

Razvoj metode gama-spektrometrije visoke razlučivosti za primjenu u nuklearnoj forenzici

Topolovac, željka

Doctoral thesis / Doktorski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:374593>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Željka Topolovac

**RAZVOJ METODE GAMA-SPEKTROMETRIJE
VISOKE RAZLUČIVOSTI ZA PRIMJENU U
NUKLEARNOJ FORENZICI**

DOKTORSKI RAD

Mentori:
dr. sc. Ivana Tucaković
prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zagreb, 2024. godina



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Željka Topolovac

**HIGH-RESOLUTION GAMMA SPECTROMETRY
METHOD DEVELOPMENT FOR NUCLEAR
FORENSIC APPLICATIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:
Dr. Ivana Tucaković, Research Associate
Dr. Sanda Rončević, Professor

Zagreb, 2024

Zahvala

Željela bih se posebno zahvaliti mentoricama dr. sc. Ivani Tucaković i prof. dr. sc. Sandi Rončević na pomoći, podršci, praktičnom pristupu i utrošenom vremenu tijekom izrade ovog rada.

Također puno hvala mojim suradnicima iz Ekoteh dozimetrije d.o.o. i djelatnicima Laboratorija za radioekologiju Instituta Ruđer Bošković na pomoći i strpljenju.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću i dr. sc. Marijanu Marciušu na pomoći oko XRD i SEM/EDS analiza uzoraka i diskusiji oko rezultata.

Zahvaljujem se svima koji su sudjelovali sugestijama i konstruktivnim recenzijama u izradi ovog rada.

I na kraju, hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene i nudili bezrezervnu podršku.

Sadržaj

SAŽETAK.....	VI
ABSTRACT	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Teorijska osnovica.....	3
2.2. Prirodni radioaktivni izvori	10
2.3. Antropogeni radioaktivni izvori	12
2.4. Nuklearni materijali	14
2.5. Nuklearna forenzika – opseg i primjena.....	19
2.5.1. <i>Nuklearna forenzika u međunarodnim okvirima.....</i>	<i>23</i>
2.5.2. <i>Baza podataka Međunarodne agencije za atomsku energiju o incidentima i nedozvoljenom prometu</i>	<i>26</i>
2.5.3. <i>Nacionalna knjižnica nuklearne forenzike.....</i>	<i>27</i>
2.6. Određivanje otisaka u nuklearnoj forenzici	27
2.7. Analitičke metode u nuklearnoj forenzici.....	30
2.7.1. <i>Gama-spektrometrija visoke razlučivosti.....</i>	<i>32</i>
2.7.2. <i>Metoda rendgenske fluorescencije.....</i>	<i>37</i>
2.7.3. <i>Metoda difrakcije rendgenskog zračenja</i>	<i>37</i>
2.7.4. <i>Pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom.....</i>	<i>38</i>
2.8. Istraživanja u nuklearno-forenzičkim slučajevima	39
2.8.1. <i>„Heisenbergova kocka“.....</i>	<i>39</i>
2.8.2. <i>Krađa nuklearnih gorivnih peleta.....</i>	<i>40</i>
2.8.3. <i>Slučaj zaplijene zelenog praha u ilegalnom laboratoriju za drogu</i>	<i>41</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	45
3.1. Istraživani materijali	45
3.2. Metode i instrumenti.....	46
3.2.1. <i>Mjerenje brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta, površinskog radioaktivnog onečišćenja i preliminarna identifikacija radionuklida.....</i>	<i>47</i>
3.2.2. <i>Gama-spektrometrija visoke razlučivosti.....</i>	<i>48</i>
3.2.3. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku</i>	<i>56</i>
3.2.4. <i>Metoda rendgenske fluorescencije.....</i>	<i>56</i>

3.2.5. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom..	56
3.3. Vrste i opis uzoraka	57
3.3.1 Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja	58
3.3.2. Sanacija skladišta radioaktivnog otpada	61
3.3.3 Epruvete s prahom nepoznatog porijekla	64
3.3.4. Prah nepoznatog porijekla.....	65
3.3.5. Slučaj Karasovići.....	65
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	68
4.1. Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja	68
4.1.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti	71
4.2. Sanacija skladišta radioaktivnog otpada	75
4.2.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti	75
4.3. Epruvete s prahom nepoznatog porijekla.....	85
4.3.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti	86
4.4. Prah nepoznatog porijekla	98
4.4.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti	99
4.4.2. Rezultati analize metodom pretražne elektronske mikroskopije s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom	101
4.4.3. Rezultati difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku.....	109
4.4.4. Rezultati dobiveni metodom rendgenske fluorescencije.....	113
4.5. Slučaj Karasovići.....	114
4.5.1. Uzorci crnog praha.....	114
4.5.2. Uzorci nakita.....	116
§ 5. ZAKLJUČAK	120
§ 6. POPIS KRATICA.....	123
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	126
§ 8. DODATAK.....	135
§ 9. ŽIVOTOPIS	152



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

RAZVOJ METODE GAMA-SPEKTROMETRIJE VISOKE RAZLUČIVOSTI ZA PRIMJENU U NUKLEARNOJ FORENZICI

Željka Topolovac

Laboratorij za radioekologiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb i
Ekoteh dozimetrija d.o.o., Vladimira Ruždjaka 21, Zagreb.

Cilj ovog rada bio je prilagoditi metodu gama-spektrometrije visoke razlučivosti za brže i preciznije određivanje aktivnosti iz kompleksnih spektara nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala odnosno za primjenu u nuklearnoj forenzici. Istraživani materijali podijeljeni su u pet skupina i analizirani gama-spektrometrijom visoke razlučivosti, a neki uzorci i dodatnim metodama. Analiza materijala s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja ukazala je na radioaktivno onečišćenje s ^{137}Cs . Analize radioaktivnog materijala u bačvama ukazale su na prisutnost radionuklida ^{226}Ra , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{238}U , ^{241}Am i ^{125}Sb te je potvrđen je neravnomjeran raspored radionuklida u betonskim matricama unutar bačvi. U epruvetama nepoznatog sastava detektirani su ^{235}U i ^{238}U u prirodnom izotopnom omjeru. Sve primijenjene metode potvrdile su nehomogen sastav u uzorcima praha nepoznatog porijekla. Dva uzorka sadrže radionuklide iz ^{232}Th niza i sličnog su sastava dok je treći uzorak radioaktivniji, sadrži radionuklide iz ^{238}U niza te mineral urofan. U uzorcima praha i nakita iz slučaja Karasovići detektiran je uranij. U dijelu nakita narušen je prirodni izotopni omjer u korist ^{238}U . Prah sadrži uranijem bogate faze – masuyit, uraninit i betafit koje ne potječu iz Hrvatske. Metoda gama-spektrometrije visoke razlučivosti pokazala se kao pouzdana primarna metoda za primjenu u nuklearnoj forenzici, a postupci analize uzoraka prilagođeni su za analizu nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala.

(160 stranica, 40 slika, 34 + 13 tablica, 113 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: gama-spektrometrija visoke razlučivosti / nuklearna forenzika / nuklearni materijal / radioaktivni materijal

Mentori: dr. sc. Ivana Tucaković, zn. sur., IRB, Zagreb
prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF, Zagreb

Rad prihvaćen: 3. srpnja 2024.

Ocjenitelji:

1. prof. dr.sc. Mirta Rupčić, PMF, Zagreb
2. dr. sc. Željka Knežević Medija, v. zn. Sur., IRB, Zagreb
3. doc. dr. sc. Ivan Nemet, PMF, Zagreb



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

HIGH-RESOLUTION GAMMA SPECTROMETRY METHOD DEVELOPMENT FOR NUCLEAR FORENSIC APPLICATIONS

Željka Topolovac

Laboratory for Radioecology, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, Croatia and Ekoteh Dosimetry Radiation Protection Co. Ltd, Vladimira Ruždjaka 21, Zagreb, Croatia

The aim of this research was to modify the high-resolution gamma spectrometry method for faster and more precise determination of activity from complex spectra of nuclear and other radioactive materials, i.e. for use in nuclear forensics. The researched materials are divided into five groups and analysed by high-resolution gamma-spectrometry, and for some samples using additional methods. The analysis of materials from the location of the remediation of the radiological extraordinary event indicated radioactive contamination with ^{137}Cs . Analysis of radioactive material in the barrels indicated the presence of radionuclides ^{226}Ra , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{238}U , ^{241}Am and ^{125}Sb , and confirmed the uneven distribution of radionuclides in the concrete matrices inside the barrels. In test tubes of unknown composition, ^{235}U and ^{238}U were detected in the natural isotopic ratio. All applied methods confirmed the inhomogeneous composition in powder samples of unknown origin. Two samples contain radionuclides from the ^{232}Th chain and have a similar composition, while the third sample is more radioactive, contains radionuclides from the ^{238}U chain and the mineral urophane. In samples of powder and jewellery from the Karasovići case uranium was detected. In part of the jewellery, the natural isotopic ratio was disturbed in favour of ^{238}U . The powder contains uranium-rich phases masuyite, uraninite and betafite, which do not originate from Croatia. The high-resolution gamma spectrometry method has proven to be a reliable primary method for use in nuclear forensics and sample analysis procedures have been adapted for the analysis of nuclear and other radioactive material.

(160 pages, 40 figures, 34 + 13 tables, 113 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: high-resolution gamma spectrometry / nuclear forensics / nuclear material / radioactive material

Supervisor: Dr. Ivana Tucaković, Research Associate
Dr. Sanda Rončević, Professor

Thesis accepted: July 3rd 2024

Reviewers:

1. Dr. Mirta Rupčić, Professor
2. Dr. Željka Knežević Medija, Senior Research Associate
3. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor

§ 1. UVOD

Glavna uloga nuklearne forenzike je identifikacija porijekla i povijesti ispitivanog nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala na osnovu izotopnih, kemijskih i fizikalnih otisaka kako bi se osigurali dokazi za kriminalističku istragu vezanu uz diverziju, krijumčarenje ili neovlaštenu uporabu takvog materijala. Detaljnim analizama pronađenog nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala određuje se "nuklearno forenzički potpis" tj. otisak materijala, trag po kojem je taj materijal unikatan i prepoznatljiv.¹⁻⁴ Navedeni otisci odnose se na izotopni i elementni sastav, omjere izotopa, mikrostrukturu, starost materijala (vrijeme koje je proteklo od posljednjeg kemijskog pročišćavanja/odvajanja), kationskih i anionskih nečistoća, kemijskog oblika i fizikalnih parametara materijala.⁵⁻⁷ Uspoređivanjem dobivenih otisaka materijala s postojećim otiscima u nacionalnim bibliotekama nuklearne forenzike ili sličnim bazama podataka, moguće je odrediti potencijalne proizvođače i povijest nastanka nuklearnog materijala.^{6, 8, 9} Za nuklearnu forenziku od velikog je značaja daljnji razvoj radioanalitičkih metoda odnosno tehnika brojanja (posebice gama- i alfa- spektrometrija) te drugih analitičkih metoda koje se mogu koristiti za analizu nuklearnih i radioaktivnih materijala npr. metoda difrakcije rendgenskog zračenja (XRD), metoda rendgenske fluorescencije (XRF), spektrometrija masa (MS), pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM/EDS) i dr.¹⁰⁻¹² U nuklearnoj forenzici primarne su nedestruktivne analitičke metode zbog očuvanja dokaza. Za određivanje nuklearno forenzičkih otisaka potrebno je primijeniti više analitičkih metoda. Od velike važnosti je precizno odrediti i postići odgovarajuću efikasnost detektorskog sustava pri tehnikama brojanja te ispravno analizirati vrlo kompleksne spektre ovakvih materijala kako ne bi došlo do pogrešnog tumačenja te u konačnici krivih zaključaka o sastavu analiziranog materijala.¹³⁻¹⁵

Hipoteze istraživanja pretpostavljaju da je moguće razviti i prilagoditi metodu gama-spektrometrije visoke razlučivosti za analizu specifičnih nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala za ubrzavanje i unaprjeđenje nuklearno-forenzičkih istraga te da je uspoređivanjem nuklearnih otisaka predmetnog materijala s drugim podacima, npr. s podacima u drugim bibliotekama nuklearne forenzike, moguće odrediti porijeklo i povijest nastanka takvog materijala. Prikupljeni podaci o analiziranom nuklearnom i drugom radioaktivnom materijalu temelj su za vođene nacionalne biblioteke nuklearne forenzike.

Cilj ovog rada bio je prilagoditi metodu gama-spektrometrije visoke razlučivosti s germanijskim detektorom visoke čistoće, koja se inače koristi u radioekologiji, za primjenu u nuklearnoj forenzici. Prilagodba je uključivala razvoj i unapređenje postupaka analize kompleksnih spektara nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala za brže i preciznije određivanje izotopnog sastava uranija i drugih radioizotopa. Za ugađanje i testiranje prilagođene metode korištena su dostupna prethodna mjerenja, dostupni uzorci nuklearnih i radioaktivnih materijala te usluge vanjskog akreditiranog laboratorija. Primijenjenom prilagođenom metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti omogućeno je brzo i efikasno prikupljanje podataka visoke točnosti. Uz gama-spektrometriju visoke razlučivosti kao primarnu metodu u nuklearnoj forenzici, dio uzoraka je analiziran i dodatnim nedestruktivnim analitičkim metodama kako bi se dobilo što više podataka značajnih za nuklearnu forenziku. S obzirom da su ispitivani uzorci izvori ionizirajućeg zračenja, izbor dodatnih analitičkih metoda bio je ograničen. Kao dodatne nedestruktivne metode u ovom istraživanju primijenjene su metode SEM/EDS, XRD i XRF.

U ovom radu analizirani su uzorci koji su podijeljeni u pet skupina i predstavljaju materijale od interesa za nuklearnu forenziku, a koji se u bilo kojem trenutku mogu naći izvan regulatornog nadzora i pokrenuti novi slučaj nuklearne forenzike. Analizirani su kontaminirani uzorci tla, radioaktivni otpad u metalnim bačvama, epruvete s prahom različitih boja nepoznatog porijekla i povišene aktivnosti, uzorci sivog praha nepoznatog porijekla i povišene aktivnosti te uzorci praha i nakita koji su zaplijenjeni u slučaju Karasovići, nuklearno-forenzičkom slučaju sa sudskim epilogom. Rad s navedenim uzorcima zahtijevao je dodatni oprez te uporabu zaštitnih sredstava kako bi se opasnost od ozračivanja i širenja kontaminacije svela na najmanju moguću mjeru.

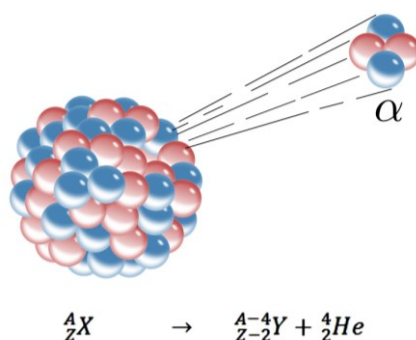
Provedeno istraživanje pokazat će na koje se nedestruktivne analitičke metode može računati ukoliko dođe do novog slučaja nuklearne forenzike u Hrvatskoj s obzirom na to da se radi o specifičnim uzorcima povišene radioaktivnosti. Uspoređivanje dobivenih otisaka nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala s dostupnim podacima, posebno s podacima u nacionalnim i međunarodnim bibliotekama nuklearne forenzike vodi jednostavnijem i bržem određivanju porijekla i povijesti analiziranog materijala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Teorijska osnovica

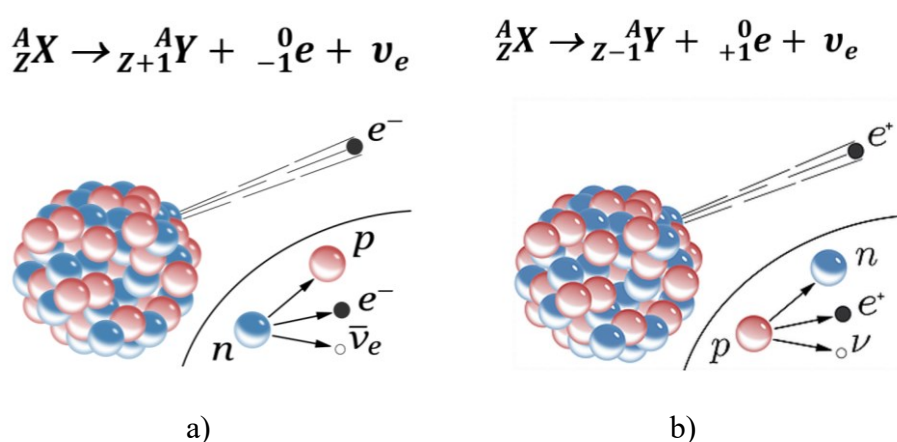
Radioaktivnost ili **radioaktivno zračenje** je spontano emitiranje alfa-čestica i beta-čestica iz kemijske tvari, često praćeno i emisijom gama elektromagnetskih valova, pri čemu kemijski elementi prelaze iz jednih u druge te se oslobađa energija u obliku kinetičke energije emitiranih čestica ili energije elektromagnetskih valova. Radionuklidi (radioaktivni nuklidi, radioizotopi) su nestabilne, radioaktivne jezgre atoma koje se spontano raspadaju i pritom emitiraju čestično zračenje (alfa zračenje, beta zračenje) i fotonsko zračenje (gama zračenje). Ukupno se u prirodi nalazi oko 280 stabilnih i oko 70 prirodnih radioaktivnih nuklida. Radionuklidi mogu biti prirodni ili umjetni. Nuklearnim reakcijama mogu se proizvesti umjetni radioizotopi gotovo svih elemenata pa je danas poznato oko 3 000 radionuklida, što prirodnih, što umjetnih. Posebno čestično zračenje je neutronska zračenje gdje se emitiraju slobodni neutroni, a posljedica su nuklearnih procesa i sastavnica zračenja pri procesu fisije u nuklearnim reaktorima.¹⁶⁻¹⁸

Alfa zračenje nastaje alfa raspadom pri čemu nestabilni radionuklid emitira alfa česticu – jezgru helija ${}^4\text{He}$ koja se sastoji od 2 protona i 2 neutrona. Alfa raspad prikazan je na slici 1.¹⁹ Alfa čestice su najmasivnije, ali imaju najmanju prodornu moć tako da alfa čestice zaustavlja već gornji sloj kože ili list papira. Najveći utjecaj na živi organizam događa se kad se radionuklid koji emitira alfa čestice unese u organizam te tako izravno oštećuje organe. Neki od najradiotoksičnih alfa emitera su izotopi radija, radona i polonija, koji su prisutni u okolišu kao raspadni produkti raspadnih nizova uranija i torija.¹⁶⁻¹⁸



Slika 1. Model alfa raspada - izbacivanje alfa čestice iz jezgre

Beta zračenje čine beta čestice, a to su elektroni (e^-) i pozitroni (e^+). Beta raspad se događa kada se, kod jezgri koje imaju previše protona ili previše neutrona, jedan od protona (ili neutrona) pretvori u neutron (odnosno proton). U beta raspade spadaju beta-minus raspad i beta-plus raspad ili pozitronski raspad. Pri beta-minus raspadu jedan neutron u jezgri raspada se na elektron, antineutrino i proton te se atomski broj atoma poveća za jedan. Navedeno je prikazano na slici 2a.²⁰ Prilikom umjetno izazvane radioaktivnosti može doći i do beta-plus raspada, tj. emisije pozitrona i neutrina, pritom maseni broj atoma ostaje isti, a atomski se broj smanji za jedan. Navedeno je prikazano na slici 2b.²⁰



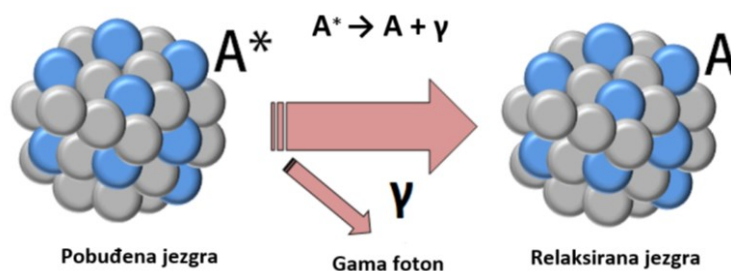
Slika 2. Modeli beta raspada, a) beta minus raspad, b) beta plus raspad

U usporedbi s alfa i gama zračenjem, beta čestice imaju srednju prodornost i srednju ionizirajuću moć. Beta zračenje zaustavlja primjerice tanka aluminijska ploča. Primjer radionuklida koji emitira beta čestice je ${}^{40}\text{K}$.^{16,17,20}

Kod **neutronskeg zračenja** emitiraju se slobodni neutroni koji nemaju vlastiti naboj i predstavljaju neizravno ionizirajuće zračenje jer u kontaktu s drugim nuklidima stvaraju nestabilne nuklide koji postaju alfa, beta i gama emiteri. Primarni izvor ovog tipa zračenja je nuklearna fisija tj. proces u nuklearnim reaktorima gdje neutroni sudjeluju u lančanim reakcijama gdje sudaranjem cijepaju jezgre uranija pri čemu nastaju novi neutroni koji nastavljaju proces. Neutronske zračenje je zbog neutralnosti naboja, mnogo prodornije od alfa i beta čestica, te oko 10 puta štetnije tkivu od beta i gama zračenja.²¹

Gama zračenje je elektromagnetsko zračenje vrlo visoke frekvencije, energije u području od 10 keV do 17,6 MeV, što odgovara valnim duljinama od 10^{-11} do 10^{-14} m, a nastaju prilikom

kvantnih prijelaza atomskih jezgri s pobuđenih stanja, u procesu kočnoga zračenja brzih elektrona prilikom sudara s atomskim jezgrama i u procesima pretvorbi subatomskih čestica. Pri radioaktivnom raspadanju, na primjer nakon alfa ili beta raspada, jezgre često emitiraju gama zračenje koje se može znatno razlikovati po energiji.²² Slika 3. prikazuje nastanak gama zračenja.²³



Slika 3. Model gama raspada jezgre

Zračenja nastala radioaktivnošću međusobno se razlikuju po prodornosti, električnom naboju i po procesima koji dovode do njihove emisije. Alfa zračenje u zraku je dometa 2 cm do 8 cm, ovisno o energiji, a može ga zaustaviti sloj papira. Domet beta zračenja je do 10 m, a može ga zaustaviti aluminijski lim debljine nekoliko milimetara. Gama zračenje je vrlo prodorno te predstavlja zdravstvenu opasnost u svim okolnostima. Domet gama zračenja u zraku je do 100 m, a većinu gama zračenja može zaustaviti olovna ploče debljine desetak centimetara. U magnetskom polju alfa zrake zakreću se kao pozitivno nabijene čestice, beta zrake kao negativne, a neutralne gama zrake i neutroni prolaze nesmetano. Brzina doze ionizirajućeg zračenja opada s kvadratom udaljenosti od izvora.^{16,17}

Količina radionuklida u uzorku tijekom vremena eksponencijalno se smanjuje prema zakonu radioaktivnoga raspada. **Zakon radioaktivnoga raspada** statistički opisuje koliko će se radioaktivnih atomskih jezgri raspasti u nekom uzorku radioaktivne tvari u određenom vremenskom intervalu. Sasvim općenito je za neku radioaktivnu tvar broj atoma N koji se raspadnu u vremenu dt jednak:

$$dN = -\lambda N dt \quad (2.1)$$

gdje je λ konstanta raspada koja ukazuje na to koliki se dio atoma raspada u jedinici vremena. Integriramo li jednadžbu (2.1), dobivamo:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.2)$$

gdje je N_0 je broj radioaktivnih atoma u početnom trenutku. Broj raspadnutih jezgri ovisi o početnom broju radioaktivnih jezgri N_0 , promatranom vremenu raspadanja t i vremenu poluraspada $t_{1/2}$, tako da je:

$$N = N_0 2^{\left(-t/t_{1/2}\right)} \quad (2.3)$$

Izraženo pomoću konstante raspada λ , vrijedi:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2.4)$$

a broj raspadnutih jezgra je

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.5)$$

Radioaktivni raspad je potpuno statistički proces. Nikakvim fizikalnim ili kemijskim postupcima ne može se utjecati na spontani raspad radioaktivne jezgre. Svaka atomska jezgra ima karakteristično vrijeme poluraspada, $t_{1/2}$. **Vrijeme poluraspada** je vrijeme potrebno da se raspadne polovica početnog broja nestabilnih atomskih jezgara ili elementarnih čestica. Ono ne ovisi o količini uzorka i ne predviđa trenutak raspada neke određene jezgre ili elementarne čestice.^{16, 17} Vrijeme poluraspada kreće se u rasponu od 10^{-8} s za $^{216\text{m}}\text{Ra}$ do 10^{24} godina za ^{128}Te .¹⁸ Jedan od najpoznatijih primjera je ^{14}C koji ima vrijeme poluraspada od 5700 godina i čini osnovu metode radioaktivnoga određivanja starosti objekata organskoga podrijetla (radiokarbonsko datiranje).²⁴

Radioaktivna (sekularna) ravnoteža je stanje sustava uspostavljeno nakon nekoga vremena između predaka i potomaka ako se potomak brže raspada. Ako je vrijeme poluraspada pretka znatno dulje, broj neraspadnutih jezgara potomaka eksponencijalno opada na isti način kao i kod pretka. Ako se s $N_1, N_2, N_3 \dots$ označe količine radioaktivnih tvari u ravnoteži, a s $(t_{1/2})_1, (t_{1/2})_2, (t_{1/2})_3 \dots$ njihova vremena poluraspada, onda vrijedi jednadžba:

$$\frac{N_1}{(t_{1/2})_1} = \frac{N_2}{(t_{1/2})_2} = \frac{N_3}{(t_{1/2})_3} = \dots \quad (2.6)$$

Ako su vremena poluraspada pretka i potomaka približno jednaki, ravnotežu nazivamo prijelaznom.

Mjerna jedinica za aktivnost radioaktivnog materijala je **bekerel** (Bq). Jedan Bq označava jedan raspad jezgre atoma u jednoj sekundi. Naprimjer, oko 0,0169 grama ^{40}K u prosječnom

ljudskom tijelu stvara otprilike 4 400 raspada u sekundi tj. 4,4 kBq aktivnosti. Atomska bomba bačena na Hirošimu proizvela je, procijenjeno, $8 \cdot 10^{24}$ Bq.²⁵ Povijesna jedinica za aktivnost je Curie (Ci) koja označava aktivnost 1 grama ^{226}Ra te je $1 \text{ Ci} = 37 \text{ GBq}$. Specifična aktivnost se izražava u Bq po jedinici mase (Bq kg^{-1}), a koncentracijska aktivnost se izražava u Bq po jedinici volumena (Bq m^{-3}).^{16, 22}

Prolaskom zračenja kroz materijal (apsorber) dolazi do **atenuacije zračenja**, a njezina vjerojatnost ovisi o svojstvima i debljini apsorbera kao i o energiji fotona, odnosno dolazi do atenuacije zračenja:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.7)$$

gdje je I intenzitet izlaznog zračenja, I_0 intenzitet ulaznog zračenja, μ linearni atenuacijski koeficijent materijala, a x debljina materijala. Linearni atenuacijski koeficijent karakteristika je materijala i izražava se u jedinici cm^{-1} . U primjeni je najčešće maseni atenuacijski koeficijent koji je izražen u jedinicama $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$, a debljina materijala je tada izražena u g cm^{-2} . Dominantni procesi interakcije gama fotona s materijom su fotoelektrični efekt, Comptonovo raspršenje i tvorba para (elektron-pozitron). Navedeni procesi dovode do djelomičnog ili potpunog prijenosa energije fotona pa se foton apsorbira u materijalu ili je skrenut u odnosu na primarnu putanju.

U **fotoelektričnom efektu** foton, čija je energija veća od energije vezanja elektrona u atomu, izbaci elektron iz jedne od unutarnjih ljuski te pritom bude u potpunosti apsorbiran. Šupljinu iz koje je izbačen elektron nastaje popunjava se slobodnim elektronom iz medija ili elektronom iz vanjske ljuske pa može doći do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Fotoelektrični učinak prevladava na nižim energijama kod elemenata s visokim atomskim brojem. Komponenta fotoelektričnog učinka smanjuje se rastom energije fotona te se povećava rastom atomskog broja apsorbera Z .

Comptonovo raspršenje je raspršenje fotona visoke frekvencije nakon interakcije s nabijenom česticom, obično elektronom. To rezultira smanjenjem energije (povećanjem valne duljine fotona), što se naziva Comptonov efekt. Dio energije fotona prenosi se na česticu. Comptonovo raspršenje prevladava za srednje vrijednosti energije fotona i atomskog broja apsorbera. Komponenta Comptonova raspršenja opada rastom energije fotona kao i rastom atomskog broja.

Proces **tvorbe para** je proces pretvaranja energije u masu. U toj nuklearnoj reakciji foton reagira s energijskim poljem atomske jezgre, biva anihiliran i pri tome stvara par čestica elektron-pozitron. Komponenta tvorbe para javlja se za energije fotona veće od 1,02 MeV. Povećanjem energije fotona i atomskog broja apsorbera komponenta tvorbe para raste logaritamski.²⁶

Doza ionizirajućega zračenja je mjera energije koju ionizirajuće zračenje predaje nekome tijelu i koja može uzrokovati određene fiziološke učinke. **Apsorbirana doza**, D , omjer je predane energije E_D i mase m ozračenoga tijela:

$$D = \frac{dE_D}{dm} \quad (2.8)$$

Mjerna je jedinica grej ($\text{Gy} = \text{J kg}^{-1}$). **Dozni ekvivalent**, H , je umnožak apsorbirane doze i faktora kvalitete zračenja Q kojim je ozračeno neko tkivo:

$$H = Q D \quad (2.9)$$

Mjerna je jedinica siver (Sv = J kg⁻¹). **Ekvivalentna doza** za biološki učinak zračenja R u tkivu T, $H_{T,R}$, umnožak je težinskoga faktora zračenja i apsorbirane doze:

$$H_{T,R} = W_R D_{T,R} \quad (2.10)$$

Mjerna jedinica je Sv. Težinski faktor zračenja ima vrijednosti od 1 (fotonsko, elektronsko ili mionsko zračenje) do 20 (alfa čestice, neutroni, fisijski fragmenti, teške jezgre). **Efektivna doza**, E , zbroj je umnožaka ekvivalentnih doza H_T u pojedinim tkivima, pomnoženih s korigirajućim, tzv. težinskim faktorom ozračivanja tkiva W_T :

$$E = \sum_T W_T \sum_R W_R D_{T,R} \quad (2.11)$$

Faktor W_T ima vrijednosti od 0,01 (koža, površina kostiju) do 0,2 (gonade). Efektivna doza približno opisuje ukupni rizik koji ozračenje predstavlja za zdravlje čovjeka.^{27, 28}

Ambijentalni dozni ekvivalent, $H^*(10)$, je veličina koja je povezana sa zaštitnom veličinom efektivnom dozom i općenito se koristi za procjene ozračenja, kategorizaciju radnih prostora, provjeru učinkovitosti debljine zaštite i slično. Oznaka 10 unutar zagrade definira se kao dozni ekvivalent na dubini 10 mm ICRU sfere. ICRU sfera je četveroelementno tkivo, odnosno sfera gustoće 1 g cm^{-3} načinjena od kisika, ugljika, vodika i dušika, promjera 30 cm, koja ima smjer suprotan smjeru vektora usmjerenog polja. $H^*(10)$ je izotropna veličina čija vrijednost ne ovisi o smjeru raspodjele polja zračenja u promatranoj točki.^{27, 29} U eksperimentalnom dijelu ovog

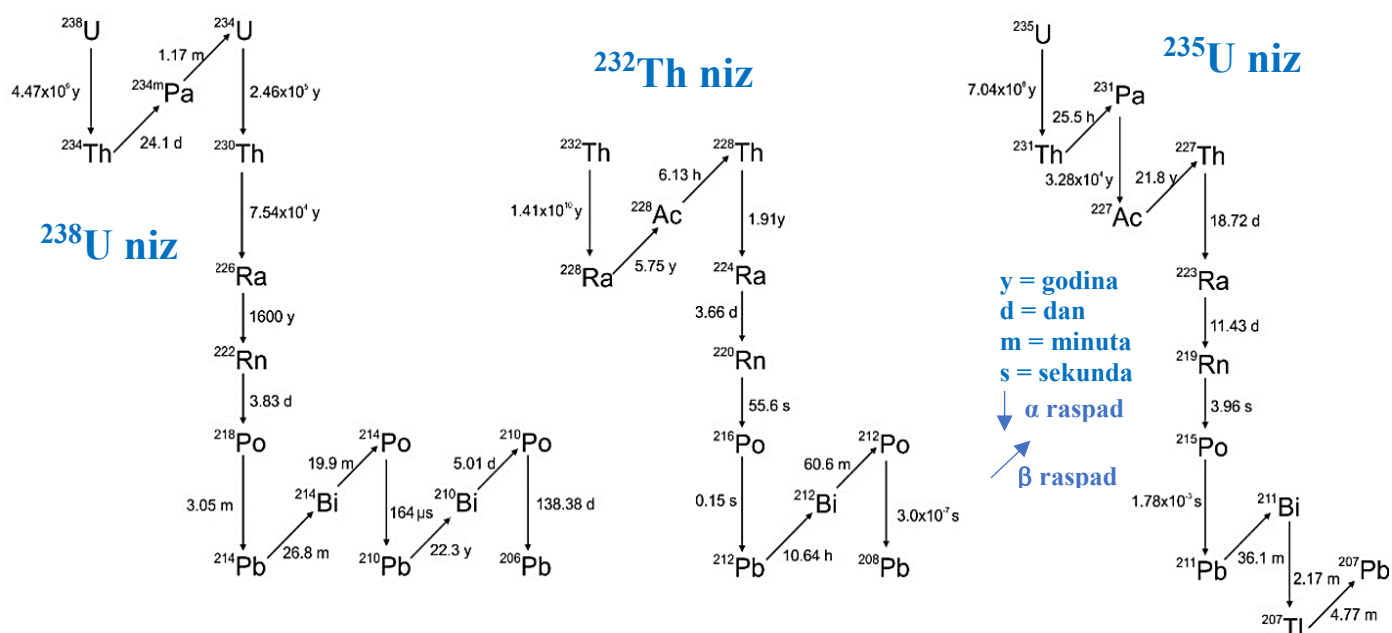
rada rađena su mjerenja brzine prostornog (ambijentalnog) doznog ekvivalenta $H^*(10)/t$ (Sv h^{-1}).

Načela radiološke sigurnosti su načelo opravdanosti, načelo optimizacije i načelo ograničenja doze. Načelo opravdanosti ostvaruje se ako djelatnost koja uključuje ozračenje ljudi daje korist izloženim pojedincima ili društvu koja je u svim okolnostima veća od štetnosti zbog izlaganja ionizirajućem zračenju, uvažavajući gospodarske, socijalne i druge čimbenike. Načelo optimizacije zaštite pojedinog stanovnika ili izloženog radnika od ionizirajućeg zračenja ostvaruje se provedbom mjera zaštite kojima se ozračenje pojedinih radnika i drugih osoba, vjerojatnost ozračenja i broj ozračenih osoba smanjuje toliko nisko koliko je razumno moguće, uvažavajući tehničke, organizacijske, gospodarske i socijalne čimbenike (ALARA princip, engl. *As Low As Reasonably Achievable*). Načelo ograničenja ozračenja provodi se tako da ozračenje mora biti ograničeno, a primijenjene mjere radiološke sigurnosti moraju osigurati da izlaganje osoba ionizirajućem zračenju neće prijeći utvrđene granice za profesionalno ozračenje, odnosno ozračenje pojedinog stanovnika. Granice ozračenja za pojedinog stanovnika i za izložene radnike definirane su u propisima koji uređuju područje radiološke i nuklearne sigurnosti.^{28,30}

Radioaktivne tvari su tvari koje sadržavaju, osim ostalih, i atome s nestabilnim jezgrama koje svojim raspadom proizvode ionizirajuće zračenje, a **radioaktivni izvor** je radioaktivna tvar u kojoj aktivnost ili specifična aktivnosti radionuklida prelazi propisane granične vrijednosti za izuzimanje iz nadzora. **Radioaktivni materijal** je materijal koji sadržava radioaktivne izvore. Uz radioaktivne izvore veže se i pojam **radioaktivnog onečišćenja** koje predstavlja namjernu ili neželjenu prisutnost radioaktivnih tvari na površinama ili unutar krutih tvari, tekućina ili plinova ili na ljudskom tijelu iznad propisanih granica. U radioaktivne izvore spadaju prirodni izvori ionizirajućeg zračenja (**NORM**, engl. *Naturally Occurring Radioactive Material*), prirodne radioaktivne tvari sa svojstvima promijenjenim korištenjem tehnoloških postupaka (**TENORM**, engl. *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*) te antropogeni radioaktivni izvori.²⁸ U radioaktivne materijale spada i nuklearni materijal, koji uključuje fisibilni materijal, izvorni materijal i rude, odnosno radionuklidi U, Th, Pu. Nuklearni i drugi radioaktivni materijali su toksični i opasni za ljude i okoliš te su potrebne stroge mjere kako bi se osiguralo da se oni i dalje koriste u miroljubive svrhe.

2.2. Prirodni radioaktivni izvori

Prirodna radioaktivnost potječe od približno 70 prirodnih radionuklida koji se nalaze u tlu, zraku i vodi. Prirodni radionuklidi prema nastanku se dijele na **primordijalne radionuklide**, oduvijek prisutni na Zemlji (npr. ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , kojima je svojstveno dugo vrijeme poluraspada) i na produkte njihova raspada (npr. ^{222}Rn najčešći je radionuklid u atmosferi), te na **kozmoгене radionuklide**, nastale djelovanjem kozmičkoga zračenja (npr. ^{14}C , ^3H , ^7Be).^{16,22} Prirodni radioaktivni elementi čine tri niza u kojima svaki član nastaje raspadanjem prethodnog člana. Početni je radionuklid onaj s najduljim vremenom poluraspada, a konačni raspadni produkti su stabilni nuklidi. Na Zemlji prirodno postoje samo produkti triju nizova: **uranijev raspadni niz** – ^{238}U , **aktinijev raspadni niz** – ^{235}U i **torijev raspadni niz** – ^{232}Th , dok su se svi članovi neptunijeva niza zbog kraćeg vremena poluraspada već odavno raspali. Svojstveno je kod sva tri niza da počinju s elementima rednog broja 90, ^{232}Th i rednog broja 92, ^{235}U i ^{238}U , a završavaju s istim neaktivnim stabilnim elementom rednog broja 82, olovom (^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb).²² Na slici 4. prikazani su uranijev raspadni nizovi ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th .³¹ Osnovni procesi transformacije jezgara kod ovih nizova su alfa i beta raspadi, dok kod gama zračenja nema promjena u broju i vrsti nukleona u jezgri, nema promjena u atomskom i masenom broju te u broju jezgara, već u procesu dolazi samo do gubitka ekscitacijske energije. Gama zračenje predstavlja međuprodukt alfa i beta raspada. U svakom nizu ističe se nekoliko izraženijih gama emitera. Za svaki niz je karakteristična pojava grananja niza koja nastaje zbog toga što neki radionuklidi imaju dvostruku mogućnost raspada s odgovarajućom vjerojatnošću za alfa i/ili beta raspad. Emisija dvije čestice u stvari nastaje iz dva nezavisna radioaktivna raspada koji međusobno konkuriraju. Izvan ovih nizova ostaju prirodni radioaktivni izotopi kalija, rubidija i samarija.²²

Slika 4. Radioaktivni nizovi ^{238}U , ^{232}Th i ^{235}U

Radij je jedan od rjeđih elemenata u prirodi. Poznata su četiri prirodna radioizotopa s ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , a najstabilniji je ^{226}Ra , nastaje iz raspadnog niza ^{238}U s vremenom poluraspada od 160 godina.³² Sav radij koji danas postoji u prirodi potječe od raspadnih nizova uranija, torija i aktinija. Radij je vrlo nestabilan na zraku i u vodi, proizvodi se i rabi u obliku soli: klorida, bromida, karbonata i sulfata. Njegovi spojevi, koji zbog radioaktivnosti svjetlucaju, kemijski su vrlo slični barijevim spojevima. Uporaba ^{226}Ra zasniva se na njegovoj radioaktivnosti, koristio se u medicini u radioterapiji, za proizvodnju svjetlećih premaza za brojanike satova i različitih instrumenata. S obzirom na to da je kancerogen zamijenjen je sigurnijim i jeftinijim izvorima zračenja. Raspadom radija nastaje radon, a poznata su tri prirodna radioizotopa: ^{219}Rn , ^{220}Rn i ^{222}Rn . Radon je bezbojan plin bez okusa i mirisa, kemijski gotovo inertan. U zraku u blizini tla nalaze tragovi radona koji difundira iz tla i stijena koje sadrže uranij ili radij. Koncentracija radona u zraku na otvorenom prostoru je mala i ne predstavlja zdravstveni problem, ali može biti visoka unutar zatvorenog prostora, osobito u podrumskim i prizemnim dijelovima zgrada i kuća. Na koncentraciju radona utječu geološki sastav i struktura tla, klimatski i meteorološki uvjeti, ali i način gradnje, instalacijski kanali, poroznost materijala i mikro pukotine u objektu koje su u neposrednom kontaktu s tlom. Koncentracija radona u prostorijama može se smanjiti redovitim prozračivanjem. Izloženost

radonu u većim koncentracijama i tijekom dugog vremena, posebno u područjima s ležištima uranijevih minerala, može povećati mogućnost od obolijevanja od raka pluća.³³

2.3. Antropogeni radioaktivni izvori

Antropogeni radionuklidi posljedica su ljudskoga djelovanja. Nastaju u nuklearnim reaktorima, akceleratorima čestica, prilikom testiranja nuklearnog oružja i u nesrećama kao što su npr. Černobil i Fukushima. Antropogeni radionuklidi su ^{90}Sr , ^{131}I , ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{60}Co i dr. Radionuklidi imaju veliku uporabnu vrijednost, primjenjuju se u određivanju starosti geoloških formacija, arheoloških nalaza, u tehnici kao radioindikatora, u radiografiji kao nedestruktivnoj metodi ispitivanja materijala. U medicinskoj dijagnostici i terapiji primjenjuje se desetak radionuklida, u elementarnom obliku ili u obliku farmakoloških pripravaka (radiofarmaci). Radiofarmaci su otvoreni radioaktivni izvori koji imaju kratko vrijeme poluraspada. U terapijskim postupcima koristi se destruktivni učinak zračenja na živu tvar, pa se tako na mjestu nakupljanja radionuklida uništavaju ciljane stanice za što se koriste radionuklidi ^{131}I , ^{90}Sr i dr. Terapijske doze radionuklida više su u odnosu na dijagnostičke doze. U dijagnostičke svrhe se upotrebljavaju najniže potrebne doze radionuklida koje osiguravaju dobru dijagnostičku informaciju, a da pri tome ne štete organizmu ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{18}F i dr.). Rukovanje radionuklidima i njihovo izlučivanje iz tijela može uzrokovati radioaktivno onečišćenje okoliša.³⁴

Cezij ima 30-ak izotopa od kojih je samo jedan prirodan i stabilan izotop ^{133}Cs . Najvažniji radioaktivni izotop cezija je ^{137}Cs , s vremenom poluraspada 30 godina, nastaje kao produkt fisije u nuklearnim reaktorima i nuklearnom oružju.³² Izvori ^{137}Cs u okolišu su testiranja nuklearnog oružja, nesreće u nuklearnim elektranama i ispuštanje iz postrojenja za obradu nuklearnog goriva. ^{137}Cs se koristi kao kalibracijski izvor, u medicini u svrhu radioterapije, u industriji se koristi u mjeračima protoka, mjeračima debljine, mjeračima gustoće vlage i u uređajima za karotazna mjerenja u bušotinama. ^{137}Cs dostupan je samo u obliku soli (obično cezijev klorid), ispunjava volumen izvorne kapsule i tako osigurava ravnomjerniju raspodjelu doze. Međutim, nedostatak cezijevog klorida je njegova visoka disperzibilnost, vrlo dobro je topljiv u vodi ili se lako prenosi zrakom kao fini prah u slučaju razaranja kapsule zatvorenog izvora.³⁵ ^{137}Cs se znatno nakuplja u tkivima biljaka, naročito u voću, povrću i gljivama te se smatra biološki vrlo opasnim po zdravlje.³⁶

Prema izvedbi, antropogeni radioaktivni izvori mogu biti **zatvoreni radioaktivni izvori i otvoreni radioaktivni izvori**. Zatvoreni radioaktivni izvor je radioaktivan izvor zatvoren u nepropusnoj ovojnici od neradioaktivne tvari tako da radioaktivna tvar ne može doći u dodir s okolišem. Radioaktivni izvor je ukopljen u neki čvrsti materijal, najčešće metal, ali može biti i u keramici ili plastici. Dizajn zatvorenih izvora je takav da i po nepovoljnim uvjetima, kao što je grubo rukovanje ili izlaganje povišenim temperaturama održi svoj integritet te ne postoji rizik od kontaminacije pri normalnim uvjetima.³⁵ Otvoreni radioaktivni izvor jest radioaktivni izvor koji nije zatvoreni radioaktivni izvor, a može biti u krutom, tekućem ili plinovitom stanju. Otvoreni radioaktivni izvori predstavljaju velik rizik od radioaktivnog onečišćenja jer se lako mogu prosuti ili raspršiti u okolinu. Kako bi se navedeni rizik umanjio, otvoreni izvori čuvaju se u zatvorenim posudama, digestorima, na izoliranim mjestima da se spriječi njihovo prosipanje, curenje ili isparavanje. S otvorenim radioaktivnim izvorima potrebno je rukovati oprezno, isti se mogu razrjeđivati, miješati, odvajati ili modificirati kako bi odgovarali različitim potrebama. Bilo koji radioaktivni izvor koji se ne nalazi pod regulatornim nadzorom, nikada nije bio pod regulatornim nadzorom ili je izgubljen, napušten, ukraden ili na dr. način premješten bez odgovarajuće autorizacije naziva se izvor bez posjednika (engl. *orphan source*). Takvi izvori mogu dovesti do nesreća s teškim posljedicama kao rezultat izlaganja pojedinca radioaktivnom zračenju iz neznanja ili nedovoljne svijesti čime se rukuje. Takvi izvori se često pronalaze u otpadnom metalu.^{28, 34}

Antropogeni radioaktivni izvori dijele se na 5 kategorija, ovisno o aktivnosti izvora tj. o stupnju opasnosti koji proizlazi iz pogrešnog rukovanja istima. Kategorija radioaktivnog izvora ili skupa radioaktivnih izvora određuje se sukladno Prilogu II. Pravilnika o nuklearnom osiguranju.²⁸ U Tablici 1. Prikazana je podjela radioaktivnih izvora prema kategorijama te su navedeni tipični predstavnici pojedine kategorije.^{37, 38}

Tablica 1. Podjela antropogenih radioaktivnih izvora prema kategorijama

Kategorija radioaktivnog izvora	Stupanj opasnosti	Tip uređaja/ radionuklidi
Kategorija 1	Ekstremno opasni (trajne posljedice za osobu u kontaktu s izvorom od nekoliko minuta)	Radiotermoelektrični generatori (^{238}Pu , ^{244}Cm , ^{90}Sr) Sterilizatori/iradijatori (^{60}Co , ^{137}Cs) Teleterapijski izvori (^{60}Co , ^{137}Cs)
Kategorija 2	Vrlo opasni (trajne posljedice za osobu u kontaktu s izvorom do nekoliko sati)	Industrijski gama izvori za radiografiju (^{60}Co , ^{192}Ir , ^{75}Se , Brahiterapijski izvori velike i srednje brzine doze (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{192}Ir) Kalibracijski izvori (^{60}Co , ^{137}Cs) Stacionarni industrijski brojači (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{252}Cf , ^{241}Am)
Kategorija 3	Opasni (trajne posljedice za osobu u kontaktu s izvorom više od nekoliko sati)	Izvori za karotažna mjerenja u bušotinama ($^{241}\text{Am}/^9\text{Be}$, ^{137}Cs) Srčani elektrostimulatori (^{238}Pu)
Kategorija 4	Mala vjerojatnost da budu opasni (privremene posljedice za osobu u kontaktu kroz duži vremenski period)	Brahiterapijski izvori niske brzine doze – LDR (^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{125}I , ^{192}Ir , ^{198}Au , ^{252}Cf) Mjerači debljine, razinomjeri (^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{147}Pm , ^{137}Cs , ^{60}Co) Eliminatori statičkog elektriciteta (^{109}Cd , ^{153}Gd , ^{125}I , ^{241}Am , ^{210}Po)
Kategorija 5	Uglavnom bezopasni (ne postoji rizik pri izlaganju)	Generatori fluorescentnog rendgenskog zračenja (^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{57}Co) Gromobrani (^{241}Am , ^{226}Ra , ^3H , $^{152/154}\text{Eu}$) Mössbauer-ovi spektrometri (^{57}Co) Izvori za medicinsku dijagnostiku (Kratkoživeći radioizotopi npr. ^{131}I , ^{18}F ...) Detektori dima (^{241}Am , ^{238}Pu)

Navedena kategorizacija ne odnosi se na nuklearne materijale. Radioaktivni izvori i nuklearni materijali kategorizirani su različite načine.

