

ΑΡΙΑΔΝΗ ΑΡΓΥΡΑΚΗ

ΜΕΘΟΔΟΙ & ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

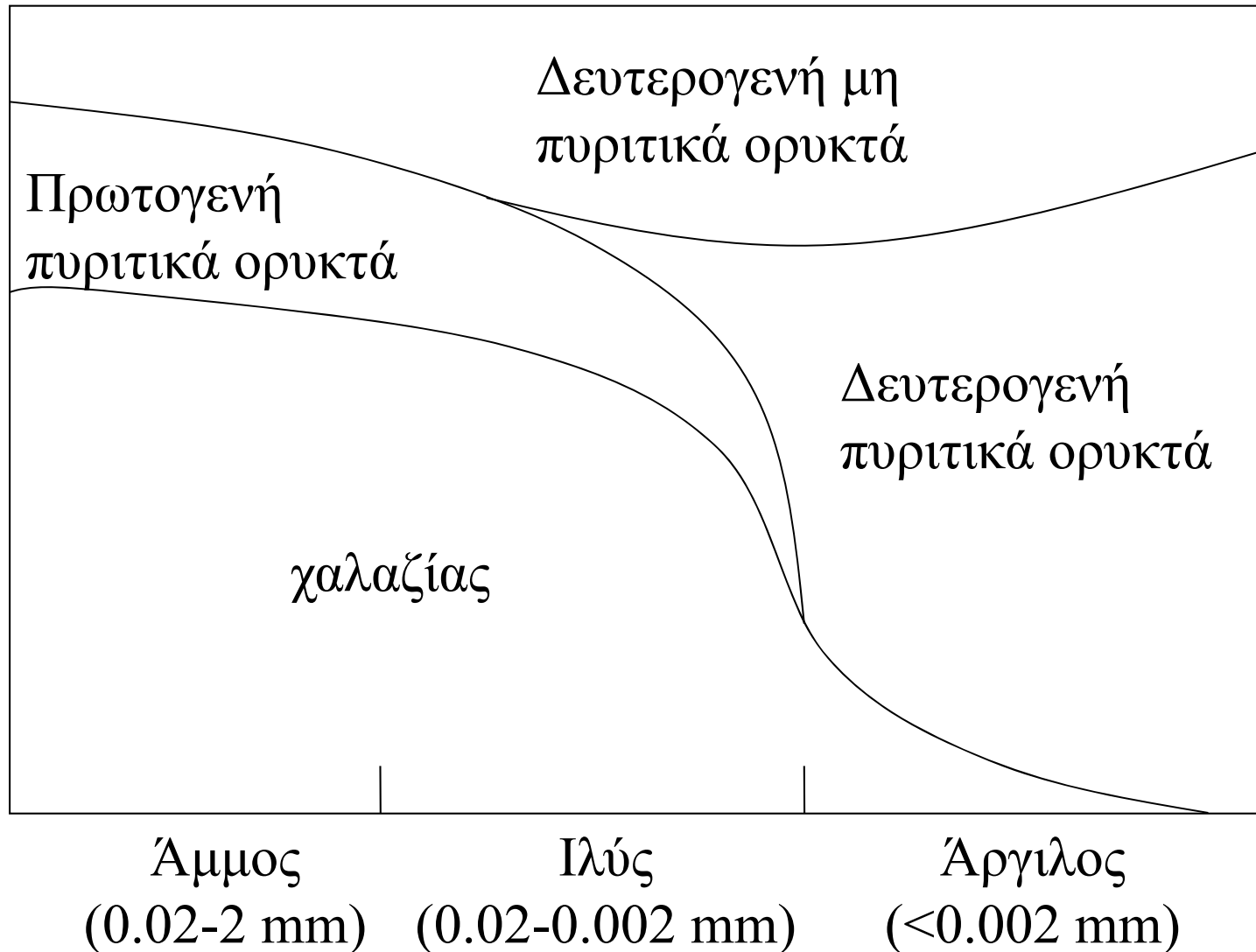
- Έδαφος – Σύνθετα δείγματα → ομογενοποίηση, μείωση
- Ίζημα – Υγρό κοσκίνισμα
- Νερό - Μετρήσεις υπαίθρου (Ph, Eh, θερμοκρασία, TDS), διήθηση (0.45 μm), οξύνιση
- Επιτόπου αναλύσεις με χρήση φορητού εξοπλισμού (π.χ. φορητό XRF)
- Καλός καθαρισμός εργαλείων → αποφυγή μόλυνσης
- Καλές σημειώσεις υπαίθρου / φωτογραφίες

ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

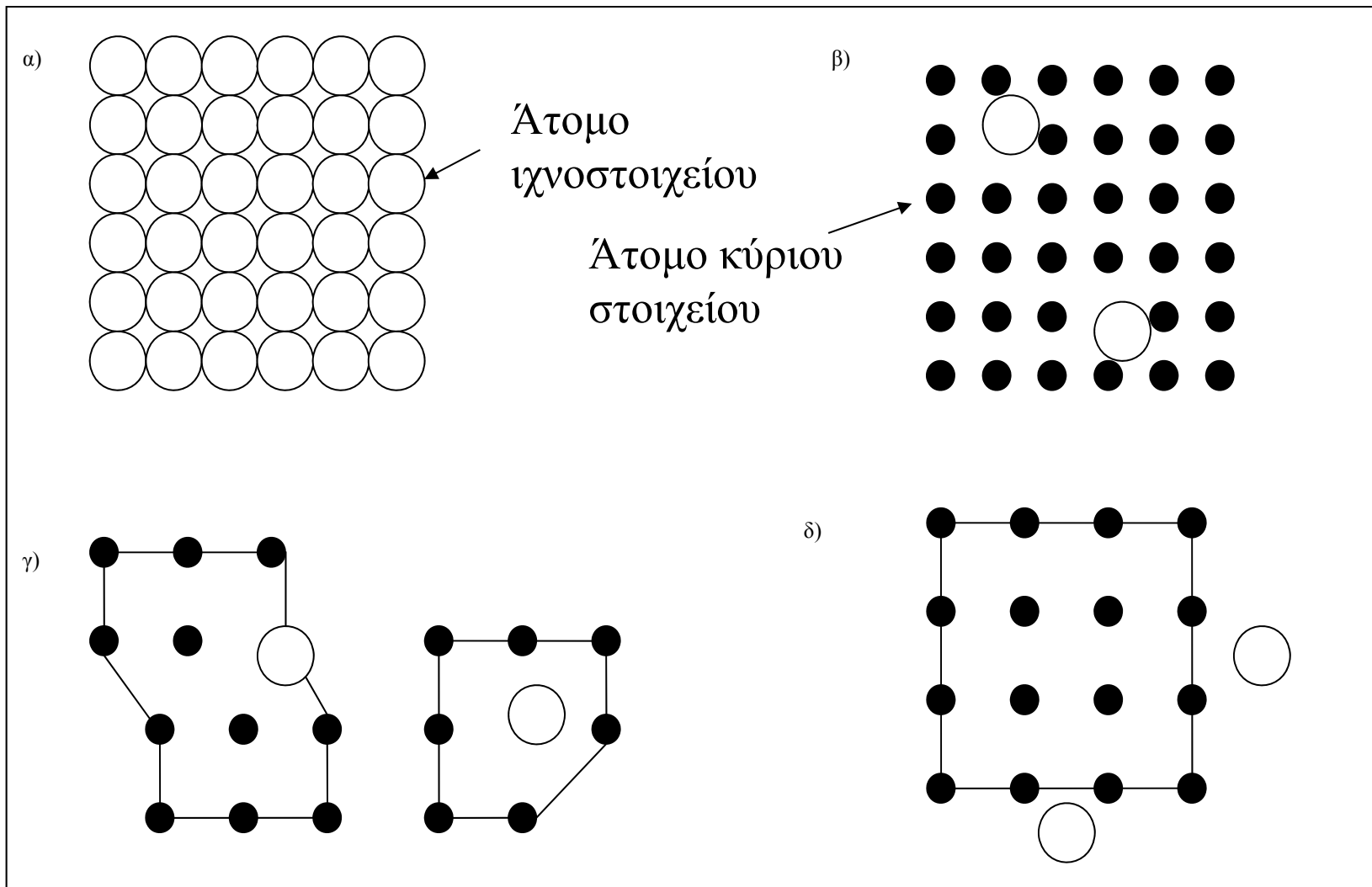
- Έδαφος/ ίζημα: Ξήρανση- αποσβόλωση- κοσκίνισμα - κονιοποίηση
- Εμπλουτισμός – διαχωρισμοί με βάση το ειδικό βάρος
- Νερό - Διήθηση (0.45 μm), οξύνιση, φύλαξη σε ψυγείο
- Οργάνωση αναλυτικού συστήματος: Δοκιμαστικοί σωλήνες, δείγματα ποιοτικού ελέγχου, λίστα ζύγισης
- Ζύγιση στερεών σε ζυγό ακριβείας (4 δεκαδικά)

ΣΧΕΣΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΩΝ

ΣΕ ΕΔΑΦΗ/ ΙΖΗΜΑΤΑ



ΤΡΟΠΟΙ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΤΑ ΟΡΥΚΤΑ



- Στοιχεία στο πλέγμα πρωτογενών πυριτικών ορυκτών (αδρόκοκκο κλάσμα) → ισχυρή όξινη προσβολή
- Στοιχεία προσροφημένα στην επιφάνεια ορυκτών, οξειδίων, οργανικής ύλης (λεπτόκοκκο κλάσμα) → ασθενής όξινη προσβολή
- Συνήθως κατάσταση μεταξύ των δύο άκρων

ΙΣΧΥΡΗ ΟΞΙΝΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Πυκνά οξέα εν θερμώ (HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HF) ή μείγμα αυτών διαλυτοποιεί Fe-Mn οξειδία, αργιλικά ορυκτά, ανθρακικά, και μερικά πυριτικά (ολιβίνη), τα ιχνοστοιχεία σε πυρόξενους και αμφίβολουσ απελευθερώνονται μερικώς

Τέλεια καταστροφή των πυριτικών ορυκτών και πολλών άλλων με συνδυασμό HF και ενός άλλου οξέος (HClO_4) χρησιμοποιώντας χωνευτήρια Teflon.

