



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΣΕ ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ
ΜΕΘΟΔΟ XRF

Κανδανολέων Εμμανουήλ

Εξεταστική επιτροπή

Καλλίθρακας-Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής

Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρη Καθηγήτρια

Χανιά, Φεβρουάριος 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την ανάλυση σπανίων γαιών σε γεωλογικά δείγματα με τη μέθοδο XRF μέσω της ανάλυσης προτύπων, τη βαθμονόμηση φορητού συστήματος XRF με στόχο την ακριβή ανίχνευση στοιχείων της έκτης περιόδου του περιοδικού πίνακα, την εφαρμογή σε γεωλογικά δείγματα συγκεκριμένης περιοχής (Σίτσες νομού Ρεθύμνης) και τη μελέτη της δυνατότητας ανάλυσης υγρών δειγμάτων για τα ίδια στοιχεία.

Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή για τις ακτίνες X σχετικά με την ανακάλυψη τους από τον φυσικό Wilhelm Conrad Röntgen το 1895, την μέθοδο δημιουργίας τους, τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες και τις εφαρμογές τους στην ιατρική, στη βιομηχανία, στην ασφάλεια των αεροδρομίων, στην μικροσκοπική ανάλυση ακτίνων X και στην αστρονομία ακτίνων X.

Στη συνέχεια αναλύεται ο φθορισμός των ακτίνων X, οι ανιχνευτές ακτίνων X (SI-PIN X-Ray Detectors) που χρησιμοποιήθηκαν στις εργαστηριακές μετρήσεις και τους τομείς που βρίσκει εφαρμογή η μέθοδος XRF.

Μετέπειτα παρουσιάζονται στοιχεία και έννοιες όπως ο κανόνας του Moseley που αποτέλεσε τη μέθοδο προσδιορισμού και ανακάλυψης των χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα, η ενέργεια ιονισμού, η φασματοσκοπία του ηλεκτρονίου Auger και τα είδη της ελαστικής και της ανελαστικής σκέδασης. Επίσης παρέχονται πληροφορίες για το Αμερίκιο (Am) και των ισότοπων του καθώς το ισότοπο Αμερίκιο-241 (Am-241) χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ενέργειας στη μέθοδο XRF, τις μεμβράνες Mylar και την ποσοτικοποίηση της έντασης της ακτινοβολίας στη μέθοδο XRF.

Το επόμενο κεφάλαιο σχετίζεται με τις σπάνιες γαίες, την κατανομή των σπανίων γαιών σε μεταλλεύματα και ορυκτά, τις κατηγορίες των κοιτασμάτων που εντοπίζονται αλλά και την ύπαρξή τους στην υφαλοκρηπίδα και στον πυθμένα του ωκεανού. Επιπροσθέτως αναφέρεται ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών, η σχέση τους με την ανακύκλωση, την γεωργία αλλά και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Ακολούθως αναπτύσσεται η γεωλογία της περιοχής μελέτης στις Σίτσες όπου λήφθηκε ένα μέρος των δειγμάτων που αναλύθηκαν. Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού των σπανίων γαιών σε πρότυπα δείγματα αναφοράς (Standard Reference Materials – SRM) για τη βαθμονόμηση του φορητού συστήματος XRF στα στοιχεία καίσιο (Cs), βάριο (Ba), λανθάνιο (La) και δημήτριο (Ce). Κατόπιν παρουσιάζονται οι αναλύσεις των γεωλογικών δειγμάτων στις Σίτσες και των PTNA IAEA 19 (SRM). Έπειτα μελετάται η δυνατότητα αναλύσεων σε υγρά δείγματα με βάση τη μεταβολή της απόδοσης σε σχέση με τη μάζα αλλά και με τον ατομικό αριθμό μέσω της ανάλυσης των υδατικών προτύπων σπανίων γαιών.

Επιπρόσθετα παρουσιάζονται κάποια από τα φάσματα των δειγμάτων που δημιουργήθηκαν από το πρόγραμμα συλλογής δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε.

Εν κατακλείδι αναλύονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο περιβαλλοντικής και αναλυτικής χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης με επιβλέποντα τον διευθυντή του εργαστηρίου τον Καθηγητή κ. Καλλίθρακα - Κόντο Νικόλαο.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Καλλίθρακα - Κόντο Νικόλαο για την άψογη συνεργασία μας, τις συμβουλές και τις επιστημονικές γνώσεις που μου μετέδωσε για τη δημιουργία της διπλωματικής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον Καθηγητή κ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την συνεργασία μας στη δειγματοληψία και τις συμβουλές του στην εργασία καθώς και την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Πεντάρη Δέσποινα για τις παρατηρήσεις της στη διπλωματική εργασία. Επίσης ευχαριστώ πολύ τον Επίκουρο Καθηγητή Ευάγγελο Πετράκη και την Διδάκτωρ κα. Κρητικάκη Άννα που συνέβαλαν στην επεξεργασία των δειγμάτων.

Επιπροσθέτως ευχαριστώ την Επισκέπτρια Καθηγήτρια του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου κα. Ζακυνθινάκη Μαρία που είχε σημαντικό ρόλο στην πορεία μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης με τις γνώσεις, τις συμβουλές και την καθοδήγησή της. Επιπλέον ευχαριστώ τους φίλους μου για το ενδιαφέρον τους και την υποστήριξή τους.

Τέλος πάνω από όλους ευχαριστώ την οικογένεια μου Κανδανολέων Χρήστος, Μαυρομματάκη Ελευθερία και Κανδανολέων Αγησίλαος μαζί με την Σκανδαλάκη Ιωάννα που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε όλα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	6
ΑΚΤΙΝΕΣ Χ.....	6
1.1 Η ανακάλυψη των ακτίνων Χ.....	6
1.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες.....	6
1.3 Εφαρμογές των ακτίνων Χ.....	7
1.4 Βιβλιογραφία.....	8
1.4.1 Διεθνής βιβλιογραφία.....	8
1.4.2 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	9
ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	9
2.1 Μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ.....	9
2.2 Ανιχνευτές ακτίνων Χ.....	10
2.3 Εφαρμογές μεθόδου XRF.....	10
2.4 Ο κανόνας του Moseley.....	11
2.5 Ενέργεια ιονισμού.....	13
2.6 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίου Auger.....	14
2.7 Ελαστική σκέδαση.....	15
2.8 Ανελαστική σκέδαση.....	16
2.9 Αμερίκιο.....	17
2.10 Αμερίκιο-241 ως πηγή ενέργειας στη μέθοδο XRF.....	18
2.11 Μεμβράνες Mylar.....	19
2.12 Ποσοτικοποίηση στη μέθοδο XRF.....	19
2.13 Βιβλιογραφία.....	21
2.13.1 Ελληνική βιβλιογραφία.....	21
2.13.2 Διεθνής βιβλιογραφία.....	21
2.13.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	23
ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ.....	23
3.1 Εισαγωγή στις σπάνιες γαίες.....	23
3.2 Κατανομή των σπανίων γαιών.....	24
3.3 Κατηγορίες κοιτασμάτων σπανίων γαιών.....	25
3.3.1 Πυριγενή αλκαλικά κοιτάσματα σπανίων γαιών.....	26
3.3.2 Υπολειμματικά κοιτάσματα.....	26
3.3.3 Προσχωματικά κοιτάσματα βαριών ορυκτών.....	27
3.3.4 Εμφάνισεις σπανίων γαιών σε τέφρες.....	27

3.4 Σπάνιες γαίες σε ιζήματα στην υφαλοκρηπίδα και στον πυθμένα του ωκεανού.....	27
3.5 Η εξόρυξη και ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών.....	28
3.6 Ανακύκλωση.....	29
3.7 Γεωργία.....	29
3.8 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία μέσω της έκθεσης στις σπάνιες γαίες.....	30
3.9 Συντελεστές διαχωρισμού τηγμάτων ορυκτών σπανίων γαιών.....	31
3.10 Βιβλιογραφία.....	32
3.10.1 Διεθνής βιβλιογραφία.....	32
3.10.2 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	35
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	35
4.1 Εισαγωγή.....	35
4.2 Περιοχή μελέτης στις Σίσσες.....	38
4.3 Βιβλιογραφία.....	40
4.3.1 Διεθνής βιβλιογραφία.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	42
ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΟΡΗΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ XRF ΓΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΚΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ.....	42
5.1 Αποτελέσματα.....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	51
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΣΙΣΣΕΣ ΚΑΙ ΣΕ ΡΤΝΑ ΙΑΕΑ 19 (SRM).....	51
6.1 Αποτελέσματα αναλύσεων.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	54
ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	54
7.1 Αποτελέσματα.....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	58
ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	63
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	63

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα η διαδικασία ελέγχου των δυνατοτήτων φορητού συστήματος ακτίνων X με πηγή ιονισμού Αμερίκιο-241 (Am-241) για την ανάλυση σπανίων γαιών (Rare Earths) καθώς και τον στοιχείων καισίου (Cs) και βαρίου (Ba). Εξετάστηκαν οι διάφορες πειραματικές παράμετροι που πρέπει να χρησιμοποιηθούν, ο τρόπος βαθμονόμησης του συστήματος, οι δυνατότητες του συστήματος, τα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Η μέθοδος εφαρμόστηκε πιλοτικά στην ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων από τις Σίσσες του νομού Ρεθύμνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΚΤΙΝΕΣ X

1.1 Η ανακάλυψη των ακτίνων X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Conrad Röntgen ως η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος από 10nm έως 10pm και ενέργειας 120 eV μέχρι 120 keV. Το φάσμα της συγκεκριμένης ακτινοβολίας βρίσκεται ανάμεσα στην υπεριώδη ακτινοβολία και στις ακτίνες γ. Οι κατηγορίες που κατατάσσονται είναι ανάλογα με την ενέργεια φωτονίου σε σκληρές ακτίνες για τιμές μεταξύ 5 έως 10 keV και ως μαλακές ακτίνες για χαμηλότερες ενέργειες.

Η δημιουργία των ακτίνων X επιτυγχάνεται με ένα σωλήνα ακτίνων X ή με σωλήνα κενού υψηλής τάσης που επιταχύνουν τα ηλεκτρόνια εκτοξεύοντας και συγκρούοντας τα σε μεταλλικούς στόχους με αποτέλεσμα την παραγωγή χαρακτηριστικών ή συνεχόμενων ακτίνων X.

Η εκπομπή των χαρακτηριστικών ακτίνων X οφείλεται στις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από στιβάδες υψηλής προς χαμηλής ενέργειας με σκοπό τον ιονισμό του ατόμου.

Συγκεκριμένα ο ιονισμός δημιουργείται όταν με καταιγισμό ηλεκτρονίων ή με απορρόφηση φωτονίου διαφεύγει ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στιβάδα, με το ιόν να έχει ενέργεια ίση με αυτή που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την στιβάδα που απομακρύνθηκε. Ανάλογα την εξωτερική στιβάδα που προέρχεται το ηλεκτρόνιο που θα καλύψει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας εκπέμπεται αντίστοιχο είδος ακτινοβολίας [5-6].

1.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες

- Δεν είναι ορατές.
- Διαδίδονται σε ευθείες κατευθύνσεις με ταχύτητα ίση με αυτή του φωτός 3×10^8 m/s.
- Τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία δεν τις επηρεάζουν.

- Οι ιδιότητες της ύλης του μέσου όπως η πυκνότητα και η σκληρότητα από το ποίο διαπερνούν οι ακτίνες χ επηρεάζουν την απορρόφησή τους.
- Ικανοποιούν τα φαινόμενα της αντανάκλασης, περίθλασης, διάθλασης και πόλωσης.
- Ιονίζουν τα αέρια.
- Επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υγρών και των στερεών.
- Μαυρίζουν τις φωτογραφικές πλάκες.
- Προκαλούν βιολογικές αντιδράσεις όπως η καταστροφή κυττάρων και οι γενετικές μεταλλάξεις.
- Εκπέμπουν σε συνεχές φάσμα με το όριο του μήκους κύματος να καθορίζεται από την τάση του σωλήνα.
- Εκπέμπουν γραμμές φάσματος χαρακτηριστικές για κάθε χημικό στοιχείο.
- Τα φάσματα απορρόφησης είναι χαρακτηριστικά ανάλογα με το είδος του χημικού στοιχείου [5-6].

1.3 Εφαρμογές ακτίνων X

Οι ακτίνες X αρχικά αξιοποιήθηκαν από την ιατρική σε διάστημα λιγότερο από ένα μήνα μετά την ανακάλυψη της απεικόνισης των δομών των οστών συμβάλλοντας στην διάγνωση σοβαρών ασθενειών μέσω της ακτινογραφίας, της αξονικής τομογραφίας και της χημειοθεραπείας.

Σχετικά με τις ακτινογραφίες η απεικόνιση είτε οστών είτε οργάνων εξαρτάται από τον βαθμό απορρόφησης των ακτίνων X. Αναλυτικότερα τα οστά απορροφούν μεγάλα ποσά ακτινοβολίας λόγω του ασβεστίου που περιέχουν σε αντίθεση με τα όργανα όπως οι πνεύμονες που εμφανίζονται αλλά έχουν χαμηλή απορρόφηση.

Το είδος των ακτίνων X που προσπαθεί να περιορίσει η ιατρική είναι οι μαλακές ακτίνες X με τη τοποθέτηση ειδικών φίλτρων αλουμινίου στον σωλήνα ακτίνων X που δεσμεύονται τις ακτίνες χαμηλής ενέργειας διότι απορροφούνται εξολοκλήρου από το ανθρώπινο σώμα και δεν εμφανίζεται τίποτα στις ακτινογραφίες.

Στην ιατρική μία από τις μεθόδους της ακτινολογίας είναι η αξονική τομογραφία που αναπαριστά τρισδιάστατα μοντέλα καθέτων τομών προσφέροντας έτσι καλύτερη διάγνωση των ασθενειών. Μία ακόμη εφαρμογή είναι χημειοθεραπεία στην οποία χρησιμοποιούνται μεγάλα ποσά ακτινοβολίας για την αντιμετώπιση και την θεραπεία του καρκίνου όπου ανάλογα με το είδος του καρκίνου χρησιμοποιείται και διαφορετική κατηγορία ακτίνων X. Στον καρκίνο του δέρματος χρησιμοποιούνται μαλακές ακτίνες X ενώ σε καρκίνους που βρίσκονται στο εσωτερικό του σώματος γίνεται χρήση σκληρών ακτίνων.

Εκτός από την ιατρική οι ακτίνες X βρήκαν εφαρμογή και σε άλλους κλάδους επιστημών όπως η μικροσκοπική ανάλυση ακτίνων X που εστιάζει στην δημιουργία εικόνων πολύ μικρών σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επίσης η αστρονομία ακτίνων X ασχολείται με την παρατήρηση της εκπομπής ακτινοβολίας των ουράνιων σωμάτων. Ακόμη η ασφάλεια των αεροδρομίων και των αεροπλάνων από τρομοκρατικές επιθέσεις καθορίζεται με τον εσωτερικό έλεγχο των αποσκευών μέσω της χρήσης των ακτίνων X. Παράλληλα οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν βιομηχανικές ακτινογραφίες για

την ανίχνευση ελαττωμάτων όπως είναι τα εσωτερικά ραγίσματα σε μεταλλικά αντικείμενα παραγωγής, εξασφαλίζοντας έτσι μεγαλύτερη ασφάλεια. Επιπροσθέτως η βιομηχανική μικροϋπολογιστική τομογραφία προσδιορίζει του πορώδες ενός πετρώματος με την προβολή της τρισδιάστατης μορφή των συστατικών αποτελώντας μια σημαντική εφαρμογή για την μηχανική των ταμιευτήρων [1-4], [7].

1.4 Βιβλιογραφία

1.4.1 Διεθνής βιβλιογραφία

1. Annemieke van Haver, Sjoerd Kolk, Sebastian de Boodt, Kars Valkering, Peter Verdonk (2017). Accuracy of total knee implant position assessment based on postoperative X-rays, registered to pre-operative CT-based 3D models.
2. Hill R, Healy B, Holloway L, Kuncic Z, Thwaites D, Baldock C. (2014). Advances in kilovoltage x-ray beam dosimetry.
3. Lara Vigneron, Hendrik Delport, Sebastian de Boodt. (2014). Accuracy assessment of 2D X-ray to 3D CT registration for measuring 3D postoperative implant position
4. Thwaites David I. (2006). Back to the future: the history and development of the clinical linear accelerator.
5. Van Grieken R E., Markowicz, A. A. (1993). Handbook of x-ray spectrometry: Methods and techniques.

1.4.2 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

6. <https://www.amptek.com/resources/xrf>
7. <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray>

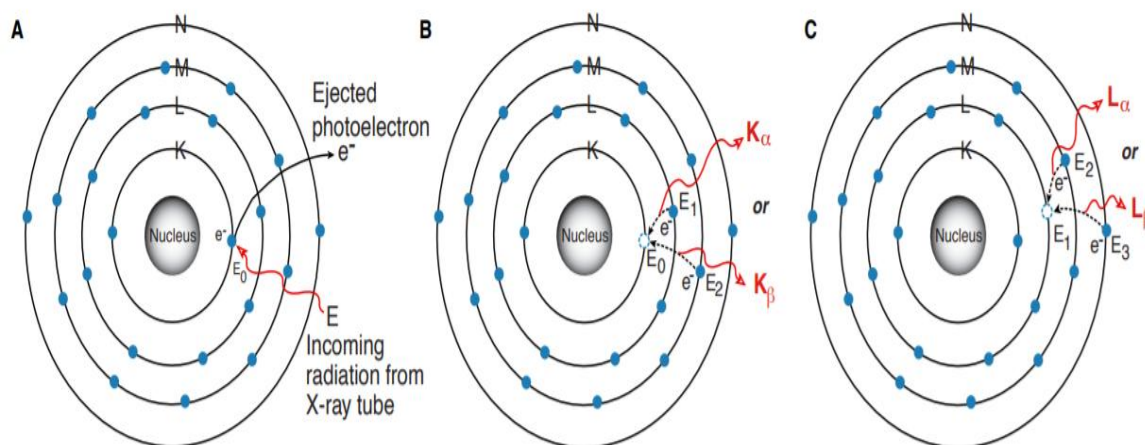
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

2.1 Μέθοδος φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Στην αναλυτική χημεία η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X (X-ray fluorescence, XRF) είναι μία τεχνική στοιχειακής ανάλυσης που χρησιμοποιεί ένα σωλήνα ακτίνων X ή μία ραδιενεργή πηγή για τον βομβαρδισμό του στοιχείου με ακτίνες X. Η έκθεση του στοιχείου στην ακτινοβολία προκαλεί την εκτόξευση ενός ηλεκτρονίου από μία εσωτερική στιβάδα δημιουργώντας κενή θέση σε μία ασταθή κατάσταση του ατόμου. Στη συνέχεια ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας μεταπηδά για την κάλυψη του κενού με αποτέλεσμα την διέγερση και σταθεροποίηση του ατόμου από την ασταθή κατάσταση εκπέμποντας έτσι χαρακτηριστική ακτινοβολία τον ονομαζόμενο φθορισμό. Η ενέργεια αυτή είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των συμμετεχόντων στιβάδων και χαρακτηριστική καθώς κάθε χημικό στοιχείο έχει διαφορετική σύνθεση στιβάδων. Συνεπώς η εκπομπή των χαρακτηριστικών ακτίνων X οφείλεται στις μεταβάσεις ηλεκτρονίων από στιβάδες υψηλής προς χαμηλής ενέργειας με σκοπό τον ιονισμό του ατόμου. Στο τέλος της μεθόδου οι μετρήσεις καταγράφονται από ανιχνευτές ακτίνων X (SI-PIN X-Ray Detectors). Ο εντοπισμός των χημικών στοιχείων σε γεωλογικά δείγματα βασίζεται στη χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπει κάθε στοιχείο με βάση τον ατομικό του αριθμό Z.

Το είδος της ακτινοβολίας που καταγράφει η μέθοδος XRF είναι η οι χαρακτηριστικές ακτίνες X που παίρνουν όνομα K, L, M ανάλογα από την στιβάδα που προέρχεται το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο αλλά και με βάση την στιβάδα από την οποία έγινε η μετάπτωση του ηλεκτρονίου μέσω των χαρακτήρων α , β , γ . Συγκεκριμένα οι ακτίνες $K\alpha$ προέρχονται από μετάπτωση ηλεκτρονίου από τη στιβάδα L στη K, αντίστοιχα ισχύει για την $K\beta$ δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο μεταπήδησε από την M στην K στιβάδα. Η διαδικασία του φθορισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.1 [7, 14, 17].



Σχήμα 2.1.1: Διαδικασία φθορισμού του ατόμου του Τιτανίου (Ti, Z=22)

2.2 Ανιχνευτές ακτίνων X

Η ενέργεια και η ένταση των ακτίνων X προσδιορίζεται από τους ανιχνευτές ακτίνων X οι οποίοι εκτίθενται στην ακτινοβολία. Ανάλογα με το είδος της εφαρμογής χρησιμοποιείται και διαφορετικός ανιχνευτής με βασική κατηγορία τους ανιχνευτές στερεής κατάστασης (solid state detectors, SSD). Σχετικά με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X χρησιμοποιούνται ημιαγώγιμοι ανιχνευτές πυριτίου-λιθίου (Si-Li). Η λειτουργία των συγκεκριμένων ανιχνευτών έχει ως βάση τον ιονισμό του πυριτίου από την ακτίνες X. Αναλυτικότερα έχουμε απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τις οπές που φέρουν θετικό φορτίο λόγω τάσης που εφαρμόστηκε. Στη συνέχεια ο ανιχνευτής συλλέγει το ολικό φορτίο που είναι ανάλογο με την εκπεμπόμενη ενέργεια των ακτίνων X και ψύχεται με τη χρήση υγρού αζώτου. Η επιλογή των ανιχνευτών ακτίνων X (SI-PIN X-Ray Detectors) για τη μέθοδο XRF βασίζεται και είναι ευρέως διαδεδομένη στην υψηλή διακριτική τους ικανότητα καθώς και στη δυνατότητα ανίχνευσης δευτερογενούς ακτινοβολίας [16].



Εικόνα 2.2.1: Ανιχνευτής ακτίνων X (SI-PIN X-Ray Detector).

2.3 Εφαρμογές μεθόδου XRF

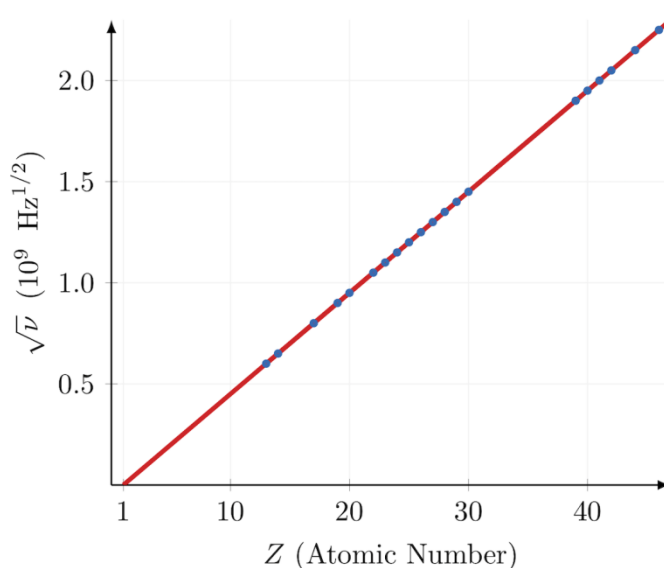
- Στοιχειακή ανάλυση ορυκτών και πετρωμάτων
- Πετροχημικές αναλύσεις
- Ανάλυση μετάλλων και μεταλλευμάτων
- Μεταλλουργικές αναλύσεις
- Πλαστικά πολυμερή
- Έλεγχος χημικών επεξεργασιών
- Επιστήμη τροφίμων και φαρμάκων
- Περιβάλλον
- Τέχνη

[17, 19]

2.4 Ο κανόνας του Moseley

Ο φυσικός Henry Moseley το 1913 μέσα από την μελέτη των μηκών κυμάτων των ακτίνων X κατάφερε να αποδείξει ότι ο ατομικός αριθμός δεν σχετίζεται απλά με τον καθορισμό της θέσης του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα αλλά με το πυρηνικό φορτίο του κάθε στοιχείου που είναι χαρακτηριστικό και του προσφέρει την ανάλογη θέση στον περιοδικό πίνακα. Με την ανάλυση του φάσματος των ακτίνων X ο Moseley συμπέρανε ότι οι χαρακτηριστικές ακτίνες X με την υψηλότερη ενέργεια είναι οι Kα και απέκτησε την δυνατότητα με τη χρήση μίας σχέσης να προσδιορίζει την συχνότητα των ακτίνων X κάθε χημικού στοιχείου μέσω του ατομικού του αριθμού καταλήγοντας ότι ο ατομικός αριθμός είναι η ταυτότητα του κάθε χημικού στοιχείου.

$$\text{Moseley's Law: } \sqrt{\nu} = a(Z - b)$$



Σχήμα 2.4.1: Γραμμική σχέση της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας σε σχέση με τον ατομικό αριθμό Z.