2.4. Nuklearni materijali

Nuklearni materijal odnosi se na elemente U, Pu i Th u bilo kojem obliku, a dijeli se na izvorni materijal, fisibilni materijal i rude. Posebni fisibilni materijal je ^{239}Pu , ^{233}U , uranij obogaćen izotopom ^{235}U ili ^{233}U i svaka tvar koja sadržava jedan ili više navedenih izotopa te drugi fisibilni materijal koje odredi nadležno regulatorno tijelo. Izvorni materijal predstavlja uranij

koji sadržava mješavinu izotopa koja se pojavljuje u prirodi, uranij čiji je sadržaj izotopa ^{235}U manji od prirodnog, torij, sve navedene tvari u obliku metala, legure, kemijskih spojeva ili koncentrata, ostale tvari koje sadržavaju jednu od navedenih tvari ili više njih, u koncentraciji koju određuje nadležno regulatorno tijelo.^{28,39} Važno je definirati i pojmove nuklearna sigurnost i nuklearno osiguranje. Nuklearna sigurnost obuhvaća postizanje odgovarajućih pogonskih uvjeta radi sprječavanja izvanrednog događaja ili umanjivanja posljedica izvanrednog događaja, radi zaštite radnika, javnosti i okoliša od štetnih posljedica ionizirajućeg zračenja. Nuklearno osiguranje podrazumijeva otkrivanje, sprječavanje te reakciju na neovlašteno uklanjanje (npr. krađu), gubitak, sabotazu, neovlašteni pristup, štetu, neovlašteni prijenos ili druga zlonamjerna djela koja uključuju ili su usmjerena protiv radioaktivnog i nuklearnog materijala ili s njima povezanih građevina, aktivnosti i posebne opreme. Nuklearno osiguranje uključuje i kibernetičku sigurnost.²⁸

Glavni sastojak u proizvodnji nuklearne energije je **uranij**, prirodni radioaktivni materijal koji je široko rasprostranjen unutar Zemljine kore. Prirodni izotopni sastav uranija sastoji se od 0,0054 % ^{234}U , 0,7204 % ^{235}U i 99,2742 % ^{238}U .³⁴ Uranij u kojem je količina izotopa ^{235}U manja od 0,72 % naziva se osiromašeni uranij (engl. *Depleted Uranium*, DU), a uranij u kojem je količina ^{235}U veća od toga naziva se obogaćeni uranij. Uranij koji sadrži manje od 20 % ^{235}U naziva se nisko obogaćeni uranij (engl. *Low Enriched Uranium*, LEU), a uranij s više od 20 % ^{235}U naziva se visoko obogaćeni uranij (engl. *Highly Enriched Uranium*, HEU). Raspon između 20 % i 90 % ^{235}U koristi se u istraživačkim reaktorima. Uranij za oružje (engl. *Weapons-grade*, WG) ili specijalni nuklearni materijal (engl. *Special nuclear material*, SNM) definiran je kao uranij obogaćen više od 90 % u ^{235}U . Atomska koncentracija ^{235}U , koja se označava kao obogaćenje E_α , može se odrediti primjenom sljedeće formule:^{34, 40}

$$E_\alpha = \frac{N(^{235}_{92}\text{U})}{N(U_{uk})} \cdot 100 \% \quad (2.10)$$

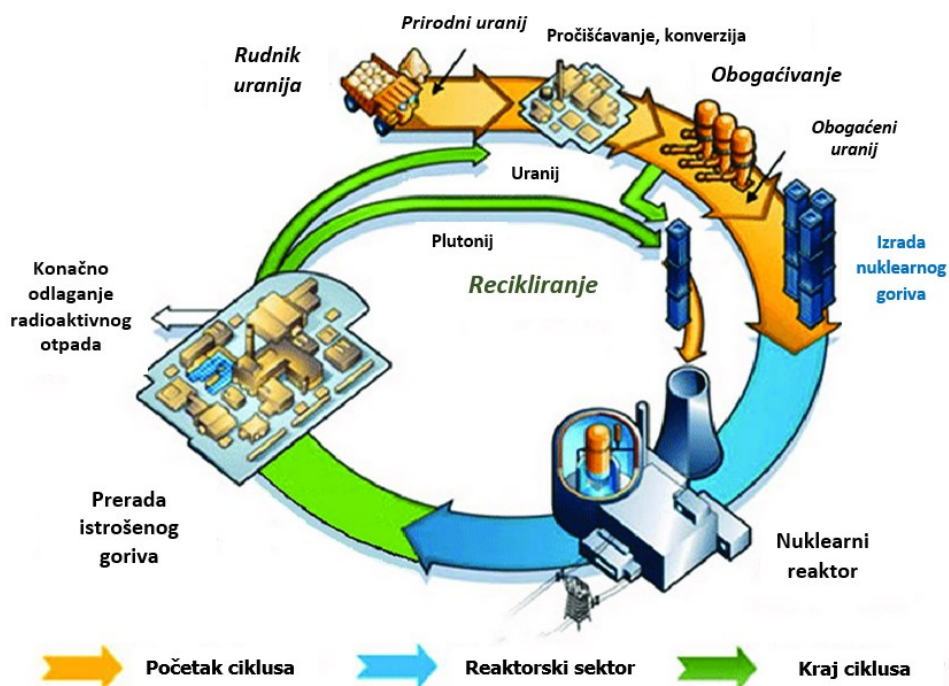
Isto se može izraziti preko masene koncentracije ^{235}U , E_w :

$$E_w = \frac{m(^{235}_{92}\text{U})}{m(U_{uk})} \cdot 100 \% \quad (2.11)$$

Svi izotopi uranija su radioaktivni. Dok je ^{234}U jedan od raspadnih produkata ^{238}U , izotopi ^{238}U i ^{235}U tvore raspadne nizove koji završavaju s ^{206}Pb , odnosno ^{207}Pb . Većina izotopa uranija raspada se putem alfa zračenja. Vrijeme poluraspada ^{238}U je $4,468 \cdot 10^9$ godina, a ^{235}U je

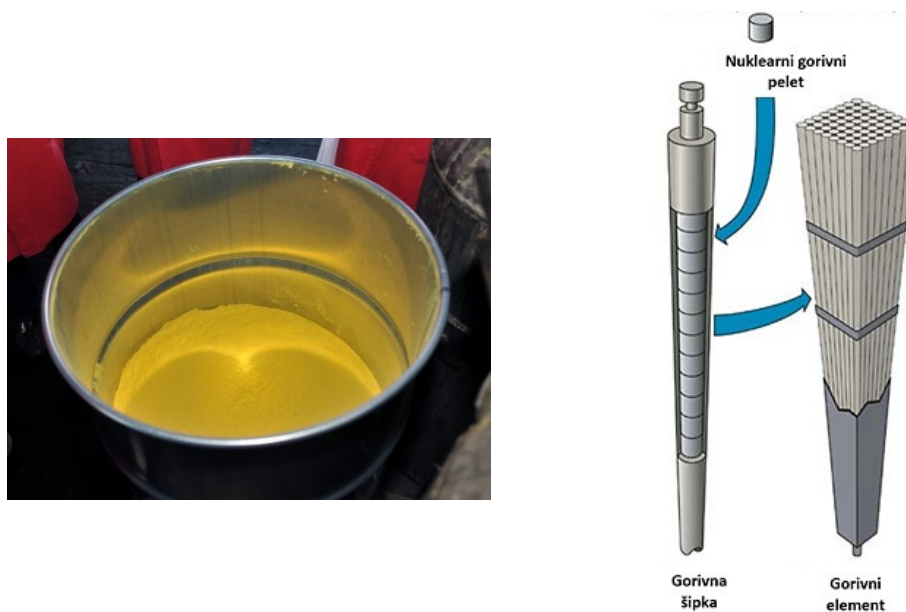
$704 \cdot 10^6$ godina.³² Neki od izotopa U podliježu spontanoj fisiji (^{234}U , ^{235}U , ^{236}U i ^{238}U), ali vjerojatnost njihove spontane fisije znatno je manja od one za alfa raspad. Najznačajniji izotopi uranija za upotrebu su ^{233}U i ^{235}U jer imaju sposobnost fisije kada su podvrgnuti bombardiranju termalnim ili brzim neutronima, dok jezgre ^{238}U imaju sposobnost fisije samo kada je prijenos energije neutrona veći od 1 MeV. Nuklearne elektrane i istraživački reaktori koriste gorivo od nisko i visoko obogaćenog uranija. Trenutno postoji trend pretvaranja uranija za oružje odnosno specijalnog nuklearnog materijala u nisko obogaćeni uranij, koji se može koristiti kao gorivo za reaktore. To se postiže miješanjem prirodnog ili osiromašenog uranija s uranijem za oružje. Isto tako, pri proizvodnji miješanog oksidnog goriva (MOX, $\text{UO}_2 + \text{PuO}_2$) za nuklearne reaktore, povremeno se kombiniraju plutonij za oružje i osiromašeni uranij. Osiromašeni uranij se zbog niske cijene i visoke gustoće koristi u jezgrama metaka, svemirskim letjelicama, bušenju naftnih bušotina, zaštiti od zračenja (zaštitni spremnici) i dr. Uranij u bilo kojem obliku ugrožava zdravlje ljudi zbog kemijske toksičnosti i radioaktivnosti.^{13,18,40}

Nuklearni gorivni ciklus podrazumijeva sve djelatnosti u proizvodnji nuklearne energije uključujući: nalaženje sirovina i proizvodnju nuklearnog goriva, uporabu nuklearnog goriva u nuklearnom reaktoru, prestanak rada i razgradnju nuklearnog reaktora, zbrinjavanje radioaktivnog otpada porijeklom iz nuklearnih objekata te sva istraživanja u svezi s tim djelatnostima.¹³ Nuklearni gorivni ciklus prikazan je na slici 5⁴¹ i započinje rudarenjem i preradom uranijeve rude. Uranijeva ruda se izvadi, očisti i samelje. Uranijevi minerali otapaju se u otopinama kiselina ili bazama kako bi nastao pročišćen koncentrat uranijeve rude (U_3O_8), koji se naziva **žuti kolač** (engl. *yellowcake*) (slika 6a).⁴² Žuti kolač je vrlo čist uranij, koji sadrži prirodni omjer uranijevih izotopa odnosno 0,72 % ^{235}U , a boja žutog kolača ovisi o prisutnim uranijevim spojevima (od žute do crne). Budući da većina nuklearnih reaktora upotrebljava ^{235}U obogaćen na 1 – 5 %, slijedi postupak obogaćivanja. Kemijskim postupkom iz njega se dobiva uranijev heksafluorid (UF_6), koji je u normalnim uvjetima u čvrstom stanju, dok je pri temperaturi 56 °C u plinovitom stanju. Obogaćenje uranija znači da je potrebno odvojiti izotop ^{238}U od ^{235}U te time povećati relativni udio ^{235}U što se najučinkovitije postiže u plinskim centrifugama. Obogaćeni UF_6 pretvara se iz plinovitog stanja u čvrst oblik, u uranijev dioksid (UO_2) koji se sinterira u gorivne pelete, time dobiva svojstva slična keramici jer u reaktoru uranij mora biti što otporniji na visok tlak i temperaturu. Gorivni peleti nepropusno su zatvorene u cijevima gorivnih šipki koje se slažu se u gorivni element kako je prikazano na slici 6b.⁴³



Slika 5. Shema nuklearnog gorivnog ciklusa

Prije ulaganja u reaktor svježe gorivo je slabo radioaktivno što omogućuje jednostavnije rukovanje gorivom. Reaktorska jezgra sastoji se od više gorivnih elemenata. Kada se pokrene lančana reakcija, gorivo u reaktoru postaje jako radioaktivno te proizvodi golemu (toplinsku) energiju. Gorivne elemente hladi voda u primarnom rashladnom krugu, koja toplinu prenosi u sekundarni krug.



Slika 6. a) Žuti kolač - pročišćen koncentrat uranijeve rude (U_3O_8), b) nuklearni gorivni pelet, metalna gorivna šipka i gorivni element

Nakon što se gorivo izvuče iz jezgre, pohranjuje se u bazenu za istrošeno gorivo, gdje se hladi. Nakon približno pet godina moguće je i suho skladištenje istrošenog goriva u posebno izrađenim nepropusnim spremnicima. Istrošeno gorivo moguće je upotrijebiti i kao sekundarnu sirovinu. Ako se istrošeno gorivo ne preradi, postaje visokoradioaktivni otpad.^{13,40}

Danas postoji 25 sintetiziranih izotopa **plutonija**, od kojih je 16 proučavano, a samo su 4 našla svoju praktičnu primjenu. Svi izotopi dobiveni su umjetno i njihova prisutnost u okolišu znak je namjernog ozračivanja uranija. Izotop ^{239}Pu je od interesa za nuklearnu forenziku. Ima vrijeme poluraspada od $2,41 \cdot 10^4$ godine i emitira alfa čestice i gama zračenje.³² Zbog promjene kristalne strukture na dosta niskim temperaturama metalni plutonij se ne upotrebljava kao nuklearno gorivo, već njegove legure ili oksidi. Obično se upotrebljava sinterirana smjesa uranijeva i plutonijeva (IV) oksida (MOX). Zbog emisije jakog alfa zračenja, u plutoniju se stalno stvara toplinska energija. Izotopni sastav reaktorski nastalog plutonija definiran je stupnjem izgaranja i vrstom uranijevog goriva od kojeg je nastao. Nakupljanje ^{241}Am predstavlja važan indikator vremena proteklog od posljednje kemijske separacije. Proces nastanka ^{239}Pu kreće kada ^{238}U absorbira jedan neutron i nastane ^{239}U , koji se potom raspada na ^{239}Np , gdje još jednim beta raspadom ^{239}Np nastaje ^{239}Pu . Odvajanje uranija i plutonija vrši se kemijskim metodama koje su jednostavnije i dvostruko jeftinije od procesa obogaćivanja uranija. Kategorizacija plutonija vrši se na temelju plutonijevog izotopnog sastava. Na početku proizvodnje ^{239}Pu u industrijskim razmjerima u proizvodnim reaktorima iz ratnog doba uočeno je nastajanje nečistoća tj. međuprodukta ^{240}Pu . Prisustvo ^{240}Pu smanjuje učinak nuklearnog oružja i nuklearnog goriva, stoga njegov postotak određuje čistoću nekog nuklearnog goriva. Plutonij za nuklearno oružje mora imati manje od 7 % ^{240}Pu odnosno više od 93 % ^{239}Pu (WG, SNM). Plutonij koji sadrži ^{240}Pu od 7 % do 19 % odnosno sadržava 45 – 64 % ^{239}Pu spada u skupinu nuklearnog goriva, a koji sadržava iznad 19 % ^{240}Pu i ispod 80 % ^{239}Pu spada u skupinu reaktorskog plutonija.^{34,40} Zbog svoje radioaktivnosti plutonij je jedna od najopasnijih i najotrovnijih tvari, nakuplja se u kostima i jetri, odakle emitirane alfa čestice oštećuju cijeli organizam, pa već mikrogramske količine djeluju smrtonosno.

Kategorizacija nuklearnog materijala prikazana je u tablici 2.^{34,40} Načini kategorizacije nuklearnog materijala i radioaktivnog materijala su različiti zbog bitno drugačije prirode prijetnji koje predstavlja zloraba takvog materijala. Nuklearni materijal kategorizira se prema vremenu i trudu potrebnom da se proizvede komponenta nuklearne eksplozivne naprave

(najrazorniji oblik), za razliku od radioaktivnog materijala koji se kategorizira prema potencijalu utjecaja na zdravlje ljudi.

Tablica 2. Kategorizacija nuklearnog materijala

Kategorija	Tip materijala	Radioaktivne komponente
Neozračen nuklearni materijal za direktnu upotrebu	Visoko obogaćen uranij Plutonij ^{233}U	$> 20\% \text{ }^{235}\text{U}$ $< 80\% \text{ }^{239}\text{Pu}$ Izolirani izotop
Ozračen materijal za direktnu upotrebu	Visoko obogaćen uranij Plutonij ^{233}U	Materijal u ozračenim gorivnim elementima ili rješenjima za reprocesuiranje istrošenog goriva
Alternativni nuklearni materijal	Americij (^{241}Am) Neptunij (^{237}Np)	Izolirani element ili prisutan u ozračenom nuklearnom materijalu, u izoliranom plutoniju ili izotopnoj mješavini
Nuklearni materijal za indirektnu upotrebu	Osiromašen uranij Prirodni uranij Nisko obogaćen uranij Plutonij (^{238}Pu) Torij	$< 0,72\% \text{ }^{235}\text{U}$ $\sim 0,72\% \text{ }^{235}\text{U}$ Više od $\sim 0,72\% \text{ }^{235}\text{U}$, a manje od $20\% \text{ }^{235}\text{U}$ $> 80\% \text{ }^{238}\text{Pu}$ ^{232}Th

2.5. Nuklearna forenzika – opseg i primjena

Primjena nuklearne energije dovela je do povećanja količine opasnih nuklearnih i radioaktivnih materijala, nuklearnih instalacija, opreme, kao i broja zemalja koje ih posjeduju. Prvi pravi slučajevi zapljene nuklearnog materijala dogodili su se u Italiji i Švicarskoj 1991. godine, kasnije i u Njemačkoj, Češkoj, itd. Takvi događaji su od međunarodnog i nacionalnog značaja, a primarni cilj je određivanje sastava, namjere i mogućih ruta ilegalnog prometa oduzetih nuklearnih materijala, a čime se stvara potreba za razvojem analitičkih metoda za analizu takvih materijala što je dovelo do razvoja nove znanstvene discipline – nuklearne forenzike.

Znanost o forenzici, odnosno forenzika, je ispitivanje fizičkih, bioloških, bihevioralnih dokaza i pisanog dokaznog materijala u kontekstu međunarodnog ili domaćeg prava. Cilj forenzike je otkrivanje povezanosti između ljudi, mjesta, stvari i događaja. Nuklearna forenzika je poddisciplina forenzike koja uključuje ispitivanje nuklearnog ili drugog radioaktivnog

materijala ili dokaza kontaminiranih radionuklidima u kontekstu sudskih postupaka u skladu sa međunarodnim ili nacionalnim pravom koje se odnosi na nuklearno osiguranje. Nuklearna forenzika je relativno mlada disciplina u nuklearnoj znanosti i tehnologiji, koja se razvija u posljednja tri desetljeća. Tijekom kriminalističke istrage u slučaju pronalaska nuklearnog ili radioaktivnog materijala izvan regulatornog nadzora postavljaju se pitanja o vrsti, namjeravanoj uporabi, porijeklu te putu krijumčarenja zaplijenjenog nuklearnog i/ili radioaktivnog materijala, na koje je potrebno dati odgovore. Glavna uloga nuklearne forenzike je identifikacija porijekla i povijesti ispitivanog nuklearnog/radioaktivnog materijala na osnovu njegovih izotopnih, kemijskih i fizikalnih otisaka kako bi se osigurali dokazi za daljnju kriminalističku istragu vezanu uz diverziju, krijumčarenje ili neovlaštenu uporabu takvog materijala. Materijali od interesa u nuklearnoj forenzici su nuklearni i drugi radioaktivni materijali koji su uobičajeno prisutni tijekom cijelog nuklearnog gorivnog ciklusa te se naširoko koriste u drugim industrijama i istraživačkim, biološkim i medicinskim studijama, te u drugim tehničkim i znanstvenim primjenama. Nuklearna forenzika uključuje analize nuklearnog ili radioaktivnog materijala presretnutog u nezakonitoj trgovini ili drugim ilegalnim radnjama. Tijekom navedenih analiza utvrđuje se tzv. otisak materijala odnosno bilo koji trag po kojem je taj materijal unikatan tj. prepoznatljiv. Navedeni otisci sastoje se od izotopnog i elementnog sastava, omjera izotopa i masa, starosti materijala (vremenski period od posljednjeg pročišćavanja i/ili separacije), kationskih i anionskih nečistoća, kemijskog oblika i fizikalnih parametara materijala. Uspoređivanjem dobivenih otisaka materijala s već postojećim otiscima u nacionalnim bibliotekama nuklearne forenzike, moguće je odrediti potencijalne proizvođače i povijest nastanka nuklearnog materijala. Analize u nuklearnoj forenzici moraju biti obavljene na siguran način kako bi se osigurala zaštita stanovništva, okoliša, dokaza i izloženih osoba.^{8,40,44}

Nuklearno krijumčarenje je jedno od glavnih izazova budući da nezakonita upotreba nuklearnih ili radioaktivnih materijala predstavlja prijetnju za cijeli svijet, a to se posebno odnosi na radioaktivne ili nuklearne materijale vezane uz oružje, kao što su obogaćeni uranij i plutonij. Dobro je poznato da postoji interes terorističkih organizacija za nabavljanje nuklearnog i radioaktivnog materijala za konstrukciju uređaja koji mogu izazvati katastrofalne posljedice za populaciju jedne države (socijalne, ekonomske, fiziološke i zdravstvene posljedice). Prijetnju sigurnosti od nuklearnog i radiološkog terorizma predstavlja ukradeno nuklearno oružje ili komponente takvog oružja modificirane za terorističku uporabu:

improvizirano nuklearno oružje (IND, engl. *Improvised nuclear devices*) izrađeno od ukradenog ili prokrijumčarenog specijalnog nuklearnog materijala – naročito visoko obogaćeni plutonij i uranij (HEU) te napadi pomoću radioloških disperzivnih naprava tzv. „prljavih bombi“ (RDD, engl. *Radiological dispersal device*). Rizik od neovlaštene uporabe nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala potrebno je svesti na minimum, stoga Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. *The International Atomic Energy Agency*, IAEA) podupire napore svih država članica da uspostave učinkovite mjere nuklearnog osiguranja.⁴⁵ U nastavku je navedeno nekoliko poznatih kaznenih djela koja su uključivala nuklearne i druge radioaktivne materijale:

- 1995. Rusija: Park Izmailovo Moskva - televizijski novinar dobio je dojavu da je radioaktivno oružje skriveno u parku Izmailovo, istočna Moskva. Nakon opsežne potrage, pronađen je kontejner koji je sadržavao ¹³⁷Cs privezan uz dinamit.⁴⁶
- 2001. Njemačka, Karlsruhe: WAK – tvrtka za preradu istrošenog nuklearnog goriva - djelatnik je ukrao malu količinu plutonija (tekući otpad i krpe za brisanje) sa svog radilišta. Izazvao je radioaktivno onečišćenje s Pu u svojoj životnoj okolini, a i osumnjičen je za pokušaj trovanja svoje bivše žene.^{46, 47}
- 2006. Engleska: London - trovanje Alexandra Litvinenka polonijem ²¹⁰Po, bivšeg ruskog časnika koji je izbjegao progon u Rusiji i dobio politički azil u Velikoj Britaniji. Otrovan je ingestijom zelenog čaja koji je sadržavao ²¹⁰Po koji je izrazit alfa emiter. Nakon smrti utvrđeno je da je ingestirana aktivnost iznosila oko 4,4 GBq.⁴⁸

Koordinirana suradnja obavještajnih agencija, tijela za provođenje zakona, nuklearnih forenzičara i međunarodnih organizacija te brza razmjena informacija dovodi do uspostave učinkovitih slojeva obrane koji mogu spriječiti terorističke napade. Stupnjevi nuklearnog osiguranja su prevencija (prva linija obrane) koja uključuje fizičku zaštitu i osiguranje nuklearnog i radioaktivnog materijala, zatim detekcija (druga linija obrane) koja uključuje detekciju na granicama uporabom mobilnih detektorskih sustava te odgovor (treća linija obrane) koji uključuje posljedični odgovor na već počinjen kriminalni čin. Nuklearna forenzika sudjeluje u detekciji i odgovoru na događaje koji ugrožavaju nuklearno osiguranje te je u mogućnosti ne samo reproducirati mjesto zločina, već i znatno ublažiti efekte radioloških incidenata.^{45,49}

Prilikom reagiranja na mogući nuklearni događaj, koristi se "stupnjevit pristup" (engl. *graded approach*). Navedeno podrazumijeva jasno definiran slijed operacija i analiza na oduzetom uzorku nuklearnog/radioaktivnog materijala u cilju postizanja ispravnih i točnih rezultata. Naveden pristup se sastoji od: kategorizacije, karakterizacije, nuklearno-forenzičke interpretacije i rekonstrukcije.^{34,45} Kategorizacija ima za cilj identificirati rizik za sigurnost hitnih službi (vatrogasci, policajci i medicinski radnici) i javnosti kao i utvrđivanje postojanja prijetnji nacionalnoj sigurnosti ili postojanje kriminalnih aktivnosti. U ovom koraku se oduzet materijal kategorizira u predefiniranu grupu (grupe su različite ovisno o državi u kojoj se incident desio), što određuje daljnji način rukovanja i vrstu analiza nad materijalom. Karakterizacijom se određuje priroda radioaktivnih i drugih pridruženih dokaza. Ovaj proces podrazumijeva potpunu analizu radioaktivnog materijala (izotopi, kemijski sastav, elementi u tragovima i dr.). Nuklearno-forenzička interpretacija podrazumijeva dovodenje u vezu izmjerenih karakteristika materijala s poznatim činjenicama o rukovanju, uporabi i načinima proizvodnje materijala kako bi se moglo utvrditi vrijeme i mjesto proizvodnje nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala koristeći se pri tom međunarodnim bazama podataka. Ovaj korak je finalni ishod laboratorija koji se bave nuklearnom forenzikom. Rekonstrukcija podrazumijeva povezivanje informacija dobivenih iz nuklearno-forenzičkih laboratorija s informacijama dobivenim drugim kanalima (dodatni dokazi dobiveni tradicionalnom forenzičkom analizom ili bilo koji drugi izvori informacija).³⁴

U slučaju radiološkog ili nuklearnog događaja, prvi korak je uzimanje uzoraka sa mjesta događaja. Uzimanje uzoraka za potrebe nuklearne forenzike predstavlja svojevrsan izazov, budući da uzorci mogu biti u raznim oblicima i agregatnim stanjima, a također mogu biti i povezani s drugim predmetima. Proces nuklearno-forenzičkog uzorkovanja je podložan ograničenjima, kako praktičnim tako i legalnim. Legalna ili pravna ograničenja podrazumijevaju da se uzorkovanjem mora osigurati uzorak koji je u pravnim okvirima pogodan za dalju analizu, odnosno od trenutka uzimanja uzorka mora se osigurati lanac odgovornosti nad uzorkom kako bi isti bio validan kao dokaz pri kaznenom procesuiranju na sudu. Praktična ograničenja se ogledaju u činjenici da oduzet materijal ne mora nužno biti reprezentativan za neku veću količinu od koje je potekao kao i da se sve informacije vezane za istragu dobivaju samo na osnovu materijala koji je dostupan u uzorku. U trenutku uzimanja uzorka, neke informacije o uzorku mogu biti izmijenjene ili u potpunosti nestati kao posljedica

fizikalnih i kemijskih procesa u samom uzorku, što može dovesti do pogrešnog tumačenja rezultata kao i njihovo povezivanje sa stvarnim događajima.

Odgovornost je države da implementira infrastrukturu nuklearnog osiguranja kako bi takvi materijali bili pod nadzorom, uključujući i mjere nuklearnog osiguranja kojima bi se mogli spriječiti događaji koji mogu ugroziti nuklearno osiguranje, otkriti isti te dati odgovori na njih. Kada se otkrije nuklearni i drugi radioaktivni materijal izvan regulatornog nadzora, države trebaju primjereno reagirati i primijeniti nuklearnu forenziku kao podršku istragama.

2.5.1. Nuklearna forenzika u međunarodnim okvirima

Na međunarodnoj razini nuklearno osiguranje je regulirano nizom multilateralnih instrumenata čija je svrha reguliranje i kontrola svih aktivnosti koje su u vezi s rukovanjem, posjedovanjem i uporabom, prije svega nuklearnih, ali i drugih radioaktivnih materijala. Najznačajniji međunarodni instrumenti nuklearnog osiguranja su:

- Ugovor o neširenju nuklearnog oružja (*The Treaty on the Non-proliferation of Nuclear Weapons - NPT*) stupio je na snagu 1970. godine, do danas se ovom sporazumu priključilo ukupno 191 država, između kojih je i Hrvatska od 1991. Isti predstavlja okosnicu međunarodne sigurnosti i režima neširenja nuklearnog oružja. Benefit NPT-a je vlastiti instrument provjere i nadzora – Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA), utemeljena je 1956. i trenutno se sastoji od 178 članica (do 19. rujna 2023.), uključujući i Hrvatsku koja je članica od 1993.^{50,51} Prepoznajući važnu ulogu nuklearne forenzike u cjelokupnom nuklearnom osiguranju, IAEA pomaže državama pružanjem tehničke pomoći preko Međunarodne tehničke radne skupine za nuklearnu forenziku (engl. *Nuclear Forensics International Technical Working Group – ITWG*).
- Ugovor o sveobuhvatnoj zabrani nuklearnih pokusa (*The Comprehensive Test-Ban Treaty - CTBT*), otvoren za potpisivanje 1996. i do danas ga je potpisalo ukupno 186 zemalja dok je isti ratificiran od strane njih 174. Hrvatski sabor potvrdio je ugovor 2001. godine. Države potpisnice se obvezuju da neće obavljati nikakve nuklearne eksplozije, ni u civilne ni u vojne svrhe, u svim sredinama (nadzemne, podzemne, podvodne i dr.). Ugovorom se osniva Organizacija Ugovora o sveobuhvatnoj zabrani nuklearnih pokusa (CTBTO) sa sjedištem u Beču, radi postizanja cilja i svrhe ovog

Ugovora. Da bi ovaj sporazum stupio na snagu kao međunarodni zakon, isti mora biti ratificiran od strane svih 44 zemalja koje posjeduju nuklearnu tehnologiju.^{40, 52}

- Konvencija o fizičkoj zaštiti nuklearnog materijala (*The Convention on the Physical Protection of Nuclear Material - CPPNM*) iz 1987. i Izmjene i dopune Konvencije iz 2005, ratificirana je od strane 157 zemalja. Hrvatska je stranka konvencije od 1993. godine.⁵³
- Međunarodna konvencija o suzbijanju akata nuklearnog terorizma (*The International Convention on the Suppression of Acts of Nuclear Terrorism – ICSTANT*), na snazi od 2007. godine.⁵⁴
- Ugovor o zabrani postavljanja nuklearnog oružja i drugog oružja za masovno uništavanje na dno mora i njegovo podzemlje⁵⁵
- Ugovor o načelima koja uređuju aktivnosti država u istraživanju i iskorištavanju svemira, uključujući Mjesec i druga nebeska tijela⁵⁶
- Rezolucije 1373 i 1540 Vijeća sigurnosti Ujedinjenih naroda, stupile su na snagu 2001. i 2004. godine, pozivaju na nacionalnu, regionalnu i međunarodnu suradnju, kako bi se učvrstila mogućnost odgovora na prijetnje nuklearnog terorizma na globalnoj razini.⁵⁷

Na međunarodnoj razini osnovane su i brojne organizacije i partnerstva u cilju širenja znanja i iskustava a ujedno i uspostavljanja suradnje u području nuklearne forenzike. Značajan primjer takve organizacije je Međunarodna tehnička radna skupina za nuklearnu forenziku (ITWG). Skupina ITWG je multinacionalna, neslužbena zajednica sastavljena od stručnjaka u području interdisciplinarne nuklearne forenzike čiji je cilj unapređenje i razvoj nuklearne forenzike, a osnovana je 1995./96. godine kao posljedica inicijative na G8 samitu. Sudjelovanje u ITWG je otvoreno za sve zemlje koje iskažu interes za nuklearnom forenzikom kao i za pripadnike nacionalnih organizacija koje sudjeluju u odgovoru na događaje vezane za nuklearno osiguranje, a koji imaju potrebne kompetencije i kvalifikacije.^{58, 59} Skupina ITWG predstavlja tehničku platformu za pomoć koja povezuje ljude različitih zanimanja, uključenih u lanac operacija vezanih uz ugrozu nuklearnog osiguranja (detekcija, prevencija, odgovor i mitigacija takvog događaja). Platforma ITWG omogućuje podjelu iskustva i stjecanje novih saznanja iz područja s ciljem da dođe do pronalaženja zajedničkog jezika i terminologije

između znanstvenika i inženjera (tehničkih stručnjaka) sa jedne strane i zakonodavne vlasti, tužilaca i pripadnika organa reda i mira (ne tehničkih stručnjaka) sa druge. Jednom godišnje organiziraju se sastanci gdje dolazi do razmijene stečenih znanja i iskustava, ITWG izdaje stručne i znanstvene publikacije, organizira i evaluira vježbe i dr.⁶⁰⁻⁶² Trenutno se sastoji od 5 radnih grupa:

1. *Evidence Task Group* - radna grupa koja se bavi dokazima (identifikacija, sakupljanje, pakiranje, čuvanje i transport dokaza koji sadrže nuklearni ili drugi radioaktivni materijal).
2. *Communications, outreach, and training Task Group* - radna grupa koja se bavi komunikacijom, promocijom i treninzima, glavni zadatak ove grupe je pružanje pomoći članovima te razmjena informacija vezanih za rad u okvirima nuklearne forenzike na nacionalnoj i međunarodnoj razini.
3. *Guidelines Task Group* - radna grupa koja se bavi tehničkom dokumentacijom (ITWG *Smjernice*). Smjernice se tiču svih aspekata nuklearne forenzike, od prikupljanja uzoraka, preko potrebnih analiza do tumačenja rezultata.
4. *Exercise Task Group* - radna grupa koja se bavi međulaboratorijskim vježbama također predstavlja platformu pomoću koje se održavaju vježbe međuprovjera u nuklearnoj forenzici, nazivaju se CMX vježbe (engl. *Collaborative Material Exercise*). Radna grupa je zadužena za implementaciju i koordinaciju vježbi. Pravo sudjelovanja na vježbama imaju svi laboratoriji koje posjeduju potrebnu infrastrukturu (kako tehničku tako i ljudske resurse).^{61,62}
5. *National Nuclear Forensics Libraries Task Group* - radna grupa koja podupire razvoj nacionalnih baza podataka nuklearne forenzike (engl. *National Nuclear Forensic Library*)

Od organizacija u području nuklearne forenzike važne su Globalna inicijativa za borbu protiv nuklearnog terorizma (engl. *Global Initiative to Combat Nuclear Terrorism* - GICNT) te Sigurnosna inicijativa za sprečavanje proliferacije (engl. *Proliferation Security Initiative* - PSI).^{63, 64}

2.5.2. Baza podataka Međunarodne agencije za atomsku energiju o incidentima i nedozvoljenom prometu

Baza podataka Međunarodne agencije za atomsku energiju o incidentima i nedozvoljenom prometu (engl. *The IAEA Incident and Trafficking Database - ITDB*) predstavlja informacijski sustav o slučajevima nezakonitog prometa i drugim neovlaštenim aktivnostima koji uključuju nuklearni i drugi radioaktivni materijal izvan regulatornog nadzora. Baza podataka ITDB je osnovana 1995. godine kako bi pomogla državama sudionicama i odabranim međunarodnim organizacijama u borbi protiv nezakonitog prometa nuklearnim oružjem i jačanju nuklearnog osiguranja. Navedeni sustav olakšava razmjenu informacija i pruža podatke koji se mogu koristiti za analizu obrazaca i trendova. Baza pruža širok opseg informacija, a države se potiču da prijavljuju razne događaje koji uključuju ilegalni promet i kretanje nuklearnog ili drugog radioaktivnog materijala preko državnih granica. U navedenoj bazi događaji se grupiraju u tri skupine kako bi se olakšala njihova analiza, a svaka skupina se odnosi na promet i zlonamjernu upotrebu. U skupini I su slučajevi koji su, ili za koje postoji velika vjerojatnost da su povezani s nelegalnim prometom i zlonamjernom uporabom. U skupina II su slučajevi čija namjera nije jasno određena, a skupinu III čine slučajevi koji nisu, ili za koje postoji mala vjerojatnost da su povezani sa nelegalnim prometom i zlonamjernom uporabom. Ova baza neće pružiti nuklearno-forenzičke informacije kao što su porijeklo ili mjesto gubitka nuklearnog ili drugog radioaktivnog materijala (trenutak od kada je materijal izvan regulatornog nadzora), ali može dati značajne informacije za povezivanje dva slučaja te generalno pokazuje zastupljenost ovakvih događaja.⁶⁵

Zaključno s 2023. godinom 145 država sudjeluje u informacijskom sustavu IDTB, uključujući i Hrvatsku. Do kraja 2022. godine u ITDB je ukupno prijavljeno 4075 potvrđenih incidenata, od čega 344 incidenata iz Skupine I, 1036 iz Skupine II i 2695 iz Skupine III.⁶⁵ Hrvatska, od 2018. godine, ima ukupno prijavljenih 17 incidenata, od čega se 13 prijava odnosi na neovlašten promet (incidenti na graničnom prijelazu), a 4 događaja odnose se na otkrivanje i neovlašteno posjedovanje. Od navedenih 17 događaja, u 2 su pronađeni proizvodi/uređaji koji sadrže radioaktivne izvore 4. i 5. kategorije, u 2 slučaja pronađen je nuklearni materijal, a u preostalih 13 predmeti/oprema kontaminirani NORM-om.

2.5.3. Nacionalna knjižnica nuklearne forenzike

Nacionalna knjižnica nuklearne forenzike predstavlja bazu podataka koja služi za identifikaciju nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala koji se nađu izvan regulatornog nadzora. Preporuka IAEA je da države razviju svoju nacionalnu knjižnicu u cilju stvaranja nacionalnog inventara postojećeg nuklearnog i ostalog radioaktivnog materijala kao i stvaranja baze putem koje se može uspostaviti međunarodna suradnja i razmjena osjetljivih informacija u području nuklearne sigurnosti. Nacionalna knjižnica nuklearne forenzike se može definirati i kao podrška istragama u vidu informacija, koja predstavlja organiziran skup informacija o nuklearnim i radioaktivnim materijalima koji su proizvedeni, upotrebljavani ili skladišteni u okviru jedne zemlje. Knjižnica ne predstavlja samo bazu referentnih informacija o nuklearnom i drugom radioaktivnom materijalu već je podacima pridruženo i tumačenje stručnjaka. Znanje i tumačenje podataka o nuklearnom i radioaktivnom materijalu od izuzetnog je značaja. Budući da u velikom broju slučajeva samo uporaba informacija koje se nalaze u bazama podataka nije dovoljna za pozitivan ishod istrage odnosno uspješnu i točnu identifikaciju oduzetog materijala. Za navedeno je potrebno i znanje stručnjaka koji imaju prethodnog iskustva u radu s nuklearnim i drugim radioaktivnim materijalima, kako bi se podaci prepoznali i povezali na odgovarajući način, te uz pomoć nuklearno-forenzičkih analiza donio ispravan zaključak. Opseg knjižnice ovisi o nuklearnom gorivnom ciklusu unutar države, o broju nositelja odobrenja za obavljanje djelatnosti s izvorima ionizirajućeg zračenja u državi te količini i složenosti nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala u državi. Državama koje ne proizvode nuklearne ili radioaktivne materijale možda nedostaju stručnjaci koji imaju odgovarajuće iskustvo, ali za takve države postoje razne prilike za obuku i razvoj koje se mogu zatražiti putem bilateralnih odnosa ili od IAEA-e i ITWG.⁶⁶⁻⁶⁸

2.6. Određivanje otisaka u nuklearnoj forenzici

Otisak ili potpis materijala (engl. *fingerprint*) je bilo koji trag po kojem je materijal prepoznatljiv, unikatan. Pojmovi otisak ili potpis koriste se za opis karakteristika materijala koji može povezati uzorak s ljudima, mjestima i procesima. Neki otisci, kao oni povezani s analizom izotopa U ili Pu, mogu dati samo opće naznake koje služe za svrstavanje materijala u široku kategoriju, npr. osiromašeni uranij (DU) ili visoko obogaćeni uranij (HEU), ali mogu suziti

polje potencijalnih zemalja porijekla materijala. Drugi potpisi, kao što su karakteristične dimenzije ili oznake, su generalno primjenjive samo na ograničene klase materijala kao što su elementi reaktorskog goriva ili zatvoreni radioaktivni izvori, ali mogu dati vrijedne tragove identificirajući specifično postrojenje ili datum proizvodnje. U nekim slučajevima, podaci iz nuklearno forenzičke istrage mogu dati korisne informacije samo kada se kombiniraju sa drugim komplementarnim rezultatima. Otisci nuklearnog materijala su usko povezani i s nuklearnim gorivnim ciklusom, budući da svaki korak u nuklearnom gorivnom ciklusu i stvara novi potpis i briše ili mijenja neki postojeći potpis. Stalni izazov za nuklearnu forenziku je validiranje potpisa za svaki korak u nuklearnom gorivnom ciklusu te razumijevanje procesa koji kontrolira dosljednost potpisa. Gotovo bez izuzetka, jedan otisak nije dostatan za odgovor na sva relevantna istražna pitanja. Neovisni potpisi koji dovode do zaključka povećavaju pouzdanost tehničke interpretacije, dok neki rezultati mogu dati drugačiji ili konfliktan zaključak smanjujući razinu pouzdanosti. Nuklearne forenzičke istrage su najuspješnije kada se neovisni potpisi koji predstavljaju različite karakteristike materijala mogu povezati i upućivati na jedinstveni zaključak.^{4,34,40,44,69}

Otisci nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala prikazani su u tablici 3.³⁴ Određivanjem fizikalnih, kemijskih, elementnih, izotopnih karakteristika te starosti materijala dobivaju se otisci materijala u nuklearnoj forenzici. Fizikalne karakteristike uključuju dimenzije, masu, gustoću, boju, mikrostrukturu i morfologiju materijala. Mikrostruktura i morfologija upućuju na proizvodni proces materijala. Mikrostruktura daje informacije o homogenosti uzorka. Manje zastupljeni elementi ili elementi u tragovima mogu biti namjerno dodani u materijal radi poboljšavanja i promjene fizikalnih ili kemijskih karakteristika (npr. Gd usporava rad reaktora).^{5,14,15}

Tablica 3. Otisci nuklearnog i drugog radioaktivnog materijala

Otisci materijala	
Fizikalni	Čvrsti materijali: veličina, oblik, tekstura, boja, masa Praškasti materijali: veličina čestica, raspodjela veličine čestica, morfologija Tekućine: volumen, boja, gustoća
Kemijski (molekulski)	Kemijski oblik nuklearnog ili radioaktivnog materijala Neradioaktivne kemikalije (npr. koje se koriste u nuklearnom gorivnom ciklusu)
Elementni	Zastupljeni elementi u materijalu Elementi u tragovima
Izotopni	Izotopni sastav nuklearnih/radioaktivnih materijala Izotopni sastav neradioaktivnih materijala
Starost	Datum proizvodnje/posljednje obrade nuklearnog materijala

Određivanje starosti je koristan nuklearno-forenzički otisak. Za određivanje starosti materijala vrlo su važne tehnike u analitičkoj kemiji, ali i vještine analitičara osobito u radioanalitičkoj kemiji. Starost materijala u kontekstu nuklearne forenzike odnosi se na vrijeme od posljednjeg odjeljivanja izotopa potomstva od radioaktivnih roditelja (obično uranija ili plutonija), ukazujući na datum proizvodnje (ili ponekad odjeljivanja). Proces odjeljivanja postavlja "sat na 0", a naknadno porast potomstva izotopa omogućava mjerenje starosti uzorka (određivanjem omjera potomstva i roditelja) i izračunava se na temelju Batemanove jednadžbe radioaktivnog raspada (2.12), uz pretpostavku da je razdvajanje roditelja i potomaka bilo potpuno tijekom postupka. Starost se može izračunati na sljedeći način:

$$t = \frac{1}{(\lambda_{\text{roditelj}} - \lambda_{\text{potomak}})} \ln \left[1 - \frac{N_{\text{potomak}}}{N_{\text{roditelj}}} \cdot \frac{(\lambda_{\text{potomak}} - \lambda_{\text{roditelj}})}{\lambda_{\text{roditelj}}} \right] \quad (2.12)$$

pri čemu su $\lambda_{\text{roditelj}}$ i λ_{potomak} konstante raspada radionuklida roditelja i potomka odnosno $N_{\text{potomak}}/N_{\text{roditelj}}$ je omjer radionuklida potomka i roditelja u uzorku, a t je proteklo vrijeme od odjeljivanja radionuklida.⁶

Dobro slaganje u određivanju u starosti dobiveno uporabom dva neovisna radiokronometra povećava pouzdanost. Stoga, kad god je to moguće, starost materijala treba odrediti pomoću dva neovisna kronometra. S obzirom na dulje vrijeme poluraspada izotopa uranija od izotopa

plutonija, teže se određuje starost materijala koji sadrže uranij. Najčešće primjenjivan radiokronometar u nuklearnoj forenzici za uzorke s uranijem je $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$.^{9, 13}

2.7. Analitičke metode u nuklearnoj forenzici

Određivanje nuklearnog forenzičkog otiska materijala oslanja se na analitičke metode širokog spektra, a u nuklearnoj forenzici mogu se podijeliti u dvije kategorije, uobičajeno primjenjive kemijske i fizikalne metode, te radioanalitičke metode.^{44,70} Najčešće korištene analitičke metode za određivanje prisutnih izotopa su radioanalitičke metode: gama-spektrometrija i alfa-spektrometrija te spektrometrija masa (spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom - ICP-MS, spektrometrija masa sekundarnih iona - SIMS i termalna ionizacijska spektrometrija masa - TIMS), a koriste se i druge metode.^{1,12,71} Radioanalitičke metode koriste se isključivo za materijale koji emitiraju ionizirajuće zračenje. Takvo emitirano zračenje karakteristika je određenog radionuklida. Mnogi su uzorci suviše složeni i sadrže različite izotope da bi se svi prisutni izotopi mogli izravno određivati stoga je potrebna primjena i radiokemijskih metoda. Razlike u kemijskim svojstvima elemenata omogućuju da se kemijskim reakcijama odvoje i pročiste elementi ili skupine elemenata kako bi se omogućilo određivanje prisutnih izotopa.^{45,70} Očuvanje dokaza je od ključne važnosti za dobivanje maksimuma informacija o materijalu, njegovoj povijesti i namjeni. Tablica 4. sažima analitičke metode koje se najčešće koriste u nuklearno-forenzičkim istraživanjima te vremenski period u kojem se očekuju rezultati.^{8,60} Kontrola radiološke opasnosti od najveće je važnosti za sve aktivnosti koje se provode kroz različite faze istrage (potrebna zaštitna sredstva zbog mogućeg površinskog radioaktivnog onečišćenja). U nuklearno-analitičkom laboratoriju, materijal se prvo podvrgava vizualnom pregledu. Time se mogu otkriti korisni podaci o samom materijalu (npr. fizički oblik, geometrija, primarno pakiranje) i dobiti polazište za daljnju analizu. Ovo se može nadopuniti mikroskopskim tehnikama, npr. optička ili elektronska mikroskopija za ispitivanje uzorka pri velikom povećanju.^{1,15,34}

Tablica 4. Analitičke metode korištene u nuklearnoj forenzici s tipičnim vremenskim okvirom u kojem se očekuju rezultati

Tehnike/metode	Prve analize (24 h)	Informacije	Detaljnije analize (1 tjedan, *2 mjeseca)	Informacije
Radiološke	Procjena ukupne aktivnosti Brzina doze (α , β , γ , n) Površinsko radioaktivno onečišćenje	Radiološka opasnost Mjere opreza		
Fizikalna svojstva	Vizualna inspekcija Fotografija Mjerenje veličine Optička mikroskopija Radiografija Težina	Mikroskopske dimenzije Masa	SEM /EDX XRD TEM	Mikrostruktura i elementni sastav Kristalna struktura Mikrostruktura
Tradicionalna forenzička analiza	Otisci prstiju, vlakna, krv, insekti, itd.			
Analiza izotopa	Gama-spektrometrija visoke razlučivosti	Izotopni sastav	* Spektrometrija masa (SIMS, TIMS, MC-ICP-MS) Radiokemijske separacije Alfa-spektrometrija	*Točan izotopni sastav *Kronometrija
Elementne/kemijske analize	XRF	Elementni sastav	ICP-MS XRF IR i FTIR IDMS, titracije GC/MS	Kemijske nečistoće Kemijski sastav

SEM/EDX - Pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivna spektroskopijom, **XRD** – Metoda difrakcije rendgenskog zračenja, **TEM** - Transmisijska elektronska mikroskopija, **SIMS** - Spektrometrija masa sekundarnih iona, **TIMS** - Spektrometrija masa termalnom ionizacijom, **MC-ICP-MS** - Spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom i višestrukim kolektorom, **XRF** – Metoda rendgenske fluorescencija, **IDMS** - Spektrometrija masa uz metodu izotopnog razrjeđenja, **GC-MS** - vezani sustav plinske kromatografije i spektrometrije masa, **IR** - Infracrvena spektroskopija, **FTIR** - Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Analitičke metode koje se koriste za analizu oduzetog nuklearnog ili radioaktivnog materijala mogu se podijeliti u dva tipa: destruktivne i nedestruktivne analize. Destruktivne tehnike zahtijevaju razaranje ili promjenu izvornog materijala (uzorka), dok nedestruktivne tehnike ne zahtijevaju fizikalne ili kemijske promijene izvornog materijala. Analitičke metode obje kategorije predstavljaju ključni dio slagalice, a svaka od metoda ima svoje prednosti i nedostatke. U realnom scenariju potrebno je primijeniti niz analitičkih metoda na oduzetom materijalu kako bi se odredio kemijski sastav, fizikalna struktura te izotopni sastav. Kako bi se sačuvao integritet uzorka i omogućilo maksimalno određivanje otisaka, oduzeti materijal prvo se analizira nedestruktivnim metodama, a zatim destruktivnim. U tablici 5. prikazana je podjela

analitičkih metoda na nedestruktivne i destruktivne.² Elektronska mikroskopija se ponekad smatra i nedestruktivnom, iako je oštećenje uzorka elektronskim snopom često značajno.²⁰

Tablica 5. Primjeri nedestruktivnih i destruktivnih metoda koje se koriste u nuklearnoj forenzici

Nedestruktivne metode	Destruktivne metode
Gama-spektrometrija	Alfa-spektrometrija
Neutronska aktivacija	Elektronska mikroskopija
Optička mikroskopija	TIMS
IR i Raman spektroskopija	ICPMS
XRF	SIMS
XRD	

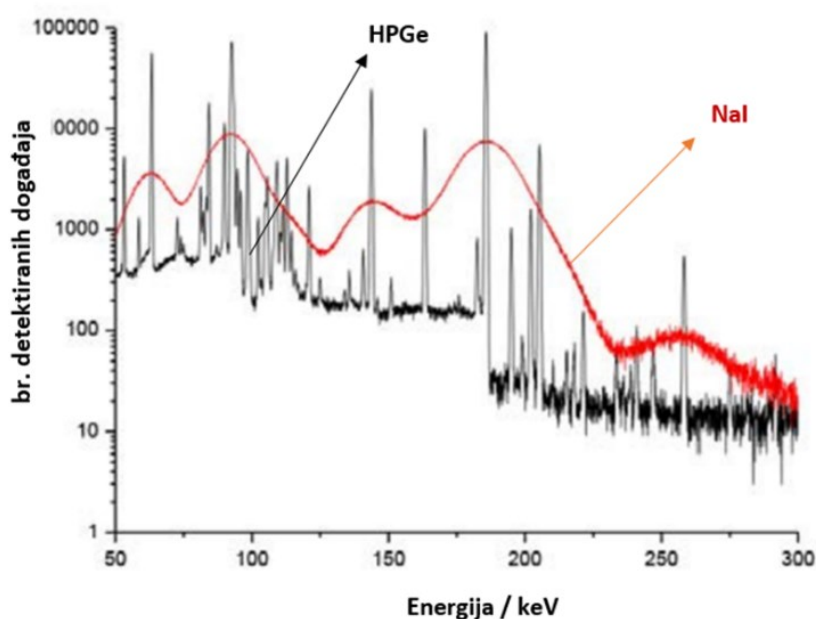
U nuklearnoj forenzici primarne metode analize materijala su nedestruktivne metode. Temeljna nedestruktivna metoda koja osigurava cjelovitost nuklearnih i radioaktivnih uzoraka je metoda gama-spektrometrije visoke razlučivosti. Za određivanje forenzičkih otisaka potrebno je primijeniti i dodatne metode. U ovom istraživanju temeljna analitička metoda za analizu uzoraka je gama-spektrometrija visoke razlučivosti korištenjem germanijskih detektora visoke čistoće. Dodatne metode koje su korištene u ovom istraživanju, a koriste se u nuklearnoj forenzici su XRD, SEM/EDS i XRF.

2.7.1. Gama-spektrometrija visoke razlučivosti

Gama-spektrometrija je nedestruktivna metoda koja se koristi za identifikaciju i kvantificiranje prisutnih radionuklida u uzorcima prirodnog i umjetnog podrijetla, a primjenjuje se u radioekologiji, radiotoksikologiji, dozimetriji, zaštiti od zračenja te u nuklearnoj forenzici. Emitiranje gama zračenja često slijedi uz početni alfa ili beta raspad, gdje jezgra potomka ostaje u pobuđenom stanju. Emitirani gama fotoni imaju energije karakteristične za svaki pojedini radionuklid. Gama spektrometrija omogućava određivanje više prisutnih radionuklida u uzorku pri jednom mjerenju. Gama spektar prikazuje broj detektiranih gama fotona u vremenu mjerenja

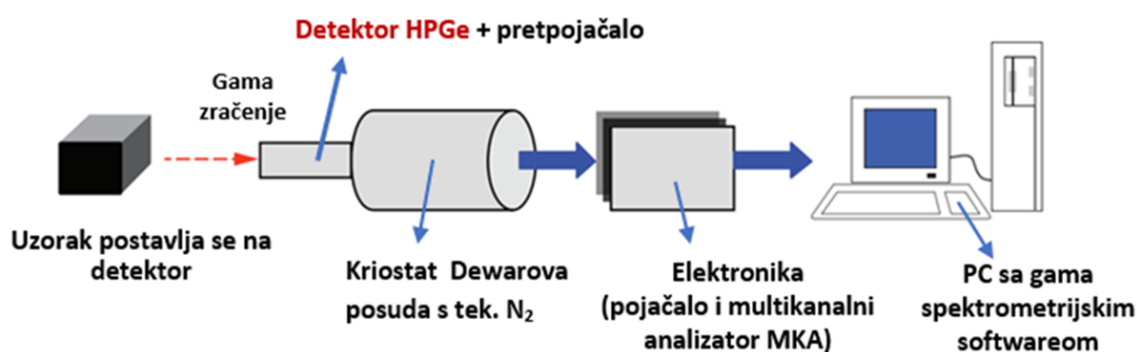
kao funkciju energije. Broj detektiranih fotona na određenoj energiji mjera je aktivnosti radionuklida koji pri raspadu emitira gama zraku te energije.

Uređaji koji se koriste za gama-spektrometriju mogu se podijeliti na uređaje niske te uređaje visoke razlučivosti. Energijska razlučivost mjeri sposobnost spektrometra da razlikuje fotone bliskih energija. Obično se navodi kao "puna širina na pola maksimuma" (FWHM) gama maksimuma pri unaprijed definiranoj energiji (npr. na energiji 1332,5 keV ^{60}Co ili 661,6 keV ^{137}Cs). Spektrometri niske razlučivosti koriste se u ograničenoj mjeri za otkrivanje prisutnosti i identificiranje radioaktivnog materijala. Uglavnom sadrže scintilacijske detektore kao što su NaI(Tl), CsI(Tl), LBr₃ i dr., te su pogodni ručni prijenosni uređaji za inicijalna mjerenja na terenu (npr. granični prijelazi). Navedenim uređajima često nije moguće točno identificirati radionuklide zbog niske energijske razlučivosti (NaI(Tl) 7 % na 661,6 keV) odnosno uređaj nije u mogućnosti razlučiti maksimume koji su bliski po energiji.^{22,72} U nuklearnoj forenzici od velikog je značaja uporaba sofisticiranijih gama-spektrometara visoke razlučivosti. Njihova energijska razlučivost mnogo je bolja (oko 2 keV na 1332,5 keV ^{60}Co) od razlučivosti ručnih prijenosnih uređaja sa scintilacijskim detektorima, što omogućuje da se maksimumi gama zračenja s međusobno vrlo bliskim energijama mogu razdvojiti u spektru. Razlika u razlučivosti između dva detektora, NaI niske razlučivosti i detektora od kristala germanija visoke čistoće (HPGe, engl. *High Purity Germanium*) visoke razlučivosti prikazana je na spektrima nisko obogaćenog uranija, na slici 7.⁷³



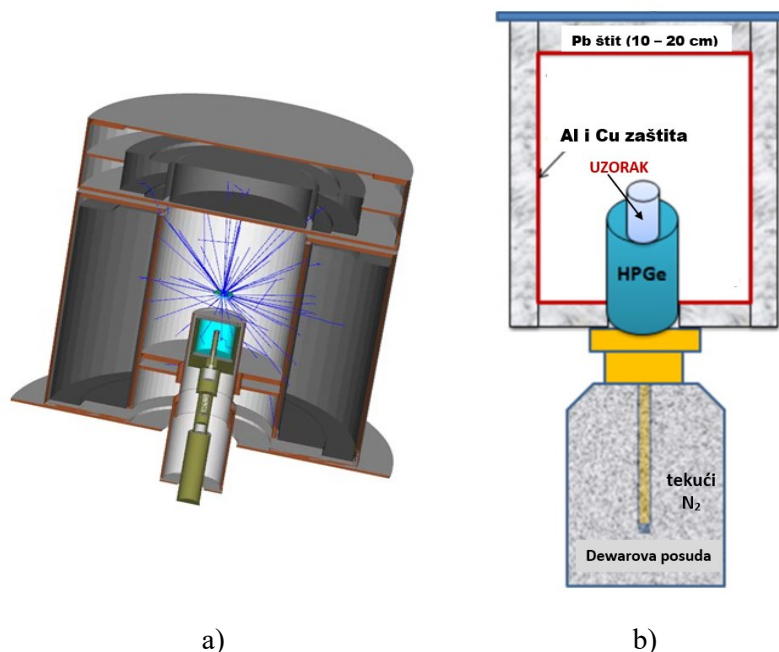
Slika 7. Spektri nisko obogaćenog uranija snimljeni NaI detektorom (crveno) i HPGe detektorom visoke razlučivosti (crno)

Metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti dobivamo informacije o specifičnoj aktivnosti radionuklida u pojedinom uzorku. U slučajevima lančanog raspada moguće je i indirektno određivanje aktivnosti radionuklida iz njihovih raspadnih produkata koji emitiraju gama zračenje. Detektorski sustav gama-spektrometrije visoke razlučivosti je prikazan na slici 8 i sastoji se od detektora, pretpojačala, pojačala, multikanalnog analizatora, računala i programskog paketa za analizu dobivenog spektra.⁷³ Detektorski sustav za gama-spektrometriju visoke razlučivosti može biti stacionarni laboratorijski sustav ili prijenosni sustav za terenske analize.



