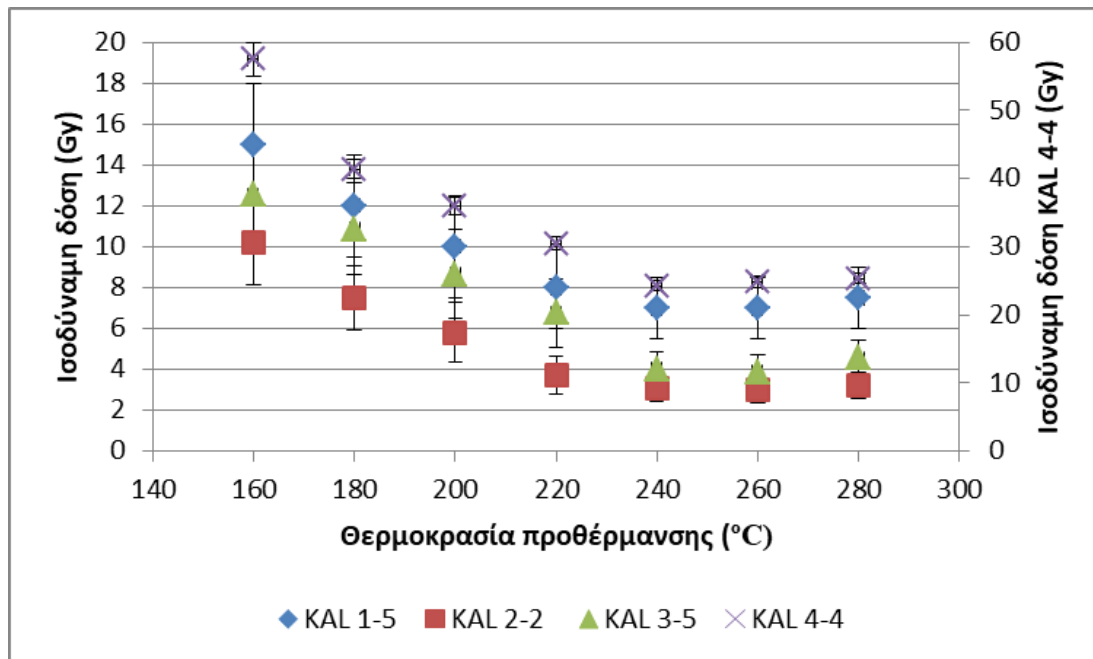
3.1.2. Αποτελέσματα ελέγχου προθέρμανσης

Για τον έλεγχο προθέρμανσης συγκροτήθηκαν 7 ομάδες των 3 δισκίων από αντιπροσωπευτικά δείγματα κάθε γεώτρησης. Στα δισκία κάθε ομάδας διενεργήθηκε μέτρηση της ισοδύναμης δόσης τους χρησιμοποιώντας διαφορετική θερμοκρασία προθέρμανσης κατά τη μέτρηση του φυσικού/αναγεννώμενου σήματος (preheat-PH temp). Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν κυμαίνονταν από 160 °C έως και 280 °C με την θερμοκρασία να αυξάνεται κατά 20 °C ανά ομάδα.

Με βάση τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν για τα προς χρονολόγηση δείγματα, επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες προθέρμανσης (PH temp και CH temp) που δίνονται στον Πίνακα 3. Στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του ελέγχου προθέρμανσης των δειγμάτων KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4. Παρατηρείται ο σχηματισμός ενός πλατώ μετά την θερμοκρασία των 240 °C.

Πίνακας 3: Οι θερμοκρασίες PH temp που επιλέχθηκαν για κάθε δείγμα.

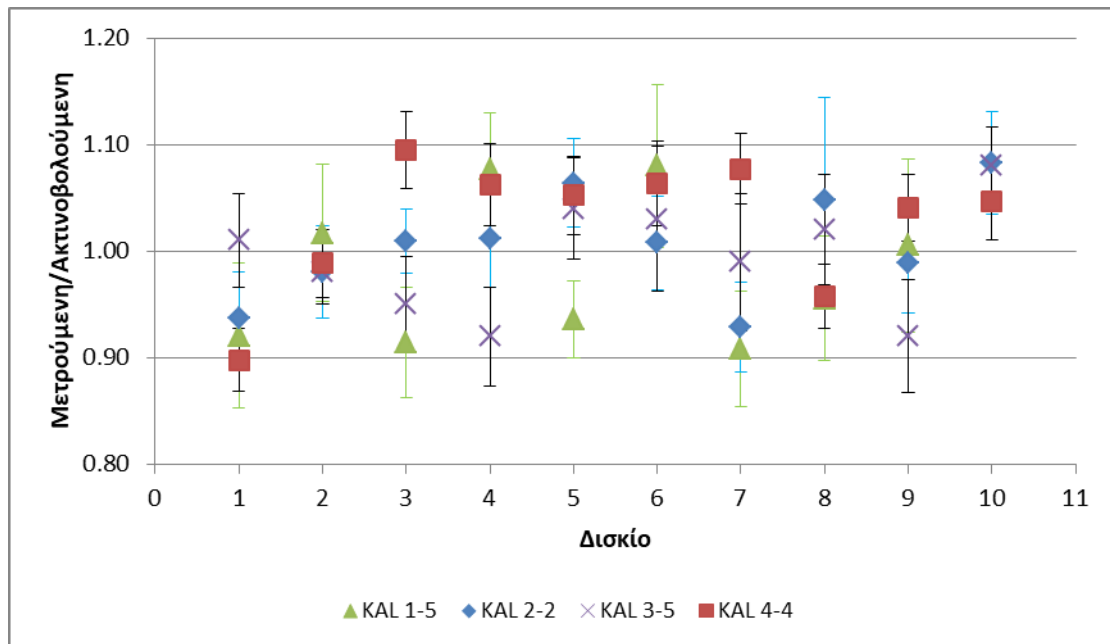
Δείγμα	PH temp(°C)	Δείγμα	PH temp(°C)
KAL 1-2α	240	KAL 2-12	240
KAL 1-2β	240	KAL 2-14	240
KAL 1-4	240	KAL 3-5	240
KAL 1-5	240	KAL 3-6	240
KAL 1-7	200	KAL 3-12	240
KAL 1-10	200	KAL 3-13	240
KAL 1-12	240	KAL 3-15	240
KAL 1-14	200	KAL 4-2	240
KAL 2-1	240	KAL 4-4	240
KAL 2-2	240	KAL 4-6	240
KAL 2-4	240	KAL 4-8	240
KAL 2-7	240	KAL 4-13	240
KAL 2-11	240	KAL 4-15	240