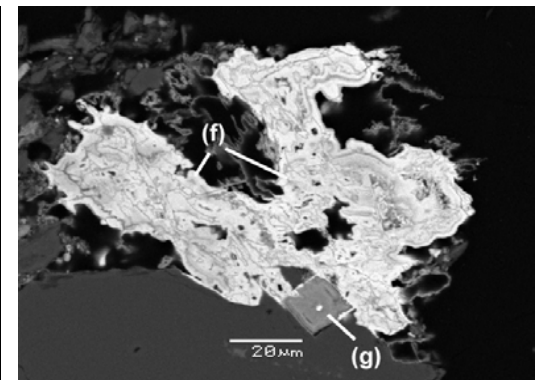
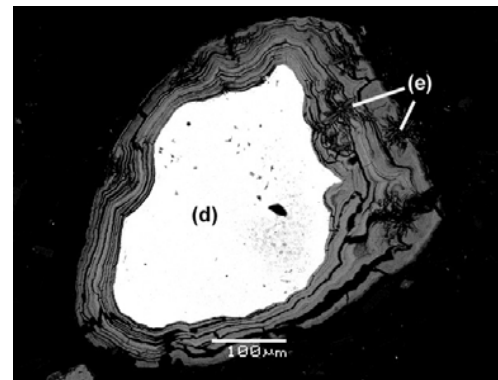
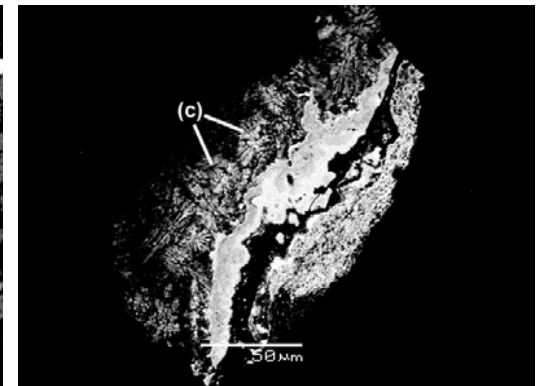
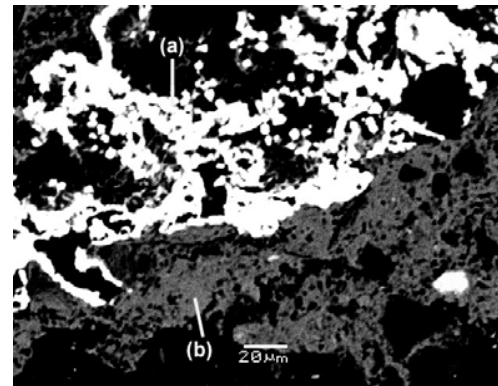
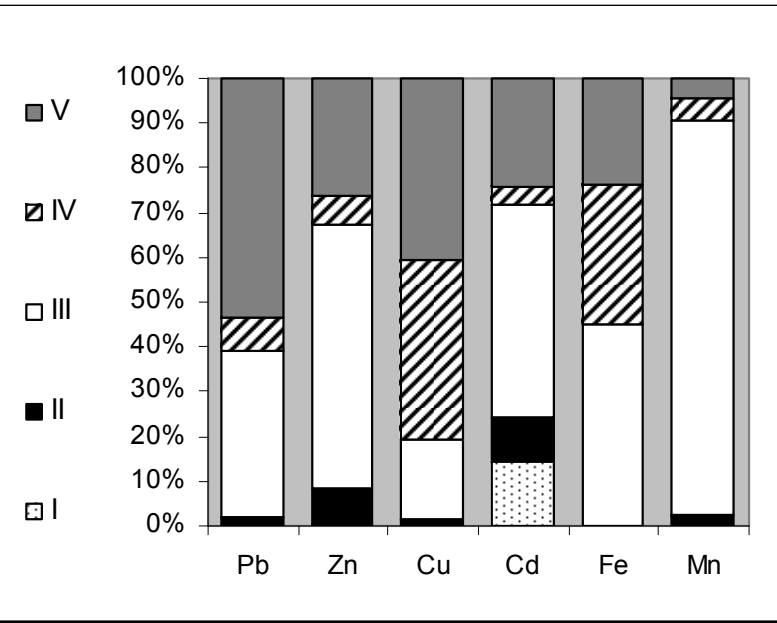
Στοιχεία όπως As , Sb , Cr , Se , Mn , Re , Ge , Mo και άλλα μπορεί να χαθούν κατά τη διαλυτοποίηση με υπερχλωρικό οξύ.



Μέθοδος Διαδοχικών Εκχυλίσεων (Tessier et al., 1979, Li & Thornton, 2001)

Στάδιο	Φάση	Κλάσμα	Αντιδραστήριο
I	Ανταλλάξιμη	Προσροφημένο	$MgCl_2$
II	Ανθρακική	Ανθρακικό και προσροφημένο κλάσμα με μηχανισμούς ειδικής προσρόφησης	$NaOAc$
III	Αναγώγιμη	Κλάσμα συνδεδεμένο με οξείδια Fe / Mn	$NH_2.OH.HCl$
IV	Οξειδώσιμη	Κλάσμα συνδεδεμένο με οργανικές και θειούχες ενώσεις	H_2O_2 NH_4OAc
V	Υπολειμματική	Κλάσμα στο πλέγμα πυριτικών και αργιλοπυριτικών ορυκτών/ φάσεων	$HF + HClO_4 + HNO_3$

Εφαρμογή διαδοχικών εκχυλίσεων-εδάφη Στρατωνίου

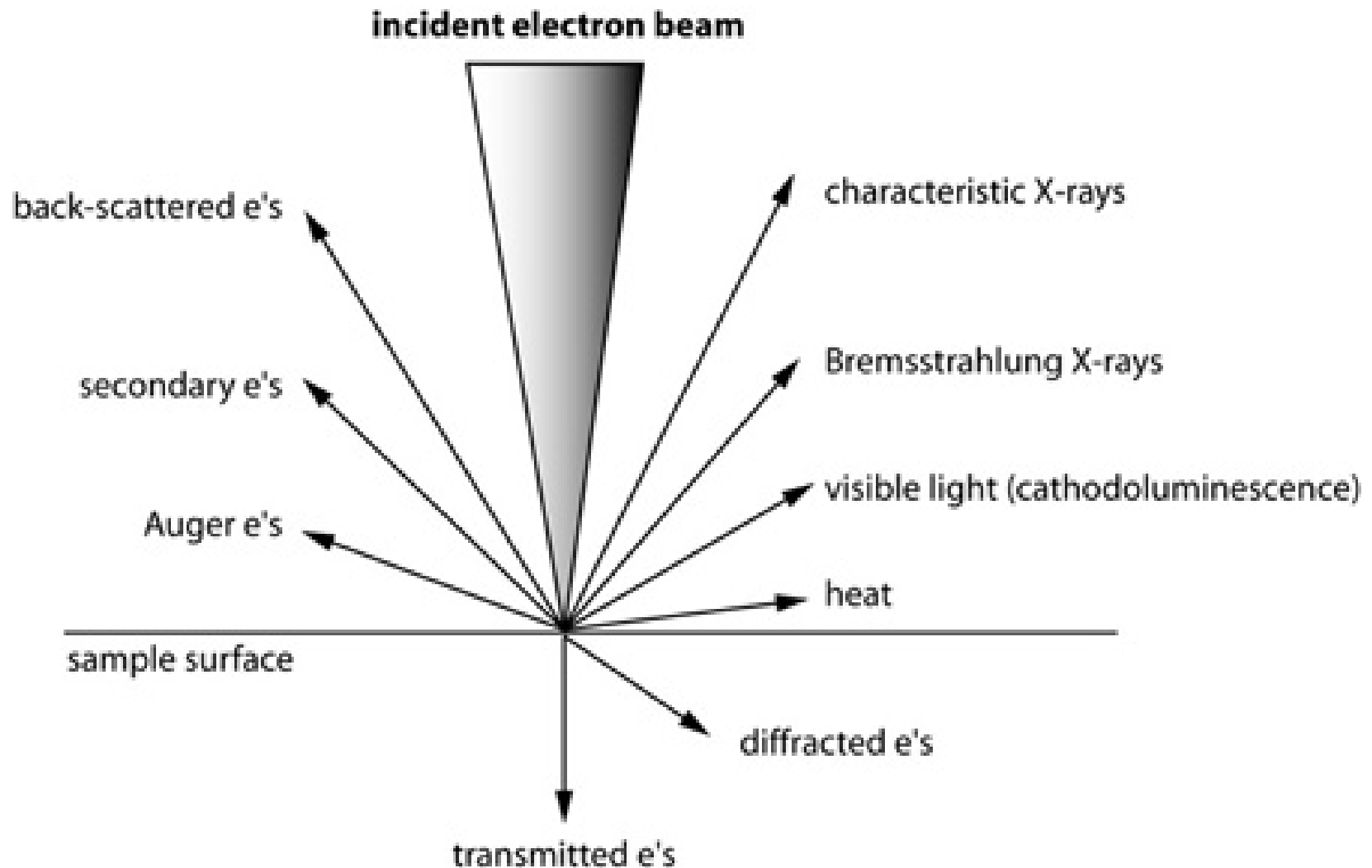


SEMs in back-scattered mode of selected bright particles: (a) Pb- alunite (corcite), (b) jarosite, (c) pyromorphite, (d) metallurgical slag containing Si, Fe, Pb, (e) pyromorphite, (f) Fe-Mn oxide enriched in heavy metals, (g) oxidised pyrite pseudomorph.

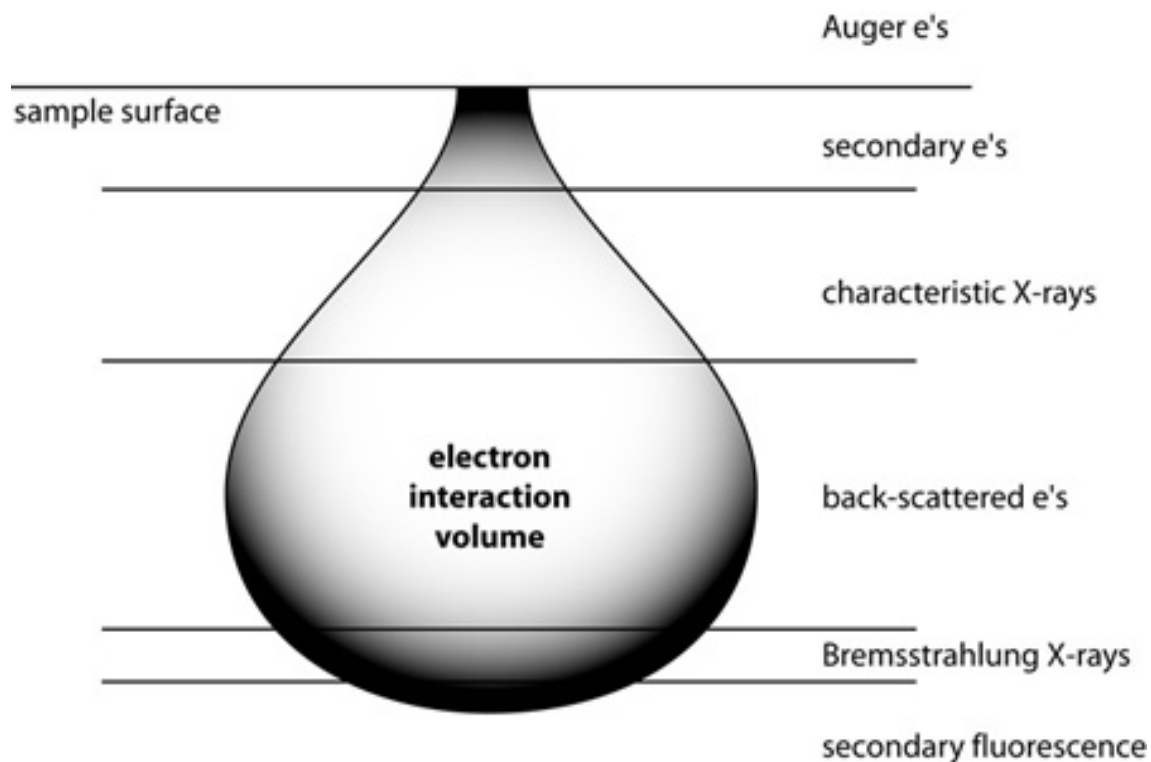
(Argyraki et al. 2007)

Τεχνικές μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Αλληλεπίδραση δείγματος και δέσμης e-



