

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ :

«ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»

**Ρύπανση από Βαρέα Μετάλλα σε ιζήματα
βυθού του νομού Χανίων**

Σπύρος Φωτείνης

Επιβλέπων : Νίκος Καλλίθρακας – Κοντός, Καθηγητής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 – Περιγραφή ακτίνων X

	Σελίδα
1.1 Ακτίνες X	5
1.2 Διαχωρισμός ακτίνων X από ακτίνες γ	7
1.3 Υποπεριοχές ακτίνων X	8
1.4 Παραγωγή ακτίνων X	8
1.5 Απόρροφηση ακτίνων X	9
1.5.1 Τρόπος παραγωγής γραμμικού φάσματος	10

Κεφάλαιο 2 - Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X

2.1 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X	14
2.2 Ιστορική αναδρομή	14
2.3 Εφαρμογές XRF	17
2.4 Αρχή λειτουργίας	17
2.5 Πηγές ακτίνων X – πρωτογενής ακτινοβολία	19
2.6 Δείγματα	21
2.7 Ανίχνευση δευτερογενούς ακτινοβολίας	21
2.8 Βαθμονόμηση διάταξης XRF	22

Κεφάλαιο 3 – Βαρέα μέταλλα

3.1 Βαρέα Μέταλλα – Γενικά	25
3.2.1 Κάδμιο	27
3.2.2 Κασσίτερος	28
3.2.3 Μόλυβδος	28
3.2.4 Νικέλιο	29
3.2.5 Χαλκός	29
3.2.6 Χρώμιο	29
3.2.7 Μαγγάνιο	29

Κεφάλαιο 4 – Πειραματικές Μετρήσεις

4.1 Περιγραφή πειραματικών μετρήσεων	30
4.2 Πειραματικό μέρος 1 - Καμπύλες βαθμονόμησης και βελτίωση απόδοσης μήτρας	30
4.2.1 Παραγωγή καμπυλών βαθμονόμησης	36
4.3 Πειραματικό μέρος 2 – Μέτρηση βαρέων μετάλλων	54

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα και συμπεράσματα

5.1	Περιοχές δειγματοληψίας	58
5.2	Αποτελέσματα μετρήσεων	66
5.2.1	Πηγή σιδήρου	66
5.2.2	Πηγή καδμίου	68
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι		88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ		93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		96

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική επικεντρώνεται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των κύριων συστατικών του ιζήματος βυθού από την ευρύτερη περιοχή του νομού Χανίων. Αυτός ο προσδιορισμός και κατόπιν η ποσοτικοποίηση των κυρίων συστατικών των ιζημάτων βυθού, στοχεύει στην αναγνώριση και μέτρηση στοιχείων σχετικά μεγάλης πυκνότητας (βαρέα μέταλλα). Μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων, εκτός του ότι αποτελούν μολυσματικούς παράγοντες για το ίζημα, υποδεικνύουν επίσης και πιθανές πηγές ρύπανσης στην περιοχή. Αυτές οι πηγές μπορεί να είναι στατικές, όπως κάποιο εργοστάσιο ή κινητές όπως παραδείγματος χάριν εργασίες βαψίματος σε σκάφη σε κάποιο λιμένα.

Τα δείγματα αντιπροσωπεύουν, το δυνατόν περισσότερο, τις παραλίας του νομού Χανίων και κυρίως τις πιθανές πηγές μόλυνσης (λιμάνια, έξοδοι βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων, εργοστάσια επεξεργασίας δερμάτων κλπ). Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν στην διάταξη φασματομετρίας φθορισμού του εργαστηρίου Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας.

Για την μέτρηση της βαθμονόμηση της διάταξης αλλά και για την βελτίωση της απόδοσης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε πληθώρα πειραμάτων, χρησιμοποιώντας ως μήτρα συνήθως το ανθρακικό ασβέστιο, η οποία ντοπάρταν κάθε φορά και με διαφορετικό στοιχείο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο πειραματικό κομμάτι 1.

Τέλος όπως και ήταν αναμενόμενο σε περιοχές στις οποίες υπάρχει αυξημένη ανθρώπινη δραστηριότητα και συνεπώς πιθανές πηγές ρύπανσης (εργοστάσια, έξοδοι βιολογικών καθαρισμών αλλά και λιμάνια) εμφανίστηκαν αυξημένες ποσότητες βαρέων μετάλλων στο ίζημα, συγκρινόμενες με περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει ανθρώπινη δραστηριότητα.

Εισαγωγή

Το ολοένα αυξανόμενο βιοτικό επίπεδο, το οποίο πρέπει να ακολουθήσει αυτό τον προηγμένων Κρατών-Μελών της Ευρωπαϊκής ένωσης, καθώς και αυτό άλλων αναπτυγμένων κρατών, θέτει στην Ελλάδα νέες προκλήσεις. Μια τέτοια πρόκληση είναι η ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση του ιζήματος που υπάρχει στις παραλίες και του ιζήματος που μπορεί να καταλήξει σε αυτές. Η ανάπτυξη της Ελλάδος έχει στηριχτεί, σε μεγάλο μέρος, στο ήπιο κλίμα της και στις μεγάλου πλάτους παραλίες της. Βέβαια αυτή η ανάπτυξη, η οποία έλαβε χώρα κυρίως στην παράκτια ζώνη, δεν ήρθε χωρίς κάποιο τίμημα. Η επιβάρυνση, από την συνήθως αλόγιστη ανάπτυξη τις παράκτιας, έχει ιδιαίτερα δυσμενείς επιπτώσεις (π.χ. έντονη διάβρωση παραλιών), οι οποίες αρχίζουν ή θα αρχίζουν να φαίνονται σιγά σιγά. Μια τέτοια επίπτωση είναι η προσρόφηση ουσιών από το ιζημα, οι οποίες είναι ξένες προς αυτό. Αυτές οι ουσίες μπορεί να είναι βιοδιασπόμενες ή μη, και προέρχονται από διάφορες πηγές. Επειδή η εξάιταση μόλυνσης του ιζήματος από βιοδιασπόμενες ουσίες έχει εξαιταστεί ξανά (και από άλλα εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης), απόφασίστηκε να μελετηθεί ένας άλλος μολυσματικός παραγόντας του ιζήματος, αυτός των μη βιοδιασπόμενων ουσιών. Η μετρηση της προσρόφηση ή μη, μη βιοδιασπόμενων ουσιών από το ιζημα είναι ένα σύγχρονο πρόβλημα το οποίο χρήζει άμεση απάντηση. Τέτοιες ουσίες μπορεί να προέρχονται από πληθώρα ανθρωπίνων διεργασιών (π.χ. είναι μια συνήθεις πηγή είναι οι βαφές που χρησιμοποιούνται κατα τις εργασίες συντήρισης σκαφών), αλλά μέχρι στιγμής δεν έχει μετρηθεί η πιθανή ύπαρξή τους σε ιζήματα βυθού του νομού Χανίων. Η μέτρηση συτών των συγκεντρώσεων είναι και το θέμα της παρούσα μεταπτυχιακής διατριβής.

