

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE FARKLI BÖLGE KÖMÜRLERİ İÇİN RADYOAKTİVİTENİN
NÜKLEER TEKNİKLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman Yücehan KUTLU

Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı

Radyasyon Bilim ve Teknoloji Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE FARKLI BÖLGE KÖMÜRLERİ İÇİN RADYOAKTİVİTENİN
NÜKLEER TEKNİKLERLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Osman Yücehan KUTLU
(302121008)**

Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı

Radyasyon Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACİYAKUPOĞLU

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 302121008 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Osman Yücehan KUTLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TÜRKİYE FARKLI BÖLGE KÖMÜRLERİ İÇİN RADYOAKTİVİTENİN NÜKLEER TEKNİKLERLE İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İskender REYHANCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Abdullah FİŞNE
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **27 Mayıs 2015**

Anne ve babam'a,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması kapsamında Türkiye farklı bölge kömürlerinin radyoaktivitelerinin analizleri ve elementsel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen, kıymetli zamanlarını bana ayıran danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu yüksek lisans tez çalışması için, Yüksek Lisans Projesi ile destek veren İ.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Örnek toplamaktaki yardımları nedeniyle İrem Gizem Üğdül ve Gökhan Gülmez'e, örneklerin hazırlanması konusunda desteğini esirgemeyen İTÜ Maden Bölümü asistanlarından Onur Güven'e ve laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren Çekmece Nükleer Eğitim ve Araştırma Merkezi Radyoaktivite Ölçüm Birimi Koordinatörü Sayın Dr. Halim Taşkın'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2015

Osman Yücehan Kutlu
Nükleer Enerji Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Radyasyon ve Radyoaktivite	3
2.1.1 Radyasyonun sınıflandırılması.....	4
2.1.1.1 İyonizan radyasyon	4
2.1.1.2 İyonizan olmayan radyasyon.....	4
2.1.2 Yapısına göre radyasyon türleri	5
2.1.2.1 Parçacık radyasyonu.....	5
2.1.2.2 Elektromanyetik radyasyon.....	5
2.1.3 Kaynağına göre radyasyon türleri	6
2.1.3.1 Doğal radyasyon.....	6
2.2 Radyasyonun Madde ile Etkileşimi.....	7
2.2.1 Alfa parçacıklarının madde ile etkileşimi	7
2.2.2 Beta parçacığının madde ile etkileşimi	8
2.2.3 Gama ve X-ışınlarının madde ile etkileşimleri	8
2.2.4 Fotoelektrik olay	9
2.2.5 Compton saçılması	10
2.2.6 Çift oluşumu.....	11
3. KÖMÜRLER.....	13
3.1 Kömürün Oluşumu	13
3.2 Türkiye'deki Kömür Madenleri	14
3.3 Kömür Tüketimi	16
3.4 Kömürdeki Eser Elementler	16
3.5 Kömürdeki Radyoaktif Elementler	19
4. NÜKLEER YÖNTEMLERLE KÖMÜR ANALİZLERİ	21
4.1 Gama Spektrometresi	21
4.1.1 Gama dedektörleri.....	22
4.1.2 Sintilasyon dedektörleri	22
4.1.3 Yarıiletken dedektörler	23
4.1.4 Yüksek saflıkta germanyum dedektörler	23
4.2 Gama Spektrometresi Enstrümantasyonu	24
4.3 Gama Spektrometri Sisteminin Enerji ve Verim Kalibrasyonu	25
4.4 Aktivite Konsantrasyonu ve Spesifik Aktivite.....	27

4.5 Algılanabilir En Düşük Aktivite.....	29
4.6 Radyoaktif Bozunma	30
4.7 Seri Radyoaktif Bozunumlar	31
4.7.1 Kalıcı denge ($(t_{1/2})_1 \gg (t_{1/2})_2$)	31
4.7.2 Geçici denge ($(t_{1/2})_1 \geq (t_{1/2})_2$)	32
4.7.3 Dengesiz hal	33
4.8 Doğal Radyoaktif Elementler	33
4.8.1 Potasyum	34
4.8.2 Uranyum.....	35
4.8.3 Toryum	36
4.9 X-Işını Floresans Spektroskopisi.....	37
4.9.1 X-ışınları.....	37
4.9.2 X-ışınlarının oluşumu.....	38
4.9.3 Sürekli ve karakteristik X-ışınları	38
4.10 X-Işını Floresans Tekniği	39
4.11 XRF Tekniğinin Temelleri	39
4.12 Entrümantasyon ve Deney.....	41
4.12.1 Radyoaktif kaynaklar	41
4.12.2 X-ışını tüpleri	42
4.13 XRF Tekniğinde Spektrum Analizi.....	42
4.13.1 Dalga boyu ayırmalı X-ışını spektrometrisi.....	43
4.13.2 Enerji ayırmalı X-ışını spektrometrisi	43
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
5.1 Örneklerin Alındığı Bölgeler.....	45
5.2 Örneklerin Hazırlanması	46
5.3 Laboratuvar Çalışmaları	46
5.3.1 Gama spektrometresi donanımı.....	47
5.3.2 Gama spektrum analizi.....	47
5.4 Radyoaktif Standartlar	48
5.5 XRF Analizleri	49
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	51
6.1 Gama Spektrometri Sisteminin Kalibrasyonu	51
6.1.1 Enerji kalibrasyonu	51
6.1.2 Verim kalibrasyonu	52
6.1.3 Doğal ortam radyasyonu etkisi.....	53
6.1.4 Geometri etkisi	53
6.2 XRF Sonuçları	55
6.3 Gama Spektroskopisi Sonuçları	61
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

ANSI	: Amerikan Standartlar Enstitüsü
ASTM	: Amerikan Malzeme Test Derneği
IAEA	: Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
ICRP	: Uluslararası Radyasyondan Korunma Komisyonu
ISO-18583-3	: Uluslararası Standard
LET	: Doğrusal Enerji Transferi
NRC	: Amerika Ulusal Bilimler Akademisi
TAEK	: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
UNSCEAR	: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations.
U	: Uranyum
Th	: Toryum
K	: Potasyum
XRF	: X- Işınları Floresans Spektrometresi

SEMBOLLER

Bq	: Becquerel
keV	: Kiloelektron Volt
MeV	: Megaelektron Volt
μ	: Lineer zayıflatma katsayısı
λ	: Bozunum katsayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1:Doğal radyonüklidler ve nükleer özellikleri.....	35
Çizelge 4.2:Uyarıcı kaynak olarak kullanılan bazı izotoplar.....	41
Çizelge 5.1: Kömür örnekleri.....	45
Çizelge 5.2:Dedektör boyutları ve soğurucu yüzeyler	47
Çizelge 5.3:Dedektörün performans özellikleri.....	47
Çizelge 5.4: IPL standardı içindeki radyonüklitler ve özellikleri.....	44
Çizelge 5.5: IAEA Soil-6 standardı ile ilgili özellikler.....	48
Çizelge 6.1: Piklerde hesaplanan dedektör verimi.....	53
Çizelge 6.2: Ortam radyasyonu sayımı.....	53
Çizelge 6.3: Geometri faktörü için toprak standardı tartımları.....	54
Çizelge 6.4: IAEA-Soil-6 standardı için gama spektroskopik ölçüm sonuçları.....	54
Çizelge 6.5: IAEA Soil-6 standardı için belirlenen aktiviteler.....	54
Çizelge 6.6: Kömür1 örneği için analiz sonuçları.....	55
Çizelge 6.7: Kömür2 örneği için analiz sonuçları.....	56
Çizelge 6.8: Kömür3 örneği için analiz sonuçları.....	56
Çizelge 6.9: Kömür4 örneği için analiz sonuçları.....	57
Çizelge 6.10: Kömür5 örneği için analiz sonuçları.....	58
Çizelge 6.11: Kömür6 örneği için analiz sonuçları.....	59
Çizelge 6.12: Kömür7 örneği için analiz sonuçları.....	60
Çizelge 6.13: Kömür8 örneği için analiz sonuçları.....	60
Çizelge 6.14: Gama spektroskopisi sonuçları.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Radyasyon kaynakları.....	3
Şekil 2.2: Elektromanyetik radyasyon spektrumu.....	6
Şekil 2.3: Bragg eğrisi.....	8
Şekil 2.4: Gama ve X-ışınlarının madde ile etkileşimleri.....	9
Şekil 2.5: Compton saçılması.....	10
Şekil 3.1: Kömürün sınıflandırılması.....	13
Şekil 3.2: Türkiye kömür rezervleri haritası.....	15
Şekil 3.3: Kömür arzının sektörlere göre tüketim dağılımı.....	16
Şekil 3.4: Kömürdeki zararlı elementler.....	18
Şekil 4.1: Sintilasyon dedektörünün şematik gösterimi.....	23
Şekil 4.2: Modern gama spektrometri sisteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 4.3: $A_{20}=0$ olduğu durumda kısa yarı ömürlü ürün aktivitesi A_2 nin zamana göre değişimi.....	32
Şekil 4.4: $(t_{1/2})_1$ $(t_{1/2})_2$ den biraz daha fazlayken ve $N_{20}=0$ olduğu durumda aktivitelerin zamanla değişimi.....	32
Şekil 4.5: $(t_{1/2})_2 > (t_{1/2})_1$ olduğu durumda aktivitelerin zamanla değişimi.....	33
Şekil 4.6: U-235 bozunum serisi.....	35
Şekil 4.7: U-238 bozunum serisi.....	36
Şekil 4.8: Th-232 bozunum serisi.....	37
Şekil 4.9: Karakteristik ve sürekli X-ışınları.....	38
Şekil 4.10: XRF işleminin şematığı.....	40
Şekil 4.11: Bazı K, L ve M X-ışınlarının enerji seviyesi diagramı.....	40
Şekil 5.1: İTÜ enerji ensititüsü düşük seviyeli radyasyon ölçüm laboratuvarı.....	46
Şekil 5.2: Rigaku Nex CG enerji ayrımlı XRF sistemi.....	49
Şekil 6.1: Standardın spektrumu ve enerji kalibrasyon eğrisi.....	51
Şekil 6.2: İncelenen enerji aralığı için elde edilen verim kalibrasyonu eğrisi.....	52
Şekil 6.3: Silindirik kap ve marinelli kabı.....	53

TÜRKİYE FARKLI BÖLGE KÖMÜR ÖRNEKLERİNİN NÜKLEER TEKNİKLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı Türkiye de bulunan taşkömürü ve linyit kömürlerinde doğal radyoaktivite ve safsızlıkların analiz edilip, literatüre katkıda bulunması ve linyit ve taşkömürü kömürleri arasında doğal radyoaktif elementler ve safsızlıklar arasındaki farkın irdelenmesidir. Bu çalışmada Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden toplanan taşkömürü ve linyit kömürü örnekleri kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında; Soma İnbat, Tunçbilek, Dursunbey, Afşin Elbistan ve Zonguldak Kozlu kömür madeni ocaklarından çıkarılan ham kömür örnekleri toplanılmıştır. Toplanan bu örnekler iki farklı nükleer analiz tekniği ile incelenmiştir. Örneğin içindeki elementlerin tayini için X-ışını floresansı (XRF) spektrometresi kullanılırken, doğal radyoaktivite ölçümleri için gama spektroskopisi sistemi kullanılmıştır.

Düşük kalorili linyit ve yüksek kalorili Zonguldak taşkömürünün doğal radyoaktiviteleri ölçülmüş ve nükleer tekniklerle karakter analizleri yapılmıştır. Minör ve eser elementler Al, As, Ba, Br, Cd, Cr, Ce, Cu, Fe, K, Mn, Hg, Ni, S, Sb, Se, Si, Pb, Ti, U, Th, V, Zn örnek içinde olduğu düşünülen elementlerdir. Çeşitli malzemelerdeki doğal radyoaktiviteye neden olan radyonüklitlerin belirlenmesini sağlayan gamma spektroskopisi yönteminin kömürde uygulanmasıyla, kömür örneklerinin uranyum, toryum ve potasyumdan kaynaklı doğal radyoaktivitesinin karakterizasyonu ve XRF spektroskopisi ile de örneklerin içinde bulunan eser elementlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Kömür temel olarak organik maddeler, mineraller ve sudan oluşan çökelmiş bir kayaç tipidir. Bitki ve diğer organik maddelerin bataklık alanlarda birikmesi sonucu oluşan tabakaların değişime uğraması sonucu oluşmaktadır. Kömürler organik olgunluklarına göre linyit, altbitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit tiplerine ayrılırlar. Bitümlü kömür tipleri taşkömürü olarak adlandırılmaktadır.

Kömürün kullanımı ısı üretimi için basitçe yakılmasından, gaz/sıvı yakıtlar ve kimyasal hammadde için kompleks oksidasyona kadar pek çok alanda gerçekleşmektedir. Kömür yakımından elde edilen ısı önceleri evsel ihtiyaçlar için kullanılırken, endüstriyel devrimin başından 1950 lere kadar kömür endüstriyel uygulamalar ve ulaşım araçları için ana yakıt olarak kullanılmıştır. Yakıt olarak kullanımının dışında, kömür yapım işlerinde ve endüstriyel ürünlerde gerekli olan maddelerin üretiminde de kullanılmaktadır.

Kömürün kullanımı sonucunda çevreye ve insan sağlığına zararlı bazı elementler ortaya çıkar. Kullanılan kömürün içindeki elementlerin bilinmesi, insan sağlığı ve çevre açısından önemlidir. Ayrıca kömür içinde bulunan U-238, Th-232 ve K-40 elementleri sebebiyle belli bir miktar doğal radyoaktiviteye sahiptir.

Doğada bulunan uranyum, toryum ve be elementlerin bozunum ürünleri ve potasyum doğal radyasyona sebep olurlar. Teknolojinin gelişimi ile çeşitli tıbbi ve endüstriyel uygulamalar nedeniyle yapay radyasyona maruz kalınmasına rağmen doğal kaynaklardan gelen radyasyon, insanoğlunun en çok maruz kaldığı radyasyon kaynağıdır.

Çeşitli teknolojik uygulamaların kullanımı ile içerisinde doğal radyasyon kaynakları bulunan malzemelerin insanların yaşam alanlarının içinde veya yakınlarında yoğunlaşması ile, doğal radyasyon kaynaklarından alınan doz insan sağlığına etki edecek seviyelere gelebilir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda kullanılan malzemelerin doğal radyoaktivitelerinin bilinmesi önemlidir.

U-238, Th-232 ve K-40 izotoplarının karakteristik gama pikleri düşük seviyeli radyoaktivite ölçüm sisteminde ölçülmüştür. Ölçülen bu piklerden, U-238, Th-232 ve K-40 izotoplarının ayrı ayrı oluşturduğu aktiviteler hesaplanıp, kömür örneklerinin doğal radyoaktiviteleri bulunmuştur.

Doğal radyoaktivite ölçümleri için; toplanan kömür örnekleri öğütülüp silindirik kaplara ve marinelli kaplarına konularak 40 gün kadar bekletildikten sonra düşük seviyeli radyasyon ölçme laboratuvarında ölçülerek gama spektroskopik analizleri gerçekleştirilmiştir. Gamma spektroskopisi ölçümlerinde, geometri ve doğal ortam radyasyonundan kaynaklı hataların ölçüm sonuçlarına etkisi belirlenip, gerekli düzeltmeler yapılmıştır. Standard kaynaklar ile sistemin enerji kalibrasyonu yapıldıktan sonra sistemin verim eğrisi çıkarılarak uranyum, toryum ve potasyum radyonüklidlerinin ölçümlerindeki verim değerleri bulunmuştur.

Örnekler aynı zamanda enerji ayrımlı XRF sistemi ile analiz edilmiş, örnek içinde bulunan elementlerin konsantrasyonu belli bir hatayla tespit edilmiştir. Kömür içindeki doğaya ve insan yaşamına zararlı elementler tehlike değerlerine göre sınıflandırarak, örnek içindeki miktarları tablolar halinde verilmiştir.

Bu analizler Türkiye’de bulunan iki ana kömür çeşidi olan linyit ve taşkömürü kömürleri için yapılmıştır. Buna göre çevreye zararı yüksek As ve Pb elementleri tüm kömür örneklerinde eser olarak bulunurken, bir örnekte eser olarak Hg elementine rastlanılmıştır.

Genel olarak, linyit örneklerinin doğal radyoaktivitelerinin taşkömürü örneklerine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Th-232 kaynaklı aktivite örnekler arasında çok fazla farklılık göstermezken, K-40 aktivitesinin örnekler arasında büyük farka sahip olduğu görülmüştür.

XRF sonuçları ve gama spektroskopisi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Uranyum, Toryum ve Potasyumun XRF tekniği ile elde edilen konsantrasyonları gama spektrumu analizlerinden elde edilen sonuçlar ile her zaman örtüşmediği dolayısıyla, doğal radyoaktivitenin yorumlanmasında XRF analizlerinden alınan verilerin yeterli olamayacağı sonucuna varılmıştır.

INVESTIGATION OF COAL SAMPLES FROM DIFFERENT REGIONS IN TURKEY BY NUCLEAR TECHNIQUES

SUMMARY

The aim of this master thesis study is to increase database about the natural radioactivity and trace elements in lignite and pit coals of Turkey and analyzing the natural radiactivity level and trace element concentration differences between lignite and pit coals. Numerous samples of lignite and pit coals from different regions of Turkey were used for this study.

On scope of this work; untreated coal samples that were taken from the coal mines of Soma İnat, Tunçbilek, Dursunbey, Afşin Elbistan and Zonguldak Kozlu were collected and then these collected samples were analyzed with two different nuclear analysis techniques. While, for finding the amount of trace elements that are presented in samples, energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer is used; for obtaining natural radioactivity of the coal samples gama spectroscopy system were used.

In this study; natural radioactivities of low calorie lignite coal and high calorie Zonguldak pit coal were measured and elemental analysis for these coals were carried out with nuclear techniques. Minor and trace elements; Al, As, Ba, Br, Cd, Cr, Ce, Cu, Fe, K Mn, Hg, Ni, S, Sb, Se, Si, Pb, Ti, U, Th, V, Zn considered as they can be present in the sample. With the usage of gama spectrometry analysis technique which enables detection of certain elements that cause the natural radioactivity, natural radioactivity of coal samples was characterized according to Uranium, Thorium and Potassium origins and by EDXRF spectrometer technique the concentrations of minor and trace elements were founded.

Basically, coal is a sedimentary organic rock which is composed of organic materials (mainly carbon), minerals and water. It is formed by plants and other organics which are accumulated between the layers of earth by the effects of pressure and heat. Coal is classified by the amount of organic materials in it. Lignite, subbituminous coal, bituminous coal and anthracite are the main types of this classification. Subbituminous and bituminous coals are also named as pit coal.

Besides the usage of coal for heat production by combustion, coal is also essential material for cement and steel production to complex oxidations for gas/liquid fuel production and chemical raw material producing. While heat from coal fuels were first used for domestic purposes, with the begining of industrial revolution till the 1950s coal was the main source of energy for industrial applications and transportation. And along from the usage as a fuel, coal is also widely used for production of construction materials and industrial raw materials.

Coal, is the one of the main sources of energy since it was first used as an energy source. Unfortunately, coal use may cause danger for environment and humans. Elements that are dangerous to environment and humans are released by coal usage.

So knowing the elemental content of coal used is important for human health and environmental safety. Therefore contents of U-238, Th-232 and K-40 elements in the coal makes the coal, naturally radioactive.

The radionuclides from decay series of naturally occurring radioactive elements Uranium, Thorium and Potassium is the cause of the natural radioactivity. Within the increase in nuclear medicine applications and some industrial applications that are involved radiation, radiation from man made sources are starting to be a concern about radiation exposure, therefore exposure from natural radiation is still the biggest source of radiation exposure for mankind.

These natural radioactive elements are usually present in low concentrations but human activities such as mining can enhance the amount of radioactive element content in certain places. Industrial wastes or by products enriched with radioactive elements found in nature and decay products of these elements such as radium and radon can be hazardous especially with inhalation and ingestion. Therefore natural radioactivity of these materials that are used in activities leading to radioactive element enhancement must be known.

Natural radioactivity which consists from radioactivities of U-238, Th-232 and K-40 radionuclides were measured with gamma spectrometry system. Characteristic gamma ray peaks of these radionuclides were measured in low level counting system. Then the activity of each radionuclide were calculated from these measurements hence radioactivity of coal samples were identified.

Eight coal samples were collected from Soma İnbat, Tunçbilek, Dursunbey, Afşin Elbistan and Zonguldak Kozlu coal mines. These samples were investigated with two different nuclear analysis techniques. X-ray fluorescence (XRF) spectrometry used for elemental analysis whereas gamma ray spectroscopy system used for natural radioactivity analysis.

Collected coal samples were grinded and inserted into cylindrical and Marinelli style containers. After 40 days of waiting time these containers were measured in low level radiation detection laboratory. Gamma spectroscopic analysis of samples were conducted with GAMMA-VISION 32 spectrum analysis software. Geometry corrections and corrections from background radiation were applied to gamma spectrometry results. After energy and efficiency calibrations with known values of calculated activities of source standards, efficiency equation was found and efficiency values for Uranium, Thorium and Potassium detections were calculated.

These samples are also analyzed with a energy dispersive XRF system and element concentrations in the samples were found. Elements that are of some concern with respect to environmental safety and health were classified according to their concern level and amount of these elements in samples were tabulated.