Ενεργός όγκος αλληλεπίδρασης



- Ανάλογος της ταχύτητας- ενέργειας των e-
- Αντιστρόφως ανάλογος του ατομικού βάρους των στοιχείων
- Ανάλογος του βαθμού λείανσης

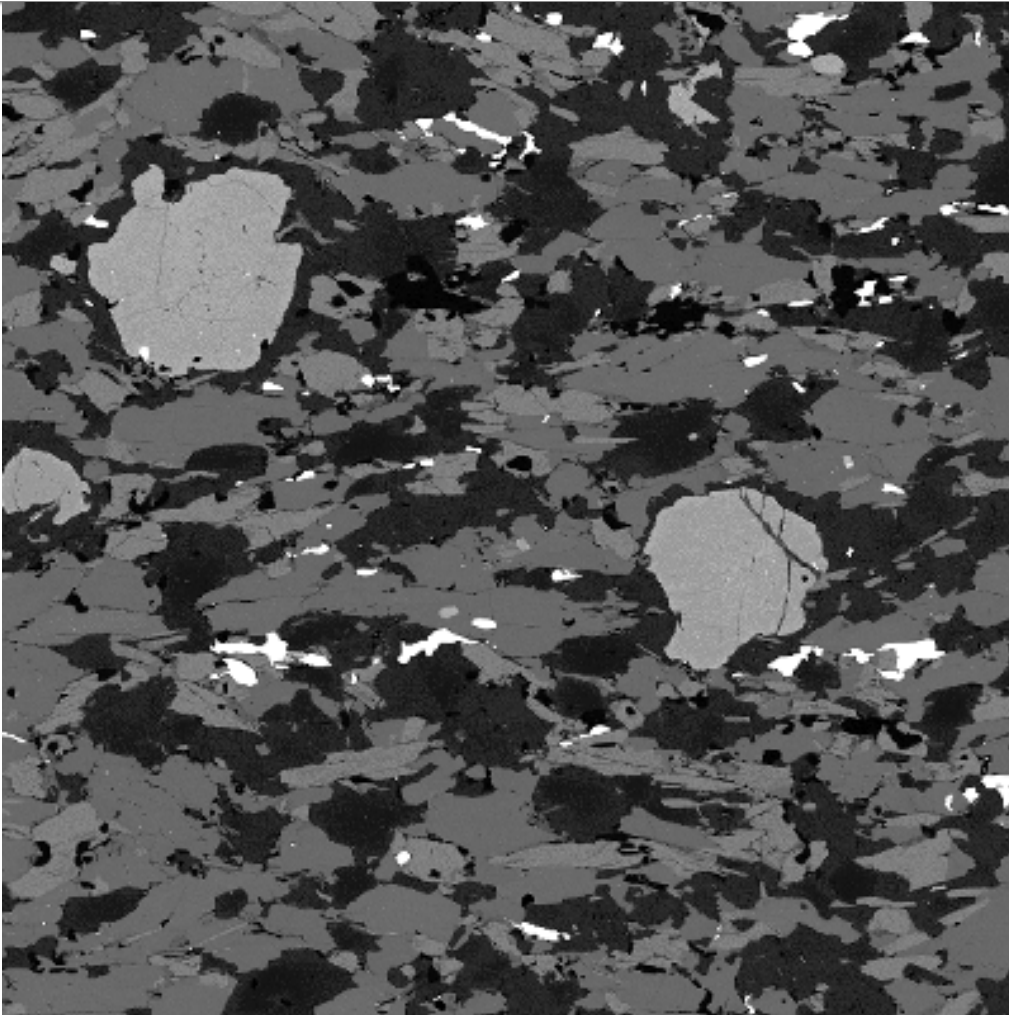
Ακτινοβολία e- οπισθοσκεδάσεως (BSE) -1

- Αποτέλεσμα της ελαστικής κρούσης e- με τα άτομα στοιχείων του δείγματος
- Αλλαγή πορείας των e- χωρίς μεταβολή της κινητικής τους ενέργειας
- Μεγαλύτερα άτομα (υψηλό Z) → μεγαλύτερη πιθανότητα σύγκρουσης
- Ο αριθμός e- οπισθοσκεδάσεως (φωτεινότητα εικόνας) είναι ανάλογος του Z των στοιχείων του δείγματος

Ακτινοβολία e- οπισθοσκεδάσεως (BSE) -2

- Δυνατότητα στοιχειακής χαρτογράφησης της επιφάνειας του δείγματος σε υψηλή ανάλυση
- Ταχύς διαχωρισμός φάσεων και προσδιορισμός μορφολογίας επιφάνειας σύνδεσης
- Δυνατότητα αποτύπωσης σε ψηφιακή εικόνα ή εκτύπωση
- Εικόνα μόνο σε greyscale

BSE εικόνα δείγματος αμφιβολίτη



mineral phases: quartz (black), plagioclase, hornblende, pyroxene, garnet and ilmenite (white).

Ανιχνευτές διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ (EDS)

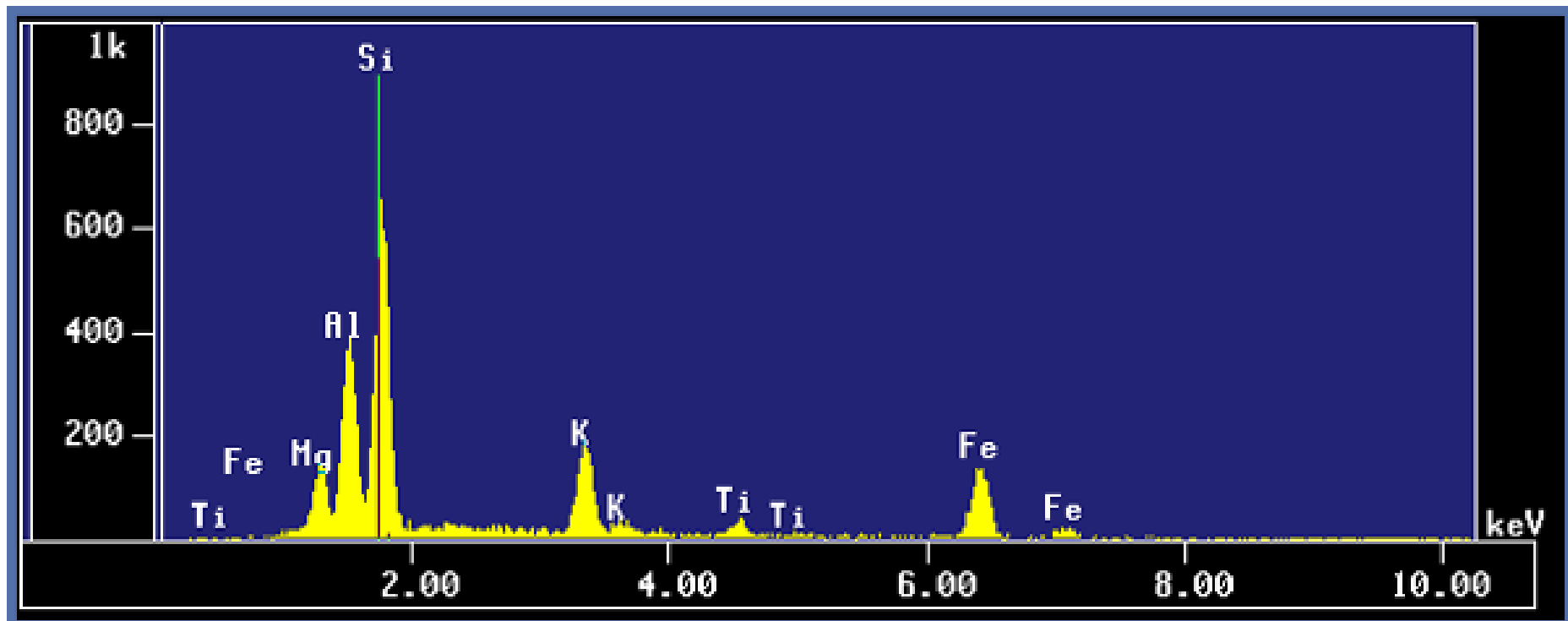
Παραγωγή φάσματος ακτίνων Χ →
διαχωρισμός γραμμών φάσματος
που χαρακτηρίζουν κάθε στοιχείο

Κρύσταλλος Si(Li) απορροφά ακτίνες
Χ και παράγει ηλεκτρική τάση
ανάλογα με την ενέργεια

Προσδιορισμός χημικής σύστασης
δείγματος σε κλίμακα μm και
δυνατότητα χαρτογράφησης
μεταβολών χημικής σύστασης στην
επιφάνεια του δείγματος



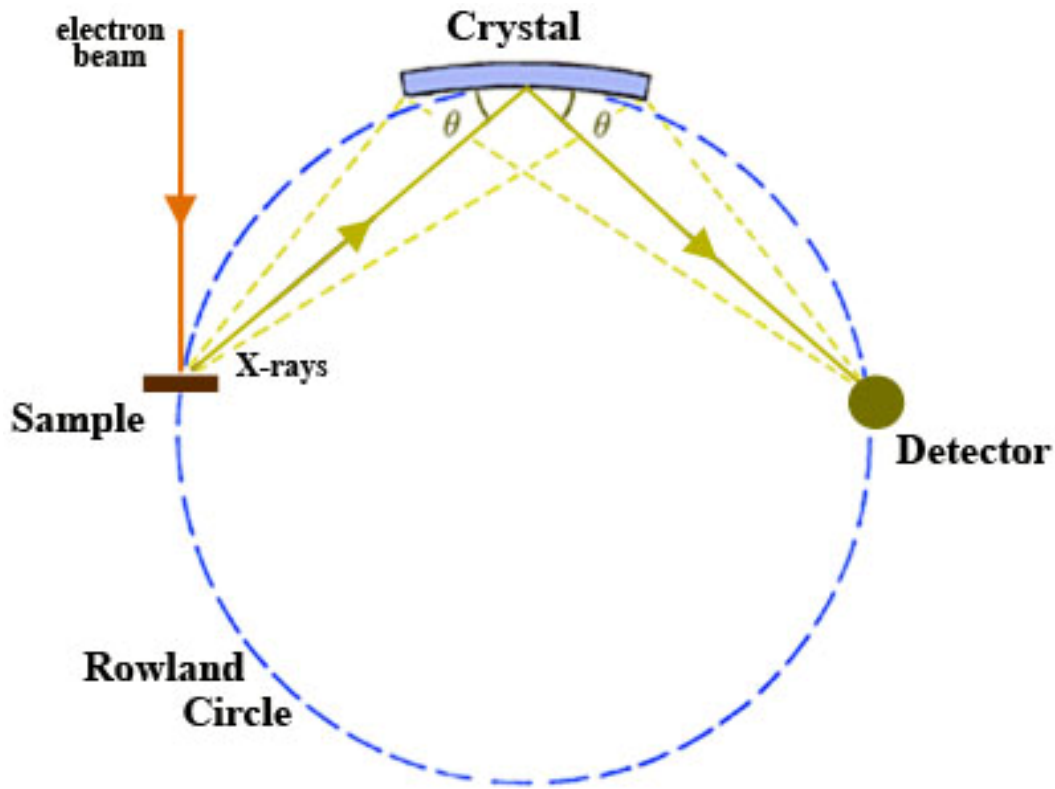
EDS φάσμα δείγματος βιοτίτη



Χαρακτηριστικά EDS

+	-
<ul style="list-style-type: none">• Ταχεία αναγνώριση περιεχομένων φάσεων• Δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης με σύγκριση με standards	<ul style="list-style-type: none">• Περιπτώσεις αλληλεπικαλύψεων φασματικών γραμμών διαφορετικών στοιχείων• Χαμηλή ευαισθησία• Συχνά αδυναμία προσδιορισμού ελαφρών στοιχείων