Slika 8. Shema detektorskog sustava gama-spektrometrije visoke razlučivosti

Najvažniji dio navedenog sustava je detektor od kristala germanija visoke čistoće (HPGe). Germanij je aktivni dio detektora u kojem se događa detekcija tj. apsorpcija fotona i stvaranje električnog signala, koji se upotrebom napona prikuplja na odgovarajućim elektrodama i dovodi do pretpojačala. Detektor je neophodno hladiti tekućim dušikom ili električnim hlađenjem. Oko detektora nalazi se vakuum, koji služi kao termička izolacija od okoline, a u šupljini u sredini detektora je termički spoj sa spremnikom tekućeg dušika, Dewarovom posudom, čime termalna pobuđenja elektrona iz valentne vrpce u vodljivu postaju zanemariva. Uzorak se obično mjeri u cilindričnoj posudi i postavlja se neposredno uz površinu detektora. Detektor se zajedno sa uzorkom nalazi u olovnom oklopu debljine oko 10 - 20 cm, kako bi se smanjio utjecaj okolnog (pozadinskog) zračenja na mjerenje.²² Navedeno je prikazano na slikama 9a i b.^{74,75}



Slika 9. a) Pozicija detektora, uzorka i olovnog oklopa u detektorskom sustavu, b) prikaz sustava: Dewarova posuda s tekućim dušikom, detektor, uzorak i olovni oklop

Detektor HPGe je potrebno povezati sa pretpojačalom, elektronikom za oblikovanje pulseva, pojačalom, multikanalnim analizatorom i računalom kako bismo dobili spektra. Vrijeme potrebno za akumuliranje pouzdanog gama spektra je promjenjivo i ovisi o svojstvima ispitivanog uzorka (npr. radioaktivnost uzorka, gustoća uzorka), specifikacijama detektora (efikasnost, veličina), konfiguraciji mjerenja i informacijama koje je potrebno izdvojiti iz gama spektra (identifikacija nuklida, kvantifikacija). Vrijeme potrebno za prikupljanje spektra je od nekoliko desetaka minuta pa do nekoliko sati ili dana u slučajevima niskih aktivnosti. Vrlo važna vrijednost za gama-spektrometrijski sustav je efikasnost detektora, a predstavlja omjer broja detektiranih gama fotona i broja emitiranih fotona iz uzorka. Veća učinkovitost omogućuje kraće vrijeme potrebno za prikupljanje reprezentativnog spektra ispitivanog uzorka i veću pouzdanost rezultata. Druga važna vrijednost je energijska razlučivost spektrometra. Detektorski sustav ima i određenu vremensku razlučivost, vremenski interval u kojem se može detektirati događaj. Sve interakcije koje se dogode unutar tog vremenskog intervala sustav detektora bilježi kao jedan signal. Vremenski interval u kojem se u brojaču odigravaju procesi i koji ne dozvoljavaju detektiranje sljedećeg fotona naziva se mrtvo vrijeme. Veća aktivnost uzorka povećava mrtvo vrijeme, a time se povećava vrijeme brojanja odnosno ukupno vrijeme mjerenja uzorka. Određene atomske jezgre prelaze iz pobuđenog stanja u osnovno kroz dva ili više gama raspada u vremenskim intervalima od približno 10^{-12} sekundi. Detektor takve brze

signale istovremeno detektira jer nadmašuju brzinu kojom ih oprema može obraditi. Ovi istodobni signali, zbrajaju se u jedan signal, ali se prikazuju na pogrešnoj energiji u spektru koja odgovara zbroju energija pojedinačnih signala (koincidentno zbrajanje). Za određivanje aktivnosti radionuklida u uzorku iz mjerenja fotona (maksimumi u spektru) pritom su potrebni daljnji izračuni i analize.²²

Spektrometri se prije mjerenja uzoraka moraju kalibrirati. Cilj energijske kalibracije je dobivanje veze između pozicija maksimuma u spektru i odgovarajućih energija gama zraka, odnosno definiranje odnosa između kanala i energije. Energijska kalibracija se izvodi na osnovu spektra kalibracijskog izvora koji emitira gama zrake s precizno poznatim energijama i povezivanjem izmjerene pozicije maksimuma sa odgovarajućim energijama. Kalibracijski izvori uglavnom sadržavaju više radionuklida čije kalibracijske energije pokrivaju cijeli energijski spektar od interesa. Energija je najčešće linearna funkcija kanala. Pod eksperimentalnom kalibracijom efikasnosti se podrazumijeva kalibracija detektora na efikasnost maksimuma totalne apsorpcije. Kalibracijom efikasnosti uspoređuju se poznate aktivnosti radionuklida u kalibracijskom standardu s brojem impulsa detektiranih tijekom vremena mjerenja. Efikasnost detekcije ovisna je o energiji emitiranog fotona te na nju utječu veličina i oblik detektora te geometrija i sastav materijala. Kalibracija efikasnosti rezultira krivuljom efikasnosti detektora kao funkcije energije za određenu geometriju i energijsko područje. Kalibracijski standardi često se razlikuju od stvarnih uzoraka (gustoća, kemijski sastav), stoga su potrebne i dodatne korekcije zbog atenuacije fotona u uzorku i koincidentnog sumiranja.²² Određivanje efikasnosti moguće je i bez izvora gama zračenja, a za takve matematičke kalibracije dobivene modeliranjem koriste se razni programski paketi (ISOCS, LabSOCS, ANGLE, GESPECOR i dr.).⁷⁶⁻⁷⁸ Veličina i oblik kristala imaju značajan utjecaj na efikasnost mjerenja. Gama-spektrometrija se može primijeniti na širok raspon tipova i konfiguracija uzoraka. Ispitivani uzorci obično se mogu analizirati bez pripreme uzorka. Za kvantifikaciju sadržaja radioaktivnog materijala važna je konfiguracija mjerenja te je potrebna usporedba s referentnim uzorkom sličnim ispitivanom materijalu ili je potrebna tehnika modeliranja. Kritična svojstva uzorka koja mogu utjecati na gama-spektrometrijsko mjerenje uključuju: aktivnost uzorka, zaštitu uzorka i prisutnost drugih radioaktivnih materijala koji emitiraju gama zračenje, a koji mogu interferirati sa zračenjem ispitivanog materijala.⁷¹

Prednosti gama-spektrometrije visoke razlučivosti su što je potpuno nedestruktivna metoda kojom se čuvaju druge vrste forenzičkih dokaza. Uzorci i predmeti mogu se analizirati bez

rastavljanja predmeta. Prije analize potrebna je mala ili nikakva priprema uzorka. Iz jednog mjerenja može se odrediti veći broj radionuklida, direktno ili preko produkata raspada. Jeftinija je metoda u usporedbi s destruktivnim tehnikama. Nedostaci gama-spektrometrije visoke razlučivosti su manja osjetljivost od alfa spektrometrije ili spektrometrije masa zbog relativno niske učinkovitosti detektora i visokog pozadinskog zračenja. Kod nepoznatih uzoraka i neobičnih geometrija određivanje efikasnosti postaje kompleksnije što povećava mjernu nesigurnost. Za gama-spektrometre visoke razlučivosti potrebno je hlađenje tekućim dušikom. Gama-spektrometrijom visoke razlučivosti ne mogu se odrediti pojedini radionuklidi u nuklearnoj forenzici kao npr. izotop ^{242}Pu zbog svoje niske specifične aktivnosti i vrlo male vjerojatnosti emisije gama zračenja pri alfa raspadu u ^{238}U .³²

2.7.2. Metoda rendgenske fluorescencije

Metoda rendgenske fluorescencije (XRF) bazira se na pobuđivanju atoma ispitivanog uzorka rendgenskim zračenjem, što rezultira emisijom zračenja iz materijala, karakterističnog za elementni sastav. Te informacije daju kvalitativnu i kvantitativnu sliku o elementnom sastavu uzorka. U mnogim vrstama nuklearnog ili drugog radioaktivnog materijala, najveći dio mase uzorka sastoji se od neradioaktivnih izotopa, a takvi elementi mogu se određivati različitim tehnikama. Metoda XRF se koristi za određivanje većine elemenata koji bi mogli biti prisutni u uzorcima, analiza je kratka (nekoliko minuta), stoga je često prvi izbor za određivanje elemenata u nuklearnom forenzičkom ispitivanju.⁷⁹ Za uzorke nepravilnog oblika i grubo zrnate praškaste uzorke potrebne su geometrijske korekcije ili upotreba standardnih referentnih materijala kako bi se osigurala točna mjerenja. Nadalje, neke matrice uzoraka predstavljaju jedinstvene izazove za XRF. Na primjer, u uzorcima bogatim uranijem mogu se generirati spektralne smetnje koje onemogućuju određivanje određenih elemenata, poput molibdena i cirkonija.^{71,80}

2.7.3. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja

Prolazom kroz kristal, rendgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. U određenim smjerovima, strogo određenom periodičnošću odnosno simetrijom kristala, raspršene zrake konstruktivno interferiraju dajući difrakcijske maksimume, koji zajedno tvore

difrakcijsku sliku kristala. Svakom skupu mrežnih ravnina pripada jedan difrakcijski/ogibni maksimum, iako neki maksimumi mogu biti pogašeni zbog postojanja određenih elemenata simetrije za danu kristalnu strukturu. Položaj difrakcijskih maksimuma uvjetovan je oblikom i veličinom jedinične ćelije, dok intenzitet difrakcijskih maksimuma ovisi o vrsti atoma i njihovom položaju u jediničnoj ćeliji ispitivanog kristala. Prema tome kakav je uzorak metoda difrakcije rendgenskog zračenja (XRD) dijeli se na metodu jediničnog kristala i metodu praha. Metoda XRD je nedestruktivna i koristi se za određivanje kemijskog sastava (raspored atoma u kristalnim ili polikristalnim materijalima kao što su rude, metali, keramika i oksidi) nuklearno-forenzičkog uzorka.⁸¹ Nuklearni ili drugi radioaktivni materijal može se sastojati od jedne ili mješavine nekoliko kristalnih faza ili može biti nekristaliničnog sastava, npr. staklo.⁸² Iako je XRD analiza sama po sebi nedestruktivna, uzorak se obično unosi u instrument na takav način da se osigura ravna površina za analizu. Druge vrste uzoraka mogu se analizirati XRD-om, ali mogu zahtijevati prilagodbu, kao što je usitnjavanje alikvota uzorka u fino zrnati prah. S obzirom na to da je XRD metoda kojom se mogu identificirati kristalne faze u materijalu, za neuređene amorfne materijale, kao što je npr. staklo, nije pogodna budući da takvi amorfni sustavi nemaju difrakcijske maksimume.^{12,71}

2.7.4. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom

Komercijalno dostupni instrumenti za pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM) imaju mogućnost povećanja do 100 000 puta, otkrivajući fizikalne karakteristike veličine 10^{-9} m, dok optički mikroskopi imaju mogućnost povećanja oko 1500 puta. Uporaba SEM omogućuje kvalitativna opažanja i kvantitativna mjerenja (kao što su dimenzije pojedinačnih zrna) na mikroskali.^{12,71} Većina SEM instrumenata ima dva načina rada, omogućuje dvodimenzionalne (2D) slike visoke razlučivosti (mikro- do nano-struktura uzorka) i omogućuje određivanje elementnog sastava (na mikro- do nanoskali).⁸³ SEM je posebno korisna metoda za procjenu heterogenosti uzorka, što može dovesti do dodatnog alikvotiranja i analiza. Iako je SEM nominalno nedestruktivan, u većini slučajeva uzorak je potrebno pripremiti za analizu. Većina uzoraka treba postaviti u SEM komoru za uzorke. Kako se SEM mjerenja izvode u visokom vakuumu, rahli radioaktivni prah se može raspršiti unutar komore za uzorke, kontaminirati i potencijalno oštetiti instrument kao i ugroziti sigurnost laboratorijskog osoblja. Određivanje

elementnog sastava se postiže na ravnoj površini uzorka, što zahtjeva pripremu uzorka, ali rezultira uništavanjem morfologije površine uzorka.

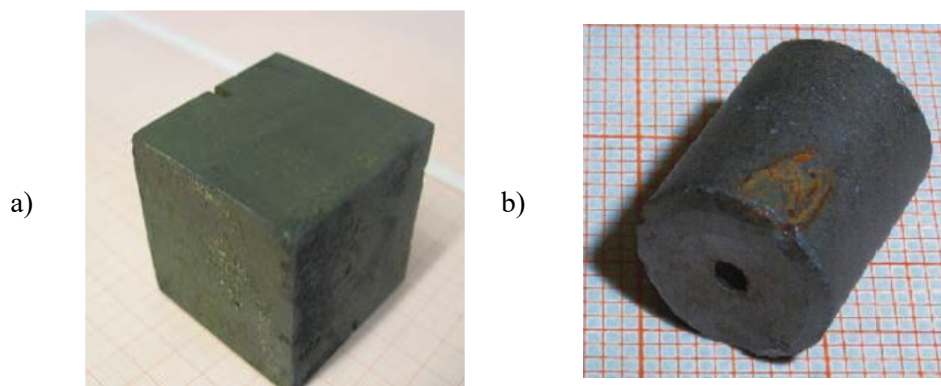
Mnogi SEM instrumenti imaju mogućnost i energijske disperzivne spektroskopije (EDS, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) što omogućuje prostornu razlučivost elementne analize uzoraka na mikroskali. Uzorak u mikroskopu ozrači se visokoenergijskim elektronima i promatra se emitirano rendgensko zračenje koje je karakteristično za pojedini element. Korištenjem SEM/EDS moguće je odrediti elementni sastav 'točaka' na površini uzorka (u mjerilu od 10^{-6} m) kao i generiranje elementnih 'mapa' površine uzorka, otkrivajući heterogenosti koje možda neće biti vidljive uporabom optičke mikroskopije.^{71,84} Metoda SEM/EDS ima mnogo primjena u nuklearnoj forenzici. Na primjer, moguće je promatrati položaje uranija u samom uzorku ili razlike u elementnom sastavu između različitih zrna i populacije zrna u uzorku praha.

2.8. Istraživanja u nuklearno-forenzičkim slučajevima

2.8.1. „Heisenbergova kocka“

Otkriće fisije potaklo je mnoge istraživačke nuklearne projekte kao i utrku u nuklearnom naoružanju. Jedan dio nuklearne forenzike često se naziva "nuklearna arheologija" jer primjenjuje metodologije nuklearne forenzike za dobivanje odgovora na pitanja od povijesnog interesa. U nekom trenutku u Heisenbergovom projektu u Njemačkoj metalni uranij pokazao se kao najprikladniji oblik za daljnje nuklearne eksperimente. Amerikanci 1945. godine otkrivaju skriveni uranij u Njemačkoj. Materijal je bio u obliku metalnih kocki (koje su sadržavale prirodni omjer izotopa uranija) i svaka je imala masu od oko 2,4 kg. Pronađeno je 659 kocki. Posljednji eksperiment koji su njemački istraživači izveli, takozvani "B-8", sastojao se od 664 kocki, što znači da je 5 nedostajalo. Dvadesetak godina kasnije, dječaci koji su se igrali u rječici "Loisach" uočili su čudan crni kamen, kubičnog oblika, vrlo tvrd i izuzetno težak. Navedena kocka je 2002. godine istražena te je nazvana „Heisenbergova kocka“.³ Mayer i suradnici objavili su rezultate istraživanja 2011. godine.³ Za Heisenbergovu kocku određena je starost, dobiven je datum proizvodnje rujan 1943. ($\pm 0,5$ godina), iako određena starost materijala ne odražava vrijeme strojne obrade metala uranija na zadanu geometriju, niti opisuje vrijeme proizvodnje metala. Potvrđeno je da uzorak nije bio izložen značajnom broju neutrona,

gruba procjena plutonija proizvedenog u eksperimentima provedenim u Heisenbergovom subkritičnom sklopu sugerira omjer $n(^{239}\text{Pu})/n(^{238}\text{U})$ manji od 10^{-14} . Metode nuklearne forenzike omogućile su da se dokaže autentičnost uzorka uranija. Taj rezultat potvrdio je njemačke nuklearne projekte ranih 1940-ih. Na slici 10a prikazana je „Heisenbergova kocka“ porijeklom iz njemačkih nuklearnih projekata ranih 1940-ih godina.^{1,3}



Slika 10. a) „Heisenbergova kocka“ porijeklom iz njemačkih nuklearnih projekata ranih 40-ih godina, b) gorivni pelet porijeklom iz RBMK-1500 reaktora, Ignalina, Litva

2.8.2. Krađa nuklearnih gorivnih peleta

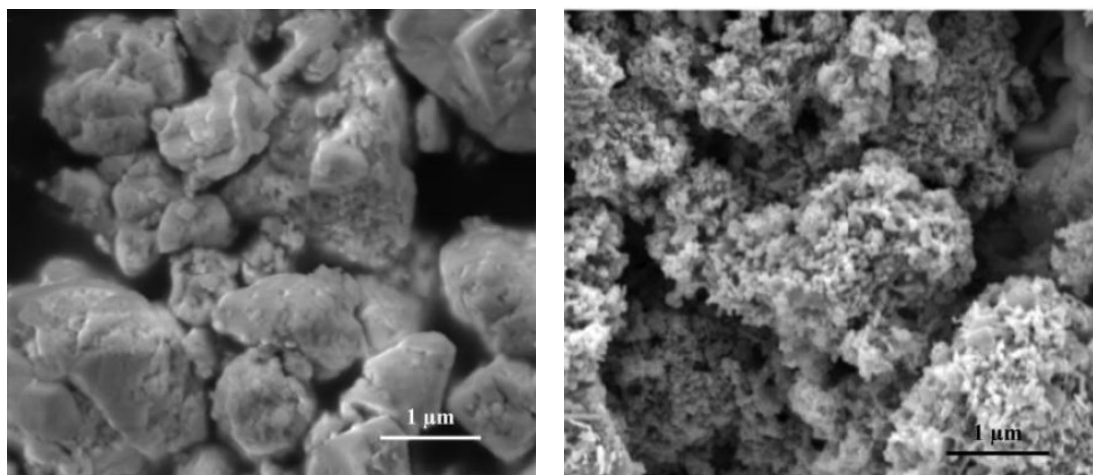
Fizikalni, izotopni i kemijski parametri uranijevih i/ili plutonijevih gorivnih peleta daju izravne informacije o tipu nuklearnog reaktora za koji su navedene pelete proizvedene. Svaka vrsta reaktora, tlakovodni reaktor (engl. *Pressurized Water Reactor*, PWR), vrelovodni reaktor, (engl. *Boiling Water Reactor*, BWR), teškovodni reaktor (engl. *Pressurised Heavy Water Reactor*, PHWR), reaktor hlađen vodom moderiran grafitom (engl. *Light Water Graphite Reactor*, LWGR/RBMK) koristi karakteristične pelete određenih dimenzija. Gorivni peleti mogu imati udubljenje ili rupu u sredini, koje služe kao prostor za plinovite produkte koji nastaju tijekom ozračivanja u reaktoru.¹ Takve su karakteristike opažene u nuklearnom forenzičkom slučaju iz 2003. godine, kada su na analizu zaprimljena 4 gorivna peleta iz Litve koja su sadržavala uranij. Sva četiri cilindrična peleta bila su sličnih dimenzija i imala su jednu konkavnu bočnu površinu s rupom u sredini (slika 10b).⁸ Određeni su fizikalni parametri peleta te su sva četiri peleta pojedinačno analizirana gama-spektrometrijom visoke razlučivosti. Wallenius i suradnici su objavili rezultate ispitivanja.⁸⁵ Analiza je potvrdila da sva 4 uzorka

imaju identični sadržaj izotopa, sadrže oko 87 % uranija, od toga je 1,9860012 % ^{235}U , što predstavlja obogaćeni uranij. Metodama TIMS i MC-ICP-MS određeni su izotopi ^{234}U i ^{236}U (manje od 0,015 %). Određene su i kemijske nečistoće metodom ICP-MS, te je utvrđeno da su uzorci sadržavali Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Zn. Radiokronometrijom je određena starost uzoraka koristeći kronometar $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ kako bi se dobile informacije o datumu kada je materijal proizveden i na taj način identificirati proizvodnju ili seriju. Rezultati su pokazali da su navedeni peleti proizvedeni krajem 1990. Dobiveni podaci u ovom slučaju uspoređeni su s bazom podataka koja je dala nedvosmislen odgovor. Već dimenzije gorivnih peleta i izotopni omjer ^{235}U bili su dovoljni za identifikaciju tipa reaktora, RBMK-1500, reaktor ruskog tipa hlađen vodom, moderiran grafitom. Model reaktora RBMK-1500 postoji jedan na svijetu, Ignalina 2 u Litvi. Kriminalističkom obradom utvrđeno je da je nuklearno gorivo ukradeno 1992. godine, od strane troje zaposlenika nuklearne elektrane Ignalina 2 u Litvi.^{1,8}

2.8.3. Slučaj zaplijene zelenog praha u ilegalnom laboratoriju za drogu

Početkom 2009. policija je pretresla je tajni laboratorij za drogu u predgrađu glavnog grada Australije. Tijekom pretrage laboratorija pronađena je mala staklena posuda s natpisom "Gamma Source" koja je sadržavala zeleni prah. Prah je bio radioaktivan. Uzorak je dobio identifikacijsku oznaku NSR-F-130509. Zeleni prah mase 41,9 g nalazio se u maloj, prozirnoj staklenoj posudi s metalnim poklopcem. Keegan i suradnici objavili su rezultate analize materijala 2014. godine.⁸⁶ Gama-spektrometrijom visoke razlučivosti određeni su radioizotopi i utvrđeno je da uzorak sadrži uranij, da se radi o prirodnom omjeru izotopa uranija te da materijal nije ozračivan u reaktoru, ne sadrži izotope ^{232}U i ^{239}Pu .⁸⁶ Ostali fizijski i aktivacijski produkti nisu detektirani. Prah je bio homogen, sastojao se od jedne faze, veličina čestica iznosila je približno 0,5-1,0 μm u promjeru, a uočene su i veće čestice u materijalu (~10-100 μm) odnosno aglomeracije sitnijih čestica (slika 11).⁸⁶ EDS analizom utvrđeno je da se prah pretežno sastoji od uranija i kisika. Rezultati analiza uzorka NSR-F-130509 uspoređeni su s rezultatima dobivenim analizom koncentrata uranijevih ruda (engl. *Uranium Ore Concentrates*, UOC) iz raznih rudnika u Australiji i izvan nje. Utvrđeno je slaganje rezultata uzorka NSR-F-130509 s uzorkom koncentrata uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen u Australiji. SEM slike oduzetog uzorka NSR-F-130509 te usporednog praškastog uzorka UOC iz rudnika Mary Kathleen prikazuju razliku u mikrostrukturi sitnijih zrna. Mikrostrukturna analiza upućuje na to da bi ta

dva uzorka mogla imati nešto drugačije povijesti obrade, najvjerojatnije različite temperature i/ili vremena sušenja.



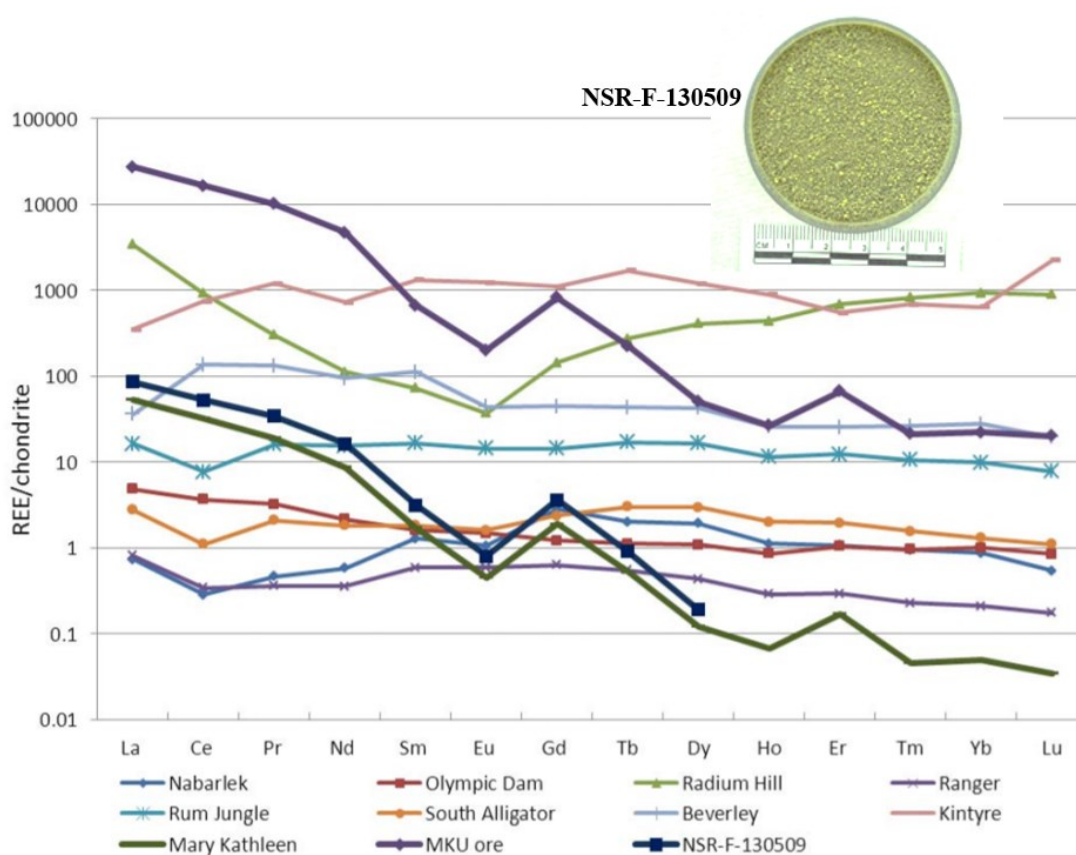
a)

b)

Slika 11. a) SEM slika oduzetog uzorka (NSR-F-130509) iz Australije, b) usporednog praškastog uzorka koncentrata uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen (86)

Rezultati XRD pokazali su da u uzorku NSR-F-130509 prevladava faza $\text{UO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ s raznim drugim manjinskim fazama koje sadrže uranij, dok u uzorku koncentrata uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen prevladava U_3O_8 kao glavna faza s drugim manjinskim fazama koje sadrže uranij. Analiza je potvrdila da uzorak sadrži uglavnom uranij te S, Fe i Si u tragovima. Udio izotopa uranija analiziran je i metodom ICP-MS u zaplijenjenom uzorku i u uzorku koncentrata uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen, a rezultati su potvrdili početne rezultate gama-spektrometrije. Potvrđen je prirodni omjer izotopa uranija u oba uzorka. Uzorak NSR-F-130509 sadrži $0,7782 \pm 0,0033$ g U/g uzorka, dok uzorak koncentrata uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen sadrži $0,7754 \pm 0,0033$ g U/g uzorka. Određena je starost oba uzorka (koristeći $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ kronometar) i razlika u starosti između uzoraka iznosila je 3,5 godine. Za NSR-F-130509 dobiven je datum 17. siječnja 1964. (± 233 dana), a za koncentrat uranijeve rude iz rudnika Mary Kathleen datum 11. ožujkom 1967. (± 223 dana), a to je procjena vremena od posljednjeg kemijskog pročišćavanja matičnog radionuklida iz radionuklida potomka. Varga i suradnici objavili su rezultate određivanja izotopnih omjera olova i stroncija i utvrđeno je da su omjeri poprilično slični u oba uzorka, a različiti od niza drugih uzoraka koncentrata uranijeve rude iz različitih rudnika.⁸⁷ Oba uzorka sadržavala su elemente Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Zr, elemente rijetkih zemalja (osobito La i Ce) i Th.⁸⁸ Na slici 12. prikazani su kondritom

normalizirani profili elemenata rijetkih zemalja u uzorku oduzetog zelenog praha (NFS-F-130509) i u uzorcima koncentrata uranijeve rude iz različitih rudnika.⁸⁷ Analizirani zeleni koncentrat uranijeve rude (NSR-F-130509) pokazuje sličnu zastupljenost elemenata rijetkih zemalja kao i koncentrat uranijeve rude iz bivšeg rudnika uranija u Mary Kathleen. Primjenom ionske kromatografije utvrđeno je da je jedini anion prisutan u značajnim koncentracijama u procjednoj vodi zaplijenjenog zelenog uzorka bio SO_4^{2-} , dok su Cl^- i NO_3^- bili prisutni samo u tragovima. Kod uzorka iz radnika Mary Kathleen rezultati su bili slični, značajnije koncentracije je SO_4^{2-} te Cl^- i NO_3^- i F^- samo u tragovima. Prisutnost SO_4^{2-} sugerira da je H_2SO_4 korišten u obradi NSR-F-130509, a ne HCl.



Slika 12. Prikaz kondritom normaliziranog profila elemenata rijetkih zemalja te profila uzorka oduzetog u Australiji (NFS-F-130509)

Uzimajući u obzir sve navedeno, utvrđeno je da je oduzeti zeleni koncentrat uranijeve rude porijeklom iz rudnika Mary Kathleen.^{1,86} Mary Kathleen je napušteni otvoreni rudnik i mlin koji se nalazi u sjeverozapadnom Queenslandu u Australiji. Bilo je to metamorfno ležište s primarnim mineralom uraninitom i glavnim jalovim mineralima rijetkih zemalja alanit, apatit,

amfiboli i feldspati (ukupna proizvodnja 8882 t U_3O_8). Rudnik/mlin Mary Kathleen imao je dva razdoblja rada, 1958. – 1963. i 1976. – 1982. Proces mljevenja tijekom ta dva razdoblja bio je različit. U prvom razdoblju koristio se magnezijev oksid za taloženje dok je u drugoj fazi korišten amonijak. Određena starost NSR-F-130509 uzorka je realna (preklapa se s aktivnim razdobljem rada rudnika), ali na temelju kationskih nečistoća (pouzdan otisak materijala), pretpostavlja se da je uzorak najvjerojatnije nastao u kasnijem proizvodnom razdoblju kada je amonijak kao taložni reagens zamijenio magnezijev oksid.⁸⁶

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Istraživani materijali

Materijali od interesa za ovo istraživanje su nuklearni i drugi radioaktivni materijali koji se mogu pronaći izvan regulatornog nadzora. Nuklearni materijali uključuju radionuklide U, Pu, Th i njihove raspadne produkte u različitim fazama nuklearnog gorivnog ciklusa (ruda, koncentracije rude - žuti kolač, uranijavi oksidi i dr.). Drugi radioaktivni materijali uključuju radioaktivne izvore koji se inače koriste u industriji ili medicini, npr. ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am i dr., zatvoreni radioaktivni izvori, otvoreni radioaktivni izvori, radioaktivni otpad) te prirodne izvore ionizirajućeg zračenja (NORM) i prirodne radioaktivne tvari sa svojstvima promijenjenim korištenjem tehnoloških postupaka (TENORM) koji mogu sadržavati U, Th i njihove raspadne produkte.

Zbog svoje prirode i potencijalne uporabe nuklearni i radioaktivni materijali nalaze se unutar nadzora regulatornih tijela nadležnih za radiološku i nuklearnu sigurnost, stoga je dostupnost uzoraka nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala za ovo istraživanje ograničena.

Materijali koji su analizirani u ovom istraživanju prikazani su tablici 6. Podijeljeni su u pet skupina i predstavljaju materijale koji se u bilo kojem trenutku mogu naći izvan regulatornog nadzora i pokrenuti neki novi slučaj nuklearne forenzike u Hrvatskoj.

Navedeni uzorci iz tablice 6. raspoređeni u 5 skupina detaljnije su opisani u poglavlju 3.3.

Tablica 6. Popis analiziranih uzoraka u okviru ovog rada

R.br.	Istraživani materijali - uzorci		
	Izvor uzorka	Vrsta uzorka	Oznake uzoraka
1	Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja	Kontaminirani uzorci tla	B1, B2, B3, B4
2	Sanacija skladišta radioaktivnog otpada - bačve	Cementirane bačve i bačve s troskom	A3, A15, A31, A32, A18
3	Epruvete s prahom nepoznatog porijekla	Prah (različite boje)	U1, U2, U3, U4, U5, U6
4	Prah nepoznatog porijekla	Sivi prah (bulk)	C1, C2, C3
5	Slučaj Karasovići	- Prah iz plastičnog spremnika i platnene vrećice - Nakit (narukvice i ogrlice)	I-10, I-11 II-1, II-2, II-3, II-4, II-5, II-6, II-7, II-8, II-9

3.2. Metode i instrumenti

Temeljna analitička metoda u ovom radu za analizu uzoraka navedenih u tablici 6. je gama-spektrometrija visoke razlučivosti (detektor HPGe). Cilj istraživanja bio je prilagoditi metodu gama-spektrometrije visoke razlučivosti, koja se inače primjenjuje u radioekologiji, za primjenu u nuklearnoj forenzici u kojoj se pojavljuju radioaktivniji uzorci s neočekivanim radionuklidima i u neuobičajenim geometrijama.

Za određivanje forenzičkih otisaka potrebno je primijeniti i dodatne metode. S obzirom na to da se radi o izvorima ionizirajućeg zračenja uvijek postoji opasnost od površinskog radioaktivnog onečišćenja te kada god je moguće primjenjuju se nedestruktivne metode. Dodatne metode koje su se koristile u okviru ovog rada, a koje se inače primjenjuju u nuklearnoj forenzici su difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku (XRD), metoda rendgenske fluorescencije (XRF) i pretražna elektronska mikroskopija (SEM) s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS).

Prilikom svake sumnje na nuklearni ili radioaktivni materijal prvo se primjenjuju radiološke metode s ciljem određivanja radiološke opasnosti i mjera opreza, a pri tome je neophodna i uporaba zaštitnih sredstva kako bi se opasnost od ozračivanja i širenja površinskog radioaktivnog onečišćenja svela na najmanju moguću mjeru. Osobna zaštitna sredstva čine zaštitne rukavice, zaštitni nazuvci, jednokratna nepropusna zaštitna odijela (tyvek) i zaštitne maske.

3.2.1. Mjerenje brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta, površinskog radioaktivnog onečišćenja i preliminarna identifikacija radionuklida

Početak rada s radioaktivnim izvorima započinje mjerenjem brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta $H^*(10)/t$, mjerenjem površinskog radioaktivnog onečišćenja ili uzimanjem briseva s odgovarajućih površina i naknadnim mjerenjem kojim se utvrđuje nazočnost i sadržaj radionuklida u brisu (alfa, beta, gama zračenje) te preliminarnom identifikacijom radionuklida. Identifikacija i kategorizacija radioaktivnog materijala na terenu izvode se uporabom ručnih uređaja za određivanje brzine doze ionizirajućeg zračenja odnosno brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta, $H^*(10)/t$, te ručnim gama-spektrometrima sa scintilatorskim detektorima (NaI(Tl) ili dr.) koji su niske razlučivosti, ali su pogodni za preliminarnu identifikaciju radionuklida.⁸⁹

U ovom istraživanju korišteni su niže navedeni prijenosni instrumenti u ambijentalnim uvjetima:

- CANBERRA RADIAGEM 2000 - prijenosni uređaj za mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja i za mjerenje površinskog radioaktivnog onečišćenja (detektor: energijski kompenzirani GM detektor za gama i rendgensko zračenje, mjerni raspon: $0,01 \mu\text{Sv h}^{-1}$ do 100 mSv h^{-1} , energijski raspon (IEC 60846): 40 keV do 1,5 MeV, točnost: $\pm 15 \%$; vanjski detektori: Alfa-beta sonda SAB 100, Alfa-beta-gama sonda SABG 15 i Gama sonda SG-2R)
- THERMO SCIENTIFIC FHZ 672 E10 - prijenosni uređaj za mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja (detektor: 750 cm^3 organski scintilacijski materijal, mjerno područje: do $100 \mu\text{Sv h}^{-1}$, energijski raspon: 48 keV – 4,4 MeV)

- THERMO SCIENTIFIC ESM FH 40 G-L10 - prijenosni uređaj za mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja (detektor: proporcionalni brojač, mjerni raspon: 10 nSv h⁻¹ – 100 mSv h⁻¹, energijski raspon: 30 keV – 4,4 MeV)
- THERMO SCIENTIFIC FH 40 LAB-1 - prijenosni uređaj za mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja i za mjerenje površinskog radioaktivnog onečišćenja. Set sadrži uređaj za mjerenje brzine doze FH 40 G-L10, držač uzorka FHT 770 G i alpha-beta-gama sondu FHZ 732 GM (mjerni raspon: 0,1 – 10 000 cps, osjetljivost: (cps/Bq): ~ 15 % (²⁴¹Am), ~ 2 % (¹³⁷Cs), gama: ~ 4 cps / μSvh⁻¹ (¹³⁷Cs))
- FLIR IdentiFINDER 2 - prijenosni uređaj za mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja i identifikaciju radionuklida - gama spektrometar (detektori: GM (visoke brzine doze), NaI (gama), ³He proporcionalni brojač (neutroni); energijski raspon: 20 keV - 3 MeV; mjerni raspon: 0,000 μSv h⁻¹ – 10 mSv h⁻¹; gama spektri: 1024 kanala, 3 MeV; identifikacija radionuklida: prema ANSI N42.34, razlučivost: ≤ 8 % FWHM na 662 keV na 20,0 °C)

3.2.2. Gama-spektrometrija visoke razlučivosti

Za analizu navedenih materijala ovisno o pojedinom slučaju korišteno je ukupno 5 uređaja za gama-spektrometriju visoke razlučivosti opremljenih poluvodičkim detektorima HPGe čije su specifikacije prikazane u tablici 7. Navedeni uređaji za gama-spektrometriju visoke razlučivosti primjenjuju se u radioekologiji, za analizu uzoraka iz okoliša. Za svaki detektor osigurano je kontinuirano hlađenje tekućim dušikom spajanjem na Dewarovu posudu te olovni oklop radi smanjenja utjecaja pozadinskog zračenja. Uzorci su uglavnom mjereni u cilindričnim posudama točno određenog volumena i sastava koje se postavljaju na detektor. Iznimka su uzorci iz skupine 2, bačve (oznake uzoraka: **A3**, **A15**, **A31**, **A32** i **A18**) koje su mjerene na lokaciji skladišta radioaktivnog otpada prijenosnim detekcijskim sustavom te uzorci iz skupine 3, obojeni prah nepoznatog porijekla u epruvetma koje se nisu mogle otvoriti bez destrukcije pa su mjerene postavljanjem direktno na detektor u različitim orijentacijama (oznake uzoraka: **U1**, **U2**, **U3**, **U4**, **U5** i **U6**).

Tablica 7. Specifikacije poluvodičkih HPGe detektora korištenih za analizu uzoraka

	Detektor Proizvođač Model	Razlučivost	Relativna efikasnost	Fizikalne karakteristike
1	Canberra GR2520 (REGe)	1,81 keV (FWHM) na 1,33 MeV 1,1 keV (FWHM) na 122 keV	28,3 %	Koaksijalni HPGe detektor s reverznom elektrodom (promjer: 54,5 mm, duljina: 49,5 mm, udaljenost od prozora: 5 mm)
2	Canberra GC2519 (SEGe)	1,76 keV (FWHM) na 1,33 MeV	25,4 %	Standardna koaksijalna elektroda, (promjer: 52 mm, duljina: 53 mm, udaljenost od prozora: 5 mm) *Pogodan za prijenosni detektorski sustav
3	Canberra GX3018 (XtRa)	1,8 keV (FWHM) na 1,33 MeV 0,875 keV (FWHM) na 122 keV	35,5 %	Koaksijalni HPGe detektor (promjer: 58,4 mm, duljina: 50,4 mm, udaljenost od prozora: 5 mm)
4	Canberra BE5030P (BEGe)	1,95 keV (FWHM) na 1,33 MeV 0,720 keV (FWHM) na 122 keV 0,480 keV (FWHM) na 5,9 keV	48 %	Aktivna površina: 5000 mm ² (aktivni promjer: 81 mm, debljina 30,5 mm, udaljenost od prozora: 5 mm, debljina prozora 0,6 mm, materijal prozora: carbon epoxy)
5	Canberra BE3830 (BEGe)	2,053 keV (FWHM) na 1,33 MeV 0,694 keV (FWHM) na 122 keV 0,554 keV (FWHM) na 59,5 keV 0,4387 keV (FWHM) na 5,9 keV	34 %	Aktivna površina: 3800 mm ² (aktivni promjer: 70 mm, debljina 30 mm, udaljenost od prozora: 5 mm, debljina prozora 0,6 mm, materijal prozora: carbon epoxy) *Pogodan za prijenosni detektorski sustav

Kalibracija energije i efikasnosti

Kalibracijski procesi u analizi radionuklida uključuju određivanje aktivnosti pomoću dva faktora: električnog signala (energije) i broja detektiranih fotona (efikasnost). Kalibracija se radi uz pomoć kalibracijskih standarda s poznatim količinama određenih dodanih radionuklida odabranih da emitiraju gama fotone u ciljanom rasponu energijskog spektra. Za potrebe ovog istraživanja korišteni su komercijalno dostupni certificirani kalibracijski standardi nabavljeni od Češkog metrološkog instituta ili tvrtke Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH. Za praškaste uzorke korišteni su kalibracijski standardi koji se sastoje od radionuklida raspoređenih u pješčanoj matrici u spremniku sličnom ili istom u kojem se mjere i uzorci nepoznate aktivnosti. U tablici 8. navedeni su radionuklidi, njihove gama energije, pripadajuće vjerojatnosti emisije fotona, aktivnost radionuklida i ukupna mjerna nesigurnost za kalibracijski standard. Aktivnosti radionuklida u kalibracijskom standardu se smanjuju s vremenom stoga je potrebna odrediti aktivnost za trenutak u kojem se radi kalibracija efikasnosti.^{22, 90}

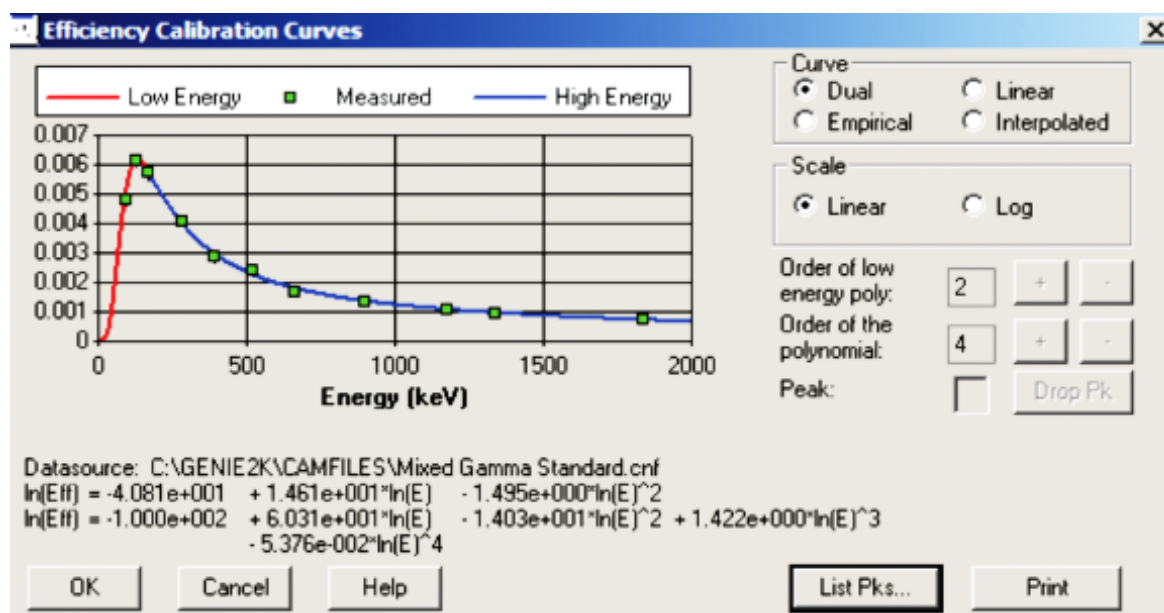
Tablica 8. Radionuklidi kalibracijskog standarda u pješčanoj matrici

Radionuklid	Vrijeme poluraspada / d ili g	Energija / keV	Vjerojatnost emisije γ zrake	Aktivnost / kBq	Ukupna mjerna nesigurnost
^{210}Pb	$22,3 \pm 0,2$ g	46,54	0,0425	11,2998	4,1 %
^{241}Am	$432,17 \pm 0,66$ g	59,54	0,363	1,16883	3,1 %
^{109}Cd	$462,6 \pm 0,7$ d	88,04	0,038	16,0543	3,1 %
^{139}Ce	$137,640 \pm 0,023$ d	165,85	0,799	0,76368	3,1 %
^{57}Co	$271,79 \pm 0,09$ d	122,07 i 136,43	0,856 i 0,106	0,58756	3,0 %
^{203}Hg	$46,595 \pm 0,013$ d	279	0,815	2,31583	3,1 %
^{60}Co	$5,272 \pm 0,001$ g	1173,23 i 1332,51	0,998 i 0,999	3,11799	3,0 %
^{137}Cs	$30,17 \pm 0,16$ g	661,62	0,846	2,59259	3,0 %
^{113}Sn	$115,09 \pm 0,04$ d	391,71	0,649	2,90487	3,0 %
^{85}Sr	$64,849 \pm 0,004$ d	513,99	0,993	3,7814	3,0 %
^{88}Y	$106,630 \pm 0,025$ d	898,02 i 1836,01	0,94 i 0,994	5,8571	3,0 %

Energijska kalibracija uključuje usklađivanje napona izmjenjenog signala sa specifičnom energijom fotona iz kalibracijskog standarda. Navedeni proces osigurava da izmjereni signal točno predstavlja energiju emitirane zrake radionuklida. Energijska kalibracija provodi se tako da se visini napona mjenjenog signala odnosno kanalu multikanalnog analizatora pridruži poznata energija fotona iz kalibracijskog standarda. Ovisnost između kanala i energije u ciljanom području je približno linearna pa se linearnom regresijom dobiva veza između broja kanala i energije za cijelo energijsko područje od interesa.

Kalibracijom efikasnosti uspoređuju se poznate aktivnosti radionuklida u kalibracijskom standardu s brojem impulsa detektiranih tijekom vremena mjerenja. Samo će dio fotona koje emitira kalibracijski standard biti detektiran. Efikasnost detektora ovisi o geometriji cjelokupnog sustava odnosno o prostornom kutu iz kojeg fotoni dolaze na detektor, ovisi o materijalu detektora, materijalu koji okružuje detektor (zaštitne kape i dr.) i atenuaciji u matrici izvora. Kalibracija efikasnosti se zbog toga radi za svaki geometrijski odnos. Kalibracija efikasnosti rezultira krivuljom efikasnosti detektora kao funkcije energije za određenu geometriju i energijsko područje.^{89,90} Na slici 13. prikazan je primjer na jednom uzorku izmjerenih efikasnosti i njima prilagođena funkcija efikasnosti detektorskog sustava. Dobivenu krivulju efikasnosti opisuju dvije funkcije, prva funkcija je za niske energije do 100 keV i

polinom je nižeg stupnja (na primjeru sa slike je to polinom drugog stupnja), označena crveno na slici, a drugi dio krivulje opisuje funkcija za visoke energije iznad 100 keV, polinom je višeg stupnja (na primjeru sa slike je to polinom četvrtog stupnja) i označena je plavo na slici. Zeleno označene točke su mjerene efikasnosti. Za određivanje efikasnosti bez izvora gama zračenja odnosno za matematičke kalibracije dobivene modeliranjem korišten je programski paket LabSOCS (engl. *Laboratory Sourceless Calibration Software*). Korišten je i programski paket ISOCS (engl. *In Situ Object Counting System Calibration Software*) za matematičke kalibracije prilikom uporabe prijenosnog detektorskog sustava. Efikasnost određenog detektorskog sustava određena je njegovom sposobnošću detekcije fotona u energetskom području od 5 keV do 2 000 keV.^{90,92}



Slika 13. Primjer funkcija efikasnosti detektorskog sustava u ovisnosti o energiji fotona emitiranih iz kalibracijskog standarda

Mjerenje pozadinskog zračenja

Mjerenje pozadinskog zračenja provodi se prije mjerenja uzorka. Mjeri se sezonski (4 puta godišnje), više dana, 300 000 s. Impulsi izmjenjenog pozadinskog zračenja na energijama od interesa oduzimaju se od impulsa uzorka pri izračunu aktivnosti.⁹¹

Korekcija samoatenuacije

Emitirani fotoni na svom putu prema detektoru prolaze kroz materijal uzorka i pri tome dolazi do samoatenuacije. Za uzorke sa značajnim razlikama u sastavu i gustoći od kalibracijskog standarda, atenuacija će se razlikovati na nižim energijama. Potrebno je izvršiti korekciju samoatenuacije zbog razlike u apsorpciji između uzorka i kalibracijskog standarda kako bi se dobila što točnija mjerenja. Korekcija samoatenuacije uzeta je u obzir tijekom kalibracije efikasnosti korištenjem kalibracijskog standarda koji je što sličniji gustoćom i sastavom ispitivanom uzorku (npr. vodena otopina radionuklida, radionuklidi raspoređeni u matrici pijeska i sl.). Za korekciju samoatenuacije korišteni su kalibracijski standardi te programski paketi za matematičke kalibracije Canberra LabSOCS i Canberra ISOCS.^{22,77}

Korekcija koincidentnog zbrajanja

Istodobni signali, poznati kao koincidentni događaji, zbrajaju se u jedan signal, ali se prikazuju na pogrešnoj energiji u spektru koja odgovara zbroju energija pojedinačnih signala. Navedeno je karakteristično za radionuklide koji emitiraju više fotona sa značajnim vjerojatnostima emisije istih. Kod radionuklida ^{60}Co i ^{88}Y koji se često nalaze u kalibracijskom standardu, koincidentni događaji su značajniji jer oba emitirana fotona imaju vjerojatnost emisije gotovo 100 %. Navedene sustavne pogreške javljaju se i kod drugih mjerenih radionuklida koji emitiraju 2 ili više fotona, neovisno o kalibraciji stoga je potrebno navedenu korekciju provoditi i prilikom kalibracije i prilikom mjerenja uzoraka. Korekcija koincidentnog zbrajanja može se provesti Monte Carlo simulacijom, bez potrebe za dodatnim mjerenjima ili pomoću drugih programa (faktorima koincidentnog zbrajanja). Za korekciju koincidentnog zbrajanja korišteni su kalibracijski standardi te programski paket za matematičke kalibracije Canberra LabSOCS. Korekcija koincidentnog zbrajanja provodi se pri kalibraciji efikasnosti, množenjem efikasnosti ϵ_E s faktorom koincidentnog zbrajanja.²²

Analiza spektara

Za akviziciju spektara, spremanje podataka o mjerenjima, traženje, određivanje i analizu maksimuma, kalibraciju energije i efikasnosti, uporabu konfiguriranih biblioteka radionuklida, identifikaciju radionuklida, izračune aktivnosti, mjernih nesigurnosti i minimalnih detektabilnih aktivnosti korišten je programski paket Genie 2000.^{93,94} Za određivanje

efikasnosti bez izvora gama zračenja, za matematičke kalibracije dobivene modeliranjem korišten je programski paket Canberra LabSOCS. Za matematičke kalibracije prilikom uporabe prijenosnog detektorskog sustava na lokaciji sanacije skladišta radioaktivnog otpada (bačve - uzorci **A3**, **A15**, **A31**, **A32**, **A18**) korišten je programski paket ISOCS.^{90,92-94}

Broj izmjerenih impulsa na određenim kanalima pretvara se u aktivnost radionuklida u uzorku, koristeći kalibracije energije i efikasnosti. Aktivnost radionuklida određuje se iz ukupnog broja impulsa u maksimumu. Određeni radionuklidi stvaraju više maksimuma jer emitiraju više fotona. Fotoni s manjom vjerojatnost emitiranja određenog fotona rezultiraju manjim maksimumom u spektru. Veći broj maksimuma na energijama od 0 do 100 keV posljedica je nerazlučivih fotona (fotona bliskih u energiji) stoga se izuzimaju iz analize. U spektru je vidljiva kontinuirana pozadina impulsa nastalih Comptonovom interakcijom u detektoru. Od ukupnog broja impulsa u maksimumu oduzima se broj impulsa Comptonove pozadine tog područja. Od određenog impulsa u maksimumu oduzimaju se impulsi prethodno mjenog pozadinskog zračenja u jedinici vremena pomnoženo s vremenom mjerenja uzorka (normalizacija na vrijeme). Svaki maksimum u spektru analizira se zasebno.²²

U tablici 9. navedene su specifičnosti određivanja aktivnosti za radionuklide od interesa za ovaj rad. Svi atomski i nuklearni podaci za radionuklide u okviru ovog rada preuzeti si iz LARA-biblioteke nuklearnih podataka za gama- i alfa-spektrometriju Nacionalnog Laboratorija Henri Becquerel iz Francuske.³² Na primjer, radionuklid ^{137}Cs će pri raspadu emitirati foton energije 661,655 keV, a vjerojatnost emisije gama fotona koji odgovara toj energiji je 85,01 %.³²

Tablica 9. Sažetak radionuklida od interesa sa radionuklidima i maksimumuma koji su korišteni prilikom određivanja njihove aktivnosti

Radionuklid od interesa	Mjereni radionuklid	Energija/ keV	Vjerojatnost emisije fotona/ %	Moguće interferencije (radionuklid – energija; vjerojatnost emisije fotona)
Uranijev niz				
²³⁸ U	²³⁴ Th	63,30 (2)	3,75 (8)	Th-232 (63,811 keV; 0,259 %) Bi-214 (768,356 keV; 4,892 %) Ac-228 (1001,69 keV; 0,0054 %)
	^{234m} Pa	766,361 (20)	0,323 (4)	
		1001,026 (18)	0,847 (8)	
²²⁶ Ra	²²⁶ Ra	186,211 (13)	3,555 (9)	²³⁵ U (185,720 keV; 57,0 %)
	²¹⁴ Pb	295,224 (2)	18,414 (36)	-
	²¹⁴ Bi*	351,932 (2)	35,60 (7)	²¹¹ Bi (351,03 keV; 13,00 %)
		609,312 (7)	45,59 (19)	-
		1120,287 (10)	14,91 (3)	-
	1765,494 (14)	15,31 (5)	-	
²¹⁰ Pb	²¹⁰ Pb	46,539 (1)	4,252 (40)	Rendgensko zračenje lantanoida
Torijev niz				
²²⁸ Ra	²²⁸ Ac*	338,320 (5)	11,4 (4)	²²³ Ra (338,282 keV; 2,85 %)
		911,196 (6)	26,2 (8)	-
		968,960 (9)	15,9 (5)	-
²²⁸ Th	²¹² Pb	238,632 (2)	43,6 (5)	²²⁴ Ra (240,986 keV; 4,12 %)
	²⁰⁸ Tl* ^o	583,187 (2)	85,0 (3)	²²⁸ Ac (583,391 keV; 0,120 %)
Aktinijev niz				
²³⁵ U	²³⁵ U	163,356 (3)	5,08 (3)	- ²²⁶ Ra (186,211 keV; 3,555 %) ²²⁷ Th (204,14 keV; 0,22 %) (204,98 keV; 0,16 %) (206,08 keV; 0,25 %) ²²⁸ Th (205,99 keV; 0,0188 %)
		185,720 (4)	57,0 (3)	
		205,316 (4)	5,02 (3)	
²²⁷ Ac	²²⁷ Th*	235,96 (2)	12,6 (6)	-
Ostali radionuklidi				
⁴⁰ K	⁴⁰ K	1460,822 (6)	10,55 (11)	²²⁸ Ac (1459,131 keV; 0,87 %)
¹³⁷ Cs	¹³⁷ Cs	661,655 (3)	85,01 (20)	-
⁶⁰ Co	⁶⁰ Co	1173,228 (3)	99,85 (3)	
		1332,492 (4)	99,9826 (6)	
¹²⁵ Sb	¹²⁵ Sb	427,874 (4)	29,55 (24)	
		600,597 (2)	17,76 (18)	
		635,950 (3)	11,32 (10)	
²⁴¹ Am	²⁴¹ Am	59,5409 (1)	35,92 (17)	
		98,97 (2)	0,0203 (4)	
¹⁵² Eu	¹⁵² Eu	121,7817 (3)	28,41(13)	
		344,2785 (12)	26,59 (12)	
		1408,013 (3)	20,85 (8)	
* Kod radionuklida je vjerojatan učinak koicidentnog zbrajanja koji zahtijevaju odgovarajuću korekciju ^o Radionuklid se mora korigirati za omjer grananja od 35,93 % kada se koristi za procjenu aktivnosti ²²⁸ Th ili ranijih nuklida u nizu raspada Th - Broj u zagradi označava mjernu nesigurnost, prema referenci 32				

Računanje specifične aktivnosti uzorka

Specifična aktivnost a radionuklida koji emitira gama zračenje u uzorku računa se prema izrazu (3.1):

$$a = \frac{n_{N,E} / t_g}{P_E \cdot \varepsilon_E \cdot q \cdot f_d \cdot f_{att,E} \cdot f_{tcs,E}} \quad (3.1)$$

Pri čemu je $n_{N,E}$ ukupni broj impulsa odgovarajućeg maksimuma na odgovarajućoj energiji:

$$n_{N,E} = n_E - n_{0,E} \cdot \frac{t_g}{t_0} \quad (3.2)$$

$n_{N,E}$ – neto površina maksimuma na energiji E (korigirano pozadinsko zračenje),

n_E – površina maksimuma na energiji E (bez korekcije pozadinskog zračenja),

$n_{0,E}$ – površina maksimuma na energiji E u spektru pozadinskog zračenja,

t_g – vrijeme mjerenja uzorka (*livetime*) u sekundama,

t_0 – vrijeme mjerenja pozadinskog zračenja (*livetime*) u sekundama,

P_E – vjerojatnost emisije gama zrake koja odgovara energiji E maksimuma,

ε_E – efikasnost detektora na energiji promatranog maksimuma,

q – količina uzorka (masa ili volumen),

f_d – korekcijski faktor za radioaktivni raspad,

$f_{att,E}$ – korekcijski faktor za samoatenuaciju u uzorku (geometrija),

$f_{tcs,E}$ – korekcijski faktor za koincidentno zbrajanje.