Scope of this research covers the two main coal types, lignite and pit coal, which are extracted in coal mining facilities and used in various fields like energy production, steel manufacturing and domestic heating in Turkey. According to analyses, trace amount of As and Pb elements which are high concern because of its environmental effects were found pit coal and lignite samples as a trace element, therefore another high concern element Hg was also founded in only one sample again in trace amounts.. Other hazardous elements like Se, B, Cd and Mo were not detected in both samples.

In general, natural radioactivity of pit coal samples were found lower than the lignite coal samples. While variation of activities from Th-232 are not too much in samples, big variations has been seen at activities from K-40.

Also it can be seen that, if results of XRF and gamma spectroscopy assessed together, amounts of Uranium, Thorium and Potassium that are measured from XRF are not always in a good agreement with the results of gamma spectrometric measurements. Hence the XRF results alone is not enough for conclusion for natural radioactivity.

1. GİRİŞ

Radyasyon ve radyasyonun canlı organizmalar üzerindeki etkileri radyoaktivitenin keşfi ile bilim insanları tarafından araştırılmaya başlanmıştır. Doğada bulunan bazı radyoaktif maddelerin Dünya'nın varoluşundan bu yana mevcut olduğunun saptanması, insanların yaşam süresi boyunca radyasyona maruz kaldığı gerçeğini ortaya çıkarmıştır. Gündelik yaşamda deri yoluyla, solunum ile veya beslenme ile çevreden alınan radyoaktivite nedeniyle maruz kalınan radyasyon dozu miktarı hakkında yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu şekilde maruz kalınan radyasyon, doğal veya yapay kaynaklı olabilmekle beraber, alınan doz izin verilen yıllık doz limitlerinin üzerinde olduğu durumlarda insan sağlığı için bir tehdit oluşturmaktadır.

Doğal radyasyon kaynaklarından biri de, çok miktarda organik kökenli maddenin kısmi ayrışması ve kimyasal dönüşüme uğraması sonucunda oluşan kömürdür. Kömürün yapısındaki Uranyum (^{238}U), Toryum (^{232}Th) ve Potasyum (^{40}K) radyonüklitleri, kömürdeki doğal radyasyonu oluşturan elementlerdir. Kömürün içerdiği radyonüklitlerin miktarı, bulunduğu bölgenin jeokimyasal yapısına ve jeolojik oluşumuna göre değişmektedir, bu nedenle alındıkları bölgeye göre kömürden kaynaklı radyasyon miktarı değişmektedir.

Gelişen dünyada endüstriyel aktivitelerin artması ve yüksek teknoloji uygulamaları nedeniyle enerji ihtiyacı artmaktadır. Kömür en belirgin doğal enerji kaynağıdır ve dünya enerji ihtiyacının %27'si kömürden karşılanmaktadır. Kömür, enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir kaynak olmasına karşın, içeriğine göre çevreyi özellikle hava, yüzey ve yeraltı sularının tehdit etmektedir. Artan çevre bilinci bu endüstriyi etkilemiştir. Kömürdeki safsızlıklar, kömürün enerji verimini de etkilemektedir. Dahası, yanmadan kaynaklı zararlı elementler havayı konatamine edip solunum vasıtasıyla yaşayan canlılara geçebilir.

Endüstriyelleşme ve nüfus artışının sonucu olarak, dünyada ve de Türkiye'de enerji ihtiyacı gittikçe artmaktadır. Bazı zararları olmasına rağmen, kömür hala daha enerji

ihtiyacının giderilmesinde önemli bir kaynak olarak gözükmektedir. Maden aktiviteleri ve kömürün yakılması, kömür ve külün içindeki uranyum, arsenik, selenyum gibi bazı elementlerin kaya gövdesinde zenginleşmesi çevre kirliliğine neden olmaktadır.

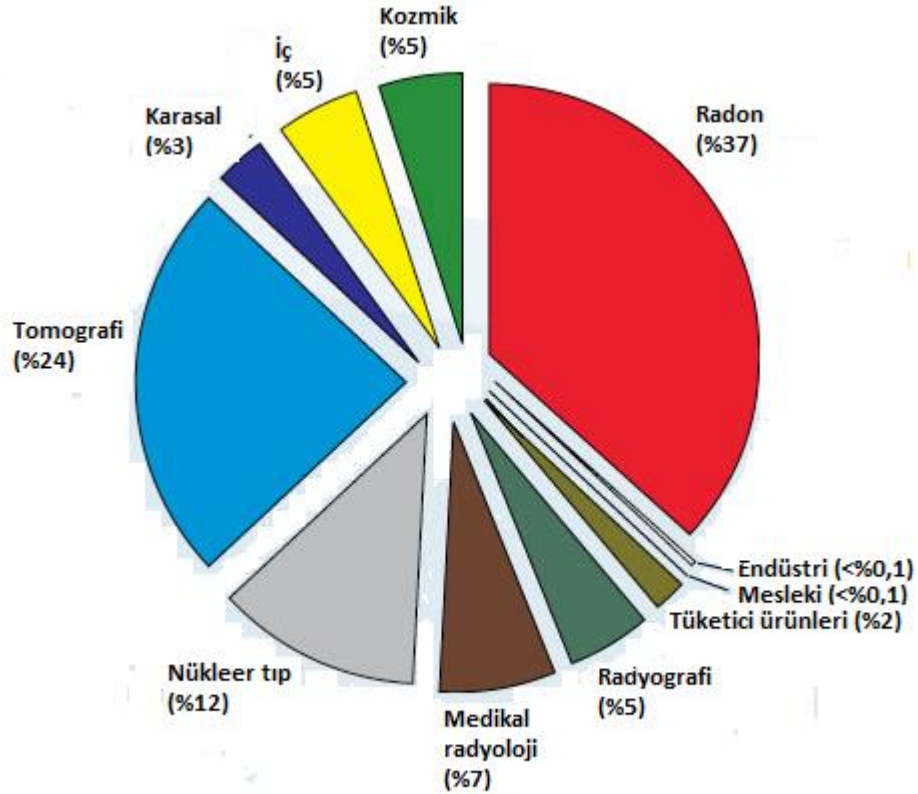
Çalışmada kullanılan kömürler Soma, Tunçbilek, Dursunbey, Afşin Elbistan ve Zonguldak Kozlu kömür madeni ocaklarından çıkarılmış işlenmemiş kömürlerdir. Bu çalışmada; düşük kalorili linyit ve yüksek kalorili Zonguldak taşkömürünün doğal radyoaktiviteleri ölçülmüş ve nükleer tekniklerle karakter analizleri yapılmıştır. Minör ve eser elementler Al, As, Ba, Br, Cd, Cr, Ce, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Sb, Se, Ti, U, V, Zn örnek içinde olduğu düşünülen elementlerdir. Çeşitli malzemelerdeki doğal radyoaktiviteye neden olan radyonüklitlerin belirlenmesini sağlayan gamma spektroskopisi yönteminin kömürde uygulanmasıyla, kömür örneklerinin doğal radyoaktivitesinin karakterizasyonu ve XRF tekniği ile de eser element tayini yapılmıştır.

Gelişen dünyada endüstriyel aktivitelerin artması ve yüksek teknoloji uygulamaları nedeniyle enerji ihtiyacının artması dikkate alındığında, kömürün enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir kaynak olmasına karşın, kömür içeriğine göre çevreyi özellikle hava, yüzey ve yeraltı sularını tehdit etmektedir. Bu kapsamda bu çalışmada; düşük kalorili linyit ve yüksek kalorili taşkömürü örneklerinin, nükleer tekniklerden olan gama spektroskopisi ve X-ışını floresan spektroskopisi ile incelenmesiyle, doğal radyoaktiviteye neden olan radyonüklitlerin belirlenmesi ve element tayini yapılarak kömürden kaynaklı çevreyi kirletebilecek ve canlılara zararlı olabilecek elementlerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Radyasyon ve Radyoaktivite

Radyasyon bir kaynaktan çıkan ve enerji taşıyan bir ışımdır. Boşlukta yayılan bir enerji şeklidir (Güngör, 1991). Dünyadaki tüm varlıklar, dünyanın oluşumundan bu yana dünyada var olan radyasyon ile var olmaktadır. Havada, suda ve toprakta hatta canlıların vücutlarında bulunan radyoaktif maddeler bu doğal radyasyonu oluşturmaktadırlar. Teknolojinin gelişimiyle pek çok insan üretimi yapay radyasyon uygulamaları geliştirilmiş olmasına rağmen günümüzde doğal radyasyon insan oğlunun en çok maruz kaldığı radyasyon türü olmaya devam etmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Radyasyon kaynakları (NCRP 160).

Radyoaktivite; atom çekirdeklerinin bazı parçacıklar ve enerji yayınlamak suretiyle kendiliğinden bozunması olayı olup, bu bozunma çekirdek kararlı bir duruma gelinceye kadar devam eder (Güngör, 1991).

2.1.1 Radyasyonun sınıflandırılması

Radyasyon aşağıda listelenmiş parametrelere göre ayrı ayrı sınıflanır:

- Enerjisi (düşük ve yüksek enerjili radyasyon)
- Yapısı (parçacık radyasyonu ve elektromanyetik radyasyon)
- Kaynağı (doğal ve yapay radyasyon)

Bir diğer sınıflandırma da radyasyonun enerjisinin madde üzerine iyonizasyona sebep olup olmamasına göre yapılmaktadır. Buna göre enerjisine göre iki çeşit radyasyon türü vardır. Bunlar:

- İyonizan radyasyon
- İyonizan olmayan radyasyon

2.1.1.1 İyonizan radyasyon

İyonizan radyasyon atom ve moleküller ile etkileşime girdiğinde iyon üretecek kadar yüksek enerjiye sahip herhangi bir elektromanyetik veya parçacık radyasyonu olarak tanımlanabilir. İyonizan radyasyonun ana olarak, X-ışınları, gamma ışınları, alfa parçacıkları, beta parçacıkları, nötronlar, yüksek enerjili electron ve protonlar ve diğer atomik parçacıklar olarak çeşitlenir. Radyografi, borularda akışın izlenmesi, yemek ve tıbbi malzemelerin sterilizasyonu gibi kullanım alanları iyonizan radyasyonun en çok kullanıldığı alanlardır.

2.1.1.2 İyonizan olmayan radyasyon

İyonizan olmayan radyasyon, elektromanyetik spektrumda olup ultraviyole ve infrared radyasyon, radyo dalgaları, mikrodalgalar ve lazerleri içeren radyasyon türüdür. Enerjisi atomları veya elektronları uyarıya yetecek kadar fazladır, ancak elektronları atomdan koparmaya veya iyon oluşumuna neden olmaya yeterli değildir. İyonizan olmayan radyasyon iyon oluşumuna neden olmamakla birlikte bu çeşit bir radyasyona maruz kalmak yine de bazı sağlık problemleri yaratabilir (Woodside, 1997).

2.1.2 Yapısına göre radyasyon türleri

Radyasyonun yapısına göre iki türe ayrılır. Bunlar:

- Parçacık Radyasyonu
- Elektromanyetik Radyasyon

2.1.2.1 Parçacık radyasyonu

Yüklü parçacıklardan oluşan radyasyon türüdür. Parçacık radyasyonunun girişimi, enerjinin fotonlarla taşındığı elektromanyetik radyasyona göre azdır. Genel olarak alfa, beta ve nötron radyasyonundan oluşur. Alfa ve beta radyasyonu yüklü, nötron radyasyonu ise yüksüz parçacıklardan oluşur.

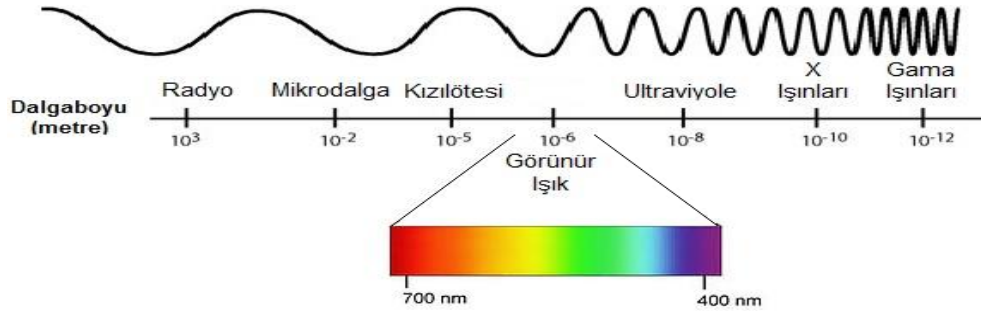
Alfa parçacığı esasen 2 proton ve 2 nötrondan oluşan helyum çekirdeğinden oluşur. +2 yüke sahiptir. Madde ile Coloumb etkileşimi yaparlar. Malzeme içinde enerjilerini çabuk kaybederler. Bu sebeple girişimi ve menzilleri düşüktür.

Beta parçacıkları elektron veya pozitrondan oluşan parçacıklardır. +1 veya -1 yüke sahip olabilirler. Alfa parçacığına göre daha hafif ve yükü daha az olduğu için malzeme içinde daha çok mesafe kaydederler.

Nötronlar radyasyonu ise serbest nötron parçacıklarından oluşur. Nötron kütlesi olan ama yükü olmayan bir parçacıktır. Malzeme içindeki girişimi ve menzilleri coloumb etkileşimi yapmadığı için yüksektir.

2.1.2.2 Elektromanyetik radyasyon

Elektromanyetik radyasyon ışık hızında hareket ve kütlesi olmayan fotonlar aracılığıyla taşınan ve hareketini dalga tabiatına uygun olarak yapan radyasyonu ifade eder (Tuğrul, 2012). Elektromanyetik radyasyon belli bir dalga boyu ve frekansa sahiptir. Dalga boyuna göre elektromanyetik radyasyonun türü değişmektedir (bkz. Şekil 2.2). Dalgaboyu küçölüp, frekansın arttığı durumlarda elektromanyetik radyasyonun girciliğı ve fotonların taşıdığı enerji artar. Elektromanyetik radyasyon spektrumunun sonlarında bulunan gamma ışınlarının radyo dalgalarına göre enerjisi ve girişimi daha yüksektir. X-ışını, gama ışını, morötesi ve kızılötesi ışıklar, görünür ışık, radyo/televizyon dalgaları ve mikrodalga elektromanyetik radyasyon sınıfına girmektedir.



Şekil 2.2: Elektromanyetik radyasyon spektrumu (Url-1, 2015).

2.1.3 Kaynağına göre radyasyon türleri

Radyasyon kaynağına göre doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal radyasyon kozmik ışınlar ve doğada bulunan uzun yarıömürlü radyoaktif çekirdekler nedeniyle gerçekleşirken. Yapay radyasyon teknolojinin gelişimiyle insan hayatına giren, endüstri ve tıp gibi bir çok alanda kullanılan radyasyon kaynaklarının etkisiyle oluşmaktadır.

2.1.3.1 Doğal radyasyon

Doğal radyasyon kozmik ışınlar, doğada bulunan uzun yarı ömürlü radyoaktif çekirdekler ve bunların bozunumuyla oluşan radyoaktif çekirdeklerin yaptıkları ışınımlar sonucu ortaya çıkan radyasyon türüdür.

Yenilen, içilen veya solunan her maddede miktarı değişmekle birlikte radyoaktif çekirdekler bulunmaktadır. Toprakta, kayalarda ve kömürlerde de aynı şekilde radyoaktif çekirdekler bulunmaktadır. İnsanoğlu yaşamı süresince pek çok şekilde doğal radyasyona maruz kalır.

Dış uzayda yüksek enerjili parçacıklar ve gama ışınları gibi pek çok çeşit radyasyon türü bulunur. Dünya atmosferi bunları karşı iyi bir zırh görevi görmektedir. Ancak bir miktar radyasyon atmosferi geçerek insanlar üzerine etki edebilir. Kozmik radyasyondan alınan doz yüksekliğe göre değişmektedir. Yüksek irtifada hava tabakası ince olduğu için alçak irtifadaki kalın hava tabakasına kıyasla daha az kozmik radyasyonun engellenmesine dolayısıyla alınan dozun daha yüksek olmasına neden olur.

Doğada bulunan radyoaktivitenin önemli bir bölümünü üç radyoaktif bozunum ailesine mensup radyoaktif çekirdekler oluşturmaktadır (Gezer, 2011).

Genellikle ağır çekirdekleri olan doğal radyoizotoplar şu radyoaktif serilere üyedir: Toryum (Th-232), Uranyum (U-238) ve Aktinyum (U-235). Özellikle Uranyum bozunma serisinin ürünü olan Ra-226 ve onun bozunumu sonucu ortaya çıkan Radon gazı doğal radyoaktivitenin önemli bir kısmını oluştururlar.

Potasyum-40, Karbon-14 ve Polonyum-210 insan vücudunda bulunan doğal radyoaktif maddelerdir. Bu çekirdekler günlük olarak insan vücuduna yeme, içme ve soluma yoluyla alınmakta ve vücutta birikerek iç ışımaya neden olmaktadır.

2.2 Radyasyonun Madde ile Etkileşimi

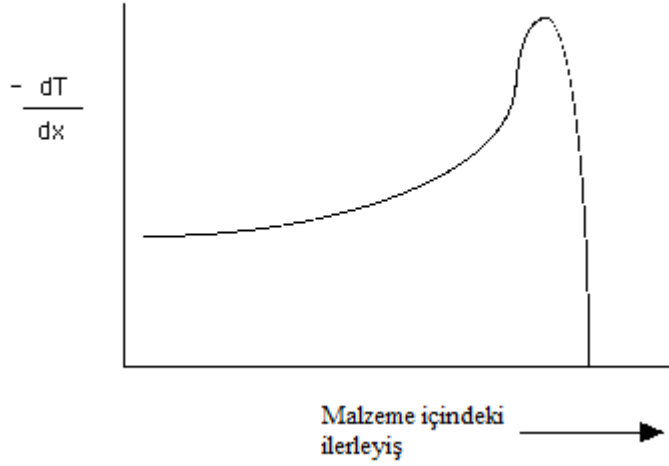
Gelen radyasyonun yapısına göre madde ile etkileşimi farklı olur. Parçacık radyasyonunda parçacıkların alfa veya beta parçacıkları gibi yüklü olduğu durumlarda malzeme ile coulomb etkileşimleri gerçekleşir. Nötron parçacıkları ise malzeme içinde ilerlerken çekirdek ile çarpışmaları sonucunda çeşitli etkileşimlere girerler.

Elektromanyetik radyasyon ise yüksüz fotonlardan oluşmaktadır. Gama ve X-ışınları oluşum mekanizmaları farklı olsa da yapı olarak birbirleriyle aynıdır. Madde ile enerjilerine göre farklı şekillerde etkileşime girerler.

2.2.1 Alfa parçacıklarının madde ile etkileşimi

Alfa parçacıkları ağır parçacıklardır ve atom elektronları ile etkileştiğinde pek saptırılmazlar. Bu yüzden malzeme içinde neredeyse düz bir hattı takip ederek ilerler. Ancak bir alfa parçacığı ilerledikçe elektron kapıp He^+ iyonuna, sonrasında ikinci bir elektron yutarak kararlı He çekirdeğine dönüşmesi olasıdır. Bu durum alfa parçacığına özel iyonizasyon, malzeme içindeki mesafesine göre Şekil 2.3 te gösterilmiştir. Şekilde verilen eğri tipik bir Bragg eğrisi olarak tanımlanır (Lamarsh, 1983).

Bu eğride dT/dx durdurma gücünü ifade eder. Durdurma gücü doğrusal enerji transferi (LET) ile ifade edilir. LET, parçacık radyasyonunun etkileştiği ortama birm uzunlukta aktardığı ortalama enerji miktarıdır. Parçacıklar yavaşladıkça değişen tesir kesidi nedeniyle LET değeri değişir ve Bragg piki denilen yerde maksimuma ulaşır.



Şekil 2.3: Bragg eğrisi (Url-2, 2015).

2.2.2 Beta parçacığının madde ile etkileşimi

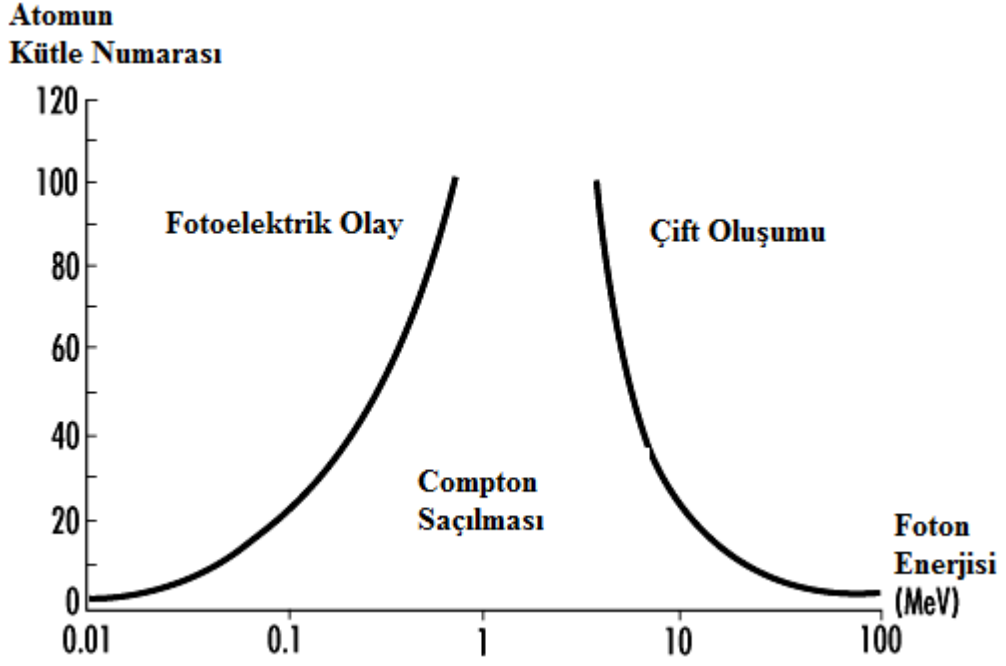
Beta ışını sürekli bir enerji spektrumunda yayılır. Alfa parçacıkları gibi atomla coloumb kuvvetleri ile etkileşirler fakat, çok daha hafif parçacıklar oldukları için atom ile her karşılaşmalarında güçlüce saptırılırlar. Sonuç olarak, beta parçacığı alfa parçacığı gibi düz bir çizgi izlemek yerine, karışık, zigzaglı bir hattı takip ederler. Beta parçacıklarına maruz kalan madde içindeki atomlar iyonizasyona uğrar. Beta radyasyonundan kaynaklı iyonizasyon, parçacıkların madde içinde kat ettiği mesafe ile eksponensiyel olarak değiştiği deneysel olarak bulunmuştur (Lamarsh,1983).