Ανιχνευτές διασποράς μήκους κύματος ακτίνων X (WDS)

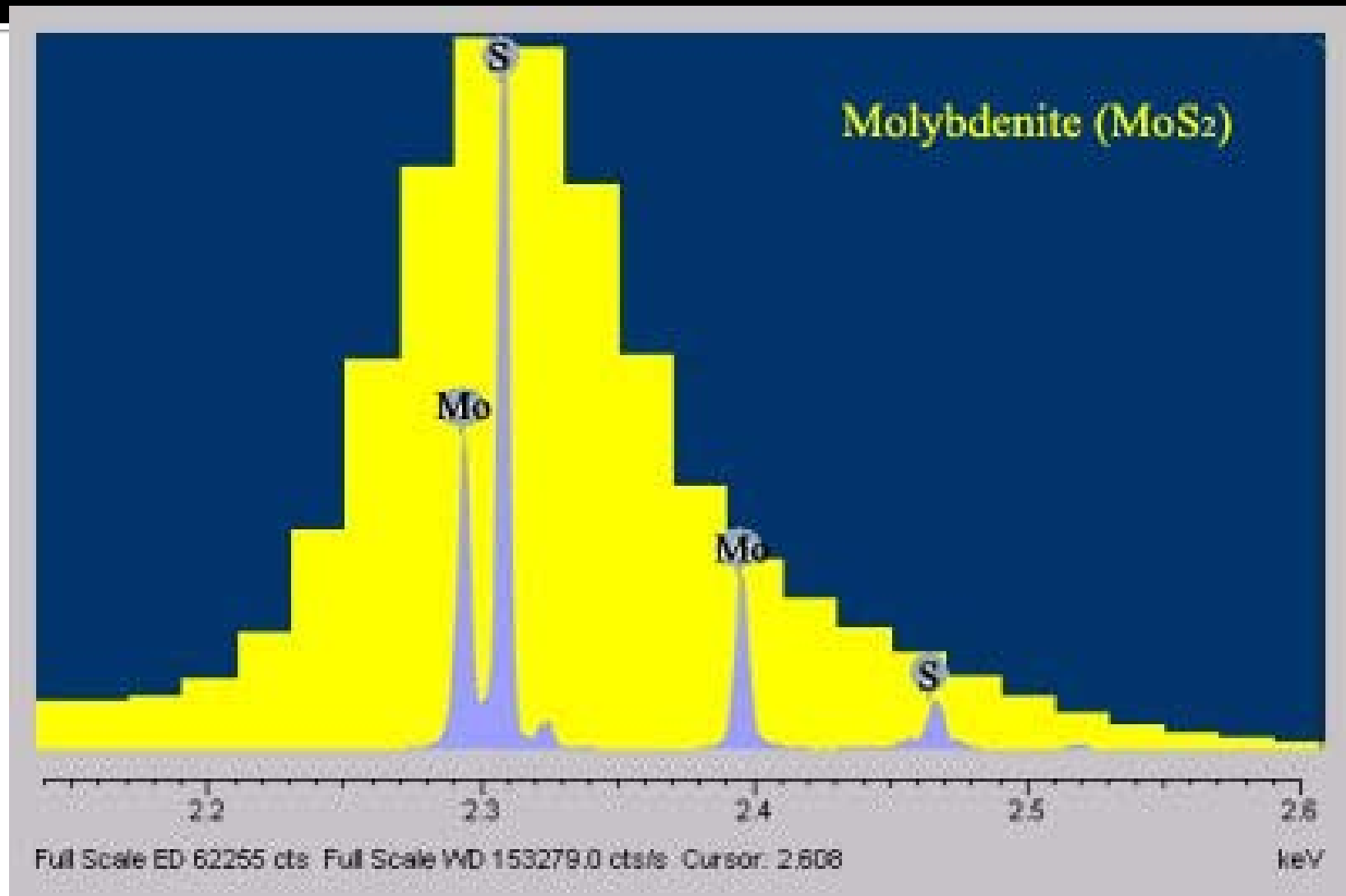


Η απόσταση μεταξύ πηγής ακτίνων X και του κρυστάλλου είναι γραμμική συνάρτηση του $\lambda \rightarrow$

Ο κρύσταλλος πρέπει να μετακινείται ώστε να ρυθμίζεται το λ της ακτινοβολίας κάθε στοιχείου που αναλύεται

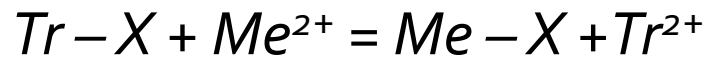
$$\text{Bragg's law: } n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Σύγκριση φάσματος EDS-WDS



ΑΣΘΕΝΗΣ ΟΞΙΝΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ (ΜΕΡΙΚΗ ΕΞΑΓΩΓΗ)

Σε περιπτώσεις ασθενώς συγκρατημένων στοιχείων, αντίδραση ανταλλαγής του τύπου:



Όπου Tr το ιχνοκατιόν



Me ένα κύριο κατιόν

X αργλικό ορυκτό ή κολλοειδές σωματίδιο.

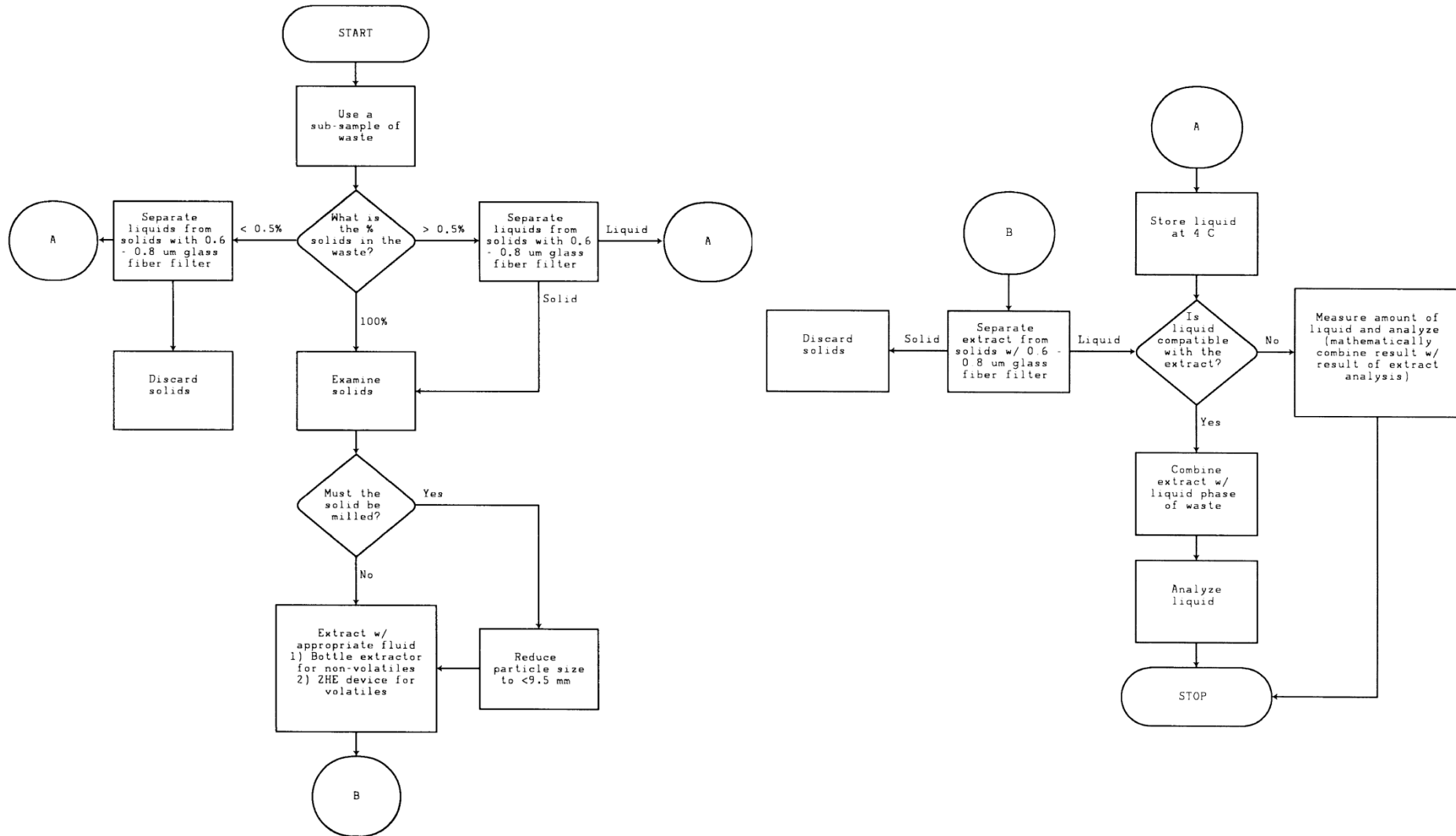
Το H^+ του αραιωμένου ασθενούς οξέος, όπως το HCl , HNO_3 ή οξικό οξύ, ενεργεί σαν το κύριο κατιόν και αντικαθιστά το ιχνοστοιχείο.

Μερικά από τα αντιδραστήρια αυτά διαλύουν επίσης τα ανθρακικά ορυκτά.

Μέθοδος US-EPA1311 (TCLP)

- TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE
- Εφαρμογή σε υγρά απόβλητα (< 0.5% επί ξηρού στερεά) → προσδιορισμοί στο έκπλυμα TCLP μετά από διήθηση στα 0.8 μm.
- Σχεδιάστηκε για προσδιορισμό κινητικότητας οργανικών/ ανόργανων ρύπων σε υγρά, στερεά, πολυφασικά απόβλητα.