Όλες οι μετρήσεις τις παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής & Περιβαλλοντικής Χημείας, το οποίο ανήκει στον Τομέα Χημείας του Γενικού τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι μετρήσεις και η σύνταξη της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε από τον μεταπτυχιακό φοιτητή Σπύρο Φωτεινή, ενώ η επίβλεψη και η τελική επιμέλεια των κειμένων και αποτελεσμάτων έγινε από τον επιβλέπων καθηγητή, τον κ. Νίκο Καλλίθρακα-Κόντο. Περαιτέρω καθοδήγηση και βοήθεια καθόλη την διάρκεια των μετρήσεων και της συγγραφής παρείχαν η κ. Μαραβελάκη Παγώνα (Νόννη), Επίκουρη Καθηγήτρια στον Τομέα Χημείας του Γενικού τμήματος και τον κ. Κονσολάκη Μιχαήλ, Λέκτορα στο ίδιο τμήμα.

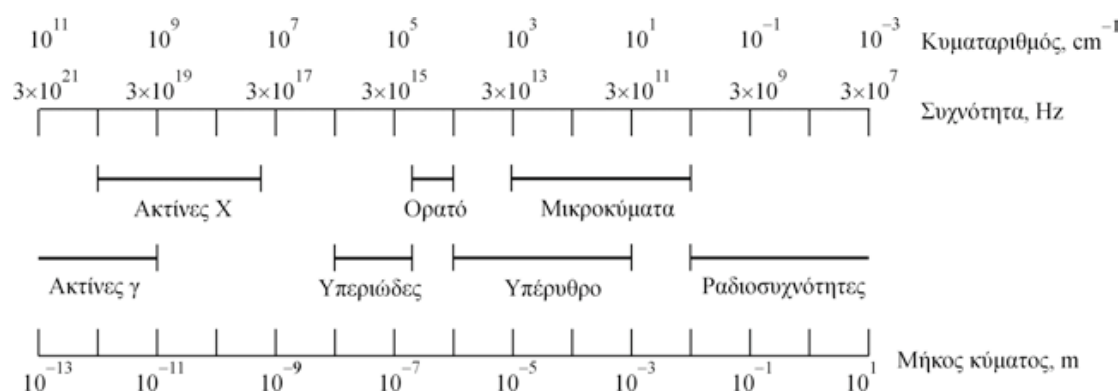
Κεφάλαιο 1 – Περιγραφή ακτίνων X

1.1 Ακτίνες X

Οι ακτίνες X ή ακτίνες Röntgen είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σχετικά υψηλής ενέργειας (1-100 keV). Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, έχει διττή φύση καθώς αποτελείται από ταλαντευόμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Η διάκριση της ακτινοβολίας στηρίζεται στις διαφορετικές ιδιότητες των ακτίνων οι οποίες βασίζονται κυρίως στην ενέργεια την οποία αυτές έχουν. Συνεπώς μια διάκριση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με βάση την ενέργεια τους με αύξουσα σειρά, είναι η παρακάτω:

- Ραδιοσυχνότητες
- Μικροκύματα
- Υπέρυθρη ακτινοβολία
- Ορατό
- Υπεριώδες
- Ακτίνες X και
- Ακτίνες γ

Η παρούσα διατριβή θα χρησιμοποιήσει ως εργαλείο μελέτης τις ακτίνες X, οι οποίες σύμφωνα με την παραπάνω κατάταξη έχουν πολύ μεγάλη ενέργεια και πολύ μικρό μήκος κύματος, συγκρινόμενες με άλλες ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες (μόνο οι ακτίνες γ έχουν μεγαλύτερη ενέργεια). Οι ακτίνες X, όπως και οι ακτίνες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαδίδονται τόσο στον ελεύθερο χώρο, όσο και στην ύλη και έχουν τις ίδιες ιδιότητες με αυτές των ακτίνων φωτός. Συνεπώς οι ακτίνες X παθαίνουν ανάκλαση, διάθλαση, πόλωση, και περίθλαση. Αυτές οι ιδιότητες τις καθιστούν σημαντικές στην αναλυτική χημεία. Η διάκριση των ακτίνων X στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα δεν είναι απόλυτη, αλλά ένας δόκιμος ορισμός τους είναι ότι αποτελούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ των τμημάτων της υπεριώδους ακτινοβολίας και των ακτίνων γ (εικόνα 1).

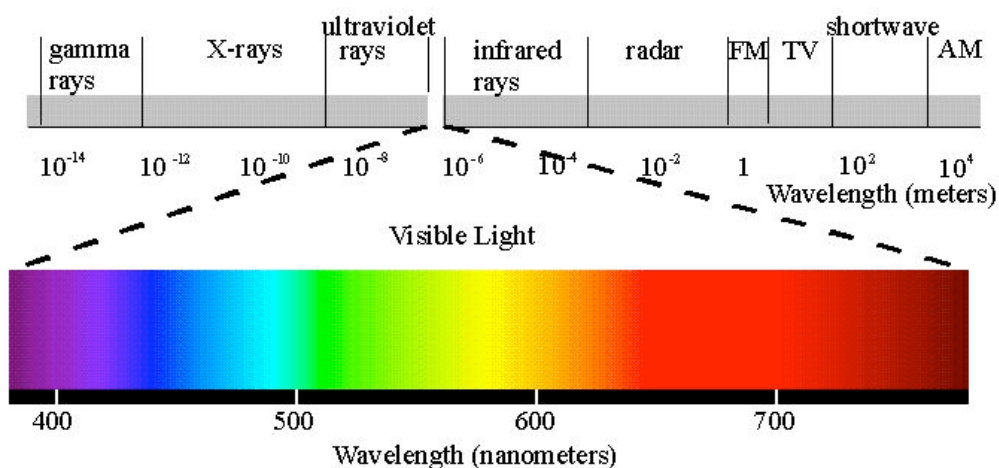


Εικόνα 1: Ταξινόμηση του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με βάση το μήκος κύματος, συχνότητα και κυματαριθμό [1].