2.2.3 Gama ve X-ışınlarının madde ile etkileşimleri

Gama ile X-ışınları arasında oluşum açısından fark olmasına rağmen yapı olarak bir fark bulunmamaktadır. İkisi de bir çeşit elektromanyetik radyasyon türü olmakla beraber farklı enerji ve dalga boylarına sahip olabilirler. Genellikle gama ışınlarının enerjileri X-ışınlarına göre daha yüksektir. Enerjilerine göre bu ışınlar madde ile farklı etkileşimlere girerler. Bu ışınlar madde ile pek çok etkileşime girmesine rağmen, genellikle üç ana etkileşim dikkate alınmaktadır.

- Fotoelektrik olay
- Compton saçılması
- Çift oluşumu

Bu ışınlara maruz kalan madde içindeki atomun atom numarası ve gelen fotonun enerjisine göre meydana gelebilecek etkileşim Şekil 2.4 te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Gama ve X-ışınlarının madde ile etkileşimleri (Url-3, 2015).

2.2.4 Fotoelektrik olay

Fotoelektrik olayda gelen foton tüm atom ile etkileşime girer, foton yok olur ve atomdan bir elektron kopar. Bu etkileşimde atom çok az bir kinetik enerji kazanır. Kopan fotoelektronun kinetik enerjisi gelen fotonun enerjisinden elektronun bağlanma enerjisi kadar azdır. Bu enerji fotoelektronun iyonizasyon enerjisidir.

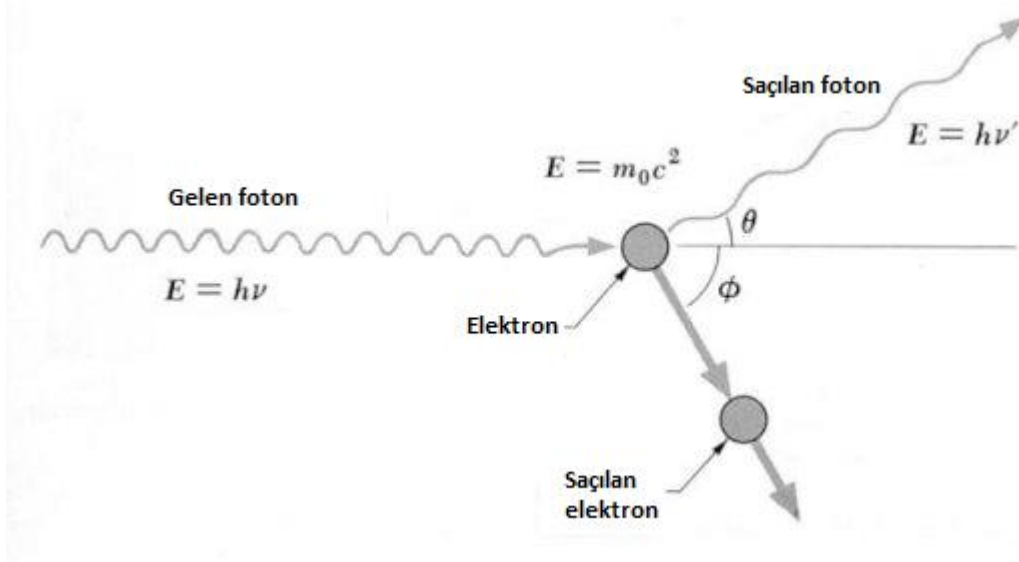
Eğere gelen foton atomun iç yörüngelerinden bir elektron koparmayı başarırsa, elektronik yapıdaki bu boşluk dış yörüngedeki başka bir elektron ile dolar. Bu dönüşüm karakteristik X-ışınını emisyonu veya Auger elektronu atımı ile tamamlanır.

Fotoelektrik olay olma olasılığı gelen fotonun enerjisine ve atomun atom numarasına bağlıdır. 1 MeV den düşük foton enerjilerinde bu olasılık artmaktadır. Bu değerden düşük enerjiye sahip fotonlar madde içinde pek fazla ilerleyemezler. Fotoelektrik olayın gerçekleşmesinde atomun atom numarası değerinin yüksek olmasının önemi fazladır. Bu nedenle fotoelektrik olay kurşun gibi ağır atomlarda, özellikle düşük enerjilerde etkilidir (Lamarsh, 1983).

2.2.5 Compton saçılması

Compton saçılması gelen foton ile çarptığı atomun elektronu arasında gerçekleşir. Radyoizotop kaynaklarından çıkan gama ışınları için baskın etkileşim compton saçılmasıdır (Knoll, 2010).

Compton saçılmasında gelen foton geliş yönüne göre θ açısıyla kırılır. Foton enerjisinin bir kısmını elektrona aktarır. Saçılma her açıyla mümkün olduğu için, elektrona iletilen enerji sıfır ile gelen fotonun enerjisinin büyük bir kısmı arasında olabilir. Enerji ve momentumun korunumu denklemlerinden enerji transferi ve saçılma açısını bağdaştıran bir bağıntı elde edilebilir. Şekil 2.5 teki sembolleri kullanarak;



Şekil 2.5: Compton saçılması (Url-4, 2015).

asağıdaki bağıntı elde edilebilir.

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (2.1)$$

Burada m_0c^2 elektronun durağan haldeki enerjisidir (0.511 MeV). Fotonun saçılma açısı θ 'nın küçük olduğu durumlarda elektrona az enerji transfer edilir. Bu açının π ye eşit olduğu aşırı durumlarda dahi foton enerjisinin birazını korur (Knoll,2010).

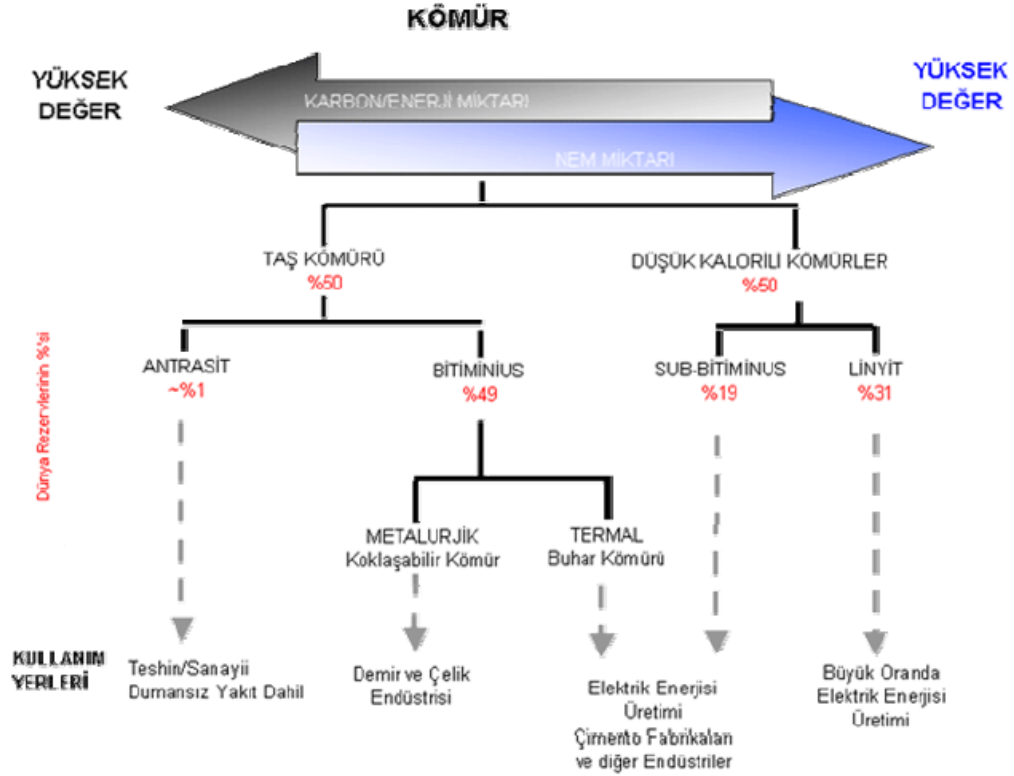
Maddenin atomuna göre compton saçılması yapma olasılığın hedefteki saçılma yapılabilecek elektron sayısına bağlıdır. Bu nedenle compton saçılması olasılığı kütle numarası Z ile doğrusal olarak artar (Knoll,2010).

2.2.6 Çift oluşumu

Fotonun enerjisi elektronun durağan haldeki enerjisinin iki katını (1,02 MeV) aşarsa, çift oluşumu enerjisel olarak mümkün olur. Bu sınırın sadece bir kaç yüz keV üzerindeki foton enerjileri için bu işlemin gerçekleşme olasılığı düşüktür. Birçok MeV'lik yüksek enerjili gama fotonlarının madde ile etkileşimlerinde bu etkileşim mekanizması baskındır. Bu etkileşimde gama fotonu yok olur ve elektron pozitron çifti oluşur. Fotonda 1,02 MeV in üzerinde bulunan fazla enerji elektron ve pozitron arasında kinetik enerji olarak dağılır. Pozitron madde içinde yavaşladıktan sonra anında yok olacağı için, iki anhilasyon fotonu etkileşimin ikincil ürünleri olarak ortaya çıkar (Knoll, 2010).

3. KÖMÜRLER

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin birleşiminden oluşmuştur. Diğer kaya tabakalarının arasında damar halinde milyonlarca yıl ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir. Kömürdeki karbon miktarı kömürün kalitesini belirler (şekil 3.1) yüksek karbona sahip kömür daha kaliteli kömür olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.1: Kömürün sınıflandırılması (TMMOB, 2013).

3.1 Kömürün Oluşumu

Kömür, bitki ve diğer organik maddelerin bataklık alanlarda birikmesi sonucu oluşan tabakaların değişime uğraması sonucu oluşmaktadır. Bu tabakalar üzerinde çökeltilerin birikmesi sonucu zamanla toprağın derinliklerine gömülmüştür.

Artan ısı ve basınç altında bu organik bileşenler fiziksel ve kimyasal değişikliğe uğrayarak kömüre dönüşürler. Bu işlem milyonlarca yıl içinde gerçekleşir. Kömürler organik olgunluklarına göre linyit, albitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit tiplerine ayrılırlar.

Bu süreçte ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının uzun bir dönem içerisinde baskın olması ve artması gerekmektedir. Yer ısı derinlikle artmaktadır. Bunun yanında volkanik faaliyet, fay hareketleri ve radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda yerin ısı normalden fazla artmaktadır. Yerin ısı arttıkça turba adı verilen ama kömür sayılmayan organik madde, önce linyit daha sonra albitümlü sonra taşkömürü, antrasit ve en sonunda şartlar uygun olursa grafit dönüşür.

Linyit ve albitümlü kömürler genellikle yumuşak, kırılğan ve mat görünüşlüdürler. Bu tip kömürlerin ana özelliği göreceli olarak yüksek nem ve düşük karbon içermeleridir. Antrasit ve bitümlü kömürler ise genellikle sert ve parlak görünüşlüdürler. Nem içerikleri diğer kömürlere göre düşük olup, karbon içerikleri yüksektir. Jeolojik olarak kömürlerin yaşları 400 milyon yıl ile 15 milyon yıl arası değişmektedir.

3.2 Türkiye'deki Kömür Madenleri

Türkiye rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe alt düzeyde değerlendirilmektedir; antrasit ise mevcut değildir. Toplam dünya linyit rezervinin yaklaşık %1,6'sı Türkiye'de bulunmaktadır. Bununla birlikte linyitlerin büyük kısmının ısı değeri düşük olduğu için termik santralde kullanımı ön plana çıkmıştır. Türkiye'de bulunan linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır. Türkiye'nin en önemli taş kömürü rezervleri ise Zonguldak ve çevresinde bulunmaktadır.

Türkiye'deki kömür rezervleri Şekil 3.2 de gösterilmektedir. Bu sahalardaki linyit kömürlerinin ısı değeri 1000-5000 kcal/kg arasında değişmektedir. Türkiye'deki toplam linyit rezervinin yaklaşık %68'i düşük kalorili olup %23,5'i 2000-3000 kcal/kg arasında, %5,1'i 3000-4000 kcal/kg arasında, %3,4'ü 4000 kcal/kg üzerinde ısı değere sahiptir.



Şekil 3.2: Türkiye kömür rezervleri haritası (Url-5, 2015).

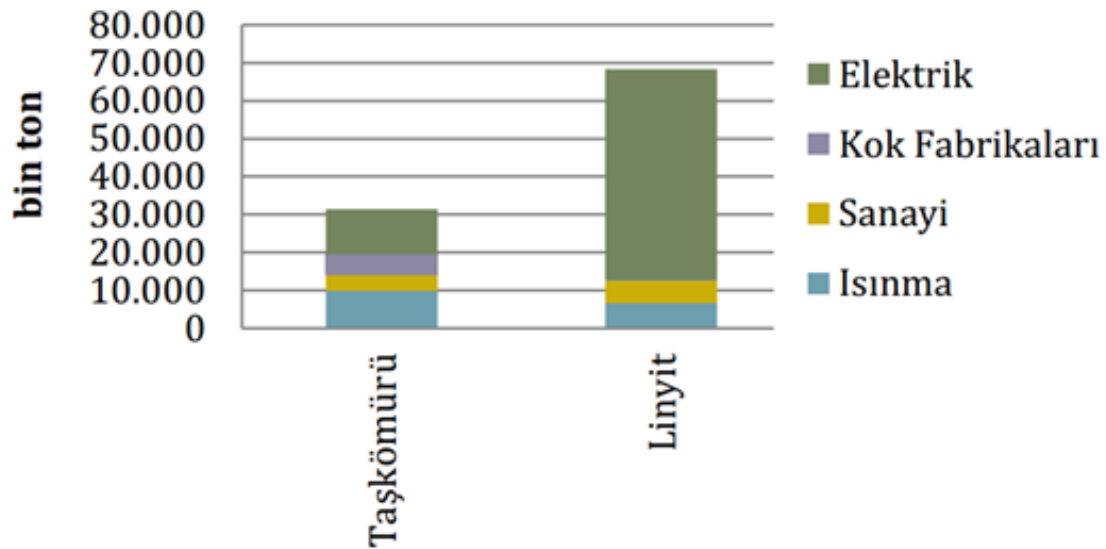
3.3 Kömür Tüketimi

Türkiye'nin toplam birincil enerji tüketiminde kömürün payı %31'dir. 2013 sonu itibariyle kömüre dayalı santral kurulu gücü 12563 MW olup, bu değer toplam kurulu gücün %20'sini oluşturmaktadır. Bu değer 4048 MW'ı ithal kömüre dayalı güç olmakla birlikte 8515 MW'ı yerli kömüre dayalı kurulu güçtür.

2012 yılı taşkömürü arzının %37,7'si elektrik üretiminde, %31,5'i ise ısınma amaçlı olarak tüketilmiştir. Kok fabrikalarının payı %17,1 ve diğer sanayinin payı ise %14,7 düzeyindedir (ETKB, 2014b).

Şekil 3.3 te kömür arzının sektörlere göre dağılımı verilmektedir. Türkiye'de üretilen linyit kömürleri; elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde, sanayi sektörlerinde ve ısınma amaçlı olarak konut ve işyerlerinde tüketilmektedir.

2012 yılında üretilen 68,1 milyon ton linyitin miktar olarak %81,7'si elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde tüketilmiştir. Sanayi sektörlerinde kullanım payı %8,6 ve konut-işyerlerinde kullanım payı ise %9,7 düzeyindedir (ETKB, 2014b).



Şekil 3.3: Kömür arzının sektörlere göre tüketim dağılımı (TMMOB, 2013).

3.4 Kömürdeki Eser Elementler

Periyodik cetveldeki elementlerin neredeyse tümü kömür içinde az da olsa bulunmaktadır.

Toksit elementler de dahil olmak üzere, bu elementlerin çoğu kömürde topraktakine oranla çok daha fazla birikmiştir. Kömürdeki elementler çevreye bir çok işlem sonucunda yayılabilir. Bunlar;

- Yeraltı suları tarafından çıkarılmamış kömürün çözülmesi
- Yeraltı veya yüzey suları tarafından kömür madenlerindeki kömürün çözülmesi
- Depolardaki kömür yığınlarındaki çökeltmeden kaynaklı özütme
- Endüstriyel ve evsel kömür yakımı sonucu atmosferik salım
- Kömür depolarının veya atık yığınlarının yangını
- Kömür yataklarındaki yanmalar
- Yanmış kömür ürünlerinden veya yanmış kömür artıklarından yapılan yapı malzemelerinden kaynaklı çözümler.

Kömür yanması dışında bu süreçlerin etkisi genelde bölgesel olarak kalmaktadır. Ancak kömür yanması sonucu ortaya çıkan yayılma çok daha geniş alanlara etki etmektedir.

ABD Ulusal bilimler akademisi (NRC) 34 elementi çevreye ve insan sağlığına tehlikesi açısından önemine göre Şekil 3.4 te gösterilmiştir (Finkelman, 1999).

Yüksek derecede önemli elementler; Arsenik (As), Boron (B), Kadmiyum (Cd), Kurşun (Pb), Civa (Hg), Molibden (Mo) ve Selenyum (Se) olarak listelenmiştir. Arsenik, Kadmiyum, Kurşun ve Civa kritik seviyelerin üzerinde bir çok biyolojik sisteme oldukça zararlıdır. Selenyum gerekli bir element olmakla birlikte belli bir seviyenin üzerinde oldukça zararlıdır. Molinbden ve Boronun bitkilerde yüksek seviyede bulunmasında çevre ve beslenme açısından hayli zararlı olabilmektedir.

Orta derecede önemli elementler; Krom (Cr), Vanadyum (V), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Nikel (Ni) ve Florürdür (F). Bu elementler potansiyel olarak toksittir ve yanmış kömür artıklarında üst seviyelerde bulunurlar.

Düşük derecede önemli elementler; Baryum (Ba), Stronsiyum (Sr), Sodyum (Na), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Antimon (Sb), Lityum (Li), Klor (Cl), Brom (Br) ve Germanyumdur (Ge). Bu elemenler çevresel olarak çok az bir tehdit oluşturmaktadır (Nalbandian, 2012).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha													

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Yüksek derecede önemli
Orta derece önemli
Düşük derece önemli
Radyoaktif elementler
Önemli fakat kömürdeki miktarı ihmal edilebilecek kadar az

Şekil 3.4: Kömürdeki zararlı elementler (Finkelman, 1999).

3.5 Kömürdeki Radyoaktif Elementler

Uranyum (U) ve Toryum (Th) ve bu elementlerin radyoaktif bozunma ürünleri doğada bulunan doğal radyonüklidleri oluşturur. Doğal radyonüklidler arasında, radyum, polonyum ve radon  evre ve insan sağlığı açısından diğerlerine göre daha çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Radyum ve Polonyum uzun yarı ömüre sahip alfa yayıcıdırlar. Radon, radyumun radyoaktif bozunumu sonucu ortaya çıkar ve kısa yarı ömre sahiptir. Radon gaz halinde bulunmaktadır, kömür madenlerinde birikme yapması açısından öneme sahiptir (Nalbandian, 2012).

4. NÜKLEER YÖNTEMLERLE KÖMÜR ANALİZLERİ

4.1 Gama Spektrometresi

Gama ışını spektrometresinin en büyük avantajı isotopların hızla ve doğrudan tayininin yapılabilmesidir. Uzun hazırlama süreçleri ve kimyasal işlem gerektirmez, tahribatsız ve hızlıdır ve radyoaktivite analizinde en iyi performansa sahiptir. Burada en iyi performanstan kasıt; ölçümün hassasiyeti, güvenilirliği ve izlenebilirliğidir. Ancak örnek matrisinden kaynaklı zayıflamaların düzeltilmesi genellikle zor olmaktadır (Hacıyakupoğlu, 2013).