TCLP procedure (USEPA, 1992)



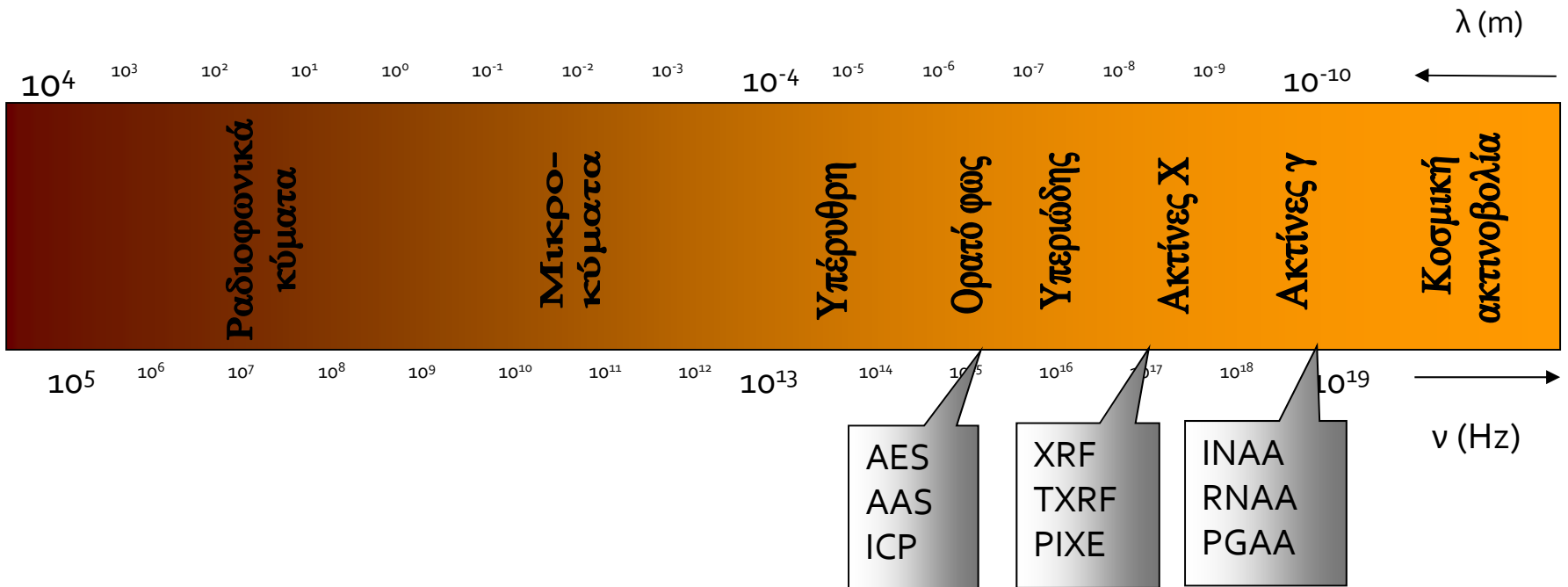
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

- Χρησιμοποιούν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το γεωχημικό δείγμα για την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης.
- Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία: ρεύμα φωτονίων κινούμενο κυματοειδώς με ταχύτητα ίση με αυτή του φωτός. Τα φωτόνια μπορεί να εκφραστούν ως ενέργεια (E), μήκος κύματος (λ) ή συχνότητα (ν).
- Εξίσωση του Max Planck:
$$E = h\nu = hc / \lambda$$
όπου, (h) η σταθερά του Planck ($4.136 \cdot 10^{-15}$ eVsec) και (c) η ταχύτητα του φωτός ($3 \cdot 10^8$ m /sec).

ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Χαμηλή ενέργεια
Χαμηλή συχνότητα
Υψηλό μήκος κύματος

Υψηλή ενέργεια
Υψηλή συχνότητα
Χαμηλό μήκος κύματος



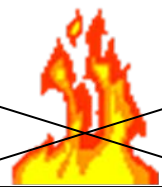
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΟΦΗΣΗΣ

F- AAS

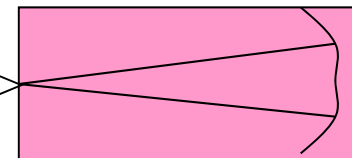
Λυχνία καθόδου



Φλόγα



Μονοχρωμάτορας

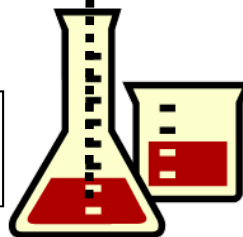


Καύσιμο αέριο

Οξειδωτικό
αέριο

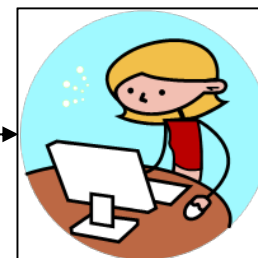
Εκνεφελωτής

Αναλυόμενο διάλυμα
δείγματος

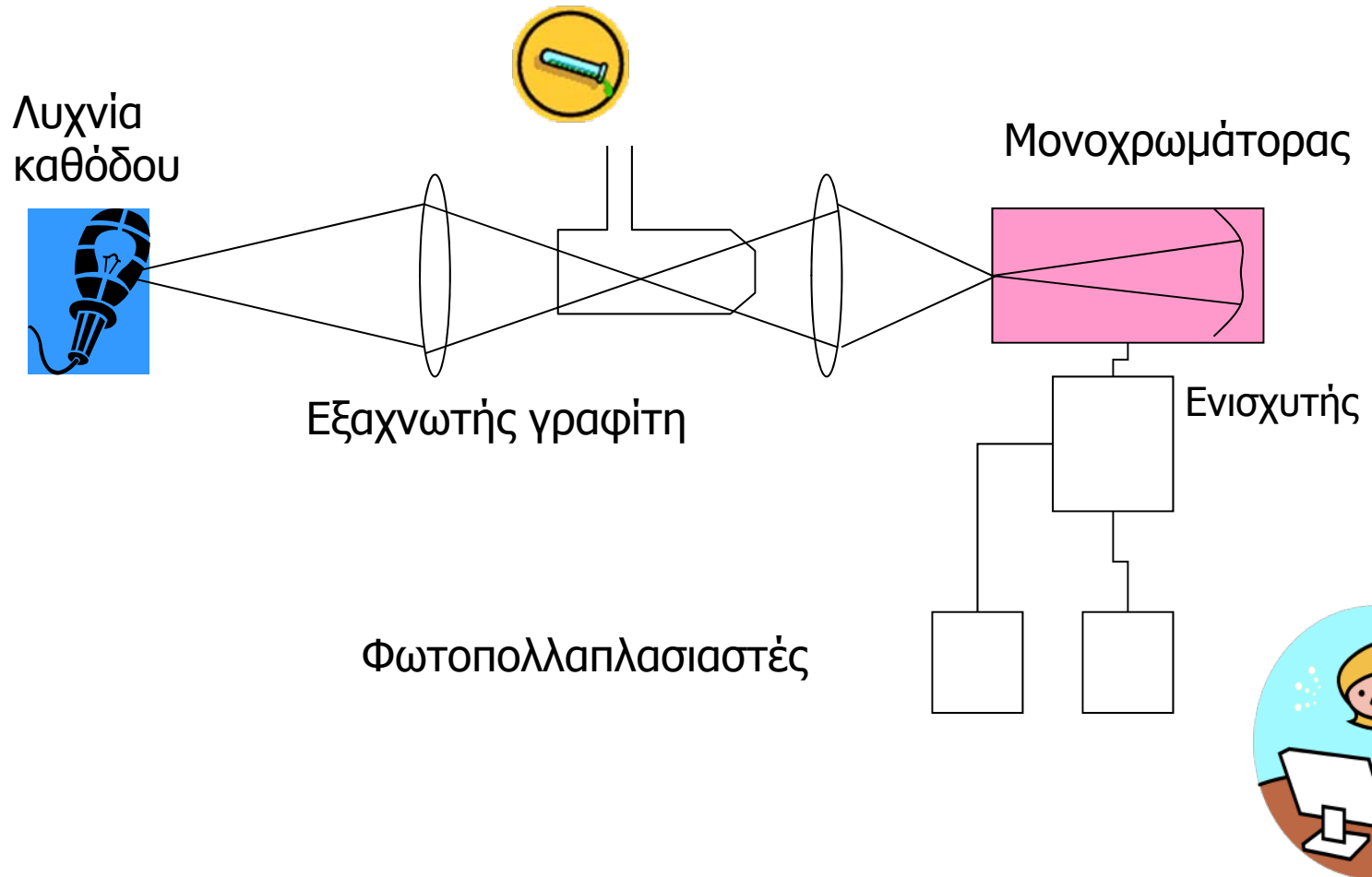


Ενισχυτής

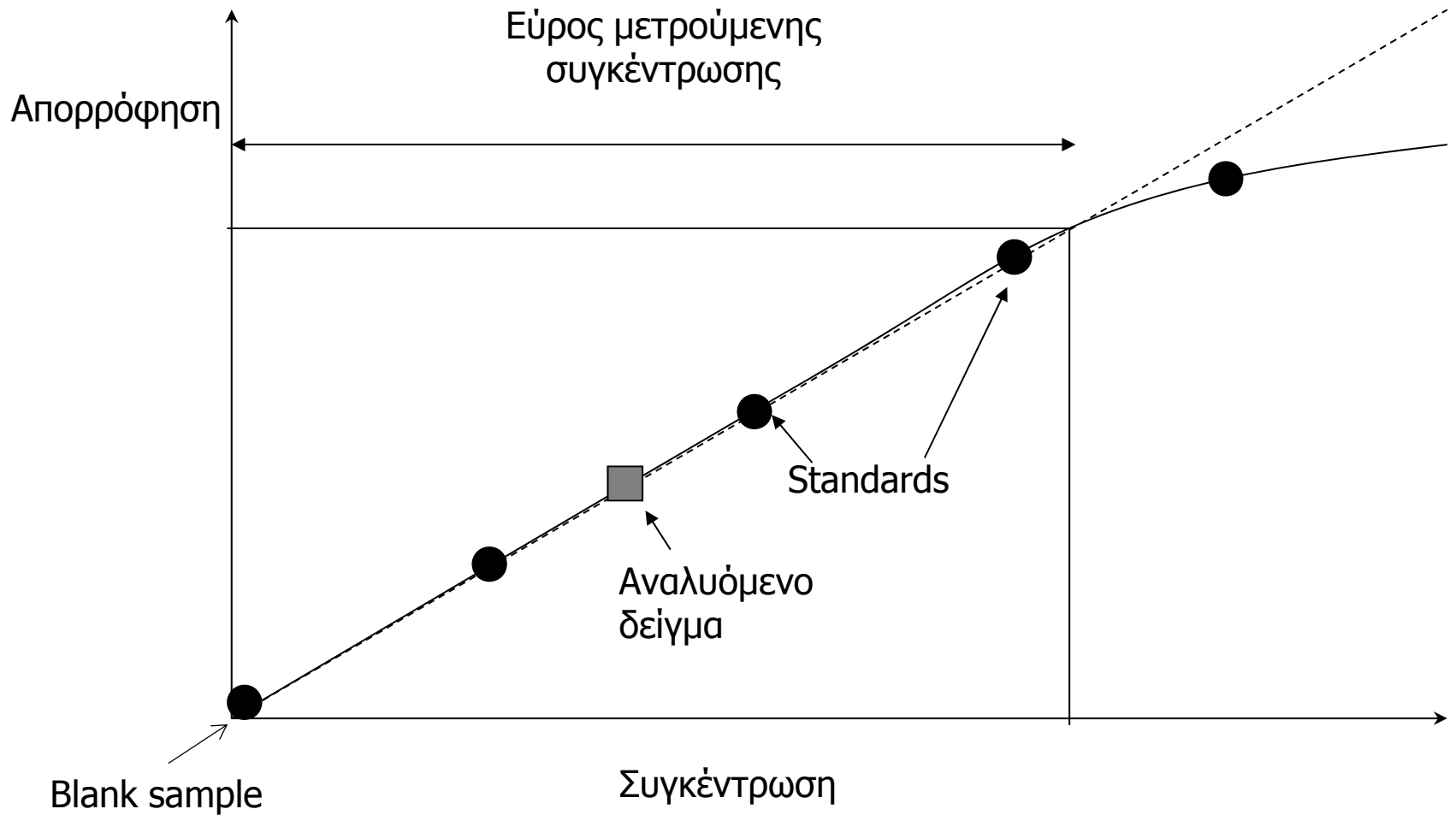
Φωτοπολλαπλασιαστές



GF- AAS



ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ



ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΕΙΣ AAS

- Φυσικές παρεμποδίσεις οι οποίες σχετίζονται με το ιξώδες ή την πυκνότητα των διαλυμάτων
- Χημικές παρεμποδίσεις οι οποίες σχετίζονται με ατελή διέγερση των ατόμων, λόγω παρουσίας άλλων στοιχείων και χημικών ενώσεων στο υλικό της μήτρας του διαλύματος.
- Φασματικές παρεμποδίσεις εμφανίζονται όταν η γραμμή του φάσματος του υπό ανάλυση στοιχείου επικαλύπτεται από τη φασματική γραμμή κάποιου άλλου στοιχείου ή ένωσης.
- Παρεμποδίσεις *ιονισμού*
- Παρεμποδίσεις *υποβάθρου* οφείλονται σε μοριακές ενώσεις του υποστρώματος