Εικόνα 19: Οι μέσες τιμές ισοδύναμων δόσεων κάθε τριάδας δισκίων με την τυπική τους απόκλιση, συναρτήσει της θερμοκρασίας PH temp. των δειγμάτων KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4.

3.1.3. Αποτελέσματα ελέγχου ανάκτησης δόσης

Για τον έλεγχο ανάκτησης δόσης συγκροτήθηκαν ομάδες των 10 δισκίων από αντιπροσωπευτικά δείγματα κάθε γεώτρησης. Σε κάθε ομάδα, αρχικά, σβήστηκε το φυσικό σήμα των κρυστάλλων χαλαζία με έκθεση στο ηλιακό φως και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκαν με συγκεκριμένη τεχνητή δόση (ακτινοβλούμενη). Στο επόμενο βήμα, εφαρμόζοντας το πρωτόκολλο SAR και θερμοκρασίες προθέρμανσης σύμφωνα με τα προηγούμενα, μετρήθηκε η ισοδύναμη δόση (μετρούμενη) των δισκίων αυτών, ώστε να εκτιμηθεί η απόκλισή της από την τεχνητή δόση που είχε λάβει κάθε δισκίο. Στην Εικόνα 20 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα του ελέγχου αυτού των δειγμάτων KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4. Όπως προκύπτει, οι τιμές των λόγων μετρούμενη/ακτινοβλούμενη, συμπεριλαμβανομένων των σφαλμάτων τους, βρίσκονται εντός των αποδεκτών ορίων 0.9 – 1.1, γεγονός που υποδηλώνει πως το χρονολογούμενο υλικό των δειγμάτων έχει τη δυνατότητα να αναπαράγει τη δόση ακτινοβολίας που έχει δεχτεί άρα είναι κατάλληλο για χρονολόγηση.



Εικόνα 20: Οι τιμές των λόγων μετρούμενης προς την πραγματική ακτινοβολία που δέχθηκε (ακτινοβολούμενη), για την περίπτωση των δειγμάτων KAL 1-5, KAL 2-2, KAL 3-5, KAL 4-4.

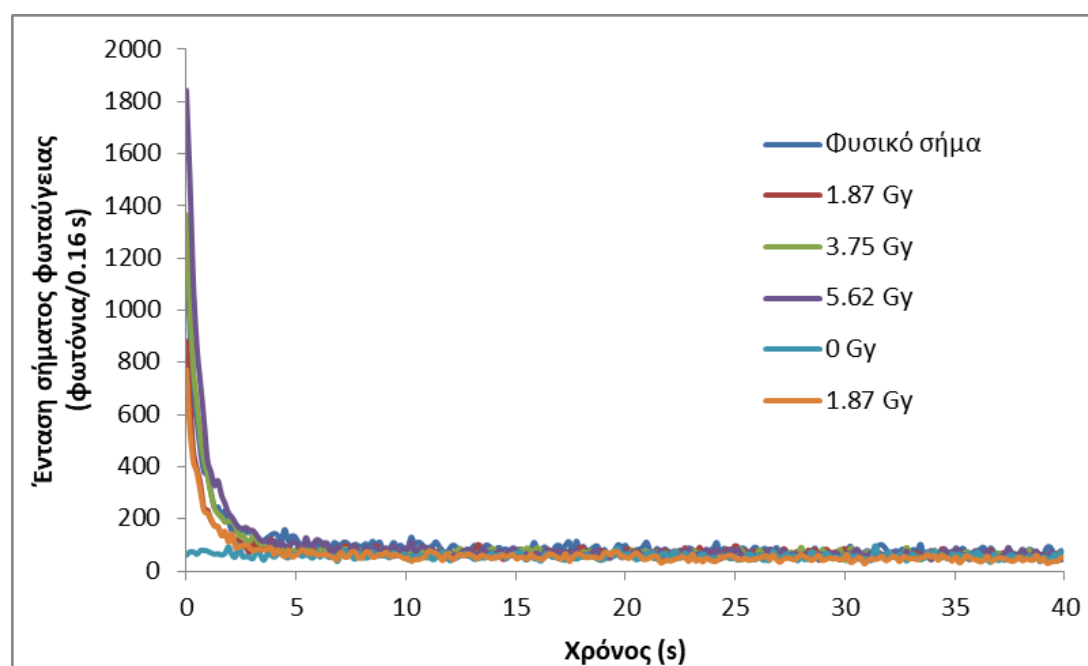
3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ισοδύναμων δόσεων