Specifična aktivnost izražava se u Bq po jedinici mase ili volumena uzorka (Bq kg⁻¹, Bq L⁻¹, Bq m⁻³).²² Rezultat mjerenja nije potpun bez pridružene mjerne nesigurnosti. Kombinirana nesigurnost može se izračunati jednostavnom kvadratnom propagacijom prema izrazu (3.3):^{95,96,97}

$$\frac{u_c(a)}{a} = \sqrt{\left(\frac{u(n_{N,E})}{n_{N,E}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_E)}{P_E}\right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon_E)}{\varepsilon_E}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(f_d)}{f_d}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{att,E})}{f_{att,E}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{tcs,E})}{f_{tcs,E}}\right)^2} \quad (3.3)$$

Proračun izmjerene nesigurnosti uključuje nesigurnost neto vršne površine, nesigurnost učinkovitosti i nesigurnost pozadinske fluktuacije, uz pretpostavku da je nesigurnost t_g zanemariva. Granice detekcije izračunate su prema normi HRN EN ISO 11929.⁹⁶

3.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na praškastom uzorku

Od uzoraka u okviru ovog rada navedenih u tablici 6. metodom difrakcije rendgenskog zraka na praškastom uzorku analizirani su uzorci iz 4. i 5. skupine, uzorci sivog praha nepoznatog porijekla oznaka **C1**, **C2** i **C3** te uzorci iz slučaja Karasovići, crni prah oznake **I-11** i uzorci nakita (kuglica i leptirić). Mjerenja su provedena na difraktometru PanAnalytical Xpert-Pro opremljenom rendgenskom cijevi s bakrenom anodom u Bragg-Brentano geometriji, u rasponu $2\theta^\circ$ od 4 do 65° , u kontinuiranom načinu rada s veličinom koraka od $0,001^\circ 2\theta$ i postavkama generatora od 40 kV i 40 mA. Praškasti uzorci stavljeni su na silicijevu pločicu kao držač s nultom pozadinom. Mjerenja na uzorcima nakita (1 kuglica i 1 leptirić s 2 različita uzorka nakita) provedena su s istim postavkama kao praškasti uzorci, s razlikom u veličini koraka od $0,02^\circ 2\theta$. Uzorci su stavljeni u odgovarajuće držače. Rezultati su uspoređeni s javno dostupnim podacima - PDF-4/Minerals 2015 baza podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke (engl. *The International Centre for Diffraction Data*, ICDD).^{98,99} CIF datoteke pohranjenih struktura u bazi ICDD unesene su u programski paket X'Pert pro i izvršena je identifikacija kristalnih faza.

3.2.4. Metoda rendgenske fluorescencije

Metoda rendgenske fluorescencije primijenjena je uzorke sivog praha nepoznatog porijekla, oznaka **C1**, **C2** i **C3**. Korišten je prijenosni analizator XRF X-MET8000 Optimum GEO proizvođača Hitachi, Japan. Anoda je od rodija, maksimalni napona rendgenske cijevi iznosi 50 kV, a maksimalna struja $200 \mu\text{A}$. Uređaj ima SSD detektor od 10 mm^2 te 6 ugrađenih filtra koji uklanjaju spektralne interferencije. Uređaj nudi dvije opcije kalibracije – opcija rude i opcija tlo te ima mogućnost određivanja elemenata od Mg do U.

3.2.5. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom

Uzorci sivog praha nepoznatog porijekla iz skupine 5, oznaka **C1**, **C2** i **C3** analizirani su metodom pretražne elektronske mikroskopije s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM/EDS). Navedenom metodom može se odrediti elementni sastav pojedinih čestica. Uzorak u mikroskopu se ozrači visokoenergijskim elektronima i promatra se

emitirano rendgensko zračenje koje je karakteristično za pojedini element. Navedena analiza izvršena je na uređaju FE-SEM JEOL JSM-7000F. Uređaj sadrži elektronski top sa Schottky-evom emisijom (emisija elektrona potpomognuta električnim poljem i zagrijavanjem izvora), detektore sekundarnih i povratno raspršenih elektrona te detektor karakterističnoga rendgenskog zračenja. Radni napon uređaja je od 0,5 do 30 kV, radna struja od 1 pA do 200 nA. Razlučivost iznosi 1,2 nm pri 30 kV, 1,5 nm pri 15 kV i 3,0 nm pri 1 kV, a povećanje od 10 do 500 000 puta. Nije potrebna priprema uzorka, vrlo mala količina uzorka je direktno postavljena na ljepljivu traku na metalni nosač. Uređaj omogućuje analizu veličine i distribucije veličina čestica, poroznost čestica, homogenost materijala i sl. Izvršena je i simultana analizu kemijskih elemenata od berilija do uranija (uključujući sve transuranijske elemente) u točki, crti i panoramski.

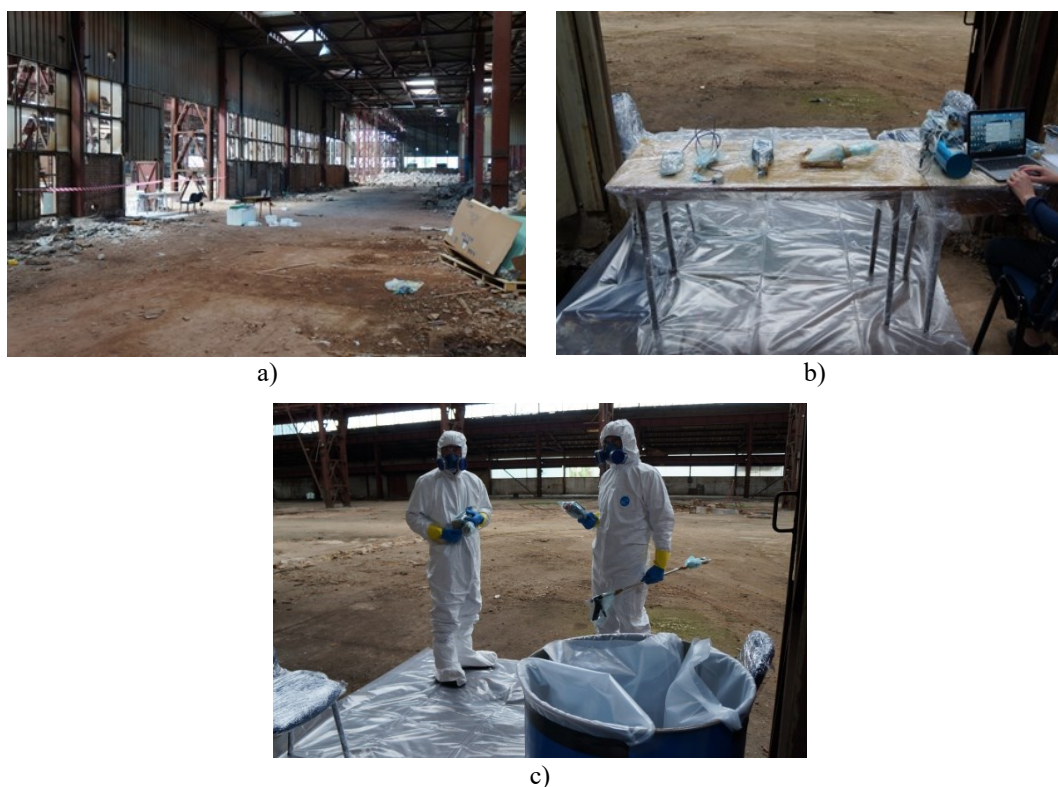
3.3. Vrste i opis uzoraka

Analizirani materijali navedeni u tablici 6. podijeljeni su 5 skupina, a svaka skupina predstavlja potencijalni nuklearno-forenzički slučaj, odnosno postoji mogućnost da se slične vrste materijale u nekom trenutku nađu izvan regulatornog nadzora. Prvu skupinu čini materijal s lokacije djelomične sanacije radiološkog izvanrednog događaja u inozemstvu, radi se o radioaktivno onečišćenim uzorcima tla izotopom ^{137}Cs . Drugu skupinu uzoraka čine bačve s radioaktivnim otpadom (u većini bačvi sadržaj je cementiran) koje je bilo potrebno kondicionirati u sklopu djelomične sanacije skladišta radioaktivnog otpada. Treću skupinu uzoraka čine 6 malih začepljenih epruveta, punjenih obojenim prahom. Epruvete su nepoznatog porijekla. Četvrtu skupinu čine 3 uzorka sivog praha (oznake uzorka C1, C2 i C3) također nepoznatog porijekla za koje je preliminarnom identifikacijom potvrđen ^{226}Ra . Posljednju 5. skupinu čine uzorci odnosno oduzeti materijal (crni prah i nakit) u prvom okončanom slučaju nuklearne forenzike u Hrvatskoj.

3.3.1 Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja

Projekt sanacije radioaktivno onečišćenog materijala i prostora u inozemstvu na lokaciji nekadašnjeg pogona tvrtke, koja se bavila elektroenergetikom, termoenergetikom i građevinarstvom s brojnim procesnim postrojenjima, obuhvaćao je jednu halu tvrtke, odnosno materijal unutar te hale. Izvori ionizirajućeg zračenja za industrijsku radiografiju koristili su se i čuvali od 1960-ih godina kada je izgrađen poseban bunker koji se sastojao od prostorije za radiografiju i prostora za pohranu izvora (tzv. šaht, dimenzija 1 m × 1 m). Unutar tog prostora postavljen je olovni blok, oklop kao zaštita od ionizirajućeg zračenja unutar kojeg je postavljena metalna konstrukcija s cilindričnim udubljenjima za čuvanje radioaktivnih izvora (tzv. saće). Olovni blok bio je poklopljen čeličnim poklopcem. Naknadno je iznad spomenutog bunkera izgrađena proizvodna hala. Uz izotope za industrijsku radiografiju bilo je i drugog radioaktivnog materijala. Sav radioaktivni materijal pohranjivao se na lokaciji do 1990-tih godina kada tvrtka odlazi u stečaj i gubi se dokumentacija vezana uz inventar skladišta radioaktivnih izvora. Druga tvrtka postaje vlasnik lokacije te angažira tvrtku ovlaštenu za izmještanje i pohranu dijela inventara iz bunkera, a na lokaciji prema evidencijama ostaje 6 kapsula sa zatvorenim radioaktivnim izvorima, tri ^{137}Cs , jedan ^{60}Co i dva ^{192}Ir , koji se nastavljaju čuvati u olovnom bloku u šahtu. Nakon prodaje hale novom vlasniku, uklanjaju se prema evidenciji preostala 6 radioaktivna izvora, a novi vlasnik dobiva suglasnost za obavljanje daljnjih građevinskih radova. Prilikom obavljanja radova u hali, bager demolira bunker, a metalni otpad se tovari u kamion kako bi se predao u sekundarnu sirovinu i pri tome dolazi do razaranja zatvorenog radioaktivnog izvora ^{137}Cs . Zbog detekcije povišene radioaktivnosti na ulasku u tvrtku za otkup otpada, kamion s metalnim otpadom vraćen je na lokaciju nastanka otpada. O nastanku izvanrednog događaja obaviješteno je državno regulatorno tijelo nadležno za radiološku sigurnost, izvršen je nadzor i mjerenja na lokaciji te određena sanacija. Do početka sanacije dio otpadnog metala točnije 3 olovne ploče (zaštitni poklopci) najvjerojatnije radioaktivno onečišćene su nestale. Dolaskom na lokaciju utvrđeno je da je industrijska hala u dotrajalom stanju bez nadzora, prozori razbijeni te postoji mogućnost nekontroliranog ulaska. Ulaz u halu moguć je kroz glavna teretna i bočna pomoćna vrata. Bočna vrata i bočni dio hale ne predstavljaju radiološku opasnost. Na bočnoj strani na pola dužine hale postavljen je ulazni punkt sa čistom i nečistom zonom, te su postavljeni uređaji za kontrolu kontaminacije i uređaji za monitoring razine zračenja u blizini ulaznog punkta. Navedeno je prikazano na slici 14.

Onemogućen je ulazak neovlaštenim osobama u kontrolirano područje. Sva oprema zaštićena je plastičnim omotima kako bi se smanjila mogućnost kontaminacije, a za osobe u kontroliranom području obvezna je zaštitna oprema (jednokratno nepropusno zaštitno odijelo, jednokratni nazuvci i rukavice, zaštitne maske i zaštitne naočale) i uporaba osobnih dozimetara (za cijelo tijelo, prsten dozimetar i elektronički dozimetar s direktnim očitanjem).

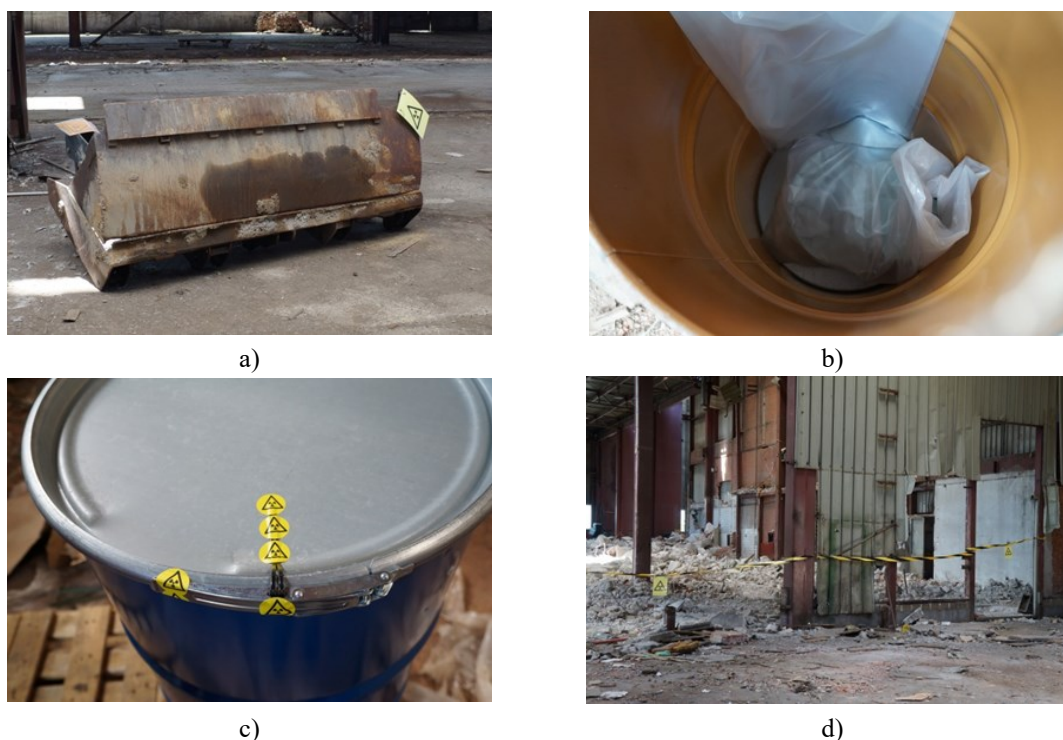


Slika 14. a) Unutrašnjost hale, b) bočni dio hale – ulazni punkt, c) priprema za ulazak u sumnjivo kontaminirano područje u središnjem dijelu hale

S obzirom na sumnju u radioaktivno onečišćenje prostora pristupilo se mapiranju terena provođenjem mjerenja brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta na visini 1 m od tla na cijelom području hale. Provedena su i druga mjerenja kako bi se što točnije utvrdile brzine doze ionizirajućeg zračenja na predmetima i u okolišu predmeta za koje se smatralo da su poprilično radioaktivno onečišćeni. Uz mjerenja brzine doze ionizirajućeg zračenja provedena su i mjerenja radioaktivnog onečišćenja na predmetima od interesa. Na temelju rezultata mjerenja uzeti su uzorci s karakterističnih mjesta unutar hale, a to su mjesto odbacivanja oklopa i ostataka saća, jedna od lokacija posebno povišene brzine doze u okolišu te okolina ostataka za koje postoji sumnja da su izvorni dijelovi originalnog šahta unutar bunkera ili nekog dijela unutrašnjosti bunkera. Na 4 uzeta uzorka pješčanog tla (oznake uzorka **B1**, **B2**, **B3** i **B4**)

izvršeno je mjerenje radioaktivnog onečišćenja te su isti analizirani gama-spektrometrijom visoke razlučivosti sa poluvodičkim detektorom HPGe u laboratorijskim uvjetima.

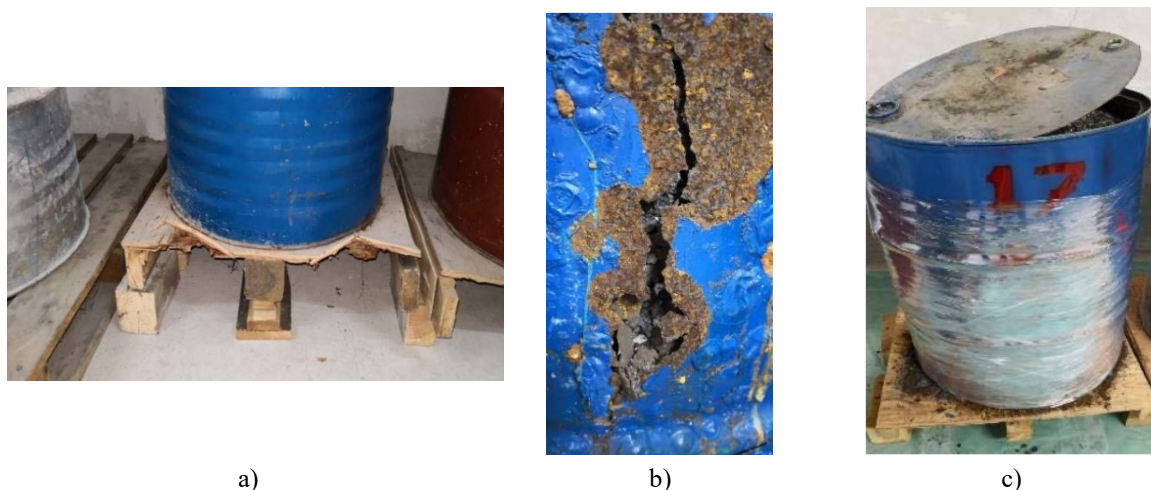
Po završetku mjerenja na lokaciji provedeno je izmještanje onih segmenata kontaminiranog materijala koji je bio količinski i manipulativno uklonjiv, gdje su mjerene najveće razine ionizirajućeg zračenja i koje predstavljaju najveću opasnost za ljude i okoliš. U posebnu bačvu volumena 200 L izdvojeni su ostatci saća za izvore i metalnog poklopca, umotani u PVC vreće. Radioaktivno onečišćena šuta, prašina i zemlja nisu sanirani zbog velike količine materijala odnosno tehničke nemogućnosti zbrinjavanja tolike količine pakiranog otpada. Lopata bagera također nije sanirana, kao ni olovni oklop saća za izvore, zbog neopravdanosti dodatnog izlaganja ljudi i mehanizacije radioaktivnom onečišćenju i nemogućnosti zbrinjavanja tako velikih dijelova. Zadnju fazu provedbe čini raspremanje radilišta. Prije napuštanja hale, 4 lokacije s osobito povišenom razinom ionizirajućeg zračenja, onečišćene površinskom radioaktivnošću označene su oznakama opasnosti od zračenja (slika 15a). Zaštitna odjeća i obuća korištena prilikom kretanja kontaminiranim područjem, folije i najloni korišteni za zaštitu opreme, kao i sav ostali kontaminirani otpad sakupljeni su u zasebne PVC vreće i dodani u bačvu sa ranije izdvojenim kontaminiranim komadima (slike 15b i 15c). Nakon što je bačva zatvorena i osigurana, provedena su mjerenja bačve i ista je označena prikladnim oznakama i pripremljena za preuzimanje i transport na pohranu u skladište radioaktivnog otpada. Prije napuštanja, područje radilišta je ograđeno. Svi ulazi u središnji dio hale su ograđeni trakom i označeni oznakama opasnosti od ionizirajućeg zračenja, kako bi se obeshrabrili eventualni pokušaji ulaska u halu (slika 15d). Hala i radioaktivni materijal unutar hale će se dodatno sanirati.



Slika 15. a) Postavljena oznaka opasnosti na lopati bagera, jednoj od 4 kritičnih točaka unutar hale, b) pakiranje radioaktivnog otpada (radioaktivno onečišćeni predmeti) PVC vreće i smještanje u metalnu bačvu, c) zatvaranje i označavanje bačve i d) označavanje područja unutar hale oznakama opasnosti od izloženosti ionizirajućem zračenju

3.3.2. Sanacija skladišta radioaktivnog otpada

Djelomična sanacija skladišta radioaktivnog otpada u ovlaštenom skladištu radioaktivnog otpada u inozemstvu uključivala je prepakiranje 11 cementiranih bačvi koje sadržavaju miješani kruti radioaktivni otpad te prepakiranje 4 bačve koje sadrže željeznu trosku (granulirani materijal), a koje nisu cementirane. Općenito, 11 cementiranih bačvi napunjeno je različitim vrstama niskoradioaktivnog otpada (razni radionuklidi raznih aktivnosti). Sadrže miješani otpad kao što su rukavice, staklene cijevi, vrhovi pipeta, filter papiri, ampule, kontaminiranu plastiku i kartone, staklene boce, metalni dijelovi zrakoplova, kolimatori glave ^{60}Co i dr. Zbog uporabe nekvalitetnih bačvi za pakiranje otpada te zbog vlažnosti okoline neke bačve su korodirale, a neke od bačvi su se nalazile na vrlo nestabilnim i oštećenim drvenim paletama. Od 4 bačve koje su sadržavale trosku, u dvije se troska nalazila u platnenim vrećama, a u preostale 2 troska se nalazila u bačvama bez platnenih vreća. Sve 4 bačve s troskom bile su u lošem stanju. Navedeno je prikazano na slici 16.



Slika 16. a) Oštećene i nestabilne drvene palete b) oštećene i korodirane bačve, c) bačva sa troskom

Prije uklanjanja bačvi iz skladišnog prostora, u manipulativnoj zoni skladišnog prostora, prije same karakterizacije materijala, izvršeno je mjerenje brzine doze ionizirajućeg zračenja te površinskog radioaktivnog onečišćenja svake pojedine bačve. Bačve koje su bile u lošem stanju, napuknute ili radioaktivno onečišćene omotane su rastezljivom folijom kako ne bi došlo do gubitka sadržaja ili širenja radioaktivnog onečišćenja.

Mjerenje radioaktivnog onečišćenja izvršeno je uzimanjem briseva s gornjih rubova bačve, s površine poklopca ili površine betona (bačve koje nemaju poklopac), sa svih strana tijela bačve (360°) te sa donjeg ruba bačve. Zatim su bačve (ukupno 15 komada) viličarem prebačene iz skladišnog prostora u prostor u kojem će se iste karakterizirati. U svrhu provjere podataka o sadržaju bačvi, sve bačve su karakterizirane in-situ gama-spektrometrijom visoke razlučivosti (HPGe detektor), kako je prikazano na slici 17. uz primjenu programskog paketa Genie 2000 za prikupljanje i analizu podataka i programskog paketa za kalibraciju ISOCS. Korištena je i industrijska vaga odnosno viljuškar s mjerenjem težine, za mjerenje mase svake bačve. S obzirom da sadržaj u bačvama nije homogeno raspoređen bačve su mjerene u više koraka, postavljanjem detektora na više mjernih točaka/strana bačve kako bi cijela bačva bila obuhvaćena tj. analizirana. Uređajem za mjerenje brzine doze zračenja određene su 3 - 4 mjerne točke s većom brzinom doze za svaku bačvu (A, B, C, D), a koje mogu biti na različitim visinama ovisno o sadržaju u bačvi. Na udaljenosti oko 20-30 cm od bačve postavljen je HPGe detektor i usmjeren prema mjernim točkama te su izvršena mjerenja bačvi gama-spektrometrijom visoke razlučivosti. Mjerni uređaji korišteni su na način da ne dođe do njihovog površinskog radioaktivnog onečišćenja.



Slika 17. Gama-spektrometrijsko mjerenje bačvi prijenosnim detektorskim sustavom

Nakon završenih analiza gama-spektrometrijom visoke razlučivosti, pripremljeno je mjesto za repakiranje starih bačvi u nove koje će biti postavljene na nove metalne palete. Stare cementirane bačve spuštene su u nešto veće nove bačve. Bačve sa troskom prije prebacivanja u nove bačve obložene su velikim vrećama sa svake strane i omotane u nekoliko slojeva rastezljive plastične folije kako bi se očuvala cjelovitost bačvi s obzirom da su bile u lošem stanju. Na nove bačve postavljeni su poklopci i fiksirani svojim sigurnosnim prstenom. Bačve su izvagane i propisno označene (oznaka opasnosti, identifikacijska oznaka, sastav bačve). Nove bačve jedna po jedna vraćene su u skladište kondicioniranog radioaktivnog otpada, na način da su se bačve s većom brzinom doze zračenja postavljale iza onih s manjom dozom, koje na neki način predstavljaju štit. Stanje prije početka radova i nakon završetka sanacije i kondicioniranja prikazano je na slici 18.



a)



b)

Slika 18. a) Skladišni prostor skladišta radioaktivnog otpada prije početka sanacije, b) novopakirane bačve s radioaktivnim otpadom u skladišnom prostoru skladišta

3.3.3 Epruvete s prahom nepoznatog porijekla

Navedenu skupinu uzoraka čini 6 malih epruveta, sastava nepoznatog porijekla punjenih obojenim prahom i začepljenih plutenim ili metalnim čepovima. Zbog poprilične starosti navedenih epruveta i potpuno utisnutih čepova, epruvete se nisu mogle otvoriti, a da se pri tome ne dovede cjelovitost epruvetice u pitanje i ne ugrozi okolina zbog potencijalnog površinskog radioaktivnog onečišćenja u slučaju prosipanja sadržaja. Oznake uzoraka su **U1**, **U2**, **U3**, **U4**, **U5** i **U6**. Uzorci **U1**, **U2**, **U3**, **U4** sadrže žuti prah i razlikuju se međusobno u nijansama žute boje, uzorak **U5** je kristalinična žuto-zelena tvar, dok je uzorak **U6** crni prah. Navedeni uzorci prikazani su na slici 19. Često se sličan materijal tj. spojevi s uranijem u staklenim ili plastičnim bočicama mogu pronaći u raznim laboratorijima, npr. uranil acetat dihidrat, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rabi se kao reagens u kliničkoj kemiji i kao kontrast u elektronskoj mikroskopiji.



Slika 19. Uzorci **U1**, **U2**, **U3**, **U4**, **U5** i **U6**

Izmjerena je brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta za svaku epruvetu posebno te su iste provjerene na površinsko radioaktivno onečišćenje. Svaka epruveta je izvagana te su sve sličnih dimenzija. Epruvete su analizirane gama-spektrometrijom visoke razlučivosti. Kako se navedene epruvete s prahom nisu se mogle otvoriti mjerene su u originalnoj geometriji postavljanjem direktno na detektor i to u različitim orijentacijama (polegnuto i uspravno) radi provjere određivanja efikasnosti koje direktno utječu na određenu aktivnost. Općenito, u nekim slučajevima osobito kod visokoaktivnih uzoraka nije moguće prilagoditi uzorak standardnoj geometriji mjernog sustava već se mjere uzorci u originalnom pakiranju. S obzirom na

navedeno, za određivanje efikasnosti sustava korištene su matematičke kalibracije dobivene modeliranjem pri čemu je korišten programski paket Canberra LabSOCS.

3.3.4. Prah nepoznatog porijekla

Četvrtu skupinu uzoraka čine 3 uzorka sivog praha nepoznatog porijekla. Uzorci su prikazani na slici 20., a označeni su oznakama **C1**, **C2** i **C3**.



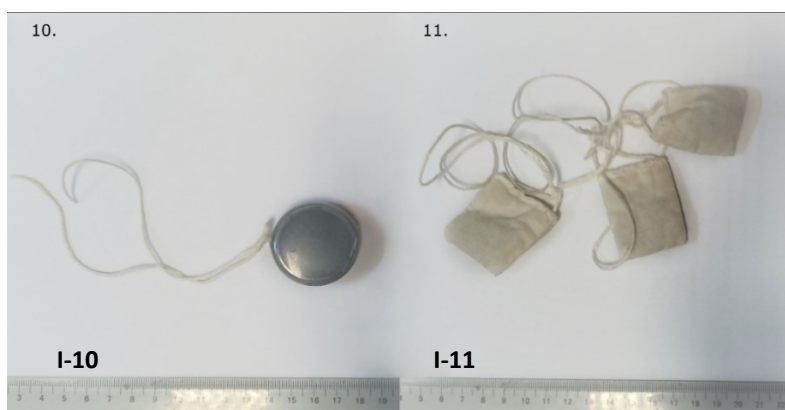
Slika 20. Uzorci sivog praha nepoznatog porijekla **C1**, **C2**, **C3**

Izmjerena je brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta na površinama **C1**, **C2** i **C3** uzoraka te su uzorci preliminarno analizirani ručnim prijenosnim uređajem za identifikaciju radionuklida (gama-spektrometar s NaI(Tl) detektorom). Nakon toga, uzorci su analizirani gama-spektrometrijom visoke razlučivosti. S obzirom da je sastav uzoraka **C1**, **C2** i **C3** nepoznat, isti su analizirani dodatnim metodama XRD, XRF i SEM/EDS. Rezultati navedenih metoda korišteni su u svrhu matematičkog izračuna efikasnosti detektorskog sustava uz korištenje Canberra LabSOCS programskog paketa. Alikvoti uzoraka **C1**, **C2** i **C3** analizirani su metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti u vanjskom akreditiranom laboratoriju.

3.3.5. Slučaj Karasovići

U rujnu 2016. godine na graničnom prijelazu Karasovići, izlaz iz Hrvatske i ulaz u Crnu Goru, portalni monitori (detektori gama i neutronske zračenja) detektirali su povišenu razinu ionizirajućeg zračenja prilikom prolaska osobnog vozila stranih registracijskih oznaka. Zaustavljeno vozilo i vozač su izolirani. Dolaskom inspekcije radiološke i nuklearne sigurnosti

i ovlaštenog stručnog tehničkog servisa, u pretincu vozačevih vrata vozila pronađen je sumnjivi materijal koji je oduzet. Oduzet radioaktivni materijal sastojao se od 2 vrste uzoraka. Prvu vrstu činili su plastični spremnik ispunjen sumnjivim crnim prahom i 3 spojene platnene vrećice također ispunjene sumnjivim crnim prahom (oznake uzoraka: **I-10**, **I-11**). Prva vrsta uzoraka prikazana je na slici 21.¹⁰⁰



Slika 21. Uzorci crnog praha – slučaj Karasovići, a) plastična posuda i b) 3 spojene platnene vreće

Drugu vrstu uzorka prikazanih na slici 22. činile su ogrlice i narukvice, 9 komada (oznake uzoraka: **II-1**, **II-2**, **II-3**, **II-4**, **II-5**, **II-6**, **II-7**, **II-8** i **II-9**).¹⁰⁰ Masa plastičnog spremnika napunjenog prahom iznosila je 25,5 g, masa 3 povezane platnene vrećice napunjene prahom iznosila je 35,1 g, dok je masa nakita iznosila od 5,9 g do 85,1 g po komadu.



Slika 22. Uzorci ogrlica i narukvica – slučaj Karasovići

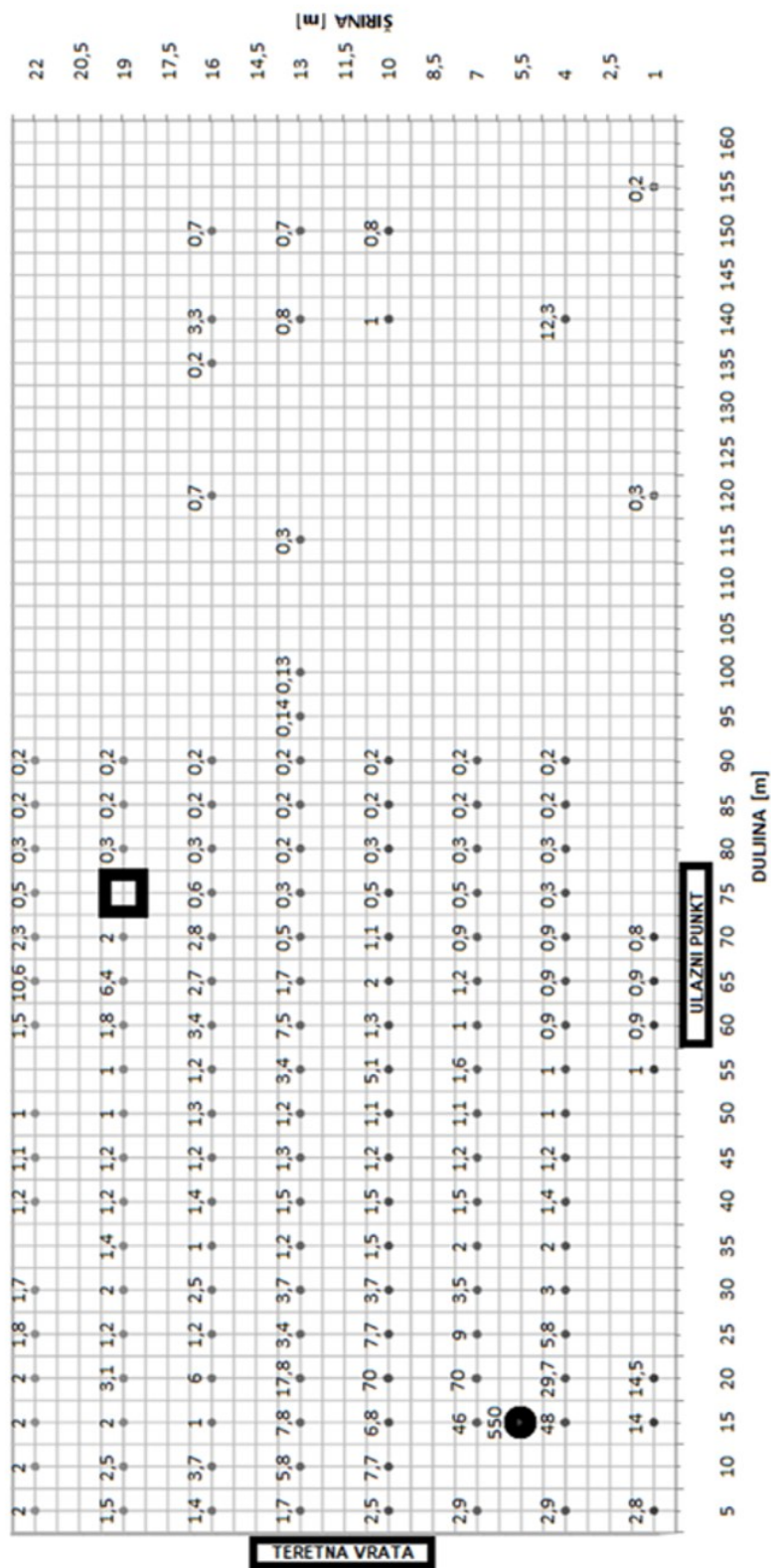
Specifične aktivnosti gama emitera određene su gama-spektrometrijom visoke razlučivosti, korištenjem HPGe poluvodičkog detektorskog sustava s niskim pozadinskim olovnim štitom u laboratorijskim uvjetima. Spektri su analizirani programom Genie 2000, Kalibracije efikasnosti detektorskog sustava izvedene su matematički pomoću Canberrinog alata LabSOCS, a provjerene su pomoću standarda gama mješavine. Vrijeme brojanja uzoraka kreće se od 1000 do 45 000 s, ovisno o masi uzorka i aktivnosti uzoraka. Uzorak crnog praha pripremljen je prebacivanjem praha u standardnu cilindričnu posudu za mjerenje, promjera 6 cm, volumena približno 125 cm³. Svaki pojedinačni komad nakita (9 ogrlica i narukvica) također je stavljen u standardnu cilindričnu posudu za mjerenje. Spektri svih uzoraka su snimljeni i ispitani na gama emitere. Specifična aktivnost za ¹³⁷Cs izračunata je iz linije 661,6 keV, za ⁴⁰K iz linije 1460,6 keV, dok je za ²²⁶Ra izračunata iz linija njegovih potomaka (²¹⁴Bi i ²¹⁴Pb). Za ²³⁸U specifična aktivnost izračunata je iz linija njegovih potomaka (^{234m}Pa i ²³⁴Th). Aktivnost ²³⁵U izračunata je iz maksimuma pri energiji 186 keV, uzimajući u obzir aktivnost ²²⁶Ra (dobivenog preko ²¹⁴Bi ili ²¹⁴Pb). Određen je i omjer aktivnosti izotopa ²³⁸U/²³⁵U.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

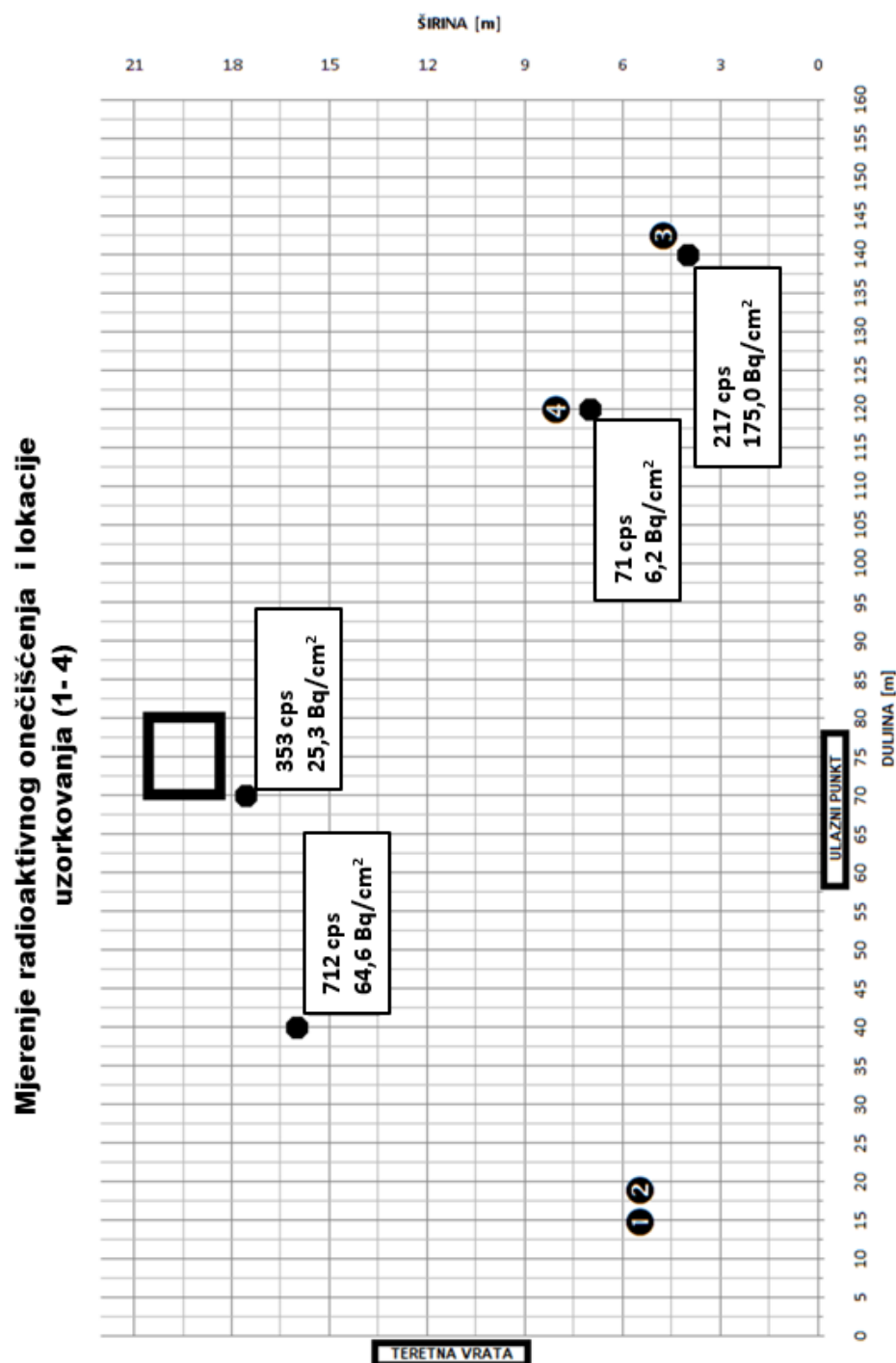
4.1. Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja

Mjerenjima brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta utvrđena je povišena razina ionizirajućeg zračenja već na samom ulazu u halu u kojoj se dogodio izvanredan događaj. Daljnjim mjerenjima utvrđeno je da je na cijelom središnjem području hale povišena razina ionizirajućeg zračenja. Preliminarnom identifikacijom ručnim gama-spektrometrom utvrđena je prisutnost radionuklida ^{137}Cs , te se na temelju navedenog može zaključiti da je riječ o intenzivnom i ekstenzivnom radioaktivnom onečišćenju izotopom ^{137}Cs . Prirodno pozadinsko zračenje na lokaciji izvan hale mjereno na visini 1 m od tla iznosilo je $0,09 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Na slici 23. prikazana je mapa izmjerenih brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta H^*10/t u $\mu\text{Sv h}^{-1}$ na visini 1 m od tla unutar središnjeg dijela hale (mreža izmjerenih vrijednosti na pravilnim razmacima od 3 m odnosno 5 m uz dodatne točke od interesa - lopata bagera označena kvadratom, olovni oklop označen krugom). Označeni su i prostorni orijentiri (dužina i širina hale). Provedena su specifična mjerenja brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta na posebnim mjestima i objektima od interesa – ostacima olovnog oklopa i samog spremnika izvora (saće) i unesena su u mapu na slici 23. Uz navedena mjerenja, provedena su i mjerenja radioaktivnog onečišćenja. Mapa lokacija mjerenja radioaktivnog onečišćenja i uzimanja uzoraka dana je na slici 24. gdje je prikazana mreža udaljenosti na pravilnim razmacima od 3 m uz dodane točke od interesa - lopata bagera označena kvadratom i označene prostorne orijentire. Lokacije mjerenja radioaktivnog onečišćenja označene su točkama s naznačenim izmjerenim vrijednostima, dok su lokacije uzimanja uzorka označene crnim krugovima s brojevima. Najveća brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta izmjerena je na mjestima označenim točkom na slici 23. te brojevima 1. i 2. na slici 24. To je mjesto gdje su pronađeni ostaci olovnog oklopa i ostaci metalnog spremnika s više cijevi za pohranu izvora ionizirajućeg zračenja (tzv. saće) i gdje je na visini 1 m od tla izmjereno je $550 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Uz površinu navedenih objekata vrijednost H^*10/t se kretala se u rasponu od 2957 do $5320 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Nastavno navedenom smatra se da su te točke ishodište radioaktivnog onečišćenja te da je isto dalje rašireno u tom prednjem središnjem dijelu hale.

Brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta H^*10/t [$\mu\text{Sv h}^{-1}$]



Slika 23. Mapa izmjerenih brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta u $\mu\text{Sv h}^{-1}$ na visini 1 m od tla unutar središnjeg dijela hale (mreža izmjerenih vrijednosti na pravilnim razmacima od 3 m odnosno 5 m uz dodatne točke od interesa - lopata bagera označena kvadratom, olovni oklop označen krugom)



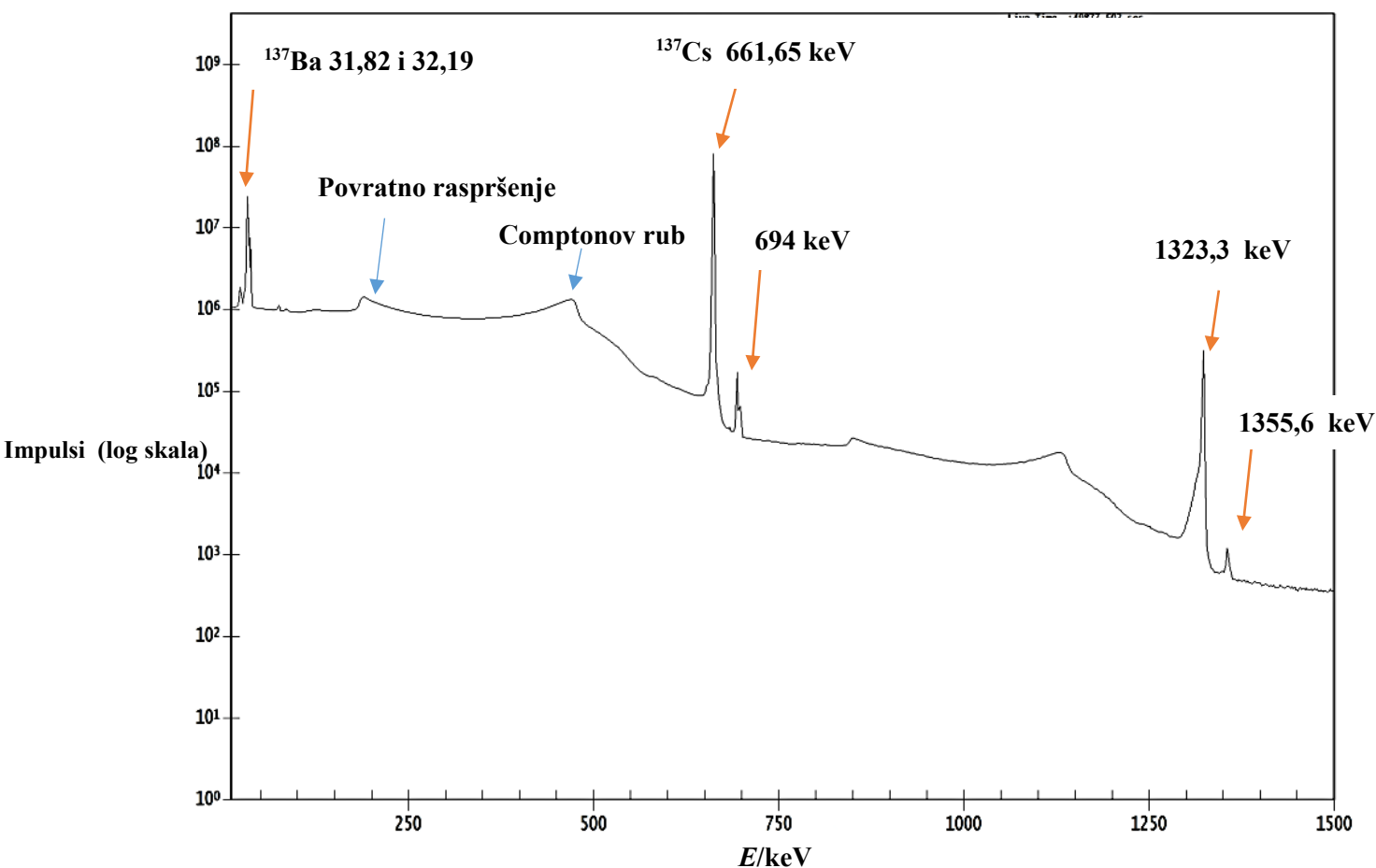
Slika 24. Mapa lokacija mjerenja površinskog radioaktivnog onečišćenja i uzimanja uzoraka unutar središnjeg dijela hale (mreža izmjerenih vrijednosti na pravilnim razmacima od 3 m uz dodatne točke od interesa - lopata bagera označena kvadratom, lokacije mjerenja označene su točkama, a lokacije uzimanja uzorka označene su crnim točkama s brojevima od 1 do 4

Uz uzorke sa lokacija označenih brojevima 1 i 2, uzeti su i uzorci tla sa lokacije 3 uz šutu i čelični otpad u kojem su mogući ostaci šahta te uzorci tla s lokacije 4 za koju se pretpostavlja da je zapunjena zemljom kako bi se poravnao teren.

4.1.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti

Uzorci tla odnosno pijeska nakon uklanjanja betona u hali s lokacija označenih brojevima 1, 2, 3 i 4 na slici 24. analizirani su metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti u laboratorijskim uvjetima. Uzorci su označeni oznakama **B1**, **B2**, **B3** i **B4**, a brojčana oznaka uzorka prati brojčanu oznaku lokacije. Gama-spektrometrija visoke razlučivosti potvrdila je da se radi o radionuklidu ^{137}Cs koji je uzrok radioaktivnog onečišćenja hale dok drugi izvori radioaktivnog onečišćenja nisu detektirani.