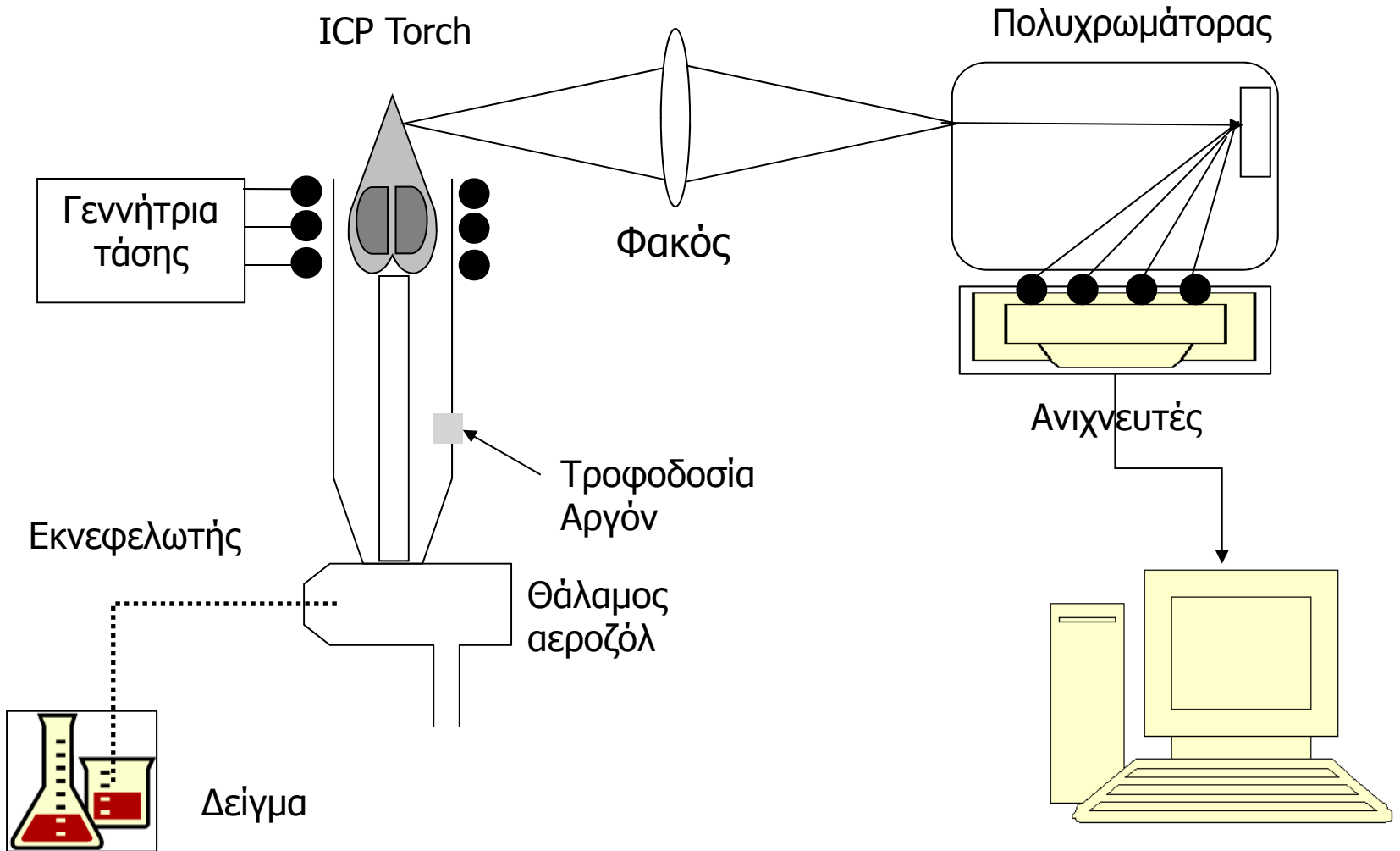
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (AES)

- Φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων
- Φλογοφωτομετρία εκπομπής για προσδιορισμό K, Na
- Χρήση πλάσματος με επαγωγική σύζευξη (ICP)
→ υψηλότερες θερμοκρασίες/ καλύτερη ατομοποίηση
- Πλάσμα = κατάσταση ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες (>6000K) όπου όλα τα μόρια έχουν διασπασθεί
- ICP-AES: Πολυστοιχειακή τεχνική

ΦΛΟΓΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ



ICP-AES

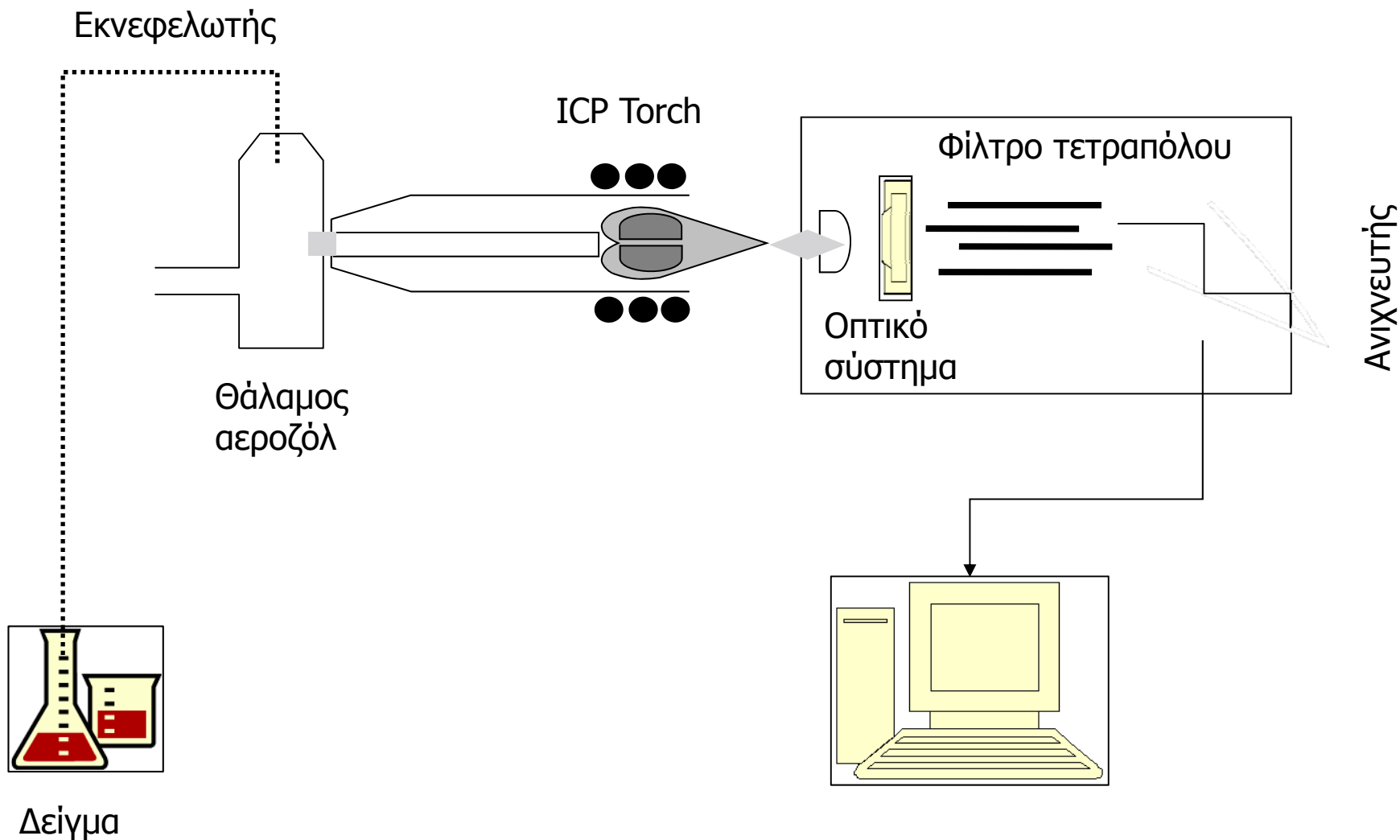


ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ

ICP-AES

- Κυρίως ανάλυση διαλυμάτων
- Περίπου 60 στοιχεία / ορισμένα μη μέταλλα
- Προσδιορισμός συγκέντρωσης → καμπύλες βαθμονόμησης
- Υψηλές θερ/σίες → χαμηλά όρια ανίχνευσης (<1μg/l)
- Προβλήματα φασματικών παρεμποδίσεων
- Περιορισμένες χημικές παρεμποδίσεις