Η μαθηματική σχέση που κατασκεύασε ορίζεται ως εξής:

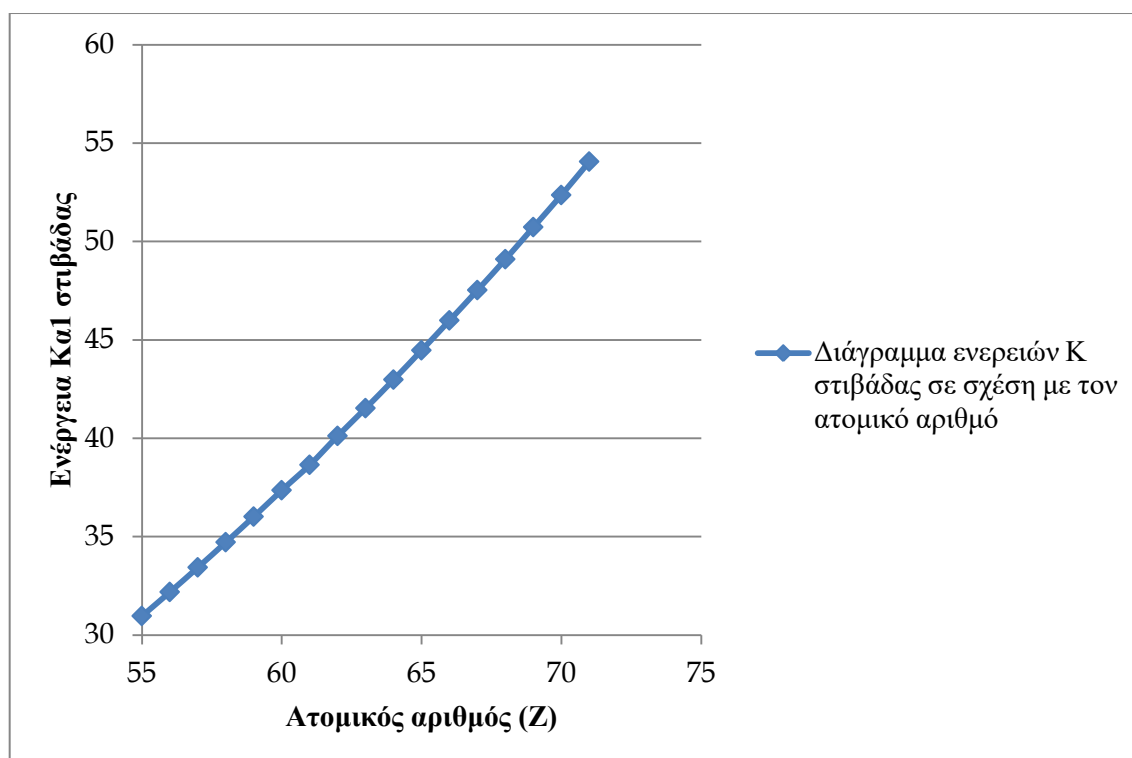
$$\sqrt{\nu} = a * (Z - b)$$

όπου ν είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε σε Hz, a και b είναι οι σταθερές που εξαρτώνται από το είδος της ακτινοβολίας και Z είναι ο ατομικός αριθμός. Στο διάγραμμα 2.4.1 παρουσιάζεται η γραμμική σχέση της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας σε σχέση με τον ατομικό αριθμό Z καθώς όσο αυξάνεται η συχνότητα της ακτινοβολίας ανάλογα αυξάνεται και ο αριθμός Z δηλαδή κάθε συχνότητα απευθύνεται σε ένα συγκεκριμένο χημικό στοιχείο στον περιοδικό πίνακα.

Επομένως χάρη στον κανόνα του Moseley επιτεύχθηκε ο ασφαλής και ακριβής προσδιορισμός των χημικών στοιχείων στον περιοδικό πίνακα καθώς αποτέλεσε και ως μέθοδο ανακάλυψης των νέων χημικών στοιχείων που έλειπαν από τον περιοδικό πίνακα. Στη συνέχεια στο σχήμα 2.4.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειών Kα1 στιβάδας των σπανίων γαιών σε σχέση με τον ατομικό αριθμό Z [2, 20].

Elements	Z	Kα1(keV)
Cs	55	30,97
Ba	56	32,19
La	57	33,44
Ce	58	34,72
Pr	59	36,02
Nd	60	37,36
Pm	61	38,65
Sm	62	40,12
Eu	63	41,53
Gd	64	42,98
Tb	65	44,47
Dy	66	45,99
Ho	67	47,53
Er	68	49,1
Tm	69	50,73
Yb	70	52,36
Lu	71	54,06

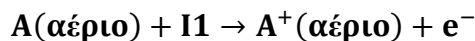
Πίνακας 2.4.1: Ατομικοί αριθμοί των σπανίων γαιών σε σχέση με τις ενέργειες της Kα1 στιβάδας



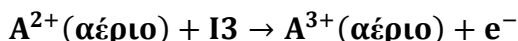
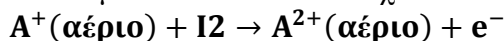
Σχήμα 2.4.2: Διάγραμμα ενεργειών Kα1 στιβάδας των σπανίων γαιών σε σχέση με τον ατομικό αριθμό.

2.5 Ενέργεια ιονισμού

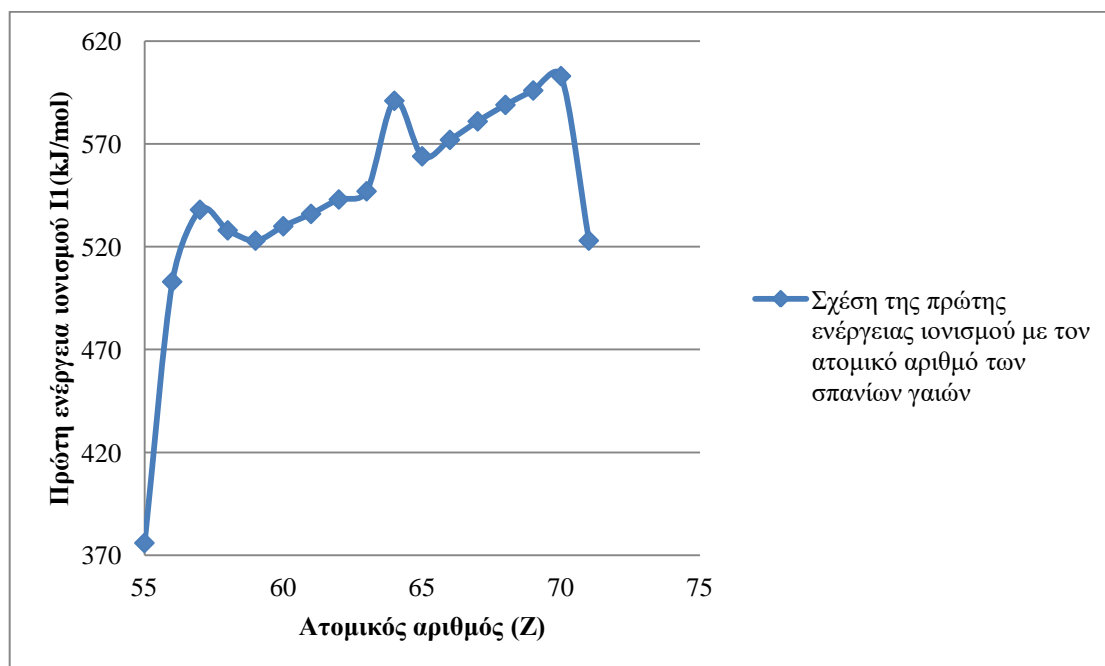
Κατά τη θεμελιώδη κατάσταση ενός ελεύθερου ατόμου A σε αέρια φάση η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου αποτελεί την ενέργεια ιονισμού I. Αναλυτικότερα είναι η πρώτη ενέργεια ιονισμού I1 με μονάδες (kJ/mol) ή (kcal/mol) καθώς ορίζεται από την εξίσωση:



Η δυνατότητα απομάκρυνσης περισσότερων από ένα ηλεκτρόνιο δημιουργούν την δεύτερη και τρίτη ενέργεια ιονισμού I2 και I3 αντίστοιχα κ.ο.κ.



Η διαδοχική απομάκρυνση των ηλεκτρονίων προκαλεί την αύξηση των ενεργειών ιονισμού διότι αυξάνεται η έλξη ανάμεσα στον πυρήνα και στα ηλεκτρόνια συνεπώς $I1 < I2 < I3$. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της πρώτης ενέργειας ιονισμού I1 συναρτήσει του ατομικού αριθμού Z των σπανίων γαιών. Οι διακυμάνσεις στη γενική τάση μεταβολής οφείλεται στις διακυμάνσεις του δραστικού πυρηνικού φορτίου Z^* των στοιχείων το οποίο αποτελεί το φορτίο του πυρήνα που επιδρά στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Η ενέργεια ιονισμού εξαρτάται και από τον κύριο κβαντικό αριθμό n των ηλεκτρονίων σθένους. Ο κύριος κβαντικός αριθμός n περιγράφει το μέγεθος του τροχιακού στο οποίο βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Επομένως η αύξηση του μεγαλώνει τον αριθμό των στιβάδων επεκτείνοντας έτσι την απόσταση των εξωτερικών ηλεκτρονίων από τον πυρήνα [1].



Σχήμα 2.5.1: Διάγραμμα της πρώτης ενέργειας ιονισμού I1 συναρτήσει του ατομικού αριθμού των σπανίων γαιών.

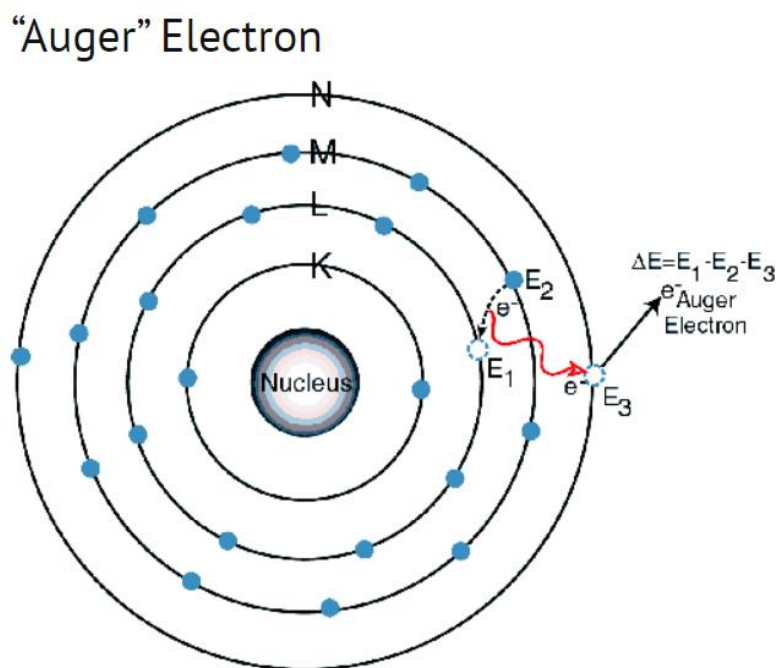
2.6 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίου Auger

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίου Auger αποτελεί μία τεχνική στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας των στερεών και υγρών δειγμάτων καθώς αποτελεί μία εύκολη πειραματική διαδικασία με ευαισθησία σε μονή στιβάδα το 1%.

Κατά την επιστροφή του διεγερμένου ατόμου στη σταθερή του κατάσταση υπάρχει η πιθανότητα μεταφοράς της ενέργειας διέγερσης σε ένα από τα εξωτερικά του ηλεκτρόνια αντί της εκπομπής χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του ατόμου. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φαινόμενο Auger και το ηλεκτρόνιο καλείται ηλεκτρόνιο Auger.

Πλέον το άτομο αυτό είναι διπλά ιονισμένο έχοντας χάσει για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο από την K στιβάδα και ένα ηλεκτρόνιο Auger από την L στιβάδα. Η σταθεροποίηση της κατάστασης του συγκεκριμένου ατόμου θα γίνει είτε με μεταπήδηση δύο ηλεκτρονίων από ενεργειακά ανώτερες στιβάδες ή θα εκδιωχθεί ακόμα ένα ηλεκτρόνιο Auger από την M στιβάδα. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger δίδεται από τη σχέση $E_{\text{AUGER}} = E_1 - E_2 - E_3$ σύμφωνα με το σχήμα 2.6.1 που παρουσιάζεται παρακάτω. Η πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου είναι στα μέγιστα της για τα στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού Z και αυξάνεται με την μείωση των ενεργειακών διαφορών των αντίστοιχων στιβάδων.

Το συγκεκριμένο είδος φασματοσκοπίας χρησιμοποιείται επίσης για ανάλυση των επιπέδων μιας επιφάνειας ξεχωριστά από την ανάλυση της έντασης της φασματοσκοπίας του ηλεκτρονίου Auger. Η στοιχειακή ανάλυση στις επιφάνειες πραγματοποιείται με τον συνδυασμό του ηλεκτρονίου Auger με ιόντα υψηλής ενέργειας. Ο ιονισμός αυτός χωρίζει της επιφάνεια του δείγματος σε πολλά επίπεδα και την ίδια στιγμή η φασματοσκοπία του ηλεκτρονίου Auger πραγματοποιεί στοιχειακή ανάλυση [10, 14, 17].



Σχήμα 2.6.1: Διαδικασία δημιουργίας του ηλεκτρονίου Auger.

2.7 Ελαστική σκέδαση

Η ελαστική σκέδαση περιγράφει τη διατήρηση της ενέργειας των φωτονίων κατά τη σκέδαση τους στα ηλεκτρόνια του ατόμου αφήνοντας το μη ιονισμένο και αδιέγερτο. Όταν ένα φωτόνιο διαπερνά ένα σωματίδιο με συγκριτικά μικρότερο μέγεθος του φωτονίου έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση του μήκους κύματος του φωτονίου άρα και της ενέργειας του με μόνη αλλαγή την μεταβολή της κατεύθυνσής του. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται σκέδαση Rayleigh καθώς σχετίζεται με στοιχεία υψηλού ατομικού αριθμού Z χαμηλής ενέργειας και περιγράφεται από τη σχέση:

$$I=I_0 * \frac{1+\cos^2 \theta}{2R^2} * \left(2 * \frac{\pi}{\lambda}\right)^4 * \left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right) * \left(\frac{d^2}{2}\right)^6$$

I: Ένταση της σκέδασης

I₀: Αρχική ένταση

R: Απόσταση από το σημείο παρατήρησης

θ: Γωνία σκέδασης

λ: Μήκος κύματος μη πολωμένου φωτός

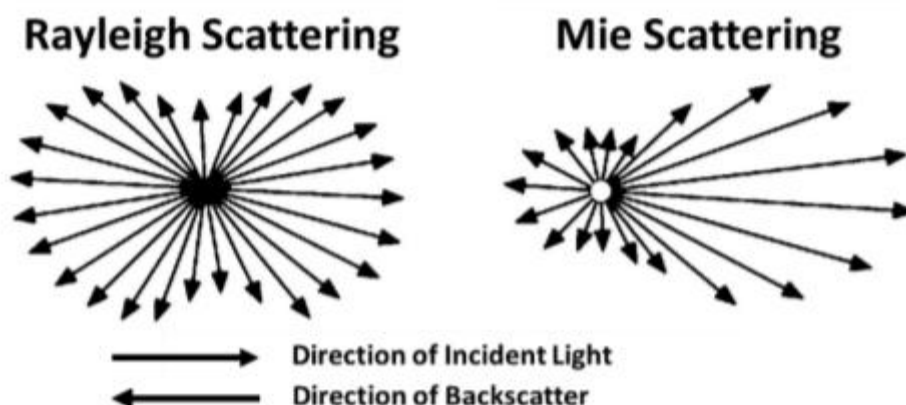
n: Δείκτης διάθλασης

d: Διάμετρος του σωματιδίου

Ο σχέση που χαρακτηρίζει το μέγεθος του σωματιδίου που σκεδάζεται αλλά και την αλληλεπίδραση του με το συγκρουόμενο φωτόνιο είναι :

$$x = \frac{2 * \pi * r}{\lambda}$$

με χ την αδιάστατη παράμετρο, r την ακτίνα του σωματιδίου και λ το μήκος κύματος του φωτός. Η συγκεκριμένη αναλογία ανάλογα με τα αποτελέσματα που δίνει ερμηνεύονται και διαφορετικά συμπεράσματα. Όταν το χ είναι μεγαλύτερο του ένα τα σωματίδια έχουν συμπεριφορά γεωμετρικών σχημάτων στο χώρο, όταν το χ είναι περίπου ίσο με τη μονάδα τότε το σωματίδιο έχει ποικιλία φάσεων σε όλη την επιφάνεια του και η σκέδαση ονομάζεται σκέδαση Mie ενώ όταν το χ είναι πολύ μικρότερο του ένα το σκεδαζόμενο σωματίδιο διατηρεί την ίδια φάση [12, 15].



Σχήμα 2.7.1: Κατεύθυνση της σκέδασης Rayleigh και της σκέδασης Mie.

2.8 Ανελαστική σκέδαση

Η σκέδαση στην οποία η κινητική ενέργεια του συγκρουόμενου σωματιδίου δεν διατηρείται σταθερή ονομάζεται ανελαστική σκέδαση και ποικίλει ανάλογα με το είδος των σωματιδίων της σύγκρουσης. Όταν ένα φωτόνιο υψηλής ενέργειας συγκρούει ένα ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους κύματος του φωτονίου δηλαδή τη μείωση της ενέργειας του η διαδικασία αυτή ονομάζεται σκέδαση Compton. Η σχέση που συνδέει το παραπάνω φαινόμενο αναφέρεται στην εξάρτηση της γωνίας σκέδασης από την μεταβολή του μήκους κύματος με την υπόθεση ότι κάθε φωτόνιο αντιδρά με ένα μόνο ηλεκτρόνιο και είναι η εξής:

$$\lambda - \lambda' = \frac{h}{me * c} * (1 - \cos(\theta))$$

Με λ και λ' το μήκος κύματος πριν και μετά τη σκέδαση αντίστοιχα, h είναι η σταθερά του Planck, me η ηλεκτρονική μάζα, c η ταχύτητα του φωτός και θ η γωνία σκέδασης. Ο Compton παρατήρησε ότι οι γωνίες σκέδασης μηδέν μοιρών έχουν διαφορά ενέργειας σχεδόν μηδέν ενώ για γωνίες 180 μοιρών διπλάσια.

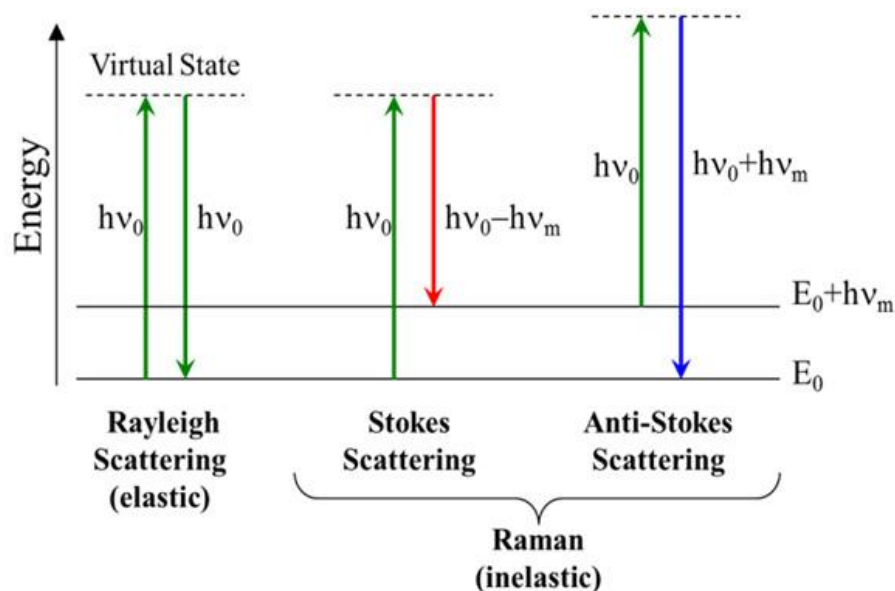
Η σχέση του Compton μπορεί να εκφραστεί και με τη μορφή ενεργειών:

$$E\gamma' = \frac{E\gamma}{1 + \left(\frac{E\gamma}{me * c^2}\right) * (1 - \cos(\theta))}$$

Με $E\gamma$ ($E\gamma = h * c / \lambda$) την αρχική ενέργεια σύγκρουσης του φωτονίου και $E\gamma'$ την ενέργεια του φωτονίου μετά τη σκέδαση.

Στην κατηγορία της ανελαστικής σκέδασης κατατάσσεται και η σκέδαση Raman στην οποία πραγματοποιείται σύγκρουση φωτονίου με την ύλη αλλάζοντας την ενέργεια και τη γωνία σκέδασης του φωτονίου καθώς η συχνότητα αλλάζει χρώμα φάσματος. Όταν η ύλη

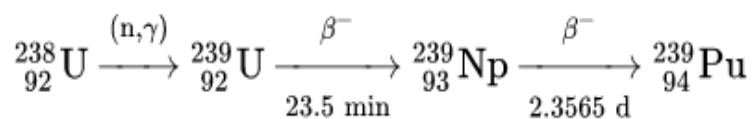
αποκτά ενέργεια από το προσπίπτον φωτόνιο έχουμε φάσμα κόκκινου χρώματος (σκέδαση Stokes-Raman) ενώ όταν η ύλη μεταφέρει ενέργεια στο φωτόνιο που προκαλεί τη σύγκρουση τότε δημιουργείται φάσμα μπλε χρώματος (αντί-σκέδαση Stokes-Raman) [5, 8].



Σχήμα 2.8.1: Κατάταξη των ειδών σκέδασης με βάση την ενέργεια και το χρώμα του φάσματος του φωτονίου.

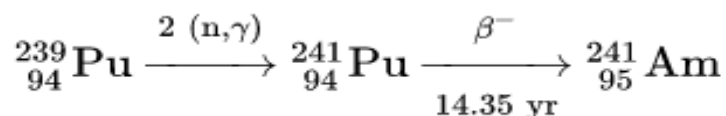
2.9 Αμερίκιο

Το Αμερίκιο (^{95}Am) αποτελεί ένα ραδιενεργό χημικό στοιχείο που ανήκει στην ομάδα των ακτινιδών σε θέση κάτω από το στοιχείο των λανθανιδών το Ευρώπιο. Η δημιουργία του Αμερικίου ξεκίνησε με τη μορφή ραδιενεργών ισοτόπων μέσω βομβαρδισμών των στοιχείων ουράνιο (U), Ποσειδώνιο (Np) και Πλουτώνιο (Pu) κατά σειρά. Τα κυριότερα από τα 19 ισότοπα του Αμερικίου με τον μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής κατά φθίνουσα σειρά είναι το $^{241}_{95}\text{Am}$, $^{242}_{95}\text{Am}$, $^{243}_{95}\text{Am}$ τα οποία έχουν τις εξής πυρηνικές αντιδράσεις:

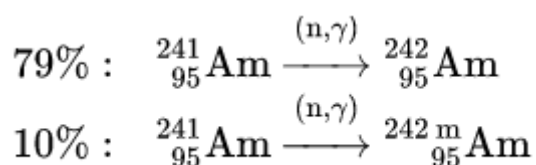


Σύμφωνα με την αντίδραση προηγείται ο σχηματισμός του ισοτόπου του πλουτωνίου ^{239}Pu όπου στη συνέχεια με τη λήψη δύο νετρονίων και τη διάσπαση β (β^- ραδιενεργά

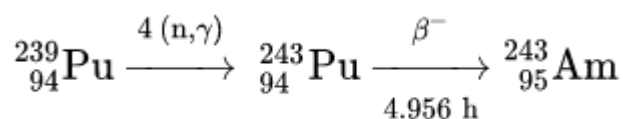
σωματίδια) δημιουργείται το ισότοπο $^{241}_{95}\text{Am}$ που έχει χρόνο ημιζωής 432.2 χρόνια με πυρηνική αντίδραση



Στη συνέχεια με τη διοχέτευση νετρονίου στο ισότοπο $^{241}_{95}\text{Am}$ δημιουργείται 79% το ισότοπο $^{242}_{95}\text{Am}$ και 10% το ισομερές $^{242}_{95}\text{Am}$ με χρόνο ημιζωής 16.2 ώρες και 141 χρόνια αντίστοιχα.