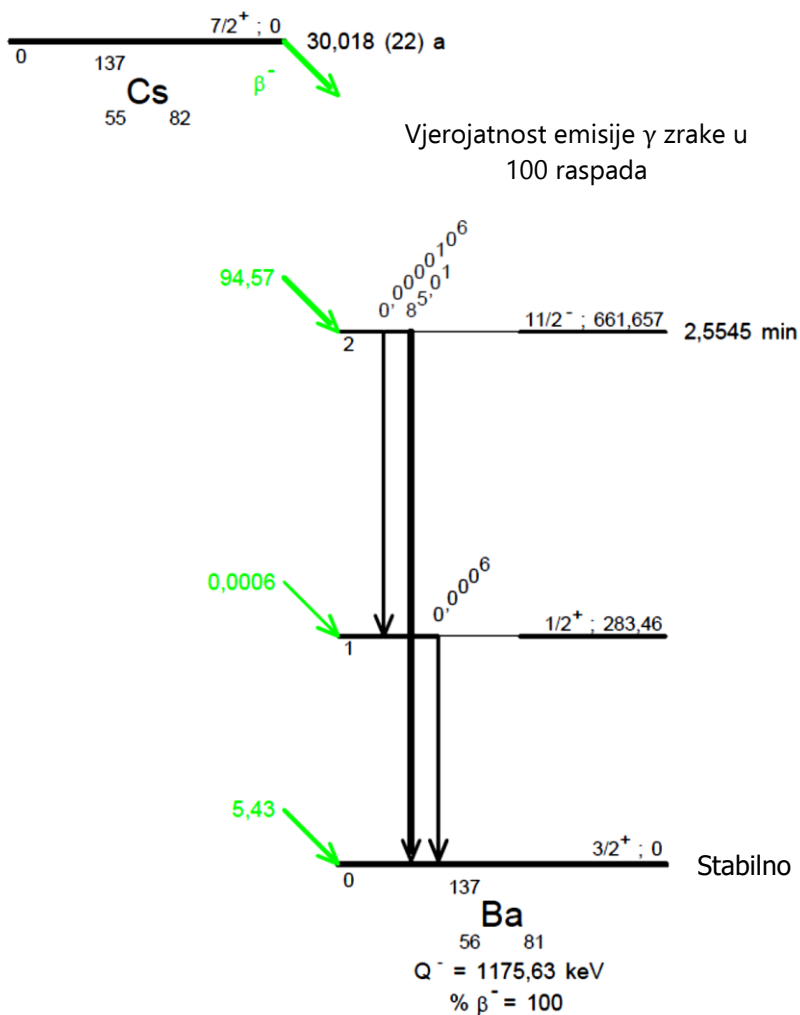
Na slici 25. prikazan je spektar najaktivnijeg uzorka **B1**. S obzirom na shemu raspada ^{137}Cs koja je prikazana na slici 26³², isti se raspada 100% beta-minus emisijom u osnovno i pobuđeno stanje ^{137}Ba . $^{137\text{m}}\text{Ba}$ se raspada gama prijelazom pretežno u osnovno stanje ^{137}Ba . Pri navedenim procesima emitira se rendgensko zračenje energija 31,82 keV i 32,19 keV s vjerojatnošću navedenih emisija od 3,87 % i 2,10 % te gama fotoni energije 661,65 keV s vjerojatnošću emisije od 85,01 %.³² Na spektru uzorka **B1** označen je maksimum karakterističan za ^{137}Cs na energiji 661,65 keV koji je s obzirom na aktivnost uzorka **B1** te velike vjerojatnosti emisije navedene gama zrake od 85,01 % najizraženiji. Označeni su i maksimumi na 31,82 keV i 32,19 keV tj. emisija rendgenskog zračenja u procesu raspada. U navedenom spektru uzorka **B1** postoje i maksimumi na energijama 694 keV, 1323,3 keV i 1355 keV, a navedene energije nisu karakteristične za raspad ^{137}Cs .



Slika 25. Spektar s asigniranim maksimumima uzorka **B1** dobiven gama-spektrometrijom visoke razlučivosti

U spektrima visoke aktivnosti zbog vremenske razlučivosti detektora događa se da vremenski bliski događaji ne budu zabilježeni pojedinačno, već se bilježe kao jedan događaj na energiji koja je jednaka zbroju pojedinačnih energija takvih događaja. U spektru uzorka **B1** s ^{137}Cs visoke aktivnosti dolazi do zbrajanja energija rendgenskih fotona (31,82 keV i 32,19 keV) s energijama gama fotona (661,65 keV) te do pojave maksimuma na energiji 694 keV koja odgovara zbroju navedenih energija. Isto vrijedi i za zbrajanje dviju cezijeveih gama zraka energija 661,65 keV gdje dolazi do pojave maksimuma na energiji 1323,3 keV odnosno zbrajanjem fotona od 661,65 keV i fotona od 694 keV te dolazi do pojave maksimuma na energiji 1355,6 keV. U slučaju vrlo aktivnog uzorka **B1** dolazi do koincidentnog zbrajanja dva događaja koji nisu povezani. Postoji i druga vrsta zbrajanja, pravo zbrajanje, koje se događa kada postoji nuklearni proces koji diktira brzi slijed emisija gama zraka. To je često slučaj u kaskadama gama zraka, gdje se radionuklid s dugim vremenom poluraspada raspada u

kratkotrajno stanje koje brzo emitira drugu zraku.²² Nastavno navedenom, spektri materijala visokih aktivnosti postaju kompleksniji osobito ako sadrže više radionuklida i njihovih potomaka, stoga i obrada takvih spektara postaje još kompleksnija.



Slika 26. Shema raspada ^{137}Cs u stabilni ^{137}Ba

Tablica 10. Specifične aktivnosti s proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$) ^{137}Cs u uzorcima **B1**, **B2**, **B3** i **B4** izražene u Bq g^{-1}

Mjesto uzorkovanja u hali	Oznaka uzorka	Detektirani radionuklid	Specifična aktivnost $a / \text{Bq g}^{-1}$
Unutrašnjost olovnog oklopa (lokacija 1 - pijesak)	B1	^{137}Cs	$33\,600 \pm 3\,360$
Okolina oklopa, rasuti materijal (lokacija 2 - pijesak)	B2	^{137}Cs	$6\,360 \pm 636$
Šuta i otpadna armatura, mogući ostaci šahta (lokacija 3 - pijesak)	B3	^{137}Cs	$11,2 \pm 1,12$
Pijesak, usipan radi ravnjanja terena (lokacija 4 - pijesak)	B4	^{137}Cs	$4,80 \pm 0,480$

U tablici 10. prikazani su rezultati specifičnih aktivnosti ^{137}Cs u uzorcima **B1**, **B2**, **B3** i **B4**. Specifična aktivnost uzorka **B1** je najveća i iznosi $33\,600 \pm 3\,360 \text{ Bq g}^{-1}$, dok je specifična aktivnost uzorka **B4** najniža i iznosi $4,80 \pm 0,480 \text{ Bq g}^{-1}$. Navedene aktivnosti uzoraka su u skladu sa izmjerenim brzinama ambijentalnog doznog ekvivalenta na navedenim lokacijama.

Materijal s lokacije sanacije radiološkog izvanrednog događaja je radioaktivno onečišćen ^{137}Cs i posljedica je mehaničkog oštećenja zavarene čelične kapsule u kojoj se nalazio prah najvjerojatnije cezijevo klorida. Vjerojatno se radilo o zatvorenom radioaktivnom izvoru 3. ili 4. kategorije koji se koristio u industriji (tablica 1.).^{35,37} Rasipanje $^{137}\text{CsCl}$ predstavlja radiološku opasnost zbog disperzibilnosti, reaktivnosti i dobre topljivosti što onemogućuje potpuno uklanjanje površinskog radioaktivnog onečišćenja (dekontaminaciju). Navedeno potvrđuje najpoznatija nesreća vezana uz kontaminaciju s ^{137}C koja se dogodila 1987. godine u Goiânii u Brazilu, gdje je teleterapijski radioaktivni izvor ^{137}Cs , aktivnosti $5 \cdot 10^{13} \text{ Bq}$ neadekvatno demontiran bez ikakvih mjera sigurnosti. Izvor je prodan u otpadni metal. Plavičasto svjetlucanje ^{137}Cs u mraku uzrok je kontaminacije oko 160 ljudi od čega je njih 34 imalo ozbiljne posljedice, a brzina doze ionizirajućeg zračenja na površini izvora iznosila je 10 Sv h^{-1} .¹⁰¹

4.2. Sanacija skladišta radioaktivnog otpada

Prije samog početka sanacije skladišta radioaktivnog otpada odnosno kondicioniranja 15 dotrajalih bačvi s radioaktivnim otpadom izvršeno je mjerenje površinskog radioaktivnog onečišćenja u prostoru i na svim bačvama. Sve bačve su bile negativne na površinsko radioaktivno onečišćenje. Na svim bačvama izmjerene su brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta, a maksimalna vrijednost izmjerena je na bačvi **A18** i iznosi $160 \mu\text{Sv h}^{-1}$.

4.2.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti

S obzirom na to da se projekt djelomične sanacije skladišta radioaktivnog materijala odnosio na kondicioniranje 15 bačvi, za prikaz rezultata odabrano je 5 bačvi oznaka **A3**, **A15**, **A31**, **A32** i **A18** na temelju izmjerenih brzina doza ionizirajućeg zračenja, detektiranih radionuklida i njihovog prostornog rasporeda unutar bačve. Rezultati ostalih 10 bačvi prikazani su u dodatku. Prava geometrija izvora gama zračenja, materijala i rasporeda materijala unutar bačvi je nepoznata. Zbog toga je za kalibraciju efikasnosti korištena aproksimacija geometrije cilindra. Za korišten geometrijski sustav glavni materijal ispune bio je beton, a za modeliranje sastava smjese korišteni podaci o inventaru skladišta, podaci s naljepnica na bačvama, visina ispune i masa svake pojedine bačve. Većina bačvi je cementirana na način da je dno do visine oko 20 cm punjeno betonom, zatim je stavljen radioaktivni otpad te je sve zaliveno cementom. U svrhu matematičkog izračuna efikasnosti detektorskog sustava korišten je model u kojem su radioaktivni izvori raspoređeni homogeno između gornjeg i donjeg sloja betona visine 20 cm. Za bačve punjene troskom korišten je model homogenog punjenja do izmjerene visine. Aktivnosti i specifične aktivnosti radionuklida u bačvama određene su sukladno izrazima 3.1 i 3.2 te tablici 9. Za radionuklide (i njihove potomke) koji emitiraju više gama fotona, u slučaju da su postojale značajne razlike u rezultatima, najviša energijska linija s odgovarajućom vjerojatnošću emisije korištena je za određivanje konačne vrijednosti aktivnosti radionuklida.³² U tablicama 11. - 15. prikazani su rezultati aktivnosti i specifičnih aktivnosti radionuklida u bačvama A3, A15, A31, A32 i A18 dobiveni mjerenjem bačve postavljanjem detektora u 3-4 mjerne točke na različitim stranama i na različitim visinama (točke A, B, C..). U tablicama 11. - 15. podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi. Navedeni rezultati predstavljaju aktivnosti radionuklida u cijeloj bačvi, bez obzira na mjernu

točku gdje je postavljen detektor. Rezultati su prikazani kao aktivnosti za svaki radionuklid u bačvi (A /Bq) s odgovarajućom mjernom nesigurnošću ($k=1$). Navedene su i specifične aktivnosti po radionuklidu (a /Bq g^{-1}) s odgovarajućom mjernom nesigurnošću ($k=1$).

Bačva A3 s radioaktivnim otpadom pripremljena je 2001. godine i prema inventarnoj listi skladišta sadržavala je kondicionirani miješani kruti otpad koji je cementiran, a prema dobivenim podacima brzina doze ionizirajućeg zračenja iznosila je $7 \mu\text{Sv h}^{-1}$. U bačvi se nalazio otpad radioaktivno onečišćen s nuklidima ^{90}Sr , ^{147}Pm , ^{65}Zn i ^{60}Co (karton, gumene rukavice, pamučna odjeća, staklene i plastične pipete i sl.). Rezultati analize bačve **A3** u svrhu potvrde deklariranih radionuklida prikazani su u tablici 11. Masa bačve iznosila je 625 kg, a najveća izmjerena brzina doze zračenja iznosila je $13 \mu\text{Sv h}^{-1}$. U bačvi su detektirani samo radionuklidi ^{226}Ra i ^{60}Co . Radionuklidi ^{90}Sr i ^{147}Pm su beta emiteri pa ih nije moguće detektirati gama-spektrometrijom, dok se ^{65}Zn vjerojatno raspao ispod razine minimalne mjerljive aktivnosti s obzirom na njegovo vrijeme poluraspada od 244,01 dana. ^{226}Ra je određen iz potomka ^{214}Bi (609,312 keV), jer se energija gama fotona ^{226}Ra (186,211 keV) poklapa s energijom gama fotona ^{235}U (185,720 keV). Najveća aktivnost ^{226}Ra u bačvi iznosi $2,15 \cdot 10^7$ Bq, a specifična aktivnost ^{226}Ra iznosi $34,4$ Bq g^{-1} . ^{226}Ra je detektiran mjerenjem bačve sa svih strana, najveća aktivnost dobivena je mjerenjem iz točke A. Navedeno ukazuje da ^{226}Ra nije homogeno raspoređen u bačvi, već je smješten najbliže točki A. Radionuklid ^{60}Co detektiran je samo mjerenjem iz 2 mjerne točke B i C. Veća aktivnost ^{60}Co izmjerena je na B strani i iznosi $3,14 \cdot 10^5$ Bq, a specifična aktivnost iznosi $5,02 \cdot 10^2$ Bq g^{-1} . ^{60}Co također nije homogeno raspoređen u bačvi, s obzirom na aktivnost smješten je najbliže mjernoj točki A, dok mjerenjem iz točke C nije niti detektiran.

Tablica 11. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A3**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A3 (bačva br. 3) Masa bačve: 625 kg Prosječna gustoća: 2,46 g cm ⁻³ Maksimalna brzina doze: 13 μSv h ⁻¹ Potpuno cementirana bačva		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ⁹⁰ Sr, ¹⁷⁴ Pm, ⁶⁵ Zn ⁶⁰ Co – detektiran Dodatno detektirani radionuklidi: ²²⁶ Ra (²¹⁴ Bi)		
Mjerne točke:	A	B	C	
Visina	60 cm	60 cm	45 cm	
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	
Brzina doze:	13 μSv h ⁻¹	10 μSv h ⁻¹	1,3 μSv h ⁻¹	
Vrijeme mjerenja (livetime):	800 s	1000 s	800 s	
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	²²⁶ Ra (²¹⁴ Bi)		⁶⁰ Co	
	$A/(Bq)$	$u(k=1)$	$A/(Bq)$	$u(k=1)$
A	2,15·10⁷	9,00·10⁵	/	/
B	1,61·10 ⁷	7,00·10 ⁵	3,14·10⁵	1,80·10⁴
C	1,85·10 ⁶	9,00·10 ⁴	9,20·10 ⁴	8,00·10 ³
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	²²⁶ Ra (²¹⁴ Bi)		⁶⁰ Co	
	$a/(Bq\ g^{-1})$	$u(k=1)$	$a/(Bq\ g^{-1})$	$u(k=1)$
A	3,44·10¹	1,44	/	/
B	2,58·10 ¹	1,12	5,02·10²	2,88·10¹
C	2,96	1,44·10 ⁻¹	1,47·10 ²	1,28·10 ¹
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Bačva A15 pripremljena je 2007. godine i prema inventarnoj listi skladišta sadržavala je kondicionirani miješani kruti otpad koji je prekriven cementom, prema dobivenim podacima brzina doze iznosila je 0,8 μSv h⁻¹, u njoj se nalazilo nekoliko metalnih dijelova, aluminijska folija kontaminirana ²²⁶Ra i radioaktivni materijal nađen na carini, puferi za ispitivanje površinskog radioaktivnog onečišćenja kobaltne glave i dr. te nisu posebno navedeni radionuklidi. Rezultati mjerenja bačve **A15** u svrhu potvrde deklariranih radionuklida prikazani su u tablici 12. Najveća izmjerena brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta iznosila je 0,6 μSv h⁻¹, masa bačve iznosila je 571 kg. U bačvi su detektirani samo radionuklidi ²²⁶Ra i ²³⁸U, ⁶⁰Co nije detektiran. ²²⁶Ra je određen iz potomka ²¹⁴Bi. Najveća aktivnost ²²⁶Ra u bačvi dobivena je

mjerenjem iz točke A i iznosi $1,97 \cdot 10^5$ Bq, a specifična aktivnost ^{226}Ra iznosi $3,45 \cdot 10^{-1}$ Bq g⁻¹. ^{238}U je određen iz potomka $^{234\text{m}}\text{Pa}$, a potvrđen s 2 gama linije (766,361 keV i 1001,026 keV). Najveća aktivnost ^{238}U u bačvi dobivena je također mjerenjem iz točke A i iznosi $1,80 \cdot 10^7$ Bq, a specifična aktivnost ^{238}U iznosi $3,15 \cdot 10^1$ Bq g⁻¹. Oba radionuklida su detektirana iz svih mjernih točaka, veće aktivnosti radionuklida mjerene na A strani ukazuju na njihov mogući položaj u bačvi.

Tablica 12. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A15**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A15 (bačva br. 15) Masa bačve: 571 kg Prosječna gustoća: $2,24 \text{ g cm}^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $0,6 \mu\text{Sv h}^{-1}$ Potpuno cementirana bačva		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{226}Ra - detektiran , ^{60}Co Dodatno detektirani radionuklidi: $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (^{238}U) ^{234}Th nije nađen		
Mjerne točke:	A	B	C	
Visina	45 cm	40 cm	40 cm	
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	
Brzina doze:	$0,6 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,5 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,25 \mu\text{Sv h}^{-1}$	
Vrijeme mjerenja (livetime):	600 s	600 s	600 s	
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ (^{238}U)		^{226}Ra (^{214}Bi)	
	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$
A	$1,80 \cdot 10^7$	$9,00 \cdot 10^5$	$1,97 \cdot 10^5$	$2,10 \cdot 10^4$
B	$9,00 \cdot 10^6$	$6,00 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^5$	$1,90 \cdot 10^4$
C	$3,60 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^5$	$6,80 \cdot 10^4$	$1,60 \cdot 10^4$
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ (^{238}U)		^{226}Ra (^{214}Bi)	
	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$
A	$3,15 \cdot 10^1$	1,58	$3,45 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$
B	$1,58 \cdot 10^1$	1,05	$2,19 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$
C	6,30	$7,01 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Bačva A31 pripremljena je 2014. godine i prema inventarnoj listi skladišta sadržavala je kondicionirani miješani kruti otpad koji prekriven cementom, prema dobivenim podacima brzina doze zračenja iznosila je $2,0 \mu\text{Sv h}^{-1}$, u njoj se nalazilo preko stotinjak kolona $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generatora iz medicinskih ustanova, koje su stavljene u metalnu kantu na dno u središte bačve i prekrivene cementom. U navedenoj bačvi nalazili su se razni metalni dijelovi koji su se upotrebljavali u vojne svrhe, a koji sadrže ^{226}Ra . Rezultati mjerenja bačve **A31** u svrhu potvrde deklariranih radionuklida prikazani su u tablici 13. Najveća izmjerena brzina doze zračenja iznosila je $3 \mu\text{Sv h}^{-1}$, masa bačve iznosila je 253 kg. U bačvi su detektirani radionuklidi ^{226}Ra , ^{137}Cs , ^{241}Am i ^{125}Sb , iako radionuklidi ^{137}Cs , ^{241}Am i ^{125}Sb nisu bili navedeni na inventarnoj listi. ^{226}Ra je detektiran na svim stranama bačve, određen iz potomka ^{214}Bi . Najveća aktivnost ^{226}Ra u bačvi iznosi $1,40 \cdot 10^6 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost ^{226}Ra iznosi $2,20 \cdot 10^9 \text{ Bq g}^{-1}$. ^{226}Ra detektiran je iz svih mjernih točaka. Radionuklid ^{226}Ra koristio se kao svjetleća radioaktivna boja u mnogom satovima i drugim uređajima (kompasi, upravljačke ploče u avionima i sl.), iako se više ^{226}Ra ne koristi u svjetlećim bojama, često se i danas nalaze predmeti koji imaju bročjanike s ^{226}Ra . Radionuklid ^{137}Cs detektiran je samo na jednoj strani bačve, mjerenjem iz točke B, a određen je iz karakterističnog maksimuma za njegov raspad. Aktivnost ^{137}Cs u bačvi iznosi $2,75 \cdot 10^4 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost iznosi $7,71 \cdot 10^{-2} \text{ Bq g}^{-1}$. Radionuklidi ^{241}Am i ^{125}Sb nisu detektirani na svim stranama bačve **A31**. ^{241}Am je detektiran samo na jednoj strani bačve (mjerna točka B), aktivnost iznosi $2,20 \cdot 10^9 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost ^{241}Am u bačvi iznosi $8,70 \cdot 10^3 \text{ Bq g}^{-1}$. Određen je iz maksimuma u spektru koji odgovaraju gama zrakama koje emitira ^{241}Am . Radionuklid ^{125}Sb detektiran je također samo na jednoj strani bačve (mjerna točka C), aktivnost ^{125}Sb u bačvi iznosi $1,95 \cdot 10^4 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost iznosi $1,09 \cdot 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$. Određen je iz maksimuma u spektru koji odgovaraju gama zrakama koje emitira ^{125}Sb . Ova bačva je primjer kako su različite vrste radioaktivnog otpada grupirani u određene dijelove bačve prilikom cementiranja.

Tablica 13. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A31**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A31 (bačva br. 31) Masa bačve: 253 kg Prosječna gustoća: $0,99 \text{ g cm}^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $3 \mu\text{Sv h}^{-1}$ Potpuno cementirana bačva		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ – raspadnut, ^{226}Ra – detektiran Dodatno detektirani radionuklidi: ^{137}Cs – vidljiv na jednoj strani (B) ^{241}Am – vidljiv na jednoj strani (B) ^{125}Sb – vidljiv na jednoj strani (C)		
Mjerne točke:	A	B	C	
Visina	40 cm	30 cm	30 cm	
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	
Brzina doze:	$2 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$1 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$2,6 \mu\text{Sv h}^{-1}$	
Vrijeme mjerenja (livetime):	500 s	300 s	300 s	
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	^{226}Ra (^{214}Bi)		^{137}Cs	
	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$
A	$1,00 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^4$	/	/
B	$8,70 \cdot 10^5$	$4,00 \cdot 10^4$	$2,75 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^3$
C	$1,40 \cdot 10^6$	$7,00 \cdot 10^4$	/	/
	^{241}Am		^{125}Sb	
	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A /(\text{Bq})$	$u (k=1)$
A	/	/	/	/
B	$2,20 \cdot 10^9$	$5,00 \cdot 10^5$	/	/
C	/	/	$1,95 \cdot 10^4$	$6,90 \cdot 10^3$
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	^{226}Ra (^{214}Bi)		^{137}Cs	
	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$
A	3,95	$1,98 \cdot 10^{-1}$	/	/
B	3,44	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$9,88 \cdot 10^{-3}$
C	5,53	$2,77 \cdot 10^{-1}$	/	/
	^{241}Am		^{125}Sb	
	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a /(\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$
A	/	/	/	/
B	$8,70 \cdot 10^3$	1,98	/	/
C	/	/	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Bačva A32 pripremljena je 2014. godine i prema inventarnoj listi skladišta sadržavala je kondicionirani miješani kruti otpad koji prekriven cementom, prema dobivenim podacima brzina doze ionizirajućeg zračenja iznosila je $0,32 \mu\text{Sv h}^{-1}$, u njoj su se nalazile plastične vreće, gumene rukavice, staklene i plastične pipete, ampule i sl., površinski radioaktivno onečišćene ^{90}Sr , nekoliko bočica s ^{131}I , plastične boce s okolišnim uzorcima koji sadrže ^{137}Cs , 26 komada Marinelli posuda s uzorcima i ostalog radioaktivnog otpada koji nastaje pri radu s radionuklidima i dr. Rezultati mjerenja bačve A32 u svrhu potvrde deklariranih radionuklida prikazani su u tablici 14. Najveća izmjerena brzina doze zračenja iznosila je $4,5 \mu\text{Sv h}^{-1}$, masa bačve iznosila je 210 kg. U bačvi su detektirani radionuklidi ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{241}Am i ^{60}Co , iako radionuklidi ^{152}Eu , ^{241}Am i ^{60}Co nisu bili navedeni na inventarnoj listi. Radionuklid ^{90}Sr je beta emiter koji se raspada β^- raspadom u stabilni ^{90}Y , dok se ^{131}I raspao s obzirom na vrijeme poluraspada od 8,0233 dana. Radionuklid ^{137}Cs detektiran je na svim stranama bačve A32, aktivnost ^{137}Cs u bačvi iznosi $6,88 \cdot 10^4 \text{ Bq}$, dok specifična aktivnost iznosi $3,28 \cdot 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$. Radionuklid ^{152}Eu detektiran mjerenjem s dvije strane bačve (točke B i C). Aktivnost ^{152}Eu u bačvi iznosi $7,38 \cdot 10^4 \text{ Bq}$, dok specifična aktivnost ^{152}Eu iznosi $3,51 \cdot 10^{-1} \text{ Bq g}^{-1}$. Čest radionuklid koji se nekada koristio u radioaktivnim gromobranima bio je ^{152}Eu , stoga postoji mogućnost da je u bačvi A32 zbrinut demontiran radioaktivni gromobran. Radionuklid ^{241}Am detektiran je samo mjerenjem na jednoj strani bačve (točka B), aktivnost ^{241}Am u bačvi iznosi $5,81 \cdot 10^7 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost iznosi $2,77 \cdot 10^2 \text{ Bq g}^{-1}$. ^{152}Eu i ^{241}Am se nalaze u blizini točke B, dok je položaj ^{137}Cs teže odrediti, detektiran je mjerenjem sa svih strana. Radionuklid ^{60}Co detektiran je samo na jednoj strani bačve (točka B). Izmjerena aktivnosti ^{60}Co u bačvi iznosi $3,50 \cdot 10^3 \text{ Bq}$ i blizu je vrijednosti minimalne detektabilne aktivnosti za ^{60}Co ($3,10 \cdot 10^3 \text{ Bq}$), s obzirom da je u okolini prisutan ^{60}Co (iza zida u susjednom prostoru su se nalazile bačve s radioaktivnim otpadom koji sadržavao ^{60}Co).

Tablica 14. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A32**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A32 (bačva br. 32)		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta):				
Masa bačve: 210 kg		^{131}I – raspadnut				
Prosječna gustoća: $0,93 \text{ g cm}^{-3}$		^{137}Cs - detektiran				
Maksimalna brzina doze: $4,5 \mu\text{Sv h}^{-1}$		Dodatno detektirani radionuklidi:				
Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		^{152}Eu , ^{241}Am , ^{60}Co				
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:						
Mjerne točke:	A		B		C	
	30 cm		30 cm		30 cm	
Visina	25 cm		25 cm		25 cm	
Udaljenost detektora:	$2,5 \mu\text{Sv h}^{-1}$		$0,4 \mu\text{Sv h}^{-1}$		$0,43 \mu\text{Sv h}^{-1}$	
Brzina doze:	800 s		800 s		800 s	
Vrijeme mjerenja (livetime):						
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:						
	^{137}Cs			^{152}Eu		
	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$
A	$1,25 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^3$	/	/	/	/
B	$2,00 \cdot 10^4$	$1,60 \cdot 10^3$	$7,38 \cdot 10^4$	$6,90 \cdot 10^3$		
C	$6,88 \cdot 10^4$	$5,80 \cdot 10^3$	$2,58 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^3$		
	^{241}Am			^{60}Co		
	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$
A	/	/	/	/	/	/
B	$5,81 \cdot 10^7$	$8,1 \cdot 10^5$	$3,50 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^3$		
C	/	/	/	/		
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:						
	^{137}Cs			^{152}Eu		
	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$
A	$5,95 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	/	/	/	/
B	$9,52 \cdot 10^{-2}$	$7,62 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-1}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$		
C	$3,28 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$		
	^{241}Am			^{60}Co		
	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$
A	/	/	/	/	/	/
B	$2,77 \cdot 10^2$	3,86	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$		
C	/	/	/	/		
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi						

Bačva A18 pripremljena je 2007. godine i prema inventarnoj listi skladišta sadržavala je kondicionirani kruti otpad te ista nije cementirana. Prema dobivenim podacima u njoj se nalazi 200 L metalne troske od taljenja olova. Taljeni su olovni spremnici u kojem je bio ^{60}Co stoga je metalna troska radioaktivno onečišćena ^{60}Co . Rezultati mjerenja bačve **A18** u svrhu potvrde deklariranih radionuklida prikazani su u tablici 15. Izmjerena je maksimalna brzina doze na bačvi $160 \mu\text{Sv h}^{-1}$. ^{60}Co detektiran je na svim stranama bačve. Aktivnost ^{60}Co u bačvi iznosi $3,14 \cdot 10^5 \text{ Bq}$, a specifična aktivnost iznosi $5,02 \cdot 10^2 \text{ Bq g}^{-1}$, mjereno iz točke B. Drugi radionuklidi nisu detektirani. Navedena bačva bila je najaktivnija bačva od svih koje je bilo potrebno sanirati i kondicionirati. Različite aktivnosti dobivene mjerenjem bačve s 3 različite strane ukazuju da ^{60}Co nije homogeno raspoređen u bačvi punjenoj troskom.

Tablica 15. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A18**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A18 (bačva br. 18)		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta):	
Masa bačve:	411 kg	^{60}Co – detektiran	
Prosječna gustoća:	$2,08 \text{ g cm}^{-3}$	Dodatno detektirani radionuklidi:	
Maksimalna brzina doze:	$160 \mu\text{Sv h}^{-1}$	/	
Bačva s troskom			
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	30 cm	40 cm	60 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$2 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$130 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$10 \mu\text{Sv h}^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	300 s	100 s	200 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	$A / (\text{Bq})$	$u (k=1)$	
A	$2,31 \cdot 10^6$	$7,00 \cdot 10^4$	
B	$8,70 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^6$	
C	$1,04 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^5$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	$a / (\text{Bq g}^{-1})$	$u (k=1)$	
A	5,62	$1,70 \cdot 10^{-1}$	
B	$2,12 \cdot 10^2$	4,87	
C	$2,53 \cdot 10^1$	$7,30 \cdot 10^{-1}$	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Rezultati preostalih 10 kondicioniranih bačvi prikazani su dodatku (tablice D1 – D10). Od preostalih 10 bačvi, 3 su punjene troskom koja sadržava ^{60}Co , od kojih je na 2 bačve izmjerena brzina doze jednaka pozadinskom zračenju, a na trećoj je izmjerena brzina doze $30 \mu\text{Sv h}^{-1}$. U preostalih 7 bačvi radioaktivni otpad je cementiran. Maksimalna brzina doze zračenja izmjerena je na bačvi A29 i iznosi $140 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Od radionuklida u preostalim bačvama detektirani su ^{226}Ra , ^{137}Cs , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ i ^{60}Co .

Uzorci iz druge skupine predstavljaju institucionalni radioaktivan otpad (ne uključuje otpad iz nuklearnog gorivnog ciklusa). U čeličnim bačvama od 200 L bilo je potrebno utvrditi prisutnost i potvrditi sadržaj institucionalnog radioaktivnog otpada odnosno izvršiti karakterizaciju otpada. Iz navedenog može se zaključiti da taj otpadni materijal može biti raznolik (metali, strugotine, beton, radioaktivno onečišćeni predmeti – guma, plastika i sl.) te da se u jednoj bačvi mogu naći različite vrste toga otpada tj. različiti radionuklidi.

Pri analizi radioaktivnog materijala u bačvama korišten je složen model cilindrične geometrije za određivanje krivulje efikasnosti detektorskog sustava.^{92,93} Stange i suradnici¹⁰² te Gurau i suradnici¹⁰³ objavili su radove o kalibracijama efikasnosti detektorskog sustava za karakterizaciju bačvi s radioaktivnim otpadom pri čemu su korištene iste takve bačve u koje se pakira radioaktivni otpad te standardni kalibracijski linearni radioaktivni izvor ^{152}Eu (sadrži šest cilindričnih standardnih izvora) za provjeru rezultata. Done i suradnici¹⁰⁴ su objavili metodu gama-spektrometrije za karakterizaciju institucionalnog radioaktivnog otpada u betonskoj matrici u 200 L bačvama za trajno zbrinjavanje, pri čemu je isto korišten standardni kalibracijski izvor ^{152}Eu , uz pretpostavku da je radioaktivna matrica homogeno raspoređena u manjoj unutarnjoj bačvi od 100 L unutar bačve od 200 L, a ostatak volumena predstavlja betonski štiti. Istraživanja su pokazala da je za određivanje aktivnosti ^{152}Eu potrebno koristiti energije više od 444 keV jer su mjerne nesigurnosti dosta niže i kreću se 5-19 %, na nižim energijama do 444 keV mjerna nesigurnost iznosi 25-50 %. Njihovi rezultati potvrđuju da što se realnije postave podaci u programski paket za izračun efikasnosti detektorskog sustava rezultati pokazuju vrijednosti bliže certificiranoj za standardni izvor ^{152}Eu .¹⁰⁴

Rezultati bačvi pokazali su da se detektorskim sustavom i uporabom softvera ISOCS može odrediti sadržaj bačvi kada modelirana geometrija ima vrlo dobru korespondenciju s izmjerenom geometrijom, u slučaju odstupanja između modela i stvarnosti geometrije, sustav je osjetljiviji na odstupanja. Odstupanja su izraženija i pri određivanju radionuklida niske energije neovisno o matrici otpada. Navedeno je u skladu sa zaključcima Donea i suradnika.¹⁰⁴

Provedena mjerenja su pokazala da je radioaktivnost u bačvama koncentrirana u nekoliko visoko radioaktivnih fragmenata u bačvi. Veća aktivnost radionuklida dobivena mjerenjem iz jedne mjerne točke ukazuje da se radionuklid unutar bačve nalazi najbliže toj točki, a niže aktivnosti istog radionuklida dobivene mjerenjem bačve iz drugih mjernih točaka, posljedica su veće udaljenosti izvora i atenuacije gama zraka u materijalu. Radionuklidi koji su navedeni na inventurnim skladišnim listama i na bačvama, a koji imaju kratko vrijeme poluraspada (npr. $T_{1/2}({}^{99}\text{Mo}) = 2,7479 \text{ d}$, $T_{1/2}({}^{131}\text{I}) = 8,0233 \text{ d}$)³² nije bilo moguće detektirati jer su se do trenutka analize raspali ispod mjerljive razine.

4.3. Epruvete s prahom nepoznatog porijekla

Epruvete **U1**, **U2**, **U3**, **U4** su sličnog izgleda, sadrže žuto-narančasti prah i razlikuju se međusobno u nijansama žute i narančaste boje, epruveta **U5** sadržava kristaliničnu žuto-zelenu tvar, dok je u epruveti **U6** crni prah. Mase uzoraka i rezultati izmjerene brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta na površini svake epruvete prikazani su u tablici 16. Svi uzorci su negativni na površinsko radioaktivno onečišćenje. Sve epruvete su od stakla sličnih dimenzija s ravnim, blago kosim dnom ($h = 62 \text{ mm}$, $d = 10,4 \text{ mm}$).

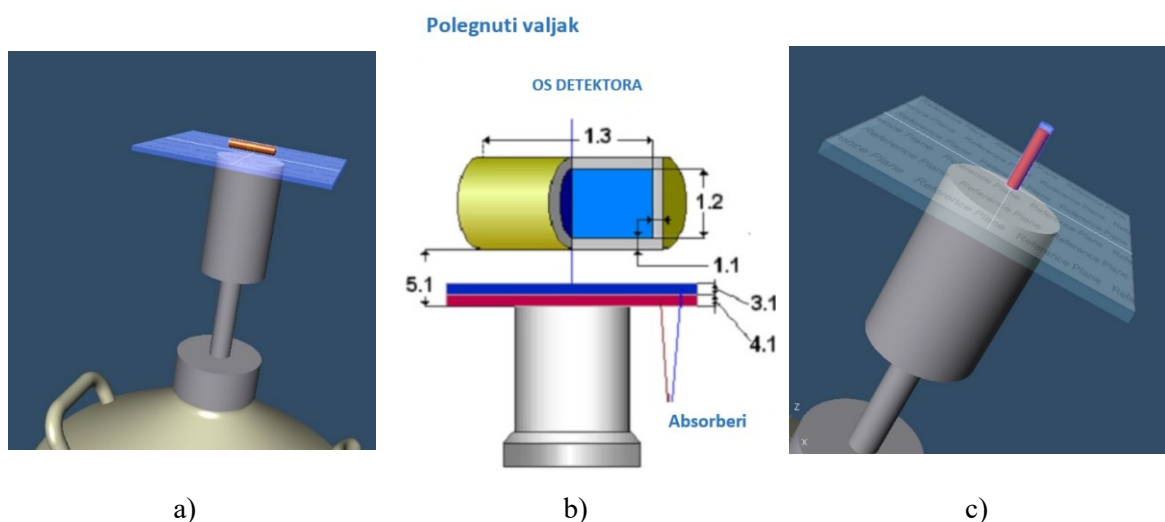
Tablica 16. Masa uzoraka **U1**, **U2**, **U3**, **U4**, **U5** i **U6** i rezultati izmjerene brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta, $H^*(10)/t$ u nSv h^{-1} na površini svake epruvete s prahom

Uzorak	$m(\text{epruveta}) / \text{g}$	$H^*(10)/t / \text{nSv h}^{-1}$
U1	4,92	130
U2	7,14	170
U3	4,67	180
U4	6,95	180
U5	5,31	170
U6	7,50	260

Preliminarna identifikacija radionuklida ručnim gama-spektrometrom ukazuje da sve epruvete sadrže neobogaćeni uranij. Ostali radionuklidi nisu identificirani.

4.3.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti

Praškasti uzorci analizirani su u originalnom pakiranju, u staklenim epruvetama začepljenim plutenim ili metalnim čepom (epruvete nisu otvarane). Svaki uzorak u epruveti mjeren je na dva načina u dvije orijentacije (polegnuto i uspravno u odnosu na detektor). Na slici 27. prikazan je model mjernog geometrijskog sustava za analizu uzoraka U1, U2, U3, U4, U5 i U6, slike 27a i b prikazuju detalje polegnute orijentacije postavljenog uzorka u odnosu na detektor, a slika 27c prikazuje uspravnu orijentacije postavljenog uzorka u odnosu na detektor. Preferirani način mjerenja je polegnuta orijentacija epruvete. Na taj način se veći volumen uzorka nalazi bliže detektoru i time je pokriven veći prostorni kut koji pokriva detektor što će rezultirati većom efikasnošću mjernog sustava osobito na nižim energijama. Mjerenjem uzoraka u okomitoj orijentaciji te usporedbom rezultata dobivenih mjerenjima u obje želi se utvrditi postoje li razlike u aktivnost prisutnih radionuklida zbog različite geometrije mjerenja. U svrhu matematičkog izračuna efikasnosti detektorskog sustava u Canberra LabSOCS (Geometry composer) programski paket uneseni su potrebni podaci za definiranje mjernog geometrijskog sustava (dimenzije epruveta, masa, sastav praha i dr. parametri), navedeno je prikazano na slici 26b.^{76,93,94,105}



Slika 27. Model mjernog geometrijskog sustava za analizu uzoraka U1, U2, U3, U4, U5 i U6, a) i b) polegnuta orijentacija postavljenog uzorka u odnosu na detektor, c) uspravna orijentacija uzorka u odnosu na detektor

Prikupljenim spektrima uzoraka pridružene su efikasnosti detektorskog sustava za mjernu geometriju, izvršene su potrebne korekcije i određeni radionuklidi u uzorcima. Aktivnost radionuklida izračunata je prema izrazu (3.1), a dobiveni rezultati aktivnosti radionuklida u uzorcima prikazani su u tablici 17.⁹⁰ U svim uzorcima detektirani su izotopi uranija ^{235}U i ^{238}U . Za određivanje aktivnosti ^{235}U korištena je najintenzivnija linija na 185,7 keV, iako se zbog interferencije maksimuma na 186,2 keV koja potječe od raspada ^{226}Ra ona ne preporuča za izračun, gama-spektrometrijskom analizom potvrđeno je da se radi o čistim uranijevim spojevima bez prisutnih potomaka odnosno aktivnost ^{226}Ra u uzorcima je zanemariva i ne prelazi 20 Bq. Aktivnost ^{235}U potvrđena je i na njegovim drugim karakterističnim maksimumima (143,77 keV, 163,36 keV i 205,32 keV). Aktivnost ^{238}U je određena iz maksimuma na energiji 1001,03 keV raspadnog produkta $^{234\text{m}}\text{Pa}$ te potvrđena i na energijama 49,55 keV od ^{238}U , 63,30 keV od ^{234}Th te 766,36 keV od $^{234\text{m}}\text{Pa}$. Izračunat je i izotopni omjer uranija prema relaciji (4.1) koja prikazuje omjer aktivnosti izotopa ^{235}U i ^{238}U u prirodnim uzorcima.²² Izotopni omjer uranija u uzorcima prikazan je u tablici 17.

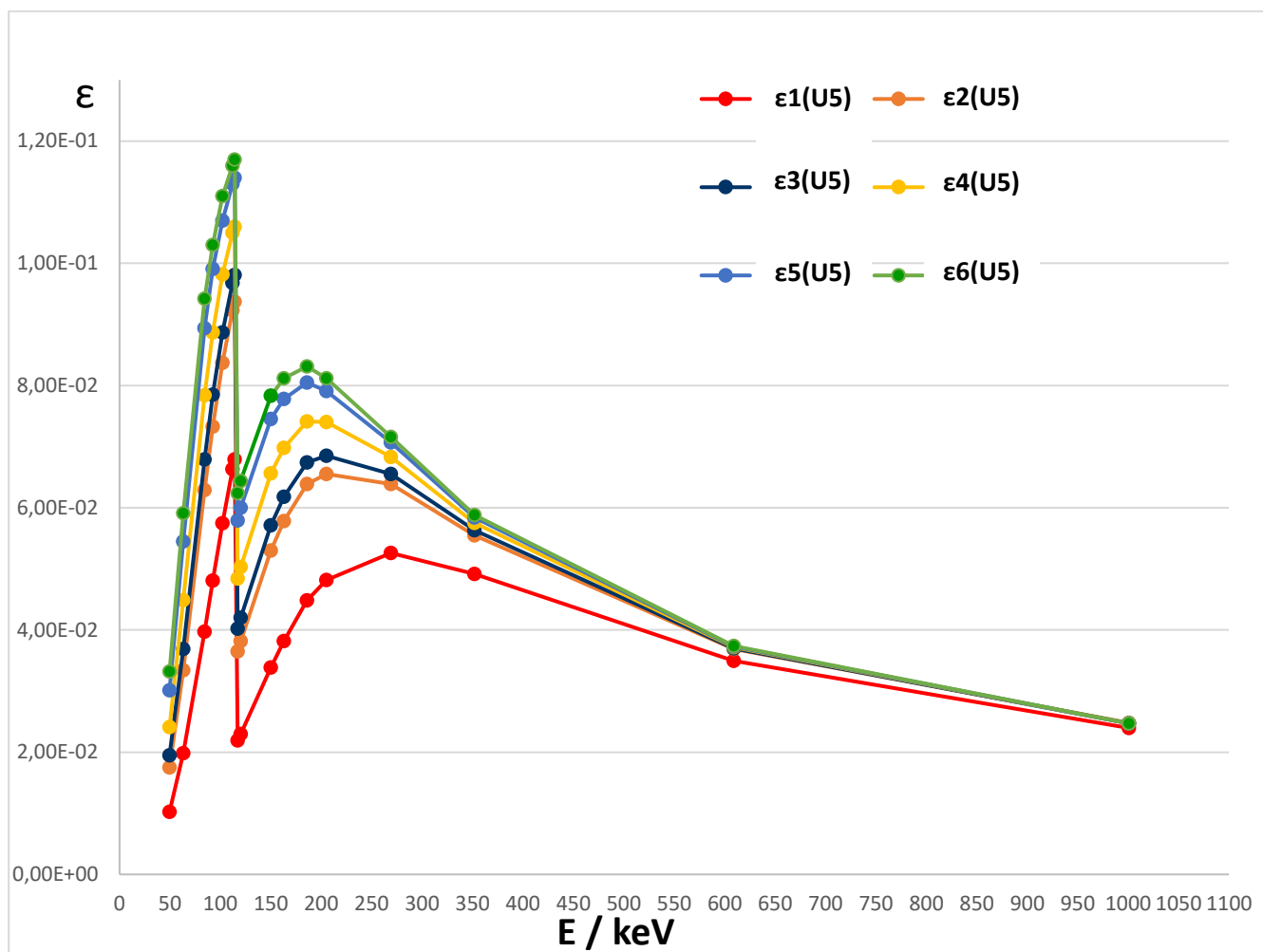
$$\frac{A(^{238}\text{U})}{A(^{235}\text{U})} = \frac{1}{0,046} = 21,7 \quad (4.1)$$

Tablica 17. Aktivnosti radionuklida u epruvetama izražene u kBq po uzorku s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ u uzorcima

Oznaka uzorka	A / kBq		Izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
	^{235}U	^{238}U	
U1	$0,78 \pm 0,08$	$16,20 \pm 1,01$	20,8
U2	$1,67 \pm 0,17$	$35,70 \pm 2,17$	21,4
U3	$0,69 \pm 0,07$	$15,52 \pm 0,96$	22,5
U4	$1,59 \pm 0,16$	$34,08 \pm 2,09$	21,4
U5	$0,65 \pm 0,07$	$14,18 \pm 0,88$	21,8
U6	$2,18 \pm 0,22$	$48,21 \pm 2,94$	22,1

Epruveta s crnim prahom **U6** sadrži najveću aktivnost uranija što se slaže i s rezultatima mjerenja brzine ambijentalnog doznog ekvivalenta na površini uzoraka za epruvetu **U6**. Izračunati izotopni omjer u svim uzorcima odgovara prirodnom izotopnom omjeru uranija.

Kalibracija efikasnosti predstavlja sastavni dio svakog gama-spektrometrijskog mjerenja, a znajući detaljne parametre detektora i uzoraka mogu se izračunati nepoznate efikasnosti za nepoznati uzorak koristeći LabSOCS kalibracijski program.¹⁰⁵ U brojnim istraživanjima fokus je na utjecaju različitih matrica, gustoća i kemijskog sastava uzoraka mjerenih u cilindričnoj geometriji na određivanje efikasnosti.⁷⁸ Trenutno dostupni matematički kodovi daju poprilična odstupanja u aktivnostima radionuklida iz niskoenergetskog dijela spektra. U slučaju mjerenja aktivnosti sadržaja epruveta, neadekvatno poznavanje kemijskog sastava uranijeve rude doprinosi većoj mjernoj nesigurnosti.^{76,77} S obzirom da se radi o uranijevim spojevima u uzorcima i na njihovu obojenost (od svijetlo žute, narančaste pa do crne boje) početna pretpostavka je da se radi o koncentratima uranijeve rude (žutom kolaču). Općenito, spojevi uranija koji se nalaze u koncentratima uranijeve rude su žuto-smeđi amonijev diuranat, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, narančasti natrijev diuranat, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, žuti uranil nitrat heksahidrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, crni miješani oksid U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) i sl.^{106,107,108} S obzirom na boju uzoraka, sastav praha očito nije jednak u svim epruvetama stoga je primijenjena iterativna metoda određivanja efikasnosti, koja koristi one karakteristike uzorka koje se mogu odrediti prije gama-spektrometrijskog mjerenja uzoraka U1, U2, U3, U4, U5 i U6, a koje se mijenjaju u svakoj iteraciji.¹⁰⁹ Za određivanje efikasnosti za svaku epruvetu i u svakoj iteraciji za pojedini uzorak uključeni su sljedeći parametri: sastav praha, maseni udjeli njegovih sastojaka, masa praha, gustoća praha, visina praha u epruveti, promjer epruvete, debljina staklene stijenke i dr., a pojedini parametri mijenjaju se u svakoj iteraciji.



Slika 28. Ovisnost efikasnosti detektorskog sustava o energiji za 6 različitih iteracija u sastavu za uzorak U5

Na slici 28. prikazana je ovisnost efikasnosti detektorskog sustava o energiji za 6 različitih iteracija u sastavu za uzorak U5. U prvoj iteraciji u svrhu matematičkog izračuna funkcije efikasnosti $\epsilon_1(\text{U5})$ za sastav praha uzet je U_3O_8 , a gustoća praha u epruveti iznosila je $2,15 \text{ g cm}^{-1}$, u drugoj za $\epsilon_2(\text{U5})$ uzet je isto U_3O_8 , ali je gustoća praha promijenjena na $1,45 \text{ g cm}^{-1}$, u trećoj za $\epsilon_3(\text{U5})$ uzet je UF_4 , u četvrtoj za $\epsilon_4(\text{U5})$ uzet je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$, u petoj za $\epsilon_5(\text{U5})$ uzet je $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a u šestoj za funkciju $\epsilon_6(\text{U5})$ sastav čini $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ masenog udjela 90 % i 10 % zraka. Na slici se može uočiti pad efikasnosti na energiji 115 keV. Kada fotoni navedene energije na putu prema detektoru dođu do uranijevog atoma izbijaju mu K-elektron iz atomskog omotača i pritom se apsorbiraju te dolazi do dodatnog emitiranja karakterističnog rendgenskog zračenja uranija. Zbog navedenog se u udarnom presjeku za

fotoelektrični efekt javlja karakteristični apsorpcijski K-rub na 115 keV, energiji vezanja elektrona u K ljusci u uraniju. Energije koje su uključene u određivanje aktivnosti izotopa uranija izvan su područja pada efikasnosti.²⁶ Najveća efikasnost dobivena je za epruvetu U5, koja sadrži žuto-zelene kristaliće, u 6. iteraciji za funkciju $\varepsilon_6(U5)$ čiji sastav čini $UO_2(NO)_3 \cdot 6H_2O$ masenog udjela od 90 % te 10 % zraka, na slici označena zeleno. Iz slike 28. se može zaključiti da pri nižim energijama postoji veća razlika u efikasnosti zbog sastava uzorka. Fotoni viših energija manje se atenuiraju u matrici uzorka stoga se razlika u efikasnosti zbog sastava matrice uzorka s porastom energije smanjuje.

Preko dobivenih funkcija efikasnosti određene su aktivnosti izotopa ^{235}U i ^{238}U za svaki uzorak u svakoj iteraciji (preko njihovih energija i energija njihovih raspadnih produkata). U idealnom slučaju, aktivnosti ^{238}U i ^{235}U iz izračunate odvojeno na više karakterističnih energija moraju biti usporedive, ukoliko nisu, promjenom parametra ide se u novu iteraciju do slaganja aktivnosti ^{235}U i ^{238}U iz karakterističnih maksimuma na niskim i visokim energijama. Za svaki uzorak rađene su minimalno 2 iteracije, za neke i više. S obzirom da se u uranijevim rudama i koncentratima uranijeve rude očekuje prirodan omjer uranijevih izotopa, za svaki uzorak i iteraciju izračunat je omjer izotopa ^{238}U i ^{235}U . Dobiveni omjeri za svaku iteraciju pojedinog uzorka indiciraju je li matrica uzorka adekvatno pretpostavljena.

Epruveta U1

Prah u staklenoj epruveti **U1** je žute boje. Uzorak **U1** je definiran kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6$ mm i visine praha $h = 17,5$ mm, debljina staklene stjenke procijenjena je na 0,6 mm. Gustoća praha je $2,4$ g cm^{-1} , masa praha 2,47 g. Navedeni parametri su konstantni kroz sve iteracije u uzorku **U1**. Vrijeme mjerenja spektra 1500 s. Za sastav praha u prvoj iteraciji pretpostavljen je U_3O_8 zbog toga što u koncentratima uranijeve rude može biti prisutan i do 90 %, iako bojom ne odgovara prahu u **U1**. Druga iteracija napravljena je za UO_3 . Za daljnje iteracije za sastav praha uzeti su spojevi koji bojom odgovaraju uzorku **U1**, a koji se nalaze u koncentratima uranijeve rude, redom amonijev diuranat $(NH_4)_2U_2O_3$, zatim uranilov nitrat heksahidrat $UO_2(NO)_3 \cdot 6H_2O$ te u posljednjoj iteraciji $UO_2(NO)_3$. Za svaku iteraciju matematički je izračunata efikasnost koja je uključena određivanje aktivnosti uranijevih izotopa. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 18. Uvidom u rezultate može se zaključiti da se aktivnosti ^{235}U i aktivnosti ^{238}U najbolje podudaraju na svim karakterističnim energijama (i niskim i visokim) u iteraciji broj 5. Matrica uzorka najbolje je pretpostavljena u 5. iteraciji tj.

sastav uzorka **U1** najsličniji je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$. U iteracijama 1 ili 2 može se uočiti razlika između pojedinačnih aktivnosti računatih iz različitih maksimuma što ukazuje da su početne pretpostavke o sastavu matrice uzorka bile pogrešne. Pri niskim energijama dolazi do većih vrijednosti aktivnosti i ^{235}U i ^{238}U što ukazuje na prenisku efikasnost detektorskog sustava. S obzirom da se u svim uzorcima očekuje prirodni omjer izotopa uranija, izračunati omjeri $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ukazuju na najbolje definiranu matricu uzorka. Izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom u iteraciji 5 i iznosi 20,8 što potvrđuje dobro pretpostavljenu matricu uzorka.