Σε όλες τις χρονολογήσεις που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε χαλαζίας κοκκομετρικού κλάσματος 80 – 125 μm. Σύμφωνα με τη χημική κατεργασία του κοκκομετρικού αυτού κλάσματος, αναμένεται από το αρχικό μείγμα κόκκων μετά την κατεργασία του με υδροφορικό οξύ, να έχουν παραμείνει μόνο οι κόκκοι χαλαζία. Προκειμένου, ωστόσο, να αποφευχθεί η πιθανότητα επιμόλυνσης των μετρούμενων σημάτων χαλαζία από τυχόν σήματα αστρίων που δεν απομακρύνθηκαν, χρησιμοποιήθηκε στην εκτέλεση των μετρήσεων το πρωτόκολλο των Roberts and Wintle (2001) που αποτελεί μια παραλλαγή του πρωτοκόλλου των Murray and Wintle (2000). Το πρωτόκολλο των Roberts and Wintle (2001) (Πίνακας 4) διαφέρει από αυτό των Murray and Wintle (2000) στο ότι περιλαμβάνει πριν την ακτινοβόληση των δισκίων με μπλε φως, την ακτινοβόλησή τους με υπέρυθη (IR) ακτινοβολία ώστε να αποδιεγερθεί το σήμα των αστρίων.

Πίνακας 4: Το πρωτόκολλο των Roberts and Wintle (2001) που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των μετρήσεων ισοδύναμης δόσης των δειγμάτων της παρούσας έρευνας.

A/A	Εκτέλεση 1	Εκτέλεση 2	Εκτέλεση 3	Εκτέλεση 4	Εκτέλεση 5	Εκτέλεση 6
1	Φυσικό σήμα	Τεχνητή δόση 1	Τεχνητή δόση 2	Τεχνητή δόση 3	Μηδενική δόση	Τεχνητή δόση 1
2			Προθέρμανση			
3			Ακτινοβόληση με IR			
4			Ακτινοβόληση με μπλε φως			
5			Δοκιμαστική δόση			
6			Προθέρμανση			
7			Ακτινοβόληση με IR			
8			Ακτινοβόληση με μπλε φως			

Κατά μέσο όρο μετρήθηκαν 12 δισκάκια (aliquots) από το κάθε δείγμα. Στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποδιέγερσης του φυσικού σήματος και των τεχνητών δόσεων ενός εκ των δισκίων του δείγματος KAL 1-5 που μετρήθηκαν. Στην Εικόνα αυτή διακρίνεται εμφανώς η γρήγορη αποδιέγερση που παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις των τεχνητών δόσεων και του φυσικού σήματος, η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των σημάτων φωταύγειας του χαλαζία. Παρόμοια είναι η εικόνα του συνόλου των δισκίων που μετρήθηκαν από όλα τα δείγματα, οι οποίες ωστόσο λόγω του πλήθους τους δεν είναι δυνατόν να παρουσιαστούν.



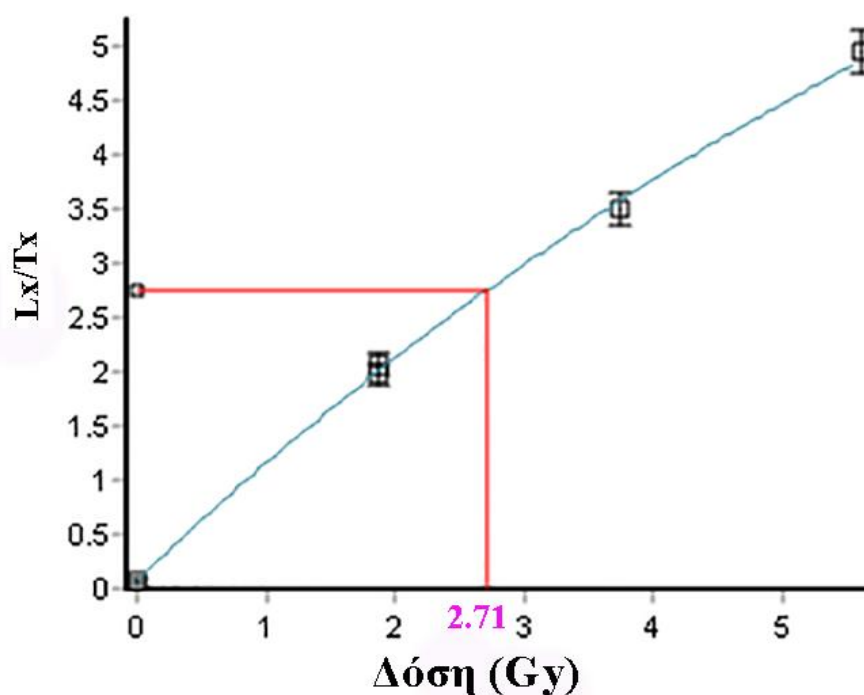
Εικόνα 21: Οι καμπύλες αποδιέγερσης του φυσικού σήματος και των τεχνητών δόσεων (1.87 Gy, 3.75 Gy, 5.62 Gy, 0) ενός εκ των δισκίων του δείγματος KAL 1-5.

Στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται ως σημεία οι λόγοι L_x/T_x για τις διάφορες τεχνητές δόσεις και το φυσικό σήμα καθώς και η αυξητική καμπύλη (μπλε) που προκύπτουν από τα δεδομένα της Εικόνας 21. Σημειώνεται εδώ ότι ο υπολογισμός του L_x (παρόμοια και για το T_x) έγινε με ολοκλήρωση των μετρήσεων πλήθους φωτονίων για τα πρώτα 0.64 s της μέτρησης διορθωμένη ως προς την αντίστοιχη μέση τιμή που προκύπτει από τα τελευταία 8 s της μέτρησης. Η εκθετική συνάρτηση της συγκεκριμένης αυξητικής καμπύλης είναι:

$$y = 10.7 \left(1 - \exp \left(\frac{-(x + 0.073)}{9.31} \right) \right)$$

Όπως προκύπτει από τη διαδικασία προβολής του

φυσικού σήματος πάνω στην αυξητική καμπύλη (μαύρες γραμμές) η ισοδύναμη δόση για το συγκεκριμένο δισκάκι είναι 2.71 Gy. Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει η ισοδύναμη δόση για όλα τα δισκάκια που μετρήθηκαν.