Eğer gerekli ise örnekler işlem görür ve aktivitelerine göre uygun geometrilere yerleştirilir. Gama spektrometresi ölçümleri yarı iletken katı hal dedektörleri genellikle HpGe dedektörleri kullanılarak gerçekleştirilir. Yüklü parçacıkların, alfa, beta ve compton elektronlarının etkileşimleri yüksek seviyelerde sürekli bir arkaplan radyasyonu oluşturur. Örnekteki atomların aktivite konsantrasyonları aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır,

$$A = \frac{N}{\varepsilon(E)I_{\gamma}m} \quad (4.1)$$

Burada;

A: Örneğin ölçüm sırasındaki aktivite konsantrasyonu (Bq/kg).

N: İlgilenilen radyonüklidin seçilmiş fotopikin arka plan düzeltmesi yapılmış sayım hızı (cps).

$\varepsilon(E)$: Enerjiye göre düzeltilmiş sayım verimi.

I_{γ} : İlgilenilen radyonüklidin seçilen enerjisindeki gama ışını şiddeti

m: Örneğin kütlesi (kg).

Radyoaktivite ölçümünde standart sapma σ , örneğin ve arka planın ölçüm sayımının karekökü olarak verilir, ancak bu sadece istatistiksel belirsizliktir. Ölçüm belirsizliği örnek içi zayıflama, kesişme, gama verimi, örneğin kütlesi gibi birçok etken göz

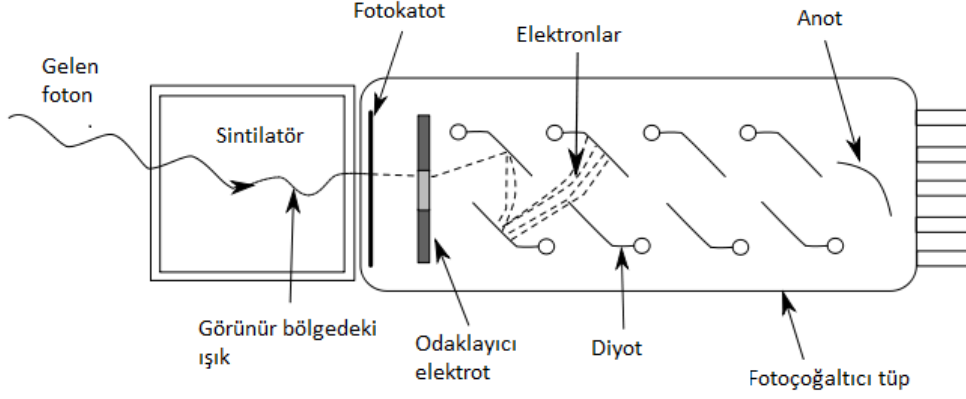
önüne alınmalıdır. Spektrometrik sistemin algılama limiti ve minimum ölçülebilir aktivitesi (MDA) de örnek geometresi için belirlenmelidir (Hacıyakupoğlu, 2013).

4.1.1 Gama dedektörleri

Radyasyonun algılanması radyasyonun madde ile etkileşimi üzerine dayalıdır. Algılama yöntemleri genel olarak yüklü parçacığın geçişiyle dedektör içindeki atomları uyarması veya iyonize etmesine dayanır. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşim mekanizmaları olan fotoelektrik olay, Compton saçılması ve çift oluşumu etkileşimleri enerjistik elektronların sayısının artmasına neden olur. Bunlar dedektör içinde diğer yüklü parçacıklar gibi algılanır. Gama ışını spektrometresi için fotonun tüm enerjisini kaybettiği etkileşimler önemlidir. Bu durum fotonun tüm enerjisini kaybetmediği Compton saçılmasında gerçekleşmez. Compton etkileşimleri ve saçılan elektronun geniş enerji aralığı gama spektrometresi için faydalı bir özellik olmaktan çok analizde güçlük yaratan etkenlerdir. Bu nedenle, dedektör malzemesi olarak fotoelektrik olay ve az da olsa çift oluşumu olasılığının artırılması için yüksek atom numaralı malzemeler tercih edilir. Gama spektrometresi sintilasyon dedektörleri ve yarı iletken dedektörler olmak üzere neredeyse sadece iki çeşit dedektör tipi üzerine kuruludur (Crouthamel, 1992).

4.1.2 Sintilasyon dedektörleri

Dedektörden geçen fotonlar elektronlara enerjisini transfer eder. Bu elektronlar enerjilerini molekülleri iyonize ederek veya uyararak yayırlar. Dedektör bulunan ışık saçan madde sayesinde moleküllerin kararlı hale geçmeleri sırasında floresans radyasyonu emisyonu gerçekleşir. Diğer bir deyişle sintilatör alınan enerjinin bir kısmını fotona çevirir. Bu fotonların yönleri belirsiz olduğu için, sintilatör fotokatoda toplanan fotonların miktarının artırılması için bir yansıtı ile kaplanır. Bu katod fotoçoğaltıcının bir parçasıdır. Şekil 4.1 de gelen fotonun dedektör üzerindeki etkisi görülmektedir. Gelen fotonların çoğu fotokatottan fotoelektronların koparılmasına sebep olur. Fotoelektronlar uygulanan potansiyel alan ile ilk diyoda doğru hızlanır. Bu çarpma sonucunda ikinci elektronlar çıkar ve onlarda ikinci diyoda doğru hareket eder. Bu işlem sinyal anoda gelene kadar devam eder. Çıkış kapasitöründeki sinyal sinyal yükselticiler tarafından daha da yükseltilebilir. Eğer elde edilen sinyalin yüksekliğinin gelen fotonun enerjisi ile orantılı ise sistem sintilasyon spektrometresi olarak kullanılabilir (Crouthamel, 1992).



Şekil 4.1: Sintilasyon dedektörünün şematik gösterimi (Url-6, 2015).

Gama ve X-ışını algılamaları için talyum (Tl) ile aktive edilmiş sodyum iyodür (NaI) ve sezyum iyodür (CsI) yüksek fotoelektrik deteksiyon veriminden dolayı diğer sintilatör tiplerine göre daha uygundur.

4.1.3 Yarıiletken dedektörler

Yarı iletkenlerin dedektörler iyonize gaz dedektörlerinin katı hali olarak düşünülebilir. Yüklü parçacıklar veya gama radyasyonu dedektör malzeme içinden geçerken etkileşimlere girerek enerji kaybederler. Bu etkileşimler yarıiletkenin valans bandından veya iletimin bandının daha derinlerindeki bantlardan veya yüksek enerjili bantlardan elektron koparır. Yüksek enerjili elektronlar çok kısa süre içinde diğer elektronlarla etkileşime girer. Elektronlar iletim bandının tabanına ulaştığında hareketsiz bir durum oluşur. Uygulanan elektrik alanı bu yükleri malzeme boyunca süpürür ve böylece bir tek nükleer parçacığın algılanmasına eşdeğer bir sinyal elde edilir (Crouthamel, 1992).

Gama spektrometrisi için genellikle germanyum yarıiletkene sahip dedektörler kullanılır.

4.1.4 Yüksek saflıkta germanyum dedektörler

Germanyumun normal saflıkta kullanılması bu yarıiletkenin duyar kalınlığının ince olmasına neden olur. Yarıiletken dedektörlerin duyar kalınlığı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilir (Knoll, 2010).

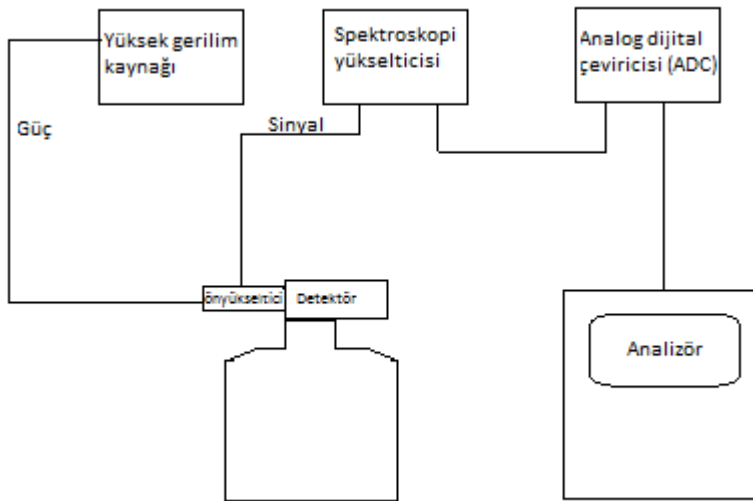
$$d = \left(\frac{2\epsilon V}{eN} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

Burada V uygulanan ters gerilim, N yarıiletken malzeme içindeki net safsızlık konsantrasyonu, ϵ dielektrik sabit, e ise elektronik yüküdür. Uygulanan sabit ters gerilim ile duyar kalınlığını arttırmanın tek yolu N safsızlık değerini düşürmektir (Knoll, 2010).

Ultrasaf germanyumun üretim tekniklerinin gelişmesi neticesinde germanyum kristalleri yarıiletkenler endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu ultrasaf germanyumlar ile üretilen dedektörlere yüksek saflıkta germanyum dedektörleri (HpGe) denir. HpGe dedektörleri gürültü düzeylerinin düşük tutulması için kullanıldıkları süre içinde $\sim 77^0\text{K}$ lik sıvı azot sıcaklığında tutulurlar (Gilmore, 2008).

4.2 Gama Spektrometresi Enstrümantasyonu

Çoklu element analizi için oluşturulan gama ışını sayım sistemi genellikle bir yarıiletken dedektör ve üretilen sinyali toplayan ve şekillendiren onun yardımcı elektronik ekipmanlarından oluşur. Şekil 4.2 de sistemin şematığı görülmektedir. Sinyaller spektrum analizörlerinde sıralanır ve bilgisayar programları pikleri, sayım hızlarını ve ölü zaman ve elektronik kaynaklı diğer kayıpları düzeltir.



Şekil 4.2: Modern gama spektrometri sisteminin şematik gösterimi (Parry, 1991).

Gama spektrometresi ekipmanları genel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşur.

- Soğutmalı bir yarıiletken dedektör (sıvı nitrojen, kriyojenik düzen)

- Ortam radyasyonunu engellemek için kurşun bir zırh
- Uygun elektronik (yüksek gerilim kaynağı, sinyal yükseltici, ADC)
- Çok kanallı analizör
- Sonuçları görüntülemek ve verilerin işlenmesi için PC

Yarıiletken dedektör olarak genellikle yüksek saflıkta germanyum içeren dedektörler (HpGe) kullanılır. Doğal radyoaktivite ölçümlerinde ultra düşük seviye ölçüm aletlerini kullanmak avantajlıdır. Bu çok düşük gürültülü yükselticileri ve önyükselticileri de içerir. Zırh sayım sistemini izole edecek kadar kalın, odadaki radon konsantrasyonu sayımları etkilemeyecek kadar düşük olmalıdır (ISO 18589-3, 2007).

4.3 Gama Spektrometri Sisteminin Enerji ve Verim Kalibrasyonu

Enerji kalibrasyonu farklı emisyon çizgilerine sahip radyonüklid kaynaklar kullanarak ya da birkaç çeşit radyonüklidin karışımından oluşan kaynaklar ile yapılır. Kalibrasyon, analizörün kanal numarası ve fotonların bilinen enerjileri arasında bağlantı kurulmasını sağlar. Genellikle bu görev, çok kanallı analizörün kanal skalasını otomatik olarak foton enerji skalasına çeviren ve gerekli bilgiyi sonraki analizler için kaydeden uygun bir program tarafından gerçekleştirilir (ISO 18578-3, 2007).

Dedektörün enerji kalibrasyonu dedektöre giden enerjinin hangi kanalda depolandığını belirleyen denklem çözülerek gerçekleştirilir.

$$E = a_1 + a_2C + a_3C^2 \quad (4.3)$$

Yukardaki denklemde a_1 , a_2 ve a_3 sabitleri enerjisi bilinen radyoaktif kaynakların spektrumlarının ölçümüyle belirlenir. Farklı kaynaklardan gelen sayımların kaydedilmesiyle geniş bir enerji aralığında gelen radyasyonun enerjisi ayırt edilir. Gelen pikin enerjisi ve o pikin algılandığı kanal numarası kullanılarak belirlenen noktalardan geçen eğrinin denklemi en küçük kareler yöntemi ile elde edilir. Bu denklem spektrum enerji kalibrasyon denklemini verir (Hacıyakupoğlu, 2007).

Algılayıcıya giren her parçacığın sayılacağı kesin değildir. Algılayıcıya giren parçacığın türü ve enerjisine ve algılayıcının türü ve şekline göre, parçacıklar algılayıcının içine girip etkileşebilir, etkileşmeden geçebilir ya da mevcut elektronik

donanımla algılanamayacak kadar düşük bir sinyal oluşturabilir ya da algılayıcının penceresinden giremezler. Algılayıcıda algılanan parçacıkların kesrini veren değere algılayıcının mutlak verimi ya da kısaca verim denir (ϵ):

$$\epsilon = \frac{\text{Birim zamanda algılayıcıda kaydedilen sayım}}{\text{Birim zamanda algılayıcıya ulaşan parçacık sayısı}} \quad (4.4)$$

Algılayıcı verimi şu etkenlere bağlıdır:

- Algılayıcının malzemesine ve yoğunluğuna,
- Radyasyonun türü ve enerjisine,
- Ölçüm elektroniğine.

Bu nedenle algılayıcıların farklı koşullar için verim değerleri hesaplanır, bu işlem verim kalibrasyonudur. Verim kalibrasyonu transport teorisi hesapları ve Monte Carlo teknikleri kullanarak veya farklı emisyon çizgilerine sahip radyonüklidler veya radyonüklid karışımı kullanarak gerçekleştirilir. Bu kalibrasyon, dedektörün algılama verimini, radyasyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak ilişkilendirmeyi sağlar.

Örnek ölçümleri, gama spektrometri sisteminin kalibre edildiği ölçüm koşullarıyla aynı koşullarda gerçekleştirilmelidir. Özellikle, elektronik donanım (kazanç ve yüksek gerilim), ölçüm geometrisi, dedektöre göre kaynağın pozisyonu ve örnek ve standart matrisleri aynı olmalıdır. Bu nedenle kalibrasyon kaynağı, örnek ile aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalıdır.

Bu koşullarda, E enerjisindeki verim aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

$$\epsilon_E = \frac{n_{N_s,E}/t_s}{A \cdot P_E} \quad (4.5)$$

Burada;

$n_{N_s,E}$: E enerjideki pikin net alandaki bozunum sayısı,

t_s : Kalibrasyon spektrumu ölçüm süresi (s),

A : Kalibrasyon anındaki örnek aktivitesi,

P_E : Radyonüklidin E enerjide gama yayma olasılığı (%).

Örneğin fiziksel ve kimyasal durumu verim kalibrasyonundaki durumdan farklı ise, gama radyasyonunun öz soğurulması için bir düzeltme yapılmalıdır (ISO 18589-3, 2007).

Aktivitesi bilinen standart radyoaktif kaynaklarla belirlenen verim değerleri denklem kullanılarak bir eğriye fit edilir ve bilinmeyen enerjiler için dedektör verimi oluşturulan eğri denkleminde hesaplanır. Verim eğrisi interpolasyonu ile herhangi bir gama ışını enerjisi için algılayıcı verimi belirlenebilir. Arada bir kalibrasyon tekrarlanarak, kalibrasyon parametrelerinin değişip değişmediği kontrol edilmelidir. Çeşitli deney koşulları için hesaplanan enerji ve verim kalibrasyonu parametreleri bilgisayarın hafızasında saklanarak, gerektiğinde yeniden kalibrasyona gerek kalmadan kullanılır. Deney koşulları değiştğinde kalibrasyonun da değiştieceği açıktır. pik sayım veriminin belirlenmesi için öngörülen analitik fonksiyon denleminde gösterilmektedir:

$$\varepsilon = a + b \ln(E) + c \ln(E)^2 \quad (4.6)$$

4.4 Aktivite Konsantrasyonu ve Spesifik Aktivite

Aktivite belirlenmesinde ölü zaman, doğal ortam radyasyonu, radyasyon kaynağının ve algılayıcının şekil ve büyüklüğü, kaynak ve algılayıcı arasındaki uzaklık, kaynak kalınlığı, algılayıcının penceresinin büyüklüğü ve kalınlığı, algılayıcının verimi önemli etkenlerdir. Bu nedenle bu parametrelerdeki farklılıklar sözkonus olduğunda, algılayıcıdan elde edilen sayımlarda ilgili düzeltme faktörleriyle düzeltmeler yapılır. Genel olarak, radyoaktivitesi ölçülen örneğin aktivitesi dedektörün verimi, ölçüm süresi, ve incelenen radyonüklidin gama ışınının yayınlandığı enerjiye bağlı olarak aşığıdaki denkleminle verilir:

$$A = \frac{P_E}{\varepsilon \cdot I \cdot F \cdot t \cdot m} \quad (4.7)$$

Bu denkleminde

A: Aktivite konsantrasyonu (Bq/kg)

P_E: E enerjili, pikin net alanı (bozunum/s)

I: İlgili nüklidin gama yayınlama olasılığı

F: Düzeltme faktörleri (F = f₁ f₂ ... f_n)

t: Ölçüm süresi (s)

m: Kütle (kg)

ϵ : İlgili gama enerjisindeki mutlak verimdir.

Örneğin birim kütle başına aktivitesine ise spesifik aktivite denir. Bq g⁻¹ veya Ci g⁻¹ ile gösterilir. Eğer örnek saf radyonüklid ile spesifik aktivite bozunma sabiti λ veya yarı ömür $T_{1/2}$ ve atomik ağırlığı M ile bulunabilir. Radyonüklidin bir gramındaki atom sayısı $N=6.02 \times 10^{23} / M$ olduğuna göre spesifik aktivite;

$$SA = \frac{6,02 \times 10^{23} \lambda}{M} = \frac{4,17 \times 10^{23}}{MT_{\frac{1}{2}}} \quad (4.8)$$

Eğer $T_{1/2}$ sn ise, yukardaki bağıntı spesifik aktiviteyi Bq g⁻¹ cinsinden verir (Turner, 1995).

Aktivite konsantrasyonu hesaplamalarında, belirsizliğin hesaplanması için, deneysel ölçüm değerinin, çeşitli diğer ölçüm değerlerinden türetildiği durumlardaki gibi ölçüm değerinin belirsizliği birleştirilmiş belirsizlik olarak verilir ve Gauss'un "hata yayılma yasası" kullanılarak türetilebilir. En genel haliyle, ölçülen x değerinin birleştirilmiş belirsizliği $u(x)$, her bir değişkenin belirsizliğinden $u(x_i)$, (4.9) numaralı denklem ile hesaplanır.

$$u(x) = x \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2} \quad (4.9)$$

Birleştirilmiş belirsizlik değerini, daha yüksek güvenilirlikle ifade etmek için bu değer genişletme faktörü (k) ile çarpılarak, $k u(x)$ şeklinde verilir. %95 güven aralığı ($\pm 2\sigma$) için $k=1,96$ 'dır (Miller ve Miller, 2005).

Doğal radyoaktivite analizi ölçümlerindeki en genel belirsizlik kaynakları örneğin kütlesi, örnek-dedektör geometrisi, dedektörün verimi, sayım istatistiği, yayınlanma olasılığı ve yarı-ömür olmak üzere açıklanabilir (Bakr ve Ebaid, 2008; IAEA–TECDOC-1401, 2004). Örnek kütlesindeki belirsizlik, örnek hazırlama sırasında örneğin tartımında olan belirsizliktir. Geometrideki belirsizlik, örnek–dedektör uzaklığındaki farklılıktan ya da örnek-standart şekli arasındaki farklılıktan kaynaklanır. Sayım istatistiğindeki belirsizlik, gama-ışını spektrum analizi ile ilişkilidir. En etkin belirsizlik kaynağı genellikle dedektör verimidir. Ölçüm sonucu elde edilen değer x , bu sonuçtaki belirsizlik $u(x)$ olmak üzere, bağıl belirsizlik aşağıdaki denklemle elde edilir:

$$\%u(x) = u \frac{u(x)}{x} \cdot 100 \quad (4.10)$$

Deneysel koşullar dikkate alındığında, geometri, kütle, yarı-ömür ve yayınlanma olasılığı ile ilgili parametreler ihmal edilebildiğinden, radyonüklit aktivitesinin birleştirilmiş bağıl belirsizliği $u(A_x)$, ile hesaplanmıştır. Burada $u(A_x)$ örneğin aktivitesinin belirsizliği, $u(C_x)$ örnekteki gama-ışını pikindeki net sayımının belirsizliği, $u(\varepsilon_x)$ verimden gelen belirsizliktir

$$u(A_x) = A_x \cdot \sqrt{\left(\frac{u(C_x)}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_x)}{\varepsilon_x}\right)^2} \quad (4.11)$$

4.5 Algılanabilir En Düşük Aktivite

Ölçüm sistemi için algılanabilir en düşük aktivite (MDA) ölçüm ve örnek geometrisi, doğal ortam radyasyonu (DOR), dedektörün çözünürlüğü ve ölçülen nüklitin özellikleri gibi birçok faktörden etkilenen sistem tarafından ölçülebilen en düşük aktivite miktarıdır ve incelenen izotopun spektrumda ilgili enerjideki pikinin DOR değerine göre hesaplanır. Duyarlılık testini veya pik şekli testini geçemeyen pikler için, pik altındaki alan değeri, aktivite hesabında kullanılmaz; yalnızca MDA hesaplamalarında DOR değerine eklenir. MDA değeri Curie yöntemi, ORTEC yöntemi, DIN 25 482 gibi farklı yöntemler kullanılarak hesaplanabilir. Curie Limit yönteminde P spektrumda pik altındaki alan, DOR doğal ortam radyasyonu ve t ölçüm süresi olmak üzere

$$P = 1.645 \frac{\sqrt{DOR}}{t} \quad (4.12)$$

denklemden yararlanılarak hesaplanır (ORTEC, 2003). Eğer DOR değeri sıfır ise, hesaplamalarda 1 olarak alınır. MDA değeri denklem (4.11)'de verilen pik altındaki alanın (P), dedektör verimine (ε) ve nüklitin yayınlanma olasılığına (I) bölünmesi ile elde edilir (Tsoulfanidis ve Landsberger, 2010; ORTEC, 2003).

$$MDA = \frac{P}{\varepsilon \cdot I} \quad (4.13)$$

4.6 Radyoaktif Bozunma

Radyoaktif bozunma rastgele gerçekleşir ancak istatistiksel bir uyumu vardır. Bir çekirdeğin tam olarak ne zaman bozulacağı bilinmemekle beraber, belli bir süre içinde ne kadar çekirdeğin bozulacağı belli bir olasılıkla hesaplanabilir.