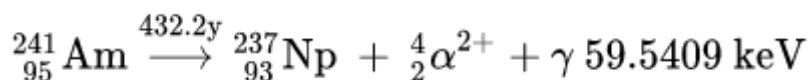


Ακόμα όταν το ισότοπο $^{239}_{94}\text{Pu}$ λαμβάνει τεσσάρα νετρόνια και ακολουθεί διάσπαση β παράγεται το ισότοπο $^{243}_{95}\text{Am}$ με χρόνο ημιζωής 7370 χρόνια με την ακόλουθη πυρηνική αντίδραση [3, 11, 13].



2.10 Αμερίκιο-241 ως πηγή ενέργειας στη μέθοδο XRF

Το ραδιενεργό ισότοπο $^{241}_{95}\text{Am}$ έχει την ικανότητα να εκπέμπει κατά τη μεταστοιχείωση του ακτίνες γ ενέργειας 59.5409 keV μέσα στο ενεργειακό εύρος των ακτίνων X καθιστώντας το έτσι ως πηγή διέγερσης στο φορητό όργανο της μεθόδου φθορισμού ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής. Η αξιοποίηση του Αμερικίου 241 προσφέρει την απαλλαγή του οργάνου από την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος θέτοντας το ισότοπο χρήσιμο για τα φορητά όργανα της μεθόδου XRF προσφέροντας τη δυνατότητα μετρήσεων στο πεδίο. Το $^{241}_{95}\text{Am}$ διασπάται μέσω της διάσπασης α.



Είναι μία διαδικασία στην οποία προκαλείται μεταστοιχείωση του πυρήνα του ισοτόπου με την εκπομπή ενός σωματιδίου α (σύζευξη δύο πρωτονίων και δύο νετρονίων) παράγοντας παράλληλα ακτίνες γ (59.5409 keV) χαμηλής ενέργειας [4, 18].

2.11 Μεμβράνες Mylar

Η μεμβράνες Mylar ορίζονται ως πολυεστέρες κατασκευασμένοι από τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο στις οποίες τοποθετούνται πάνω τα δείγματα με αρχικό σκοπό την προστασία της εσοχής του εξοπλισμού από το δείγμα και έπειτα την διατήρηση της έντασης της περίθλασης των ακτίνων X κατά το πέρασμα τους από την μεμβράνη. Τα καλύμματα αυτά έχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες που συμβάλουν στη διαδικασία ανάλυσης της μεθόδου φθορισμού ακτίνων X, τέτοιες είναι η υψηλή εκφυλιστική αντοχή, η διαφάνεια, η ανακλαστικότητα, η μεγάλη χημική και διαστατική σταθερότητα, η ηλεκτρική μόνωση και ο φραγμός αερίων και οσμών.

Η διαδικασία κατασκευής τους ξεκινά με τον σχηματισμό της μεμβράνης μέσω της εξώθησης του λιωμένου τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου σε ψυχρούς κυλίνδρους. Στη συνέχεια μέσω των θερμαινόμενων κυλίνδρων υψηλής ταχύτητας σχεδιάζεται διαζονικά με επιμήκυνση πρώτα στη κατεύθυνση της μηχανής και μετά κάθετα στη συγκεκριμένη κατεύθυνση. Το τελευταίο βήμα της μεθοδολογίας είναι η σταθεροποίηση του καλύμματος μέσω της θέρμανσης. Οι υψηλές μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης οφείλονται στην επιμήκυνση του διαζονικού σχεδιασμού εξαιτίας της ανακατανομής των μορίων σε μία ομαλή δομή [6, 21].

2.12 Ποσοτικοποίηση στη μέθοδο XRF

Η ποσοτική ανάλυση είναι η μέθοδος που καθορίζει τη συγκέντρωση του στοιχείου στον αναλυτή μέσω της έντασης της ακτινοβολίας από θεωρητικές και εμπειρικές μεθόδους. Η διαδικασία αυτή όμως λόγω της σύνθεσης που έχει το δείγμα υπό ανάλυση γίνεται πιο πολύπλοκη καθώς η ένταση της ακτινοβολίας δεν επηρεάζεται μόνο από τη συγκέντρωση του δείγματος αλλά και από τα στοιχεία που συνοδεύουν το δείγμα (matrix), τη σκληρότητα, το σχήμα, τη μέθοδο προετοιμασίας του δείγματος και το είδος του δείγματος. Σημαντικός παράγοντάς είναι και το είδος της συσκευής αν είναι φορητή ή σταθερή, το σχήμα της, το ποσοστό ακριβείας της και το όριο ανίχνευσης που κατέχει κάθε εξοπλισμός.

Η ποσοτικοποίηση της έντασης της ακτινοβολίας βασίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$I_i = k_i * W_i + b_i$$

Με k_i τη σταθερά ευαισθησίας, W_i το κλάσμα βάρους και b_i είναι η τιμή της ακτινοβολίας όταν η συγκέντρωση του δείγματος είναι μηδενική. Μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων τα k_i και b_i υπολογίζονται ως εξής:

$$k_i = \frac{n \sum_{j=1}^n W_{ij} I_{ij} - \sum_{i=1}^n W_{ij} \sum_{i=1}^n I_{ij}}{n \sum_{i=1}^n W_{ij}^2 - \left(\sum_{i=1}^n W_{ij} \right)^2}$$

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^n I_{ij} - K'_i \sum_{i=1}^n W_{ij}}{n}$$

Με n τον αριθμό των προτύπων δειγμάτων που μετρήθηκαν για τον αναλυτή i , W_{ij} είναι το κλασματικό βάρος του αναλυτή i στο δείγμα αναφοράς j και I_{ij} είναι η ένταση της ακτινοβολίας του αναλυτή i στο πρότυπο δείγμα j . Σκοπός της βαθμονόμησης με τη χρήση των προτύπων δειγμάτων είναι η προσέγγιση της συγκέντρωσης του αγνώστου δείγματος και επειδή η προσέγγιση είναι καλύτερη στο κέντρο της γραμμής της βαθμονόμησης η εξίσωση $I_i = k_i * W_i + b_i$ μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$W_i = K_i * I_i + B_i$$

Με K_i την κλίση που περιλαμβάνει όλους τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν στην αρχή του συγκεκριμένου θέματος από τους οποίους εξαρτάται η ένταση της ακτινοβολίας. Επειδή η ύπαρξη των στοιχείων που συνοδεύουν τον αναλυτή είναι αναπόφευκτη και επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ένταση της ακτινοβολίας και τα σφάλματα της μεθόδου φθορισμού ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$W_i = K_i * I_i * M_i + B_i$$

Με M_i τον όρο επίδρασης των συνοδευόντων στοιχείων του αναλυτή. Σε περίπτωση που ο όρος M_i είναι μεγαλύτερος του ένα σημαίνει ότι η απορρόφηση ξεπερνά την επίδραση της διέγερσης ή τα στοιχεία που συνοδεύουν τον αναλυτή απορροφούν την ακτινοβολία του. Αντιθέτως όταν ο όρος είναι μικρότερος του ένα σημαίνει ότι η διέγερση ξεπερνά την επίδραση της απορρόφησης. Ακόμα όταν ο όρος M_i είναι διάφορος του ένα σημαίνει ότι τα στοιχεία που συνοδεύουν τον αναλυτή δεν έχουν καμία επιρροή στην ένταση της ακτινοβολίας [9].

2.13 Βιβλιογραφία

2.13.1 Ελληνική βιβλιογραφία

1. Κονσολάκης Μιχαήλ, Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές (2012)

2.13.2 Διεθνής βιβλιογραφία

2. Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan, Junaid Alam and Muhammad Sabieh Anwar (2015). X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and “discovering” the atomic number.
3. Audi Georges, Bersillon Olivier, Blachot Jean, Wapstra Aaldert Hendrik (1997). The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties.
4. Christina Strelis, P. Kregsamer (Third Edition), (2017). Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.
5. Harris and Bertolucci (1989). Symmetry and Spectroscopy.
6. Mark T. DeMeuse (2011). Biaxial Stretching of Film: Principles And Applications.
7. Nikolaos Kallithrakas-Kontos & Spyros Foteinis & Katherine Paigniotaki & Minos Papadogiannakis (2016). A robust X-ray fluorescence technique for multielemental analysis of solid samples.
8. P. Christillin (1986). "Nuclear Compton scattering
9. Rafal Sitko, Beata Zawisza (2012). Correction of matrix effects in X-ray fluorescence analysis.
10. Robert A. Meyers (3rd Edition) (2001). Encyclopedia of Physical Science and Technology.
11. Seaborg G. T. James R.A. and Morgan L. O. The New Element Americium (Atomic Number 95)", THIN PPR (National Nuclear Energy Series, Plutonium Project Record), Vol 14 B The Transuranium Elements: Research Papers, Paper No. 22.1, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, (1949).
12. Seinfeld John H. and Pandis Spyros N. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, Chapter 15.1.1.
13. Street K. Ghiorso A. Seaborg G. (1950). The Isotopes of Americium.

14. Van Grieken R. E., Markowicz A. A. (1993). Handbook of x-ray spectrometry: Methods and techniques.

15. Young, Andrew T (1981). Rayleigh scattering.

2.13.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

16. <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/si-pin-x-ray-detectors-for-xrf/sipin-x-ray-detector>.

17. <https://www.amptek.com/resources/xrf>.

18. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/29/041/29041560.pdf

19. <https://www.iaea.org/publications/7212/in-situ-applications-of-x-ray-fluorescence-techniques>

20. https://www.physlab.org/wp-content/uploads/2016/04/EDXRF_v9_2015.pdf

21. <https://www.tekra.com/resources/tekra-fundamentals/what-mylar-film-is-made-from>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

3.1 Εισαγωγή στις σπάνιες γαίες

Οι σπάνιες γαίες ορίζονται ως μεταλλικά χημικά στοιχεία αποτελούμενες από τις λανθανίδες (λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, προμήθειο, σαμάριο, ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, θούλιο, υττέρβιο, λουτέτσιο), το ύτριο και το σκάνδιο. Η συχνή εμφάνιση των δύο τελευταίων στοιχείων σε δείγματα σπανίων γαιών τα καθιστά ως στοιχεία των σπανίων γαιών. Όλα τα παραπάνω μέταλλα εμφανίζονται σε ενώσεις οξειδίων γαιώδους μορφής έχοντας παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Με βάση την ηλεκτρονιακή τους διαμόρφωση, την ορυκτολογική και χημική τους συμπεριφορά με εξαίρεση το ύτριο και το σκάνδιο ομαδοποιούνται σε ελαφριές σπάνιες γαίες (La, Ce, Pr, Nd, Sm, και Eu) και βαριές σπάνιες γαίες (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Η αξιοποίηση των σπανίων γαιών συμβάλει στην βιομηχανική παραγωγή προϊόντων υψηλής τεχνολογίας (κινητά τηλέφωνα, ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας, οθόνες) και στην πράσινη τεχνολογία (μπαταρίες υβριδικών οχημάτων, φωτισμός φθορισμού, μαγνήτες). Η πολεμική βιομηχανία δημιουργεί αμυντικό εξοπλισμό (όπλα ακριβείας, νυχτερινή όραση, συστήματα καθοδήγησης) με την χρήση των σπανίων γαιών.

Η εξέλιξη που έχουν προσφέρει τα συγκεκριμένα μέταλλα τόσο στην αμυντική βιομηχανία όσο και στην βιομηχανία καταναλωτικών ηλεκτρονικών συσκευών μαζικής χρήσης από όλο τον κόσμο (τηλεόραση, υπολογιστές, αυτοκίνητα) αύξησε τη ζήτηση των συγκεκριμένων στοιχείων σε παγκόσμιο επίπεδο. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι εφαρμογές κάθε στοιχείου των σπανίων γαιών [13, 33].

<u>Στοιχείο</u>	<u>Σύμβολο</u>	<u>Z</u>	<u>Εφαρμογές</u>
Σκάνδιο	Sc	21	Σωλήνες δέσμης ηλεκτρονίων, κράματα Al-Sc υψηλής αντοχής.
Ύτριο	Y	39	Έγχρωμη τηλεόραση, πυκνωτές, γυαλιά, φίλτρα μικροκυμάτων, υπεραγωγοί.
Λανθάνιο	La	57	Κεραμικά, χρωστικές ουσίες, αποθείωση χάλυβα, καταλύτες αυτοκινήτων και υβριδικές μπαταρίες.
Δημήτριο	Ce	58	Δύλιση πετρελαίου, χημική μηχανική στίλβωση, φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), μεταλλικά

προϊόντα, χρωστικές ουσίες.

Πρασεοδύμιο	Pr	59	Γυαλιά, κεραμικά, χρωστικές ουσίες.
Νεοδύμιο	Nd	60	Μαγνητική τομογραφία, φίλτρα υπερύθρων, υπολογιστές, μηχανήματα αυτοματισμού, αυτοκίνητα.
Προμήθειο	Pm	61	Ηχεία, υπολογιστές, πηγές συσκευών μέτρησης, μικροσκοπικές πυρηνικές μπαταρίες.
Σαμάριο	Sm	62	Πυρηνική βιομηχανία, μόνιμοι μαγνήτες, φίλτρα μικροκυμάτων.
Ευρώπιο	Eu	63	Έγχρωμη τηλεόραση.
Γαδολήνιο	Gd	64	Ακτινογραφίες, γυαλιά, κεραμικά, οπτική και μαγνητική ανίχνευση.
Τέρβιο	Tb	65	Κινητήρας πηνίου φωνής, υπολογιστές, απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού.
Δυσπρόσιο	Dy	66	Φωσφορικά, κεραμικά, πυρηνική βιομηχανία.
Όλμιο	Ho	67	Πυρηνική βιομηχανία, κεραμικά.
Έρβιο	Er	68	Οπτικές ίνες, πυρηνική βιομηχανία, βαφές για γυαλί, κεραμικά.
Θούλιο	Tm	69	Οπτικοποίηση εικόνων ιατρικής.
Υττέρβιο	Yb	70	Χημική βιομηχανία, μεταλλουργία.
Λουτέτιο	Lu	71	Σπινθηριστές κρυστάλλου.

3.2 Κατανομή σπανίων γαιών

Η ύπαρξη των σπανίων γαιών στη φύση λόγω της αντιδραστικότητας είναι ομαδική και όχι ατομική ως ξεχωριστά στοιχεία μετάλλων όπως είναι ο χρυσός, το ασήμι και ο χαλκός. Η κατανομή τους είτε ως κύριας είτε ως δευτερεύουσας συγκέντρωσης εμφανίζεται σε πολυάριθμα μεταλλεύματα και ορυκτά. Οι σπάνιες γαίες απαντώνται σε πολλά είδη ορυκτών όπως τα πυριτικά, ανθρακικά, οξείδια και φωσφορικά ορυκτά όμως επειδή η δομή τους δεν ταιριάζει με τη δομή πολλών ορυκτών εμφανίζονται σε ορισμένα γεωλογικά περιβάλλοντα. Οι βασικές πηγές οικονομικού συμφέροντος είναι τα ορυκτά μπασναζίτης, μοναζίτης, λοπαρίτης και τα λατεριτικά ιόντα προσρόφησης σε πηλό. Τα

ορυκτά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες σπανίων γαιών ξεπερνούν τον αριθμό των 250 όπου μερικά από αυτά παρουσιάζονται στον επακόλουθο πίνακα [6, 29].

Mineral	Formula
Allanite (Ce)	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}_{2+},\text{Fe}_{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Ancylite (Ce)	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Bastnäsité (Ce)	$(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$
Britholite (Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$
Brockite	$(\text{Ca,Th,Ce})(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
Burbankite	$(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,Ba,Ca,REE})_3(\text{CO}_3)_5$
Carbocernaite	$(\text{Ca,Na})(\text{Sr,REE})(\text{CO}_3)_2$
Cerianite (Ce)	$(\text{Ce}_{4+},\text{Th})\text{O}_2$
Cerite (Ce)	$\text{Ce}_9\text{Fe}_{3+}(\text{SiO}_2)_6[(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$
Cheralite	$(\text{Ca,Ce,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4$
Chevkinite	$(\text{Ca,Ce,Th})_4(\text{Fe}_{2+},\text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}_{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$
Churchite (Y)	$\text{YPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Florencite (Ce)	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Florencite (La)	$(\text{La,Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Fluocerite (Ce)	$(\text{Ce,Lu})\text{F}_3$
Fluorapatite	$(\text{Ca,Ce})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Fluorite	$(\text{Ca,REE})\text{F}$
Gorceixite	$(\text{Ba,REE})\text{Al}_3[(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Khanneshite	$(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Sr,Ce,Ca})_3(\text{CO}_3)_5$
Loparite	$(\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{TiO}_3$
Monazite (Ce)	$(\text{Ce,Lu,Nd,Th})\text{PO}_4$
Parisite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,Lu})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Perovskite	$(\text{Ca,REE})\text{TiO}_3$
Pyrochlore	$(\text{Ca,Na,REE})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$
Rhabdophane (Ce)	$(\text{Ce,Lu})\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Rhabdophane (La)	$(\text{La,Ce})\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Sahamallite	$(\text{Mg,Fe})(\text{Ce,Lu,Nd,Pr})_2(\text{CO}_3)_4$
Samarskite	$(\text{REE,Fe}_{2+},\text{Fe}_{3+},\text{U,Th,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$
Synchysite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Xenotime (Y)	$(\text{HREE,Y})\text{PO}_4$

Πίνακας 3.2.1: Ορυκτά σπανίων γαιών.

3.3 Κατηγορίες κοιτασμάτων σπανίων γαιών

Παρόλο που οι σπάνιες γαίες υπάρχουν σε αφθονία στον φλοιό της γης σπάνια εντοπίζονται σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων. Τα κοιτάσματα που είναι εκμεταλλεύσιμα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες τα πρωταρχικά και τα δευτερεύοντα. Η πρώτη κατηγορία αφορά τα κοιτάσματα που σχετίζονται με καρμπονατίτες ή πυριγενή αλκαλικά πετρώματα και σχηματίστηκαν μέσω υδροθερμικών, μεταμορφικών και μαγματικών διαδικασιών. Η δεύτερη κατηγορία αφορά τα κοιτάσματα που περιέχουν βωξίτες και λατερίτες όπου δημιουργήθηκαν από τις διαβρώσεις και τις αποσαθρώσεις. Όμως επειδή οι σπάνιες γαίες εμφανίζονται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα η κατηγοριοποίηση τους γίνεται πολύπλοκη. Όσον αφορά τις σπάνιες γαίες που παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον η ταξινόμηση τους γίνεται με γνώμονα την ύπαρξη αξιοσημείωτων ποσοτήτων σε θαλάσσια και ανθρακικά ιζήματα [29].

3.3.1 Πυριγενή αλκαλικά κοιτάσματα σπανίων γαιών

Το μερικό λιώσιμο των πετρωμάτων του μανδύα προκαλούν τον σχηματισμό πυριγενών αλκαλικών πετρωμάτων μέσω της πτώσης της θερμοκρασίας κατά την άνοδο στον φλοιό της γης. Καθώς το αλκαλικό μάγμα ανεβαίνει πραγματοποιούνται διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πίεσης, της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η συγκεκριμένη διαδικασία δημιουργεί τα κοιτάσματα των σπανίων γαιών. Εκτός από τις σπάνιες γαίες ένα μαγματικό μάγμα είναι πλούσιο και σε άλλα μέταλλα όπως είναι το ζirkόνιο (Zr), νιόβιο (Nb), στρόντιο (Sr), βάριο (Ba) και το λίθιο (Li). Η σύνθεση των σπανίων γαιών εμφανίζεται σε αποθέματα γρανίτη, στρωματοποιημένα αλκαλικά συμπλέγματα και σε αναχώματα τελευταίου σταδίου. Τα πετρώματα που περιβάλλουν το κοίτασμα είναι νεφελινικός συνηίτης, τραχείτες και περαλκαλικά πετρώματα [6, 19, 29].

3.3.2 Υπολειμματικά κοιτάσματα

Ο καθοριστικός παράγοντας σχηματισμού των υπολειμματικών κοιτασμάτων σπανίων γαιών είναι οι χημικές αποσάθρωσεις των πύρινων πετρωμάτων των κοιτασμάτων χρυσού, χαλκού και οξειδίων σιδήρου αλλά και του πηγματίτη. Επίσης πιθανός είναι ο σχηματισμός υπολειμματικών κοιτασμάτων μέσω έντονης αποσάθρωσης καρμωνατίτη και των περαλκαλικών πετρωμάτων. Σημαντικά παραδείγματα αποτελούν τα υπολειμματικά κοιτάσματα σπανίων γαιών και λατερίτη που σχηματίζονται στην Νότια Κίνα από την αποσάθρωση γρανίτη κασσιτέρου. Επίσης στη Νοτιοανατολική Ινδία λόγω των έντονων καιρικών συνθηκών ευνοείται η δημιουργία λατεριτικών σχηματισμών που πρόκειται να προσφέρουν υπολειμματικά κοιτάσματα σπανίων γαιών. Μία ακόμα πηγή σπανίων γαιών είναι τα μεταλλεύματα βωξίτη εξαιτίας της αποσάθρωσης των αργιλοπυριτικών πετρωμάτων του. Επιπρόσθετα κατά τη διύλιση του βωξίτη στην παραγωγή της αλουμίνας δημιουργούνται υπολειμματικά κοιτάσματα βωξίτη τα οποία αποτελούν σημαντικές πηγές σπανίων γαιών [21, 26, 28, 29].

3.3.3 Προσχωματικά κοιτάσματα βαριών ορυκτών

Τα ορυκτά που περιέχουν σπάνιες γαίες έχουν την πιθανότητα εμφάνισης σε προσχωματικά κοιτάσματα (placers) που σχηματίζονται μέσω της μηχανικής αποσάθρωσης και μεταφοράς. Τα κοιτάσματα οικονομικού ενδιαφέροντος αυτής της κατηγορίας είναι τριτογενή ή τεταρτογενή κοιτάσματα που αποτελούνται από γρανιτικά πετρώματα ή μεταμορφωσιγενή πετρώματα υψηλού βαθμού. Ένα ορυκτό που φέρει μαζί του σπάνιες γαίες στα προσχωματικά κοιτάσματα είναι ο μοναζίτης ((Ce, Th)PO₄) που βρίσκεται σε μεταμορφωσιγενή, πυριγενή και ιζηματογενή πετρώματα καθώς. Αναλυτικότερα ο μοναζίτης είναι ένα φωσφορικό ορυκτό που περιέχει δημήτριο (Ce) συνδυάζοντας παράλληλα ελαφριές και σπάνιες γαίες που είναι

δυσεύρετες και με χαμηλή περιεκτικότητα. Συνεπώς το μετάλλευμα του μοναζίτη καθίσταται ως σημαντικό και εκμεταλλεύσιμο μετάλλευμα σπανίων γαιών λόγω των οικονομικών συμφερόντων που προσφέρει [17, 29].

3.3.4 Εμφανίσεις σπανίων γαιών σε τέφρες

Η αυξημένη ζήτηση των σπανίων γαιών σε παγκόσμια κλίμακα σε συνδυασμό με την περιορισμένη παροχή έχει οδηγήσει πολλές χώρες στην έρευνα εναλλακτικών πηγών. Η ιπτάμενη τέφρα που θεωρείται απόβλητο αποτελεί μια σημαντική πηγή σπανίων γαιών καθώς παράγεται κατά την καύση του άνθρακα ως λεπτόκοκκο στερεής μορφής περιέχοντας τα άκαυστα συστατικά του άνθρακα, αργιλικά ορυκτά και χαλαζία. Η ικανότητα διατήρησης και εμπλουτισμού των σπανίων γαιών στην ιπτάμενη τέφρα με την καύση του άνθρακα έχει καταφέρει να θεωρείται ως ενδεχόμενη πηγή σπανίων γαιών με οικονομικό ενδιαφέρον διότι η συγκέντρωση σπανίων γαιών σε άνθρακα ή τέφρα άνθρακα συγκριτικά με ένα τυπικό μετάλλευμα σπανίων γαιών μπορεί να είναι ίση ή μεγαλύτερη [7, 9, 29].