Εικόνα 22: Τα πειραματικά σημεία L_x/T_x (μαύρα τετράγωνα) με τα σφάλματά τους (error bars μέσα στα σημεία) και η αυξητική καμπύλη (μπλε γραμμή) που παράγεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 21. Η εκθετική συνάρτηση της αυξητικής καμπύλης δίνεται στο κείμενο. Η τιμή 2.71 Gy είναι η ισοδύναμη δόση που προκύπτει για το συγκεκριμένο δισκάκι.

Σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία υπολογίζεται μια ισοδύναμη δόση για κάθε δισκάκι του μετρούμενου δείγματος. Στη συνέχεια, από το σύνολο των μετρημένων δισκίων ενός χρονολογούμενου δείγματος πρέπει να εξαχθεί μια κατάλληλη αντιπροσωπευτική τιμή, η οποία θα αποτελεί την ισοδύναμη δόση του δείγματος και η οποία θα

χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της γεωλογικής ηλικίας αυτού. Η διεθνής πρακτική στον χώρο των χρονολογήσεων έχει καταδείξει πλήθος διαφορετικών περιπτώσεων και αναγκών στις οποίες δεν αρκεί ο απλός υπολογισμός μιας μέσης τιμής και της τυπικής της απόκλισης, προκειμένου να εκτιμηθεί μια αντιπροσωπευτική ισοδύναμη δόση από τις επί μέρους ισοδύναμες δόσεις των μετρούμενων δισκίων (Galbraith and Roberts, 2012). Για τον λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένα στατιστικά πρότυπα επεξεργασίας ανάλογα με τις ειδικές ανάγκες ή περιστάσεις του χρονολογούμενου υλικού.

Για τη συγκεκριμένη έρευνα επιλέχθηκε η χρήση του στατιστικού προτύπου Central Age Model (CAM), ο λόγος επιλογής του οποίου θα αναλυθεί παρακάτω.

Το «overdispersion» (συμβολίζεται ως σ_b), ή αλλιώς «between-aliquots error», είναι μια στατιστική παράμετρος η οποία εκφράζει την αβεβαιότητα της αντιπροσωπευτικής ισοδύναμης δόσης η οποία οφείλεται στην διαφορετικότητα των ισοδύναμων δόσεων που υπολογίστηκαν για το κάθε δισκίο που μετρήθηκε από το συγκεκριμένο δείγμα.

Πιο αναλυτικά, κάθε εκτίμηση αντιπροσωπευτικής ισοδύναμης δόσης αναμένεται να συνοδεύεται από κάποια αβεβαιότητα. Η αβεβαιότητα αυτή έχει δύο πηγές:

α) την αβεβαιότητα που συνοδεύει την κάθε μετρούμενη ισοδύναμη δόση και η οποία οφείλεται σε πειραματικούς παράγοντες που σχετίζονται με τη συμπεριφορά της μετρητικής διάταξης, του χρονολογούμενου υλικού κ.α. καθώς και την αβεβαιότητα που οφείλεται στην συνάρτηση προσαρμογής βάσει της οποίας προέκυψε η αυξητική καμπύλη («within-aliquot error». συμβολικά « σ_{wi} ») και

β) στις διαφορετικές ισοδύναμες δόσεις που προκύπτουν για το κάθε μετρούμενο δισκίο.

Το τελευταίο αποτελεί το «overdispersion», Αν το σ_b είναι μηδέν τότε η αβεβαιότητα της αντιπροσωπευτικής ισοδύναμης δόσης οφείλεται μόνο στα «within-aliquot errors». Στην πλειοψηφία, ωστόσο, των περιπτώσεων όπως και στη συγκεκριμένη έρευνα, τα χρονολογούμενα δείγματα λόγω της φύσης τους δεν ικανοποιούν αυτή την συνθήκη οπότε είναι απαραίτητη η χρήση του CAM. Το πλεονέκτημα του στατιστικού προτύπου αυτού είναι πως μπορεί να εκτιμήσει την τιμή του σ_b και να τη συμπεριλάβει στην εκτίμηση της αντιπροσωπευτικής ισοδύναμης δόσης.

Βασική θεώρηση του μοντέλου είναι πως οι φυσικοί λογάριθμοι των ισοδύναμων δόσεων προέρχονται από μια κανονική κατανομή με μέση τιμή δ και τυπική απόκλιση σ_b . Η εκτίμηση των τιμών των δύο αυτών παραμέτρων στηρίζεται στη μέθοδο της μέγιστης πιθανοφάνειας (maximum likelihood) και προκύπτει από την αριθμητική επίλυση του συστήματος των Εξισώσεων 3, 4 και 5.

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^n w_i d_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad \text{Εξ. 3}$$

$$\sum_{i=1}^n w_i^2 (d_i - \delta)^2 = \sum_{i=1}^n w_i \quad \text{Εξ. 4}$$

$$w_i = \frac{1}{(\sigma_b^2 + \sigma_{w_i}^2)} \quad \text{Εξ. 5}$$

όπου

δ : αντιπροσωπευτική τιμή του φυσικού λογάριθμου της ισοδύναμης δόσης του δείγματος

d_i : φυσικός λογάριθμος της ισοδύναμης δόσης του δισκίου i

σ_{w_i} : το σχετικό τυπικό σφάλμα του δισκίου i

σ_b : overdispersion

n : το πλήθος των μετρηθέντων δισκίων.