Bir radyonüklitin birim zamandaki olasılığına bozunma sabiti denir ve λ ile gösterilir. Eğer t anında bozunuma uğramamış $N(t)$ kadar atom varsa $t+dt$ kadar süre içinde $\lambda N(t)dt$ kadar atom bozulacaktır. Bir örnek içindeki atomların bozunma hızı birim zamanda $\lambda N(t)$ kadar olacaktır. Bu bozunma hızına aktivite denir ve A ile gösterilir.

$$A(t) = \lambda N(t) \quad (4.14)$$

Aktivite ilk olarak Ci (Curie) birimi ile gösterilmiştir ancak, SI birim sistemi ile Bq birimi kullanılmaya başlanmıştır. $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ ile ifade edilirken. Bq saniyede bir bozunmaya karşılık gelir.

Örnekteki, dt süredeki bozunmamış çekirdek sayısındaki azalma, dt süre aralığında $\lambda N(t)$ kadar çekirdek bozulduğuna göre;

$$-dN(t) = \lambda N(t)dt \quad (4.15)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Bu eşitlik integral alınır, aşağıdaki denklem elde edilir.

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4.16)$$

Eşitliğin her iki tarafı bozunma sabiti λ ile çarpıldığında, örneğin t süre sonraki aktivitesini veren bağıntı ortaya çıkar.

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4.17)$$

Aktivitenin veya çekirdek sayısının yarısına düştüğü süreye yarı ömür denir ve $T_{1/2}$ ile ifade edilir.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (4.18)$$

4.7 Seri Radyoaktif Bozunumlar

Seri radyoaktif bozunumlar, örneğin aktivitesinin bir veya daha fazla radyonüklidin başka bir radyonüklid tarafından üretildiği seri üretim zinciridir. Bu üretimdeki denge radyonüklidlerin yarı ömürlerine göre belirlenir.

4.7.1 Kalıcı denge ($(t_{1/2})_1 \gg (t_{1/2})_2$)

Uzun yarı ömürlü izotop kısa yarı ömürlü başka bir izotopa bozulması ve daha sonra kısa yarı ömürlünün kararlı bir çekirdeğe bozulması durumudur. İki radyoizotopun yarı ömürleri arasında $(t_{1/2})_1 \gg (t_{1/2})_2$ gibi bir durum vardır ve zaman aralıkları $(t_{1/2})_1$ ye oranla çok kısadır bu sebeple birinci izotopun aktivitesi A_1 sabit olarak düşünülebilir. Herhangi bir zamandaki toplam aktivite A_1 artı ikinci izotopun aktivitesi A_2 dir. İkinci izotopun atomlarının artış hızı dN_2/dt , üretildikleri hız A_1 eksi bozunma hızları $\lambda_2 N_2$ dir:

$$\frac{dN_2}{dt} = A_1 - \lambda_2 N_2 \quad (4.19)$$

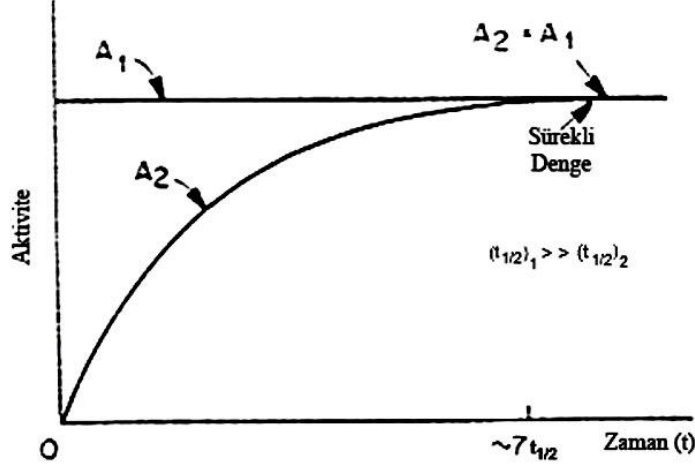
Yukardaki differansiyel denklemin çözümünden;

$$A_2 = A_1(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_{20}e^{-\lambda_2 t} \quad (4.20)$$

Bağıntısı elde edilir. Burada $A_{20} = \lambda_2 N_{20}$ ikinci radyonüklidin ilk aktivitesidir. Bir çok pratik uygulamada $t=0$ anında örnekte sadece başlangıç radyonüklidi bulunur, dolayısıyla $A_{20}=0$ dır. Sonrasında A_2 aktivitesi Şekil 4.3 te olduğu gibi artar. Ürün radyoizotopun 7 yarı ömürü kadar bir süre sonra ($t \geq 7(t_{1/2})_2$) denklemdeki $e^{-\lambda_2 t} \ll 1$ olur ve başlangıç ile ürün radyonüklidlerin aktivitelirinin eşit olduğu $A_1 = A_2$ durumuna ulaşılır. Bu durum kalıcı denge olarak adlandırılır. Toplam aktivite $2A_1$ dir. Başlangıç ve ürün radyonüklidlerinin atom sayıları arasında da aşağıdaki bağıntı vardır.

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \quad (4.21)$$

Bir çok sayıda kısa yarı ömürlü radyonüklid zinciri uzun yarı ömürlü başlangıç radyonüklidi ile kalıcı dengede olabilir. Bu durumda bu zincirdeki her bir ürünün aktivitesi başlangıç radyonüklidinin aktivitesi kadardır.

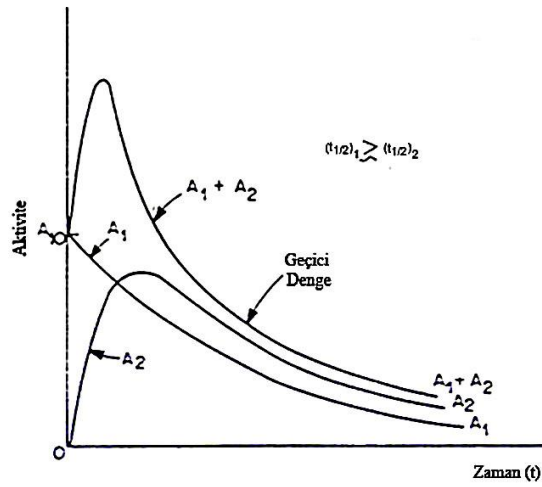


Şekil 4.3: $A_{20}=0$ olduğu durumda kısa yarı ömürlü ürün aktivitesi A_2 nin zamana göre değişimi (Turner, 1995).

4.7.2 Geçici denge ($(t_{1/2})_1 \geq (t_{1/2})_2$)

Başlangıç radyonüklidinin yarı ömrü ürün radyonüklidinin yarı ömründen biraz uzun olduğu durumda aktiviteler arasında geçici bir denge oluşur. Denklem (4.20) e göre ürünün aktivitesi önceleri yavaşça artarken, zamanla $\lambda_2 > \lambda_1$ olduğundan $e^{-\lambda_2 t}$, $e^{-\lambda_1 t}$ ye göre ihmal edilebilir hale gelir. Bu duruma göre aktiviteler arasında aşağıdaki bağıntı geçerlidir. Bu durumda aktivite değişimleri Şekil 4.4 teki gibi gerçekleşir.

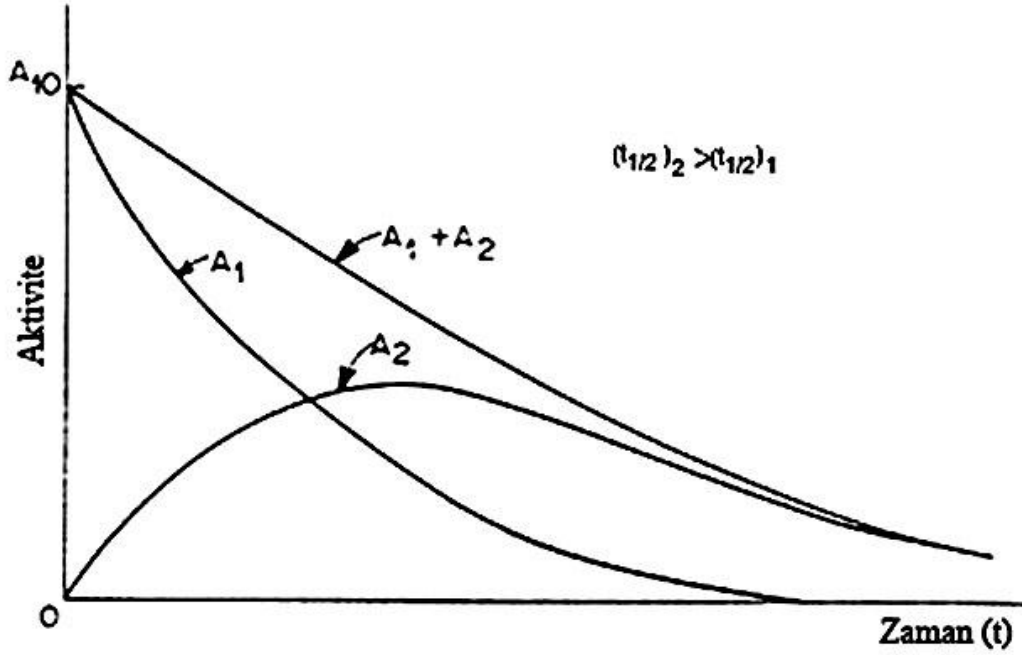
$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.22)$$



Şekil 4.4: $(t_{1/2})_1 > (t_{1/2})_2$ den biraz daha fazlayken ve $N_{20}=0$ olduğu durumda aktivitelerin zamanla değişimi (Turner, 1995).

4.7.3 Dengesiz hal

Ürün radyonüklidin yarı ömrünün başlangıç radyonüklidin yarı ömründen daha uzun olduğu durumda, ürünün aktivitesi önce artarken sonrasında azalır. Kısa yarı ömründen dolayı başlangıç radyonüklidi bozularak azalır ve sadece ürün radyonüklid kalır. Denge oluşmaz (bkz. Şekil 4.5).



Şekil 4.5: $(t_{1/2})_2 > (t_{1/2})_1$ olduğu durumda aktivitelerin zamanla değişimi
(Turner, 1995).

4.8 Doğal Radyoaktif Elementler

Uranyum Toryum ve Potasyum'un yarı ömürleri çok uzundur ve doğada radyoaktif olarak bulunurlar.

Bu elementlerle başlayan üç farklı bozunum serisi vardır. Bu bozunum serilerindeki diğer radyonüklidlerin pikleri belirlecek radyonüklidin pikleriyle karışabilir (Çizelge 4.1) bu nedenle madde içinde bu elementlerin gama spektroskopik ölçüm yoluyla bulunması için farklı radyonüklid piklerinin okunması söz konusudur.

Çizelge 4.1: Doğal radyonüklidler ve nükleer özellikleri (ISO 18589-3, 2007).

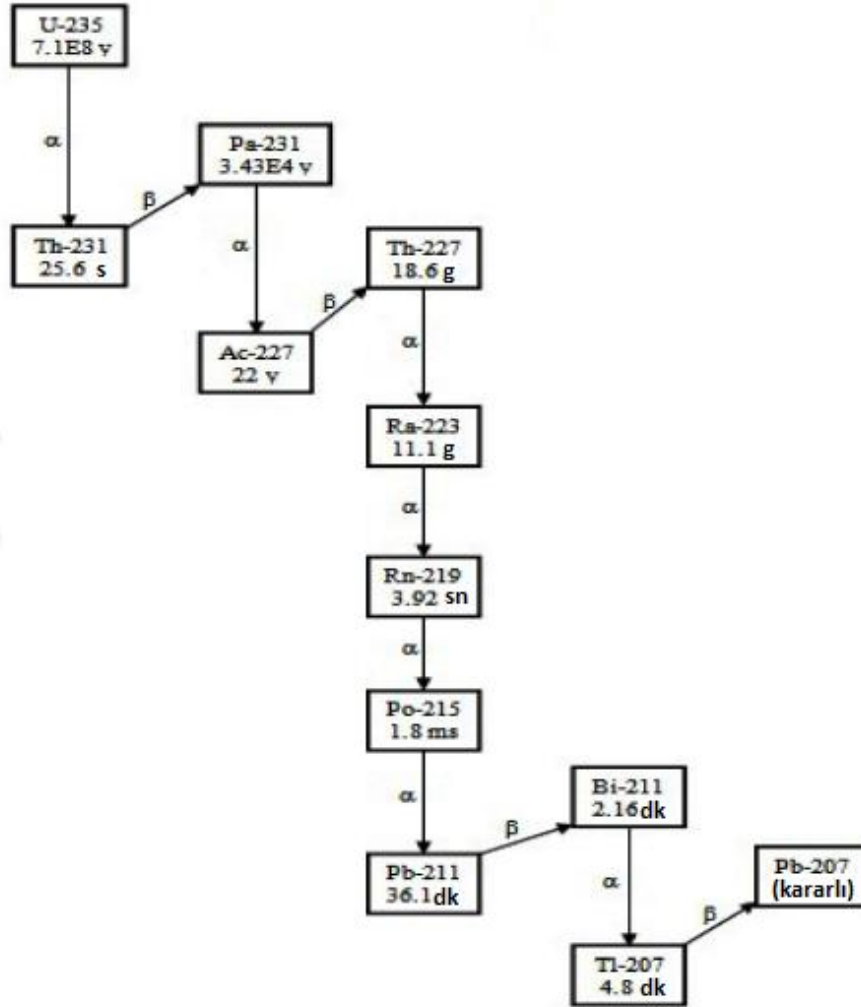
Belirlenen radyonüklid	Ölçülen radyonüklid	Enerji E _γ (keV)	Yayınlanma olasılığı I	Girişim (E _γ , I)	
U-238	Th-234	63,28	4,1	Th-232 (63,81 keV; 0,263 %)	
	Th-234	92,37	2,42	Th-Kα1 (93,35 keV; 5,6 %)	
	Th-234	92,79	2,39	—	
	Pa-234m	766,37	0,316	—	
		1 001,03	0,839	—	
	Pb-214	295,22	18,15	Bi-211 (351,06 keV; 12,91 %)	
		351,93	35,10	—	
Bi-214		609,31	44,6	—	
		1 120,29	14,70	—	
		1 764,49	15,10	—	
Pb-210	Pb-210	46,54	4,25	—	
U-235	U-235	143,76	10,96	Ra-223 (144,23 keV; 3,22 %)	
		163,33	5,08	—	
		185,72	57,20	Ra-226 (186,10 keV; 3,51 %)	
		205,31	5,01	—	
Ac-227	Th-227	235,97	12,3	—	
Th-232	Ac-228	bkz. Th-228		—	
	Th-228		—		
	Tl-208		—		
Ra-228	Ac-228	209,25	3,89	—	
		338,32	11,27	Ra-223 (338,28 keV; 2,79 %)	
		911,20	25,80	—	
		968,97	15,8	—	
Th-228	Ra-224	240,99	4,10	Pb-214 (241,98 keV; 7,12 %)	
	Pb-212	238,63	43,30	—	
		300,09	3,28	Th-227 (300,00 keV; 2,70 %) Pa-231 (300,07 keV; 2,47 %)	
	Tl-208		277,36	2,27	Ac-228 (278,95 keV; 0,191 %)
			583,19	30,4	Ac-228 (583,41 keV; 0,111 %)
			860,56	4,47	—
			2 614,53	35,64	—
K-40	K-40	1 460,83	10,67	Ac-228 (1 459,3 keV; 0,997 %)	

4.8.1 Potasyum

Radyoaktif potasyum izotopu K-40, doğada bulunan potasyumun %0,0118 ini oluşturur. K-40'ın yarı ömrü $1,3 \times 10^9$ yıldır. K-40 %89 olasılıkla beta ışınımı yaparak Ca-40'a dönüşürken, %11 olasılıkla gama ışınımı yaparak Ar-40'a dönüşür. Bu iki izotop da kararlı izotoplardır. K-40'ın gama ışınımı enerjisi 1,4608 MeV'dir.

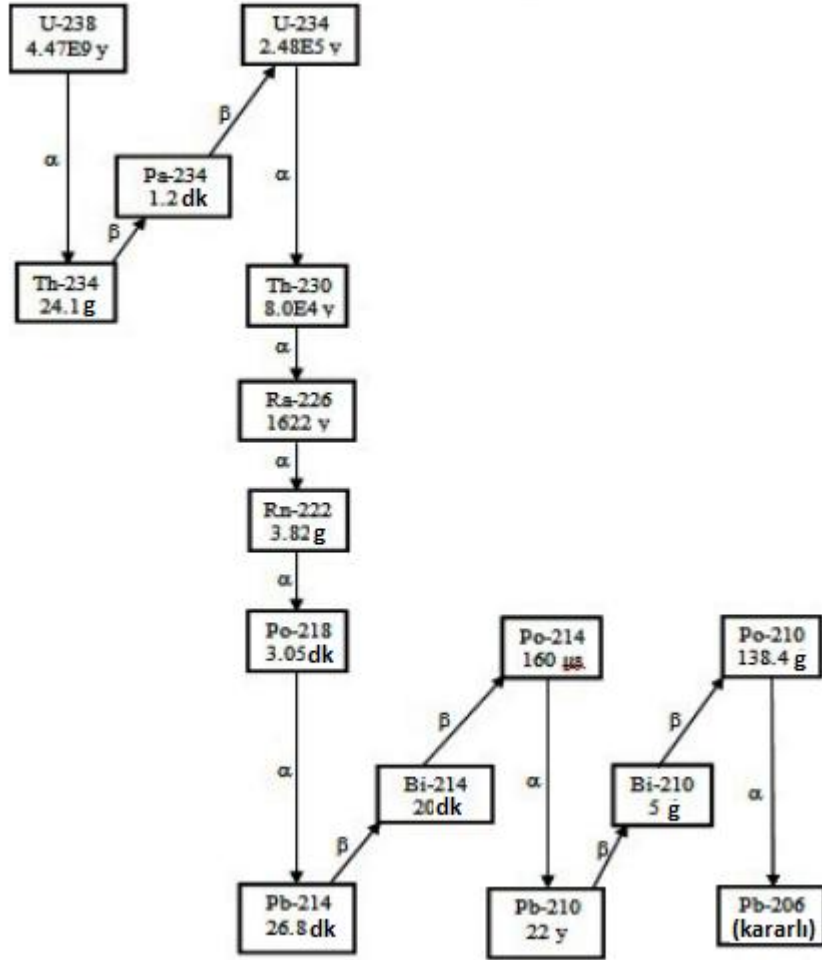
4.8.2 Uranyum

Uranyumun doğada %99,27 oranında U-238, %0,7 oranında U-235 ve çok az miktarda U-234 olarak bulunur. U-235 ve U-238'in bozunum serileri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. U-235 serisi Pb-207 ile son bulurken, U-238 serisi Pb-206 ile son bulur.



Şekil 4.6: U-235 bozunum serisi (Attallah, 2012).

U-235 bozunum serisinde bulunan izotoplar 0,35 MeV den yüksek gama ışıması yapmamaktadır. U-238 izotopu ise gama ışıması yapmamaktadır, bu sebeple gama spektrometresinde ölçümler uranyumun kendisinden değil, izotoplarından, özellikle Bi-214 izotopundan yapılır.