3.4 Σπάνιες γαίες σε ιζήματα στην υφαλοκρηπίδα και στον πυθμένα του ωκεανού

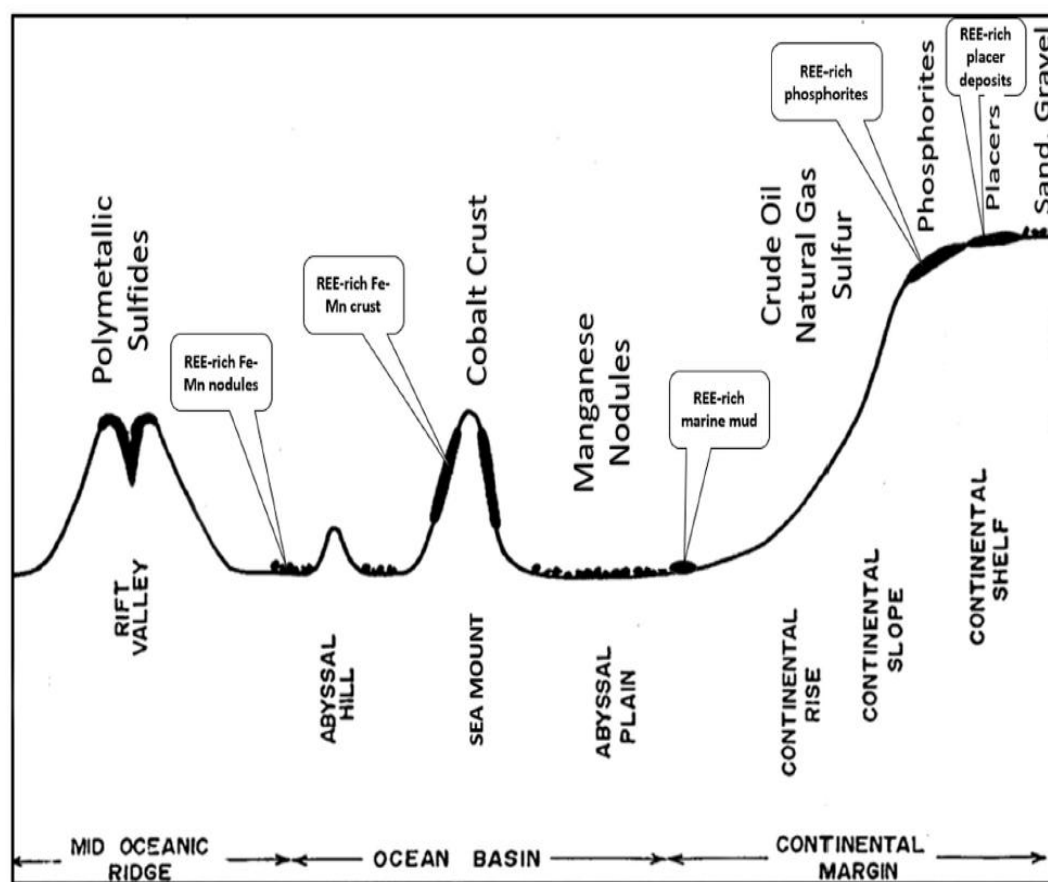
Η υφαλοκρηπίδα αποτελεί το τμήμα προέκτασης της ακτής υπό τα ην επιφάνεια της θάλασσας μέχρι την απότομη αλλαγή της κλίσης του βυθού 30 με 45 μοίρες. Στην υφαλοκρηπίδα οι ορυκτές πηγές σχεδόν ίδιες με τις χερσαίες που βρίσκονται κοντά τους. Μέσω της διάβρωσης της στεριάς τα ορυκτά συγκεντρώνονται σε προσχωματικά κοιτάσματα κατά μήκος της ακτής, μακριά της ακτής (offshore) αλλά και κάτω από τον ωκεανό. Σημαντικά κοιτάσματα που υπάρχουν στις υφαλοκρηπίδες και περιέχουν σπάνιες γαίες σε ωφέλιμες ποσότητες είναι εκείνα του ιζηματογενούς πετρώματος φωσφορίτη.

Αναλυτικότερα οι σπάνιες γαίες εμπλουτίζονται στους ανθρακικούς απατίτες (φρανκολίτες) που υπάρχουν στους ιζηματογενείς φωσφορίτες μέσω της αντικατάστασης του ασβεστίου από αυτές. Τα κοιτάσματα φωσφορίτη σχηματίζονται στα πιο ρηχά νερά του ωκεανού σε σύγκριση με τους φλοιούς κοβαλτίου (cobalt crust) και τα οξείδια μαγγανίου (manganese nodules). Οι σπάνιες γαίες εμφανίζονται επίσης στον πυθμένα του ωκεανού σε μορφή ιζημάτων που ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες, τα πολυμεταλλικά οξείδια (polymetallic nodules), τους φλοιούς κοβαλτίου (cobalt crust) και τη λάσπη βαθιάς θάλασσας.

Τα κοιτάσματα πολυμεταλλικών οξειδίων σχηματίζονται στα ιζήματα των υποβρυχίων πεδιάδων βάθους 4500 m μέχρι 6000 m. Οι φλοιοί κοβαλτίου υπάρχουν στις λεκάνες του ωκεανού, σε κορυφογραμμές και οροπέδια σε υποστρώματα σκληρών πετρωμάτων. Ο σχηματισμός των φλοιών αυτών επιτυγχάνεται από την κατακρήμνιση μέσω του κρύου που υπάρχει στα νερά μεγάλου βάθους 1000 m έως 3000 m όπου ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών καθορίζεται από την ρόφηση των αργιλικών ορυκτών και των σιδηρομαγγανικών οξειδίων.

Όσον αφορά τη λάσπη βαθιάς θάλασσας αποτελεί σημαντική πηγή σπανίων γαιών λόγω τις αφθονίας της από αυτές στον πυθμένα του ωκεανού με αξιοσημείωτο παράδειγμα τον βόρειο Ειρηνικό ωκεανό. Η επεξεργασία που ακολουθείται για την εκμετάλλευση των σπανίων γαιών είναι η χρήση ενός υδροκυκλώνα διαχωριστή που ξεχωρίζει τους κόκκους

βιογενούς φωσφορικού ασβεστίου που περιέχουν βαριές σπάνιες γαίες και η ανάκτηση τους πραγματοποιείται με έκπλυση με τη χρήση οξέως [11, 15, 16, 18, 24, 29, 31].



Εικόνα 3.4.1: Σπάνιες γαίες σε ιζήματα στην υφαλοκρηπίδα και στον πυθμένα του ωκεανού.

3.5 Η Εξόρυξη και ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών

Η παραγωγή των σπανίων γαιών δεν αποτελεί το κύριο προϊόν της μεταλλουργίας αλλά προκύπτει από την εξόρυξη άλλων μεταλλευμάτων, παραδείγματος χάρι η εξόρυξη που πραγματοποιείται στο Μπαγιάν Ομπό της Κίνας έχει ως βασικό προϊόν το σίδηρο όπου μέσω αυτού παράγεται το μεγαλύτερο μέρος των σπανίων γαιών του κόσμου. Η διαδικασία της εξόρυξης αρχικά προϋποθέτει την αφαίρεση των όγκων πετρωμάτων που φέρουν σπάνιες και τη συγκέντρωση τους προτού πραγματοποιηθεί η μέθοδος της εκχύλισης τους και του διαχωρισμού των σπανίων γαιών. Τα μεταλλεύματα των σπανίων γαιών εξορύσσονται μέσω επιφανειακών εκμεταλλεύσεων τις λεγόμενες εξορύξεις ανοιχτού τύπου διότι τα χρήσιμα μεταλλεύματα ή πετρώματα που έχουν οικονομικό ενδιαφέρον βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια. Η συγκέντρωση των ορυκτών που φέρουν σπάνιες γαίες από τα υπόλοιπα ορυκτά γίνεται με φυσικό διαχωρισμό. Στη συνέχεια ακολουθεί η σύνθλιψη και το άλεσμα των ορυκτών σε διάφορα στάδια μέχρι να γίνει ο διαχωρισμός των σπανίων γαιών ορυκτά στα οποία περιέχονται. Έπειτα μέσω της χρήσης ειδικών υδρόφοβων χημικών αντιδραστηρίων εκτελείται η διαδικασία της επίπλευσης αφρού καθώς οι σπάνιες γαίες φτάνουν στην επιφάνεια των δεξαμενών ανάδευσης με τη βοήθεια των φυσαλίδων αέρα και αφαιρούνται με τη μορφή συμπυκνώματος το οποίο

προωθείται σε άμεση επεξεργασία ή για περεταίρω διαχωρισμό ενώ τα ορυκτά που δεν περιέχουν τις σπάνιες γαίες αποβάλλονται ως απόβλητα [32].

3.6 Ανακύκλωση

Ο ρόλος των σπανίων γαιών στη κατηγορία των στρατηγικών μετάλλων κατέχει καθοριστικό ρόλο στην παγκόσμια τεχνολογική εξέλιξη και προστασία του περιβάλλοντος όπως είναι τα ηλεκτρικά αμάξια που χρειάζονται νεοδύμιο (Nd) οι καταλύτες και οι υβριδικές μπαταρίες των οποίων οι κατασκευές τους απαιτεί το λανθάνιο (La). Η δημιουργία ενός καθαρού και πράσινου περιβάλλοντος και η κάλυψη της ζήτησης των σπανίων γαιών δύσκολα συμβαδίζουν καθώς τα μεγαλύτερα κοιτάσματα σπανίων γαιών βρίσκονται σε ορισμένες χώρες όπως είναι Κίνα, οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η Αυστραλία και η Ινδία. Η πηγή η οποία μπορεί να προσφέρει σημαντικές ποσότητες σπανίων γαιών και υπάρχει αλλά και αναπτύσσεται παγκοσμίως είναι τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Η αξιοποίηση των ηλεκτρονικών αποβλήτων μέσω της ανακύκλωσης προσφέρει μια σημαντική πηγή σπανίων γαιών σε συνδυασμό με την προστασία του πλανήτη και της ανθρώπινης υγείας.

Οι εκτιμήσεις σχετικά με τα ηλεκτρονικά απορρίμματα δείχνουν ότι καλύπτουν ένα μεγάλο μέρος της ζήτησης των σπανίων γαιών διότι κάθε χρόνο διατίθενται σε χώρους υγειονομικής ταφής περίπου 50 εκατομμύρια τόνοι ηλεκτρικών αποβλήτων από τα οποία ανακυκλώνεται μόνο το 12.5% για την ανάκτηση όλων των μετάλλων. Η ανακύκλωση των σπανίων γαιών περιέχει πολλές δυσκολίες όπως είναι η κατανομή των μετάλλων σε μικρές ποσότητες στα μικροσκοπικά μέρη των ηλεκτρονικών συσκευών όπως είναι τα κινητά τηλέφωνα. Ακόμα πιο δύσκολη είναι η επεξεργασία στην εξαγωγή των σπανίων γαιών που έχουν οι οθόνες αφής λόγω της ομοιόμορφης κατανομής των σπανίων γαιών σε αυτές. Συνεπώς λόγω των δυσκολιών διαχωρισμού των σπανίων γαιών στην ανακύκλωση ο χημικός διαχωρισμός τους έχει τον πρωταρχικό ρόλο στην διάδοση και προτίμηση της ανακύκλωσης για την ανάκτηση των σπανίων γαιών[4, 23, 29].

3.7 Γεωργία

Η αύξηση της συγκέντρωσης των σπανίων γαιών στα εδάφη που πραγματοποιούνται αγροτικές διεργασίες οφείλεται στη χρήση τους ως λιπάσματα με σκοπό την βελτίωση της ανάπτυξης της καλλιέργειας και της παραγωγής. Εκτός της χρήσης των αγροτικών προϊόντων η ύπαρξη των σπανίων γαιών μπορεί να οφείλεται και στους γεωλογικούς σχηματισμούς του εδάφους. Αναλυτικότερα στη γεωργία χρησιμοποιούνται τα ορυκτά λιπάσματα όπως είναι τα φωσφορικά λιπάσματα και τα εδαφοβελτιωτικά που περιέχουν σπάνιες γαίες, μικροθρεπτικά συστατικά (Fe, Si) και μακροθρεπτικά συστατικά (Mg, Ca, P, N, S). Παρόλο που η συγκέντρωση συσώρευσης των σπανίων γαιών στα φυτά χαρακτηρίζεται ως χαμηλή η τιμή της εξαρτάται από το είδος του φυτού, της συνθήκες καλλιέργειας και ανάπτυξης και την περιεκτικότητα του υποστρώματος του εδάφους σε σπάνιες γαίες.

Η εκτεταμένη χρήση των σπανίων γαιών στη γεωργία έχει δημιουργήσει ανησυχίες καθώς τα στοιχεία των σπανίων γαιών απορροφούνται από τα φυτά ενισχύοντας έτσι την πιθανότητα εισόδου των στοιχείων αυτών στην τροφική αλυσίδα προκαλώντας σοβαρές

επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Βέβαια υπάρχουν και περιπτώσεις ερευνών που έχουν επιβεβαιώσει χαμηλές συγκεντρώσεις σπανίων γαιών σε σπόρους δημητριακών στους οποίους έγινε χρήση λιπασμάτων με σπάνιες γαίες. Συνεπώς προσφέρεται η δυνατότητα της ασφαλούς αξιοποίησης των σπόρων αυτών για την παραγωγή άλλων προϊόντων [8, 14, 20, 25, 27, 29].

3.8 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία μέσω της έκθεσης στις σπάνιες γαίες

Η εξέλιξη της τεχνολογίας παρόλη την ευκολία που προσφέρει στις συνθήκες διαβίωσης έχει προκαλέσει ποσοτική αύξηση των σπανίων γαιών και των τοξικών στοιχείων στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη βαθύτερων ερευνών από τους περιβαλλοντολόγους για τις επιπτώσεις των σπανίων γαιών στην ανθρώπινη υγεία πέρα από την έρευνα των επιδράσεων των γνωστών τοξικών μετάλλων (As, Pb, Cd, Hg, U) στον άνθρωπο. Η μόλυνση του υπεδάφους αλλά και του νερού προκλήθηκε από τις τεράστιες ποσότητες ταφής ηλεκτρονικών αποβλήτων που περιέχουν σπάνιες γαίες. Επίσης τα γεωργικά εδάφη απέκτησαν υψηλή συγκέντρωση σπανίων γαιών λόγω της παρατεταμένης χρήσης των φωσφορικών λιπασμάτων. Αναλυτικότερα οι σπάνιες γαίες κάτω από φυσιολογικές συνθήκες υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στην ατμόσφαιρα και στο υπόγειο νερό όμως εξαιτίας της επαναλαμβανόμενης χρήσης τους αυξήθηκε η ποσότητα τους και η βιοσυσώρευση τους στο οικοσύστημα. Η περιεκτικότητα των σπανίων γαιών στο νερό, στην επιφάνεια του εδάφους και στο υπέδαφος ποικίλει με βάση τη γεωλογία του εδάφους.

Ένα στοιχείο που ανήκει στις σπάνιες γαίες και ευθύνεται για τη δημιουργία μολύνσεων στην Ευρώπη και στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής είναι το Γαδολίνιο (Gd) που χρησιμοποιείται στη μαγνητική τομογραφία (MRI) μέσω σκιαγραφικών ενώσεων για την αύξηση της οπτικής αντίθεσης κατά τη σάρωση βελτιώνοντας την απεικόνιση του ιστού. Μετά τη χορήγηση των παραπάνω ενώσεων η αποβολή τους πραγματοποιείται μέσω των ούρων όμως υπάρχει η πιθανότητα συσσώρευσης του Γαδολινίου σε διάφορα μέρη του ανθρώπινου οργανισμού όπως είναι τα νεφρά, το ήπαρ, το δέρμα, τα οστά και ο μυϊκός ιστός.

Ένας ακόμη παράγοντας που ενισχύει τις επιπτώσεις έκθεσης των σπανίων γαιών στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία είναι η αύξηση των διεργασιών που πραγματοποιούνται για την εξόρυξη και την παραγωγή τους. Συγκεκριμένα οι διεργασίες όπως η κοπή, η διάτρηση, η ανατίναξη, η μεταφορά, η αποθήκευση και η επεξεργασία απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα σκόνη που περιέχει σπάνιες γαίες και τοξικά μέταλλα που μεταφέρονται στο έδαφος και στο νερό καταλήγοντας στη χλωρίδα και στην πανίδα συνεπώς και στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ένα παράδειγμα που προβάλλει την επικινδυνότητα της κατάστασης είναι το ορυχείο στο Μπαγιάν Ομπό της Κίνας όπου από τους 7000 εργαζομένους οι 3000 είναι εκτεθειμένοι στο Θόριο (Th) καθώς τα ορυκτά σπανίων γαιών περιέχουν ποσότητες ραδιενεργών στοιχείων όπως το Θόριο (Th) και το Ουράνιο (U). Επομένως οι περιοχές εξορύξεων εκθέτουν τους εργαζομένους σε βλαβερή ακτινοβολία. Εν κατακλείδι ο λόγος που έχουν προκληθεί τα συγκεκριμένα προβλήματα είναι οι ανεπαρκείς περιβαλλοντικοί κανονισμοί και επίβλεψη στις περιοχές που διενεργείται εξόρυξη και επεξεργασία σπανίων γαιών [1, 2, 3, 12, 22, 29].

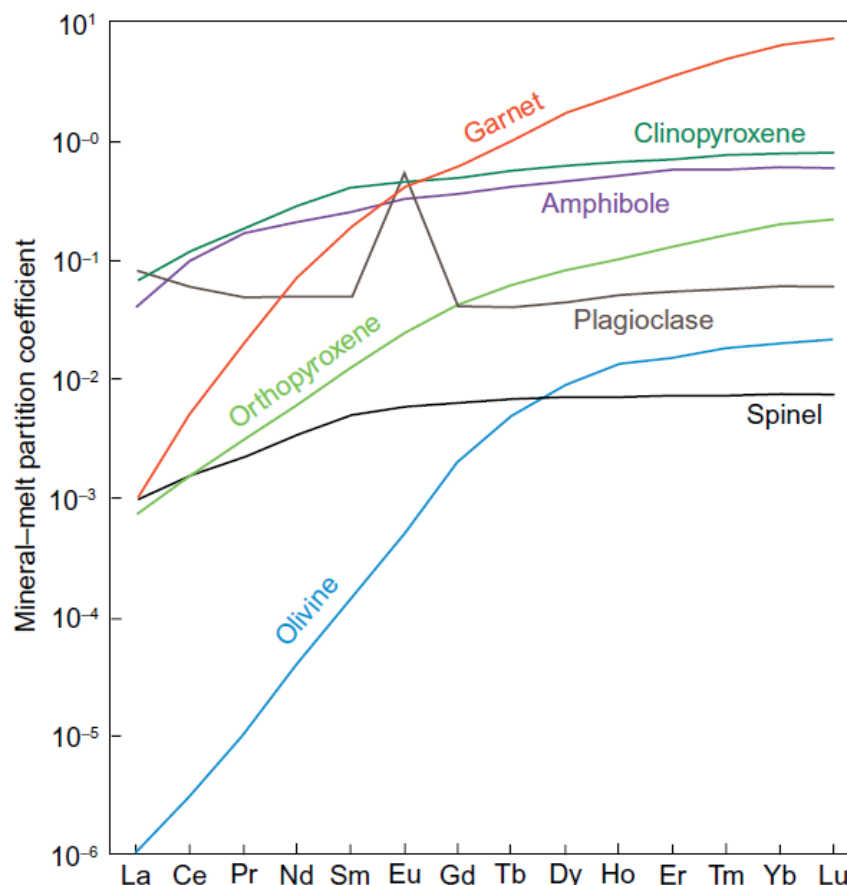
3.9 Συντελεστές διαχωρισμού τηγμάτων ορυκτών σπανίων γαιών

Ο διαχωρισμός των σπανίων γαιών είναι παράγοντας που καθορίζει τη συμπεριφορά των σπανίων γαιών η οποία εξαρτάται από τον διαχωρισμό των συγκεκριμένων μετάλλων ανάμεσα σε ορυκτά και τήγματα, μη αναμίξιμα τήγματα, ορυκτά και υγρά, και σε τήγματα με υγρά. Ο προσδιορισμός του διαχωρισμού καθορίζεται από τους συντελεστές διαχωρισμού που περιγράφονται ως εξής:

$$D_i^{a-\beta} = C_i^a / C_i^\beta$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση ο όρος D ορίζεται ως οι συντελεστές διαχωρισμού και ο C είναι η συγκέντρωση, ο δείκτης i σχετίζεται με το στοιχείο και οι εκθέτες α και β αφορούν τις φάσεις. Αναλυτικότερα η παραπάνω σχέση προέκυψε μέσω πολλών χημικών αναλύσεων, πειραμάτων και θεωρητικών υπολογισμών και σχετίζεται με τη χημική σύνθεση, θερμοκρασία και πίεση των τηγμάτων και των υγρών.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται σύγκριση των συντελεστών διαχωρισμού των ορυκτών των πυριγενών πετρωμάτων, των μαγμάτων που είναι πλούσια σε μαγνήσιο και σίδηρο (mafic magmas) για την καλύτερη αντίληψη της συμπεριφοράς των σπανίων γαιών. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της γραφικής παράστασης (Εικόνα 3.9.1) είναι ότι τα ορυκτά που έχουν υψηλό συντελεστή διαχωρισμού (γρανάτης, κλινοπυρόξενο, πλαγιόκλαστο, αμφίβολος) ορίζουν την περιεκτικότητα των σπανίων γαιών. Όμως παρότι το ορυκτό ολιβίνη είναι σε αφθονία στον ανώτερο μανδύα της γης έχει χαμηλό συντελεστή διαχωρισμού για αυτό και δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση και τον διαχωρισμό των σπανίων γαιών. Στο γρανάτη πραγματοποιείται υψηλός διαχωρισμός των βαρέων σπανίων γαιών λόγω του παρομοίου ιοντικού μεγέθους. Ακόμα στο πλαγιόκλαστο οι υψηλές τιμές στο Ευρώπιο οφείλονται στη αντικατάσταση του δισθενούς ασβεστίου (Ca^{2+}) από το δισθενές ευρώπιο (Eu^{2+}) [5, 10, 30].



Εικόνα 3.9.1: Συντελεστές διαχωρισμού ορυκτών σπανίων γαιών σε πυριγενή πετρώματα.

3.10 Βιβλιογραφία

3.10.1 Διεθνής βιβλιογραφία

1. Al-Rimawi, F. Kanan, K., Qutob, M. (2013). Analysis of different rare metals, rare earth elements, and other common metals in groundwater of SouthWest Bank/ Palestine by ICP/MS-data and health aspects. *Journal of Environmental Protection* 4.
2. Barakos, G., Mischo, H., Gutzmer, J. (2015). Rare earth underground mining approaches with respect to radioactivity control and monitoring strategies.
3. Bau, M., Knappe, A., Dulski, P. (2006). Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde Geochemistry* 66.
4. Bogart, J.A., Lippincott, C.A., Carroll, P.J., Schelter, E.J. (2015). An operationally simple method for separating the rare-earth elements neodymium and dysprosium. *Angewandte Chemie International Edition* 54
5. Bünzli, Jean-Claude; Pecharsky, Vitalij K. (2016). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 49*.

6. Dostal, J. (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks.
7. Franus, W., Wiatros-Motyka, M.M., Wdowin, M. (2015). Coal fly ash as a resource for rare earth elements.
8. Fu, F., Akagi, T., Yabuki, S., Iwaki, M. (2001). The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants.
9. Gambogi, J. (2019). Rare earths: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries.
10. Harrison, W.J. (1981). Partitioning of REE between minerals and coexisting melts during partial melting of a garnet lherzolite.
11. Hein, J.R., Conrad, T.A., Staudigel, H. (2010). Seamount mineral deposits, a source of rare-metals for high technology industries. *Oceanography*.
12. IAEA, (2011). International Atomic Energy Agency: Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare Earths from Thorium Containing Minerals. International Atomic Energy Agency, Vienna.
13. Jean-Claude Bünzli, Vitalij K. Pecharsky, (2016). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 49.
14. Liu, Z. (1988). The effects of rare earth elements on growth of crops V. In: Pais, I. (Ed.), *Proc. Int. Symp. New Results in the Research of Hardly Known Trace Elements and Their Role in Food Chain*. University of Horticulture and Food Industry, Budapest, p. 23.
15. Mazumdar, A., Banerjee, D.M., Schidlowski, M., Balaram, V. (1999). Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early cambrian chert-phosphorite assemblages from the lower tal formation of the krol belt lesser himalaya, India. *Chemical Geology*.
16. Nath, B.N., Roelandts, I., Sudhakar, M., Plüger, W.L., Balaram, V. (1994). Cerium anomaly variations in ferromanganese nodules and crusts from the Indian Ocean. *Marine Geology*.
17. Palaparthi, J., Chakrabarti, R., Banerjee, S., Guin, R., Ghosal, S., Agrahari, S., Sengupta, D. (2017). Economically viable rare earth element deposits along beach placers of Andhra Pradesh, eastern coast of India. *Arabian Journal of Geosciences* 10.
18. Prakash, L.S., Ray, D., Paropkari, A.L., Mudholkar, A.V., Satyanarayanan, M., Sreenivas, B., Chandrasekharam, D., Kota, D., Raju, K.A.K., Kaisary, S., Balaram, V., Gurav, T. (2012). Distribution of REE and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology*.