Μετά την ανακάλυψη τους η πρώτη χρήση των ακτίνων X έγινε στην ιατρική, όπου χρησιμοποιήθηκαν ως διαγνωστικό εργαλείο (ακτινογραφία) και από στη Φυσική και τη Χημεία με τη μορφή της κρυσταλλογραφίας [2]. Ο λόγος είναι ότι οι ακτίνες X υψηλής ενέργειας είναι ιδιαίτερα διεισδυτικές και ικανές να διαπεράσουν αδιαφανή και συμπαγή υλικά, και συνεπώς από την αλληλεπίδραση τους με την ύλη μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα. Βεβαίως ανήκουν στιςιονίζουσες ακτινοβολίες, επομένως μπορούν να προκαλέσουν βλάβες σε ζωντανούς οργανισμούς και για το λόγο αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται η άσκοπη χρήση τους σε ζωντανούς οργανισμούς. Όταν απορροφηθούν από ιστούς ζωντανών οργανισμών, διασπών τους μοριακούς δεσμούς και δημιουργούν ενεργές ελεύθερες ρίζες, που με τη σειρά τους μπορεί να διαταράξουν τη μοριακή δομή των πρωτεϊνών και ειδικά του γενετικού υλικού (DNA). Αν το κύτταρο που έχει υποστεί βλάβη από την ακτινοβολία επιβιώσει, τότε μπορεί να δώσει πολλές γενεές μεταλλαγμένων κυττάρων. Αν οι αλλαγές στο DNA αφορούν γονίδια που ελέγχουν το ρυθμό πολλαπλασιασμού των κυττάρων, οι ακτίνες X μπορεί να προκαλέσουν καρκίνο (να σημειωθεί ότι ο Βίλχελμ Κόνραντ Ρέντγκεν, ο οποίος ανακάλυψε τις ακτίνες X πέθανε από καρκίνο του εντέρου). Η έκθεση ενός οργανισμού σε ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στα γενετικά κύτταρα [3]. Σ' αυτή την περίπτωση, ενώ ο ίδιος οργανισμός δε θα εμφανίσει κάποια βλάβη, θα επηρεαστούν οι απόγονοί του [2].

1.2 Διαχωρισμός ακτίνων X από ακτίνες γ

Ο διαχωρισμός των ακτίνων X από τις ακτίνες γ δεν ήταν ξεκάθαρος στο παρελθόν και έτσι η διάκριση τους από τις ακτίνες γ έχει αλλάξει τις τελευταίες δεκαετίες. Αρχικά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εξέπεμπαν οι σωλήνες ακτίνων X είχαν μεγαλύτερο μήκος κύματος από την ακτινοβολία που εξέπεμπαν ραδιενεργοί πυρήνες (ακτίνες γ) [3]. Έτσι, στην παλαιότερη βιβλιογραφία η διάκριση μεταξύ των ακτίνων X και των ακτίνων γ γινόταν με βάση το μήκος κύματος, επιλέγοντας κάποιο αυθαίρετο μήκος κύματος για την διάκριση τους. Παρόλα αυτά καθώς ανακαλύπτονταν πηγές ακτίνων X οι οποίες εξέπεμπαν φάσματα μικρότερου μήκους κύματος, όπως οι γραμμικοί επιταχυντές, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή βρίσκουν σε θεραπείες του καρκίνου και πηγές ακτινοβολίας ακτίνων γ οι οποίες εξέπεμπαν μεγαλύτερα μήκη κύματος, αυτή η διάκριση με βάση το μήκος κύματος δεν ήταν δόκιμη καθώς τα μήκη κύματος συνέπεπταν μεταξύ τους. Έτσι σήμερα μια πιο δόκιμη διάκριση γίνεται με βάση την προέλευση των ακτίνων, οι ακτίνες X εκπέμπονται από ηλεκτρόνια που βρίσκονται έξω από τον πυρήνα, ενώ οι ακτίνες γ εκπέμπονται από τον πυρήνα [3]. Η διάκριση των ακτίνων X με τις υπέρυθρη ακτινοβολία δεν παρουσιάζει τόσες δυσκολίες όσες με τις ακτίνες γ, ενώ η ορατή ακτινοβολία έχει πολύ μεγαλύτερο μήκος κύματος και για το λόγο αυτό οι ακτίνες X είναι αόρατες (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Οι ακτίνες X σε σχέση με το ορατό φως [4].

1.3 Υποπεριοχές ακτίνων X

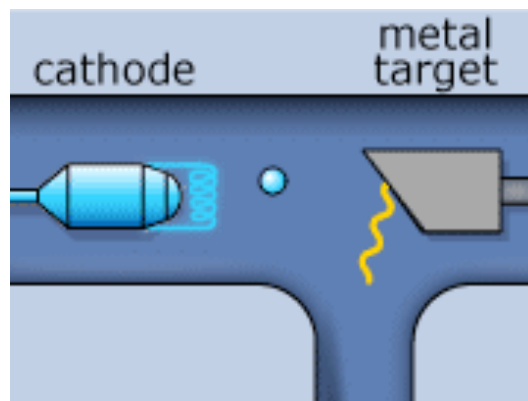
Οι ακτίνες X διαχωρίζονται σε 2 υποπεριοχές σύμφωνα με το μήκος κύματος, την συχνότητα ή την ενέργεια τους, οι οποίες είναι οι σκληρές ακτίνες X, οι οποίες έχουν μεγάλη ενέργεια και οι μαλακές οι οποίες έχουν μικρή ενέργεια. Ο διαχωρισμός αυτός όμως δεν είναι καλά ορισμένος και έτσι υπάρχουν διάφορες τιμές που χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον. Μια τυπική τιμή που χρησιμοποιείτε είναι αυτή των 10 keV περίπου. Ο διαχωρισμός αυτός εξαρτάται από τα όργανα που χρησιμοποιούνται για την παρατήρηση του και οι φυσικές συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτές παράγονται [5].

Ένας άλλος ποσοτικός διαχωρισμός των ακτίνων X είναι ο παρακάτω:

1. «Μαλακές ακτίνες X»: 120 eV - 12 keV και
2. «Σκληρές ακτίνες X»: 12 - 120 keV [3].

1.4 Παραγωγή ακτίνων X

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι μέσω της επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από υψηλό δυναμικό (δεκάδων χιλιάδων volt) και η πρόσπτωσή τους σε στόχο ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτοντας στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργεια τους, εφ' όσον υφίστανται επιβραδύνσεις από τα άτομα του υλικού του στόχου. Αυτή η κινητική ενέργεια που «χάνεται» αποδίδεται στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων [2].



Εικόνα 3: ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, προσπίπτουν σε μεταλλικό στόχο [2].

Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση των στοιβάδων αυτών από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στοιβάδων με την παράλληλη εκπομπή ακτίνων X. Η μέγιστη ενέργεια των παραγόμενων ακτίνων X εξαρτάται από την κινητική ενέργεια του προσπίπτον ηλεκτρονίου, δηλαδή από τον δυναμικό του σωλήνα. Έτσι ένας σωλήνας 100 kV δεν μπορεί να δημιουργήσει ακτίνες X ενέργειας μεγαλύτερης των 100 keV [3].