Η ισοδύναμη δόση (De) του δείγματος, η οποία στην περίπτωση αυτή χαρακτηρίζεται ως «central dose», υπολογίζεται ως $\exp(\delta)$ και είναι τυπικά ταυτόσημη με τον γεωμετρικό μέσο της κατανομής των ισοδύναμων δόσεων.

Το τυπικό σφάλμα της αντιπροσωπευτικής ισοδύναμης δόσης δίνεται από την εξίσωση:

$$se(\delta) = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i}} \quad \text{Εξ. 6}$$

ενώ το τυπικό σφάλμα της παραμέτρου σ_b για την περίπτωση αρκούτσας μεγάλων δειγμάτων δίνεται από την εξίσωση:

$$se(\sigma_b) = \sqrt{\frac{1}{2\sigma_b^2 \sum_{i=1}^n w_i^2}} \quad \text{Εξ. 7}$$

Στον Πίνακα 5 δίνονται οι αντιπροσωπευτικές ισοδύναμες δόσεις των χρονολογούμενων δειγμάτων που υπολογίστηκαν με την εφαρμογή του CAM με τις αβεβαιότητές τους.

Πίνακας 5: Οι ισοδύναμες δόσεις των χρονολογούμενων δειγμάτων σύμφωνα με το στατιστικό πρότυπο CAM.

ΔΕΙΓΜΑ	ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΔΟΣΗ (Gy)	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ
KAL 1-2α	1	0.1
KAL 1-2β	1	0.1
KAL 1-4	2.4	0.1
KAL 1-5	2.7	0.1
KAL 1-7	4.4	0.3
KAL 1-10	5.8	0.4
KAL 1-12	8.5	0.4
KAL 1-14	9.8	0.3
KAL 2-1	2.4	0.2
KAL 2-2	2.4	0.4
KAL 2-4	1.2	0.1
KAL 2-7	5.4	0.7
KAL 2-11	6.7	0.9
KAL 2-12	9.3	1.3
KAL 2-14	12.5	2.7
KAL 3-5	4.1	0.5
KAL 3-6	5.2	1.1
KAL 3-12	9.3	0.6
KAL 3-13	13.6	2.2
KAL 3-15	12.4	1.7
KAL 4-2	15.9	1.5
KAL 4-4	37.5	2.7
KAL 4-6	16.4	2.8
KAL 4-8	12.5	1.3
KAL 4-13	6.5	0.9
KAL 4-15	15.9	1.7

Στον Πίνακα 6 δίνονται πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό δόσης (dose rate) κάθε δείγματος. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων στα ραδιενεργά στοιχεία U, Th, K και Rb, η υγρασία κάθε δείγματος όταν συλλέχθηκε, εκφρασμένη ως ποσοστό της ξηρής μάζας του, η επί μέρους συνεισφορές ιονίζουσας ακτινοβολίας (α, β, γ και κοσμική ακτινοβολία) καθώς και η τελική τιμή του ρυθμού δόσης. Σημειώνεται πως οι συγκεντρώσεις των ραδιενεργών στοιχείων στα υπό μελέτη δείγματα μετρήθηκαν με την τεχνική ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Για τους υπολογισμούς των ρυθμών δόσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό DRc (Tsakalos et al., 2016).

Πίνακας 6: Οι συγκεντρώσεις των ραδιενεργών στοιχείων U, Th, K και Rb με τις αβεβαιότητές τους, στα υπό μελέτη δείγματα, η υγρασία κάθε δείγματος κατά τη συλλογή του εκφρασμένη ως ποσοστό της ξηρής μάζας του, οι επί μέρους συνεισφορές στο ρυθμό δόσης των ιονιζουσών ακτινοβολιών α, β, γ και κοσμική ακτινοβολία καθώς και η τελική τιμή του ρυθμού δόσης.