19. Ray, J.S., Shukla, P.N. (2004). Trace element geochemistry of Amba Dongar carbonatite complex.
20. Redling, K. (2006). Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry. PhD Thesis. University of Munich, Germany, p. 360.
21. Singh, H., Sadiq, Md, Sharma, B.B. (2014). Exploration for rare earth elements in North East India.
22. Sparks, D.L. (2005). Toxic metals in the environment: the role of surfaces.
23. Sprecher, B., Xiao, Y., Walton, A., Speight, J., Harris, R., Kleijn, R., Visser, G., Kramer, G.J. (2014). Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets. Environmental Science and Technology.
24. Takaya, Y., Yasukawa, K., Kawasaki, T., Fujinaga, K., Ohta, J., Usui, Y., Nakamura, K., Kimura, J., Chang, Q., Hamada, M., Dodbiba, G., Nozaki, T., Iijima, K., Morisawa, T., Kuwahara, T., Ishida, Y., Ichimura, T., Kitazume, M., Fujita, T., Kato, Y. (2018). The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare earth elements.
25. Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems.
26. Valetton, I. (1972). Developments in soil science.
27. Vamvuka Despina, John N. Hahladakis, Pentari Despina (2005). Leaching of Toxic Elements from Lignite and Agroresidue Ashes in Cultivated Soils of Crete
28. Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P.E., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Panias, D. (2018). Rare earth element phases in bauxite residue.
29. Vysetti Balaram, Geoscience Frontiers 10 (2019).
30. White, W.M. (2013). Geochemistry. Wiley-Blackwell, West Sussex. 660p.
31. Yasukawa, K., Nakamura, K., Fujinaga, K., Machida, S., Ohta, J., Takaya, Y., Kato, Y. (2015). Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean. Geochemical Journal.

3.10.2 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

32. <https://www.accessscience.com/content/rare-earth-mining/YB130085>
33. <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

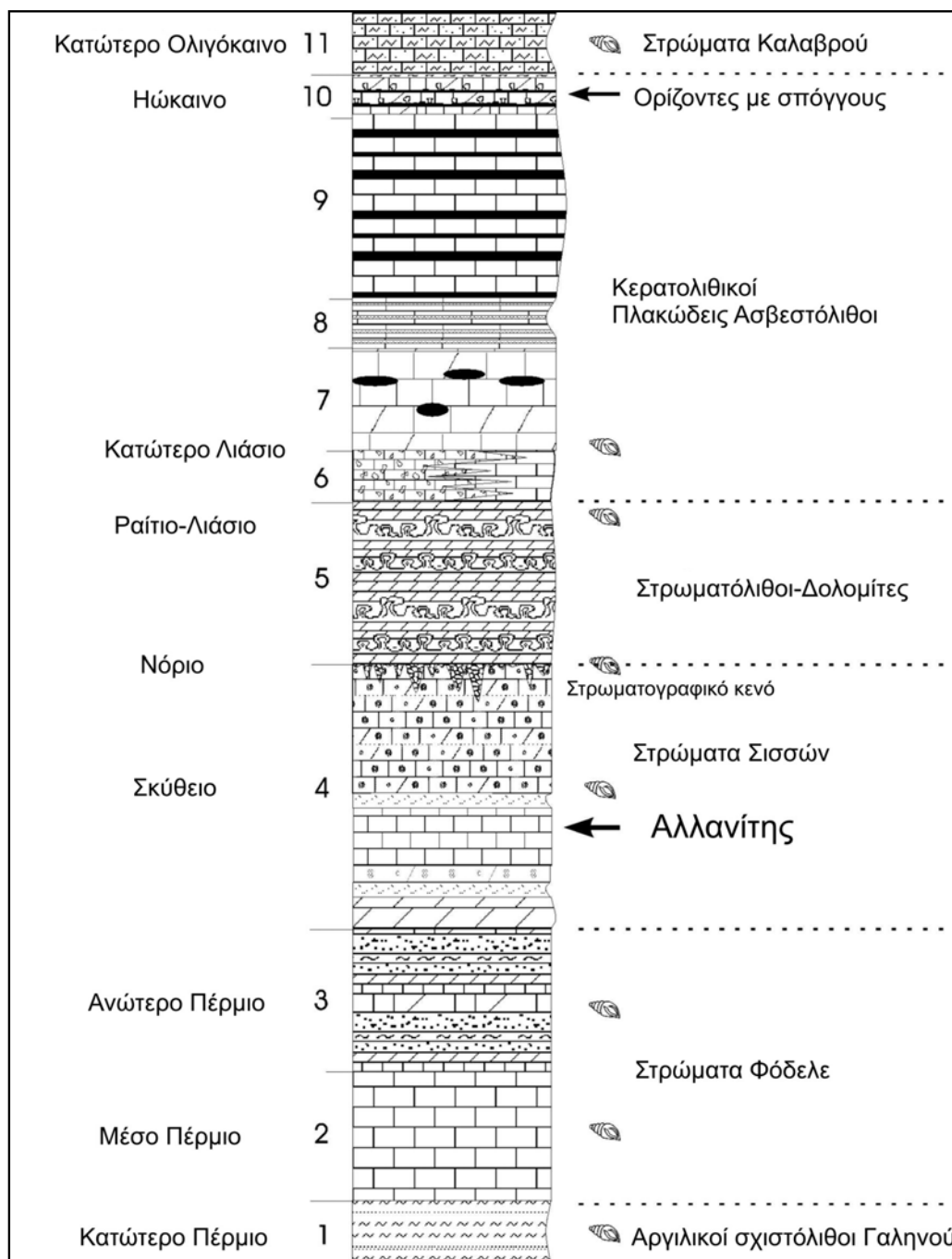
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

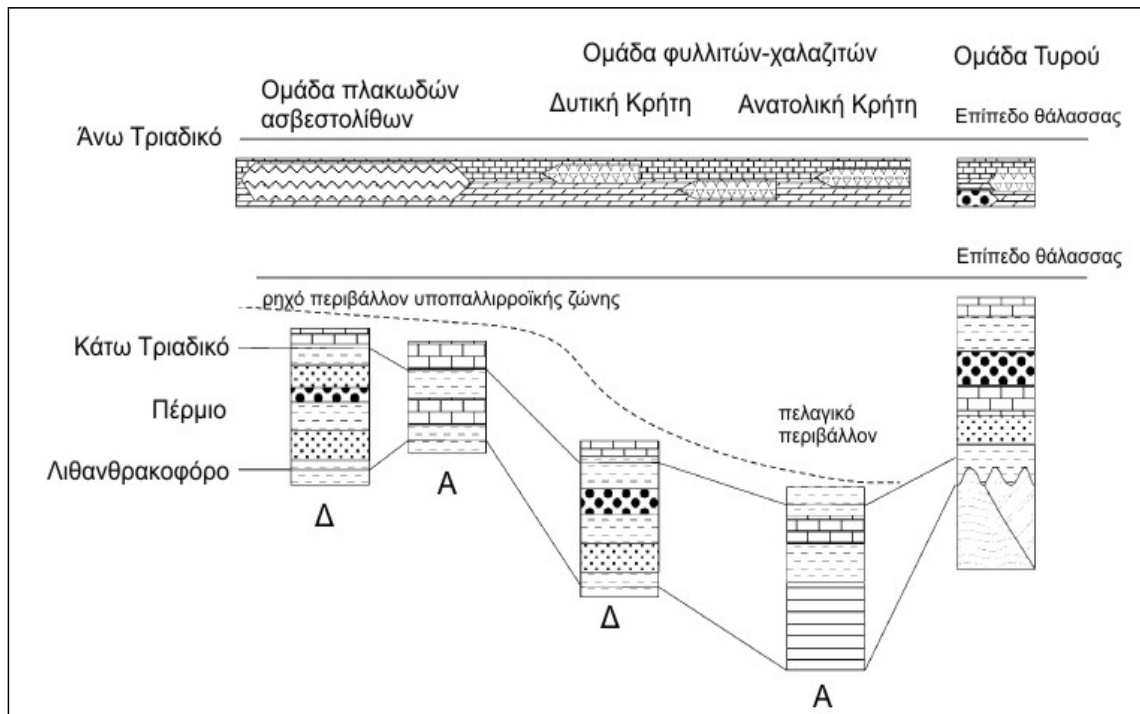
4.1 Εισαγωγή

Η ομάδα των πλακωδών ασβεστολίθων (Πέρμιο-Ολιγόκαινο) αντιπροσωπεύει την παρα-αυτόχθονη τεκτονική ενότητα πάνω στην οποία βρίσκονται τα καλύμματα μεταμορφωμένων & μη ενοτήτων των εσωτερικών και εξωτερικών Ελληνίδων και έχει υποστεί μια πρόδρομη μεταμόρφωση που κυμαίνεται από αχχιμεταμορφισμό έως συνθήκες υψηλής πίεσης / χαμηλής θερμοκρασίας (Manutsoglu, 1990). Γενικότερα, οι συνθήκες απόθεσης τους προήλθαν από λιθολογικές συσχετίσεις με την ακολουθία της Ιόνιας ζώνης και δηλώνουν μετάβαση από πολύ ρηχή έως βαθύτερη πελαγική ιζηματογένεση (Σχ.4.1.2). Το παλαιότερο τμήμα της ομάδας των πλακωδών ασβεστολίθων περιέχει θαλάσσια κλαστικά ιζήματα και ανθρακικά Άνω Περμίας έως Κάτω Τριαδικής ηλικίας. Τα πετρώματα αυτά υπέρκεινται συμφώνως από μια ακολουθία νηριτικών ανθρακικών με στρωματολίθους Άνω Τριαδικής-Λιάσσιας ηλικίας. Το επόμενο επίπεδο περιλαμβάνει την ακολουθία των πλακωδών ασβεστολίθων με παρενστρωμένους και κονδυλώδεις πυριτολίθους Ιουρασικής-Ηωκαινικής ηλικίας, το οποίο αντιστοιχεί σε << σχιστόλιθο με Ποσειδώνιες >> και τη <<φάση Βίγλας>> της Ιόνιας ζώνης. Το ανώτατο στρωματογραφικό επίπεδο περιλαμβάνει τα μεταβατικά στρώματα σε μια πυριτοκλαστική ακολουθία γνωστή ως << στρώματα Βάθειας >> στην Πελοπόννησο και << στρώματα Καλάβρου >> στην Κρήτη, Άνω Ηωκαινικής-Ολιγοκαινικής ηλικίας. Η ομάδα των πλακωδών ασβεστολίθων μεταμορφώθηκε κατά το Ολιγόκαινο-Μειόκαινο (Manutsoglu, 1990).

Η ανακάλυψη εκτεταμένων αποικιών λιθοποιημένων δημοσπόγγων στα ενδιάμεσα τμήματα (Ιουρασικό-Ηώκαινο) των μεταμορφωμένων πλακωδών ασβεστολίθων που περιέχουν πυριτολίθους του Ταϋγέτου στην Πελοπόννησο στα Ιδαία όρη της Κρήτης οδηγεί στην κατανόηση των συνθηκών ιζηματογένεσης. Εντός των ιζηματολογικών καταγραφών έχουν βρεθεί διαφορετικοί τύποι βιοδομών που επιτρέπουν την εξαγωγή συμπερασμάτων για την προέλευση των πυριτολίθων (Soujon et al., 1995, Manutsoglu et al., 1998, 2003). Στο σχήμα 4.1.1 παρουσιάζεται το λιθοστρωματογραφικό προφίλ της ομάδας των πλακωδών ασβεστολίθων της Κεντρικής Κρήτης [5, 6, 7, 9].



Σχήμα 4.1.1: Λιθostrωματογραφική στήλη της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων της Κεντρικής Κρήτης (χωρίς κλίμακα) σύμφωνα με τον Ertting et al. (1972) και Koning & Kuss (1980). 1= φυλλίτες, χαλαζίτες, 2=μάρμαρα, 3=μάρμαρα, φυλλίτες, μετακροκαλοπαγή, 4=σερικιτικός χαλαζίτης, χαλαζίτης, σχιστόλιθοι (που φέρουν αλλανίτη), ασβεστίτης και δολομιτικά μάρμαρα (μερικώς με ωοειδή/ογκοειδή), 5= στρωματολιθικοί δολομίτες, βιτουμενιούχοι δολομίτες, 6= λατυποπαγές μάρμαρο, μάρμαρα, 7=δολομιτικά μάρμαρα με κονδυλώδεις πυριτολίθους, 8= χαλαζιακοί σχιστόλιθοι, 9= μάρμαρα με στρώσεις και κονδύλους πυριτολίθων, 10=μάρμαρα με στρώματα πυριτολίθων (που φέρουν σπόγγους), ασβεστοσχιστόλιθοι, 11= ασβεστοσχιστόλιθοι, μετα-πηλίτες/ψαμμίτες (Manutsoglu, 2008)[2, 4, 8].



Σχήμα 4.1.2: Παλαιοβαθυμετρική απεικόνιση των περιοχών απόθεσης. Κατά το Πέρμιο έως το Κάτω Τριαδικό καταγράφηκε ένα προφίλ υποθαλάσσιας κρηπίδας έως λεκάνης, με μια Α/Δ φάση συγχώνευσης στο βορειότερο όριο της Γκοντβάνα. Η ομάδα του Τυρού διαχωρίστηκε διαθέτοντας ρηχές θαλάσσιες αποθέσεις που υπέρκεινται το Βαρίσκιο υπόβαθρο. Κατά το Άνω Τριαδικό επικράτησε ομοιόμορφο περιβάλλον υποπαλλιροϊακής έως ενδοπαλλιροϊακής ζώνης (Dornsierep et al., 2001) [1].

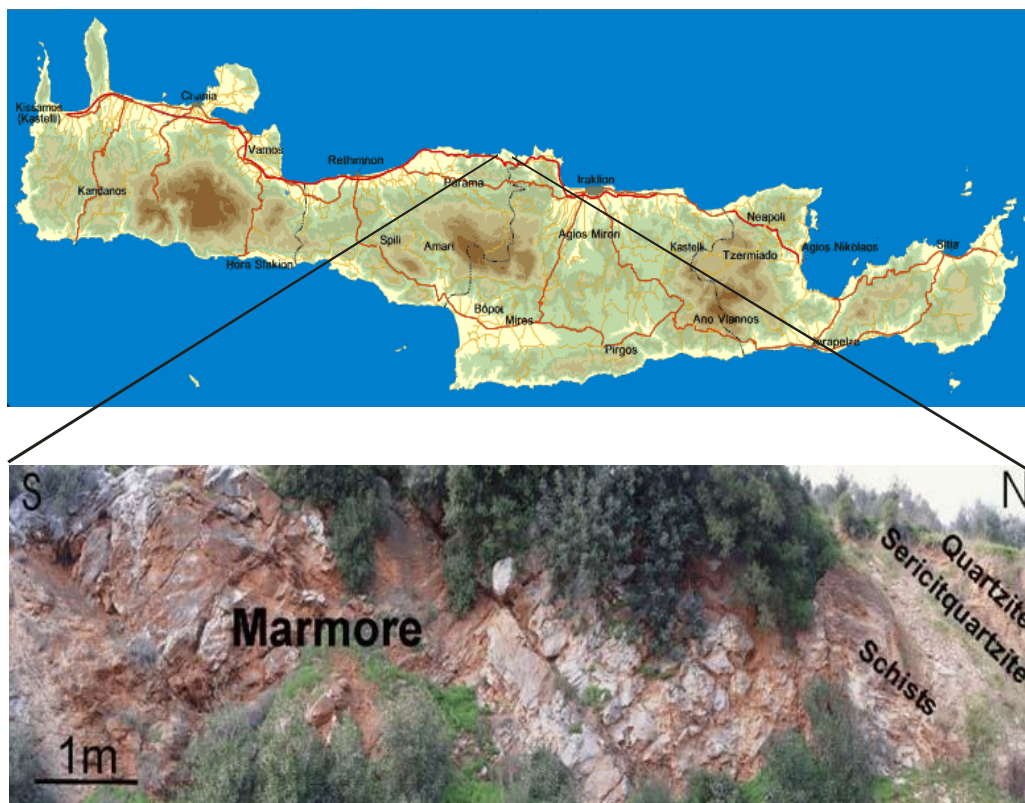
Στο Σχήμα 4.1.3 απεικονίζεται το τεκτονικό παράθυρο των Ταλαίων Ορεων.



Σχήμα 4.1.3: Γενική δομή του τεκτονικού παραθύρου των Ταλαίων Όρεων. Η στρώση εμφανίζει κλίση από την κατακόρυφο ή είναι ανεστραμμένη, με κλίση προς τα βόρεια (Kock et al., 2007) [3].

4.2 Περιοχή μελέτης στις Σίσσες

Η περιοχή μελέτης εντοπίζεται κατά μήκος της Εθνικής οδού Ρεθύμνου-Ηρακλείου πλησίον του χωριού Σίσσες (Σχ. 4.2.1). Ο αντίστοιχος γεωλογικός χάρτης της περιοχής παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2.3. Στη θέση αυτή ο αλλανίτης βρίσκεται εντός σχιστολίθων, μεταψαμμιτών και ασβεστοσχιστολίθων στην μετάβαση των σχηματισμών Φόδελε και Σίσσες της Ομάδας των Πλακωδών Ασβεστολίθων.

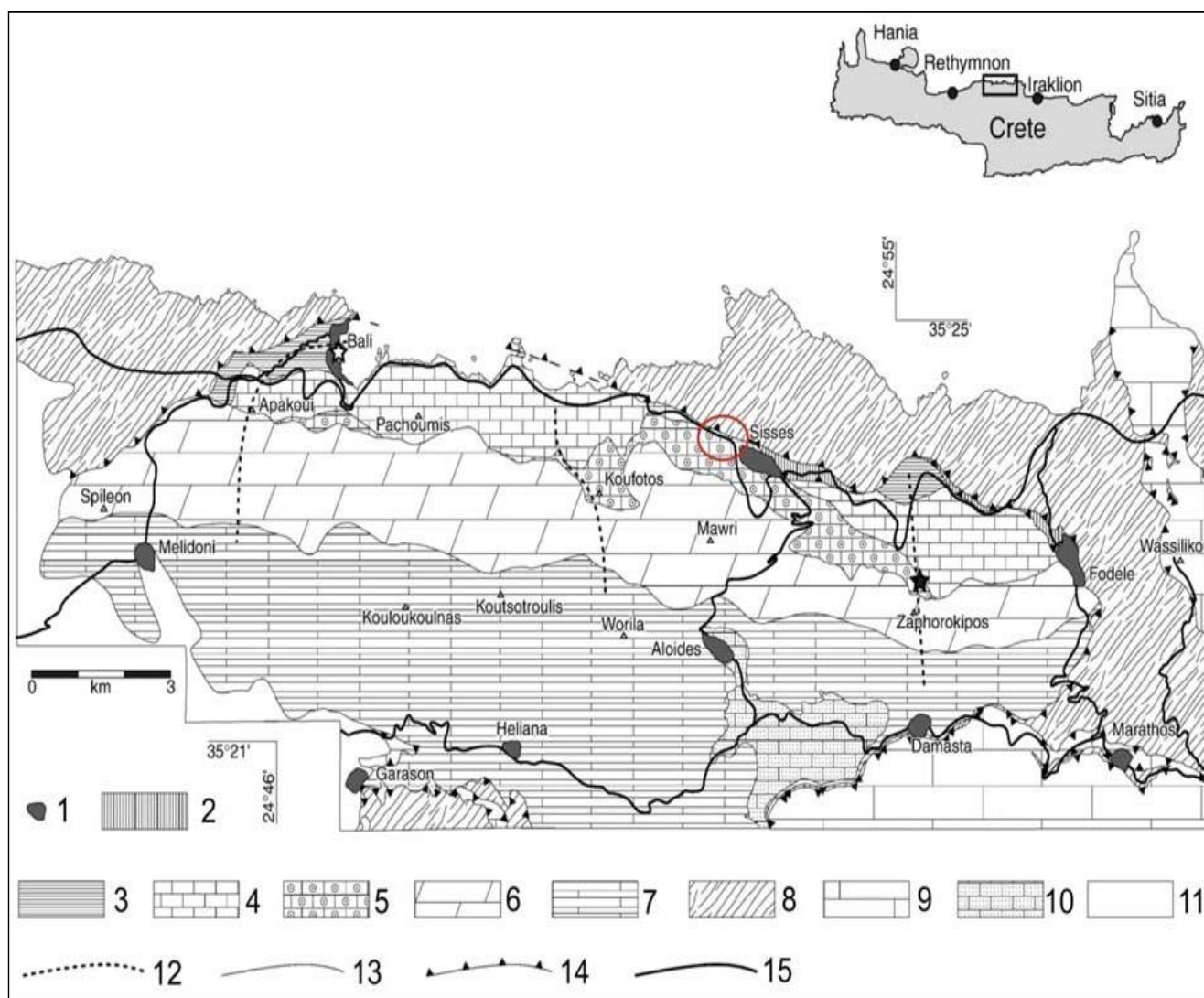


Σχήμα 4.2.1: Εμφάνιση των στρωμάτων Σίσσες κατά μήκος της εθνικής οδού Ρεθύμνου- Ηρακλείου και η θέση μελέτης και δειγματοληψίας (marmore=μάρμαρα, schists=σχιστόλιθοι, sericitquartzite=σερικιτικοί χαλαζίτες, quartzite=χαλαζίτες)



Σχήμα 4.2.2: Ακριβής θέση των σημείων δειγματοληψίας

Το προφίλ έχει μήκος γύρω στα 15 μέτρα και κινούμενοι από νότο προς βορρά αρχικά συναντάμε μάρμαρα, στη συνέχεια ασβεστοσχιστολίθους, που ύστερα μεταβαίνουν σε κίτρινους και λευκούς σχιστολίθους και τέλος καταλήγουμε στους μεταψαμμίτες (Σχ. 4.2.2).



Σχήμα 4.2.3: Γεωλογικός χάρτης των Ταλαίων Όρεων (τροποποιημένος από τον Ertting et al. (1972). (1) πόλεις, (2) τεκτονισμένα τεμάχια (slivers), (3) στρώματα Γαληνού, (4) στρώματα Φόδελε, (5) στρώματα Σισσών, (6) στρωματολίθοι-δολομίτες, (7) πλακώδεις ασβεστόλιθοι, (8)φυλλκτικό-χαλαζιτικό κάλυμμα, (9) μάρμαρα Βασιλικού, (10) ερυθρά ιζήματα (προ-Τορτόνιο), (11) Τορτόνιο-Πλειόκαινο, (12) ίχνος της στρωματογραφικής τομής, (13) στρωματογραφική επαφή, (14) εφίπενυση, (15) οδικό δίκτυο [2].

4.3 Βιβλιογραφία

4.3.1 Διεθνής βιβλιογραφία

1. Dornsiepen, U.F., Manutsoglu, E., Mertmann, D. (2001). *Permian-Triassic palaeogeography of the external Hellenides, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 172 pp. 327-338.
2. Ertting, M., Kudrass, H.-R., Leppig, U., Schäffer, A., (1972). *Geologie der Talea Ori/Kreta. Neues Jahrb. Geol. Palaontol. Abh.* 141, 259–285.

3. Kock, S., Martini, R., Reischmann, T., Stampfli, G.M. (2007). *Detrital zircon and micropalaeontological ages as new constraints for the lowermost tectonic unit (Talea Ori unit) of Crete, Greece, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 243, pp. 307–321.