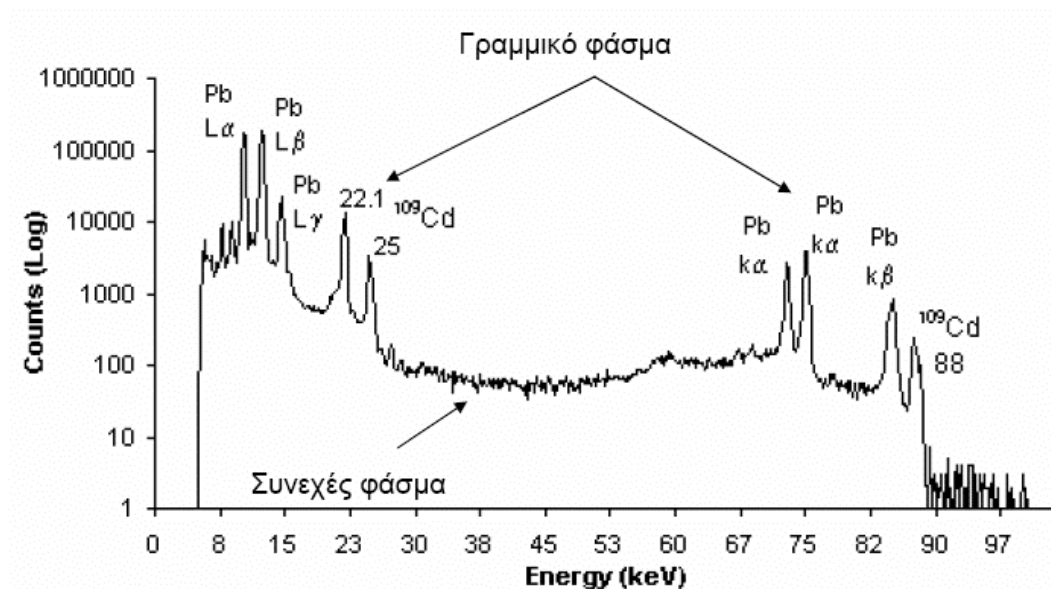
1.5 Απορρόφηση των ακτίνων X

Όταν οι ακτίνες X διαπερνούν κάποιο υλικό, συνήθως ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το υλικό. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από τη φύση του υλικού, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και το πάχος του υλικού [2]. Η απορρόφηση ακτίνων X έχει συνήθως ως αποτέλεσμα την εκπομπή μιας δευτερεύουσας ακτινοβολίας της οποίας η μέτρηση δίνει ποιοτικά και ποσοτικά στοιχεία για τη σύσταση του ακτινοβολημένου σώματος. Η δευτερεύουσα εκπεμπόμενη ακτινοβολία ανήκει στο φάσμα των ακτίνων X, το οποίο αποτελείται από την υπέρθεση δύο φασμάτων, τα οποία προκύπτουν με διαφορετικό τρόπο, και είναι το:

Συνεχές φάσμα (ακτινοβολία πέδησης), που ονομάζεται αλλιώς και ακτινοβολία πέδησης. Είναι σχεδόν ανεξάρτητη από το υλικό που ακτινοβολείται, ενώ χαρακτηρίζεται από ένα ελάχιστο μήκος κύματος (το οποίο π.χ. σε λυχνίες ακτίνων X καθορίζεται από το δυναμικό επιτάχυνσης που εφαρμόζεται στη λυχνία). Το φάσμα αυτό οφείλεται στην μετατροπή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε φωτόνια λόγω επιβράδυνσης [2].

Γραμμικό φάσμα, το οποίο εξαρτάται άμεσα από το υλικό που ακτινοβολείται, ενώ παρουσιάζει οξείες κορυφές και ονομάζεται αλλιώς χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων X. Το φάσμα αυτό οφείλεται στην εκπομπή φωτονίων λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίων σε στιβάδες κατώτερης ενέργειας. Αυτό προκύπτει επειδή τα ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί αρχικά εναποθέτουν συγκεκριμένες τιμές ενέργειας στα άτομα του στόχου, ο οποίος και εκπέμπει τις λεγόμενες φασματικές γραμμές. Αυτές οι γραμμές εξαρτώνται από το υλικό που ακτινοβολείται και για αυτό απόκαλούνται χαρακτηριστικές γραμμές. Συνήθως αυτές προέρχονται από μεταπτώσεις στην στιβάδα K, στην στιβάδα L και ου το καθεξής.

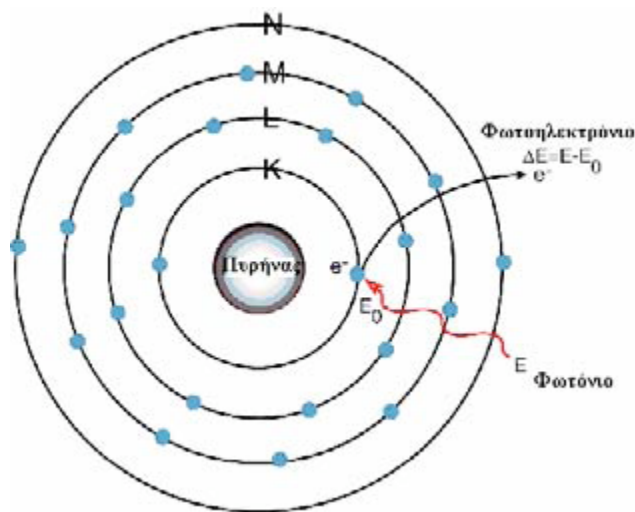
Το γραμμικό φάσμα είναι πολύ χρήσιμο στην αναλυτική χημεία καθώς είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο και ανεξάρτητο από τη φυσική και χημική του κατάσταση. Επίσης οι φασματικές γραμμές παίρνουν το κύριο συμβολισμό τους (K, L,...) από τη στιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο, ενώ σε κάθε στοιχείο η ενέργεια των φασματικών γραμμών ελαττώνεται από τις K προς τις L γραμμές.



Εικόνα 4: Φάσμα ακτίνων X [1].

1.5.1 Τρόπος παραγωγής γραμμικού Φάσματος

Αρχικά προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας απορροφάται πλήρως από το άτομο, με συνέπεια την παράλληλη εκπομπή ενός ηλεκτρονίου εσωτερικής στιβάδας. Ένα μέρος της ενέργειας του προσπίπτον ηλεκτρονίου χρησιμοποιείται για να σπάσει των δεσμό ενέργειας του ηλεκτρονίου του στόχου ενώ η υπόλοιπη ενέργεια μεταφέρεται σε αυτό με την μορφή κινητικής ενέργειας. Η φωτοηλεκτρική απόρροφηση συμβαίνει μόνο όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι ίση ή μεγαλύτερη από την Κουλουμπική έλξη του ηλεκτρονίου. Ένα φωτόνιο ακτίνων X ενέργειας 20 KeV μπορεί να διώξει ένα ηλεκτρόνιο K ή L στιβάδας από το χαλκό, αλλά ένα φωτόνιο 5 KeV μπορεί να εκδιώξει μόνο ένα ηλεκτρόνιο από τη L στιβάδα του χαλκού [6].

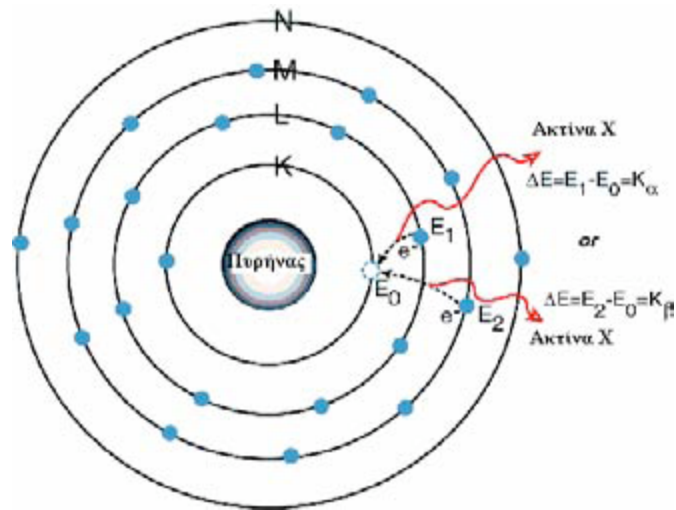


Εικόνα 5: Φωτοηλεκτρική απορρόφηση [1].