Tablica 18. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U1** u 5 iteracija izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U1			Iteracija 1 sastav: U_3O_8	Iteracija 2 sastav: UO_3	Iteracija 3 sastav: $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$	Iteracija 4 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Iteracija 5 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3$	
Radionuklid	E / keV	P_E /%	$A_1(\text{U1})$ /kBq	$A_2(\text{U1})$ /kBq	$A_3(\text{U1})$ /kBq	$A_4(\text{U1})$ /kBq	$A_5(\text{U1})$ /kBq	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$1,03 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,10$	$0,94 \pm 0,10$	$0,76 \pm 0,07$	$0,79 \pm 0,08$
	^{235}U	163,36	5,08	$1,02 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,10$	$0,95 \pm 0,10$	$0,72 \pm 0,08$	$0,82 \pm 0,08$
	^{235}U	185,72	57,00	$0,94 \pm 0,09$	$0,93 \pm 0,09$	$0,88 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,07$	$0,78 \pm 0,08$
	^{235}U	205,32	5,02	$0,91 \pm 0,09$	$0,90 \pm 0,09$	$0,86 \pm 0,09$	$0,71 \pm 0,07$	$0,78 \pm 0,08$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$24,22 \pm 10,53$	$23,79 \pm 10,34$	$21,91 \pm 9,53$	$14,03 \pm 6,10$	$17,54 \pm 7,63$
	^{234}Th	63,30	3,75	$24,13 \pm 2,95$	$23,72 \pm 2,90$	$21,93 \pm 2,68$	$14,56 \pm 1,78$	$17,81 \pm 2,18$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$15,90 \pm 1,05$	$15,89 \pm 1,05$	$15,88 \pm 1,05$	$15,78 \pm 1,05$	$15,81 \pm 1,05$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$16,23 \pm 1,01$	$16,23 \pm 1,01$	$16,23 \pm 1,01$	$16,20 \pm 1,01$	$16,20 \pm 1,01$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$		17,3	17,5	18,4	23,1	20,8	

Epruveta U2

Prah u uzorku **U2** je narančaste boje. Uzorak **U2** je definiran kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6$ mm i visine praha $h = 27,0$ mm, debljina staklene stjenke procijenjena je na 0,6 mm. Gustoća praha je $2,5 \text{ g cm}^{-3}$, masa praha 4,69 g. Navedeni parametri su konstantni kroz sve 3 iteracije u uzorku **U2**. Spektar je mjereno 3100 s. Pretpostavljeni sastav praha u prvoj iteraciji je U_3O_8 , u drugoj iteraciji je uranilov nitrat heksahidrat $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ te u posljednjoj trećoj iteraciji je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 19. Uvidom u rezultate može se zaključiti da se aktivnosti ^{235}U i aktivnosti ^{238}U najbolje podudaraju na svim

karakterističnim energijama u iteraciji broj 3. Matrica uzorka najbolje je pretpostavljena u 3. iteraciji, a sastav uzorka **U2** najbliži je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$. Navedeno je očekivano zbog sličnih boja praha s uzorcima **U1** i **U2**. Izračunati omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom u iteraciji 3 i iznosi 21,4, što potvrđuje dobro određenu matricu uzorka.

Tablica 19. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U2** u 3 iteracije izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U2			Iteracija 1 sastav: U_3O_8	Iteracija 2 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Iteracija 3 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3$	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_1(\text{U2}) / \text{kBq}$	$A_2(\text{U2}) / \text{kBq}$	$A_3(\text{U2}) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$2,13 \pm 0,21$	$1,40 \pm 0,14$	$1,66 \pm 0,17$
	^{235}U	163,36	5,08	$2,09 \pm 0,21$	$1,45 \pm 0,15$	$1,68 \pm 0,17$
	^{235}U	185,72	57,00	$2,00 \pm 0,20$	$1,48 \pm 0,15$	$1,67 \pm 0,17$
	^{235}U	205,32	5,02	$1,96 \pm 0,20$	$1,52 \pm 0,15$	$1,66 \pm 0,17$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$35,22 \pm 7,30$	$24,77 \pm 4,96$	$36,45 \pm 8,14$
	^{234}Th	63,30	3,75	$47,96 \pm 5,86$	$29,21 \pm 3,57$	$35,97 \pm 4,39$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$35,70 \pm 2,19$	$35,44 \pm 2,18$	$35,49 \pm 2,18$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$35,78 \pm 2,17$	$35,72 \pm 2,17$	$35,70 \pm 2,17$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$		17,9	24,1	21,4	

Epruveta U3

Prah u uzorku **U3** je narančaste boje. Uzorak **U3** je definiran kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6$ mm i visine praha $h = 20,13$ mm, debljina staklene stjenke procijenjena je na 0,6 mm. Masa praha je 2,22 g. Navedeni parametri su konstantni kroz sve 4 iteracije u uzorku **U3**. Spektar je mjeran 3100 s. Pretpostavljeni sastav u prvoj iteraciji je U_3O_8 , a gustoća praha u posudi $1,7 \text{ g cm}^{-1}$, u drugoj iteraciji uzet je $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i gustoća praha $1,7 \text{ g cm}^{-1}$, u trećoj iteraciji uzet je $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i gustoća praha $2,125 \text{ g cm}^{-1}$ te u posljednjoj četvrtoj $\text{UO}_2(\text{NO})_3$ i gustoća praha $2,125 \text{ g cm}^{-1}$. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 20. Matrica uzorka najbolje je pretpostavljena u 4. iteraciji, a sastav uzorka **U3** najbliži je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$ pri gustoći praha $2,125 \text{ g cm}^{-1}$. Gustoća se ovdje odnosi na gustoću praha u posudi, a promjene u gustoći matrice utječu i na efikasnost. Na ovom primjeru može se uočiti da varijacije lakih elemenata u matrici uzorka, kao npr. H i O u vodi, ne utječu znatno na efikasnost detektorskog sustava. Dobiveni rezultati pokazuju da su aktivnosti radionuklida stabilnije su na višim

energijama, a do većih promjena u aktivnostima dolazi na nižim energijama. Izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom uranija u iteracijama 3 i 4 te iznosi 22,5, što potvrđuje dobro određenu matricu uzorka.

Tablica 20. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U3** u 4 iteracije, izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U3			Iteracija 1 sastav: U_3O_8	Iteracija 2 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\rho = 1,7 \text{ g cm}^{-1}$	Iteracija 3 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\rho = 2,125 \text{ g cm}^{-1}$	Iteracija 4 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3$ $\rho = 2,125 \text{ g cm}^{-1}$	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_1(\text{U3}) / \text{kBq}$	$A_2(\text{U3}) / \text{kBq}$	$A_3(\text{U3}) / \text{kBq}$	$A_4(\text{U3}) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$1,42 \pm 0,14$	$0,80 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,07$
	^{235}U	163,36	5,08	$1,29 \pm 0,13$	$0,79 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,07$
	^{235}U	185,72	57,00	$2,15 \pm 0,21$	$0,76 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,07$
	^{235}U	205,32	5,02	$1,08 \pm 0,11$	$0,76 \pm 0,08$	$0,70 \pm 0,07$	$0,70 \pm 0,07$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$34,93 \pm 9,92$	$17,84 \pm 5,05$	$14,50 \pm 4,10$	$14,83 \pm 4,38$
	^{234}Th	63,30	3,75	$34,49 \pm 4,22$	$17,44 \pm 2,13$	$14,36 \pm 1,76$	$14,44 \pm 17,56$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$15,36 \pm 0,98$	$15,30 \pm 0,98$	$15,08 \pm 0,97$	$14,78 \pm 0,94$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$15,95 \pm 0,98$	$15,70 \pm 0,97$	$15,52 \pm 0,96$	$15,52 \pm 0,96$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$		7,4	20,7	22,5	22,5	

Epruveta U4

Uzorak **U4** je narančaste boje, a definiran je kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6 \text{ mm}$ i visine praha $h = 29,86 \text{ mm}$, debljina staklene stjenke procijenjena je na $0,6 \text{ mm}$. Gustoća praha je $2,3 \text{ g cm}^{-1}$, a masa praha $4,50 \text{ g}$. Navedeni parametri su konstantni kroz sve iteracije u uzorku **U4**. Spektar je mjeran 1500 s . Pretpostavljen sastav u prvoj iteraciji je U_3O_8 , a u drugoj iteraciji je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 21. Matrica uzorka dobro je pretpostavljena u drugoj iteraciji, a sastav uzorka **U4** najsličniji je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$. Navedeno je očekivano zbog sličnih boja praha kao i u uzorcima **U1**, **U2** i **U3**. Izračunati omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom u iteraciji 2 i iznosi 21,6 što potvrđuje da je matrica dobro pretpostavljena.

Tablica 21. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U4** u 2 iteracije, izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U4			Iteracija 1 sastav: U_3O_8	Iteracija 2 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3$	
Radionuklid	E/keV	$P_E/\%$	$A_1(\text{U4})/\text{kBq}$	$A_2(\text{U4})/\text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$2,26 \pm 0,23$	$1,59 \pm 0,16$
	^{235}U	163,36	5,08	$2,18 \pm 0,24$	$1,60 \pm 0,17$
	^{235}U	185,72	57,00	$2,06 \pm 0,21$	$1,58 \pm 0,16$
	^{235}U	205,32	5,02	$2,01 \pm 0,20$	$1,60 \pm 0,16$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$54,89 \pm 18,74$	$34,25 \pm 15,76$
	^{234}Th	63,30	3,75	$51,98 \pm 6,36$	$36,13 \pm 4,42$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$34,50 \pm 2,13$	$34,10 \pm 2,18$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$35,23 \pm 2,17$	$34,08 \pm 2,09$
Izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$			17,1	21,6	

Epruveta U5

Uzorak **U5** je kristalinična tvar žuto-zelene boje, a definiran je kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6$ mm i visine praha $h = 29,72$ mm, debljina staklene stjenke procijenjena je na 0,6 mm. Gustoća praha je $2,3 \text{ g cm}^{-1}$, a masa praha 2,86 g. Navedeni parametri su konstantni kroz sve iteracije u uzorku **U5**. Spektar je mjeran 2500 s. Pretpostavljeni sastav praha u prvoj iteraciji je U_3O_8 , a gustoća praha $2,15 \text{ g cm}^{-1}$, u drugoj iteraciji je isto U_3O_8 , ali je gustoća praha promijenjena na $1,45 \text{ g cm}^{-1}$, u trećoj je UF_4 , u četvrtoj je $\text{UO}_2(\text{NO})_3$, u petoj je $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a u šestoj iteraciji u pretpostavljeni sastav praha čini $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ masenog udjela 90 % te 10 % zraka s obzirom na to da je uzorak kristaliničan, a između kristala je zrak. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 22. Kao što je već navedeno, matrica uzorka **U5** dobro je pretpostavljena u šestoj iteraciji i najsličnija je smjesi koja se sastoji od $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ masenog udjela 90 % i 10 % zraka. Izračunati omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom u iteraciji 6 i iznosi 21,8 što potvrđuje dobro određenu matricu uzorka.

Tablica 22. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U5** u 6 iteracija, izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U5			Iteracija 1 sastav: U_3O_8 $\rho = 2,15 \text{ g cm}^{-1}$	Iteracija 3 sastav: U_3O_8 $\rho = 1,45 \text{ g cm}^{-1}$	Iteracija 3 sastav: UF_4	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_1(U5) / \text{kBq}$	$A_2(U5) / \text{kBq}$	$A_3(U5) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$1,61 \pm 0,16$	$1,21 \pm 0,10$	$0,94 \pm 0,09$
	^{235}U	163,36	5,08	$1,41 \pm 0,15$	$0,93 \pm 0,10$	$0,87 \pm 0,09$
	^{235}U	185,72	57,00	$1,22 \pm 0,12$	$0,86 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,08$
	^{235}U	205,32	5,02	$1,11 \pm 0,11$	$0,81 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,08$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$46,19 \pm 10,93$	$26,99 \pm 6,39$	$24,25 \pm 5,74$
	^{234}Th	63,30	3,75	$44,66 \pm 5,46$	$26,50 \pm 3,24$	$23,99 \pm 2,93$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$14,86 \pm 0,96$	$14,27 \pm 0,92$	$14,24 \pm 0,92$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$14,66 \pm 0,91$	$14,21 \pm 0,88$	$14,20 \pm 0,88$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$		12,0	16,5	17,5	
U5			Iteracija 4 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3$	Iteracija 5 sastav: $\text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Iteracija 6 sastav: $90\% \text{UO}_2(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $+ 10\% \text{ zrak}$	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_4(U5) / \text{kBq}$	$A_5(U5) / \text{kBq}$	$A_6(U5) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$0,81 \pm 0,08$	$0,71 \pm 0,07$	$0,67 \pm 0,07$
	^{235}U	163,36	5,08	$0,77 \pm 0,08$	$0,69 \pm 0,07$	$0,67 \pm 0,07$
	^{235}U	185,72	57,00	$0,78 \pm 0,07$	$0,68 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,07$
	^{235}U	205,32	5,02	$0,72 \pm 0,07$	$0,68 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,07$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$19,58 \pm 4,64$	$15,67 \pm 3,71$	$14,24 \pm 3,37$
	^{234}Th	63,30	3,75	$19,73 \pm 2,41$	$16,24 \pm 1,99$	$14,99 \pm 1,83$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$14,21 \pm 0,92$	$14,19 \pm 0,92$	$14,18 \pm 0,91$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$14,19 \pm 0,88$	$14,19 \pm 0,88$	$14,18 \pm 0,88$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$		18,2	20,9	21,8	

Epruveta U6

Uzorak **U6** je prah crne boje, a definiran je kao cilindar unutarnjeg promjera epruvete $d = 4,6$ mm i visine praha $h = 21,70$ mm, debljina staklene stjenke procijenjena je na 0,6 mm. Gustoća sustava je $3,5 \text{ g cm}^{-1}$, a masa praha 5,05 g. Navedeni parametri su konstantni kroz svih 10 iteracija u uzorku **U6**. Spektar je mjeran 3000 s. Pretpostavljeni sastav praha u prvoj iteraciji je 100 % U_3O_8 , u drugoj iteraciji matricu predstavlja U_3O_8 masenog udjela 70 % i 30 % tla, u trećoj U_3O_8 masenog udjela 80 % i 20 % tla, u četvrtoj 90 % U_3O_8 i 10 % tla, a u petoj matricu predstavlja 95 % U_3O_8 i 5 % tla. Dalje u iteracijama u sastav matrice uklječen je U_2O_3 , u šestoj iteraciji sastav je 100 % U_2O_3 , u sedmoj U_2O_3 masenog udjela 70 % i 30 % tla, u osmoj U_2O_3 masenog udjela 80 % i 20 % tla, u devetoj 90 % U_2O_3 i 10 % tla te u desetoj 85 % U_2O_3 i 15 %. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 23. I u ovom slučaju prisutna je razlika u vrijednostima aktivnosti za ^{238}U računatim preko niskih i visokih energija u nekim iteracijama. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da u iteracijama 1, 2, 6 i 7 matrica nije dobro pretpostavljena. Matrica uzorka **U6** najbolje je određena u iteraciji 5 i najsličnija je sastavu U_3O_8 masenog udjela 95 % i 5 % tla. Izračunati omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ najbolje se slaže s prirodnim omjerom uranija u iteraciji 5 i iznosi 21,5 što potvrđuje da je matrica uzorka dobro pretpostavljena.

Tablica 23. Određene aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u uzorku **U6** u 10 iteracija, izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ za svaku iteraciju

U6 U_3O_8			Iteracija 1 sastav: 100 % U_3O_8	Iteracija 2 sastav: 70 % U_3O_8 30 % tlo	Iteracija 3 sastav: 80 % U_3O_8 20 % tlo	Iteracija 4 sastav: 90 % U_3O_8 10 % tlo	Iteracija 5 sastav: 95%U_3O_8 5 % tlo	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_1(U6) / \text{kBq}$	$A_2(U6) / \text{kBq}$	$A_3(U6) / \text{kBq}$	$A_4(U6) / \text{kBq}$	$A_5(U6) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$2,40 \pm 0,24$	$1,77 \pm 0,18$	$1,98 \pm 0,20$	$2,19 \pm 0,22$	$2,30 \pm 0,23$
	^{235}U	163,36	5,08	$2,42 \pm 0,25$	$1,83 \pm 0,19$	$2,02 \pm 0,21$	$2,22 \pm 0,23$	$2,32 \pm 0,24$
	^{235}U	185,72	57,00	$2,33 \pm 0,23$	$1,83 \pm 0,18$	$1,99 \pm 0,20$	$2,16 \pm 0,22$	$2,24 \pm 0,25$
	^{235}U	205,32	5,02	$2,36 \pm 0,24$	$1,91 \pm 0,19$	$2,06 \pm 0,21$	$2,21 \pm 0,22$	$2,29 \pm 0,23$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$49,42 \pm 16,67$	$35,03 \pm 11,81$	$39,95 \pm 13,48$	$44,64 \pm 15,05$	$47,02 \pm 15,85$
	^{234}Th	63,30	3,75	$51,22 \pm 6,26$	$36,84 \pm 4,50$	$41,69 \pm 5,10$	$46,43 \pm 5,68$	$48,81 \pm 5,97$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$47,90 \pm 2,98$	$47,90 \pm 2,98$	$47,90 \pm 2,98$	$47,90 \pm 2,98$	$47,90 \pm 2,98$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$48,03 \pm 2,93$	$47,83 \pm 2,95$	$48,22 \pm 2,94$	$48,13 \pm 2,94$	$48,08 \pm 2,93$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$		20,6	26,1	24,2	22,3	21,5	
U6 U_2O_3			Iteracija 6 sastav: 100 % U_2O_3	Iteracija 7 sastav: 70 % U_2O_3 30 % tlo	Iteracija 8 sastav: 80 % U_2O_3 20 % tlo	Iteracija 9 sastav: 90 % U_2O_3 10 % tlo	Iteracija 10 sastav: 85 % U_2O_3 15 % tlo	
Radionuklid	E / keV	$P_E / \%$	$A_6(U6) / \text{kBq}$	$A_7(U6) / \text{kBq}$	$A_8(U6) / \text{kBq}$	$A_9(U6) / \text{kBq}$	$A_{10}(U6) / \text{kBq}$	
^{235}U	^{235}U	143,77	10,94	$2,55 \pm 0,26$	$1,88 \pm 0,19$	$2,10 \pm 0,21$	$2,33 \pm 0,23$	$2,21 \pm 0,22$
	^{235}U	163,36	5,08	$2,56 \pm 0,26$	$1,93 \pm 0,20$	$2,14 \pm 0,22$	$2,34 \pm 0,24$	$2,24 \pm 0,23$
	^{235}U	185,72	57,00	$2,46 \pm 0,25$	$1,91 \pm 0,19$	$2,09 \pm 0,21$	$2,27 \pm 0,23$	$2,18 \pm 0,22$
	^{235}U	205,32	5,02	$2,48 \pm 0,25$	$1,98 \pm 0,20$	$2,15 \pm 0,22$	$2,31 \pm 0,23$	$2,23 \pm 0,22$
^{238}U	^{238}U	49,55	0,07	$52,88 \pm 17,63$	$37,41 \pm 12,00$	$42,64 \pm 14,38$	$47,76 \pm 16,10$	$45,19 \pm 15,23$
	^{234}Th	63,30	3,75	$54,69 \pm 6,69$	$39,24 \pm 4,80$	$44,41 \pm 5,43$	$49,56 \pm 6,06$	$46,97 \pm 5,74$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,36	0,32	$48,02 \pm 2,99$	$47,98 \pm 2,99$	$47,99 \pm 2,99$	$47,86 \pm 2,98$	$48,00 \pm 2,99$
	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,03	0,85	$48,08 \pm 2,93$	$48,35 \pm 2,95$	$47,83 \pm 2,95$	$48,10 \pm 2,94$	$48,21 \pm 2,94$
Izotopni omjer	$^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$		19,5	25,3	22,9	21,2	22,1	

Za sve uzorke korištenjem izračunatih efikasnosti iz iteracija u kojima su matrice uzoraka dobro definirane određene su aktivnosti ^{235}U i ^{238}U . Uzorci su mjereni na dva načina, osim preferirane polegnute orijentacije epruveta, mjereni su i uspravno, radi provjere sustava (posuda, debljina, sastav). S obzirom da se radi o različitim geometrijama u obje orijentacije, različite su i efikasnosti. Za svaku orijentaciju primijenjene su izračunate efikasnosti za uzorke u svrhu određivanja aktivnosti. U tablici 24. uspoređene su aktivnosti ^{235}U i ^{238}U za sve uzorke mjerene u obje orijentacije. Iako je orijentacija polegnute epruvete bila preferirani način

mjerenja, rezultati aktivnosti ^{235}U i ^{238}U prilikom mjerenja u uspravnoj orijentaciji slažu se s rezultatima mjerenja u polegnutoj orijentaciji. Nastavno navedenom, na određivanje aktivnosti uzorka puno veći utjecaj ima matrica uzorka nego orijentacija mjerenja uzorka.

Tablica 24. Aktivnosti ^{235}U i ^{238}U u epruvetama mjerenim u uspravnoj i polegnutoj orijentaciji izražene u kBq s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$) i izračunati izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$

Oznaka uzorka	Polegnuta orijentacija uzorka			Uspravna orijentacija uzorka		
	$A(^{235}\text{U})/\text{kBq}$	$A(^{238}\text{U})/\text{kBq}$	Izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$A(^{235}\text{U})/\text{kBq}$	$A(^{238}\text{U})/\text{kBq}$	Izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
U1	$0,78 \pm 0,08$	$16,20 \pm 1,01$	20,8	$0,87 \pm 0,09$	$16,67 \pm 1,04$	19,2
U2	$1,67 \pm 0,17$	$35,70 \pm 2,17$	21,4	$1,82 \pm 0,17$	$36,33 \pm 2,25$	20,0
U3	$0,69 \pm 0,07$	$15,52 \pm 0,96$	22,5	$0,72 \pm 0,07$	$15,66 \pm 0,97$	21,8
U4	$1,59 \pm 0,16$	$34,08 \pm 2,09$	21,4	$1,62 \pm 0,16$	$34,08 \pm 2,10$	21,0
U5	$0,65 \pm 0,07$	$14,18 \pm 0,88$	21,8	$0,67 \pm 0,07$	$13,38 \pm 0,86$	20,0
U6	$2,18 \pm 0,22$	$48,21 \pm 2,94$	22,1	$2,42 \pm 0,24$	$51,55 \pm 3,14$	21,3

Općenito, rezultati upućuju na zaključak da je od velike važnosti dobro odrediti i modelirati matricu uzorka stvarnom sustavu kako bi se dobili što točniji rezultati. Na osnovi dobivenih rezultata uzorci **U1**, **U2**, **U3**, **U4**, **U5** i **U6** sadrže pročišćeni uranij s prirodnim izotopnim omjerom uranija. S obzirom na obojenost praha i aktivnost epruveta pretpostavlja se da se radi o pročišćenim koncentratima uranijeve rude. Da bi se navedeno potvrdilo potrebno je bilo provesti analizu kemijskog sastava praha u epruvetama što nije bilo izvedivo u ovom istraživanju. Navedeni uzorci spadaju u skupinu TENORM, prirodne radioaktivne tvari sa svojstvima promijenjenim korištenjem tehnoloških postupaka koje sadrže uranij, odnosno izvorni nuklearni materijal, za indirektnu upotrebu (tablica 2).^{28,34}

4.4. Prah nepoznatog porijekla

Rezultati mjerenja brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta na površinama uzoraka **C1**, **C2** i **C3** te rezultati preliminarne identifikacije radionuklida u uzorcima ručnim gama-spektrometrom prikazani su tablici 25. Mjerenja pokazuju da je najveća brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta izmjerena na uzorku **C3** i iznosi $7,0 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Uzorci **C1** i **C2** pokazuju nešto nižu i relativno sličnu brzinu ambijentalnog doznog ekvivalenta, $1,0$ i $0,6 \mu\text{Sv h}^{-1}$. Preliminarna

identifikacija radionuklida u uzorcima **C1** i **C2** ukazuje na prisutnost ^{232}Th . U uzorku **C3** identificiran je ^{226}Ra . Navedeni radionuklidi su iz skupine prirodnih radioaktivnih materijala (NORM), a preliminarni rezultati ukazuju da se u uzorcima radi o radionuklidima iz ^{238}U i ^{232}Th raspadnih nizova.

Tablica 25. Rezultati mjerenja brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta na površinama uzoraka **C1**, **C2**, **C3** i rezultati preliminarnog identifikacija radionuklida u uzorcima

Uzorak	$m(\text{uzorak})/\text{g}$	$H^*(10)/t / \mu\text{Sv h}^{-1}$	Radionuklidi (preliminarno)
C1	54	1,0	^{232}Th NORM
C2	39	0,6	^{232}Th NORM
C3	20	7,0	^{226}Ra NORM

4.4.1. Rezultati analize metodom gama-spektrometrije visoke razlučivosti

Gama-spektrometrijom visoke razlučivosti određeni su radioizotopi u uzorcima **C1**, **C2** i **C3**. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima gama-spektrometrijske analize alikvota uzoraka **C1**, **C2** i **C3** vanjskog akreditiranog laboratorija.

U uzorcima **C1** i **C2** prisutni su radionuklidi iz ^{232}Th niza. U uzorku **C1** specifična aktivnost ^{228}Ra iznosi $25,49 \pm 1,41 \text{ Bq g}^{-1}$, a specifična aktivnost ^{228}Th iznosi $25,92 \pm 2,09 \text{ Bq g}^{-1}$. U uzorku **C2** specifična aktivnost ^{228}Ra iznosi $28,51 \pm 1,59 \text{ Bq g}^{-1}$, a ^{228}Th iznosi $29,26 \pm 1,59 \text{ Bq g}^{-1}$. U tablici 26. uspoređeni su rezultati za uzorke **C1** i **C2**. Maksimalna razlika u rezultatima dobivenim u oba laboratorija za uzorke **C1** i **C2** iznosi 12 %. Uzorci **C1** i **C2** sadrže iste radionuklide sličnih specifičnih aktivnosti te se na temelju navedenoga može pretpostaviti da su i sličnijeg kemijskog sastava što će se potvrditi i dodatnim metodama.

Tablica 26. Specifične aktivnosti s proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$) ^{228}Ra i ^{228}Th u uzorcima C1 i C2 izražene u Bq g^{-1}

Radionuklidi	Vanjski laboratorij			
	Uzorak C1	Uzorak C2	Uzorak C1	Uzorak C2
	$a / \text{Bq g}^{-1}$	$a / \text{Bq g}^{-1}$	$a / \text{Bq g}^{-1}$	$a / \text{Bq g}^{-1}$
^{228}Ra	$25,5 \pm 1,41$	$28,51 \pm 1,59$	$28,0 \pm 1,0$	$26,0 \pm 1,0$
^{228}Th	$25,92 \pm 2,09$	$29,26 \pm 1,59$	$28,0 \pm 1,0$	$26,0 \pm 1,0$

U uzorku C3 prisutni su radionuklidi uglavnom iz ^{238}U niza. U uzorku C3 detektirani su radionuklidi ^{238}U specifične aktivnosti $614,37 \pm 37,35 \text{ Bq g}^{-1}$ i ^{226}Ra $486,41 \pm 29,33 \text{ Bq g}^{-1}$. Detektiran je i ^{235}U specifične aktivnosti $39,14 \pm 3,91 \text{ Bq g}^{-1}$. U tablici 27. prikazani su rezultati dobiveni za uzorak C3 i usporedba s rezultatima vanjskog laboratorija. Rezultati specifične aktivnosti ^{238}U u uzorku C3 oba laboratorija međusobno se raličkuju 35 %, dok je razlika u rezultatima specifične aktivnosti ^{226}Ra 50 %. Uzorak C3 se razlikuje od uzoraka C1 i C2 i u detektiranim radionuklidima, i u ukupnoj aktivnosti uzorka što ukazuje i na različiti kemijski sastav.

Tablica 27. Specifične aktivnosti ^{238}U , ^{226}Ra i ^{235}U u uzorku C3 izražene u Bq g^{-1} s proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$)

Radionuklidi	Vanski laboratorij	
	Uzorak C3	Uzorak C3
	$a / \text{Bq g}^{-1}$	$a / \text{Bq g}^{-1}$
^{235}U	$39,14 \pm 3,91$	-
^{238}U	$614,37 \pm 37,35$	660 ± 30
^{226}Ra	$486,41 \pm 29,33$	730 ± 40

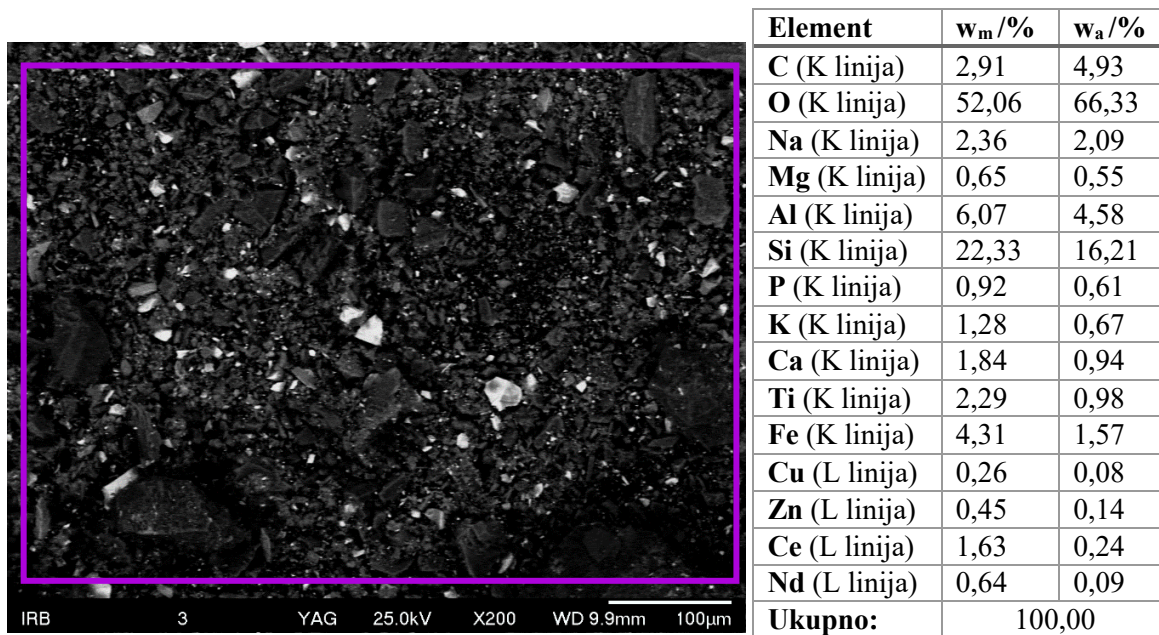
Razlike u rezultatima paralelnog određivanja radionuklida u poduzorcima C1, C2 i C3 u različitim laboratorijima mogu se objasniti nehomogenošću poduzoraka izvornih uzoraka odnosno nereprezentativnim poduzorcima. Reprerentativnost uzoraka nuklearnog i radioaktivnog materijala često nije moguća.

4.4.2. Rezultati analize metodom pretražne elektronske mikroskopije s energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom

Uzorci **C1**, **C2** i **C3** analizirani su SEM/EDS metodom. Svi uzorci su međusobno slični, sivi prahovi relativno sitnih čestica i vizualno djeluju homogeno. Mikrofotografije sva tri uzorka prikazuju da se radi o vrlo heterogenim matricama u kojim se nalaze veće ili manje čestice te aglomerati. Navedeno je vidljivo na slikama 29, 31 i 34. Snop elektrona u SEM/EDS uređaju može biti i do 1,2 nm stoga se mogu analizirati male površine tj. volumeni pojedinačnih čestica u uzorku.

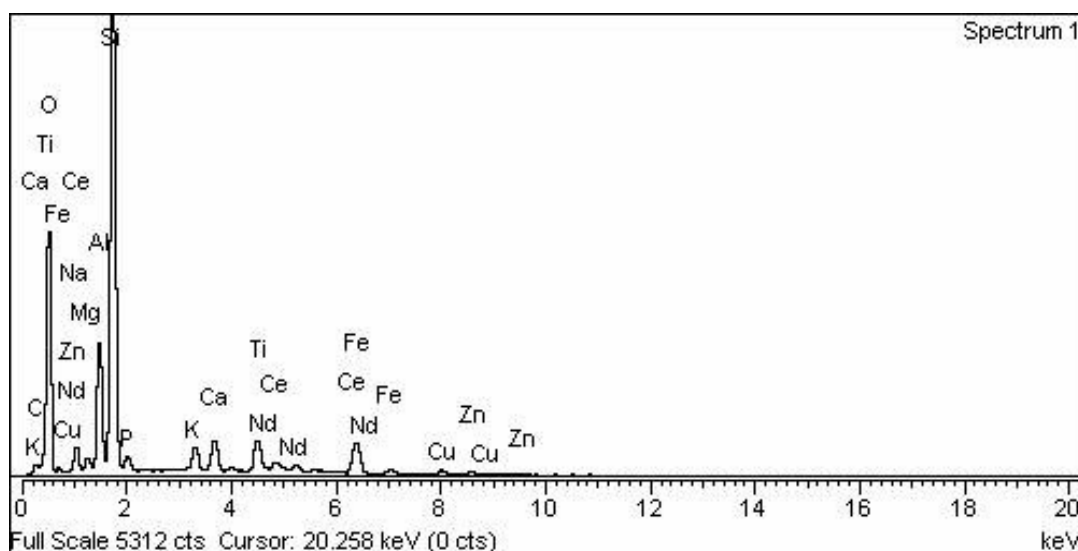
Uzorak C1

Slika 29a prikazuje SEM mikrofotografiju uzorka **C1**, 29b udjele elemenata dobivene EDS analizom površine uzorka **C1** označene ljubičastim pravokutnikom te 29c EDS spektar površine uzorka **C1**. Mikrofotografija prikazuje više različitih faza u uzorku. Spektar dobiven EDS analizom uzorka potvrđuju navedenu heterogenost. U dijelu uzorka označenog ljubičastim pravokutnikom najviše se zastupljeni elementi O i Si, zatim Al, Fe, Ti, C, K, Ca, Ce i Nd. Iako su detektirani Cu i Zn njihov doprinos proizlazi iz podloge na koji je nanesen uzorak. Općenito, na SEM slikama svijetlije su prikazane čestice koje sadrže teže elemente. S obzirom na navedeno, pojedinačno su analizirane svijetlije čestice.



a)

b)

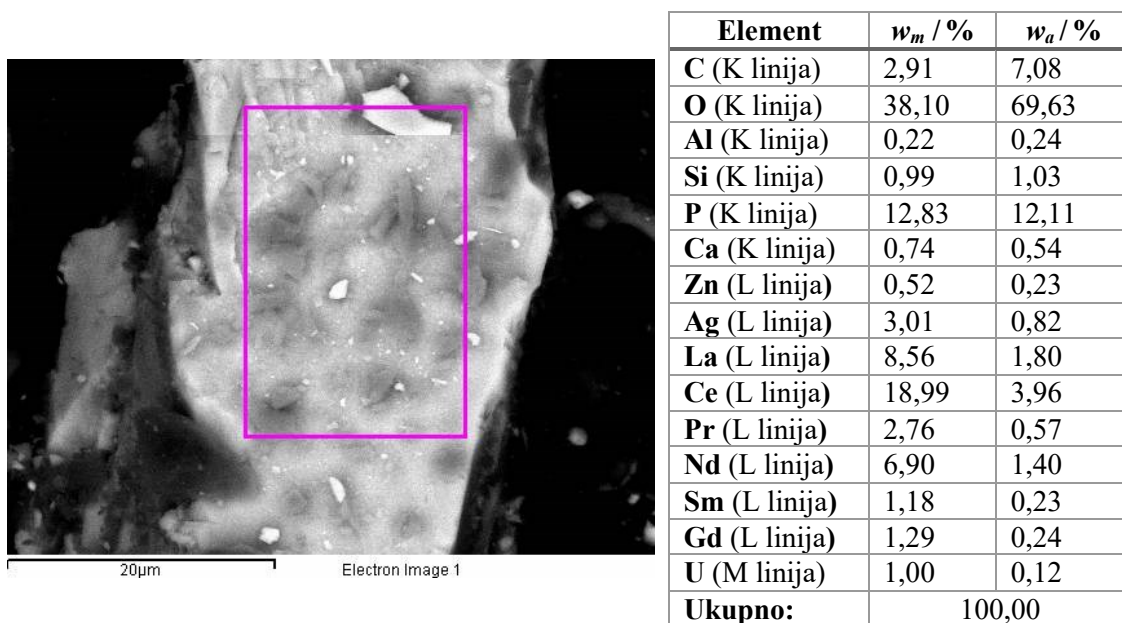


c)

Slika 29. a) SEM mikrofotografija uzorka **C1**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini uzorka **C1** označenog ljubičastim pravokutnikom, c) EDS spektar površine uzorka **C1**

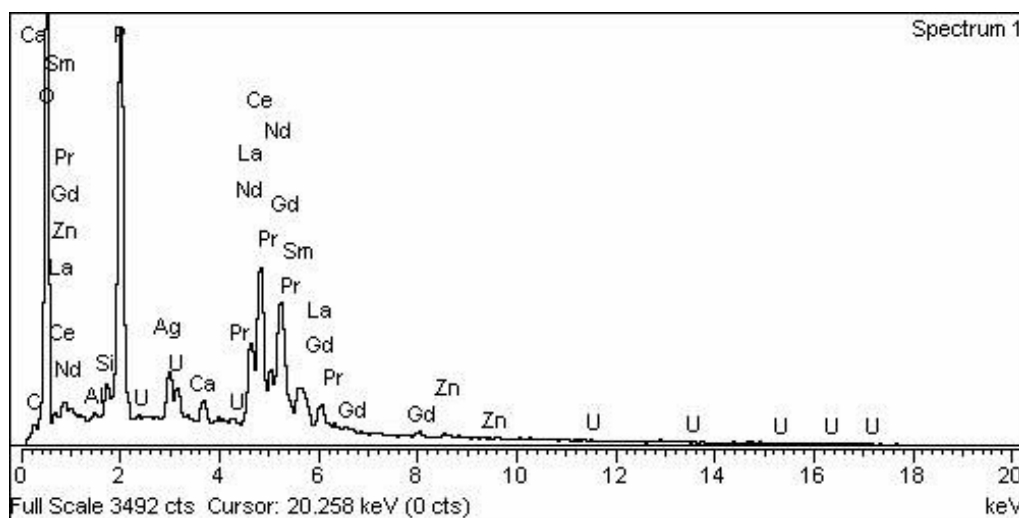
Na površini označenog ljubičastim pravokutnikom uzorka **C1** odabrana je jedna svjetlija čestica. Slika 30a prikazuje SEM mikrofotografiju odabrane čestice u uzorku **C1**, 30b udjele elemenata u označenom dijelu čestice, te 30c EDS spektar površine te čestice označene ljubičastim pravokutnikom u uzorku **C1**. Uvidom u spektar i elementni sastav može se zaključiti da se sastav razlikuje od prikazanog na slici 33. U sastavu navedene čestice najviše se zastupljeni elementi O, P, La, Ce, Nd, Ag zatim Pr, Gd, Sm, U, Si, Ca, Al. S obzirom da ispitivana čestica

sadrži lantanoide i aktinoide, između ostalog uranij može se zaključiti da su svijetle čestice nosioci radioaktivnosti u uzorku.



a)

b)

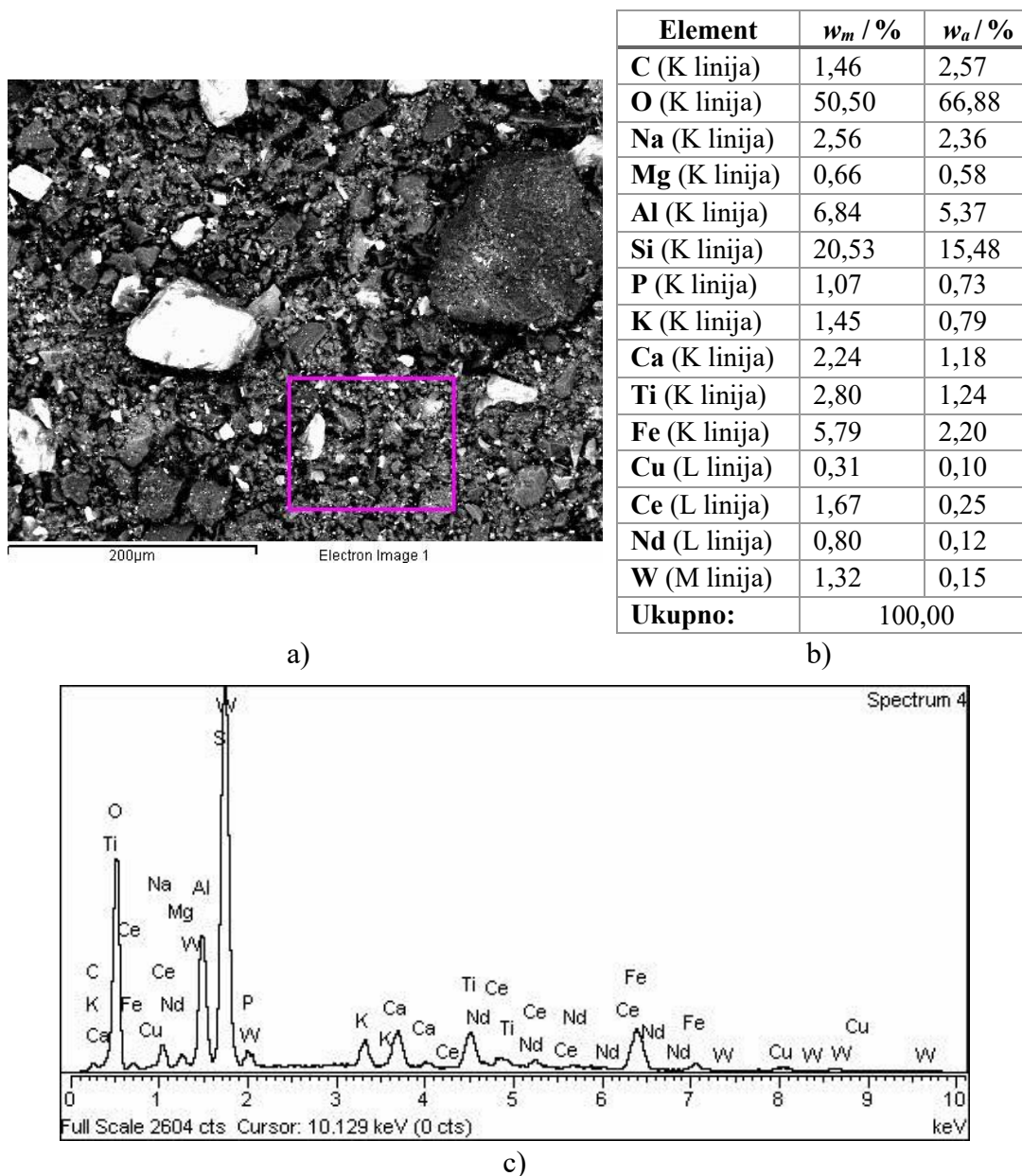


c)

Slika 30. a) SEM mikrofotografija odabrane čestice uzorka **C1**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata u odabranoj čestici **C1**, c) EDS spektar čestice uzorka **C1**

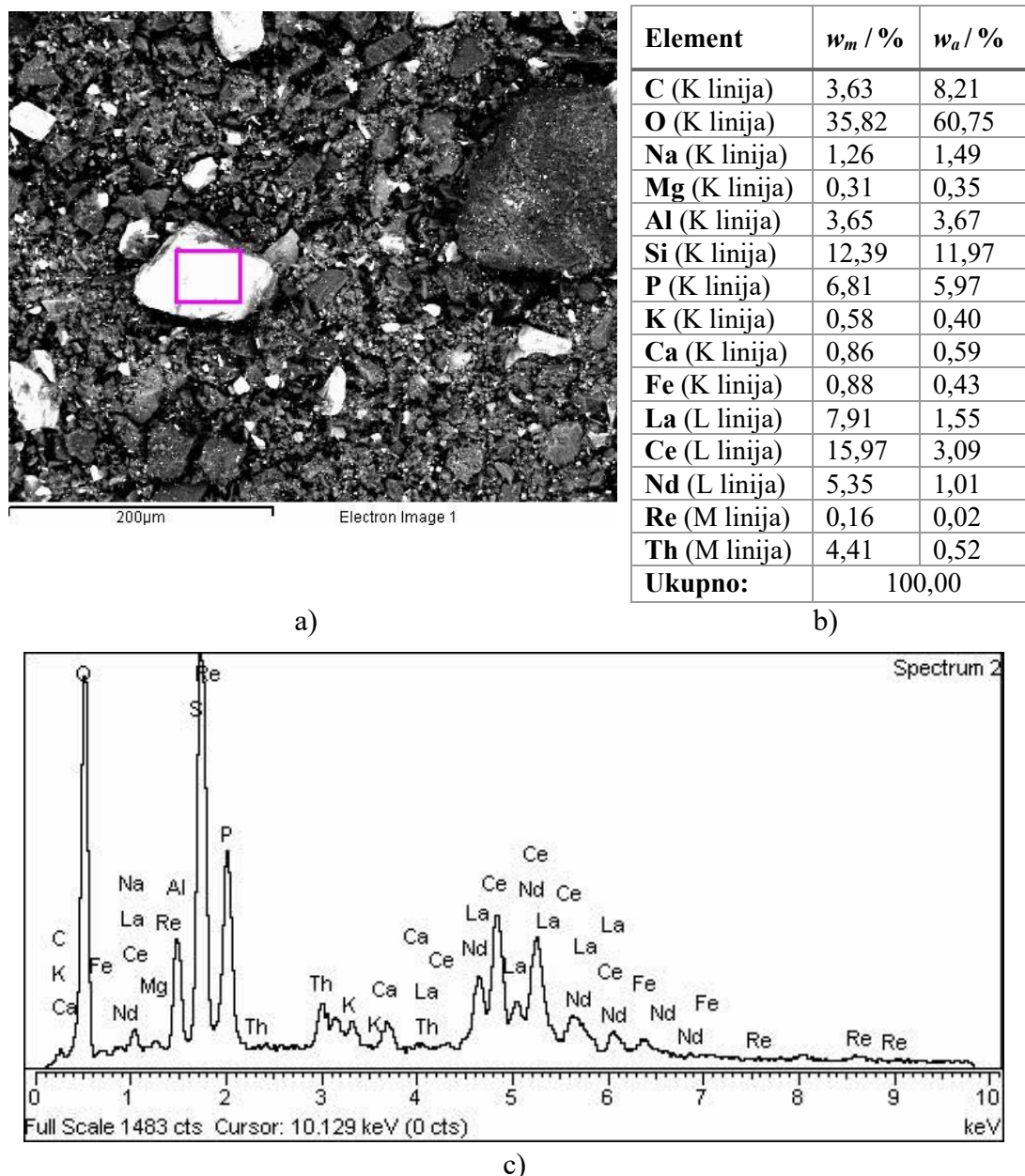
Uzorak C2

Slika 31a prikazuje SEM mikrofotografiju, 31b udjele elemenata površine uzorka **C2** označene ljubičastim pravokutnikom dobivene EDS analizom te 31c EDS spektar označene površine uzorka **C2**. U sastavu uzorak **C2** najviše se zastupljeni elementi O i Si, zatim Al, Na, Fe, C, Ti, C, K, Ca, Ce, Nd i W. Na SEM mikrofotografiji uzorka **C2** mogu se uočiti 2 veće čestice, svijetla i tamna koje su detaljnije analizirane.



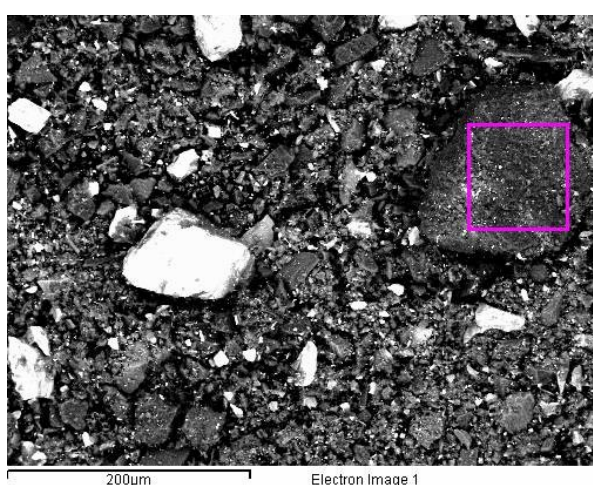
Slika 31. a) SEM mikrofotografija uzorka **C2**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini uzorka **C2** označenoj ljubičastim pravokutnikom, c) EDS spektar označene površine uzorka **C2**

Slika 32a prikazuju SEM mikrofotografiju svijetle čestice u uzorku **C2**, 32b udjele elemenata na površini odabrane čestice uzorka **C2** označenoj ljubičastim pravokutnikom dobivenih EDS analizom te 32c EDS spektar svijetle čestice u uzorku **C2**. U sastavu ispitivane čestice u uzorku **C2** najviše se zastupljeni elementi O, Ce, Si, La, P, Th, zatim C, Al, Fe, Ca, K, Mg i Re. Navedena čestica sadrži teške elemente, lantanoide i aktinoide između ostalih i Th od kojeg potječe radioaktivnost uzorka.



Slika 32. a) SEM mikrofotografija čestice u uzorku **C2**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini odabrane svijetle čestice, c) EDS spektar svijetle čestice uzorka **C2**

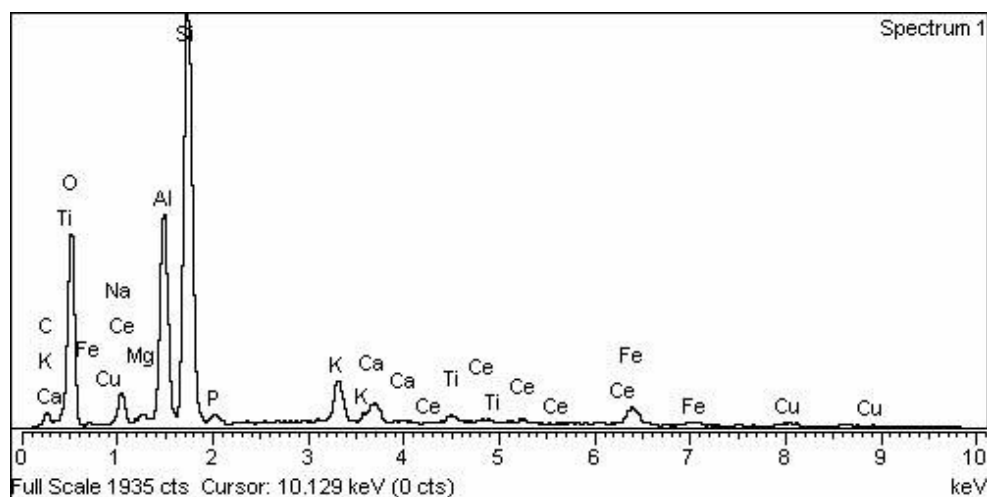
Slika 33a prikazuju SEM mikrofotografiju tamne čestice u uzorku C2, 33b udjele elemenata na površini odabrane tamne čestice uzorka označenoj ljubičastim pravokutnikom dobivene EDS analizom te 33c EDS spektar tamne čestice u uzorku C2. U sastavu odabrane čestice u uzorku C2 najviše se zastupljeni elementi O, Si, Al, C, Na, K, zatim Fe, Ca, Ce, Ti i Mg. U crnoj čestici zastupljeniji su lakši elementi.