4. Koning, H., Kuss, E. (1980). *Neue Daten zur Biostratigraphie des permotriadischen Autochtons der Insel Kreta (Griechenland). N. Jb. Geol. Pal. Mh. , 217-238, Stuttgart.*

5. Manutsoglu, E. (1990). *Tektonik und Metamorphose der Plattenkalk-Serie im Taygetos, (Peloponnes, Griechenland). Berliner Geowiss. Abh., (A), 129, 82 pp., Berlin.*

6. Manutsoglu, E., Reitner, J., Mariolakos, D., Bellas, S.M., Mariolakos, I. (1998). *Lithostratigraphische Gliederung und erster Nachweis von Relikten lithistider Demospongiae aus der Plattenkalk-Gruppe des Taygetos Gebirges, Peloponnes/Griechenland. Z. dt. Geol. Ges., 149: 91-103, Stuttgart.*

7. Manutsoglu, E., Soujon, A., Jacobshagen V. (2003). *Tectonic structure and fabric development of the Plattenkalk unit around the Samaria gorge, Western Crete, Greece. – Z. dt. Geol. Ges., 154/1:85-100, Stuttgart.*

8. Manutsoglu, E. (2008): *Allanite-bearing metamorphic sequence in Talea Ori, central Crete, Greece. Abstract & Poster, 86. Annual DMG Meeting 14 -17 September 2008, Berlin, Abstract CD.*

9. Soujon A., Manutsoglu, E., Reitner, J. & Jacobshagen, V. 1995. *Lithistide Demospongiae aus der metamorphen Plattenkalk-Serie der Trypali Ori (Kreta/Griechenland). Berliner geowiss. Abh., E16, 559-567.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΟΡΗΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ XRF ΓΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΕΚΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

5.1 Αποτελέσματα

CaCO ₃ 2,09g (Blank)	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	1751,91	173	359	0,0987
Ba	1751,91	188	416	0,1073

Το παραπάνω δείγμα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) χρησιμοποιήθηκε ως «blank» για τον έλεγχο της καθαρότητας της πηγής από σκόνη η οποία θα προκαλούσε μεταβολές στις μετρήσεις των δειγμάτων σπανίων γαιών. Μέσω του φάσματος του ανθρακικού ασβεστίου που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο των φασμάτων δεν ανιχνεύθηκαν σπάνιες γαίες όπως το λανθάνιο (La) και το δημήτριο (Ce). Στη συνέχεια ακολούθησε ο προσδιορισμός των σπανίων γαιών σε πρότυπα υλικά-δείγματα αναφοράς (SRM - Standard Reference Materials) για τη βαθμονόμηση του φορητού συστήματος XRF στα στοιχεία καίσιο (Cs), βάριο (Ba), λανθάνιο (La) και δημήτριο (Ce) όπου τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Ο υπολογισμός της απόδοσης γίνεται από τη σχέση:

$$\text{Απόδοση} \left(\frac{\text{counts}}{\text{s}} \right) = \text{Kα net area(counts)} / \text{Accum time(s)}$$

IAEA SL-1 4g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	4280,47	2099	6434	0,4904
Ba	4280,47	75498	86560	17,6378
La	4280,47	3516	10242	0,8214
Ce	4280,47	10292	16844	2,4044

IAEA SOIL-5 4g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	2311,65	783	2953	0,3387
Ba	2311,65	16865	20051	7,2957
La	2311,65	659	1957	0,2851
Ce	2311,65	1852	3292	0,8012

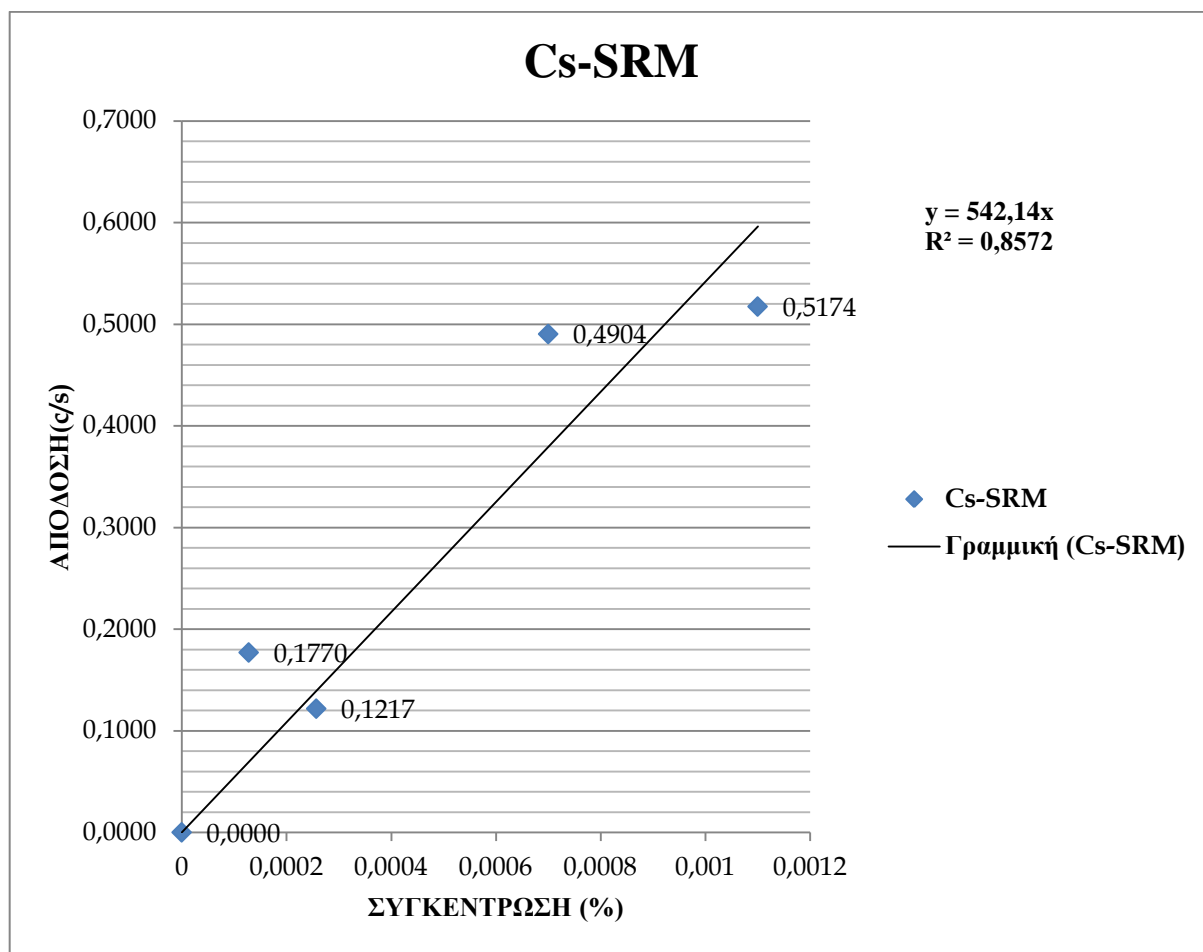
NIST 1633B 4,005g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	1513,35	783	2228	0,5174
Ba	1513,35	25697	29355	16,9802
La	1513,35	2711	4982	1,7914
Ce	1513,35	6458	8618	4,2674

PTNA IAEA18 4,02g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	1717,81	304	722	0,1770
Ba	1717,81	2738	3682	1,5939
La	1717,81	317	370	0,1845
Ce	1717,81	372	1092	0,2166

PTXRF IAEA13 clay/2017 4g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)
Cs	5504,8	670	2607	0,1217
Ba	5504,8	29591	33868	5,3755
La	5504,8	1045	3169	0,1898
Ce	5504,8	2500	4948	0,4541

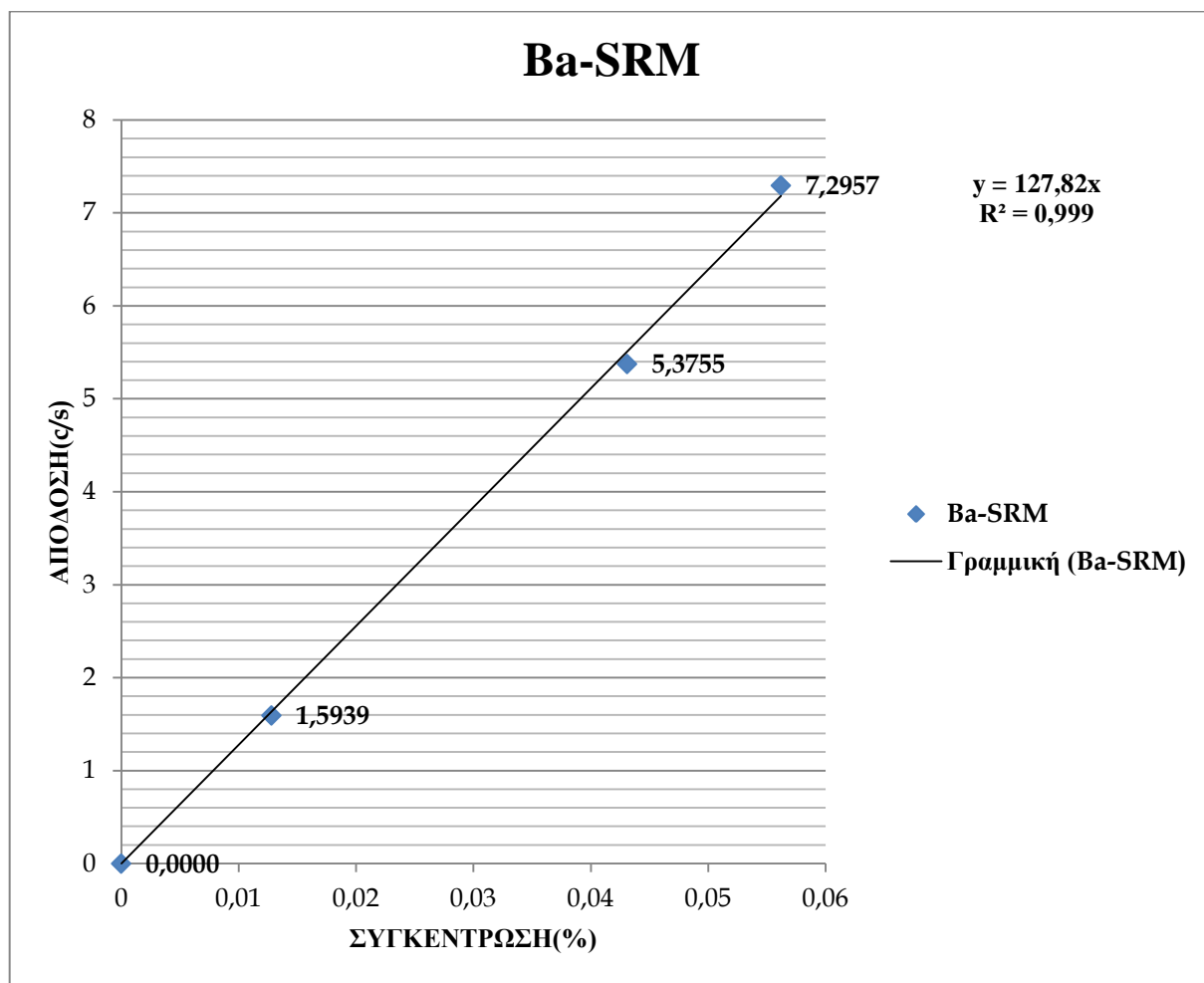
Στους επακόλουθους πίνακες παρουσιάζονται οι αποδόσεις και οι συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου ξεχωριστά για την μετέπειτα κατασκευή των διαγραμμάτων με στόχο τη βαθμονόμηση του φορητού συστήματος XRF στα στοιχεία υπό μελέτη. Οι συγκεντρώσεις των προτύπων αναφοράς βρέθηκαν από τις μετρήσεις των αντιστοίχων εταιρειών σε mg/kg και μετατράπηκαν σε % διαιρώντας τις με 10^4 .

Cs	Απόδοση(counts/s)	C(mg/kg)	C(%)
IAEA SL-1 4g	0,4904	7	0,0007
NIST 1633B 4,005g	0,5174	11	0,0011
PTXRF IAEA13 clay/2017 4g	0,1217	2,57	0,0003
PTNA IAEA18 4,02g	0,1770	1,28	0,0001



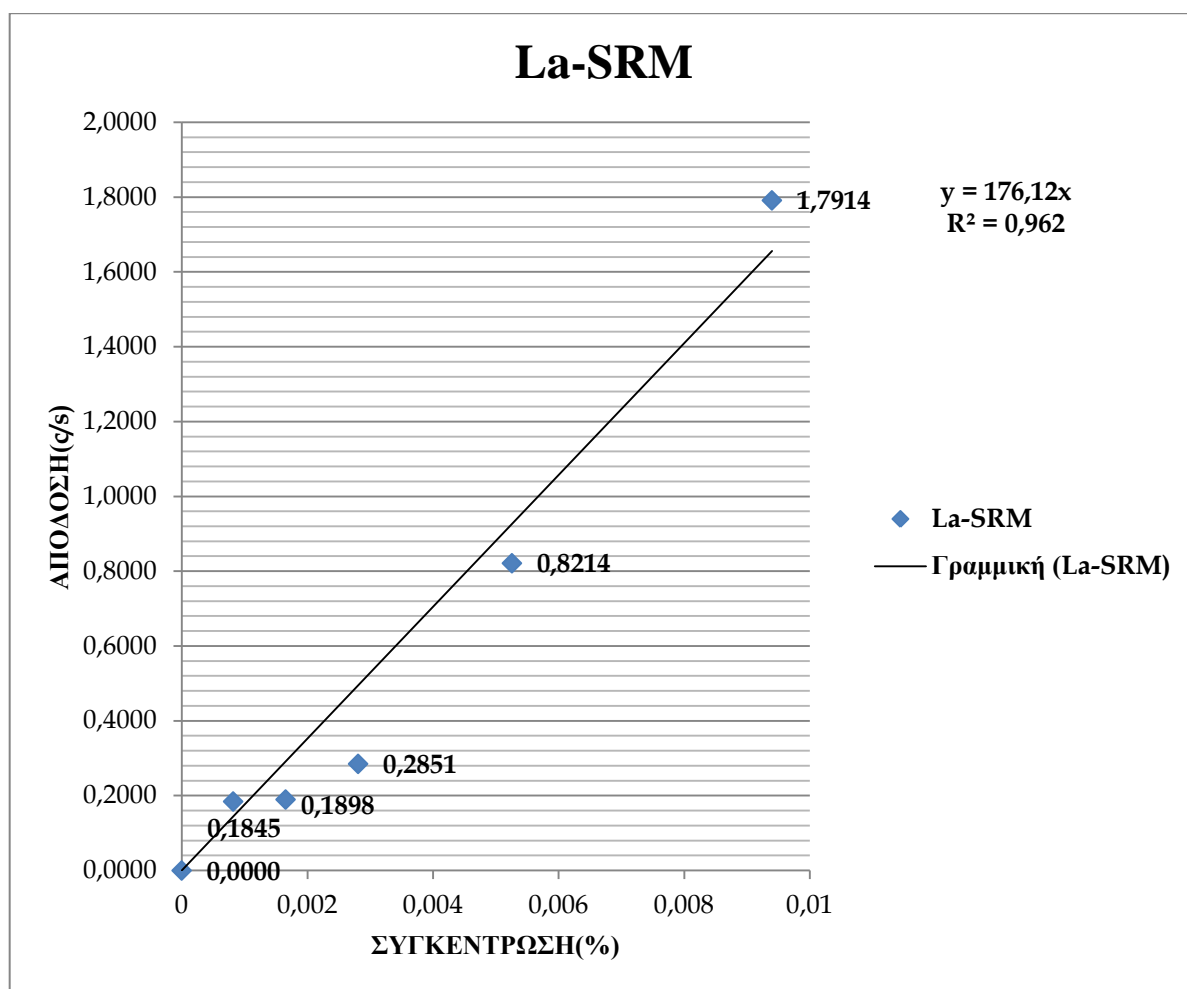
Σχήμα 5.1.1

Ba	Απόδοση(counts/s)	C(mg/kg)	C(%)
IAEA SOIL-5 4g	7,2957	562	0,0562
PTXRF IAEA13 clay/2017 4g	5,3755	431	0,0431
PTNA IAEA18 4,02g	1,5939	128	0,0128



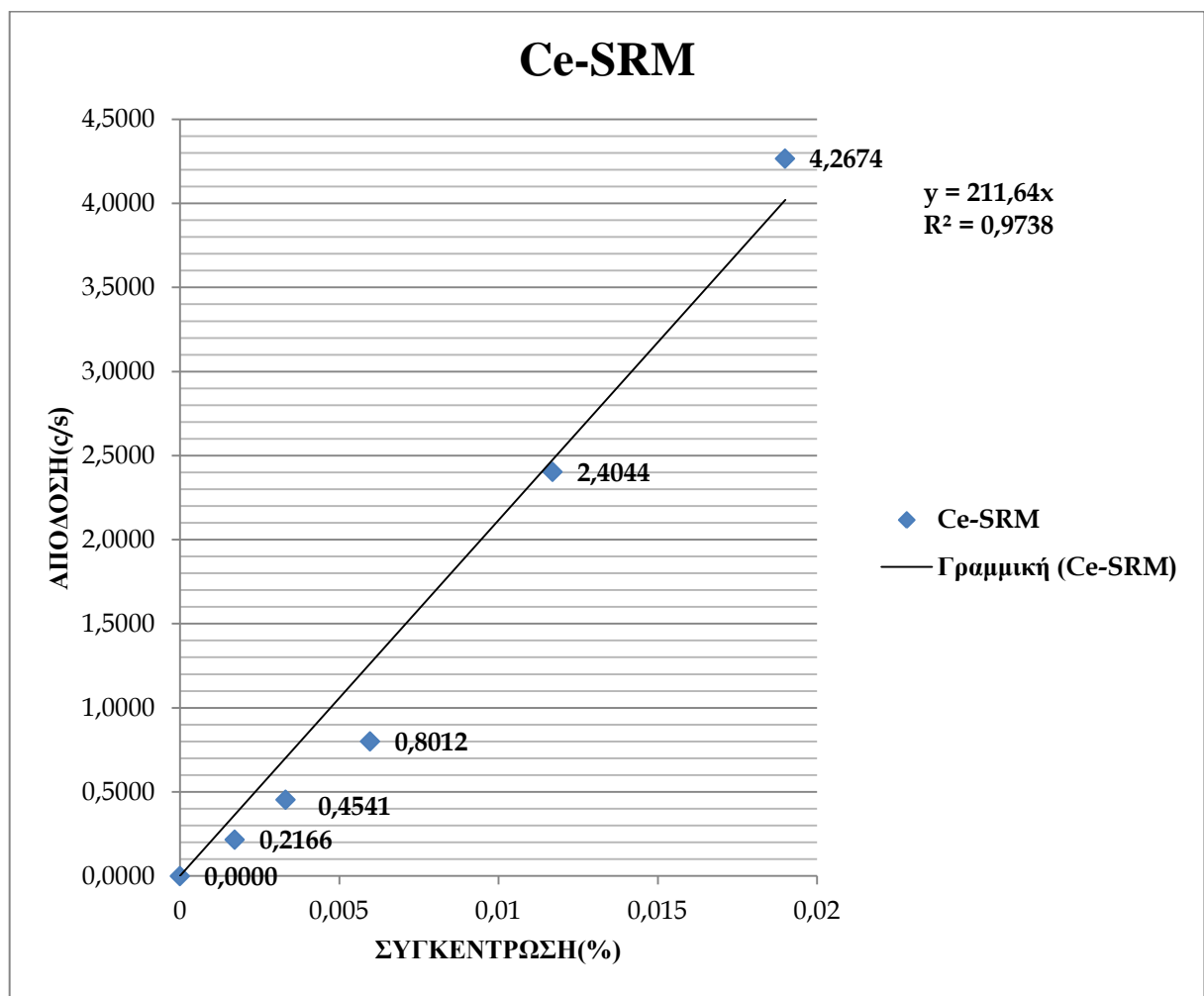
Σχήμα 5.1.2

La	Απόδοση(counts/s)	C(mg/kg)	C(%)
IAEA SL-1 4g	0,8214	52,6	0,0053
IAEA SOIL-5 4g	0,2851	28,1	0,0028
NIST 1633B 4,005g	1,7914	94	0,0094
PTXRF IAEA13 clay/2017 4g	0,1898	16,55	0,0017
PTNA IAEA18 4,02g	0,1845	8,2	0,0008



Σχήμα 5.1.3

Ce	Απόδοση(counts/s)	C(mg/kg)	C(%)
IAEA SL-1 4g	2,4044	117	0,0117
IAEA SOIL-5 4g	0,8012	59,7	0,0060
NIST 1633B 4,005g	4,2674	190	0,0190
PTXRF IAEA13 clay/2017 4g	0,4541	33,18	0,0033
PTNA IAEA18 4,02g	0,2166	17,2	0,0017



Σχήμα 5.1.4

Στους παρακάτω πίνακες χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) με διχλωριούχο βάριο (BaCl_2) και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) με διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) για τη σύγκριση των μετρήσεων αναφοράς που υπολογίστηκαν

πρακτικά μέσω τύπων και των πειραματικών μετρήσεων που λήφθηκαν από το φορητό σύστημα XRF. Η συγκέντρωση αναφοράς Cαναφοράς υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$C_{\text{αναφοράς}} = (100 * (m_{\text{BaCl}_2})) / (\text{sum} * MW(\text{Ba}) / MW(\text{BaCl}_2))$$

Με τον ίδιο τρόπο γίνεται και στην περίπτωση του διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3).

	Μάζα(g)	MW(g/mol)
CaCO₃	4,534	100,09
BaCl₂	0,136	208,23
Sum	4,67	

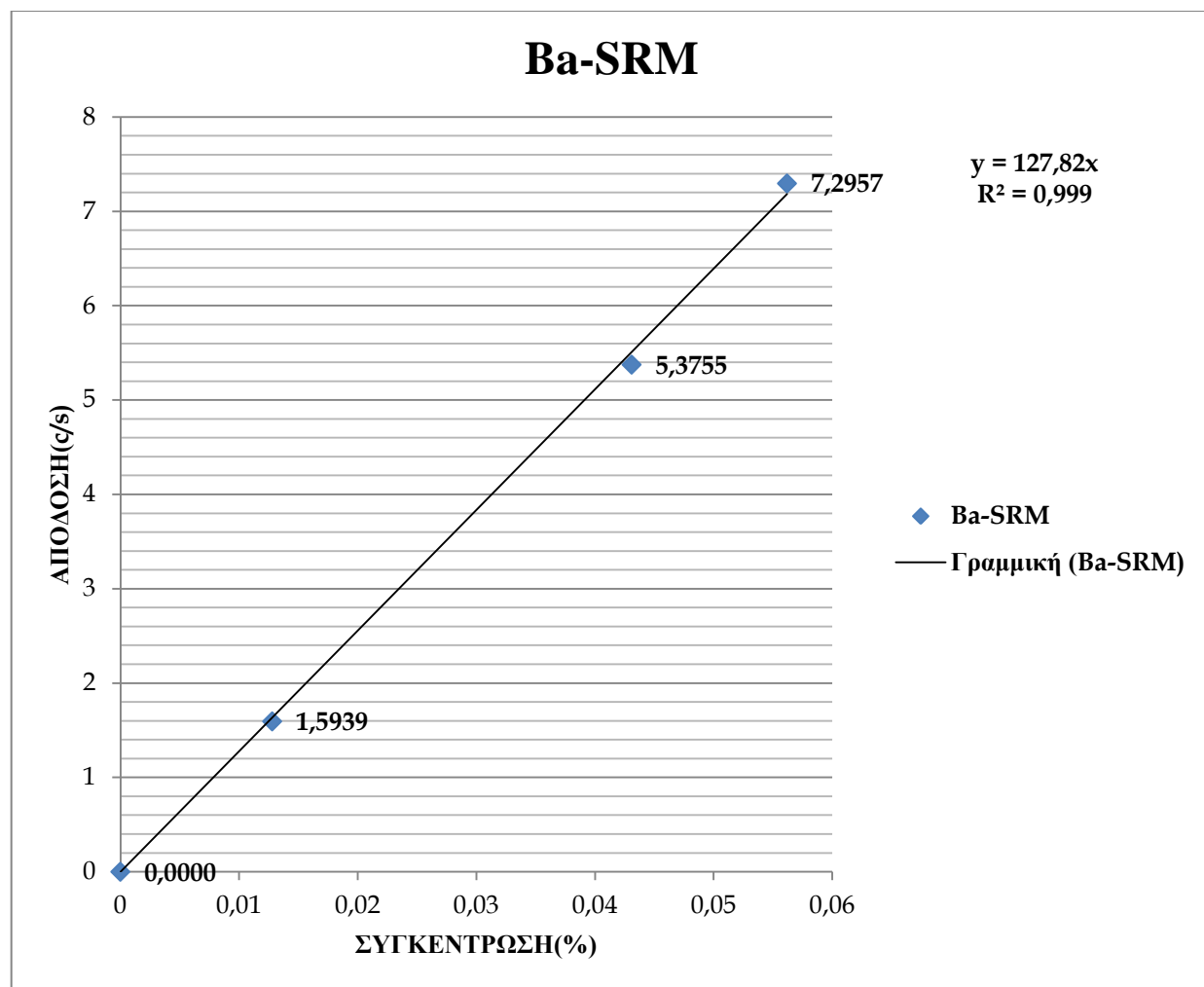
MW(Ba)/MW(BaCl ₂)	Cαναφοράς(%)
0,6595	1,9206

	Accum time(s)	Ka net area	Ka gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Ba	111,66	19254	21112	172,4342	127,82	1,3490

Η πειραματική συγκέντρωση υπολογίστηκε με τη σχέση:

$$C_{\text{πειραματική}}(\%) = \text{Απόδοση}(\text{counts/s}) / \text{Κλίση}$$

Η Κλίση είναι από το διάγραμμα του στοιχείου που δημιουργήθηκε από τα πρότυπα δείγματα αναφοράς. Αντίστοιχη διαδικασία γίνεται και στο πείραμα με το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) και το διοξείδιο του δημητρίου (CeO_2) και στα δείγματα από τις Σίσες και στα PTNA IAEA 19 (SRM).