Κατόπιν το άτομο (στην πραγματικότητα το ιόν) βρίσκεται σε κατάσταση διέγερσης και υπάρχει σε αυτό μια κενή θέση στην εσωτερική του στιβάδα. Αυτή η κατάσταση είναι ιδιαίτερα ασταθής και έτσι το άτομο έχει την τάση να επανέλθει αμέσως στη βασική του κατάσταση. Κατά τη μετάπτωση αυτή, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας. Κατόπιν μπορεί να συμβούν δύο διαφορετικά φαινόμενα, με τις σχετικές πιθανότητες του καθενός να εξαρτώνται από το υλικό. Έτσι μπορεί να συμβεί:

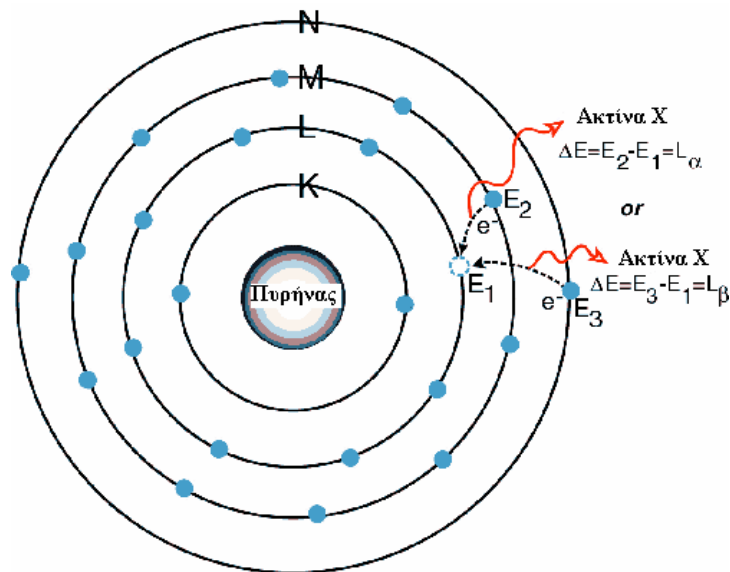
α) Φθορισμός ακτίνων X

Αφού έχει εκδιωχθεί ένα ηλεκτρόνιο από την K στιβάδα, η μία δυνατότητα είναι να γίνει μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από την L-στοιβάδα (η ανώτερες στοιβάδες) για να γεμίσει το κενό, με εκπομπή ακτινοβολίας $K\alpha$ (ή $K\beta$, $K\gamma$ κλπ) δηλαδή την εκπομπή ενός χαρακτηριστικού φωτονίου ακτίνων X (φθορισμός). Η παρουσία μια τέτοιας χαρακτηριστικής γραμμής (χαρακτηριστική ακτινοβολία) ταυτοποιεί χημικά το στοιχείο (βλέπε εικόνα 4).



Εικόνα 6: Κάλυψη του κενού της στιβάδας K από την στιβάδα L ή M [1].

Στη συνέχεια μπορεί να ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο από την M -στοιβάδα (η ανώτερες στοιβάδες) να γεμίσει το κενό, με εκπομπή ακτινοβολίας La (η Lβ, Lγ κλπ).



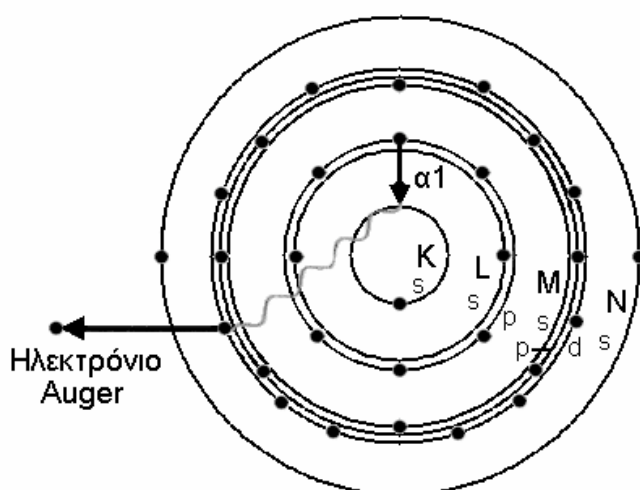
Εικόνα 7: Κάλυψη του κενού της στιβάδας L από την στιβάδα M ή N [1].

Αν αυτή η εκπομπή μετρηθεί τότε από προκύπτει το φάσμα ακτίνων X του στοιχείου που υποβλήθηκε στην ανωτέρω διαδικασία, το οποίο παρουσιάζει μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών ανάλογα με την σύσταση του (βλέπε εικόνα 4). Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την απόδοση τους προκύπτουν

οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση) [7]. Η παραπάνω αρχή είναι και ο τρόπος λειτουργίας του φθορισμού ακτίνων X, δηλαδή της μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί σε ποιοτικές και ποσοτικές μέτρησης της παρούσας διατριβής. Η δεύτερη δυνατότητα είναι η εκπομπή Auger, η οποία δεν θα απασχολήσει την παρούσα διατριβή και έτσι θα αναφερθεί μόνο σε αυτό το σημείο και επιγραμματικά.

β) Εκπομπή Auger

Η εκπομπή Auger (”Ο-ζέ”) είναι και αυτή το αποτέλεσμα από τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από την επόμενη (η και μεγαλύτερη) στοιβάδα για να καλύψει ένα κενό που έχει δημιουργηθεί με την ανωτέρα διαδικασία, όμως σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια δίνεται σε ένα τρίτο ηλεκτρόνιο, το οποίο και απελευθερώνεται. Αυτό το τρίτο εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Η πιθανότητα εκπομπής ηλεκτρονίου Auger, είναι αντιστρόφως ανάλογη με τους δεσμούς των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, δηλαδή έχει περισσότερες πιθανότητες να συμβεί σε ελαφρά υλικά (οι δύο διαδικασίες είναι το ίδιο πιθανές για $Z \sim 33$). Έτσι σε αντίθεση με τον φθορισμό, μπορεί η φασματοσκοπία Auger να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για το λίθιο αλλά και μέχρι το Ουράνιο και το Αμερίκιο ($Z = 95$). Ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger χρησιμοποιείται στην επιστήμη υλικών και ειδικά για μελέτη επιφανειών (χημεία επιφανειών) [8].



Εικόνα 8: εκπομπή ηλεκτρονίου Auger [9].