ICP-MS

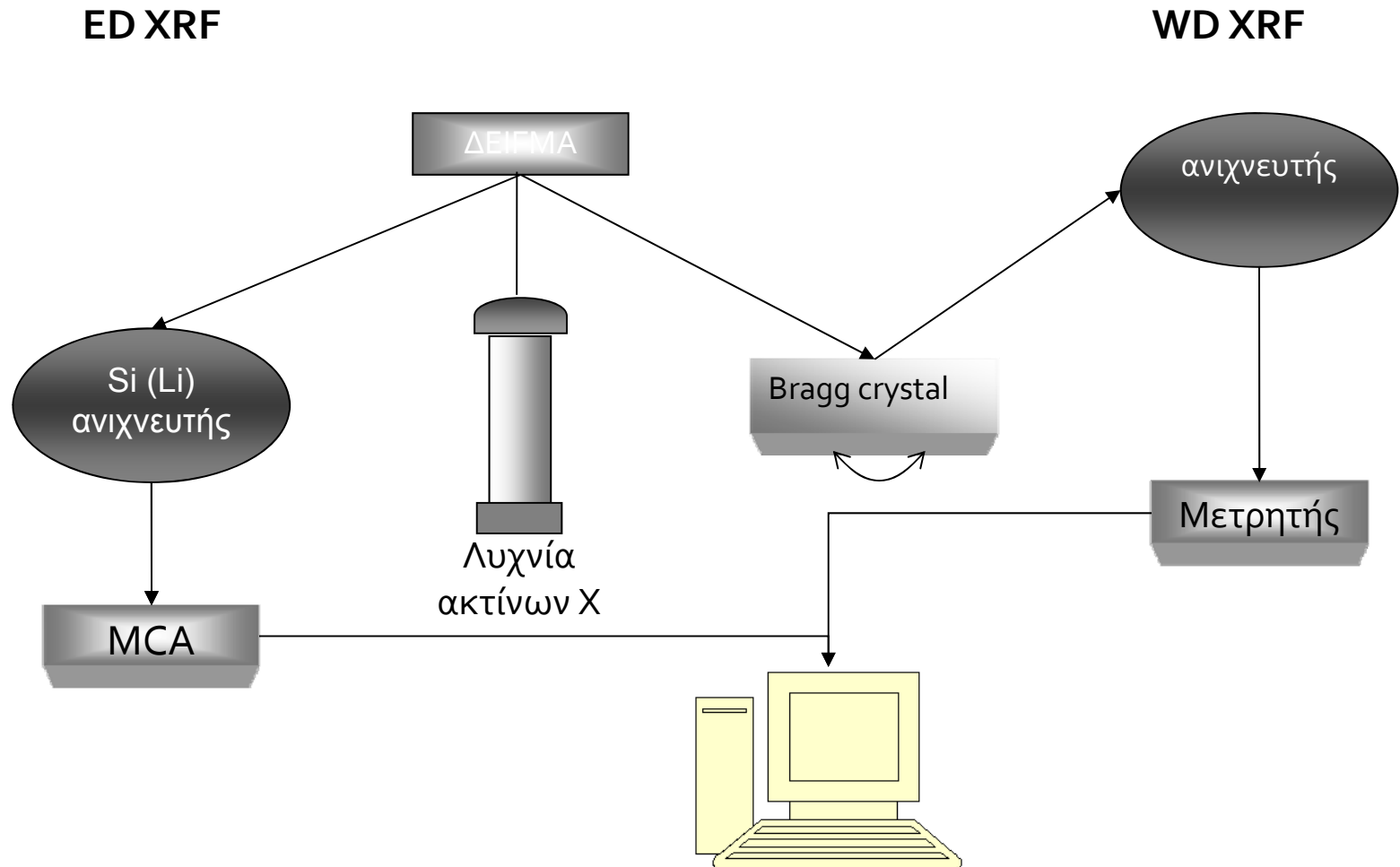


ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ICP-MS

- Κυρίως ανάλυση διαλυμάτων
- Περίπου 75 στοιχεία / μέταλλα και αμέταλλα
- Προσδιορισμός συγκέντρωσης → καμπύλες βαθμονόμησης- ταυτοποίηση κορυφών φάσματος
- Υψηλές θερ/σίες → χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Αμελητέες παρεμποδίσεις (λίγες φασματικές)
- Δυνατότητα ημι/ποσοτικής ανάλυσης

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	FAAS	GAAS	ICP-AES	ICP-MS
Αριθμός προσδιοριζόμενων στοιχείων	60+ (μέταλλα)	50+ (μέταλλα)	70+ (μέταλλα και ορισμένα αμέταλλα)	75+ (μέταλλα και αμέταλλα)
Πολυστοιχειακή	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι
Ταχύτητα ανάλυσης	Ταχεία (για <5 στοιχεία το δείγμα)	Βραδεία (3-5 min το στοιχείο)	Ταχεία (σύγχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων)	Ταχεία (σύγχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων)
Ημι-ποσοτική ανάλυση	Όχι	Όχι	Ναι	Ναι
Ισοτοπική ανάλυση	Όχι	Όχι	Όχι	Ναι
Όρια ανίχνευσης	Καλά	Άριστα	Πολύ καλά	Άριστα
Εύρος προσδιοριζόμενης συγκέντρωσης	10 ³	10 ²	10 ⁵	10 ⁵ -10 ⁸
Επαναληψιμότητα	<1%	<5%	<2%	<3%
Αναλυόμενος όγκος	Μεγάλος	Μικρός	Μικρός	Μικρός
Παρεμποδίσεις				
Φασματικές	Πολύ λίγες	Πολύ λίγες	Πολλές	Λίγες
Χημικές	Πολλές	Πολλές	Λίγες	Μερικές
Ανάπτυξη μεθοδολογίας	Εύκολη	Δύσκολη	Σχετικά εύκολη	Δύσκολη
Ευχρηστία	Πολύ εύκολη	Μετρίως εύκολη	Εύκολη	Μετρίως εύκολη
Κόστος	Χαμηλό	Μέσο	Υψηλό	Πολύ υψηλό

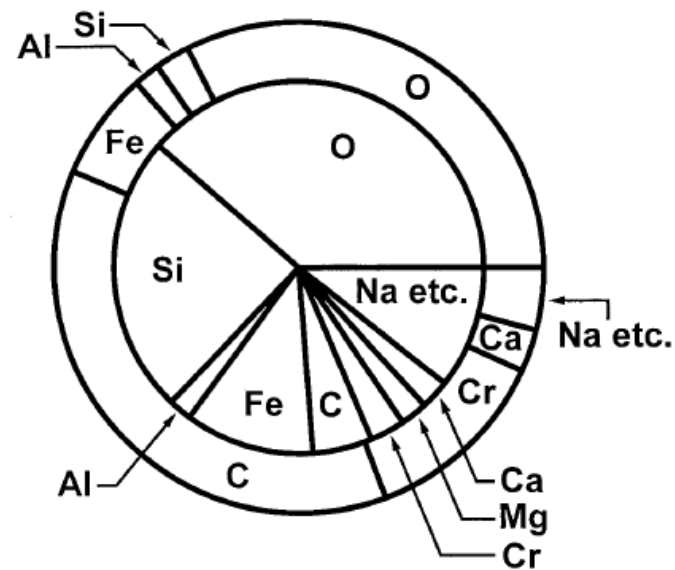
ΔΙΑΤΑΞΗ EDXRF - WDXRF



Bulk vs surface

ANALYTICAL SCIENCES APRIL 2003, VOL. 19

Κατανομή χημικών
στοιχείων στην
επιφάνεια και το
εσωτερικό κόκκου
ιζημάτος ρυπασμένου
ρέματος



OUTER CIRCLE: SURFACE COMPOSITION
INNER CIRCLE: BULK COMPOSITION

Research user facilities- Χαρακτηριστικά

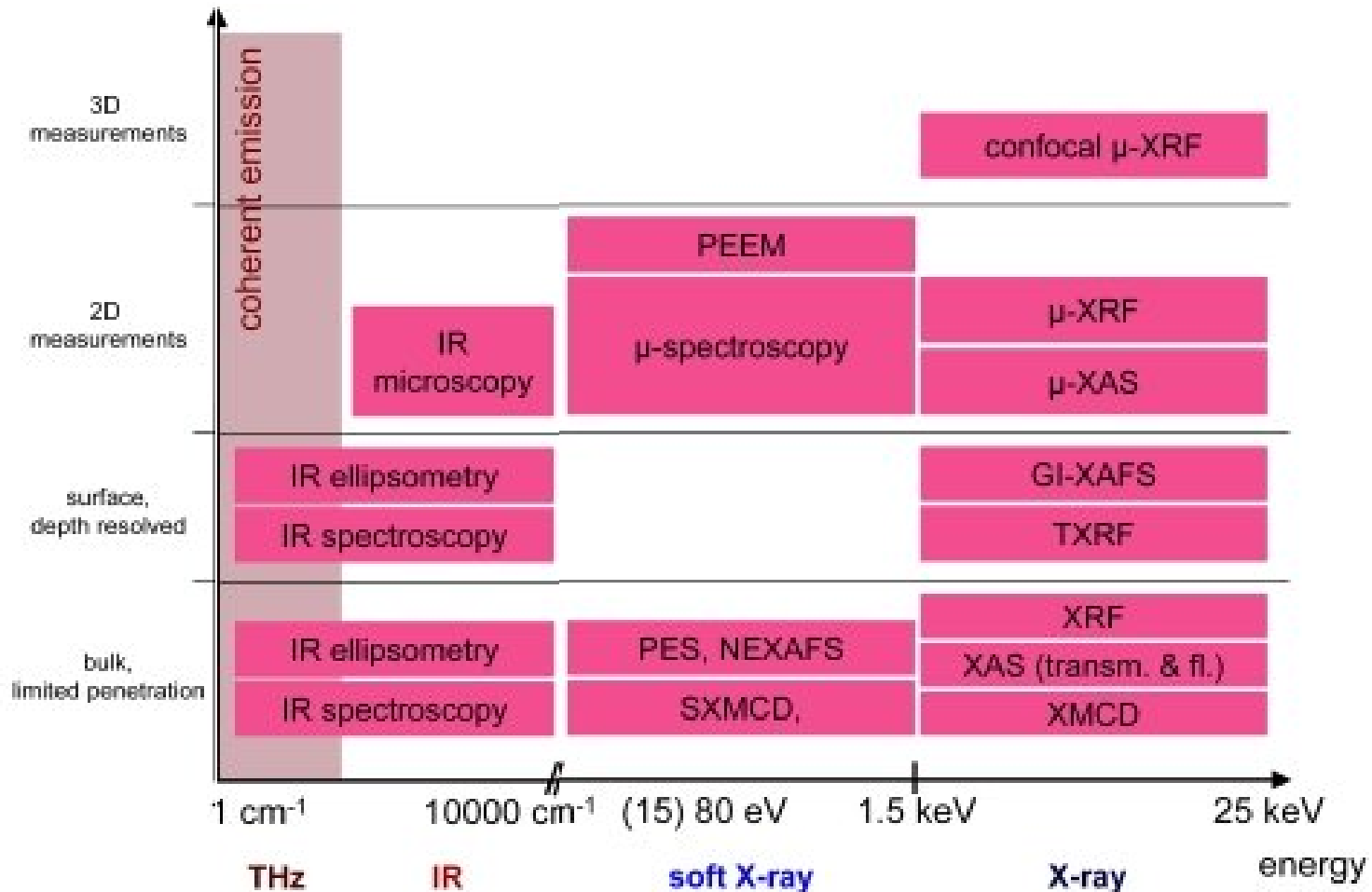
- Εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας → δυνατή η εκτέλεση πειραμάτων και μετρήσεων που δεν μπορούν να γίνουν σε μεμονωμένα εργαστήρια
- Κοινή χρήση από επιστήμονες διαφόρων κλάδων
- Προσφέρουν εξαιρετικές πειραματικές δυνατότητες και πεδίο ανταλλαγής ιδεών και διεπιστημονικής συνεργασίας