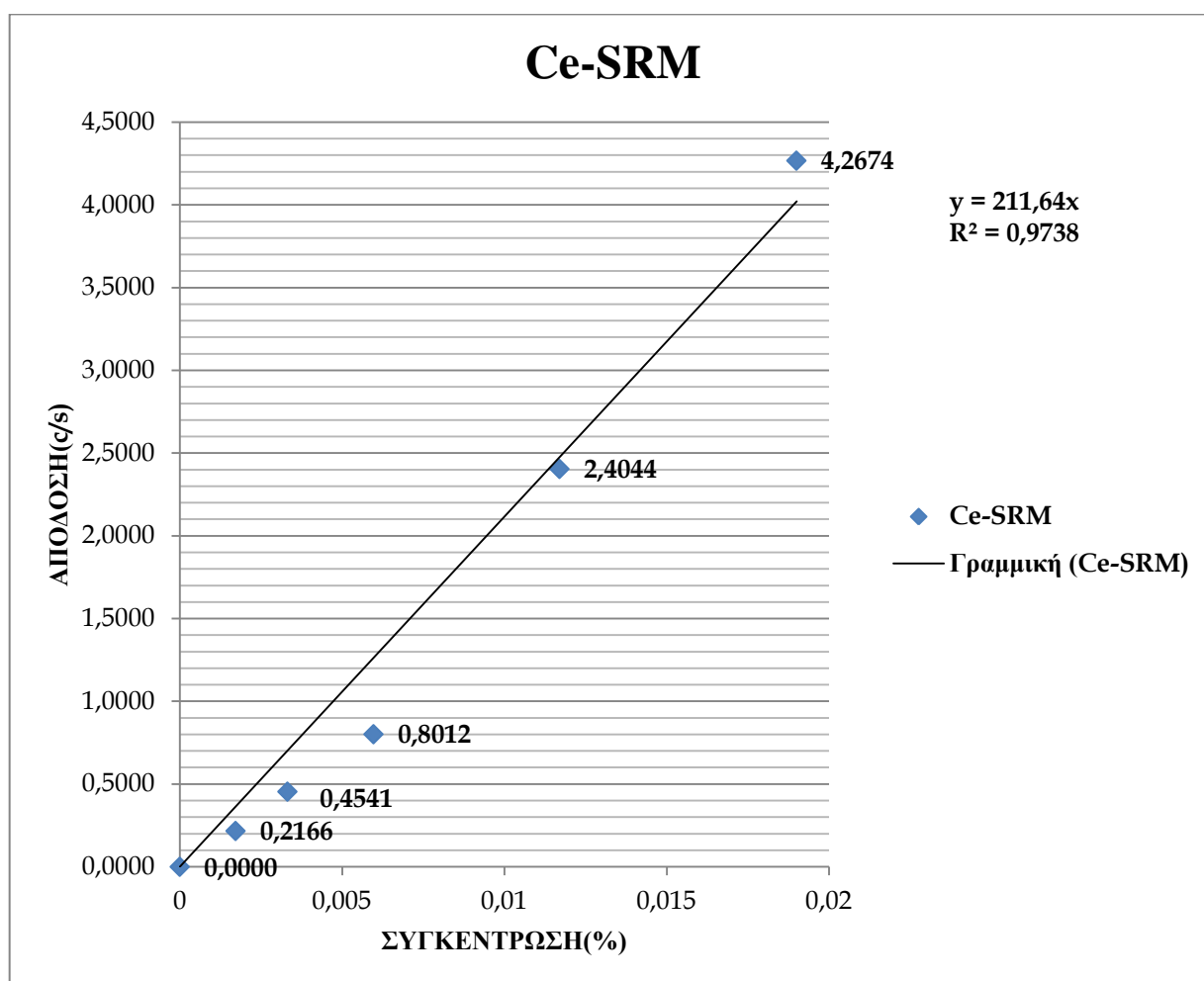


Σχήμα 5.1.5

	Mass(g)	MW(g/mol)
CaCO ₃	4,097	100,09
CeO ₂	0,059	172,11
Sum	4,156	

MW(Ce)/MW(CeO ₂)	Αναφοράς(%)
0,8141	1,1557

	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Ce	100,07	19605	21045	195,9129	211,64	0,93



Σχήμα 5.1.6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΣΙΣΣΕΣ ΚΑΙ ΣΕ PTNA ΙΑΕΑ 19 (SRM)

6.1 Αποτελέσματα αναλύσεων

Τα γεωλογικά δείγματα στις Σίσσεσ αποτελούνται από:

- S1: Λευκός ψαμμίτης.
- S2: Κόκκινος ψαμμιτικός σχιστόλιθος.
- S3, S4: Σκούρος σχιστολιθικός ψαμμίτης με έντονη παρουσία λευκών μαρμαρυγιών (Micas).
- S5: Λευκός μεταψαμμίτης με σχιστότητα από λευκή μαρμαρυγία (micas)
- S6, S7, S8, S9: Λευκοί σχιστόλιθοι.
- S10: Αποτελεί το πέρασμα του λευκού μεταψαμμίτη στα μεταμορφωμένα ανθρακικά όπου το πέρασμα είναι τεκτονικό. Πιθανώς να είναι ασβεστοφιλίτης.
- S12: Λευκός κατακερματισμένος λευκός σχιστόλιθος μέσα σε μεταανθρακικά.
- S13: Δείγμα πορφυρών ερυθρών σχιστόλιθων ανάμεσα σε μεταμορφωμένα ανθρακικά.

Η πειραματική συγκέντρωση και η απόδοση υπολογίστηκε με τις σχέσεις αντίστοιχα:

$$\text{Cπειραματική(\%)} = \text{Απόδοση(counts/s)}/\text{Κλίση}$$

$$\text{Απόδοση}\left(\frac{\text{counts}}{\text{s}}\right) = \text{Ka net area(counts)}/\text{Accum time(s)}$$

S1 4,07g	Accum time(s)	Ka net area	Ka gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Cπειραματική(%)
Cs	1007,39	545	1021	0,54	542,14	0,0010
Ba	1007,39	6368	7459	6,32	127,82	0,0495
La	1007,39	302	892	0,30	176,12	0,0017
Ce	1007,39	271	1742	0,27	211,64	0,0013

S2 4,025g	Accum time(s)	Ka net area	Ka gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Cπειραματική(%)
Cs	1005,56	249	1371	0,25	542,14	0,0005
Ba	1005,56	16931	19114	16,84	127,82	0,1317
La	1005,56	804	2072	0,80	176,12	0,0045
Ce	1005,56	1824	2976	1,81	211,64	0,0086

S3 4,051g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1009,32	341	1378	0,34	542,14	0,0006
Ba	1009,32	16448	19132	16,30	127,82	0,1275
La	1009,32	1042	1750	1,03	176,12	0,0059
Ce	1009,32	1772	2708	1,76	211,64	0,0083

S4 4,088g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1006,32	452	1438	0,45	542,14	0,0008
Ba	1006,32	20234	22741	20,11	127,82	0,1573
La	1006,32	676	1738	0,67	176,12	0,0038
Ce	1006,32	2019	2991	2,01	211,64	0,0095

S5 4,045g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	622,15	281	672	0,45	542,14	0,0008
Ba	622,15	5189	6103	8,34	127,82	0,0653
La	622,15	208	621	0,33	176,12	0,0019
Ce	622,15	483	1059	0,78	211,64	0,0037

S6 4,063g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	933,19	380	1434	0,41	542,14	0,0008
Ba	933,19	24367	27405	26,11	127,82	0,2043
La	933,19	747	1986	0,80	176,12	0,0045
Ce	933,19	1829	3161	1,96	211,64	0,0093

S7 4,039g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1291,45	392	1939	0,30	542,14	0,0006
Ba	1291,45	32332	36668	25,04	127,82	0,1959
La	1291,45	942	2771	0,73	176,12	0,0041
Ce	1291,45	2873	4709	2,22	211,64	0,0105

S8 4,054g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1024,22	339	1376	0,33	542,14	0,0006
Ba	1024,22	17886	20600	17,46	127,82	0,1366
La	1024,22	979	1687	0,96	176,12	0,0054
Ce	1024,22	1595	2819	1,56	211,64	0,0074

S9 4,013g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1053,93	418	1506	0,40	542,14	0,0007
Ba	1053,93	24666	28471	23,40	127,82	0,1831
La	1053,93	688	2192	0,65	176,12	0,0037
Ce	1053,93	2165	3857	2,05	211,64	0,0097

S10 4,072g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1034,79	245	959	0,24	542,14	0,0004
Ba	1034,79	7664	9227	7,41	127,82	0,0579
La	1034,79	333	1277	0,32	176,12	0,0018
Ce	1034,79	614	1766	0,59	211,64	0,0028

S12 4,004g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1073,54	517	1163	0,48	542,14	0,0009
Ba	1073,54	6374	7731	5,94	127,82	0,0465
La	1073,54	383	1150	0,36	176,12	0,0020
Ce	1073,54	988	1924	0,92	211,64	0,0043

S13 4,074g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειραματική(%)
Cs	1033,75	385	1235	0,37	542,14	0,0007
Ba	1033,75	12304	14546	11,90	127,82	0,0931
La	1033,75	255	1523	0,25	176,12	0,0014
Ce	1033,75	1508	2768	1,46	211,64	0,0069

PTNA IAEA 19 Cellulose 2,9587g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειρ(%)
Cs	8250,1	2300	5887	0,28	542,14	0,0005
Ba	8250,1	3277	7908	0,40	127,82	0,0031
La	8250,1	763	4448	0,09	176,12	0,0005
Ce	8250,1	702	4419	0,09	211,64	0,0004

PTNA IAEA 19 Siliceous 2,5917g	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	Κλίση	Σπειρ(%)
Cs	1016,17	182	930	0,18	542,14	0,0003
Ba	1016,17	5719	6722	5,63	127,82	0,0440
La	1016,17	350	1058	0,34	176,12	0,0020
Ce	1016,17	976	1660	0,96	211,64	0,0045

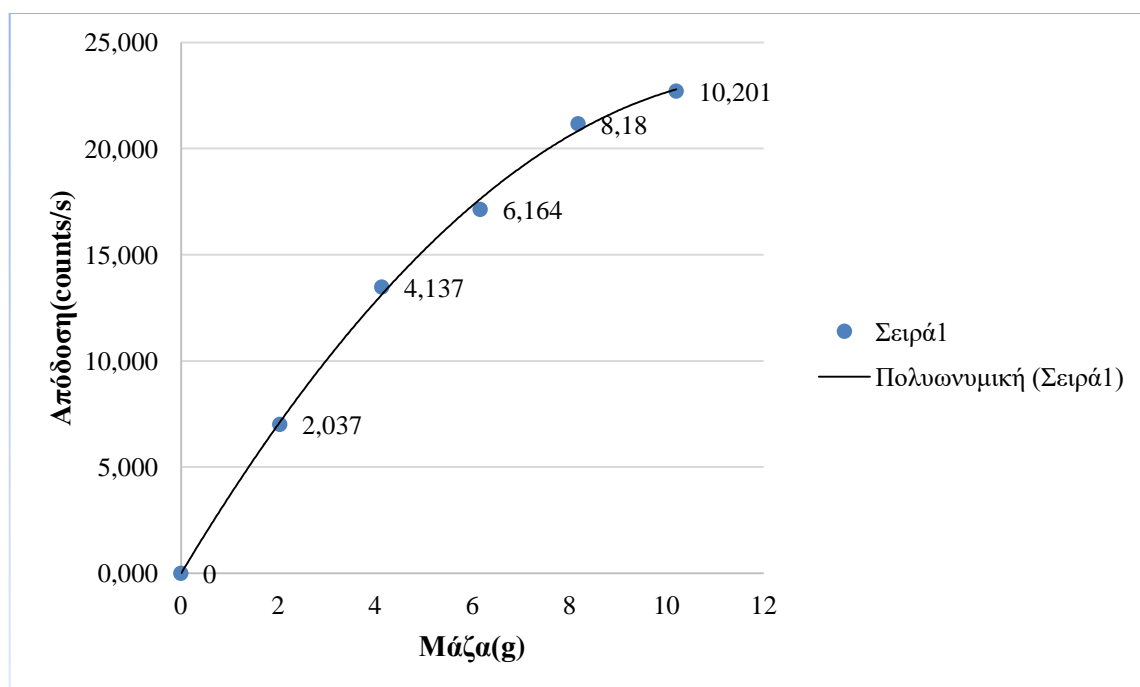
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

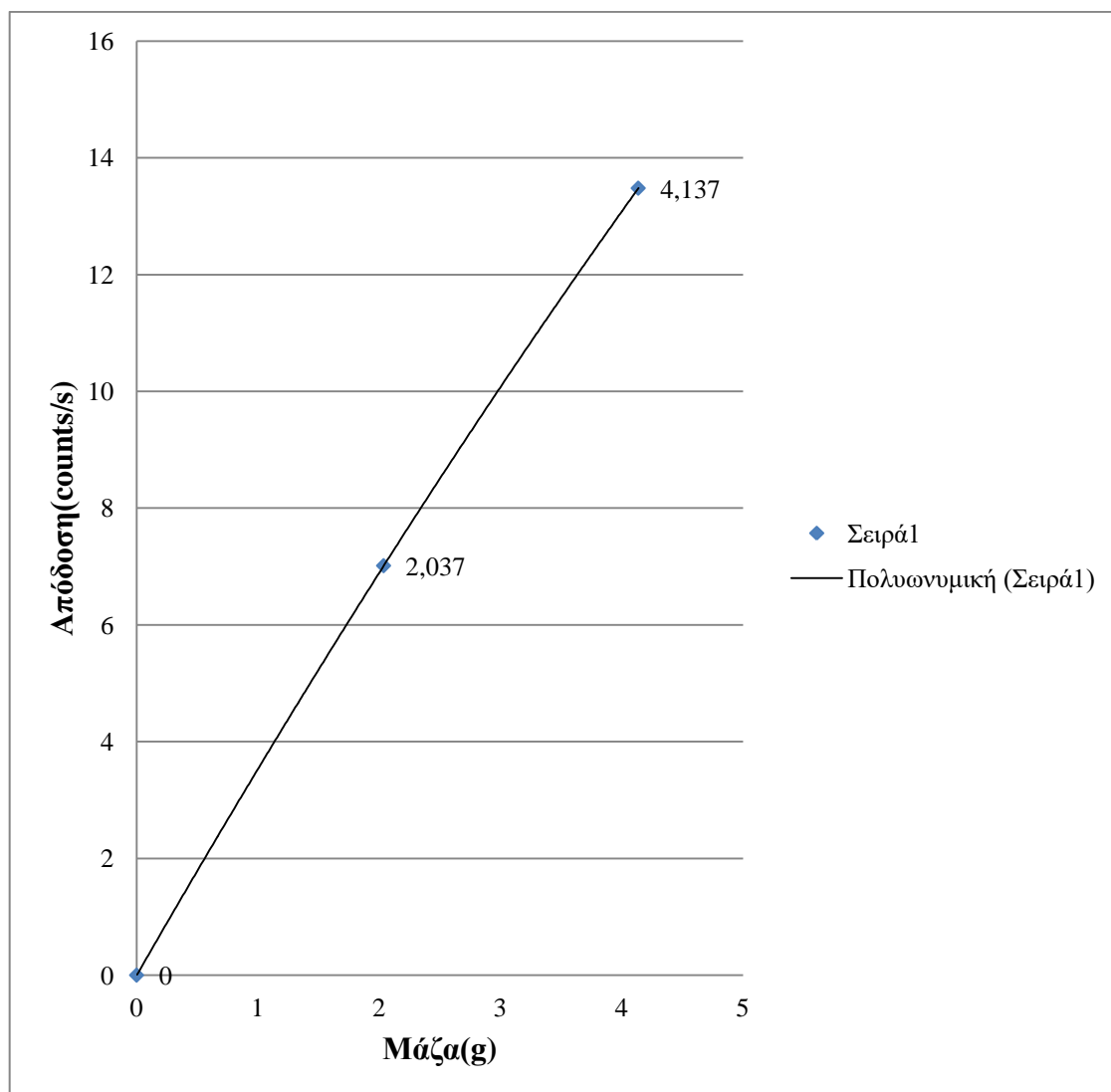
7.1 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

Στην μελέτη των υδατικών προτύπων αρχικά έγινε η εύρεση της βέλτιστης μάζας στην οποία διατηρείται η γραμμικότητα της απόδοσης σε συνάρτηση της μάζας του δείγματος για τον καθορισμό της μάζας των υδατικών προτύπων.

	Μάζα(g)	Accum time(s)	Ka net area	Ka gross area	Απόδοση counts/s	counts/(s*g)
La	2,037	500	3507	3622	7,014	3,44
La	4,137	300,15	4046	4277	13,480	3,26
La	6,164	340,91	5842	6496	17,136	2,78
La	8,18	270,88	5734	6273	21,168	2,59
La	10,201	230,29	5229	5922	22,706	2,23



Σχήμα 7.1.1: Διάγραμμα που παρουσιάζει τη μεταβολής της απόδοσης συναρτήσει της μάζας του δείγματος

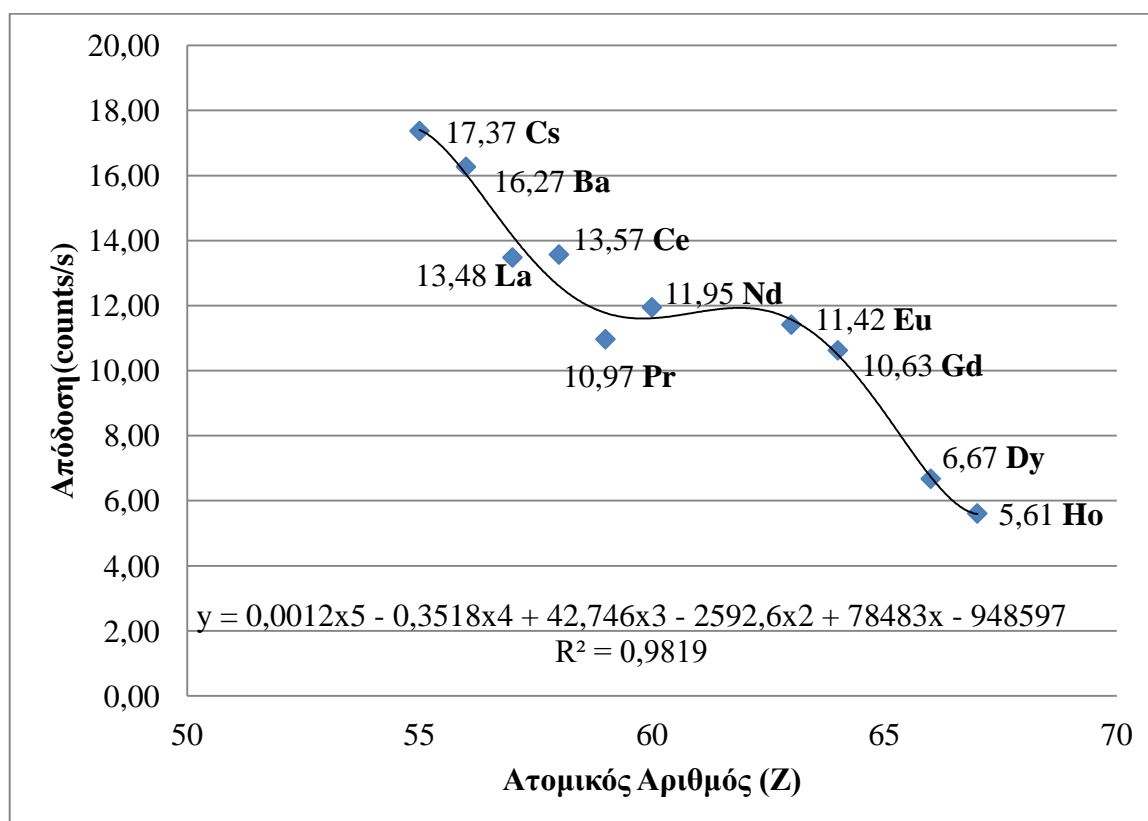


Σχήμα 7.1.2: Διάγραμμα που παρουσιάζει τη μεταβολής της απόδοσης συναρτήσει της μάζας του δείγματος.

Στο σχήμα 7.1.2 προβάλλεται το εύρος της μάζας του δείγματος στο οποίο διατηρείται η γραμμικότητα μεταξύ της απόδοσης σε συνάρτηση του δείγματος και είναι από 0g έως 4g.

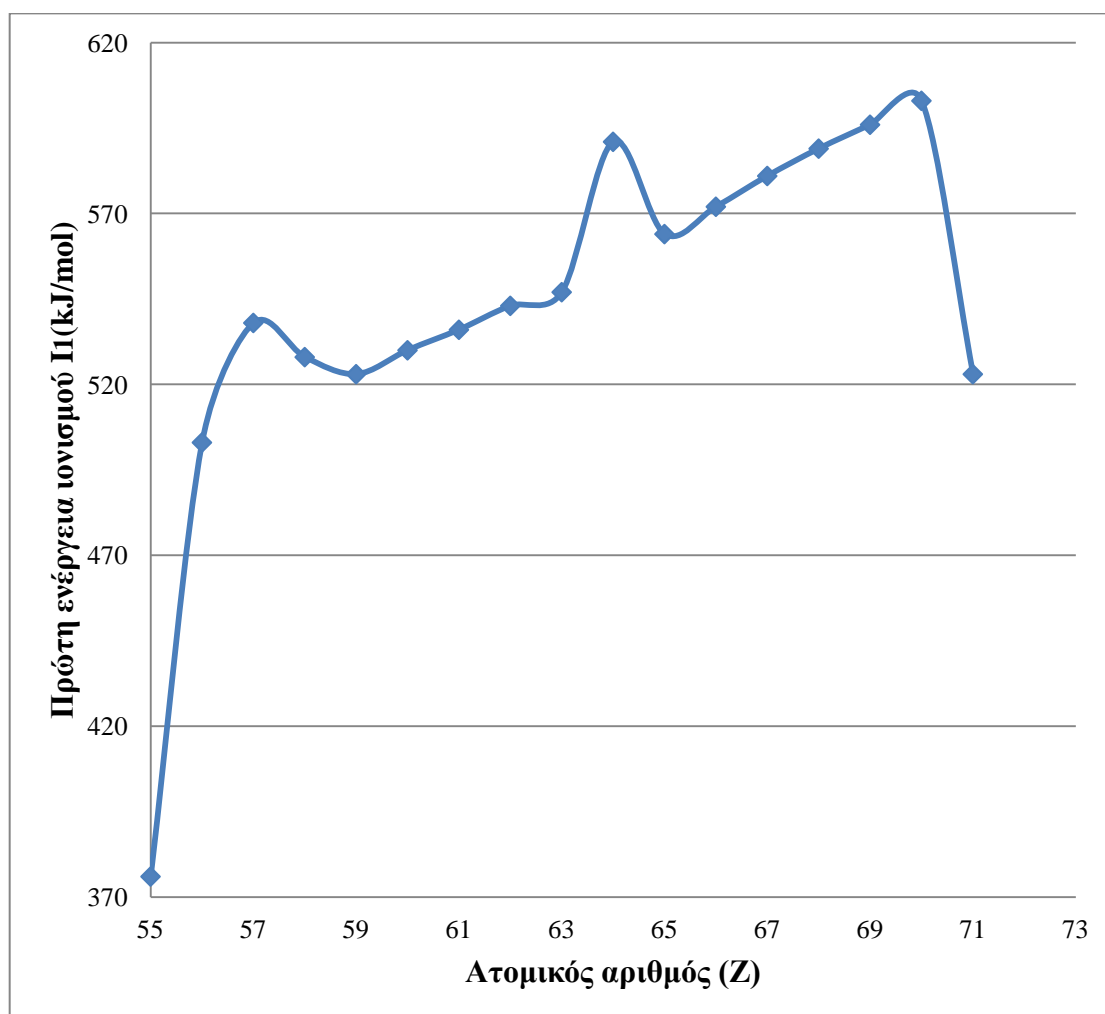
Δείγμα	Z	Μάζα(g)	Accum time(s)	Kα net area	Kα gross area	Απόδοση(counts/s)	counts/(s*g)	Background(counts)
Cs	55	4,062	440,01	7643	8063	17,37	4,28	420
Ba	56	4,081	640,26	10416	10952	16,27	3,99	536
La	57	4,137	300,15	4046	4277	13,48	3,26	231
Ce	58	4,011	480,51	6521	7256	13,57	3,38	735
Pr	59	4,022	448	4913	5250	10,97	2,73	337
Nd	60	4,153	730,4	8726	10227	11,95	2,88	1501
Eu	63	4,404	510,36	5826	7753	11,42	2,59	1927
Gd	64	4,556	500,69	5320	7930	10,63	2,33	2610
Dy	66	4,870	500,55	3341	9333	6,67	1,37	5992
Ho	67	4,665	820,47	4602	18594	5,61	1,20	13992

Το Background υπολογίζεται από τη σχέση: **Background (counts)= Ka net area- Ka gross area.**



Σχήμα 7.1.3: Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης της Ka στιβάδας και του ατομικού αριθμού (Z).