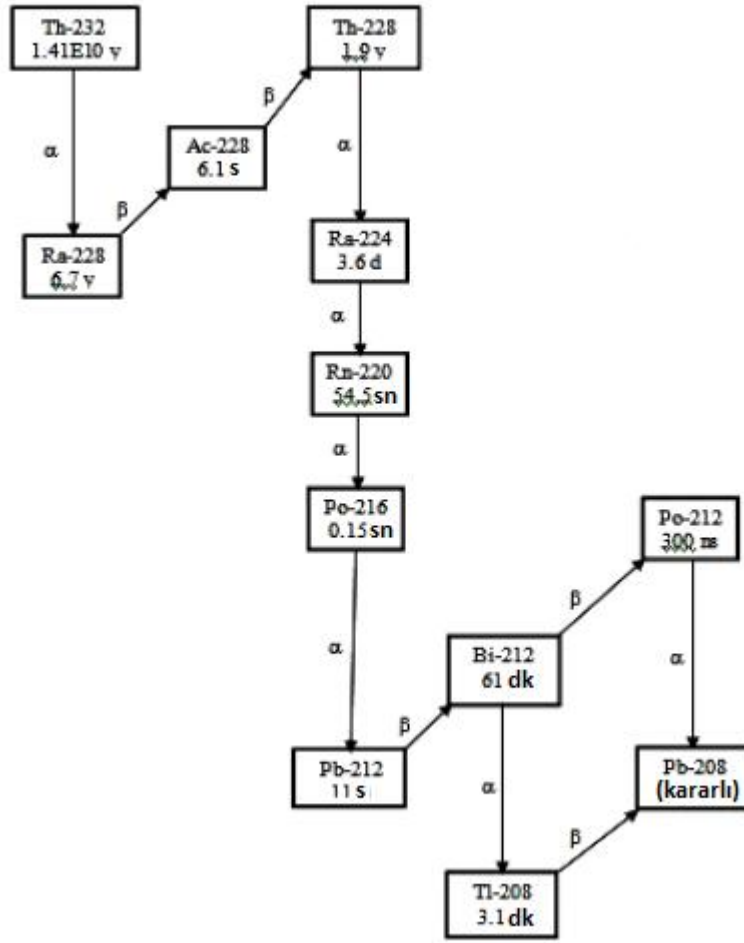
Şekil 4.7: U-238 bozunum serisi (Attallah, 2012).

Bi-214 geniş bir enerji bandı içinde gama ışını çıkarmaktadır. Gama spektrometri ölçümlerinde Bi-214'ün gama pikleri olan 1,12 MeV ve 1,76 MeV lik gamalardan faydalanır (Aydın, 2004).

U-238 bozunum serisinin ürünleri olan Radon (Rn-222) ve Radyum (Ra-226), radyometrik etütler için önemli iki izotoptur. Radon kısa zaman içinde Bi-214 e dönüşüp yanlış uranyum anomalilerine sebep olabilmektedir (Aydın, 2004).

4.8.3 Toryum

Toryumun doğada Th-232 olarak bulunur. Toryum bozunum serisi Pb-208 ile son bulur (şekil 4.8). Bu serinin en geniş gama enerji bandına sahip izotopu Talyum (Tl-208) dur. Gama spektrometresi analizlerinde Toryum için Ac-228'in 0.911 MeV enerjili pike ya da Tl-208'in 2,62 MeV'lik pikine bakılmaktadır.



Şekil 4.8: Th-232 bozunum serisi (Attallah, 2012).

4.9 X-Işını Floresans Spektroskopisi

4.9.1 X-ışınları

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında alman bilim adamı Wilhelm Conrad Roentgen tarafından katot ışınlarının incelenmesi sonucunda bulunmuştur. Roentgen tarafından, katot ışınlarını baryum plation siyanür kristalin üzerine gönderilmesiyle, kristal tarafından flüoresan bir ışın yayıldığı ve bu ışının katot tüpün camından geçtiği fark edildi (Aaron, 2009).

X-ışınları bir tür elektromanyetik radyasyon türü olup, dalga spektrumunda gama ışınları ile ultraviole ışınlar arasında yer almaktadır. X-ışınları ultraviole ışınlar göre daha yüksek enerjiye ve daha kısa dalga boyuna sahiptirler ve genelde dalga boyları yerine enerjileri ile belirtilirler.

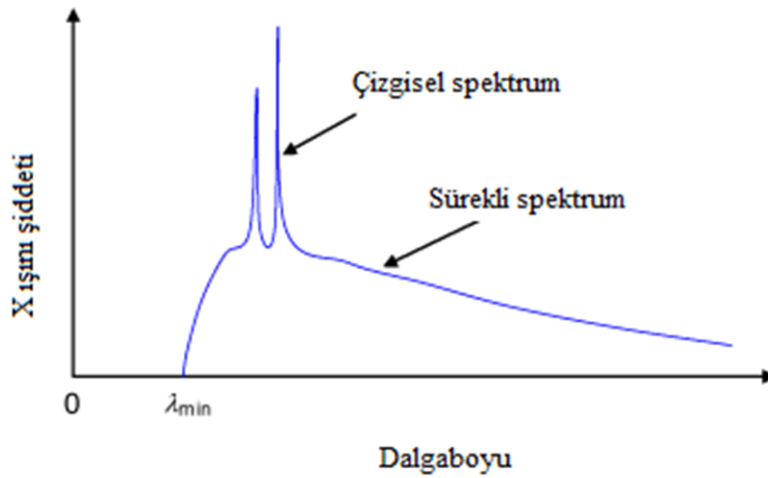
X-ışınlarının oluşumuna elektron hareketleri neden olur. Yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelirler. Dalga boyları küçük, gericilikleri yüksek olan X-ışınları “sert X-ışını”, dalga boyları büyük, gericilikleri düşük olan X-ışınlarına “yumuşak X-ışını” denir (Attwood, 1999).

4.9.2 X-ışınlarının oluşumu

X-ışınları doğal ve yapay şekillerde oluşabilir. Doğal X-ışınları, çekirdekteki K enerji kabuğunda elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olayları sonucunda meydana gelir. Yapay X-ışınları, X-ışını tüpü denilen yüksek voltajlı bir katot ışını tüpü sayesinde oluşur.

4.9.3 Sürekli ve karakteristik X-ışınları

Maddenin; elektron, proton parçacıkları, iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla ya da X-ışını tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşimi sonucu ortaya çıkar. Hedef malzemeye gönderilen elektron demedi, hedef malzeme içinde yavaşlarken X-ışınları yayılır. Çıkan bu X-ışınları belli enerjilerdeki piklerin dışında, sürekli bir spektruma sahiptir. Bu sürekli spektrum Bremsstrahlung adı verilerek frenleme olayı sayesinde gerçekleşir. Bu olay sonucu çıkan sürekli spektruma sahip X-ışınlarına **sürekli X-ışınları** gözlemlenen keskin piklere de **karakteristik X-ışınları** denir. Şekil 4.9 da karakteristik ve sürekli X-ışınlarının spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 4.9: Karakteristik ve sürekli X-ışınları (Url-7, 2015).

4.10 X-Işını Floresans Tekniği

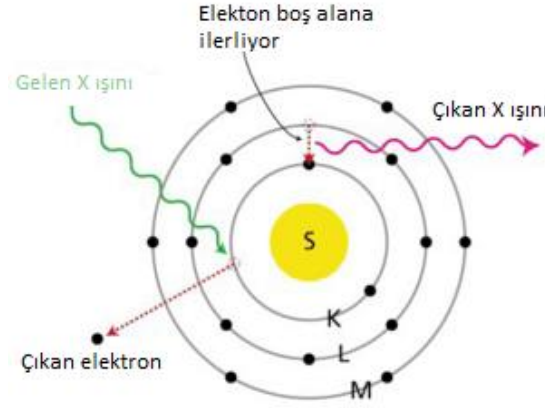
XRF tahribatsız analitik bir X-ışını spektroskopisi tekniğidir. Bu teknik, katı veya sıvı örneğin içindeki çok az bulunsa dahi bir çok elementil simultene deteksiyonunun için kullanılır. Örnekten çıkan floresans X-ışınları toplanarak enerji veya dalgaboyu ayrımlı dedektör sistemlerinde gösterilir. Örnekten yayılan X-ışınlarının dalga boylarından elementle tanımlanırken (kalitatif), örnekte bulunan elementlerin miktarları (kantatif) bu X-ışınlarının yoğunluğu ile bulunur.

XRF tekniği ile biyolojik, çevresel, medikal, arkeolojik ve adli örneklerde major, minör ve eser element analizi yapmak mümkündür. Bu teknik ile, kayaların, metallerin, seramiklerin ve diğer malzemelerin analizi yapılabilir.

XRF tekniği ile analiz karakteristik X-ışınları üzerine kuruludur. Atomun iç yörüngelerinden bir elektron çıktığında, üst yörüngeden bir elektron açılan boşluğu doldurmak için alt yörüngeye düşer. Bu olay bu iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar bir enerjiye sahip bir X-ışınının emisyonuna sebep olur. XRF tekniğinde yüksek enerjili X-ışınları örneğe gönderilir ve bu, örnekte bulunan atomların iç yörüngedeki elektronların koparılmasına sebep olur.

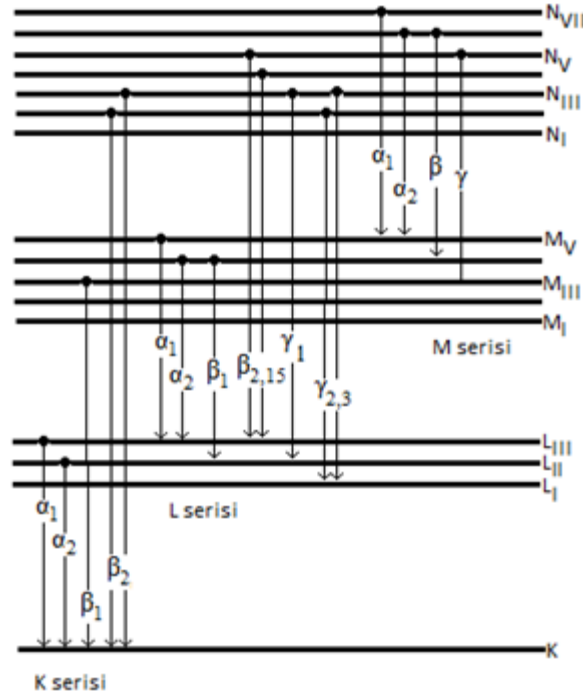
4.11 XRF Tekniğinin Temelleri

XRF tekniğinin temeli, örnekteki atomları yeterince kuvvetli X veya gama ışını bombardımanı ile uyarmaktır. İç yörüngedeki elektronların iyonizasyonu fotonlar sayesinde gerçekleşir. Bu etkileşim örnekteki atomlardan bir elektron kopardığında, dış yörüngeden bir elektron bu boşluğu doldurur. İyonize atomdaki elektronların dağılımının dengesi bozulur ve çok kısa bir süre içerisinde dış yörüngeden iç yörüngeye elektronların geçişleri sayesinde normal duruma döner. Dış yörüngedeki elektron boşluğu doldurduğu zaman, yakındaki daha çok bağlanma enerjisine sahip yörüngede yer almak için belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadır. Bu miktar quantum mekanik hesaplarla bulunabilir ve genelde bir X-ışını enerjisi kadardır. Böyle her elektron transferi, örneğin L kabuğundan K kabuğuna, atomun potansiyel enerjisinde bir düşüşü simgeler. Yayılan X-ışını fotonu olduğunda, işlem X-ışını emisyonudur. Bu enerji foton olarak ortaya çıkar, çıkan bu fotonun enerjisi dolu dış kabuğun bağlanma enerjisi ile boş iç kabuğun bağlanma enerjisi arasındaki fark kadardır (bkz. Şekil 4.10).



Şekil 4.10: XRF işleminin şematiği (Url-8,2015).

Gelen radyasyon ile K kabuğundan (radyasyonun enerjisi düşükse daha üst kabuklardan) elektron koparılmasıyla bir boşluk oluşur. Bu boşluk L veya M kabuklarından gelen elektron sayesinde doldurulur. Bu süreçte, elemente has K X-ışını emisyonu gerçekleşir ve L veya M kabuğunda boşluk oluşur. Örneğin, K kabuğundaki boşluk L_{III} veya L_{II} altkabuklarından dolup, $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ çizgilerine sebep olabilir. Elektronlar L_I altkabuğundan farklı açısız momentumdan dolayı gelemez. Elektronların valans bandında olduğu diğer kabuktan elektron gelmesiyle K_{β} çizgileri oluşur. K, L ve M X-ışınlarının oluşumunu gösteren enerji seviyesi diagramı Şekil 4.11’de sunulmuştur.



Şekil 4.11: Bazı K, L ve M X-ışınlarının enerji seviyesi diagramı (Verma,2007).

4.12 Entrümantasyon ve Deney

XRF spektroskopisinde ışın kaynağı olarak radyoaktif kaynak ve ya X-ışını tüpü kullanılabilir.

4.12.1 Radyoaktif kaynaklar

Genelde tek enerji değerinde piki olan bir radyoaktif kaynak, örnekteki atomları uyarmak için kullanılır. Bir kaç mCi'lik Fe-55, Cd-109 ve Am-241 kaynakları birincil kaynak olarak kullanılır. Bu kaynakların özellikleri Çizelge 4.2 de verilmiştir. Daha çok enerji için Am241 ile birlikte Cu, Se, Y, Mo, Sn, Sm, Dy elementleri ikincil uyarıcı olarak kullanılabilir. Birincil kaynaktan çıkan X-ışınları ikincil uyarıcıya (genelde Tin (Sn)) hedeflenir. Uyarıcı hedeften çıkan karakteristik X-ışınları içeriği bilinmeyen örneğe gönderilir. Bu örnekten karakteristik X-ışını emisyonuna (floresans) neden olur. Bu X-ışınları Si(Li) dedektör tarafından algılanır ve bilgisayar ile analiz edilir. Bu X-ışınlarının enerji spektrumu örnekte bulunun elementlerin tespitinde kullanılabilir.

Çizelge 4.2: Uyarıcı kaynak olarak kullanılan bazı izotoplar (Verma, 2007).

İzotop	Yarı Ömür	Enerji (keV)	Analiz Aralığı
Fe-55 ^a	2,7 yıl	5,9 – 6,4	K X-ışınları için Al - Cr
Cd-109 ^b	470 gün	22,16 24,94 ve 88,03 (γ)	K X-ışınları için Ti – Ru L X-ışınları için Ta – U
Am-241	433 yıl	59,6	K X-ışınları için Fe – Tm L X-ışınları için Ta – U

^a Fe-55 Mn-55 e bozulur. Uyarıcı X-ışınları Mn-55 ten çıkar.

^b Cd-109 88 keV lik gama ile Ag-109 a bozulur. Ag-109 gama ışınması yaparak kararlı hale gelir.

Radyoizotop uyarıcılı kalitatif ve kantitatif XRF analizi gerçekleştirmek için kaynaktan emilen X- ve gama ışınlarının göreceli yoğunlukları ve enerjileri bilinmelidir.

Örnekten çıkan X-ışınlarının algılanması için sıvı nitrojen ile soğutulmuş, Si(Li) katı hal dedektörü kullanılır. Dedektörün 160 eV ile 5,9 keV arası çözünürlüğü vardır. Bu dedektörden gelen sinyaller önce amplifikatöre sonra çok kanallı analizörün (MCA) analog dijital çeviricisine (ADC) işlenir.

4.12.2 X-ışını tüpleri

X-ışını tüpleri daha karmaşık sistemlerdir ancak daha yüksek analitik kabiliyet kazandırır. Uygulanan gerilime göre sisteme etkileri aşağıda listelenmiştir.

- 50 kV ta, $Z = 63$ (Eu) ya kadar bütün K serisi çizgileri uyarılabilir.
- 100 kV ta, $Z = 87$ (Fr) ye kadar bütün K serisi çizgileri uyarılabilir.
- Bütün K serisi çizgileri 100 kV ta 50 kV takine oranla daha etkili şekilde uyarılır. Fakat makul açıyla çizgileri difraksiyonunu sağlayacak ayırıcı kristal yoktur ve arkaplan artar dolayısıyla çizgi/arkaplan aynı kalır.
- X-ışını tüpünün hedefinden çıkan karakteristik X-ışınlarının yoğunluğu $I = AC(V-V_K)^n$ bağıntısı ile verilir. Burada A sabit, C akım, V uygulanan gerilim, V_K kritik gerilim ve n ise emisyon çizgisine bağlı olarak 1,5 ile 2 arası değişen bir sabittir.
- Dalga boyu hedef malzemeye bağlı olamamakla birlikte uygulanan gerilime göre bağlı olarak belli bir dalga boyu değeri ile sınırlıdır.

Üretilen karakteristik X-ışınlarının enerjileri uyarıcı X-ışınlarından daha düşük olacaktır. X-ışını tüpü için hedefin seçimi çok önemlidir. Uyarıcı seçimi örnekteki elementlerin kabuklarının yutma değerlerine bağlıdır.

4.13 XRF Tekniğinde Spektrum Analizi

X-ışınlarının tespiti ve analizi genel olarak iki şekilde gerçekleşir:

Dalga boyu ayırmalı X-ışını spektroskopisi (WDS) belirli dalga boyuna sahip X-ışınlarının tespiti için X-ışınlarının kristal üzerinde karakteristik bir açıyla yansımalarını kullanır.

Enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDS) belirli enerjilere sahip X-ışınlarını algılama ve ayırma ve onları histogramlarla gösterme prensibi üzerine çalışır. Bu sayede elementlerin görüntülenmesi de mümkündür.

4.13.1 Dalga boyu ayrımlı X-ışını spetrometrisi

Dalgayı boyu ayrımlı X-ışını floresansı (WDXRF) difrakte edilen ışının dalgaboyu cihazdan saçılan diğer ışınların dalgaboylarından çok daha yoğun olduğundan kristal gibi difraktif bir cihazın piki izole etmesi prensibine dayanır. WDXRF te uyarım X-ışını tüpü ile gerçekleştirilir. Işın şiddetinin algılanması ve ölçümü X-ışını difraksiyonu prensiplerine dayanır. Her elementin karakteristik X-ışınlarının dalga boyları farklıdır, spektrometrede kristalin eğimini belli bir açığa ayarlayarak o elementin X-ışınını dalga boyu difrakte edilir (Verma,2007).

Dalga boyu ayrımlı X-ışının spektrometrisinde kullanılan sistem genellikle X-ışını tüpü, analiz kristali ve dedektörden oluşur. Kırınımına uğrayan ışın odaklanarak sintilasyon dedektörüne veya ortantılı sayaca gönderilir. Kristal ve dedektör arasına bir kolimatör yerleştirilerek sadece istenilen açıda kırınımına uğrayan ışınların dedektöre gelmesi sağlanır. Bu sistemde X-ışınları havada veya vakum içinde yol alabilir. Fe-26 ve üstü elementlerden çıkan K X-ışınları veya Hf-72 ve üstü elementlerden çıkan L X-ışınları için hava uygun olurken, vakum kullanılmasıyla Mg-12 gibi düşük atom numaralı elementler dahi tanımlanabilir.

Dalga boyu ayrımlı X-ışını spektrometresi katı açı sınırlamaları ve kristalin düşük yansıtma değerleri nedeniyle oluşan ışın yoğunluğu kayıpları yüzünden genel olarak düşük verimliliğe sahiptir. Dahası, WDXRF ile içeriği bilinmeyen örneklerin kalitatif analizi, tüm X-ışını spektrumunu içermesi için bir kaç kristal ile taramayı gerektiren uzun bir süreçtir. WDS ile enerji ayrımlı X-ışını spektrometresine göre algılama sınırı on kat daha düşürülebilir ancak, WDS optik olarak düz, kararlı örnekler gerektirir ve uzamsal çözünürlüğün 0,5 μm ile sınırlanmıştır (Verma, 2007).

4.13.2 Enerji ayrımlı X-ışını spektrometrisi

Enerji ayrımlı X ışını floresansı (EDXRF) elemental analizi için kullanılan bir diğer genel floresans tekniğidir. EDXRF tekniğinde örnek içindeki tüm elementler aynı anda uyarılır ve çok kanallı analizör ile birlikte birleştirilmiş bir enerji ayrımlı dedektör örnekten yayılan floresans radyasyonunu toplar ve her element için farklı enerjideki karakteristik radyasyonları algılar. EDXRF sistemlerinin çözünürlükleri dedektöre bağlıdır ve genellikle 150 eV ile 600 eV arasında değişir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında Türkiye’de farklı bölgelerden alınan taşkömürü ve linyit örneklerinin XRF ile element analizleri yapılmıştır. Örnekler içindeki doğal radyoaktif uranyum, toryum ve potasyum izotoplarının aktivite konsantrasyonları da gama spektrometrisi kullanılarak bulunmuştur.

5.1 Örneklerin Alındığı Bölgeler

Analiz için toplanan kömür örneklerinin dört tanesi Zonguldak maden işletmeleri Kozlu taşkömürü madeninden, diğer örnekler Soma İnbat, Tunçbilek, Dursunbey ve Afşin Elbistan linyit madenlerinden alınmıştır. Alınan örnekler, kömür ocaklarından ham halde çıkarılmış yıkanmamış kömürlerdir. Örnekler çıkarıldıkları yerlere göre Çizelge 5.1 de gösterildiği şekilde isimlendirilmiştir.

Çizelge 5.1: Kömür örnekleri.

Kömürün alındığı yer	Kömür tipi	Örnek Adı
Kozlu-Kürtşerif	Taşkömürü	Kömür1
Kozlu-Hacıpetro	Taşkömürü	Kömür2
Kozlu-Çay3	Taşkömürü	Kömür3
Kozlu-Çay4	Taşkömürü	Kömür4
Dursunbey	Linyit	Kömür5
Tunçbilek	Linyit	Kömür6
Soma-İnbat	Linyit	Kömür7
Afşin-Elbistan	Linyit	Kömür8

5.2 Örneklerin Hazırlanması

Zonguldak'tan alınan taşkömürü örnekleri İTÜ Maden Fakültesi laboratuvarlarında kırılıp, silindirden geçirilip, taneciklerinin 2 mm'nin altında olacağı şekilde öğütülmüştür. Linyit örnekleri ise Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Radyoaktivite Ölçüm ve Analiz Birimi örnek hazırlama laboratuvarında kırılıp, öğütülerek tane boyutları 2 mm'nin altına indirilmiştir.