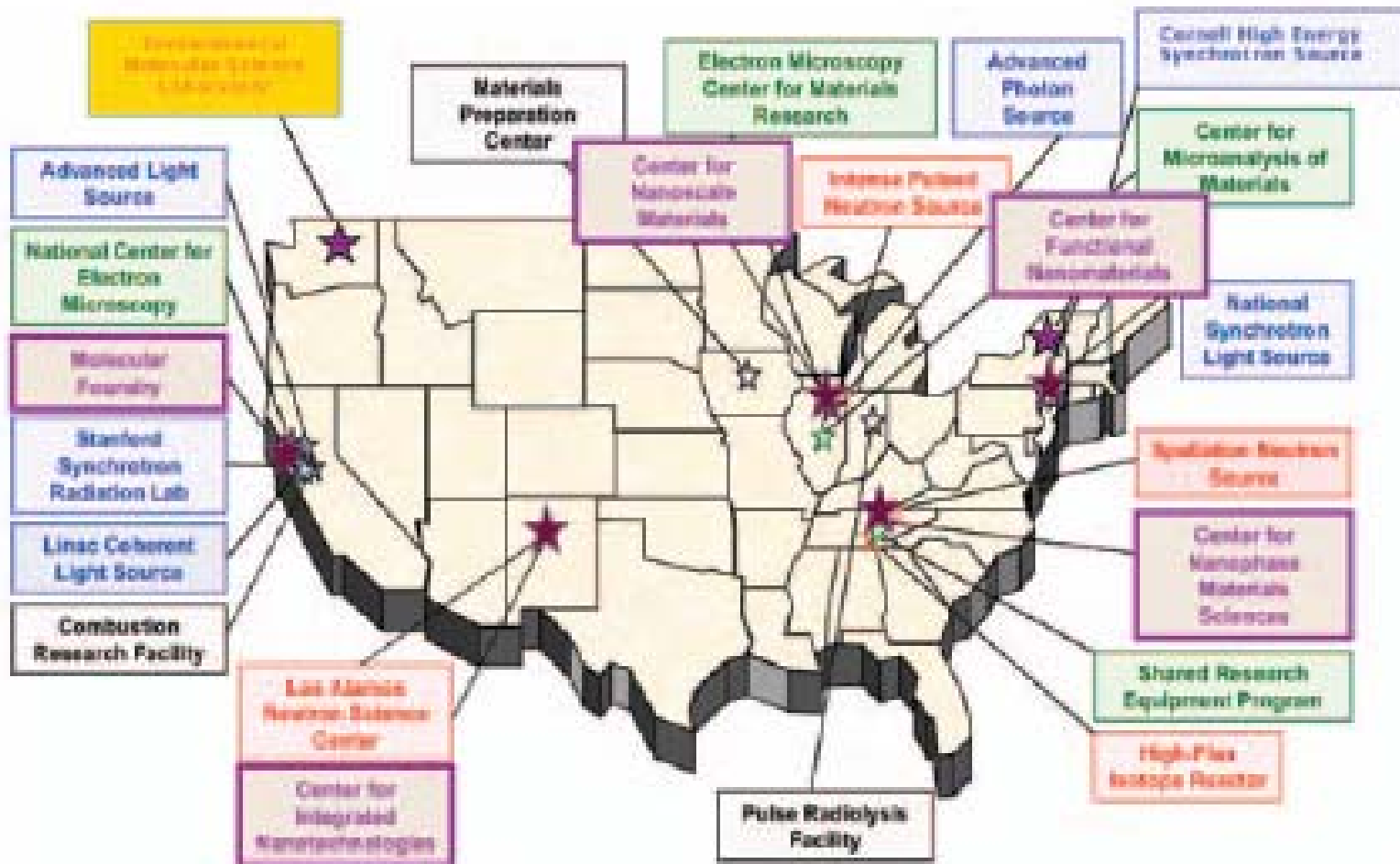
Αναλυτικές τεχνικές που καλύπτουν

- ▶ Όσες απαιτούν χρήση επιταχυντών σωματιδίων, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (GeV) (synchrotron radiation):
 1. wide-angle and small-angle elastic X-ray scattering (WAXS and SAXS),
 2. anomalous X-ray scattering (AWAXS and ASAXS),
 3. surface X-ray scattering, nuclear resonant inelastic X-ray scattering (NRIXS),
 4. synchrotron X-ray Raman scattering (XRS),
 5. nuclear resonant forward scattering (NRFS, a measure of the Mössbauer effect),
 6. Synchrotron X-ray fluorescence (SXRF) spectroscopy,
 7. X-ray absorption fine-structure (XAFS) spectroscopy,
 8. X-ray emission spectroscopy (XES),
 9. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),
 10. X-ray standing wave (XSW) spectroscopy,
 11. infrared (IR) spectroscopy,
 12. transmission X-ray microscopy (TXM),
 13. Scanning transmission X-ray microscopy (STXM),
 14. X-ray photoelectron emission microscopy (XPEEM),
 15. X-ray tomography,
 16. X-ray fluorescence tomography at both hard and soft X-ray energies.
- ▶ Τεχνικές που απαιτούν πηγές νετρονίων και
 - ▶ Τεχνικές φασματομετρίας μαζών

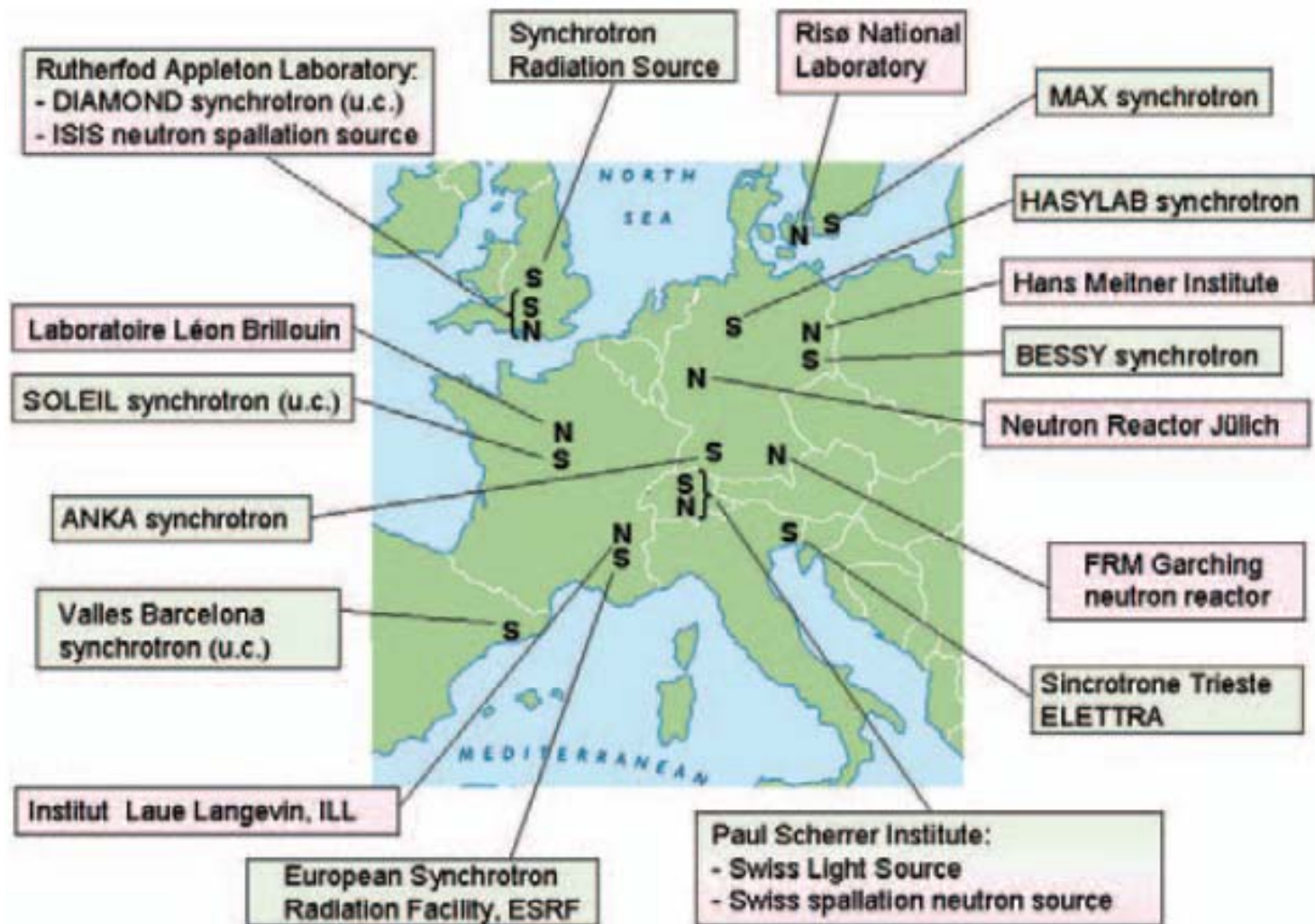
Overview of ANKA's X-ray Spectroscopy and Infrared Spectroscopy methods:



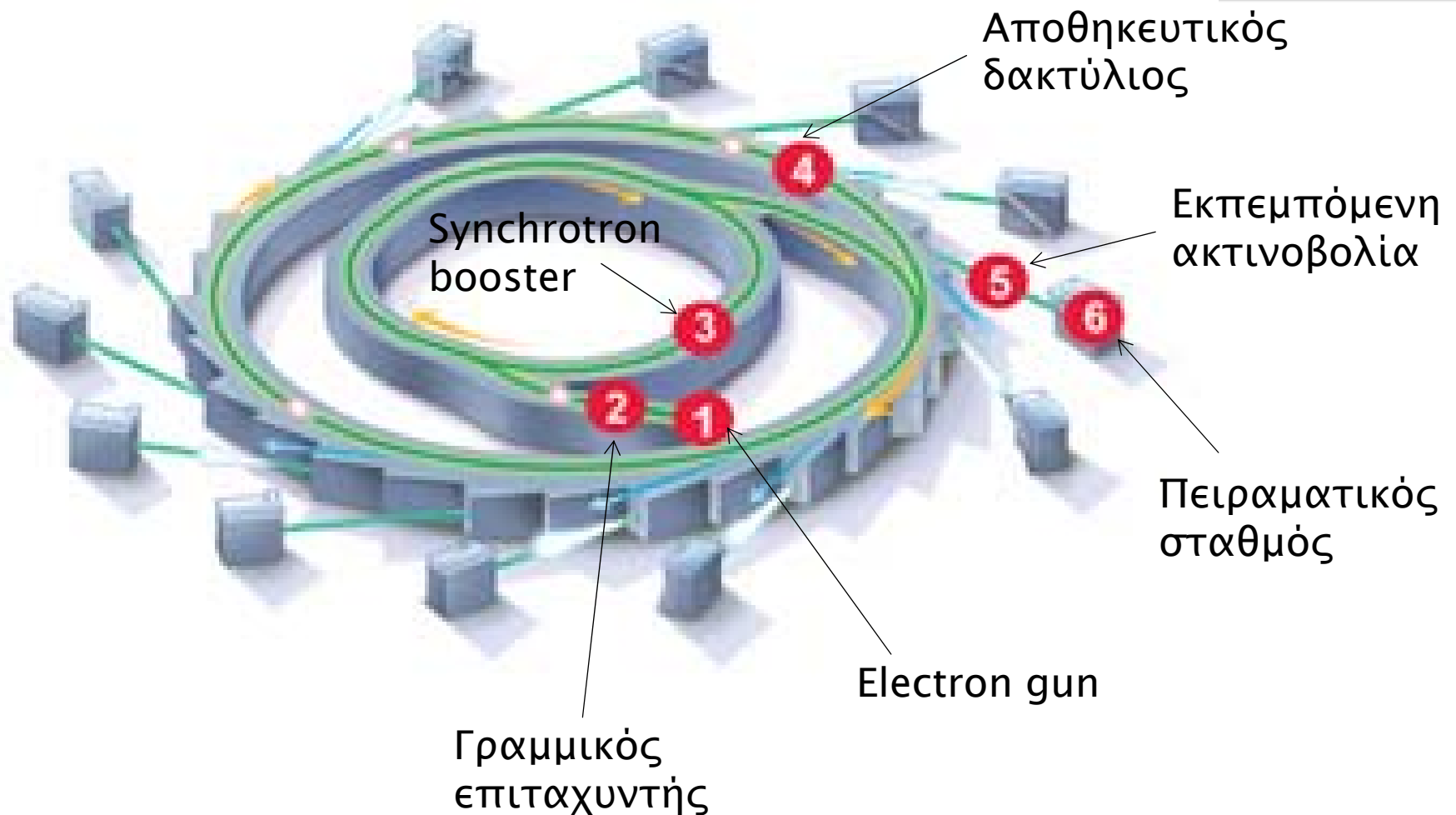
Πού βρίσκονται - ΗΠΑ



Πού βρίσκονται - Ευρώπη



Επιταχυντές ηλεκτρονίων (synchrotron)



http://www.youtube.com/watch?v=_xv_GwCgpAc