Δείγμα	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Rb (ppm)	Υγρασία (%)	α (Gy/ka)	β (Gy/ka)	γ (Gy/ka)	Κοσμική ακτινοβολία (Gy/ka)	Ρυθμός δόσης (Gy/ka)
KAL 1-2α	2.0 ± 0.3	8.6 ± 1.3	2.1 ± 0.3	111 ± 17	36.9±1.8	0.019±0.009	1.554±0.196	0.874±0.100	0.116±0.006	2.563±0.221
KAL 1-2β	3.8 ± 0.6	8.9 ± 1.3	2.0 ± 0.3	114 ± 17	47.3±2.4	0.024±0.012	1.605±0.187	0.974±0.104	0.102±0.005	2.704±0.214
KAL 1-4	2.7 ± 0.4	8.5 ± 1.3	2.1 ± 0.3	123± 18	63.7±3.2	0.019±0.009	1.478±0.180	0.844±0.089	0.071±0.003	2.412±0.201
KAL 1-5	1.2±0.2	4.5±0.7	1.1±0.2	49±7	24.3±1.2	0.011±0.006	0.892±0.113	0.506±0.058	0.065±0.003	1.474±0.127
KAL 1-7	1.5±0.2	6.3±0.9	1.5±0.2	66±10	26.1±1.3	0.015±0.007	1.174±0.148	0.670±0.074	0.050±0.002	1.909±0.166
KAL 1-10	1.5±0.2	6.5±1.0	1.5±0.2	65±10	26.2±1.3	0.015±0.008	1.171±0.148	0.676±0.073	0.035±0.002	1.897±0.165
KAL 1-12	1.9±0.3	9.0±1.4	2.1±0.3	118±18	45.8±2.3	0.016±0.008	1.326±0.165	0.752±0.077	0.023±0.001	2.117±0.182
KAL 1-14	4.7±0.7	4.2±0.6	1.2±0.2	50±7	26.4±1.3	0.024±0.013	1.259±0.141	0.811±0.087	0.023±0.001	2.117±0.166
KAL 2-1	1.6±0.2	6.6±1.0	1.4±0.2	70±10	26.0±1.3	0.016±0.008	1.130±0.140	0.671±0.078	0.103±0.005	1.920±0.161
KAL 2-2	1.8±0.3	8.0±1.2	1.7±0.3	87±13	36.7±1.8	0.017±0.009	1.313±0.163	0.767±0.086	0.089±0.004	2.186±0.185
KAL 2-4	2.0±0.3	8.0±1.2	1.8±0.3	98±15	42.0±2.1	0.018±0.009	1.353±0.167	0.782±0.084	0.060±0.003	2.212±0.188
KAL 2-7	1.4±0.2	6.0±0.9	1.3±0.2	58±9	28.6±1.4	0.014±0.007	1.032±0.129	0.605±0.066	0.044±0.002	1.695±0.145
KAL 2-11	1.0±0.2	3.2±0.5	1.0±0.1	37±6	22.5±1.1	0.008±0.004	0.732±0.094	0.396±0.043	0.030±0.001	1.166±0.103
KAL 2-12	1.4±0.2	4.8±0.7	1.2±0.2	56±8	27.0±1.4	0.012±0.006	0.932±0.117	0.524±0.055	0.024±0.001	1.492±0.129
KAL 2-14	1.4±0.2	5.4±0.8	1.3±0.2	56±8	31.3±1.6	0.013±0.006	1.006±0.126	0.574±0.060	0.020±0.001	1.613±0.140
KAL 3-5	1.7±0.3	7.4±1.1	1.5±0.2	76±11	37.4±1.9	0.016±0.008	1.156±0.142	0.692±0.078	0.091±0.004	1.954±0.162
KAL 3-6	1.0±0.2	1.7±0.3	0.3±0.0	11±2	21.8±1.1	0.006±0.003	0.307±0.034	0.215±0.030	0.079±0.004	0.607±0.045
KAL 3-12	0.9±0.1	1.5±0.2	0.4±0.1	17±3	21.5±1.1	0.006±0.003	0.386±0.046	0.224±0.026	0.036±0.002	0.652±0.053
KAL 3-13	1.0±0.2	1.4±0.2	0.4±0.1	17±2	22.0±1.1	0.006±0.003	0.393±0.047	0.228±0.026	0.032±0.002	0.659±0.053

Δείγμα	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	Rb (ppm)	Υγρασία (%)	α (Gy/ka)	β (Gy/ka)	γ (Gy/ka)	Κοσμική ακτινοβολία (Gy/ka)	Ρυθμός δόσης (Gy/ka)
KAL 3-15	1.0±0.2	3.0±0.5	0.8±0.1	32±5	29.0±1.5	0.007±0.004	0.618±0.077	0.344±0.037	0.024±0.001	0.993±0.086
KAL 4-2	2.1±0.3	9.3±1.4	1.9±0.3	110±16	40.4±2.0	0.020±0.010	1.436±0.176	0.855±0.096	0.106±0.005	2.417±0.201
KAL 4-4	1.5±0.2	7.0±1.1	1.4±0.2	72±11	29.5±1.5	0.016±0.008	1.098±0.136	0.662±0.076	0.082±0.004	1.858±0.155
KAL 4-6	1.1±0.2	3.3±0.5	0.8±0.1	33±5	24.5±1.2	0.009±0.004	0.652±0.080	0.383±0.045	0.066±0.003	1.110±0.092
KAL 4-8	1.0±0.2	2.5±0.4	0.6±0.1	30±5	24.6±1.2	0.008±0.004	0.535±0.065	0.313±0.036	0.050±0.002	0.905±0.075
KAL 4-13	0.8±0.1	0.8±0.1	0.3±0.0	10±2	17.7±0.9	0.004±0.002	0.277±0.032	0.165±0.020	0.030±0.001	0.476±0.038
KAL 4-15	1.8±0.3	8.0±1.2	1.7±0.3	93±14	29.1±1.5	0.018±0.009	1.339±0.166	0.789±0.082	0.023±0.001	2.169±0.186

Στον επόμενο Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι γεωλογικές ηλικίες των δειγμάτων που μελετήθηκαν με τις αβεβαιότητές τους.

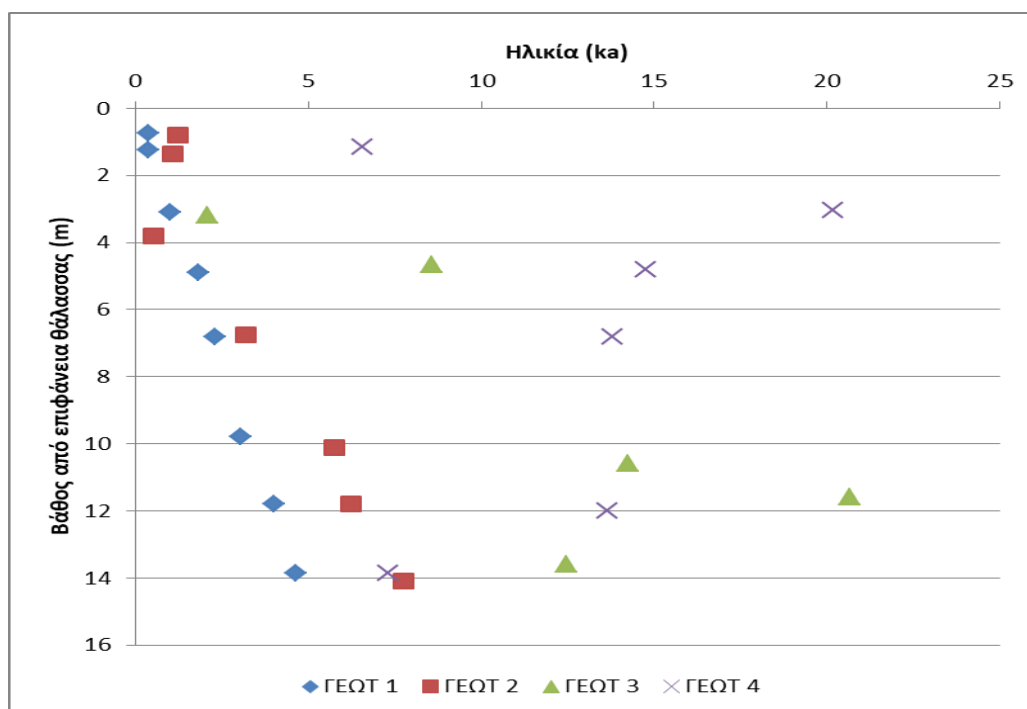
Πίνακας 7: Οι ηλικίες των δειγμάτων που μελετήθηκαν με τις αβεβαιότητές τους. Συμπληρωματικά δίνεται το βάθος συλλογής κάθε δείγματος.