Element	$w_m / \%$	$w_a / \%$
C (K linija)	8,32	13,36
O (K linija)	48,58	58,55
Na (K linija)	2,90	2,43
Mg (K linija)	0,43	0,34
Al (K linija)	9,62	6,87
Si (K linija)	21,86	15,01
P (K linija)	0,64	0,40
K (K linija)	2,50	1,23
Ca (K linija)	1,26	0,61
Ti (K linija)	0,52	0,21
Fe (K linija)	2,31	0,80
Cu (L linija)	0,26	0,08
Ce (L linija)	0,79	0,11
Ukupno:	100,00	

a)

b)

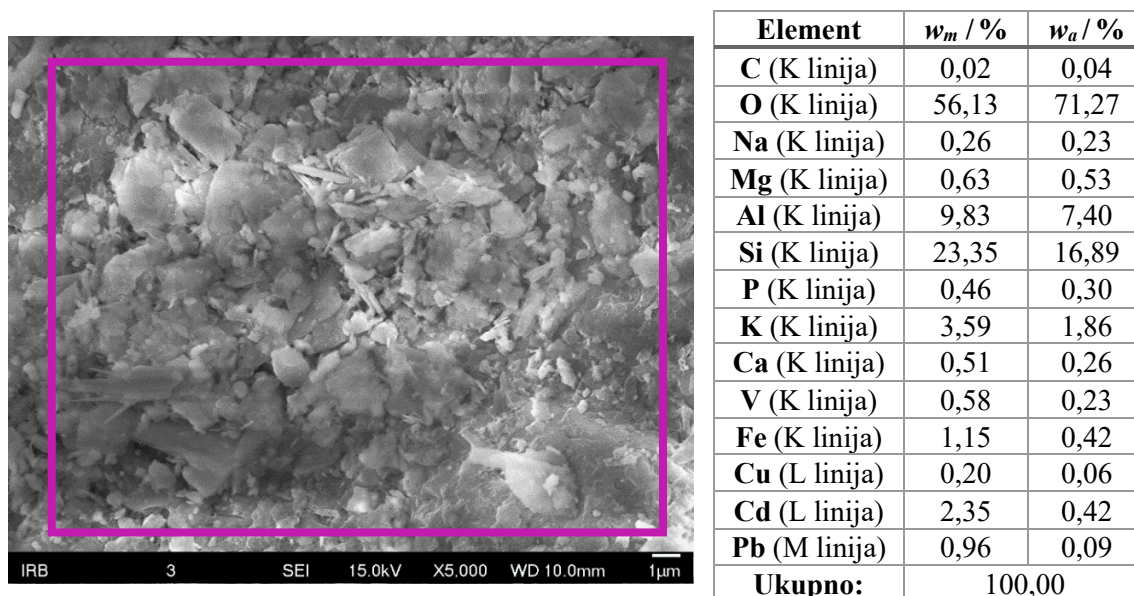


c)

Slika 33. a) SEM mikrofotografija čestice u uzorku C2, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini odabrane tamne čestice uzorka C2, c) EDS spektar tamne čestice uzorka C2

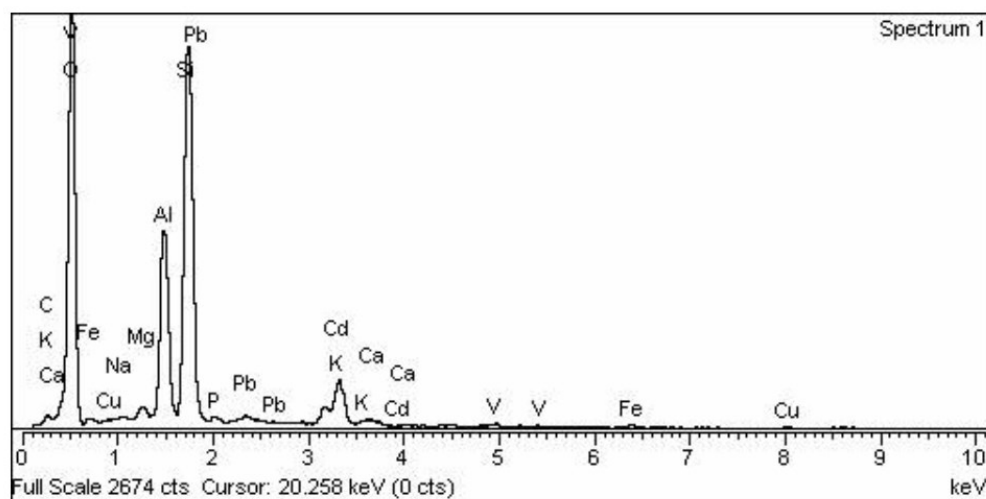
Uzorak C3

Slika 34a prikazuje SEM mikrofotografiju uzorka **C3**, 34b udjele elemenata na površini uzorka **C3** označenoj ljubičastim pravokutnikom dobivene EDS analizom te 34c EDS spektar površine uzorka označene ljubičastim pravokutnikom. U sastavu uzorka **C3** najviše se zastupljeni elementi O i Si, zatim Al, K, Cd, Fe, Pb, Mg, V, Ca i P. Iz uzorka **C3** odabrana je jedna svijetlija čestica za koju se pretpostavlja da sadrži teže elementa te je ista analizirana.



a)

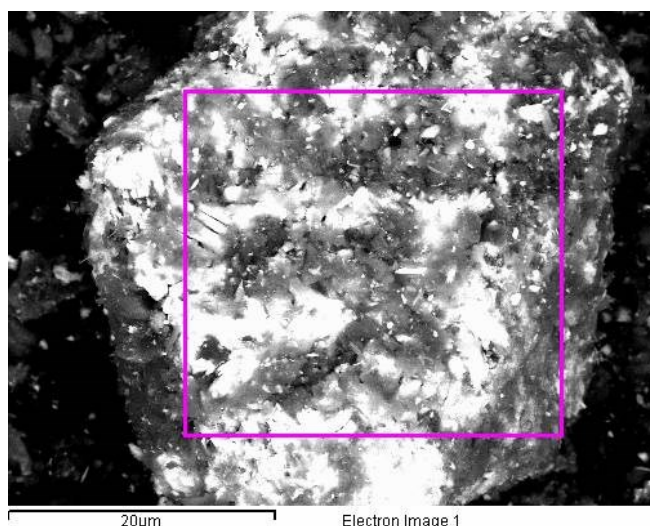
b)



c)

Slika 34 a) SEM mikrofotografija uzorka **C3**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini uzorka označenoj ljubičastim pravokutnikom, c) EDS spektar označene površine uzorka **C3**

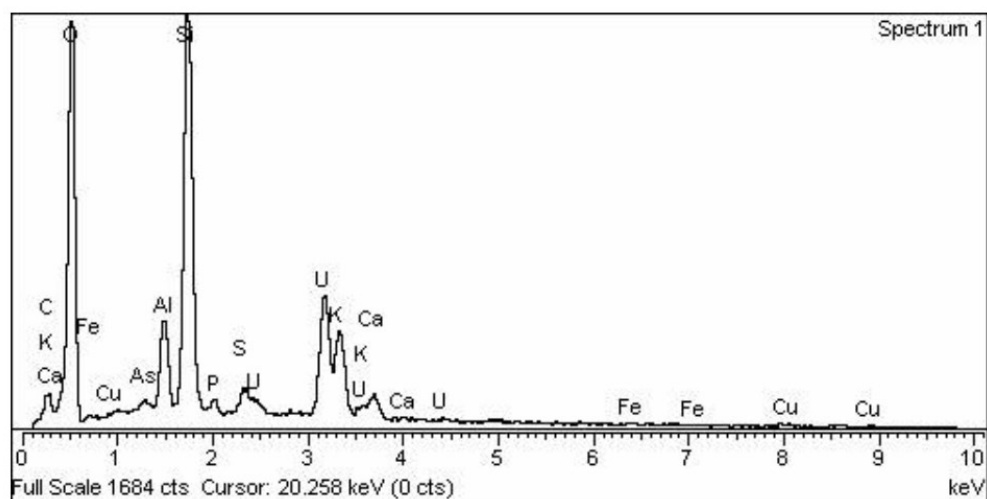
Slika 35a prikazuju SEM mikrofotografiju čestice u uzorku **C3**, 35b udjele elemenata dobivenih EDS analizom na površini čestice uzorka označenoj ljubičastim pravokutnikom te 35c EDS spektar odabrane čestice u uzorku **C3**. U sastavu čestice u uzorku **C3** najviše se zastupljeni elementi O, U, Si, zatim C, Al, Ca, K, P, S Fe i As. Maseni udio uranija u toj čestici iznosi 28,79 %, a takve čestice izvor su radioaktivnosti u uzorku **C3**.



Element	$w_m / \%$	$w_a / \%$
C (K linija)	5,29	11,15
O (K linija)	40,89	64,65
Al (K linija)	3,40	3,18
Si (K linija)	16,06	14,46
P (K linija)	0,72	0,59
S (K linija)	0,69	0,55
K (K linija)	1,10	0,71
Ca (K linija)	1,84	1,16
Fe (K linija)	0,59	0,27
Cu (L linija)	0,05	0,02
As (L linija)	0,59	0,20
U (M linija)	28,79	3,06
Ukupno:		100,00

a)

b)



c)

Slika 35 a) SEM mikrofotografija uzorka **C3**, b) maseni i atomski udio detektiranih elemenata na površini odabrane čestice uzorka, c) EDS spektar odabrane čestice uzorka **C3**

Metodom SEM/EDS utvrđeno je da se radi o heterogenim uzorcima, koji sadrže čestice različitih veličina. Svijetle čestice u uzorcima **C1**, **C2**, **C3** na SEM mikroslikama upućuju na prisutnost teških elemenata u sastavu čestica, a EDS analiza potvrđuje da uzorci **C1**, **C2** i **C3** sadrže čestice koje sadrže lantanoide i aktinoide između ostalih i uranij i torij koji su izvori radioaktivnosti u uzorcima. Uspoređujući sastav uzoraka **C1**, **C2**, **C3** (najvećih analiziranih površina) može se zaključiti da su uzorci **C1** i **C2** međusobno sličnijeg sastava te da se sastav uzorka **C3** razlikuje. Uzorak **C3** sadrži čestice s većim udjelom uranija što objašnjava i veću izmjerenu aktivnost i veću brzinu doze ionizirajućeg zračenja od uzoraka **C1** i **C2**.

4.4.3. Rezultati difrakcije rendgenskog zračenja na praškastom uzorku

Uzorci **C1**, **C2** i **C3** analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja kako bi se odredio fazni sastav uzoraka.

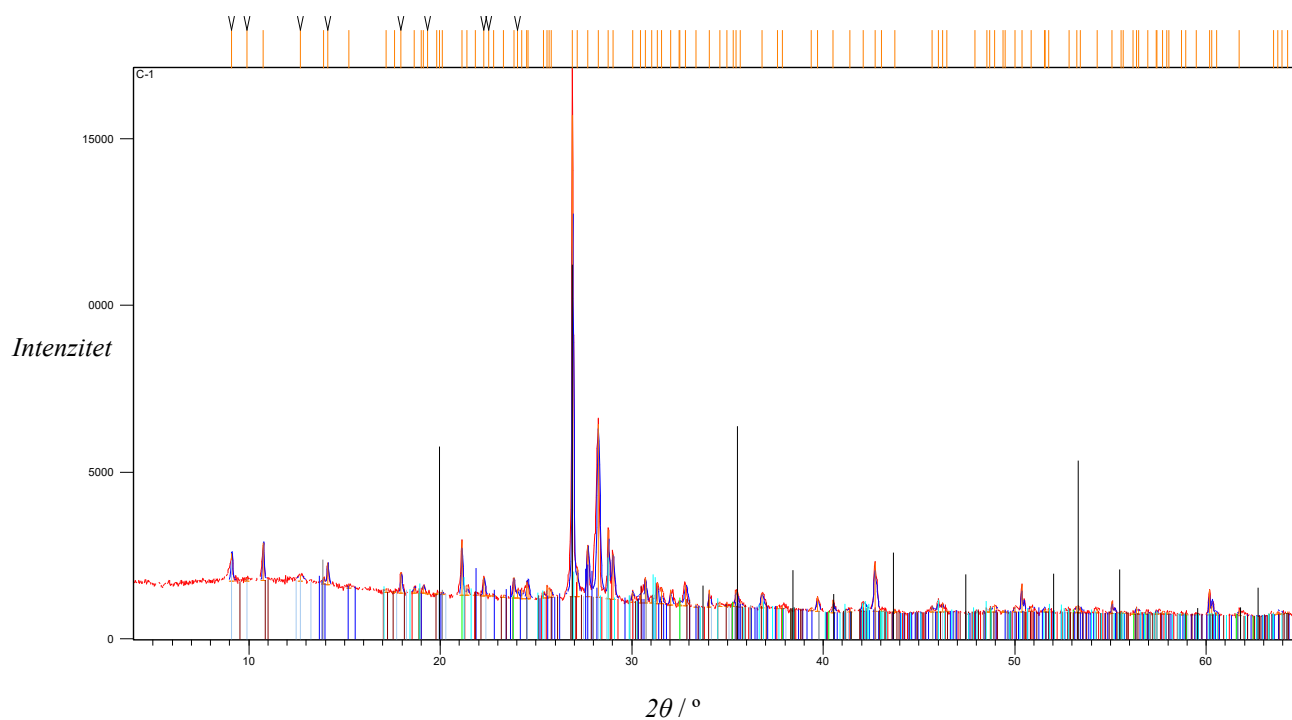
Uzorak C1

Identificirane faze u uzorku **C1** prikazane su u tablici 28, a difraktogram uzorka **C1** prikazan je na slici 36. Difraktogram pokazuje da uzorak sadrži veliki broj difrakcijskih maksimuma koji ukazuju na prisutnost kristalnih faza. Određivanje mineralnih faza bilo je kompleksno budući da se difrakcijski maksimumi različitih minerala nalaze na istim ili sličnim pozicijama 2θ (°) te stoga postoji vjerojatnost da je neka faza ostala neidentificirana. Rezultati analize su pokazali da prah sadrži faze koje odgovaraju mineralima monacitu koji sadrži praseodimij, muskovitu, kvarcu, britholitu koji sadrži cerij, ilmenitu, albitu, cirkonu i aegirinu.

Tablica 28. Rezultati XRD analize za uzorak C1

PDF*	Mineralna faza	Kemijska formula
01-083-0653	Monacit (Pr)	$\text{Pr}(\text{PO}_4)$
01-082-2451	Muskovit (tinjac)	$(\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.90}\text{Ba}_{0.01}) (\text{Al}_{1.84}\text{Ti}_{0.04}\text{Fe}_{0.07}\text{Mg}_{0.04}) (\text{Si}_{3.02}\text{Al}_{0.98}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
01-081-0067	Kvarc	SiO_2
01-077-0619	Britholit (Ce)	$(\text{Ce}_{0.40}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.25})_2 (\text{Ce}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})_3 (\text{SiO}_4)_3 (\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.38})$
01-075-1210	Ilmenit	FeTiO_3
01-074-0603	Albit (plagioklas)	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
01-080-1807	Cirkon	$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$
00-034-0185	Aegirin (piroksen)	$\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$

*PDF-4/minerals 2015 baza podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke



Slika 36. Difraktogram uzorka C1

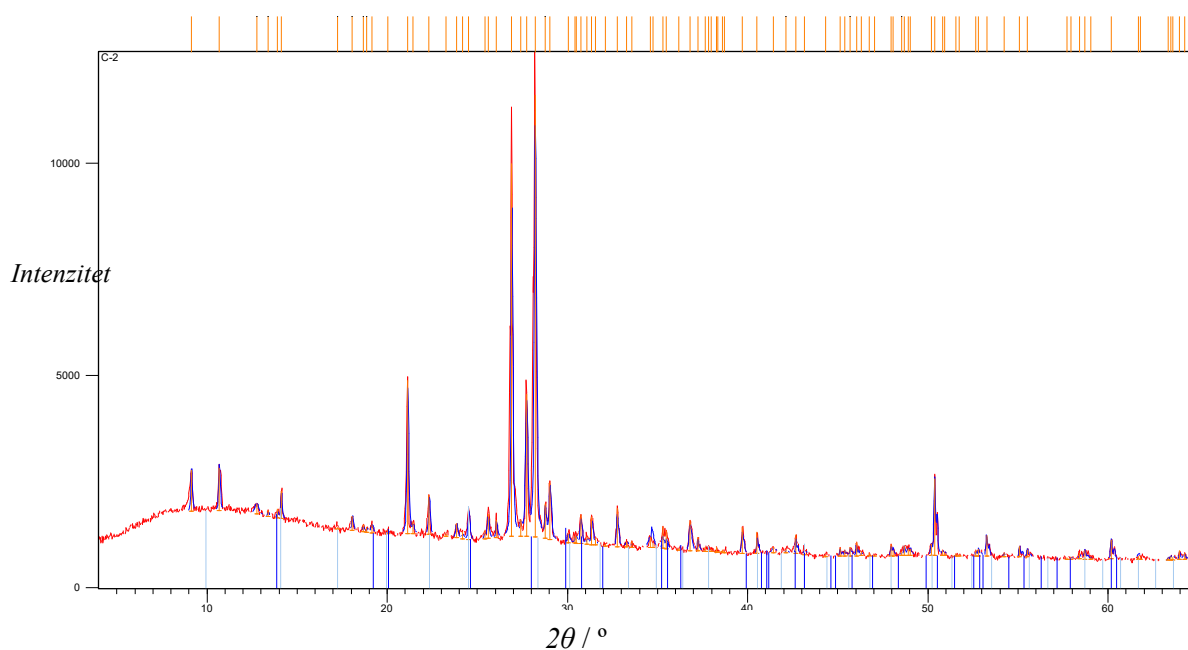
Uzorak C2

Identificirane faze u uzorku **C2** prikazane su u tablici 29, a difraktogram uzorka **C2** prikazan je na slici 37. Difraktogram pokazuje da i uzorak **C2** sadrži difrakcijske maksimume koji ukazuju na prisutnost kristalnih faza te da se na nekim pozicijama difrakcijski maksimumi mineralnih faza preklapaju. S obzirom na kompleksni fazni sastav, postoji vjerojatnost da je neka faza ostala neidentificirana. Rezultati analize su pokazali da prah sadrži faze koje odgovaraju mineralima monacitu koji sadrži praseodimij, muskovitu, kvarcu, britholitu koji sadrži cerij, ilmenitu, albitu, cirkonu i aegerinu.

Tablica 29. Rezultati XRD analize za uzorak **C2**

PDF*	Mineralna faza	Kemijska formula
01-083-0653	Monacit-(Pr)	Pr(PO ₄)
01-082-2451	Muskovit (tinjac)	(Na _{0.07} K _{0.90} Ba _{0.01})(Al _{1.84} Ti _{0.04} Fe _{0.07} Mg _{0.04}) (Si _{3.02} Al _{0.98}) O ₁₀ (OH) ₂
01-081-0067	Kvarc	SiO ₂
01-077-0619	Britholit-(Ce)	(Ce _{0.40} Ca _{0.35} Sr _{0.25}) ₂ (Ce _{0.86} Ca _{0.14}) ₃ (SiO ₄) ₃ (O _{0.5} F _{0.38})
01-075-1210	Ilmenit	FeTiO ₃
01-074-0603	Albit (plagioklas)	Na(AlSi ₃ O ₈)
01-080-1807	Cirkon	Zr(SiO ₄)
00-034-0115	Aegirin (piroksen)	NaFe(SiO ₃) ₂

*PDF-4/minerals 2015 baza podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke

Slika 37. Difraktogram uzorka **C2**

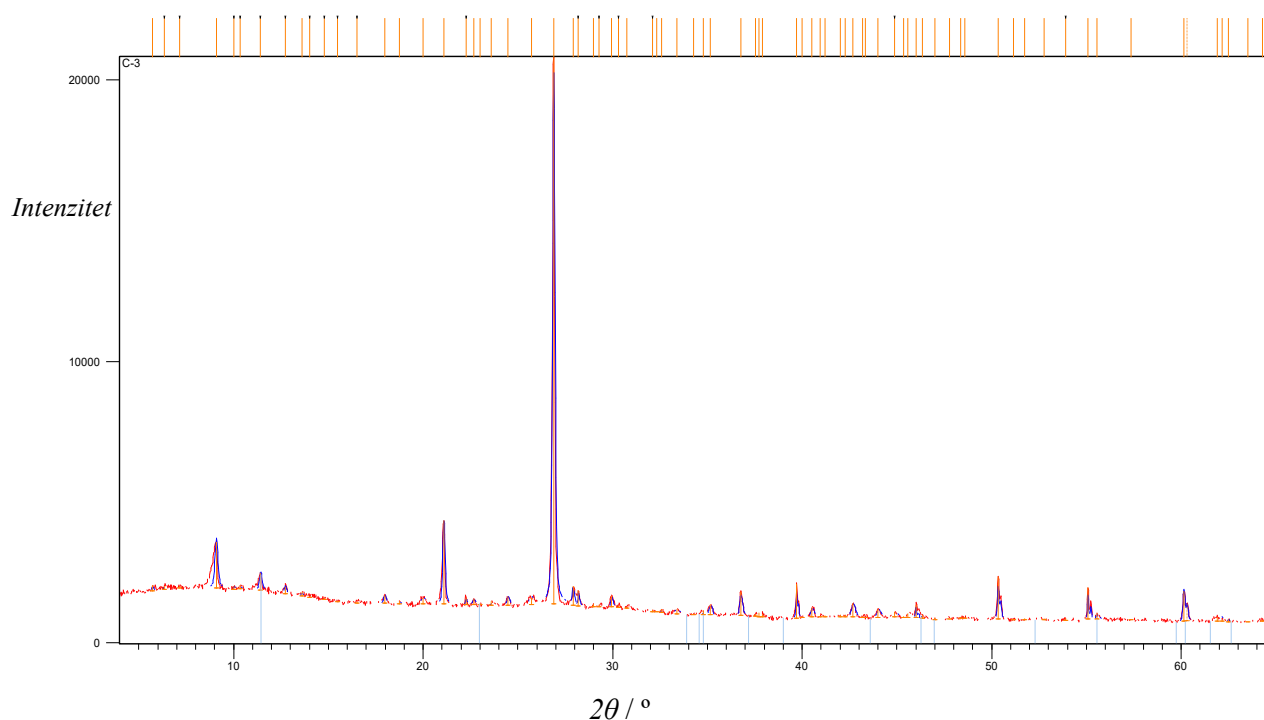
Uzorak C3

Identificirane faze u uzorku **C3** prikazane su u tablici 30, a difraktogram uzorka **C3** prikazan je na slici 38. Difraktogram pokazuje da uzorak **C3** sadrži difrakcijske maksimume koji ukazuju na prisutnost kristalnih faza te da se na nekim pozicijama difrakcijski maksimumi preklapaju. Rezultati analize su pokazali da prah sadrži faze koje odgovaraju mineralima muskovitu, uranofanu, kvarcu i K-feldspatu.

Tablica 30. Rezultati XRD analize za uzorak **C3**

PDF*	Mineralna faza	Kemijska formula
01-085-2147	Muskovit (tinjac)	$(\text{Na}_{0.37}\text{K}_{0.60})(\text{Al}_{1.84}\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{0.10}\text{Mg}_{0.06})(\text{Si}_{13.03}\text{Al}_{0.97})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
01-083-1847	Uranofan	$\text{Ca}(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$
01-078-1254	Kvarc	SiO_2
01-071-1544	K-feldspat	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$

*PDF-4/minerals 2015 baza podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke



Slika 38. Difraktogram uzorka **C3**

Rezultati analize praha nepoznatog porijekla potvrđuju da se radi o heterogenim praškastim uzorcima sastavljenim od različitih mineralnih faza. Uzorci **C1** i **C2** sadrže slične mineralne faze, što potvrđuje da su jako sličnog sastava, dok se **C3** razlikuje u mineralnima fazama. U uzorku **C3** je identificiran mineral uranofan koji sadržava uranij.

4.4.4. Rezultati dobiveni metodom rendgenske fluorescencije

Uzorci **C1**, **C2** i **C3** analizirani su metodom rendgenske fluorescencije, a u tablici 31 su prikazani dobiveni rezultati. Rezultati pokazuju da je sastav uzoraka **C1** i **C2** sličan, većina određivanih elemenata se podudara i udjeli elemenata su slični. U uzorcima **C1** i **C2** od određivanih elemenata najviše je zastupljeno Fe (7,9202 % i 6,5324 %), zatim Ti (3,5776 i 2,8861 %). Oba uzorka sadrže Nb (0,0123 % i 0,0123 %) te Th (0,5329 % i 0,4573 %) i U (0,0146 % i 0,0118 %). Za razliku od **C1** i **C2**, u uzorku **C3** najzastupljeniji element je U (5,6660 %), zatim K (4,7681 %) te Pb (2,7451 %). Osim U uzorak **C3** sadrži Nb (0,3699 %) i Th (0,0509 %). Sadržaj elemenata u uzorku **C3** različit je od sadržaja elemenata u uzorcima **C1** i **C2**. Osobito se razlikuju u sadržaju U i Th, što potvrđuje da je **C3** radioaktivniji od **C1** i **C2**, te da su uzorci **C1** i **C2** podjednake aktivnosti. Navedeno je potvrđeno i rezultatima ostalih analiza.

Tablica 31. Rezultati XRF analize uzoraka C1, C2 i C3 s odgovarajućim mjernim nesigurnostima

Uzorak C1			Uzorak C2			Uzorak C3		
Element	Udio %	Mjerna nesigurnost	Element	Udio %	Mjerna nesigurnost	Element	Udio %	Mjerna nesigurnost
Fe	7,9202	0,09658	Fe	6,5324	0,06624	U	5,6660	0,02142
Ti	3,5776	0,02267	Ti	2,8861	0,01540	K	4,7681	0,02544
Ca	3,0653	0,02267	Ca	2,8562	0,01442	Pb	2,7451	0,01979
K	2,2265	0,02161	K	2,0539	0,01553	Fe	1,8579	0,03767
Zr	0,7485	0,00617	Zr	0,5407	0,00382	S	1,4952	0,02260
Th	0,5329	0,00809	Th	0,4573	0,00552	Ca	0,9938	0,01057
V	0,4901	0,01104	V	0,2941	0,00707	V	0,7256	0,01114
Cr	0,2309	0,05140	Cr	0,2894	0,03914	Ba	0,3769	0,02442
Mn	0,1886	0,03373	Mn	0,1896	0,02455	Nb	0,3699	0,00419
Cl	0,1638	0,01089	Cl	0,0817	0,00625	Cu	0,3484	0,00419
S	0,0966	0,01662	S	0,0761	0,01008	As	0,3156	0,00516
Ba	0,0648	0,01636	Ba	0,0515	0,01113	Zn	0,3088	0,00729
Pb	0,0635	0,00475	Pb	0,0476	0,00293	Rb	0,2436	0,00414
Sr	0,0305	0,00155	Sr	0,0283	0,00112	Cr	0,1022	0,02808
W	0,0286	0,00944	W	0,0187	0,00648	Zr	0,0641	0,00251
Sn	0,0228	0,00434	Nb	0,0123	0,00111	Th	0,0509	0,00448
Co	0,0198	0,01131	U	0,0118	0,00138	Sb	0,0300	0,00690
Sb	0,0196	0,00529	Sn	0,0104	0,00297	Sn	0,0239	0,00542
U	0,0146	0,00176	Sb	0,0103	0,00348	Co	0,0208	0,00697
Nb	0,0123	0,00175	Cd	0,0078	0,00201	Cd	0,0167	0,00402
Cd	0,0104	0,00337	Ag	0,0065	0,00183	Se	0,0122	0,00196
Rb	0,0100	0,00112	Rb	0,0051	0,00080	Ni	0,0068	0,00469

4.5. Slučaj Karasovići

4.5.1. Uzorci crnog praha

Gama-spektrometrijska mjerenja pokazala su da su uzorci crnog praha u 3 platnene vrećice i u plastičnom spremniku identični. Materijal iz jedne vrećice je analiziran i određene su koncentracije aktivnosti prisutnih radionuklida (uzorak **I-11**). Rezultati su prikazani u tablici 32. Ukupna aktivnost analiziranog praha je 37 kBq g^{-1} , a određene su aktivnosti ključnih

radionuklida ^{238}U , ^{235}U i ^{226}Ra . Određen je i omjer aktivnosti izotopa $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ koji ukazuje radi li se o prirodnom omjeru izotopa uranija.

Tablica 32. Specifične aktivnosti s proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$) ^{238}U , ^{235}U i ^{226}Ra u prahu u kBq kg^{-1}

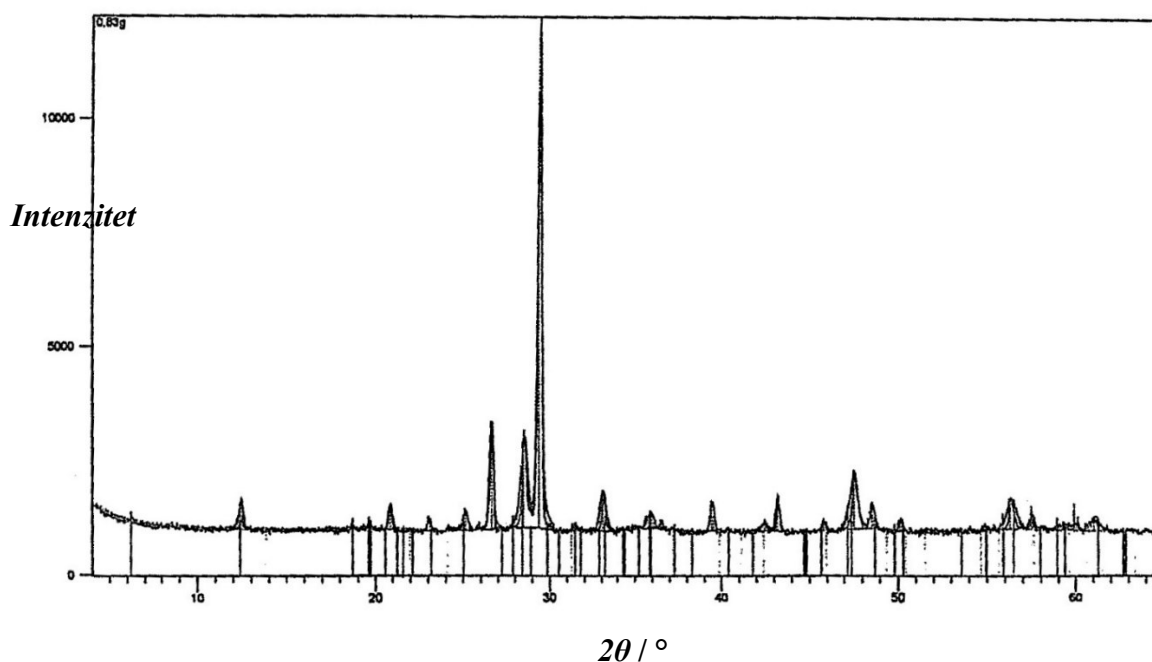
Tip uzorka	Oznaka uzorka	Masa uzorka/ g	Specifična aktivnost / kBq kg^{-1}		
			^{235}U	^{238}U	^{226}Ra
Crni prah	I-11	7,6	140 ± 14	$2\,920 \pm 450$	$2\,420 \pm 240$

Dobiveni difraktogram praha pokazuje oštre maksimume koji ukazuju na prisutnost kristalnih faza. Položaj difrakcijskih maksimuma nađen je odgovarajućom integracijom. Utvrđeno je da se crni prah sastoji od kvarca, kalcita CaCO_3 , cerijanita CeO_2 , masuyita $\text{Pb}_3\text{U}_8\text{O}_{27} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, betafita $(\text{Ca,U})(\text{Ti,Nb,Ta})_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, uraninita U_3O_7 i klorita $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{O})_8$. Gornji ! označava da se količina vode u kristalima ne može sa sigurnošću utvrditi (nemogućnost hlađenja uzorka na instrumentu). Rezultati XRD analize uzorka crnog praha I-11 prikazani su u tablici 33, a difraktogram crnog praha prikazan je na slici 39.

Tablica 33. Rezultati XRD analize za uzorak crnog praha – slučaj Karasovići

PDF*	Mineralna faza	Kemijska formula
00-033-1161	Kvarc	SiO_2
01-081-2027	Kalcit	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
00-043-1002	Cerianit	CeO_2
00-051-1575	Masuyit	$\text{Pb}_3\text{U}_8\text{O}_{27} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
00-018-1154	Betafit	$(\text{Ca,U})(\text{Ti,Nb,Ta})_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
00-015-0004	Uraninit	U_3O_7
00-013-003	Klorit	$\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{O})_8$

*PDF-4/minerals 2015 baza podataka Međunarodnog centra za difrakcijske podatke
! označava da se količina vode u kristalima ne može sa sigurnošću utvrditi



Slika 39. Difraktogram crnog praha – slučaj Karasovići

Rezultati analize su pokazali da prah sadrži faze bogate uranijem koje odgovaraju mineralima masuyitu, uraninitu i betafitu te minerale koji ne sadrže uranij (kalcit, kvarc, klorit i cerianit). Jedinstveni sastav ovih minerala, posebice rijetka pojava minerala masuyita, u kombinaciji s prisutnim kloritom, kalcitom i kvarcom mogu ipak ukazivati na preradu prirodnog materijala u svrhu obogaćivanja uranijskih faza. Iako je maseni udio U u masuyit veći od 60 %, u smjesi s drugim mineralnim fazama maseni udio U u smjesi može biti manji od 30 %. Utvrđene mineralne faze, do sada, nisu nikada pronađene u Hrvatskoj, stoga se može zaključiti da predmetni materijal ne potječe iz Hrvatske.¹⁰⁰

4.5.2. Uzorci nakita

Gama-spektrometrijska analiza pokazala je da predmetni nakit sadrži značajnu količinu izotopa ^{235}U i ^{238}U (osim neposrednih kratkoživućih, bez raspadnih produkata pripadnih im radioaktivnih nizova), te prirodnog izotopa ^{40}K . U pojedinim uzorcima utvrđena je i prisutnost antropogenog radioaktivnog izotopa ^{137}Cs . Rezultati su prikazani u tablici 34.

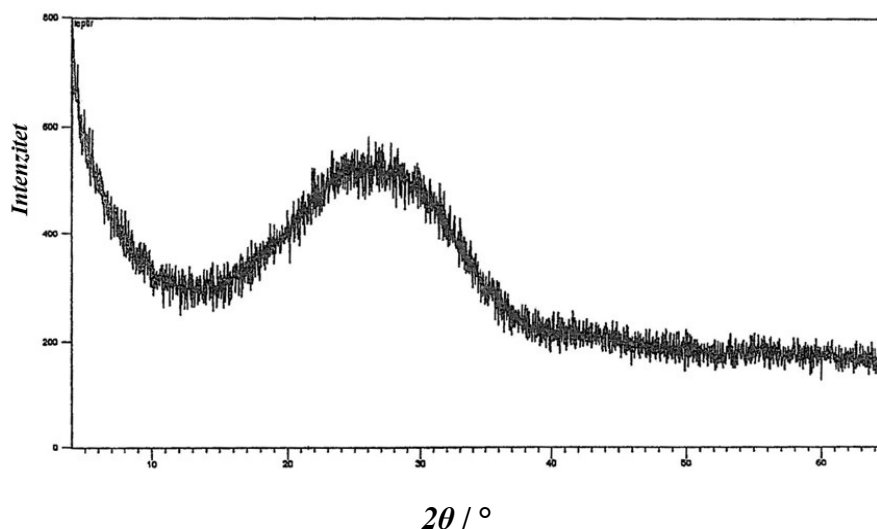
Tablica 34. Specifične aktivnosti s proširenom mjernom nesigurnošću ($k = 2$) ^{235}U , ^{238}U , ^{40}K , ^{137}Cs u Bq kg^{-1} i izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ u uzorcima nakita

Tip uzorka	Oznaka uzorka	Masa uzorka / g	Specifična aktivnost / Bq kg^{-1}				Izotopni omjer $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
			^{235}U	^{238}U	^{40}K	^{137}Cs	
Nakit (ogrlice i narukvice)	II-1	40,9	$1\,020 \pm 110$	$23\,500 \pm 4\,310$	688 ± 232	25 ± 12	23,0
	II-2	54,4	930 ± 99	$30\,700 \pm 4\,890$	$1\,310 \pm 310$	$< 3,2$	33,2
	II-3	85,1	695 ± 74	$20\,200 \pm 3\,230$	$1\,110 \pm 240$	$16,1 \pm 6,9$	32,3
	II-4	43,6	778 ± 80	$18\,700 \pm 2\,520$	880 ± 150	$16,6 \pm 6,1$	24,0
	II-5	14,0	684 ± 73	$30\,700 \pm 4\,120$	$1\,200 \pm 230$	$< 2,6$	44,9
	II-6	12,3	856 ± 93	$38\,300 \pm 5\,310$	$1\,510 \pm 310$	$< 3,5$	44,7
	II-7	6,4	766 ± 81	$29\,600 \pm 4\,040$	$1\,200 \pm 240$	$< 3,4$	38,6
	II-8	5,9	813 ± 86	$29\,600 \pm 4\,140$	$1\,140 \pm 243$	$< 3,7$	36,2
	II-9	18,8	$1\,930 \pm 200$	$42\,200 \pm 5\,280$	$1\,360 \pm 247$	30 ± 12	21,9

U jednom dijelu nakita izotopni omjer $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ je prirodan (uzorci **II-1**, **II-2**, **II-3**, **II-4** i **II-9**), dok je u drugom dijelu uzoraka narušen u korist ^{238}U (uzorci **II-5**, **II-6**, **II-7**, **II-8**). Maseni omjer uranija u nakitu kreće se od 0,15 do 0,35 %.

Neprirodan omjer izotopa uranija i značajna masa uranija može ukazivati da materijal korišten u nakitu sadrži uranij s povišenim udjelom izotopa ^{238}U , odnosno da je nakit napravljen od materijala koji je međuprodukt procesa obogaćivanja uranija. Difraktogrami uzoraka nakita (kuglica i leptirić) dobiveni XRD analizom nemaju oštre difrakcijske maksimume što ukazuje da su uzorci nakita amorfni. Difraktogram nakita prikazan je na slici 40. Na temelju navedenog može se zaključiti da je nakit izrađen od materijala staklaste faze koja sadrži uranij.¹⁰⁰ Istraživani su mnogi kolekcionarski predmeti od uranijskog stakla. Uranijsko staklo je staklo u koje su dodani uranijevi spojevi $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ i $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ kao bojila. U takvim staklima detektirani su uranijevi radionuklidi ^{238}U , ^{235}U i ^{234}U , njihove potomci (^{234}Th , ^{234}mPa , ^{227}Th itd.) te ^{40}K , a maseni udio uranija u iznosio je 0,12 – 1,20 %.^{110,111,112} Hassan i suradnici istraživali su radiološki rizik od NORM u komercijalno dostupnim narukvicama i ogrlicama u kojima su detektirali radionuklide ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K maksimalnih aktivnosti $10 \pm 1,5 \text{ Bq g}^{-1}$, $69 \pm 5 \text{ Bq g}^{-1}$ te $10,4 \pm 1,8 \text{ Bq g}^{-1}$. Maseni udio uranija iznosio je 0,073 %, a torija 1,51 %.

Procijenjenili su godišnja efektivna doza za osobu koja nosi takav nakit (16 sati dnevno) iznosi 1,22 mSv, što prelazi preporučeno ograničenje od 1 mSv godišnje za stanovništvo.¹¹³ S obzirom na to da je staklo kemijski inertno i relativno stabilno, jedini rizik kod nošenja takvog nakita je vanjsko ozračenje.



Slika 40. Difraktogram uzorka nakita – slučaj Karasovići

Epilog navedenog slučaja Karasovići je da je vozač koji je posjedovao radioaktivni materijal osuđen na godinu dana zatvora ili 4 godine uvjetno zbog pokušaja izbjegavanja carinske kontrole. Vozač je proveo 3 mjeseca u istražnom zatvoru. S obzirom na sve navedeno, važno je da se pronađeni radioaktivni/nuklearni materijal analizira u što kraćem roku te da regulatorna tijela za radiološku i nuklearnu sigurnost imaju utvrđene protokole za slučajeve nuklearne forenzike.¹⁰⁰ Od velike je važnosti da se u sudske procese koji se tiču radioaktivnih materijala redovito uključuju stručnjaci koji razumiju i mogu prezentirati rezultate analiza svim prisutnima na sudu, kako bi se izbjegle neprimjerene sudske odluke.

Ovo istraživanje naglašava važnost analiziranja nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala pomoću različitih analitičkih metoda u svrhu određivanja njihovih jedinstvenih nuklearnih otisaka koji mogu dati podatke o njihovoj povijesti i porijeklu. Gama-spektrometrija visoke razlučivosti pokazala se kao pouzdana primarna metoda za primjenu u nuklearnoj forenzici. Prednost je to što je nedestruktivna pa dokazni materijal ostaje očuvan i što se u jednom mjerenju može odrediti veći broj radionuklida, ali postoje nedostaci a to su manja

osjetljivost od alfa spektrometrije ili spektrometrije masa. Određivanje efikasnosti detektorskog sustava postaje kompleksno kada se radi o uzorcima nepoznatog sastava i neobičnih geometrija čime se povećava mjerna nesigurnost. Nuklearni i drugi radioaktivni materijali često se mjere u originalnom pakiranju i često su neobične geometrije te tada uzorke nije moguće mjeriti u standardnim posudama i standardnoj geometriji. Kod uzoraka neobične geometrije ili nedovoljno poznatog kemijskog sastava posebnu pažnju treba obratiti na matematičko modeliranje i izračun efikasnosti, a podaci dobiveni iz drugih analiza istog materijala mogu pomoći u pretpostavljanju i određivanju kemijskog sastava u svrhu modeliranja realnog sustava. Moguće je primijeniti i iterativnu metoda za određivanje matrice uzorka, a karakteristike metode indiciraju je li matrica uzorka adekvatno pretpostavljena. U svrhu što točnijeg određivanja aktivnosti radionuklida uz dobro određenu efikasnost detektorskog sustava potrebno je uzeti u obzir samoatenuaciju fotona u uzorku te koincidentno zbrajanje fotona. Uz prilagođenu metodu gama-spektrometrije visoke razlučivosti za analizu nuklearnog i drugog radioaktivnog materijal pronađenog izvan regulatornog nadzora u Hrvatskoj moguće je primijeniti i dodatne nedestruktivne metode SEM/EDS, XRD i XRF. Primijenjenim metodama osigurat će se brzo i efikasno prikupljanje podataka visoke točnosti kako bi se dobili podaci značajni za nuklearnu forenziku. Prikupljene podatke o nuklearnim i drugim radioaktivnim materijalima potrebno je organizirati u bazu (temelj nacionalne biblioteke nuklearne forenzike u Hrvatskoj), a umrežavanjem s drugim nuklearnim bibliotekama olakšala bi se razmjena informacija i ubrzalo određivanje porijekla i povijesti pronađenog nuklearnog materijala. Osnova razvoja nuklearne forenzike u Hrvatskoj je uspostava protokola te povezivanje tehničkog servisa (budućeg nuklearno-forenzičkog laboratorija) s nadležnim regulatornim tijelom i jačanje suradnje s međunarodnim organizacijama. Očekuje se uključivanje predstavnika Hrvatske u Međunarodnu tehničku radnu skupina za nuklearnu forenziku (ITWG, engl. *Nuclear Forensics International Technical Working Group*) što bi potaklo razvoj nuklearne forenzike u Hrvatskoj u smislu edukacija, savjeta, razmjene informacija, suradnje i pomoći oko uspostave nacionalne biblioteke nuklearne forenzike, a s ciljem stvaranja temelja za osnivanje prvog laboratorija za nuklearnu forenziku u Hrvatskoj.

§ 5. ZAKLJUČAK

Metoda gama-spektrometrije visoke razlučivosti s detektorom od kristala germanija visoke čistoće, koja se inače koristi u radioekologiji, prilagođena je za primjenu u nuklearnoj forenzici te su razvijeni i unapređeni postupci analize kompleksnih spektara nuklearnih i drugih radioaktivnih materijala za brže i preciznije određivanje izotopnog sastava uranija i drugih radioizotopa. Određivanje efikasnosti detektorskog sustava postaje kompleksno kada se radi o uzorcima nepoznatog sastava i neobičnih geometrija čime se povećava mjerna nesigurnost. Dostupni programski paketi za matematičke izračune efikasnosti detektorskog sustava za uzorke u kojima kemijski sastav nije dovoljno dobro definiran i za uzorke neuobičajenih geometrija (epruvete, bačve i dr.), uz adekvatnu primjenu, mogu poboljšati preciznost dobivenih rezultata. Materijali slični istraživanim u okviru ovog rada mogu pokrenuti neki novi slučaj nuklearne forenzike u Hrvatskoj na koji će biti potrebno pravovremeno i adekvatno odgovoriti.

Rezultati gama-spektrometrije visoke razlučivosti uzoraka **B1, B2, B3 i B4** (materijal s lokacije radiološkog izvanrednog događaja) potvrđuju da se radi o radioaktivnom onečišćenju uzrokovanom ^{137}Cs kao posljedice mehaničkog oštećenja zatvorenog radioaktivnog izvora u kojem se nalazio prah najvjerojatnije $^{137}\text{CsCl}$. Naizgled jednostavni slučajevi s dobro poznatim radionuklidima mogu postati kompleksni kada se radi o vrlo visokim aktivnostima. Dokaz je spektar najaktivnijeg uzoraka B4 u čijem spektru dolazi do pojave dodatnih maksimuma koji su posljedica koincidentnih zbrajanja energija gama fotona. Navedeno je dodatno izraženo kada uzorci visokih aktivnosti sadrže više radionuklida i njihovih potomaka, stoga i obrada takvih spektara postaje još kompleksnija.

Dotrajale bačve **A3, A15, A31, A32 i A18** analizirane su prijenosnim gama-spektrometrijskim sustavom s obzirom na to da se radi o velikim uzorcima koje je potrebno mjeriti u više koraka. Najveća brzina ambijentalnog doznog ekvivalenta izmjerena je na bačvi A18 u kojoj je detektiran ^{60}Co . U preostalim bačvama detektirani su radionuklidi ^{226}Ra , ^{60}Co , ^{137}Cs , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{238}U , ^{241}Am , ^{125}Sb . Rezultati mjerenja potvrđuju kompleksan i nehomogen raspored radioaktivnih izvora u betonskim matricama unutar bačvi. Različiti materijali i izvori gama zračenja grupirani su na više različitih mjesta, na različitim visinama unutar bačve.

Analiza potvrđuje da su veličina bačve, sastav i gustoća materijala u bačvi bitni parametri za modeliranje realnog geometrijskog sustava. Na temelju tih parametara određuje se samoatenuacija i krivulja efikasnosti detektorskog sustava za navedeni geometrijski sustav u svrhu točnog određivanja aktivnosti i specifičnih aktivnosti detektiranih radionuklida. Radionuklide kratkog vremena poluraspada kao što su ^{131}I , ^{99}Mo , i dr., nije bilo moguće detektirati jer su im aktivnosti pale ispod granice detekcije ili su se potpuno raspali.

Epruvete s prahom nepoznatog sastava **U1, U2, U3, U4 U5 i U6** koje se zbog starosti i utisnutih čepova nisu mogle otvoriti međusobno se razlikuju u boji i u brzini doze ionizirajućeg zračenja. U ovom slučaju korišten je iterativni postupak za predviđanje nepoznatog sastava samih uzoraka. S obzirom na boju i prisutne uranijeve izotope pretpostavljeni sastav uključivao je spojeve koji se inače mogu naći u koncentratima uranijeve rude (U_3O_8 , UF_4 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$). Pretpostavljeni sastav provjeravan je kroz karakteristike gama-spektrometrije. U iteracijama koje nisu dobro pretpostavljene dobivene su veće vrijednosti aktivnosti na nižim energijama i za ^{235}U i za ^{238}U što ukazuje na prenisku efikasnost detektorskog sustava. Fotoni viših energija manje se atenuiraju u matrici uzorka stoga se razlika u efikasnosti zbog sastava matrice uzorka s porastom energije smanjuje. U dobro pretpostavljenoj matrici uzorka izračunate aktivnosti ^{235}U i ^{238}U iz maksimuma na niskim i visokim energijama su se slagale. S obzirom da se u svim uzorcima očekuje prirodni omjer izotopa uranija, izračunati omjeri $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ u iteracijama ukazuju na najbolje pretpostavljenu i definiranu matricu uzorka stoga je za svaki uzorak i za svaku iteraciju izračunat i omjer izotopa ^{235}U i ^{238}U . Gama-spektrometrijom visoke razlučivosti potvrđena je prisutnost ^{238}U i ^{235}U te je potvrđen prirodni izotopni omjer uranija u uzorcima. Gama-spektrometrijskim mjerenjima uzoraka u dvije orijentacije, polegnutoj i okomitoj u odnosu na detektor te usporedbom rezultata dobivenih mjerenjima u obje orijentacije utvrđeno je da se rezultati u aktivnosti prisutnih radionuklida zbog različite geometrije mjerenja ne razlikuju, što potvrđuje da je efikasnost detektorskog sustava dobro izračunate. Uzorci sadrže pročišćeni uranij s prirodnim izotopnim omjerom uranija, pretpostavlja se da se radi o pročišćenim koncentratima uranijeve rude. Navedeni uzorci predstavljaju prirodni izvorni nuklearni materijal, a porijeklo materijala je nepoznato.

Uzorci **C1, C2 i C3** predstavljaju prah nepoznatog porijekla. Na temelju rezultata svih primijenjenih metoda može se zaključiti da su uzorci C1 i C2 vrlo sličnog sastava elemenata, u oba uzorka detektirani su radionuklidi iz ^{232}Th niza, uranij je prisutan u tragovima te uzorci sadrže iste mineralne faze. Na temelju navedenog pretpostavlja se da su uzorci C1 i C2

poduzorci istog ishodnog uzorka. Uzorak C3 se razlikuje od C1 i C2, sadrži radionuklide iz ^{238}U niza, C3 sadrži 5,66 % uranija, a od određenih mineralnih faza sadrži urofan u čijem sastavu se nalazi uranij. Mikrofotografije sva tri uzorka prikazuju da se radi o vrlo heterogenim matricama u kojim se nalaze veće ili manje čestice te aglomerati. Razlike u rezultatima paralelnog određivanja radionuklida poduzoraka u različitim laboratorijima uz ostale analizirane fizikalno-kemijske karakteristike ukazuju na nehomogenost materijala što je uzrok razlikama u određenim aktivnostima radionuklida u poduzorcima. Uzorci su nereprezentativni što nije rijetko u uzorcima nuklearnog i radioaktivnog materijala. Pretpostavlja se da se radi o materijalu kompleksnog sastava npr. ruda iz nekog regionalnog rudnika. Za detaljnu analizu uzoraka C1, C2 i C3 potrebno je odrediti kemijski sastav uzoraka nekom destruktivnom metodom što nije bilo moguće u ovom istraživanju.

U slučaju zaplijenjenog materijala na graničnom prijelazu Karasovići otkrivena je povišena razina ionizirajućeg zračenja sumnjivog crnog praha i nakita. Rezultati gama-spektrometrije visoke razlučivosti ukazuju da predmetni nakit sadrži značajnu količinu izotopa ^{235}U i ^{238}U te prirodni izotop ^{40}K . U nekim uzorcima detektirano je prisustvo i antropogenog izotopa ^{137}Cs . U jednom dijelu nakita utvrđen je prirodni izotopni omjer uranija dok je u drugom dijelu uzoraka narušen u korist ^{238}U . Maseni udio uranija u nakitu kreće se u rasponu od 0,15 do 0,35 %. Metodom difrakcije rendgenskog zračenja utvrđeno je da je nakit izrađen od staklastog materijala koji sadrži uranij. Za drugu vrstu uzorka, crni prah, utvrđeno je da je sastav praha u oba uzorka identičan s obzirom na detektirane izotope. Ukupna aktivnost analiziranog praha iznosila je 37 kBq g^{-1} , utvrđen je prirodni izotopni omjera uranija, određene su i pojedinačne aktivnosti ključnih radionuklida ^{238}U , ^{235}U i ^{226}Ra . Difrakcijom rendgenskog zračenja utvrđeno je da prah sadrži uranijem bogate faze koje odgovaraju mineralima masuyitu, uraninitu i betafitu te minerale koji ne sadrže uranij (kalcit, kvarc, klorit i cerianit). Uraninit i betafit su podređene uranijem bogate faze, a dominira masuyit. Rijetko pojavljivanje minerala masuyita, kao i prisutnost klorita, kalcita i kvarca mogu ukazivati na preradu prirodnog materijala u svrhu obogaćivanja uranijskih faza. Utvrđene mineralne faza do sada nisu pronađene u Hrvatskoj stoga predmetni materijal ne potiče iz Hrvatske.