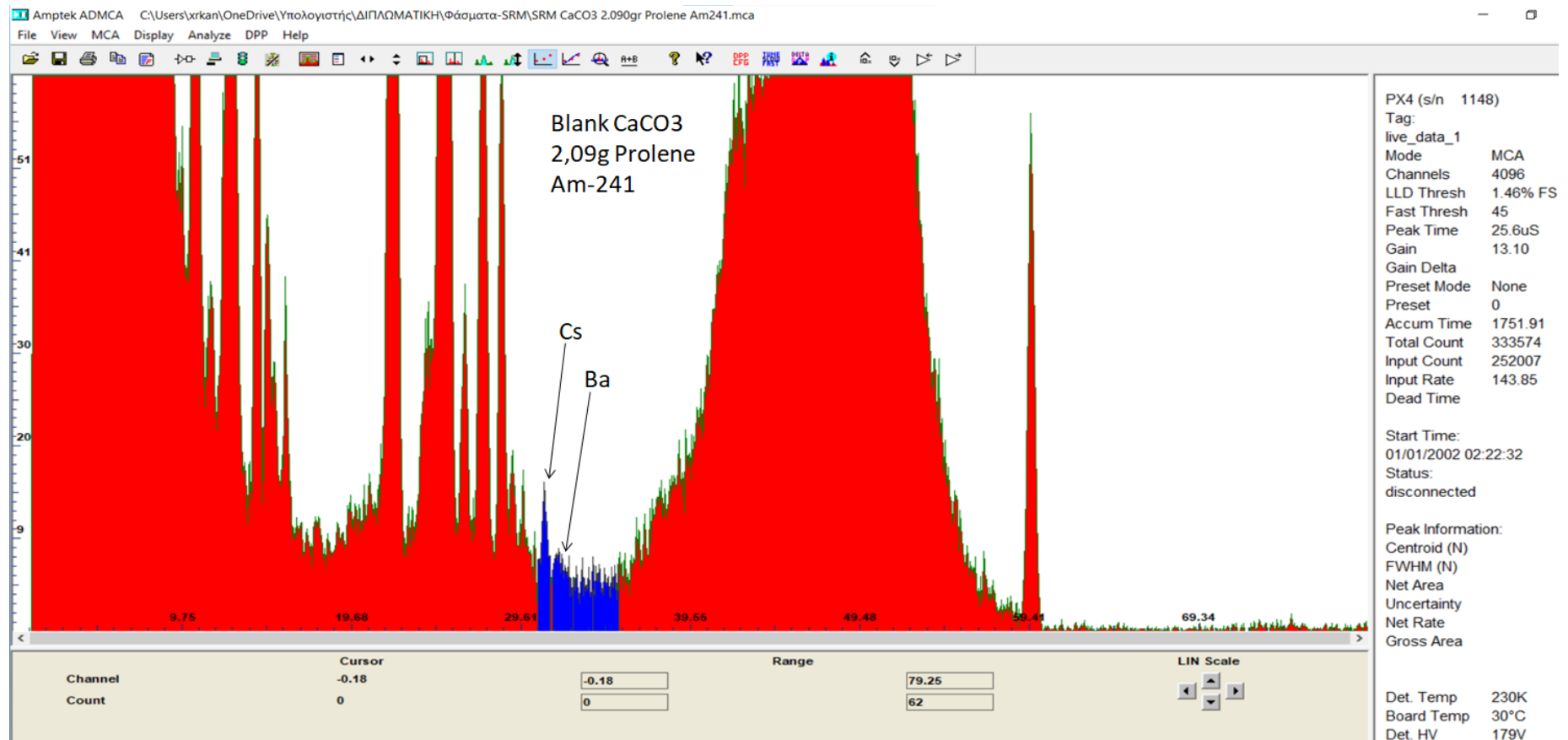
Στο σχήμα 7.1.3 απεικονίζεται η μεταβολή της απόδοσης της Κα στιβάδας των υδατικών προτύπων σε σχέση με τον ατομικό αριθμό των σπανίων γαιών σε μια πολυωνυμική σχέση. Η μείωση της απόδοσης κατά την αύξηση του ατομικού αριθμού Z οφείλεται στην αύξηση της ενέργειας ιονισμού κατά την αύξηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων που βρίσκονται στην ίδια περίοδο από (αριστερά προ τα δεξιά). Σχετικά με τις διακυμάνσεις και τις αποκλίσεις κατά τη μεταβολή της απόδοσης αυτό οφείλεται στις διακυμάνσεις της ενέργειας ιονισμού των στοιχείων λόγω των διακυμάνσεων του δραστηκού πυρηνικού φορτίου Z^* και του κύριου κβαντικού αριθμού n .



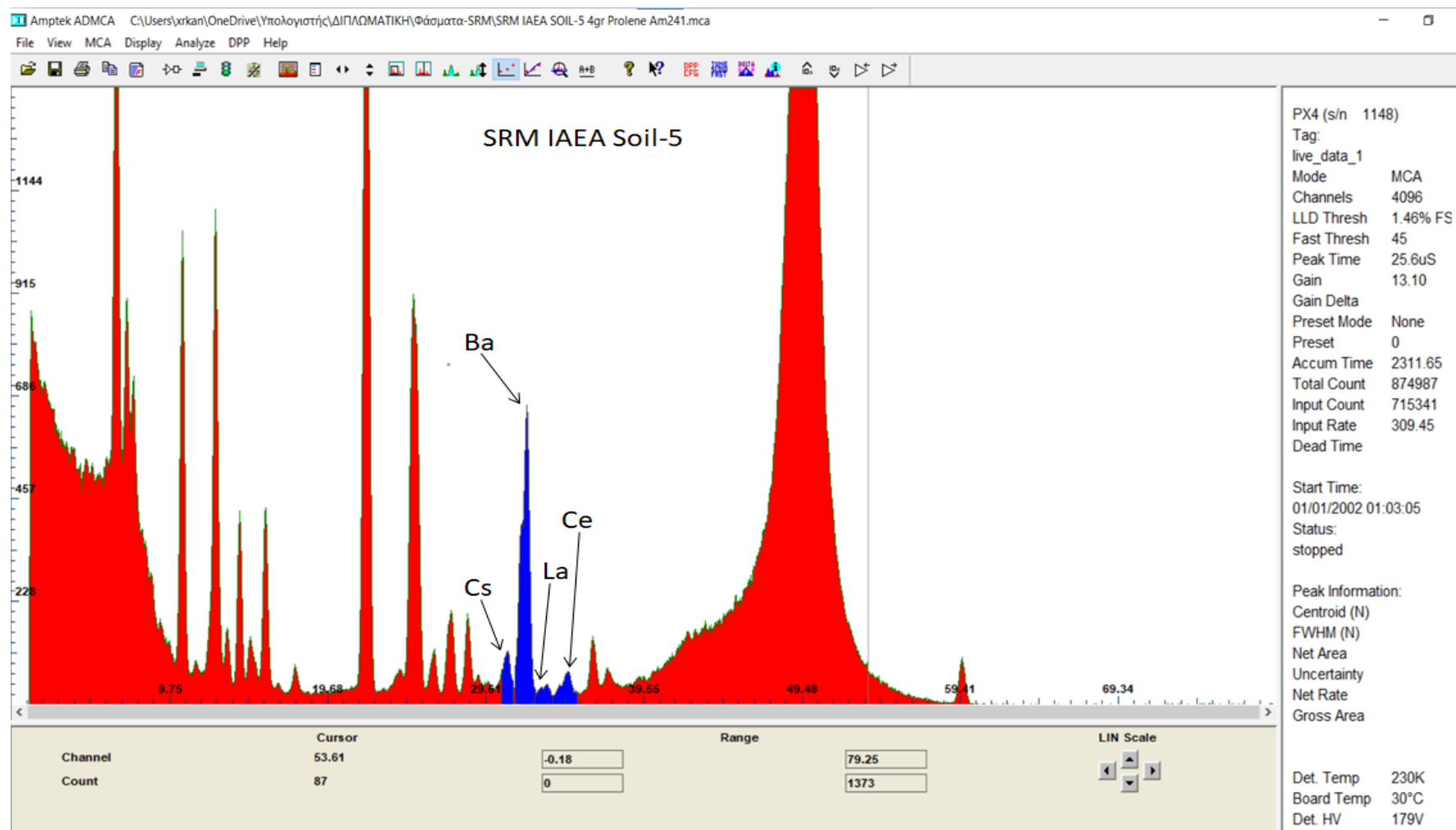
Σχήμα 7.1.4: Διάγραμμα της πρώτης ενέργειας ιονισμού I_1 συναρτήσει του ατομικού αριθμού (Z) των σπανίων γαιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

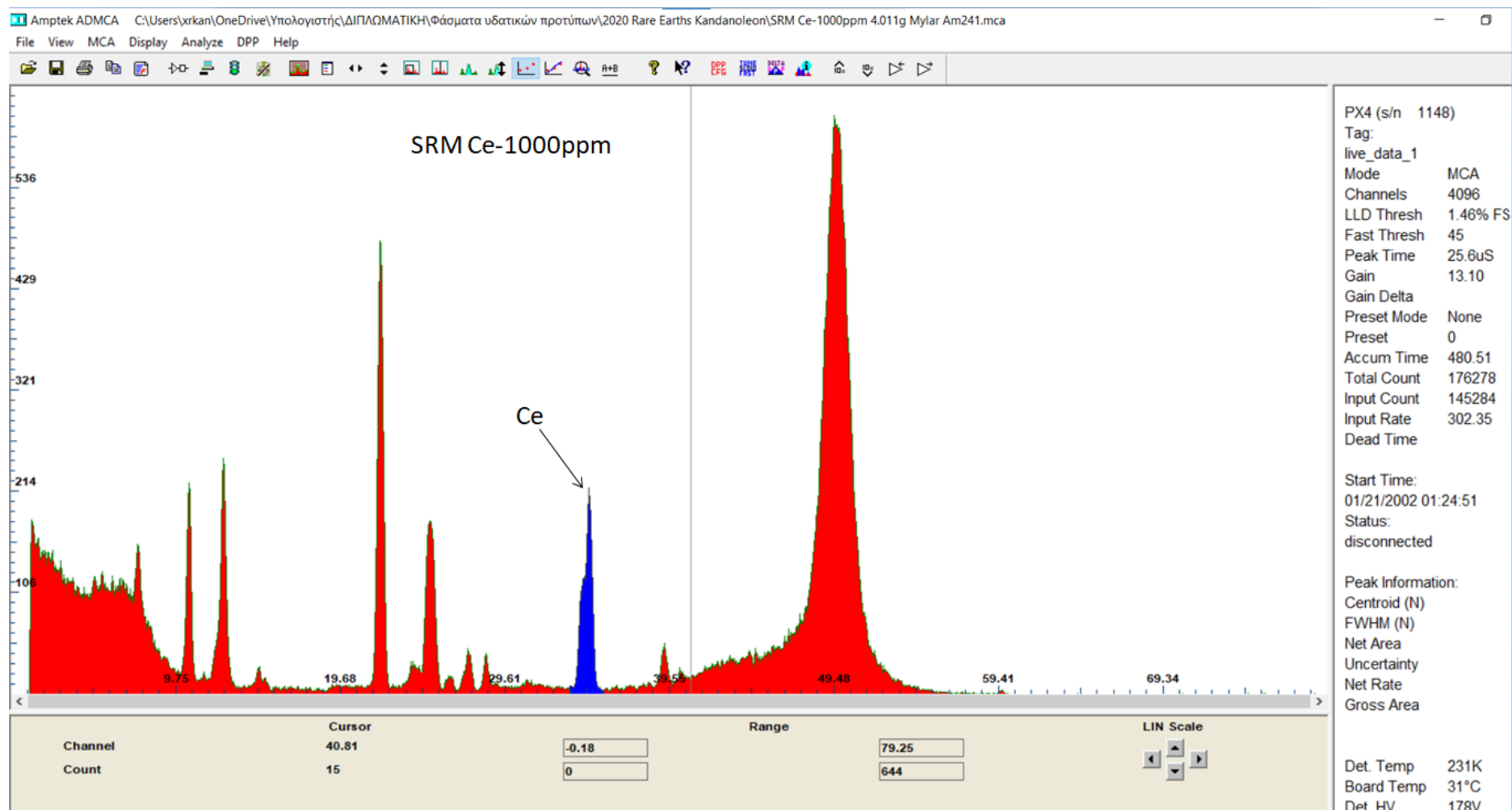
ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ



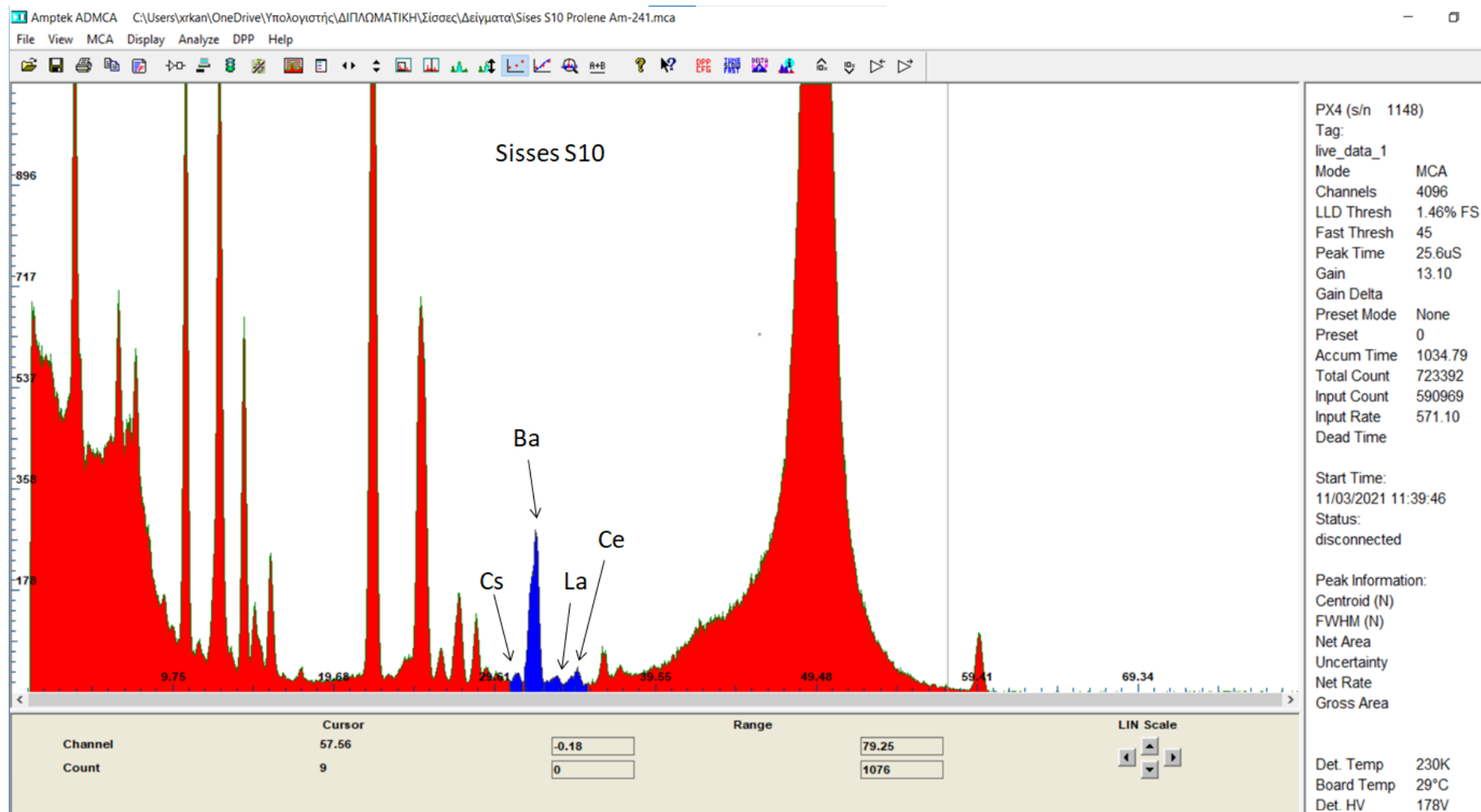
Εικόνα 8.1: Φάσμα Blank CaCO3 2,09g Prolene Am-241.



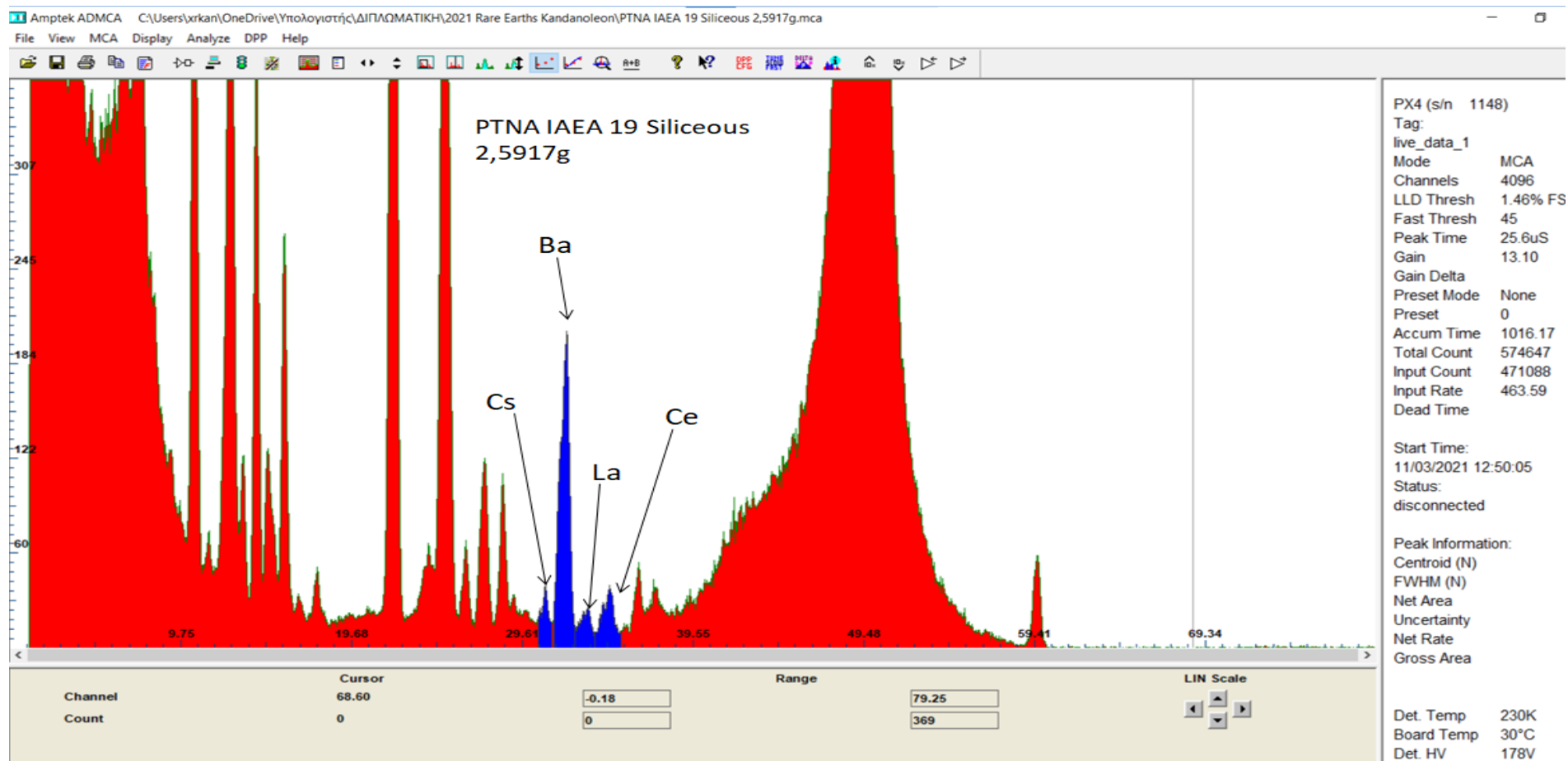
Εικόνα 8.2: Φάσμα SRM IAEA Soil-5 4g Prolene Am-241.



Εικόνα 8.3: Φάσμα υδατικού SRM Ce-1000ppm 4.011g Mylar Am-241.



Εικόνα 8.4: Φάσμα δείγματος στις Σίσσες S10 Prolene Am-241.



Εικόνα 8.5: Φάσμα SRM PTNA IAEA 19 Siliceous 2,5917g.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναλύονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της εργασίας στην ανάλυση σπανίων γαιών σε γεωλογικά δείγματα με τη μέθοδο XRF.

- Είναι δυνατή η ανάλυση σπανίων γαιών με φορητό σύστημα ακτίνων X το οποίο χρησιμοποιεί πηγή Αμερίκιο-241 (Am-241) για τον ιονισμό των δειγμάτων.
- Ο χρόνος ανάλυσης που απαιτείται σε αυτή την περίπτωση κυμαίνεται συνήθως από 10 λεπτά έως 30 λεπτά.
- Τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν είναι από το λανθάνιο (La) μέχρι και το όλμιο (Ho).
- Εκτός από τις προαναφερθείσες σπάνιες γαίες μπορούν να αναλυθούν επίσης και τα στοιχεία καίσιο (Cs) και βάριο (Ba).
- Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται στην περιοχή των λίγων ppm. Συγκεκριμένα για χρόνο ακτινοβολήσης 1000 s, για τα στοιχεία καίσιο (Cs), βάριο (Ba), λανθάνιο (La) και δημήτριο (Ce) τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης είναι 1, 10, 5 και 5 ppm αντίστοιχα. (Αν ο χρόνος ακτινοβολήσης τετραπλασιαστεί τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης υποδιπλασιάζονται).
- Η ανάλυση μπορεί να γίνει απευθείας σε στερεά δείγματα γεγονός που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα γιατί αποφεύγει κανείς τις χρονοβόρες διαδικασίες διαλυτοποίησης αλλά και τους κινδύνους επιμόλυνσης που προκύπτουν από αυτές.
- Η ανάλυση είναι μη καταστροφική πράγμα που σημαίνει ότι τα δείγματα μπορούν να διατηρηθούν και να ξαναχρησιμοποιηθούν.
- Είναι δυνατή η ανάλυση και υγρών δειγμάτων. Σε αυτή την περίπτωση τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης (για 1000 s) είναι 5 ppm (Cs, Ba), 10 ppm (La, Ce, Pr, Nd), 20 ppm (Eu, Gd) και 50 ppm (Dy, Ho).
- Η ανάλυση είναι πολυστοιχειακή, που σημαίνει ότι όλα τα στοιχεία αναλύονται σε ένα μόνο φάσμα (μία ακτινοβολήση).
- Είναι απαραίτητη η αρχική βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα αναφοράς (που έλαβε χώρα και στην παρούσα εργασία).
- Τα αποτελέσματα από τις Σίσσεσ του νομού Ρεθύμνης (12 δείγματα) έδειξαν ότι οι τιμές των σπανίων γαιών (La, Ce) κυμάνθηκαν από 20 έως 200 ppm περίπου. Οι υπόλοιπες σπάνιες γαίες είχαν συγκεντρώσεις μικρότερες από το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μεθόδου.