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΘΟΣ (m)	ΗΛΙΚΙΑ (ka)	ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ (ka)
KAL 1-2α	1.75	0.39	0.05
KAL 1-2β	2.25	0.37	0.05
KAL 1-4	4.1	1.00	0.09
KAL 1-5	5.9	1.83	0.17
KAL 1-7	7.8	2.31	0.26
KAL 1-10	10.8	3.06	0.34
KAL 1-12	12.8	4.01	0.48
KAL 1-14	14.85	4.63	0.39
KAL 2-1	2.8	1.25	0.15
KAL 2-2	3.35	1.10	0.21
KAL 2-4	5.8	0.54	0.06
KAL 2-7	8.75	3.19	0.50
KAL 2-11	12.1	5.75	0.93
KAL 2-12	13.8	6.23	1.02
KAL 2-14	16.1	7.75	1.81
KAL 3-5	3.2	2.10	0.31
KAL 3-6	4.65	8.57	1.92
KAL 3-12	10.6	14.26	1.48
KAL 3-13	11.6	20.65	3.74
KAL 3-15	13.6	12.48	2.02
KAL 4-2	2.15	6.58	0.83
KAL 4-4	4.05	20.18	2.23
KAL 4-6	5.8	14.78	2.80
KAL 4-8	7.8	13.81	1.83
KAL 4-13	13	13.65	2.19
KAL 4-15	14.85	7.33	1.01

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει πως στις περιοχές όπου διεξήχθησαν οι γεωτρήσεις 1 και 2, οι εδαφικοί οριζόντες παρουσιάζουν μια ομαλή στρωματογραφική αλληλουχία, όπου οι γεωλογικές ηλικίες αυξάνουν με το βάθος. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη ομαλών διεργασιών απόθεσης ιζήματος και την ταυτόχρονη απουσία μηχανισμών ανάμιξης. Στη γεώτρηση 3 παρατηρείται μια ομαλή στρωματογραφική αλληλουχία με τις ηλικίες των εδαφικών οριζόντων να αυξάνουν μέχρι το βάθος των 12 m περίπου, ωστόσο στη συνέχεια το επόμενο στρώμα εμφανίζει νεότερη ηλικία. Η αναστροφή αυτή, συνεκτιμώντας και τη θέση της συγκεκριμένης γεώτρησης, η οποία βρίσκεται στη σημερινή ακτογραμμή, πιθανόν να οφείλεται στην ανάπτυξη μηχανισμών αλληλεπίδρασης χέρσου-θάλασσας, κάποια στιγμή κατά το παρελθόν, οι

οποίοι και επέφεραν αυτή την αναδιάταξη των εδαφικών οριζόντων. Τέλος, στη γεώτρηση 4 παρατηρείται εντονότατη ανάμιξη των εδαφικών οριζόντων. Η θέση της γεώτρησης αυτής είναι ακριβώς δίπλα στη σύγχρονη κοίτη του ποταμού γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη σημαντικών μηχανισμών αναμόχλευσης των ιζηματολογικών αποθέσεων με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο καθορισμός συγκεκριμένης αλληλουχίας εδαφικών οριζόντων.

Στην Εικόνα 23 δίνονται συγκεντρωτικά οι κατανομές των ηλικιών που προέκυψαν από κάθε γεώτρηση ως συνάρτηση του απόλυτου βάθους από την επιφάνεια της θάλασσας.