Κεφάλαιο 2 – Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X

2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X ((X-Ray Fluorescence ή XRF)

Η φασματοσκοπία XRF είναι μια αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην εκπομπή «δευτερεύουσας» (ή φθορισμού) ακτινοβολίας X από κάποιο υλικό το οποίο έχει διεγερθεί από βομβαρδισμό με ακτίνες X υψηλής ενέργειας ή ακτίνες γ [10]. Η φασματοσκοπία XRF είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών αλλά και αρχαιολογικών καθώς και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και Επαγωγικός Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολυστοιχειακή, ταχεία και οικονομικώς συμφέρουσα. Επιπλέον, παρέχει σταθερά όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm [7].

2.2 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) ξεκινάει με την ανακάλυψη των ακτίνων X το 1985. Στις 8 Νοεμβρίου του 1985 ο γερμανός φυσικός Βίλχελμ Κόνραντ Ρέντγκεν (Wilhelm Conrad Roentgen) ανακάλυψε τις ακτίνες X, ενώ διεξήγαγε πειράματα για τη σπουδή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των αερίων στο Ινστιτούτο φυσικής Ιουλίου - Μαξιμιλιάνου του πανεπιστημίου του Βίρτσμπουργκ [3]. Αυτή η ανακάλυψη ήταν πολύ σημαντική και με την συνεχή έρευνα του φαινομένου από το 1895 θα προκύψουν σημαντικές επιστημονικές ανακαλύψεις, μια από αυτές είναι η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X.

Τα πειράματα του Ρέντγκεν

Στο πανεπιστήμιο του Βίρτσμπουργκ ο Ρέντγκεν εξέταζε την συμπεριφορά διαφόρων τύπων αερόκενων σωλήνων, όταν μία ηλεκτρική εκκένωση τους διαπερνά. Τον Νοέμβριο του 1895, σε μια σειρά από τα πειράματα του χρησιμοποιούσε ένα σωλήνα Λέναρντ στον οποίο χρησιμοποιούσε ένα περιτύλιγμα από χαρτόνι το οποίο και

εμπόδιζε το φως του σωλήνα να εξέρθει. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων ο Ρέντγκεν παρατήρησε ότι παρόλη την ύπαρξη του χαρτονένιου καλύμματος, μια μικρή πλάκα, η οποία ήταν επικαλυμμένη με πλατινοκυανιούχο βάριο που βρισκόταν κοντά στο αλουμινένιο πλαίσιο άρχισε να φθορίζει. Συνεπώς συμπέρανε ότι αόρατες ακτίνες πρέπει να εξέρχονται από την κάθοδο, να διαπερνούν το χαρτόνι και να προκαλούν τον παρατηρούμενο φθορισμό.

Ο Ρέντγκεν υποθέτει ότι υπεύθυνο για το φαινόμενο είναι κάποιο νέο είδος ακτίνων. Τις επόμενες εβδομάδες, διερευνά τις ιδιότητες των νέων ακτίνων που προσωρινά ονομάζει ακτίνες X, χρησιμοποιώντας τη μαθηματική ονομασία για κάτι άγνωστο. Αν και το νέο είδος ακτίνων πήρε τελικά το όνομά του, ο Ρέντγκεν πάντα προτιμούσε τον όρο ακτίνες X. Σχεδόν δύο εβδομάδες μετά την ανακάλυψή του, τραβά με τη χρήση ακτίνων X την πρώτη φωτογραφία του χεριού της γυναίκας του, Άννα Μπέρτα. Εκείνη, όταν βλέπει τον σκελετό της, αναφωνεί: «Είδα τον θάνατό μου!» [10].



Εικόνα 8: Ακτινογραφία από το εργαστήριο του Ρέντγκεν [3].

Το 1901, ο Ρέντγκεν τιμάται με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής. Χάρισε το χρηματικό ποσό που συνοδεύει το βραβείο στο πανεπιστήμιό του, ενώ όπως ο Πιερ Κιουρί αρκετά χρόνια αργότερα, ο Ρέντγκεν αρνείται να κατοχυρώσει πατέντες που σχετίζονται με την ανακάλυψή του. Δεν θέλει καν να πάρουν οι ακτίνες το όνομά του.

Παρόλη την σημαντική ανακάλυψη του, ο Ρέντγκεν πεθαίνει σχεδόν χρεοκοπημένος στις 10 Φεβρουαρίου 1923 από καρκίνο του εντέρου. Οι ειδικοί πιστεύουν ότι η ασθένεια δεν προκλήθηκε από την έκθεσή του στην ακτινοβολία, καθώς εκτός του σύντομου χρόνου που αφιέρωσε στην έρευνα των ακτίνων X, ήταν ένας από τους ελάχιστους πρωτοπόρους στον τομέα αυτό που χρησιμοποιούσε προστατευτικές ασπίδες μολύβδου σε τακτική βάση [3,10].

Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X οι εξελίξεις είναι ραγδαίες, μόλις ένα χρόνο αργότερα ο γάλλος φυσικός Αρνί Μπεκερέλ (Henri Becquerel) ανακάλυψε το ραδιενεργό στοιχείο Ουράνιο, ενώ το 1899 η Μαρί και ο Πιέρ Κουρί (Marie and Pierre Curie) ανακάλυψαν τα ραδιενεργά στοιχεία Ράδιο και Πολώνιο. Για την ανακάλυψη της ραδιενέργειας ο Αρνί Μπεκερέλ και η Μαρί και ο Πιέρ Κουρί μοιράστηκαν το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1903. Ο Τσάρλς Γκλόβερ Μπάρκλα (Charles Glover Barkla) μελέτησε την φύση των ακτίνων X ως προς την ατομική δομή και ανακάλυψε το 1906 την πόλωση των ακτίνων X, το 1909 παρατήρησε τα κενά που εμφανίζονται στην ατομική απορρόφηση ενώ το 1911 την διάκριση μεταξύ των συνεχών και χαρακτηριστικών ακτίνων X, που αποτελούνται από διάφορες τροχίες ακτίνων X, οι οποίες ονομάζονται K, L, M ... τροχίες. Η ένταση και η κατανομή των συνεχών ακτίνων X εξαρτιόταν από τον αριθμό ηλεκτρονίων στο άτομο, και οι χαρακτηριστικές ακτίνες X σχετίζονταν με την διάταξη της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο άτομο. Σε συνέχεια της έρευνας του Μπάρκλα, το 1912 ο Φον Λάου (Max Theodor Felix von Laue) εξέτασε τις κυματικές ιδιότητες των ακτίνων X, μέσω της διάθλασης των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο που είχε τρεις διαστάσεις με κανονική επαναλαμβανόμενη δομή. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την συγκρισιμότητα του μήκους κύματος των ακτίνων X με τις ατομικές απόστάσεις και επιβεβαίωσε τις κυματικές ιδιότητες των ακτίνων X [3,10]. Η συνέχεια είναι παρόμοια, ενδεικτικά παρουσιάζεται στο παράρτημα 1 μια λίστα με όσους έχουν μελετήσει τις ακτίνες X και για την εργασία τους έχουν βραβευτεί με νόμπελ [11].