Hazırlanan örnekler gama spektroskopisi analizleri için ölçümün yapılacağı kaplara konulmuştur. Örneklerin bir kısmı Marinelli kaplarına diğerleri de silindirik ölçüm kaplarına aktarılmıştır. Kaplara alınan örneklerde Radon aktivitesinin ölçülebilir düzeye gelmesi için, kapların ağızları hava geçirmeyecek şekilde kapatılıp izole edilmiş ve beklemeye bırakılmıştır.

X-ışını floresans yöntemiyle analiz için örnekler homojenize edilmiş ve preslenerek tablet haline getirilmiştir.

5.3 Laboratuvar Çalışmaları

Marinelli kapları ve silindirik kaplardaki örnekler yaklaşık bir ay kadar bekletilip, İTÜ Enerji Enstitüsü Düşük Seviyeli Radyoaktivite Ölçümleri Laboratuvarındaki gama spektroskopik ölçüm sisteminde ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Düşük Seviyeli Radyoaktivite Ölçümleri Laboratuvarı.

5.3.1 Gama spektrometresi donanımı

Ölçümlerde ORTEC firmasına ait n-tipi, dikey kriyostatlı, koaksiyel gama dedektörü GAMMA-X HpGe, dijital sinyalin üretimi için entegre gama spektrometresi DSPEC jr. 2.0, zırh için, içi ince bakır tabakasıyla kaplı 10 cm kalınlığında kurşun zırh ve ona uygun şekilde dedektörlerin yerleştirilmesi için bir düzenek kullanılmaktadır. Spektrum analizi GAMMA VISION-32 spektrum analiz programı ile gerçekleştirilmiştir. Dedektörün boyutları ve soğurucu yüzeyleri ile ilgili veriler Çizelge 5.2 ve 5.3 te verilmiştir.

Çizelge 5.2: Dedektör boyutları ve soğurucu yüzeyler.

Dedektör çapı (mm)	Boyutları		Soğurucu Yüzeyler	
	Dedektör uzunluğu (mm)	Detektor-çeper uzaklığı (mm)	Karbon fiber (mm)	İnaktif germanyum (μ m)
61,5	71,1	4	0,76	0,3

Çizelge 5.3: Dedektörün performans özellikleri.

	Ölçülen	Darbe şekillendirme süresi (μ s)
Çözünürlük (FWHM) 1,33 MeV ^{60}Co	1,84 keV	6
Pik-Compton Oranı	66:1	6
Göreceli Verim 1,33 MeV ^{60}Co	%45,7	6
Pik Şekli (FWTM/FWHM) ^{60}Co	1,90	6
Pik Şekli (FWFM/FWHM) ^{60}Co	2,58	6

Doğal radyoaktivite ölçümlerinde düşük düzeydeki radyasyonun tesbiti gerektiğinden, ölçüm süreleri yaklaşık 24 saat olmak üzere, uzun tutulmuştur.

5.3.2 Gama spektrum analizi

Spektrum analizi, FWHM, sayım belirsizlikleri, net pik alanı ve ilgili spektrumdaki tüm pikler için net sayım değerleri GAMMA VISION-32 programı ile gerçekleştirilmiştir. Gama ışını enerjilerin karşılık gelen radyonüklidlerin aktiviteleri ve pikler için minimum ölçülebilir aktivite hesaplanmıştır. Bu şekilde uygun olmayan pikler aktivite hesaplarına dahil edilmemiştir. Programın çıktı dosyalarında pik listeleri ve spektrumda bulunan radyonüklitleri spektrum dosyaları bulunmaktadır.

5.4 Radyoaktif Standartlar

Spektrumlarda izotopların radyoaktivitelerini belirleyebilmek ve gama spektroskopik sistem için gereken enerji ve verim kalibrasyonunu yapabilmek için aktivitesi bilinen standart kaynaklar kullanılmıştır. Standart kaynak, Isotope Production Laboratories (IPL) tarafından toprak malzemedan hazırlanmış olup, 500 mL'lik Marinelli geometrisindedir; $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluğa sahiptir. $1\mu\text{Ci}$ aktivite şiddetindeki EG-ML tipi çoklu gama ışını yayıcı geniş hacimli standard kaynak Pb-210, Am-241, Cd-109, Co-57, Ce-139, Hg-203, Sn-113, Sr-85, Cs-137, Co-60, Y-88 radyoizotoplarını içermektedir. Çizelge 5.4'de standardın içerdiği radyonüklitlerin nükleer özellikleri yer almaktadır (DKD-K-36901, 2006).

Çizelge 5.4: IPL standardı içindeki radyonüklitler ve özellikleri.

Gama-Işını Enerjisi (keV)	Nüklitin Adı	Yarı-Ömrü	Gama Işını Şiddeti (%)	Aktivitesi (kBq)
47	²¹⁰ Pb	22,3 yıl	4,18	11,5
60	²⁴¹ Am	432,17 yıl	36,0	1,01
88	¹⁰⁹ Cd	462,6 gün	3,63	16,6
122	⁵⁷ Co	271,79 gün	85,6	0,598
166	¹³⁹ Ce	137,640 gün	79,9	0,769
279	²⁰³ Hg	46,595 gün	81,5	2,23
392	¹¹³ Sn	115,09 gün	64,9	3,22
514	⁸⁵ Sr	64,849 gün	98,4	3,77
662	¹³⁷ Cs	30,17 yıl	85,1	2,63
898	⁸⁸ Y	106,630 gün	94,0	6,12
1173	⁶⁰ Co	5,272 yıl	99,86	3,08
1333	⁶⁰ Co	5,272 yıl	99,98	3,08
1836	⁸⁸ Y	106,630 gün	99,4	6,12

Silindirik örneklerin konulduğu ölçüm yapılan kapların, ölçüm sonuçlarına etkisini gösteren geometri faktörünü hesaplamak için Uluslararası Atom Enerjisi Kurumunun (IAEA) ürettiği kaynak standartlarından (IAEA Soil-6) yararlanılmıştır. Bu amaçla standart hem Marinelli, hem de silindirik geometride hazırlanıp, ölçülüp karşılaştırılmıştır. Kullanılan standartların özellikleri Çizelge 5.5'te verilmektedir.

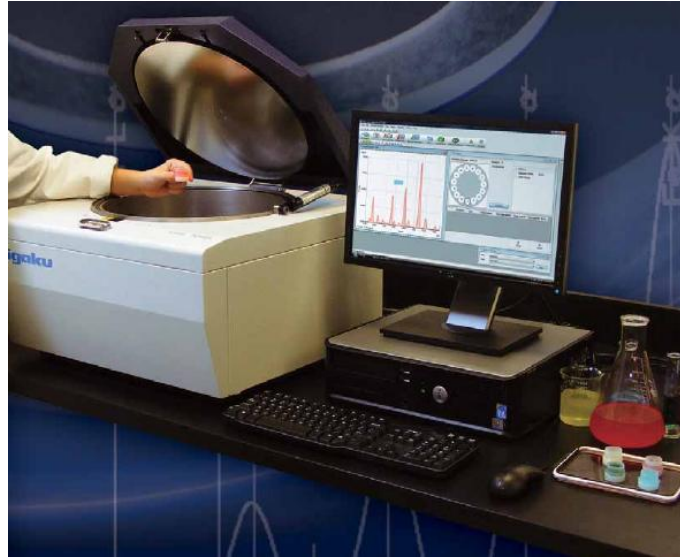
Kullanılan standart Avustralya'nın kuzeyinde deniz seviyesinden 1100 m yüksekteki Ebensee yakınlarından 10 cm derinlikten toplanmış toprak örneğinden hazırlanmıştır; bozunum doğrulaması referans tarihi 30 Ocak 1983'dür. Ölçüm zamanındaki aktiviteleri, yarı ömürleri kullanılarak bozunum formüllerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 5.5: IAEA Soil-6 standardı ile ilgili özellikler.

Radyonüklit	Önerilen değer (Bq kg ⁻¹)	%95 güvenilir aralık (Bq kg ⁻¹)
⁹⁰ Sr	30,34	24,20 – 31,67
¹³⁷ Cs	53,65	51,43 – 57,91
²²⁶ Ra	79,9	69,6 – 93,4
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	1,04	0,96 – 1,11

5.5 XRF Analizleri

XRF analizlerinde, Maylab AŞ. Madeni Yağ Laboratuvarında Rigaku marka NEXCG Model, kartezyen geometri polarize enerji dağılımlı, Pd anotlu, X-ışını tüplü, X-ışını floresans spektrometresi kullanılmıştır. Güvenilirlik aralığı $\pm 3\sigma$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2). Verilen sonuçlar elementlerin bileşik hallerinin örnek içindeki kütleli yüzdeleridir. Bu sonuçlardan bileşiklerdeki element oranları kullanarak elementin örnekteki kütleli yüzdesi bulunmuştur, daha sonra bu kütleli oranlar mg/kg'a çevirilip çizelgeler halinde verilmiştir.



Şekil 5.2: Rigaku Nex CG enerji ayrımlı XRF sistemi.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

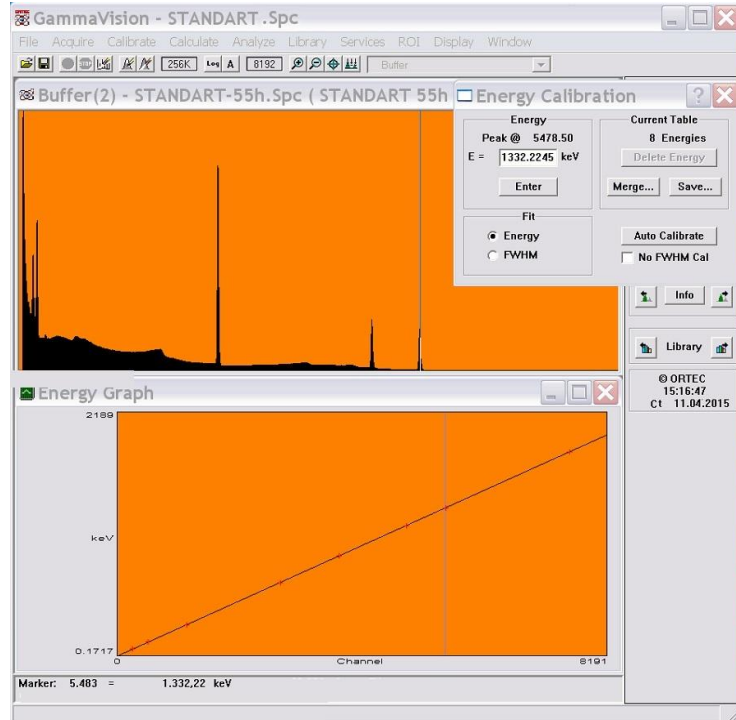
6.1 Gama Spektrometri Sisteminin Kalibrasyonu

6.1.1 Enerji kalibrasyonu

Gama spektroskopik ölçümlerde kanal aralığı 8K ve istatistiksel güvenli seviye 2σ olmak üzere ölçümler alınmıştır. Ölçülen örnek radyoaktiviteleri düşük olduğu için ölçümler sırasında ölü zaman %2'yi geçmemiştir. Enerji kalibrasyonu için IPL EG-ML (DKD-K-36901, 2006) standardı kullanılmıştır. Spektrumda gözlenen pik kanal değerleri ve pik enerjilerinden yararlanarak, Bölüm 4'deki 4.3 denklemine göre yapılan hesaplamalarla enerji kalibrasyonu denklemi elde edilmiştir.

$$E = 0,172 + 0,243C - 2,183 \times 10^{-8} C^2 \quad (6.1)$$

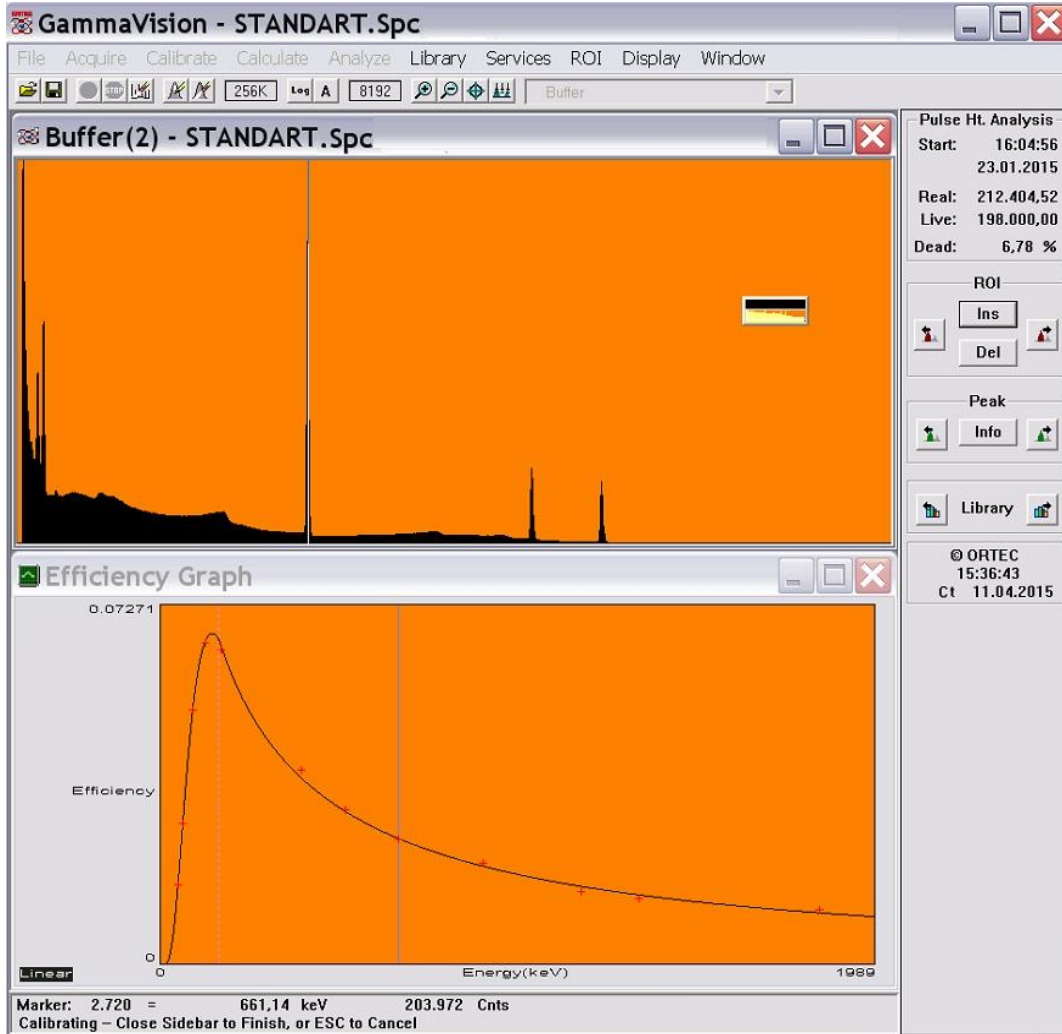
Şekil 6.1'de Gamma Vision-32 yazılımıyla gama spektrometresinde işlenen veriler ve elde edilen kalibrasyon denkleminin eğrisi ve standardın spektrumu verilmektedir.



Şekil 6.1: Standardın spektrumu ve enerji kalibrasyon eğrisi.

6.1.2 Verim kalibrasyonu

Verim kalibrasyonu eğrisinde (Şekil 6.2) dedektörün veriminin belli bir enerji aralığına kadar artıp sonrasında artan enerji ile azaldığı gözükmektedir. Bu eğri azalmaya başladığı noktanın öncesinde ve sonrasında iki farklı denkleme fit edilir, aranan elementlerin piklerinin enerji değerleri bu noktanın sonrasında yer almaktadır.



Şekil 6.2: İncelenen enerji aralığı için elde edilen verim kalibrasyonu eğrisi.

Denklem 4.5' bu eğriye fit edilerek, verim kalibrasyon eğrisi denklemi bulunmuştur.

$$\varepsilon = 0,20174 - 0,04846 \ln(E) + 0,00292 \ln(E)^2 \quad (6.2)$$

Verim kalibrasyon eğrisi denkleminde yararlanılarak, Bi-214'ün 609,31 keV, Ac-228'in 911,2 keV ve K-40 radyoizotopunun 1460,81 keV gama enerjili pikleri için dedektör verimleri Çizelge 6.1'te verilmiştir.

Çizelge 6.1: Piklerde hesaplanan dedektör verimi.

Enerji (keV)	Verim
609.31	0.0109
911.2	0.0069
1460.81	0.0034

6.1.3 Doğal ortam radyasyonu etkisi

Ortam radyasyonunun etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, boş Marinelli kabı örneklerle aynı koşullarda ölçülmüş ve pik alanları belirlenmiştir; Çizelge 6.2’de gama spektroskopi sisteminde elde edilen ölçüm sonuçları verilmektedir.

Çizelge 6.2: Ortam radyasyonu sayımı.

Element	Sayım	Belirsizlik (%)	Sayım hızı (bozunum/s)
U-238	469	22.6	0.0024
Th-232	159	50.31	0.0008
K-40	242	24.38	0.0012

Ortam radyasyonundan gelen radyoaktivite, geometri faktörünün belirleneceği standart ölçüm sonuçlarından ve kömür örneği ölçümleri sonuçlarından çıkarılmıştır.

6.1.4 Geometri etkisi

Bazı kömür örnekleri, standardın geometrisi olan Marinelli geometrisi yerine silindirik kaplarda ölçülmüştür. Şekil 6.3’ de silindirik kap ve Marinelli kabının geometrisinin farklılığı görülmektedir.



Şekil 6.3: Silindirik kap ve Marinelli kabı.

Geometri farklılığından gelen hatayı düzeltmek için K-40 radyoizotopunun 1460,81 keV gama enerjili pikine göre geometri faktörü hesaplanmıştır. IAEA-Soil-6 toprak standardı, silindirik kaba, silindirik kaplarda ölçülen örneklerle yakın miktarda olacak şekilde ilave edilmiş ve tartılmıştır. Diğer taraftan bu standardın aynı miktarı Marinelli kabına konulmuş ve tartılmıştır. Çizelge 6.3'de toprak standardının silindirik kaptaki ve Marinelli kabındaki tartım bilgileri verilmektedir.

Çizelge 6.3: Geometri faktörü için toprak standardı tartımları.

Kütle	Silindirik kap(g)	Marinelli kabı (g)
IAEA Soil-6	261,16	260,83

Daha sonra her iki örnek geometrisi ile, 24 saat ölçüm süresinde pik alanları gama spektroskopik sistemde belirlenmiş ve ölçüm sonuçlarından doğal ortam radyoaktivitesi çıkartılmıştır. Çizelge 6.4'de IAEA- Soil-6 toprak standardı için elde edilen gama spektroskopik ölçüm sonuçları verilmektedir.

Çizelge 6.4: IAEA-Soil-6 standardı için gama spektroskopik ölçüm sonuçları.

IAEA Soil-6	Pik alanı (bozunum/s)	Belirsizlik (%)
Marinelli kabı	0,1754	0,91
Silindirik kap	0,0754	1,44

Çizelge 6.5'de ölçüm sonuçlarından, ölçüm zamanı ve örnek kütlesine göre birim kütle için hesaplanan sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 6.5: IAEA Soil-6 standardı için belirlenen aktiviter.

IAEA Soil-6	Aktivite (Bq)	Kütle (kg)	Aktivite (Bq/kg)
Marinelli kabı	122	0,26083	467
Silindirik kap	51	0,26116	194

Birim kütle için hesaplanan aktiviterin oranlanmasıyla, geometri faktörü 2,4 olarak hesaplanmıştır.

6.2 XRF Sonuçları

EDXRF ile örnek içinde bulunan elementlerin tayini yapılmıştır. Sonuçlar çizelgelerde (Çizelge 6.6-6.13) yüzde olarak istatistiksel hata, algılama ve sayım limitleriyle birlikte verilmiştir.

Çizelge 6.6: Kömürl örneği için analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatistiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	2268	0.450	46	139
Al	9580	0.450	15	44
Si	15100	0.410	39	118
P	51	0.200	2	5
S	5767	0.140	2	8
Cl	575	0.010	1	1
K	1262	0.130	7	22
Ca	7147	0.290	11	34
Ti	487	0.060	3	10
V	48	0.020	3	9
Cr	2189	0.060	1	1
Mn	160	0.040	9	27
Fe	7833	0.060	2	6
Co	26	0.030	6	18
Ni	43	0.010	1	2
Cu	26	0.010	1	2
Zn	39	0.010	1	1
Ga	2	0.010	1	1
Ge	1	0.010	1	1
As	2	0.010	1	2
Br	5	0.010	1	1
Rb	7	0.010	1	1
Sr	169	0.010	1	1
Y	4	0.010	1	1
Nb	3	0.010	1	3
Sn	6	0.010	1	3
Ba	75	0.040	7	21
W	21	0.010	2	4
Pb	12	0.010	1	2
Th	2	0.010	1	1
U	2	0.010	1	2
C	903000	0.000	0	0

Çizelge 6.7: Kömür2 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	917	0.350	47	141
Al	6563	0.360	13	40
Si	10192	0.330	32	95
P	43	0.020	1	4
S	7209	0.150	2	8
Cl	499	0.010	1	1
K	809	0.100	6	17
Ca	3631	0.180	2	6
Ti	328	0.040	3	9
V	27	0.020	2	7
Cr	29	0.010	1	3
Mn	68	0.020	2	8
Fe	5455	0.070	5	15
Co	11	0.020	5	15
Ni	12	0.010	1	2
Cu	18	0.010	1	2
Zn	11	0.010	1	2
Ga	4	0.010	1	1
As	1	0.010	1	1
Br	2	0.010	1	1
Rb	12	0.010	1	1
Sr	109	0.010	1	1
Y	1	0.010	1	1
Sn	9	0.010	2	6
Sb	33	0.010	3	8
Ba	94	0.050	10	30
Pb	6	0.010	1	2
Th	1	0.010	1	1
U	1	0.010	1	2
C	931000	0	0	0

Çizelge 6.8: Kömür3 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	1381	0.440	58	174
Al	26994	0.800	19	57
Si	39270	0.760	69	206
P	1235	0.080	3	10
S	5407	0.150	3	8
Cl	366	0.010	1	1

Çizelge 6.8 (devam): Kömür3 örneği analiz sonuçları.