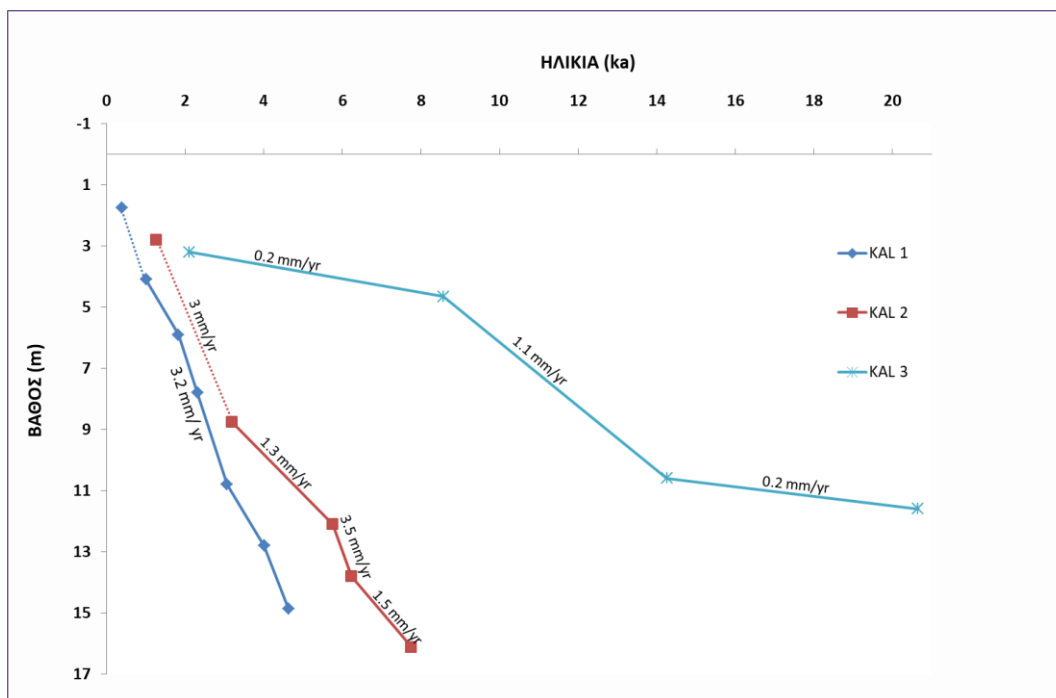


Εικόνα 23: Οι γεωλογικές ηλικίες των δειγμάτων που μελετήθηκαν από κάθε γεώτρηση ως συνάρτηση του βάθους τους μετρημένου από την επιφάνεια της θάλασσας.

Από τον προσδιορισμό της ηλικίας των δειγμάτων σε σχέση με το βάθος τους υπολογίστηκαν οι ρυθμοί ιζηματογένεσης για τρεις από τις θέσεις δειγματοληψίας στο δέλτα του Καλαμά (εικόνα 24). Έτσι, στα κατώτερα τμήματα της γεώτρησης KAL-3 (στα βάθη 10,6 m – 11,6 m) ο ρυθμός ιζηματογένεσης εμφανίζεται χαμηλός και κυμαίνεται στα 0,2 mm/yr. Στη συνέχεια, και για περίπου 6.000 χρόνια, ο ρυθμός ιζηματογένεσης αυξάνεται σε 1,1 mm/yr (στα βάθη 4,65 m – 10,6 m). Στα ανώτερα τμήματα της γεώτρησης (3,2 m – 4,65 m) ο ρυθμός ιζηματογένεσης μειώνεται πάλι με μέση τιμή ~0,2 mm/yr.

Για τη γεώτρηση KAL-2, στα πρώτα ~9 m ο ρυθμός ιζηματογένεσης υπολογίστηκε σε 3 mm/yr και στην συνέχεια μειώνεται σε 1,3 mm/yr μέχρι το βάθος των 12,1 m. Κάποιο έντονο γεγονός διάρκειας περίπου 1.000 χρόνων αύξησε τον ρυθμό ιζηματογένεσης σε 3,5

mm/yr, ενώ μετέπειτα και μέχρι το βάθος των ~16 μέτρων μειώνεται πάλι στα 1,5 mm/yr. Παρόμοιο ρυθμό ιζηματογένεσης παρατηρούμε και στον πυρήνα KAL-1, ωστόσο ο ρυθμός ιζηματογένεσης παραμένει σχεδόν σταθερός τα τελευταία 4.630 χρόνια. Τέλος, ο ρυθμός ιζηματογένεσης για τον πυρήνα KAL-4 δεν υπολογίστηκε, διότι παρουσιάζεται έντονη ανάμιξη των εδαφικών του οριζόντων.



Εικόνα 24: Μοντέλο ηλικιών OSL-βάθους για τους πυρήνες KAL-1, KAL-2 και KAL-3. Η συνένωση των σημείων υποδεικνύει την ταχύτητα ιζηματογένεσης σε διαφορετικά βάθη (ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», 2020d).

Βιβλιογραφικές αναφορές

- Aitken, MJ. 1985. Thermoluminescence dating. Academic Press, London
- Bøtter-Jensen, L., McKeever, S. W. S., and Wintle, A. G., 2003. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. Amsterdam: Elsevier.
- Bøtter-Jensen, L., Thomsen, K. J., and Jain, M., 2010. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments for retrospective dosimetry. *Radiation Measurements*. 45, 253–257.
- Duller GAT. 1991. Equivalent dose determination using single aliquots. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 18, 371–378.
- Duller, G.A.T. 2004. Luminescence dating of Quaternary sediments: recent advances. *Journal of Quaternary Science*. 19, 183-192.
- Galbraith, R.F., Roberts, R.G., 2012. Statistical aspects of equivalent dose and error calculation and display in OSL dating: an overview and some recommendations. *Quaternary Geochronology*. 11, 1-27.
- Godfrey-Smith, D.I., Huntley, D.J., and Chen W.-H. 1988. Optical dating studies of quartz and feldspar sediment extracts *Quat. Sci. Rev.*, 7, pp. 373-380
- Murray, AS. Wintle, AG. 2000. Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements*. 32(1), 57-73.
- Preusser F., Degering D., Fuchs M., Hilgers A., Kadereit A., Klasen N., Krbetschek M., Richter D., Spencer J. 2008. Luminescence dating: basics, methods and applications. *E&G Quaternary Science Journal*. 57, 95–149.
- Rhodes, E. J. Optically stimulated luminescence dating of sediments over the past 200,000 years. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 39, 461–488, 2011.
- Roberts, H.M. and Duller G.A.T. 2004. Standardised growth curves for optical dating of sediment using multiple grain aliquots *Radiat. Meas.*, 38, pp. 241-252.
- Tsakalos. E., Christodoulakis. J., and Charalambous. L. (2016) The Dose Rate Calculator (DRC) for Luminescence and ESR Dating—a Java Application for Dose Rate and Age Determination. *Archaeometry*. 58, 347–352.