§ 6. POPIS KRATICA

ALARA	Načelo provedbe zaštite od ionizirajućeg zračenja, u značenju do najmanje razumno dostupne razine. Polazi od pretpostavke da je svako ozračivanje ionizirajućim zračenjem štetno, tj. da nema potpuno bezopasne doze, pa se preporučuje da se doza zračenja smanji do najmanje moguće. (engl. <i>As Low As Reasonably Achievable</i>)
ANGLE	Programski paket za izračune efikasnosti poluvodičkih i scintilacijskih detektora u gama-spektrometriji.
CMX	Vježbe međuprovjera u nuklearnoj forenzici u organizaciji Međunarodne tehničke radne skupine za nuklearnu forenziku (engl. <i>Collaborative Materials Exercise</i>)
CPPNM	Konvencija o fizičkoj zaštiti nuklearnog materijala (engl. <i>The Convention on the Physical Protection of Nuclear Material</i>)
CTBT	Ugovor o sveobuhvatnoj zabrani nuklearnih pokusa (engl. <i>The Comprehensive Test-Ban Treaty</i>)
CTBTO	Organizacija Ugovora o sveobuhvatnoj zabrani nuklearnih pokusa (engl. <i>The Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization</i>)
DU	Osiromašeni uranij (engl. <i>Depleted Uranium</i>)
EDS	Energijski disperzivna rendgenska spektroskopija
FTIR	Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom
FWHM	Širina krivulje izmjerena između dviju točaka gdje je vrijednost krivulje polovica maksimuma, statistička mjera (engl. <i>Full Width at Half Maximum</i>)
GESPECOR	Programski paket temeljen na Monte Carlo metodi razvijen za proračun efikasnosti, matričnih učinaka i koincidentnih zbrajanja u gama-spektrometriji
GICNT	Globalna inicijativa za borbu protiv nuklearnog terorizma (engl. <i>Global Initiative to Combat Nuclear Terrorism</i>)
HEU	Visoko obogaćeni uranij (engl. <i>Highly Enriched Uranium</i>)
HPGe	Detektor od kristala germanija visoke čistoće (engl. <i>High Purity Germanium</i>)
IAEA	Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. <i>The International Atomic Energy Agency</i>)

ICDD	Međunarodni centar za difrakcijske podatke (engl. <i>The International Centre for Diffraction Data</i>)
ICRU	The International Commission on Radiation Units and Measurements
ICSTANT	Međunarodna konvencija o suzbijanju akata nuklearnog terorizma (engl. <i>The International Convention on the Suppression of Acts of Nuclear Terrorism</i>)
IDMS	Spektrometrija masa uz metodu izotopnog razrjeđenja
IND	Improvizirana nuklearna naprava (engl. <i>Improvised Nuclear Device</i>)
ISOCS	Programski paket za kalibraciju detekcijskog sustava za gama-spektrometriju (engl. <i>In Situ Object Counting System Calibration Software</i>)
ITDB	Baza podataka Međunarodne agencije za atomsku energiju o incidentima i nedozvoljenom prometu (engl. <i>The IAEA Incident and Trafficking Database</i>)
ITWG	Međunarodnu tehničku radnu skupina za nuklearnu forenziku (engl. <i>Nuclear Forensics International Technical Working Group</i>)
LabSOCS	Programski paket za kalibraciju detekcijskog sustava za gama-spektrometriju (engl. <i>Laboratory SOurceless Calibration Software</i>)
LEU	Nisko obogaćeni uranij (engl. <i>Low Enriched Uranium</i>)
MC-ICP-MS	Spektrometrija masa s induktivno spregnutom plazmom i višestrukim kolektorom
MOX	Mješovito oksidno gorivo, $UO_2 + PuO_2$ (engl. <i>Mixed oxide fuel</i>)
MS	Spektrometrija masa
NORM	Prirodni izvori ionizirajućeg zračenja (engl. <i>Naturally Occurring Radioactive Material</i>)
NPT	Ugovor o neširenju nuklearnog oružja (engl. <i>The Treaty on the Non-proliferation of Nuclear Weapons</i>)
PDF	Datoteka difrakcije praha (engl. <i>Powder Diffraction File</i>)
PSI	Sigurnosna inicijativa za sprečavanje proliferacije (engl. <i>Proliferation Security Initiative</i>)
RDD	Radiološka disperzivna naprava (engl. <i>Radiological Dispersal Devices</i>).
SEM	Pretražna elektronska mikroskopija
SIMS	Spektrometrija masa sekundarnih iona
SNM	Specijalni nuklearni materijal (engl. <i>Special Nuclear Material</i>)
TEM	Transmisijska elektronska mikroskopija

TENORM	Prirodne radioaktivne tvari sa svojstvima promijenjenim korištenjem tehnoloških postupaka (engl. <i>Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material</i>)
TIMS	Spektrometrija masa termalnom ionizacijom
UOC	Koncentrat uranijevih ruda (engl. <i>Uranium Ore Concentrates</i>)
WG	Materijal za oružje (engl. <i>Weapons-grade</i>)
XRD	Metoda difrakcije rendgenskog zračenja
XRF	Metoda rendgenske fluorescencija

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. E. Keegan, M. J. Kristo et al., Nuclear Forensics: Scientific Analysis Supporting Law Enforcement and Nuclear Security Investigations, *Anal. Chem.* **88** (2016) 1496–1505.
2. M. D. Straub, J. Arnold, Recent Advantes in Nuclear Forensic Chemistry, *Anal. Chem.* **93** (2021) 3–22.
3. K. Mayer, M. Wallenius et al., Nuclear Forensics: A Methodology Applicable to Nuclear Security and to Non-Proliferation, *J. Phys.* **312** (2011) 062003.
4. K. Mayer, M. Wallenius, I. Ray, Nuclear forensics—a methodology providing clues on the origin of illicitly trafficked nuclear materials, *Analyst* **130** (2005) 433–441.
5. K. Mayer, M. Wallenius i Z. Varga, Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material, *Chem. Rev.* **113** (2013) 884–900.
6. Z. Varga, A. Nicholl, E. Hrnccek, M. Wallenius i K. Mayer, Measurement of the $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ratio for the age determination of uranium materials, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **318** (2018) 1565–1571.
7. N. Xu, C. Worlay et al., What’s that yellow powder? A nuclear forensic case study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **318** (2018) 17–25.
8. L. Ghimre, E. Waller, The Role of Nuclear Forensics for Determining the Origin of Nuclear Materials Out of Regulatory Control and Nuclear Security, *Int. J. Nucl. Secur.* **7(1)** (2022) 10.
9. S. K. Aggarwak, Nuclear forensics: what, why and how?, *Curr. Sci.* **110** (2016) 782–791.
10. C. Hee-Dong , K. Junhyuck, Basic characterization of uranium by high-resolution gamma spectroscopy, *Nucl. Eng. Technol.* **50** (2018) 929–936.
11. F. E. Stanly, A. M. Stalcup, H. B. Spitz, A brief introduction to analytical methods in nuclear forensics, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **295** (2013) 1385–1393.
12. X Hou, W. Chen, Y. He i B. T. Jones, Analytical Atomic Spectrometry for Nuclear Forensics, *Appl. Spectrosc. Rev.* **40** (2005) 245–267.
13. M. J. Kristo, A. M. Gaffney et al., Nuclear Forensic Science: Analysis of Nuclear Material Out of Regulatory Control, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **44** (2016) 555–790.

14. M. Brandis, G. Gershinsky et al., Morphological and chemical characterization of uranium and cerium nuclear forensics samples, *J. Nucl. Mater.* **555** (2021) 153109.
15. L. Tandon, E. Hastings, J. Banar et al., Nuclear, chemical, and physical characterization of nuclear materials, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **276** (2008) 467–473.
16. J. Magill, J. Galy, *Radioactivity, Radionuclides, Radiation*, Springer, Berlin, 2005.
17. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013 – 2024., <https://enciklopedija.hr/clanak/radioaktivnost> (preuzeto 24. siječnja 2024. god)
18. [https://www.fzsri.uniri.hr/files/FAKULTET/KATEDRE/Katedra_temeljne/Microsoft %20Word%20%20Radioaktivnost_Primjena%20u%20medicini_povjerenstvo_Z.pdf](https://www.fzsri.uniri.hr/files/FAKULTET/KATEDRE/Katedra_temeljne/Microsoft%20Word%20%20Radioaktivnost_Primjena%20u%20medicini_povjerenstvo_Z.pdf) (preuzeto 24. siječnja 2024.)
19. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Alpha_decay (preuzeto 11. veljače 2024.)
20. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Beta_decay (preuzeto 11. veljače 2024.)
21. https://enciklopedija.cc/wiki/Neutronska_zra%C4%8Denje (preuzeto 11. veljače 2024.)
22. G. Gilmore, *Practical Gamma-ray Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2008, poglavlje 1.
23. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Gamma_decay (preuzeto 11. veljače 2024.)
24. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-mjerenje-niskih-radioaktivnosti/Usluge/Odredivanje-starosti-metodom-14C> (preuzeto 15. veljače 2024. god)
25. www.radioaktivniotpad.org/download/documents/read/rao_26 (preuzeto 15. veljače 2024.)
26. IAEA, *Nuclear Medicine Physics a Handbook for teachers and students*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2014., str. 17 – 48.
27. M. Surić Mihić, I. Prlić et al., Koncept osobne dozimetrije i osnovne fizikalne veličine u osobnoj dozimetriji, *HDKBR INFO Magazin*, **3(4)** (2013) 13-23.
28. Zakon o radiološkoj i nuklearnoj sigurnosti („Narodne novine“ broj 141/13, 39/15, 130/17, 118/18, 21/22, 114/22)
29. International Commission on Radiological Protection (ICRP), *General Principles for the Radiation ICRP, The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection*, ICRP Publication **103** (2007)

30. Pravilnik o granicama ozračenja, preporučenom doznom ograničenju i procjenjivanju osobnog ozračenja (NN 38/18, 8/22)
31. L. Kölbel, T. Kölbel et al.; Water–rock interactions in the Bruchsal geothermal system by U-Th series radionuclides, *Geotherm. Energy*, **8** (2020) 24.
32. Henri Becquerel National Laboratory - Atomic and nuclear data, <http://www.lnhb.fr/accueil/donnees-nucleaires/donnees-nucleaires-tableau/> (preuzeto 24. siječnja 2024. god)
33. P. Sahu, Patitapaban, D. C. Panigrahi et al., Sources of Radon and its Measurement Techniques in Underground Uranium Mines – An Overview, *Journal of Sustainable Mining, J. Sustain. Min.*, **13(3)** (2014) 11–18.
34. V. Fedchenko, *The New Nuclear Forensics, Analysis of Nuclear Materials for Security Purposes*, Sipri, Oxford University Press, Oxford, 2015.
35. IAEA-TECDOC-1690, *Review of Sealed Source Designs and Manufacturing Techniques Affecting Disused Source Management*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2012.
36. I. Tucaković, D. Barišić et al., ^{137}Cs in mushrooms from Croatia sampled 15 to 30 years after Chernobyl, *Journal of environmental radioactivity*, **181** (2018), 147-151.
37. IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.9, *Categorization of Radioactive Sources*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2005.
38. Pravilnik o nuklearnom osiguranju („Narodne novine“ broj 38/18)
39. International nuclear verification series No. 3 (Rev. 1), *IAEA Safeguards Glossary 2022 Edition*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2022.
40. K. J. Moody, P. M. Grant i I. D. Hutcheon, *Nuclear Forensic Analysis*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, Print ISBN:978-0-8493-1513-8, 2005.
41. https://www.researchgate.net/figure/The-main-steps-of-the-Nuclear-Fuel-Cycle_fig5_260833632 (preuzeto 24. siječnja 2024. god)
42. <https://www.iaea.org/newscenter/news/ensuring-safe-and-secure-passage-for-the-nuclear-industrys-vital-natural-resource> (preuzeto 24. siječnja 2024. god)
43. <https://alpha.chem.umb.edu/chemistry/chL111/documents/4-17.pdf> (preuzeto 24. siječnja 2024. god)
44. I. Hutcheon, M. J. Kristo, K. Knight, *Nonproliferation Nuclear Forensics*, LLNL-CONF-679869, 2015., poglavlje 13.

45. IAEA Nuclear Security Series No. 2 - G (Rev.1), *Nuclear Forensics in Support of Investigations: Implementing Guide*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2015.
46. https://www.chemeuropa.com/en/encyclopedia/List_of_crimes_involving_radioactive_substances.html (preuzeto 3. veljače 2024. god)
47. M. Wallenius, K. Lützenkirchen, K. Mayer et al., Nuclear forensic investigations with a focus on plutonium, *J. Alloys Compd.* **444-445** (2007) 57–62.
48. https://en.wikipedia.org/wiki/Poisoning_of_Alexander_Litvinenko
49. IAEA Nuclear Security Series No. 15, *Nuclear Security Recommendations on Nuclear and Other Radioactive MATERIAL out of Regulatory Control*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2011.
50. <https://disarmament.unoda.org/wmd/nuclear/npt/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
51. <https://www.iaea.org/topics/non-proliferation-treaty> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
52. <https://www.ctbto.org/our-mission/the-treaty> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
53. <https://www.iaea.org/publications/documents/conventions/convention-physical-protection-nuclear-material-and-its-amendment> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
54. https://www.unodc.org/uploads/icsant/documents/Factsheet/E_ICSANT_Factsheet_eBook.pdf (preuzeto 11. veljače 2024. god)
55. <https://www.nti.org/education-center/treaties-and-regimes/treaty-prohibition-emplacement-nuclear-weapons-and-other-weapons-mass-destruction-seabed-and-ocean-floor-and-subsoil-thereof-seabed-treaty/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
56. <https://www.nti.org/education-center/treaties-and-regimes/treaty-principles-governing-activities-states-exploration-and-use-outer-space-including-moon-and-other-celestial-bodies-outer-space-treaty/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
57. <https://unis.unvienna.org/unis/en/pressrels/2005/sc8454.html> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
58. B. Garrett, K. Mayer, P. Thompson, G. Lasou, B. Pong, *The Nuclear Forensics International Technical Working Group (ITWG)*, International Conference on Advances in Nuclear Forensics: Countering the Evolving Threat of Nuclear and Other Radioactive Material out of Regulatory Control; IAEA (Organiser). Vienna (Austria): IAEA; 2015. p. 6. JRC91105
59. <https://www.nf-itwg.org/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)

60. F. Taylor, M Higginson et al., State of practice and emerging application of analytical techniques of nuclear forensic analysis: highlights from the 5th Collaborative Materials Exercise of the Nuclear Forensics International Technical Working Group (ITWG), *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **323** (2020) 415-430.
61. J. M. Schwantes, O. Marsden, D. Reilly, Fourth Collaborative Materials Exercise of the Nuclear Forensics International Technical Working Group, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **315** (2018) 347–352.
62. S. V. Jovanovic, P. K. Weber et al., Uncovering uranium isotopic heterogeneity of fuel pellets from the fifth collaborative materials exercise of The Nuclear Forensics International Technical Working Group, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **326** (2020) 1853–1866.
63. <https://www.nti.org/education-center/treaties-and-regimes/global-initiative-combat-nuclear-terrorism-gicnt/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
64. <https://www.nti.org/education-center/treaties-and-regimes/proliferation-security-initiative-psi/> (preuzeto 11. veljače 2024. god)
65. www.iaea.org/sites/default/files/22/01/itdb-factsheet.pdf (preuzeto 11. veljače 2024. god)
66. IAEA guidance, *Development of a National Nuclear Forensics Library: A System for the Identification of Nuclear or Other Radioactive Material out of Regulatory Control*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2018.
67. A. Vesterlund, J. Canaday et al., National nuclear forensics libraries: a case study on benefits and possibilities for identification of sealed radioactive sources, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **331** (2022) 639–643.
68. Y. Kimura, N. Shinohara, Y. Funatake, Development of prototype nuclear forensics library for nuclear materials and radioisotopes in Japan Atomic Energy Agency, *Energy Procedia* **131** (2017) 239–245.
69. K. Mayer, M. Wallenius, T. Fanghanel, Nuclear forensic science—From cradle to maturity, *J. Alloy. Compd.*, **444-445** (2007) 50–56.
70. IAEA-TECDOC-2019, *Establishing a Nuclear Forensic Capability: Application of Analytical Techniques*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2023.
71. L. Borg, I. Hutcheon, Forensic Analysis of samples from the Nuclear Fuel Cycle, LLNL-TR-636458

72. <https://www.mirion.com/products/technologies/spectroscopy-scientific-analysis?category=Gamma+Spectroscopy> (preuzeto 2. ožujka 2024. god)
73. ITWG Guideline on high-resolution gamma spectrometry, <https://www.nf-itwg.org/pdfs/ITWG-INFL-GSOV.pdf> (preuzeto 5. ožujka 2024. god)
74. <https://www.tals.eu/mcc-mt> (preuzeto 15. ožujka 2024. god)
75. M. E. Medhat, Application of neural network for predicting photon attenuation through material, *Radiat. Eff. Defects Solids* **174** (2019) 171-181.
76. J. Krneta Nikolić, M. Rajačić, Semiempirical Efficiency Calibration in Semiconductor HPGe Gamma-Ray Spectroscopy, *J. Spectrosc.*, 2018, Article ID 5392658, 8 pages, <https://doi.org/10.1155/2018/5392658>
77. G. Stanić, J. Nikolov, I. Tucaković et al., Angle vs. LabSOCS for HPGe efficiency calibration, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **920** (2019) 81-87.
78. F. L. Bronson, Validation of the accuracy of the LabSOCS software for mathematical efficiency calibration of Ge detectors for typical laboratory samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255** (2003) 137–141.
79. J. L. Steeb, C. J. Mertz et al., Impact of an external radiation field on handheld XRF measurements for nuclear forensics applications, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **307** (2016) 751–760.
80. J. Y. Park, J. M. Lim et al., Rapid Screening of Naturally Occurring Radioactive Nuclides (^{238}U , ^{232}Th) in Raw Materials and By-Products Samples Using XRF, *J. Radiat. Prot. Res.*, **41** (2016) 359-367.
81. R. Eloirdi, D. Ho Mer Lin et al., Investigation of ammonium diuranate calcination with high-temperature X-ray diffraction, *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 8436 – 8443.
82. ITWG Guideline on Powder X-Ray Diffraction (XRD) - General overview, www.nf-itwg.org/pdfs/ITWG-INFL-PXRD.pdf (preuzeto 5. ožujak 2024. god.)
83. C. Ly, C. Vachet et al., Determining uranium ore concentrates and their calcination products via image classification of multiple magnifications, *J. Mater. Sci.* **533** (2020) 152082.
84. A. C. Keatley, T. B. Scott et al., An investigation into heterogeneity in a single vein-type uranium ore deposit: Implications for nuclear forensics, *J. Environ. Radioact.* **150** (2015) 75–85.

85. M. Wallenius et al., Nuclear forensic investigations: two case studies, *Forensic Sci. Int.* **156** (2006) 55–62.
86. E. Keegan, M. J. Kristo, M. Colella et al., Nuclear forensic analysis of an unknown uranium ore concentrate sample seized in a criminal investigation in Australia, *Forensic Sci. Int.* **240** (2014) 111–121.
87. Z. Varga, M. Wallenius et al., Application of Lead and Strontium Isotope Ratio Measurements for the Origin Assessment of Uranium Ore Concentrates, *Anal. Chem.* **81** (2009) 8327–8334.
88. Z. Varga, M. Wallenius i K. Mayer, Origin assessment of uranium ore concentrates based on their rare-earth elemental impurity pattern, *Radiochim. Acta* **98** (2010) 771–778
89. Interni postupak PO 7.2.1.-03, Izdanje 2, 6. 4. 2022. Ekoteh dozimetrija d.o.o., Zagreb
90. Interna metoda PS 7.2/2, Izdanje 2, 15. 3. 2023, Laboratorij za radioekologiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
91. Genie 2000 3.3, Operations Manual, Canberra Industries, Inc., 2012.
92. R. Venkataraman, F. Bronson et al., Improved detector response characterization method in ISOCS and LabSOCS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **264** (2005) 213–219.
93. Genie 2000 3.3 , Geometry Composer Manual, Canberra Industries, Inc., 2012.
94. Genie 2000 3.3, Customization Tools Manual, Canberra Industries, Inc., 2013.
95. IAEA/AQ/48, Determination and interpretation of characteristic limits for radioactivity measurement (decision threshold, detection limits and limits of confidence interval) IAEA, Vienna 2017.
96. HRN EN ISO 11929 Određivanje karakterističnih granica (prag odlučivanja, granica detekcije i granice intervala pokrivanja) za mjerenja ionizirajućeg zračenja
97. HRN EN ISO/IEC 17025, Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija
98. S. Gražulis, D. Chateigner et al., Crystallography open database—an open-access collection of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 726–729.
99. S. Gražulis, A. Daškevič et al., Crystallography open database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Res (Database Issue)* **40** (2012) 420–427.

100. Ž. Topolovac, I. Tucaković et al., Nuclear forensics case in Croatia: elevated U and Ra radioactive material found at Karasovići border, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2** (2024) 847- 852.
101. C. Li, A. Alves dos Reis et al., Public health response and medical management of internal contamination in past radiological or nuclear incidents: A narrative review, *Environ. Int.* **163** (2022) 107222.
102. Stanga, D. Radu i D. Sima, A new approach in gamma-ray scanning of rotating drums containing radioactive waste, *Appl. Radiat. Isot.* **68** (2010) 1418-1422.
103. D. Gurau i D. Sima, Simulation studies of the response function of a radioactive waste assay system, *Appl. Radiat. Isot.* **70** (2012) 305-308.
104. L. Done, L. C. Tugulan et al., Gamma-ray spectrometry method used for radioactive waste drums characterization for final disposal at National Repository for Low and Intermediate Radioactive Waste – Baita, Romania, *Appl. Radiat. Isot.* **87** (2014) 380-383.
105. I. Tucaković, D. Barišić, Ž. Grahek, Application of mathematical calibrations in measurements of gamma emitting radionuclides in honey samples and borosilicate filters, *Appl. Radiat. Isot.*, **126** (2017) 162-164.
106. L. Fongaro, M. Marchetti et al., Development of a new approach for a rapid IDENTification and CLASSification of uranium powders using colour, image texture and spectroscopy signatures, A summary of the exploratory research project IDENTICLASS, Joint Research Centre (JRC), Karlsruhe, Njemačka, 2021., 2340 – 76125.
107. Z. Varga, M. Wallenius et al., Analysis of uranium ore concentrates for origin assessment, *Proc. Radiochim.* **1** (2011) 1-4.
108. R. Kips, R. Lindvall et al., International Exercise on the Analysis of Uranium Ore Concentrates for Nuclear Forensics, LLNL-PROC-812434, INMM 61st Annual Meeting, 12. - 16. srpnja 2020., Baltimore, MD, USA
109. D. Burdeinyi, D. Kutnii et al., Application of HRGS for forensic characterization of uranium oxides, pure uranium metals and uranium alloys, *Appl. Radiat. Isot.* **177** (2021) 109910.

110. V. M. Exposito-Suarez, J. A. Suarez-Navarro et al., Radiological characterization of a uranium glass collectible by gamma spectrometry, *Radiat. Phys. Chem.* **199** (2022) 110299.
111. J. Kierzek, J. J. Kunicki-Goldfinger, A. J. Kasprzak, Measurements of natural radioactivity in historical glasses, Glass Science and Technology, *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.* **73** (2000) 11.
112. F. Lopes, A. Ruivo, et al., Uranium glass in museum collections, *J. Cult. Herit.* **9** (2008) e64 –e68.
113. H. J. Hassan, S. Hashim, Naturally Occurring Radioactive Materials in Bracelets and Necklaces: Radiological Risk Evaluation, *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **18** (2021) 11170.

§ 8. DODATAK

8.1. Sanacija skladišta radioaktivnog otpada

8.1.1. Rezultati gama-spektrometrije visoke razlučivosti za preostalih 10 bačvi

Tablica D1. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A11**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A11 (bačva br. 11) Masa bačve: 419 kg Prosječna gustoća: $1,65\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $5,0\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): $^{241}Am, ^{109}Cd, ^{57}Co, ^{139}Ce, ^{51}Cr, ^{113}Sn, ^{85}Sr, ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{88}Y$ Detektirani radionuklidi: ^{226}Ra		
Mjerne točke:	A	B	C	D
Visina	40 cm	40 cm	40 cm	35 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$1,7\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,8\ \mu Sv\ h^{-1}$	$1,3\ \mu Sv\ h^{-1}$	$5,0\ \mu Sv\ h^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	600 s	300 s	300 s	300 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$			
	$A\ /Bq$		$u\ (k=1)$	
A	$1,28 \cdot 10^6$		$6,20 \cdot 10^4$	
B	$8,00 \cdot 10^5$		$5,00 \cdot 10^4$	
C	$8,11 \cdot 10^5$		$5,10 \cdot 10^4$	
D	$1,88 \cdot 10^6$		$9,50 \cdot 10^4$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$			
	$a\ /Bq\ g^{-1}$		$u\ (k=1)$	
A	3,05		$1,48 \cdot 10^{-1}$	
B	1,91		$1,19 \cdot 10^{-1}$	
C	1,94		$1,22 \cdot 10^{-1}$	
D	4,50		$2,27 \cdot 10^{-1}$	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Tablica D2. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A14**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A14 (bačva br. 14) Masa bačve: 265 kg Prosječna gustoća: $1,04\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $5\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{99}Mo – raspadnut, ^{232}U , ^{242}Pu ^{226}Ra - detektiran Dodatno detektirani radionuklidi: ^{137}Cs		
Mjerne točke:	A	B	C	
Visina	45 cm	45 cm	45 cm	
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	
Brzina doze:	$5\ \mu Sv\ h^{-1}$	$3,8\ \mu Sv\ h^{-1}$	$3,3\ \mu Sv\ h^{-1}$	
Vrijeme mjerenja (livetime):	600 s	300 s	300 s	
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$		^{137}Cs	
	$A\ /Bq$	$u\ (k=1)$	$A\ /Bq$	$u\ (k=1)$
A	$2,33 \cdot 10^6$	$9,90 \cdot 10^4$	$4,20 \cdot 10^4$	$3,00 \cdot 10^3$
B	$1,63 \cdot 10^6$	$7,70 \cdot 10^4$	$4,30 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^3$
C	$2,07 \cdot 10^6$	$9,40 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^4$	$1,90 \cdot 10^3$
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$		^{137}Cs	
	$a\ /Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	$a\ /Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$
A	8,81	$3,75 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$
B	6,16	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
C	7,83	$3,56 \cdot 10^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-2}$
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Tablica D3. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A20**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A20 (bačva br. 20) Masa bačve: 318 kg Prosječna gustoća: $1,25\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $0,6\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{226}Ra – detektiran , razina pozadine ^{57}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{137}Cs - nedetektirani ^{60}Co – detektiran , razina pozadine Dodatno detektirani radionuklidi: ^{234m}Pa (^{238}U)				
Mjerne točke:	A	B	C	D		
Visina	25 cm	25 cm	35 cm	25 cm		
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	5 cm		
Brzina doze:	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,6\ \mu Sv\ h^{-1}$		
Vrijeme mjerenja (livetime):	1200 s	600 s	450 s	450 s		
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:						
	^{60}Co		^{234m}Pa (^{238}U)		^{226}Ra (^{214}Bi)	
	A/Bq	$u\ (k=1)$	A/Bq	$u\ (k=1)$	A/Bq	$u\ (k=1)$
A	$2,80 \cdot 10^3$	$7,00 \cdot 10^2$	$7,50 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^5$	$7,90 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^3$
B	$4,10 \cdot 10^3$	$9,00 \cdot 10^2$	-	-	-	-
C	$2,00 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$	-	-	-	-
D	-	-	$6,20 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^5$	-	-
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:						
	^{60}Co		^{234m}Pa (^{238}U)		^{226}Ra (^{214}Bi)	
	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	$a/(Bq \cdot g^{-1})$	$u\ (k=1)$
A	$8,81 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^1$	$9,43 \cdot 10^{-1}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
B	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
C	$6,29 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
D	-	-	$1,95 \cdot 10^1$	$9,43 \cdot 10^{-1}$	-	-
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi						

Tablica D4. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A21**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A21 (bačva br. 21) Masa bačve: 263,5 kg Prosječna gustoća: $1,04\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $3,0\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{60}Co – detektiran, razina pozadine Osiromašeni uranij Dodatno detektirani radionuklidi: ^{226}Ra		
Mjerne točke:	A	B	C	
Visina	35 cm	25 cm	25 cm	
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm	
Brzina doze:	$0,6\ \mu Sv\ h^{-1}$	$1,5\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,6\ \mu Sv\ h^{-1}$	
Vrijeme mjerenja (livetime):	600 s	600 s	600 s	
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	^{60}Co		$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$	
	A/Bq	$u\ (k=1)$	A/Bq	$u\ (k=1)$
A	-	-	$3,40 \cdot 10^5$	$8,00 \cdot 10^3$
B	-	-	$7,00 \cdot 10^5$	$1,40 \cdot 10^4$
C	$3,80 \cdot 10^3$	$9,00 \cdot 10^2$	$2,60 \cdot 10^5$	$7,00 \cdot 10^3$
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:				
	^{60}Co		$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$	
	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$
A	-	-	1,29	$3,04 \cdot 10^{-2}$
B	-	-	2,66	$5,31 \cdot 10^{-2}$
C	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$9,87 \cdot 10^{-1}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi				

Tablica D5. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A23**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A23 (bačva br. 23) Masa bačve: 372 kg Prosječna gustoća: $1,46 \text{ g cm}^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $1,0 \mu\text{Sv h}^{-1}$ Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{137}Cs - detektiran U – nije detektiran	
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	40 cm	40 cm	40 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$0,7 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,3 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,6 \mu\text{Sv h}^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	600 s	300 s	400 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{137}Cs		
	A/Bq	$u (k=1)$	
A	$1,34 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^3$	
B	$9,30 \cdot 10^3$	$2,60 \cdot 10^3$	
C	$1,13 \cdot 10^4$	$2,20 \cdot 10^3$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{137}Cs		
	$a/\text{Bq g}^{-1}$	$u (k=1)$	
A	$3,60 \cdot 10^{-2}$	$4,84 \cdot 10^{-3}$	
B	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$6,99 \cdot 10^{-3}$	
C	$3,04 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-3}$	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Tablica D6. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A28** prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A28 (bačva br. 28) Masa bačve: 328 kg Prosječna gustoća: $1,29\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $25\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{99}Mo , ^{99m}Tc – raspadnuti ^{226}Ra - detektiran	
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	45 cm	45 cm	45 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$20\ \mu Sv\ h^{-1}$	$17\ \mu Sv\ h^{-1}$	$25\ \mu Sv\ h^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	450 s	300 s	300 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$		
	$A\ /Bq$	$u\ (k=1)$	
A	$1,54 \cdot 10^7$	$6,00 \cdot 10^5$	
B	$1,44 \cdot 10^7$	$6,00 \cdot 10^5$	
C	$1,46 \cdot 10^7$	$6,00 \cdot 10^5$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	$^{226}Ra\ (^{214}Bi)$		
	$a\ /Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	
A	$4,70 \cdot 10^1$	1,83	
B	$4,39 \cdot 10^1$	1,83	
C	$4,54 \cdot 10^1$	1,83	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Tablica D7. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A29**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A29 (bačva br. 29) Masa bačve: 213,5 kg Prosječna gustoća: $0,84\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $140\ \mu Sv\ h^{-1}$ Cementirana bačva do 70 cm visine, nema izvora na gornjem dijelu bačve		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{99}Mo , ^{99m}Tc , ^{131}I – raspadnuti ^{226}Ra – detektiran	
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	40 cm	40 cm	40 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$140\ \mu Sv\ h^{-1}$	$26\ \mu Sv\ h^{-1}$	$28\ \mu Sv\ h^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	200 s	200 s	200 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{226}Ra (^{214}Bi)		
	A/Bq	$u\ (k=1)$	
A	$6,60 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^6$	
B	$1,29 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^5$	
C	$2,02 \cdot 10^7$	$8,00 \cdot 10^5$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{226}Ra (^{214}Bi)		
	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	
A	$3,09 \cdot 10^2$	$1,41 \cdot 10^1$	
B	$6,04 \cdot 10^1$	2,34	
C	$9,46 \cdot 10^1$	3,75	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Tablica D8. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A16**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/\text{Bq g}^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A16 (bačva br. 16) Masa bačve: 483 kg Prosječna gustoća: $2,14 \text{ g cm}^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $0,1 \mu\text{Sv h}^{-1}$ Bačva s troskom		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{60}Co – detektiran, razina pozadine	
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	45 cm	30 cm	25 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	10 cm
Brzina doze:	$0,1 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,1 \mu\text{Sv h}^{-1}$	$0,1 \mu\text{Sv h}^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	900 s	750 s	750 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	A/Bq	$u (k=1)$	
A	$3,40 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$	
B	$5,00 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$	
C	$3,70 \cdot 10^3$	$9,00 \cdot 10^2$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	$a/\text{Bq g}^{-1}$	$u (k=1)$	
A	$7,04 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	
B	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	
C	$7,66 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Tablica D9. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A17**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A17 (bačva br. 17) Masa bačve: 480 kg Prosječna gustoća: $2,12\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$ Bačva s troskom		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{60}Co – detektiran, razina pozadine	
Mjerne točke:	A	B	C
Visina	50 cm	60 cm	60 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$	$0,1\ \mu Sv\ h^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	750 s	600 s	600 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	A / Bq	$u\ (k=1)$	
A	$8,40 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^3$	
B	$9,20 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^3$	
C	$4,1 \cdot 10^3$	$2,60 \cdot 10^3$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	$a / Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	
A	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	
B	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-3}$	
C	$8,54 \cdot 10^{-3}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

Tablica D10. Rezultati gama-spektrometrijske analize bačve **A19**, prikazane su aktivnosti (A/Bq) i specifične aktivnosti detektiranih radionuklida ($a/Bq\ g^{-1}$) za svaki detektirani radionuklid u bačvi s odgovarajućim mjernim nesigurnostima ($k=1$)

Oznaka uzorka: A19 (bačva br. 19) Masa bačve: 352 kg Prosječna gustoća: $1,38\ g\ cm^{-3}$ Maksimalna brzina doze: $30\ \mu Sv\ h^{-1}$ Bačva s vrećama troske		Očekivani radionuklidi (s inventarne liste skladišta): ^{60}Co – detektiran	
Mjerne točke:			
	A	B	C
Visina	60 cm	60 cm	60 cm
Udaljenost detektora:	25 cm	25 cm	25 cm
Brzina doze:	$10\ \mu Sv\ h^{-1}$	$8\ \mu Sv\ h^{-1}$	$30\ \mu Sv\ h^{-1}$
Vrijeme mjerenja (livetime):	300 s	250 s	100 s
AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	A/Bq	$u\ (k=1)$	
A	$9,30 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^5$	
B	$9,50 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^5$	
C	$1,70 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^5$	
SPECIFIČNA AKTIVNOST RADIONUKLIDA U BAČVI:			
	^{60}Co		
	$a/Bq\ g^{-1}$	$u\ (k=1)$	
A	$2,64 \cdot 10^1$	$8,52 \cdot 10^{-1}$	
B	$2,70 \cdot 10^1$	$8,52 \cdot 10^{-1}$	
C	$4,83 \cdot 10^1$	1,42	
*Podebljano su označene najveće aktivnosti radionuklida u bačvi			

8.2. Prah nepoznatog porijekla

8.2.1. Rezultati rendgenske difrakcijske analize za uzorke C1, C2, C3

Tablica D11. Difrakcijski podaci za uzorak C1

2θ	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
9,1145	9,70277	5,89	
9,9151	8,92103	0,77	
10,7649	8,21864	7,82	01-077-0430
12,7024	6,96905	1,31	
13,8931	6,37435	1,46	01-083-1607; 00-031-1309
14,1307	6,26769	4,52	
15,2451	5,81196	0,65	01-083-1607
17,1860	5,15972	0,89	01-077-0430
17,6020	5,03870	0,01	01-077-0430
17,9549	4,94044	4,32	
18,6484	4,75825	1,19	01-086-0418
19,0051	4,66975	0,63	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650
19,1191	4,64216	1,72	01-086-0418; 01-083-1607
19,3440	4,58870	0,01	
19,8120	4,48135	0,01	01-077-0430
19,9511	4,45041	0,30	01-083-1607; 01-080-1807
20,1071	4,41624	0,62	01-083-1607; 00-031-1309
21,1255	4,20559	11,41	01-073-1255
21,3980	4,15265	2,18	01-086-0418
21,8400	4,06960	0,72	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430
22,2781	3,99055	3,93	
22,5160	3,94892	0,08	
22,7760	3,90443	0,26	01-083-1607
23,2960	3,81844	0,50	01-077-0430
23,8346	3,73336	4,35	01-073-1255; 00-031-1309
24,0331	3,70297	2,01	
24,2671	3,66779	1,84	01-083-1607
24,5271	3,62949	3,50	01-083-1607; 00-031-1309
24,5758	3,62242	2,53	01-083-1607; 00-031-1309
25,3851	3,50873	1,33	01-086-0418; 01-083-0650
25,5931	3,48068	2,50	01-086-0418; 01-083-1607
25,6971	3,46683	2,05	01-083-1607; 01-077-0430
25,8011	3,45309	1,62	01-083-1607; 01-077-0430
26,9073	3,31360	100,00	00-031-1309; 01-077-0430; 01-083-0650; 01-080-1807
27,1531	3,28415	6,06	01-086-0418; 01-077-0430
27,7054	3,21994	10,73	01-083-1607
28,2481	3,15929	36,00	01-083-1607; 01-083-0650
28,7857	3,10150	14,45	01-077-0430; 01-083-0650
29,0185	3,07715	9,43	01-086-0418; 01-083-0650
30,0537	2,97347	2,23	01-086-0418
30,4582	2,93247	1,70	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430
30,7176	2,90829	5,22	01-083-1607; 00-031-1309
31,0271	2,87998	1,09	01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
31,3329	2,85257	4,35	01-086-0418; 01-083-1607; 01-083-0650
31,5471	2,83369	3,42	01-077-0430
32,0223	2,79272	3,17	01-077-0430
32,4571	2,75629	0,92	01-073-1255
32,5091	2,75200	0,79	01-073-1255
32,8153	2,72701	4,44	01-077-0430
33,3671	2,68317	0,69	01-083-1607; 01-077-0430
34,0484	2,63102	3,57	01-077-0430
34,5891	2,59112	0,95	01-086-0418; 01-083-0650
34,9531	2,56496	0,96	01-077-0430
35,2876	2,54352	0,94	01-083-1607; 01-073-1255; 00-031-1309
35,4523	2,52998	3,34	01-083-1607; 00-031-1309; 01-077-0430; 01-080-1807
35,6811	2,51428	1,16	01-083-1607; 01-077-0430
36,7901	2,44100	3,16	01-086-0418; 01-077-0430; 01-083-0650
37,6051	2,38995	0,57	01-086-0418; 01-083-1607; 01-083-0650
37,8520	2,37493	0,53	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255
39,3731	2,28661	0,62	01-083-1607
39,6876	2,26921	3,06	00-031-1309
40,5276	2,22409	2,56	01-083-1607; 01-080-1807
41,3748	2,18049	0,74	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430
42,1042	2,14439	1,88	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
42,6928	2,11617	10,21	01-086-0418; 01-083-1607; 00-031-1309
43,0391	2,09994	0,47	01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650
43,7411	2,06786	0,58	01-083-1607; 01-077-0430; 01-080-1807
45,6911	1,98404	1,32	00-031-1309
46,0001	1,97143	2,38	01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
46,2371	1,96187	1,75	01-077-0430; 01-083-0650
46,4711	1,95253	0,04	01-086-0418; 01-077-0430
47,9271	1,89656	0,06	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
48,5511	1,87363	0,40	01-077-0430; 01-083-0650
48,7071	1,86800	0,86	01-086-0418; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650
48,9431	1,85954	1,43	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430
49,3831	1,84400	0,40	01-083-1607
49,5131	1,83946	0,14	01-083-1607; 00-031-1309
50,0280	1,82173	1,23	01-083-1607; 01-077-0430
50,3630	1,81039	5,74	01-083-1607; 00-031-1309; 01-083-0650
50,8590	1,79389	1,17	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430
51,5411	1,77175	0,60	01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
51,5980	1,76993	0,43	01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
51,7751	1,76429	0,63	01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
52,8411	1,73118	0,59	01-086-0418; 00-031-1309; 01-077-0430; 01-083-0650
53,2413	1,71911	1,41	01-083-1607; 01-077-0430; 01-080-1807
53,4391	1,71321	1,07	01-083-1607; 01-080-1807
54,2981	1,68812	0,93	01-086-0418; 00-031-1309; 01-083-0650

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
55,0895	1,66572	2,57	01-077-0430; 01-083-0650
55,5711	1,65242	0,54	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650; 01-080-1807
55,6751	1,64958	0,46	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650
56,1691	1,63624	0,27	01-073-1255; 01-077-0430
56,3511	1,63138	1,39	01-083-1607; 01-073-1255; 00-031-1309; 01-077-0430
56,4551	1,62863	0,76	01-083-1607; 00-031-1309; 01-077-0430; 01-083-0650
56,9491	1,61567	0,58	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
57,3911	1,60427	0,84	01-086-0418; 01-077-0430; 01-083-0650
57,4431	1,60294	0,37	01-086-0418; 01-077-0430; 01-083-0650
57,7291	1,59568	0,71	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
57,9371	1,59044	0,46	01-083-1607; 00-031-1309; 01-077-0430; 01-083-0650
58,0671	1,58719	0,44	01-083-1607; 01-077-0430
58,7171	1,57116	0,16	01-086-0418; 01-083-1607; 01-083-0650
58,9251	1,56611	0,36	01-086-0418; 01-083-1607; 01-073-1255; 01-077-0430; 01-083-0650
59,4971	1,55241	0,07	01-086-0418; 01-083-1607; 01-083-0650; 01-080-1807
60,1704	1,53664	5,17	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
60,3031	1,53358	1,87	01-086-0418; 01-083-1607; 00-031-1309; 01-077-0430; 01-083-0650
60,5371	1,52821	0,47	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
61,7302	1,50150	1,19	01-083-1607; 00-031-1309; 01-080-1807
63,5170	1,46350	0,56	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-083-0650
63,7351	1,45902	0,60	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430
63,9691	1,45424	0,07	01-086-0418; 01-077-0430; 01-083-0650
64,2551	1,44846	0,42	01-086-0418; 01-083-1607; 01-077-0430; 01-080-1807

Tablica D12. Difrakcijski podaci za uzorak C2

2θ	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
9,1404	9,67536	9,37	01-082-2451
10,6897	8,27628	9,66	01-077-0619
12,7520	6,94207	2,29	
13,3900	6,61271	1,42	
13,9100	6,36666	2,03	01-074-0603; 00-034-0185
14,1300	6,26801	6,21	01-074-0603
17,2640	5,13658	0,42	
18,0604	4,91183	3,29	
18,6680	4,75331	1,71	
18,8760	4,70140	1,11	
19,1479	4,63525	1,93	01-083-0653; 00-034-0185
20,0200	4,43526	0,85	01-082-2451; 01-080-1807; 00-034-0185
21,1278	4,20513	34,58	01-075-1210
21,4240	4,14767	2,63	01-083-0653
22,3193	3,98328	9,01	01-081-0067; 01-077-0619
23,2700	3,82265	0,63	01-082-2451
23,8505	3,73091	3,31	01-075-1210
24,1800	3,68081	1,66	01-082-2451; 01-074-0603
24,5261	3,62965	7,34	00-034-0185
25,4111	3,50520	1,86	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603
25,5980	3,48003	5,50	01-083-0653; 01-074-0603
26,0659	3,41862	4,05	01-082-2451
26,9112	3,31312	84,38	01-080-1807
27,4131	3,25359	3,71	01-077-0619
27,7290	3,21725	32,27	01-082-2451; 01-074-0603
28,2076	3,16373	100,00	01-081-0067; 01-077-0619; 01-074-0603
28,7751	3,10262	7,89	
29,0341	3,07553	12,91	01-083-0653
30,0492	2,97391	2,27	01-083-0653; 01-074-0603
30,4291	2,93764	1,71	01-083-0653; 01-074-0603
30,4980	2,93116	1,51	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603
30,7501	2,90770	6,61	00-034-0185
31,0960	2,87614	1,82	01-077-0619
31,3535	2,85310	6,30	01-083-0653; 01-077-0619
31,5731	2,83376	1,70	01-074-0603
32,1241	2,78641	0,64	01-077-0619; 01-074-0603
32,7632	2,73349	8,69	01-075-1210
33,2784	2,69235	1,29	01-074-0603
33,5751	2,66923	1,39	01-074-0603
34,5868	2,59343	2,50	01-083-0653; 01-077-0619
34,7360	2,58264	1,15	01-083-0653
35,2820	2,54391	5,03	01-082-2451; 01-075-1210; 01-074-0603; 00-034-0185
35,4900	2,52948	4,21	01-082-2451; 01-075-1210; 01-080-1807; 00-034-0185
36,1920	2,48201	0,49	01-074-0603
36,8024	2,44223	6,88	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603
37,2424	2,41438	3,16	01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603
37,6480	2,38930	0,96	01-083-0653; 01-074-0603

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
37,8131	2,37925	1,31	01-083-0653; 01-074-0603
37,9600	2,37038	0,67	01-083-0653; 01-082-2451
38,2720	2,35177	1,13	01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603
38,3331	2,34816	0,01	01-082-2451; 01-074-0603; 01-080-1807
38,6100	2,33196	0,63	01-083-0653; 01-075-1210; 01-074-0603
38,7231	2,32540	0,40	01-083-0653; 01-074-0603
39,7051	2,27013	5,96	01-077-0619
40,5277	2,22593	4,95	01-082-2451; 01-075-1210; 01-074-0603; 01-080-1807
41,4173	2,18015	1,39	01-083-0653; 01-082-2451; 01-081-0067
42,1291	2,14495	0,84	
42,6756	2,11874	4,30	01-083-0653; 01-077-0619; 01-074-0603; 00-034-0185
43,1585	2,09615	1,13	01-083-0653; 01-082-2451; 01-075-1210; 01-074-0603; 00-034-0185
44,3391	2,04303	0,31	01-083-0653; 01-082-2451
45,1240	2,00931	2,02	01-082-2451
45,3791	1,99860	1,38	01-083-0653; 01-081-0067; 01-074-0603
45,6911	1,98568	2,04	
46,0352	1,97164	3,01	01-074-0603
46,3151	1,96037	0,97	01-083-0653; 01-082-2451
46,7571	1,94286	0,70	01-077-0619
47,0431	1,93172	0,22	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603; 00-034-0185
47,9558	1,89706	2,72	01-083-0653; 01-074-0603
48,0571	1,89330	1,33	01-083-0653; 01-077-0619; 01-074-0603
48,5511	1,87519	0,99	
48,7071	1,86954	2,20	01-083-0653; 01-082-2451
48,9151	1,86208	1,62	01-083-0653; 01-081-0067; 01-075-1210; 01-074-0603
49,0191	1,85837	1,51	01-083-0653; 01-075-1210
50,1891	1,81776	2,61	01-075-1210; 01-074-0603
50,3820	1,80976	17,36	01-082-2451; 01-074-0603
50,8131	1,79541	1,23	01-077-0619
50,9171	1,79198	0,56	01-083-0653
51,5671	1,77091	0,60	01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603; 00-034-0185
51,7491	1,76511	0,36	01-077-0619; 01-074-0603
52,6591	1,73673	1,24	01-083-0653; 01-082-2451; 01-081-0067; 01-074-0603
52,8151	1,73197	1,63	01-083-0653; 01-082-2451; 01-081-0067; 01-077-0619; 01-074-0603; 00-034-0185
53,2622	1,71848	4,70	01-082-2451; 01-075-1210; 01-074-0603; 01-080-1807
54,2191	1,69039	0,97	01-082-2451
55,0926	1,66564	2,34	01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603
55,5213	1,65379	1,71	01-083-0653; 01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603; 01-080-1807
57,7291	1,59568	0,49	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603
57,9371	1,59044	0,53	01-081-0067; 00-034-0185
58,4311	1,57817	1,34	01-083-0653; 01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
58,7110	1,57131	2,05	01-083-0653; 01-074-0603
59,0291	1,56360	0,47	01-083-0653; 01-082-2451; 01-077-0619; 01-074-0603
60,1785	1,53645	4,43	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603; 00-034-0185
61,6811	1,50258	0,75	01-074-0603; 01-080-1807
61,7847	1,50031	0,71	01-077-0619; 01-075-1210; 01-074-0603; 01-080-1807
63,3191	1,46760	0,70	01-083-0653; 01-082-2451; 01-077-0619
63,4751	1,46437	0,97	01-077-0619; 01-075-1210; 01-074-0603
63,6051	1,46169	0,79	01-083-0653; 01-082-2451; 01-077-0619; 01-075-1210; 01-074-0603
63,9691	1,45424	2,14	01-083-0653; 01-082-2451; 01-074-0603
64,2551	1,44846	1,52	01-083-0653; 01-082-2451; 01-081-0067; 01-074-0603; 01-080-1807

Tablica D13. Difrakcijski podaci za uzorak C3

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
5,7291	15,42637	0,99	01-083-1847
6,3531	13,91253	0,65	
7,1591	12,34792	0,42	
9,0900	9,72890	8,13	01-085-2147
10,0191	8,82866	0,63	
10,3571	8,54129	0,68	
11,4287	7,74272	3,00	
12,7231	6,95779	1,22	
13,5980	6,51203	0,84	01-071-1544
14,0231	6,31555	0,11	
14,8031	5,98448	0,36	
15,4791	5,72462	0,00	
16,5191	5,36648	0,22	
17,9727	4,93560	1,46	01-085-2147
18,7460	4,73371	0,44	01-083-1847
19,9864	4,44264	1,05	01-085-2147; 01-083-1847
21,0888	4,21283	14,89	01-085-2147; 01-083-1847; 01-078-1254; 01-071-1544
22,2641	3,99303	1,11	
22,6706	3,92233	0,95	01-083-1847; 01-071-1544
23,0191	3,86374	0,11	01-083-1847
23,6080	3,76868	0,69	01-071-1544
24,4793	3,63648	1,48	01-071-1544
25,7056	3,46571	1,22	01-071-1544
26,8798	3,31692	100,00	01-085-2147; 01-078-1254; 01-071-1544
27,9404	3,19338	3,40	01-085-2147; 01-083-1847
28,1979	3,16480	2,75	
28,9731	3,08186	0,48	01-085-2147; 01-083-1847
29,2665	3,05164	0,45	
29,9495	2,98358	1,98	01-083-1847; 01-071-1544

$^{\circ}2\theta$	d [Å]	Rel, int, [%]	PDF
30,3251	2,94747	0,39	
30,7671	2,90613	0,27	01-083-1847; 01-071-1544
32,1191	2,78682	0,35	
32,3271	2,76937	0,13	01-071-1544
32,5871	2,74786	0,60	01-085-2147; 01-083-1847
33,3730	2,68493	0,91	01-083-1847
34,2771	2,61615	0,18	01-083-1847
34,7971	2,57824	0,85	01-085-2147; 01-071-1544
35,1561	2,55273	1,80	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544
36,7556	2,44523	4,25	01-085-2147; 01-078-1254
37,5531	2,39512	0,43	01-083-1847
37,7351	2,38398	0,67	01-085-2147; 01-071-1544
37,8911	2,37453	0,56	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544
39,7043	2,27017	6,16	01-083-1847; 01-078-1254
39,9971	2,25422	0,12	01-083-1847
40,5173	2,22648	1,71	01-085-2147; 01-078-1254; 01-071-1544
40,9591	2,20347	0,14	01-085-2147; 01-071-1544
41,2191	2,19018	0,24	01-085-2147; 01-083-1847
42,0251	2,15002	0,40	01-085-2147; 01-071-1544
42,2851	2,13740	0,41	01-083-1847
42,6762	2,11871	2,47	01-085-2147; 01-083-1847; 01-078-1254
43,1951	2,09445	0,31	01-085-2147; 01-083-1847
43,3251	2,08847	0,00	01-085-2147; 01-083-1847
44,0113	2,05749	1,52	01-083-1847; 01-071-1544
44,8809	2,01962	0,88	
45,3531	1,99969	0,18	01-083-1847; 01-071-1544
45,5871	1,98997	0,76	01-083-1847
46,0104	1,97264	2,35	01-085-2147; 01-078-1254; 01-071-1544
46,3411	1,95933	0,69	01-083-1847
47,0171	1,93272	0,34	01-083-1847; 01-071-1544
47,7711	1,90397	0,15	01-083-1847; 01-071-1544
48,3691	1,88182	0,29	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544
48,5771	1,87424	0,00	01-083-1847
50,3433	1,81255	7,49	01-071-1544
51,1511	1,78581	0,16	01-085-2147; 01-071-1544
51,7491	1,76657	0,34	01-083-1847; 01-071-1544
52,7631	1,73499	0,27	01-083-1847
53,9071	1,70084	0,28	
55,0823	1,66730	5,60	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544
55,5451	1,65450	1,03	01-085-2147; 01-083-1847; 01-078-1254; 01-071-1544
57,3651	1,60626	0,08	01-085-2147; 01-083-1847
60,1484	1,53715	5,41	01-085-2147; 01-083-1847
60,3344	1,53667	3,10	
61,8857	1,49810	0,84	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544
62,1491	1,49238	0,30	01-085-2147; 01-071-1544
62,4871	1,48512	0,41	01-083-1847
63,5271	1,46329	0,11	01-083-1847
64,2811	1,44794	0,33	01-085-2147; 01-083-1847; 01-071-1544

§ 9. ŽIVOTOPIS

Željka Topolovac

Osobne informacije:

Datum rođenja: 28. 9. 1981.
Mjesto rođenja: Zagreb, Hrvatska
Državljanstvo: Hrvatsko

Radno iskustvo:

2019. – Voditelj odjela za izradu stručne dokumentacije
Ekoteh dozimetrija d.o.o. za zaštitu od zračenja, Zagreb

2014. – 2019. Inspektor za radiološku i nuklearnu sigurnost
Državni zavod za radiološku i nuklearnu sigurnost, Zagreb

2012. – 2014. Rukovoditelj odjela galvanizacije
Končar niskonaponske sklopke i prekidači d.o.o., Zagreb

2011. – 2012. Voditelj proizvodnje
Galimed d.o.o., Zagreb

2008. – 2011. Voditelj poslovnice / farmaceutski tehničar, Farmacia, Atlantic grupa
d.d., Zagreb

Obrazovanje:

2014. - ... Sveučilišni poslijediplomski doktorski studij kemije
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu

2011. – 2013. Sveučilišni poslijediplomski specijalistički studij - ekoinženjerstvo
Centar za poslijediplomske studije i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

2001. - 2008. Sveučilišni diplomski studij kemije
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu

Članstva:

Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja
Međunarodna tehnička radna skupina za nuklearnu forenziku (engl.
Nuclear Forensics International Technical Working Group, ITWG)

Znanstveni radovi u časopisima (baza WoS):

- Ž. Topolovac, I. Tucaković et al., Nuclear forensics case in Croatia: elevated U and Ra radioactive material found at Karasovići border, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2024), doi: 10.1007/s10967-023-09286-5

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

- Ž. Topolovac, I. Tucaković, S. Rončević, *Otisci u nuklearnoj forenzici*, Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a: Knjiga sažetaka, Zagreb, 2020. str. 113 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
- Ž. Topolovac, I. Tucaković, D. Barišić, *Nuklearna forenzika – slučaj Karasovići*, Zbornik sažetaka trinaestog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. Zagreb: Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, 2023. str. 159-160 (usmeno izlaganje)

Usavršavanja:

25 - 27. 6. 2024.	2024 ITWG-27 Annual Meeting, Manchester, Ujedinjeno Kraljevstvo
18. - 22. 9. 2017	Regional Radiological Source Security Inspector Training Course; National Nuclear Security Administration, Sandia National Laboratories; Lisabon, Portugal
3.- 5. 8. 2016.	Secondary Inspection Workshop; National Security Directorate, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, SAD
16. - 18. 11. 2015.	Trainings on Radiation Protection Requirements for Cyclotron; RPC (Lithuania) and RE (Belgium), Vilnius, Litva
1. - 31. 11. 2015.	Study visit, organized by IAEA; Radiation Protection Centre (RSC), Vilnius, Litva