K	5429	0.290	11	32
Ca	7504	0.310	10	30
Ti	1229	0.100	6	17
V	74	0.040	5	15
Cr	105	0.020	1	4
Mn	96	0.030	5	14
Fe	5875	0.070	6	18
Co	11	0.030	6	18
Ni	22	0.010	1	2
Cu	22	0.010	1	2
Zn	10	0.010	1	2
Ga	9	0.010	1	1
Ge	1	0.010	1	1
As	2	0.010	1	2
Br	2	0.010	1	1
Rb	44	0.010	1	1
Sr	282	0.010	1	1
Y	9	0.010	1	2
Nb	7	0.010	2	6
Sn	13	0.010	2	7
Ba	391	0.080	13	37
W	1	0.010	2	5
Pb	15	0.010	1	2
Th	7	0.010	1	2
U	3	0.010	1	3
C	817000	0	0	0

Çizelge 6.9: Kömür4 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	1140	0.370	47	141
Al	17361	0.600	15	45
Si	19869	0.480	46	137
P	93	0.020	2	5
S	4606	0.120	2	7
Cl	495	0.010	1	1
K	1353	0.140	8	26
Ca	8576	0.290	8	24
Ti	1402	0.100	4	13
V	44	0.030	4	14
Cr	18	0.010	1	4
Mn	93	0.020	3	9
Fe	5931	0.080	6	16

Çizelge 6.9 (devam): Kömür4 örneği analiz sonuçları.

Co	6	0.030	6	16
Ni	6	0.010	1	2
Cu	20	0.010	1	2
Ga	7	0.010	1	1
As	1	0.010	1	2
Br	2	0.010	1	1
Rb	8	0.010	1	1
Sr	140	0.010	1	1
Nb	8	0.010	1	5
In	1	0.000	0	0
Sn	13	0.010	2	6
Ba	225	0.060	12	34
Pb	14	0.010	1	2
Th	10	0.010	1	2
U	3	0.010	1	3
C	885000	0	0	0

Kömür5, kömür6, kömür7 ve kömür8 örnekleri linyit kömürü örnekleridir. Bu örneklere ait XRF sonuçları Çizelge 6.10 ile Çizelge 6.13 arasındaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 6.10: Kömür5 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	9288	1.180	92	276
Al	49966	1.560	46	137
Si	128563	2.270	181	542
P	231	0.700	4	14
S	18103	0.450	7	22
Cl	50	0.010	2	6
K	8633	0.520	19	58
Ca	6061	0.400	19	56
Ti	2661	0.200	6	18
V	71	0.060	10	29
Cr	142	0.030	3	8
Mn	139	0.040	6	19
Fe	20912	0.140	13	40
Co	55	0.060	15	45
Ni	145	0.020	2	5
Cu	29	0.010	2	4
Zn	34	0.010	1	2

Çizelge 6.10 (devam): Kömür5 örneği analiz sonuçları.

Ga	10	0.010	1	1
As	16	0.010	1	2
Rb	59	0.010	1	1
Sr	154	0.010	1	2
Y	5	0.010	1	2
Nb	15	0.020	3	10
Sn	20	0.020	3	9
Te	10	0.020	5	14
Sb	11	0.000	0	0
Ba	170	0.080	15	46
W	2	0.010	3	9
Pb	2	0.010	1	3
Th	2	0.010	1	3
U	1	0.010	2	4
C	515000	0	0	0

Çizelge 6.11: Kömür6 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	5750	0.0075	99	298
Al	17000	0.0059	24	73
Si	42800	0.0064	130	390
P	180	0.0003	5	15
S	5790	0.0011	5	14
Cl	41	0.0001	1	4
K	3050	0.0034	27	81
Ca	106000	0.0197	7	20
Ti	876	0.0014	7	22
V	29	0.0004	10	31
Cr	53	0.0002	3	10
Mn	125	0.0005	7	21
Fe	6780	0.0019	5	16
Co	63	0.0005	16	47
Ni	33	0.0002	3	9
Cu	22	0.0001	2	6
Zn	23	0.0001	2	6
Ga	3	0.0001	1	3
As	14	0.0001	1	3
Rb	22	0.0001	1	2
Sr	96	0.0001	1	2
Sn	18	0.0002	3	9
W	270	0.0004	4	12
Pb	2	0.0001	1	4
C	811000	0	0	0

Çizelge 6.12: Kömür7 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	3340	0.0067	115	345
Al	35100	0.0093	54	163
Si	74300	0.0097	190	570
S	9260	0.0017	7	21
Cl	58	0.0001	2	6
K	4040	0.0041	21	64
Ca	58600	0.136	27	81
Ti	1180	0.0014	11	34
V	92	0.0005	11	33
Na	4100	0.0244	542	1630
Cr	33	0.0002	5	14
Mn	132	0.0005	6	18
Fe	9030	0.0018	5	16
Ni	17	0.0001	2	7
Cu	14	0.0001	2	6
Zn	29	0.0001	1	4
As	41	0.0001	1	4
Rb	32	0.0001	1	2
Sr	82	0.0001	2	5
Y	7	0.0002	4	12
Nb	7	0.0002	4	12
Sn	19	0.0002	4	12
Ba	198	0.0009	19	57
Ta	21	0.0002	5	15
W	100	0.0003	3	10
Hg	2	0.0001	2	7
Pb	10	0.0001	3	10
Th	5	0.0001	1	4
U	12	0.0001	2	5
C	798000	0	0	0

Çizelge 6.13: Kömür8 örneği analiz sonuçları.

Element	Konsantrasyon (mg/kg)	İstatiksel hata (%)	Algılama limiti (mg/kg)	Hassasiyet limiti (mg/kg)
Mg	1290	0.0043	92	276
Al	26300	0.007	40	119
Si	46400	0.0064	128	385
P	116	0.0002	3	10
S	8690	0.0013	6	17
Cl	32	0.0001	2	5

Çizelge 6.13 (devam): Kömür8 örneği analiz sonuçları.

K	2630	0.003	18	53
Ca	4510	0.0029	11	33
Ti	764	0.0008	5	16
V	188	0.0003	6	18
Mn	9	0.0002	4	13
Fe	3420	0.0008	1	2
Ni	23	0.0001	2	5
Cu	17	0.0001	1	4
Zn	17	0.0001	1	3
As	57	0.0001	1	3
Rb	23	0.0001	1	1
Sr	32	0.0001	1	1
Y	5	0.0001	1	2
Nb	7	0.0001	2	6
In	2	0.0001	2	6
Sn	11	0.0001	3	8
Ba	90	0.0006	15	46
Ta	2	0.0001	4	13
W	17	0.0001	3	9
Pb	16	0.0001	2	5
U	10	0.0001	2	5
C	905000	0	0	0

6.3 Gama Spektroskopisi Sonuçları

İncelenen radyonüklitler için hesaplanan ölçüm sisteminin algılanabilir en düşük aktiviteleri 86400 s ölçüm süresi için (4.13) denklemine göre sırasıyla ^{226}Ra , ^{232}Th ve ^{40}K için 1, 1 ve 2 Bq/kg olarak elde edilmiştir. Ölçümlerdeki doğal radyasyonun etkisi sayımlardan çıkarılıp, geometri etkileri de sonuçlara eklendiği durumda gama spektroskopisi ölçümlerinden alınan değerler Çizelge 6.14 de verilmiştir. Radyonüklit aktivitesinin birleştirilmiş bağıl belirsizliği örnekteki gama-ışını pikindeki net sayım belirsizliği ve verimden gelen belirsizlik dikkate alınarak (4.11) denklemine göre elde edilmiştir

Çizelge 6.14: Gama spektroskopisi sonuçları.

Örnek	U-238		Th-232		K-40	
	Aktivite konsantrasyonu (Bq/kg)	Belirsizlik (%)	Aktivite konsantrasyonu (Bq/kg)	Belirsizlik (%)	Aktivite konsantrasyonu (Bq/kg)	Belirsizlik (%)
Kömür1	26.24	1.13	19.58	1.57	1.44	0.65
Kömür2	27.59	1.13	20.60	1.57	1.36	0.65
Kömür3	43.86	1.13	38.49	1.57	450.94	0.65
Kömür4	57.64	1.13	75.73	1.57	0	0.65
Kömür5	19.93	1.13	18.53	1.57	407.05	0.65
Kömür6	170.33	1.13	12.94	1.57	581.49	0.65
Kömür7	259.41	1.13	26.05	1.57	484.41	0.65
Kömür8	325.30	1.13	10.29	1.57	0	0.65

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kömürün kullanımı sonucunda çevreye ve insan sağlığına zararlı bazı elementlerin ortaya çıkabileceği gözönüne alındığında, kullanılan kömürün içindeki elementlerin ve doğal radyoaktivitesinin bilinmesi, bu değerlerin insan sağlığı ve çevre açısından zarar verebilecek seviyelere gelmeden önlemlerin alınmasına yardımcı olabileceği görülmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinden beş adet linyit kömür örneği ile Zonguldak bölgesinden dört adet taşkömürü örneği toplanmıştır. Toplanan bu örneklerin içindeki element konsantrasyonları enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometrisi tekniği ile bulunmuştur. Bulunan bu değerlere göre taşkömürü örneklerindeki major elementlerin ($> \%0.1$) Al, Ca, Fe, K, Mg, S, Si, Cr, minör elementlerin (> 100 ppm, < 1000 ppm) Cl, Ti, Sr, Mn ve eser (< 100 ppm) elementlerin P, V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Y, Nb, In, Sn, Sb, Ba, Ta, W, Pb, Th, U olduğu görülmektedir.

Linyit örneklerinde ise major elementlerin ($> \%0.1$) Al, Ca, Fe, Mg, S, Si, K, Ti minör elementlerin (> 100 ppm, < 1000 ppm) Cr, Sr, Mn, P, Ni, Ba ve eser (< 100 ppm) elementlerin V, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Br, Rb, Y, Nb, In, Sn, Sb, Ta, W, Pb, Th, U olduğu görülebilir.

Bu elementler arasında Finkelman (1999) tarafından yüksek derecede önemli zararlı olarak sınıflandırılan elementlerden B, Cd, Mo ve Se linyit ve taşkömürü örneklerinde tespit edilmemiştir. As ve Pb ise tüm örneklerde eser olarak bulunmakla birlikte kömür7 örneğinde ayrıca eser miktarda Hg elementine rastlanmıştır. Bunun dışında aynı örnekte Finkelman (1999) tarafından düşük derecede önemli zararlı olarak sınıflandırılan Na elementi major olarak bulunmaktadır.

Doğal radyoaktivite ölçümlerinden alınan sonuçlara göre U-238 aktivitesi 19,93-325,3 Bq/kg arasında, Th-232 aktivitesi 10,29-75,73 Bq/kg arasında, K-40 aktivitesi ise 1,36-581,49 Bq/kg arasında değişmektedir. Genel olarak, linyit örneklerinin doğal

radioaktivitelerinin taşkömürü örneklerine göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Th-232 kaynaklı aktivite örnekler arasında çok fazla farklılık göstermezken, K-40 aktivitesinin örnekler arasında büyük farka sahip olduğu görülmüştür. Kömür4 ve kömür8 örneklerinde ise K-40 aktivitesinin gözlenmemesi, bu örneklerdeki aktivitenin algılanabilen en düşük aktivite değerinden (2 Bq/kg) düşük olduğunu göstermiştir. Yapılan doğal radyoaktivite ölçümlerine göre kömür7 örneğinin doğal radyoaktivitesi en yüksek örnek olurken kömür1 ve kömür2 örnekleri en düşük radyoaktiviye sahip örnekler olarak tespit edilmiştir.

XRF sonuçları ve gama spektroskopisi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Soma – İnbat'dan alınan kömür7 örneği hem doğal radyoaktivite hem de çevresel zararı yüksek safsızlıklar bakımından diğer örneklerden daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aaron, F.** (2009). The History, Development and Impact of Computed Imaging in Neurological Neurosurgery: CT, MRI and DTI. *Nature Precedings* dx.doi.org/10.1038/npre.2009.3267.5
- Akbulut, I., Aksoy, T., Caglan, D., Olmez, T.** (2007). Afsin–Elbistan K1slakoy open cast coal mine slope stability study (inTurkish), Report—The Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, Ankara, 130.
- Attallah, M. F.,Awwad, N. S.,ve Aly, H. F.** (2012). Environmental Radioactivity of TE-NORM Waste Produced from Petroleum Industry in Egypt: Review on Characterization and Treatment, Chapter 4, dx.doi.org/10.5772/CHAPTERDOI
- Attwood, D.** (1999). Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation. Cambridge University, ISBN: 978-0-521-66214-8
- Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N. and Goonetilleke, A.** (2014). “Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia.” *Marine Pollution Bulletin* 81: 248–255.
- Crouthamel, C. E.** (1970). Applied Gamma-ray Spectrometry, (2. Eddition). Argone National Laboratory, U.S.A, Pergamon Press
- Dai, S., Ren, D., Chou, C., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., Zhou, Y.,** *International Journal of Coal Geology.* 94 (2012) 3.
- Diehl, S.F., Goldhaber, M.B., Koenig, A.E., Lowers, H.A., Ruppert. L.F.,** *International Journal of Coal Geology,* 94 (2012) 238.
- Dogru, A.R., Gaines, A.F., Gokcen, N.S., Gokcen, S.L., Wolf, M.** (1988). The Elbistan lignite field, *International Journal of Geology,* 10 (2), 193-201.
- Finkelman R. B.,** *Fuel Processing Technology,* 39 (1994) 21.
- Finkelman, R. B.,ve Gross, P. M. K.** (1999) The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology* 40, Sf. 91-101
- García-Pérez J., Pollán M., Boldo E., Pérez-Gómez B., Aragonés N., Lope V., Ramis R., Vidal E., López-Abente G.,** *Science of the Total Environment,* 407 (2009) 2593.
- Güngör, N.** (1991). Sağlık Fiziği, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Matbaası Yayınları 1991.
- Gürdal G.,** *International Journal of Coal Geology,* 87 (2011) 157.
- IAEA-Soil-6,** (1984). *International Atomic Energy Agency Analytical Quality Control Services Report on the Intercomparison Run Catalogue,* Vienna, Austria.

- IAEA-Tecdoc-1461** (2004), Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, ISBN: 92-0-108404-8
- ISO 18589-3**, (2007). *International Standard, Measurement of radioactivity in the environment Soil, Part 3: Measurement of gamma-emitting radionuclides*, ISO 18589-3:2007(E). ISO Copyright Office, Switzerland.
- Karayigit, A.H., Gayer, R.A.** (2000). Trace Elements in a Pliocene-Pleistocene Lignite Profile from the Afsin-Elbistan Field, Eastern Turkey, *Energy Sources*, 22:1, 13-2.
- Karayigit, Gayer, Querol, Onacak** (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *International journal of Coal geochemistry* 44 (2000) 169-184.
- Kirby, J. Maher, W., Harasti, D.**, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 41 (2001) 171.
- Knoll, G. F.** (2010). *Radiation Detection and Measurement*, (4. Baskı). John Wiley & Sons.
- Lamarsh, J. R.** (1983). *Introduction to Nuclear Engineering*, (2. Baskı). ISBN: 0-201-14200-7, Addison-Wesley Publishing Company.
- Lim, D., Choi, J.W., Shin, H.H., Jeong, D.H. and Jung, H.S.** (2013). "Toxicological impact assessment of heavy contamination on macrobenthic communities in southern coastal sediments of Korea." *Marine Pollution Bulletin* 73: 362-368.
- Nalbandian, H.** (2012). Trace element emission from coal. (Sf. 89), ISBN: 978-92-9029-523-5
- ORTEC**, (2003) *GMX Series Coaxial HPGe Detector Product Configuration Guide*
- Öztürk, N., Özdoğan, S.**, Preliminary analysis of radionuclides in Afsin-Elbistan lignite samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 245, No. 3 (2000) 653-657.
- Palmer, A.C., Tuncali, E., Dennen, K.O., Coburn, T.C., Finkelman, R.B.**, (2004). Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective. *Int. J. Coal Geol.* 60, 85–115.
- Peltier, G.L., Wright, M.S., Hopkins, W.A., Meyer, J.L.**, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (2009) 1384.
- Querol X., Fernandes-Turiel J.L., Lopez-Soler A.**, *Fuel*, 74 (1995) 331.
- R.B. Finkelman R. B., Gross P.M.K.**, *International Journal of Coal Geology*, 40 (1999) 91.
- Schobert, H.H.** (1995). *Lignites of North America*, Elsevier, 695 p.
- Swaine, D.J.**, (1990). *Trace Elements in Coal*. Butterworths, London. 278 pp.
- TMMOB**, (2013). *Enerji ve Kömür Raporu 2013*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası
- Tsoufanidis ve Landsberger**, (2010) *Measurement and Detection of Radiation*, Third Eddition, ISBN-13: 978-1420091854

- Ural, S.**, Comparison of fly ash properties from Afsin–Elbistan coal basin, Turkey, *Journal of Hazardous Materials B119* (2005) 85–92.
- Verma, H. R.** (2007). *Atomic and nuclear analytical methods: XRF, mössbauer, XPS, NAA and iron beam spectroscopic techniques*, Springer, New York.
- Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z.-G., Suzuki, Y., Sakanishi, K.**, (2008). Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and it implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel* 87, 2211–2222.
- W. F. Bakr ve Y. Y. Ebaid**, (2008), Uncertainties in gamma ray spectrometric measurements, *The Egyptian Society of Nuclear Sciences and Applications (ESNSA) (Egypt); 1239; sf 13*
- Woodside, G. ve Kocurek, D.** (1997). *Enviromental, Safety and Health Engineering*, (Sf: 476-488), John Wiley & Sons.
- Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S. and Kang, M.** (2012). “Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf.” *Marine Pollution Bulletin* 64: 1947-1955.
- Yorukoglu, M.**, (1991). Afsin–Elbistan projesi ve TKI kurumu AELI Muessesesinde madencilik calısmaları (Afsin–Elbistan Mining Project and Mining Activities at AELI Establishment of TKI) (inTurkish), *Turkish Mining Journal*, 30(3), 13–29.
- Yudovich, Y.E., Ketris M.P.**, *International Journal of Coal Geology*, 67 (2006) 112.
- Zhang J., Han C., Xu Y.**, *Fuel Processing Technology*, 55 (1998) 117.
- Zheng, B., Ding, Z., Huang, R., Zhu, J., Yu, X., Wang, A., Zhou, D., Mao, D., Su H.**, *International Journal of Coal Geology*, 40/2-3 (1999) 119.
- Url-1** < <http://www.acikbilim.com/wp-content/uploads/2014/01/sdff.jpg> >, alındığı tarih: 21.04.2015
- Url-2** < <http://www.med.harvard.edu/jpnm/physics/nmltd/radprin/sect7/7.1/71.3.html> >, alındığı tarih: 22.04.2015
- Url-3** <<http://www.ilo.org/iloenc/part-vi/radiation-ionizing/item/760-introduction> >, alındığı tarih: 22.04.2015
- Url-4** < <https://universe-review.ca/R15-12-QFT10.htm>>, alındığı tarih: 24.04.2015
- Url-5**< <http://www.mta.gov.tr> >, alındığı tarih: 25.04.2015
- Url-6** < http://www.vsl.cua.edu/cua_phy/index.php/MainPage:Nuclear:Summer2013 >, alındığı tarih: 28.04.2015
- Url-7**< http://janison.cyriljackson.wa.edu.au/janison/Science/Physics3A3B/physics3B/PHY3B_WestOne/content/002_em_waves/page_26.htm >, alındığı tarih: 25.04.2015

Url-8 < <https://ecogirlcosmoboy.wordpress.com/> >, alındığı tarih: 26.04.2015

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Osman Yücehan KUTLU

Doğum Yeri ve Tarihi: 27/08/1985, Edirne

E-Posta: yucehan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans: Hacettepe Üniversitesi – Nükleer Enerji Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2010-Devam Ediyor: Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, TAEK, Mühendis.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Osman Yücehan Kutlu (Araştırmacı), Sevilay Hacıyakupoğlu, Türkiye Farklı Bölge Kömürleri İçin Radyoaktivitenin Nükleer Tekniklerle İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri, Lisansüstü Tezlerini Destekleme Programı Projesi, 2014- Devam ediyor.