2.3 Εφαρμογές XRF

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η εξέλιξη της τεχνολογίας XRF, έκανε δυνατή την εφαρμογή της σε ολοένα και περισσότερα πεδία. Η περαιτέρω εξέλιξη και χρήση των ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν το ανιχνευτικό μέσον στη φασματοσκοπία XRF, βελτίωσε την λειτουργία της μεθόδου, ενώ σήμερα η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως, σχεδόν σε όλα τα επιστημονικά πεδία αλλά και σε δραστηριότητες της καθημερινής ζωής. Παραδείγματος χάρι η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή στους παρακάτω τομείς [7]:

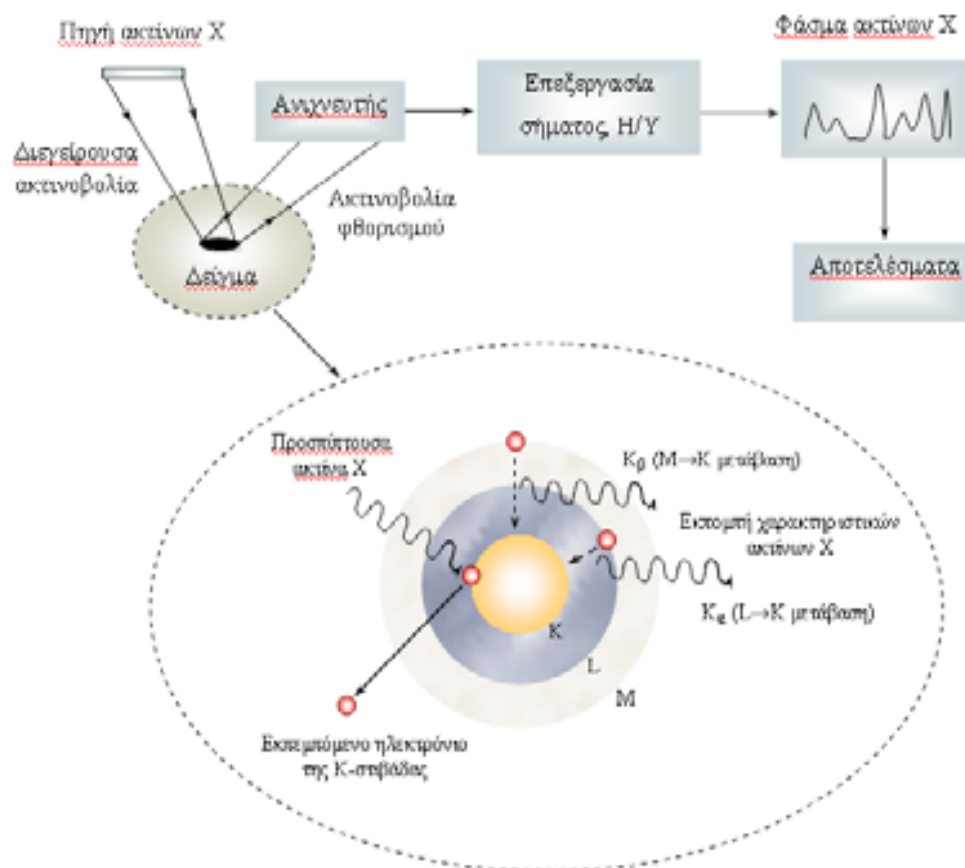
- Οικολογία και διαχείριση περιβάλλοντος (προσδιορισμό των επιπέδων βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα κλπ.) Στην παρούσα διατριβή μετρήθηκαν τα επίπεδα βαρέων μετάλλων σε ιζήματα παραλιών.
- Γεωλογία και ορυκτολογία (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών, πετρωμάτων, ορυκτών κλπ.) όπως και έγινε στην παρούσα διατριβή, με τον καθορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης ιζήματα παραλιών.
- Τελικά προϊόντα βιομηχανίας χρωμάτων (π.χ. έλεγχος συγκεντρώσεων μολύβδου σε χρώματα). Ένας παράγοντας μόλυνσης βαρέων μετάλλων του ιζήματος παραλιών, ο οποίος και μετρήθηκε, είναι η χρήση χρωμάτων σε σκάφη.
- Και σε πολλούς άλλους τομείς.

2.4 Αρχή λειτουργίας

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση (εικόνα 8).

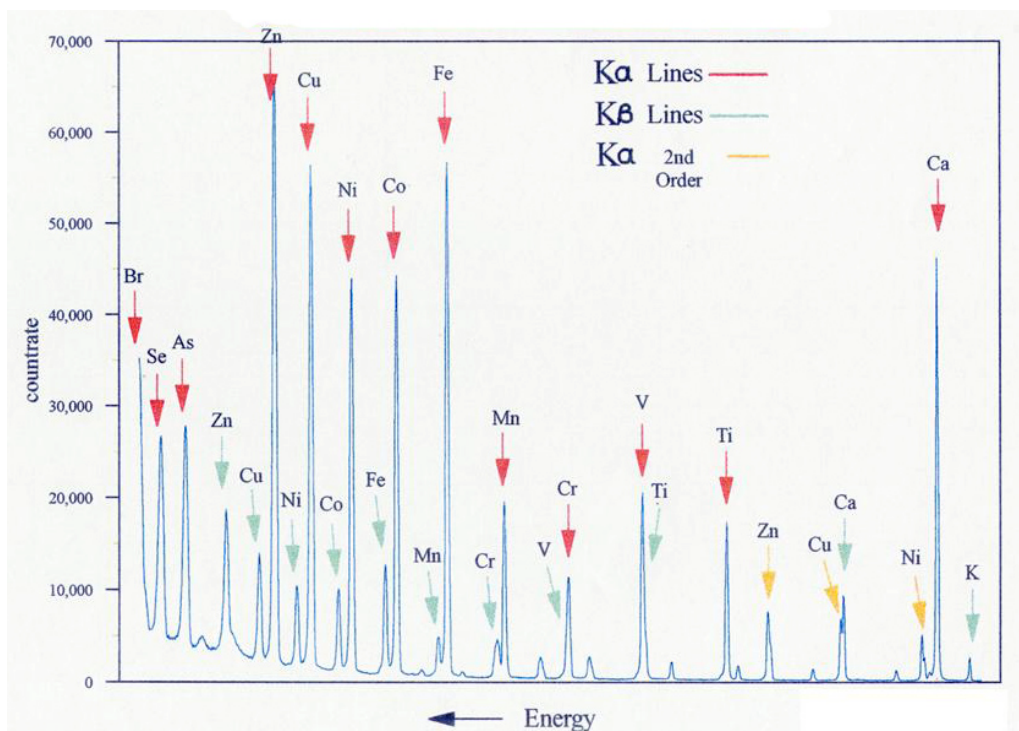
Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Κατόπιν το σήμα αυτό

επεξεργάζεται από κάποιον Y/H και έτσι προκύπτει το φάσμα των ακτίνων X, το οποίο παρέχει και την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση (εικόνα 8) [11].



Εικόνα 10: Τρόπος λειτουργίας XRF [11].

Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών (εικόνα 9). Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημιποσοτική ή ποσοτική ανάλυση) [7].



Εικόνα 11: Τυπικό Φάσμα XRF [12].

2.5 Πηγές ακτίνων X - Πρωτογενής ακτινοβολία

Οι πηγές ακτίνων X, οι οποίες και θα δώσουν την πρωτογενή ακτινοβολία, είναι είτε ραδιοϊσοτοπικές πηγές είτε λυχνίες ακτίνων X. Όπως έχει λεχθεί η ενέργεια της πρωτογενούς ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στιβάδων K και L στα υπό διέγερση άτομων.

Στην περίπτωση ραδιοϊσοτοπικών πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία ([πίνακας 1](#)). Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα. Έτσι ένα δείγμα μπορεί να μελετηθεί με διάφορες πηγές. Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν δείγματα με πηγές χαλκού, σιδήρου και αμερίκιου. Εναλλακτικά, για την ακτινοβολήση ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνιών ακτίνων X. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας ([πίνακας 2](#)) [7].

Πίνακας 1. Συνήθη ραδιοϊσότοπα για φασματοσκοπία XRF [7].

Ισότοπο	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολία	Ενέργεια (keV)	Διεγειρόμενα στοιχεία
Fe-55	2.7 y	Mn K	5.9	Al-Cr
Co-57	270 d	Fe K	6.4	<Cf
		γ	14.4	
		γ	122	
		γ	136	
Cd-109	1.3 y	Ag K	22.2	Ca-Tc
		γ	88	W-U
Am-241	470 y	Np L	14-21	Sn-Tm
		γ	26	

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά μερικών λυχνιών ακτίνων X [7].

Υλικό ανόδου	Τάση ανόδου (kV)	Ρεύμα (mA)	Διεγειρόμενα στοιχεία
Ca (ακτίνες K)	8-10	0.1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνες L)	3-5	0.1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνες K)	35	0.1-1	K-Sn (ακτίνες K), Cd-U (ακτίνες L)
Ti (ακτίνες K)	10	0.1-1	Cl, K, Ca
Mo (ακτίνες K)	30	0.1-1	K-Y (ακτίνες K), Cd-U (ακτίνες L)
W	35	0.1-1	K-Sn (ακτίνες K), Tb-U (ακτίνες L)
W	50	0.1-1	Zn-Ba (ακτίνες K), Tb-U (ακτίνες L)

2.6 Δείγματα

Τα δείγματα τα οποία μπορεί να μετρήσει μια τυπικά διάταξη XRF είναι στερεά και υγρά, ενώ γενικά δεν μπορεί να μετρήσει δείγματα πολύ μικρού μεγέθους (2-5 microns), όπως αυτά που μετράει η μέθοδος EPMA (Electron probe micro-analyzer)[13]. Συνεπώς η XRF μετράει μεγαλύτερου μεγέθους δείγματα, χωρίς να τα καταστρέφει, ενώ έχει και μεγάλη ακρίβεια. Στην παρούσα διατριβή μετρήθηκαν μόνο στερεά δείγματα, διαφορετικής σύστασης κάθε φορά, ενώ ένα μεγάλο μέρος της εργασίας είχε ως στόχο την ανάλυση στερεών δειγμάτων ιζήματος από παραλίες.

Προετοιμασία δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων ποικίλει και είναι ανάλογη με τι και που πρέπει να μετρηθεί (στο πεδίο ή στο εργαστήριο). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ακρίβεια της ανάλυσης. Τα δείγματα αν είναι χοντρόκκοκα μπορούν πιεστούν και διασπαστούν πριν την ανάλυση, ώστε να μειωθούν τα διάκενα μεταξύ τους και να υπάρξει καλύτερη κατανομή των στοιχείων. Κατόπιν τα δείγματα τοποθετούνται σε λεπτά δισκία τα οποία μπορούν να τοποθετηθούν απευθείας στην διάταξη XRF. Η ξήρανση του περιεχομένου των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος [7].

Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Kapton, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα [7].

2.7 Ανίχνευση δευτερογενούς ακτινοβολίας X – Ανιχνευτές ακτίνων X

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X επιτυγχάνεται συνήθως με ανιχνευτές στερεάς κατάστασης ([πίνακας 3](#)). Λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας, συνήθως χρησιμοποιούνται ανιχνευτές τύπου Si (Li) και HPGe, οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου.

Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI₂, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες ~-30°C. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe, η ευκολία ψύξης

και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF [7].

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά επιδόσεων των συνηθέστερων ανιχνευτών ακτίνων X [7].

	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI ₂
Διακριτική ικανότητα (eV) (FWHM στα 5.9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N ₂	Υγρό N ₂	Peltier	Peltier	Peltier

2.8 Βαθμονόμηση διάταξης XRF

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF. Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος [7]. Στην παρούσα διατριβή έγινε βαθμονόμηση της διάταξης, καθώς επίσης κατασκευάστηκαν και οι καμπύλες αναφοράς, μικρής και μεγάλης συγκέντρωσης, για τα στοιχεία σίδηρο, Fe και θείο, S.

Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να μετρηθούν με την φασματοσκοπία XRF, καθορίζονται τόσο από τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος όσο και από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm [7]. Στην παρούσα

διατριβή ως πρωτογενής πηγή ακτίνων X χρησιμοποιήθηκαν ραδιοϊσοτοπικές πηγές. Κάθε πηγή μπορεί να αναλύσει στοιχεία τα οποία βρίσκονται πίσω από αυτή (πίνακας 4), δηλ. Εκπέμπουν μικρότερη ενέργεια από αυτή, ενώ η ακρίβεια της μέτρησης εξαρτάται από το στοιχείο που θα χρησιμοποιηθεί και από το χρόνο που θα ακτινοβοληθεί το δείγμα. Παρακάτω παρατίθενται οι φασματικές γραμμές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην αναλυτική χημεία, με βάση το μήκος κύματος τους:

Πίνακας 4. Φασματικές γραμμές ραδιοϊσοτοπικές πηγών ακτίνων X κατά φθίνουσα σειρά του μήκος κύματος [12].

Στοιχείο	Γραμμή	Μήκος κύματος (nm)	Στοιχείο	Γραμμή	Μήκος κύματος (nm)	Στοιχείο	Γραμμή	Μήκος κύματος (nm)	Στοιχείο	Γραμμή	Μήκος κύματος (nm)
Li	Kα	22.8	Ni	Kα ₁	0.1658	I	La ₁	0.3149	Pt	La ₁	0.1313
Be	Kα	11.4	Cu	Kα ₁	0.1541	Xe	La ₁	0.3016	Au	La ₁	0.1276
B	Kα	6.76	Zn	Kα ₁	0.1435	Cs	La ₁	0.2892	Hg	La ₁	0.1241
C	Kα	4.47	Ga	Kα ₁	0.1340	Ba	La ₁	0.2776	Tl	La ₁	0.1207
N	Kα	3.16	Ge	Kα ₁	0.1254	La	La ₁	0.2666	Pb	La ₁	0.1175
O	Kα	2.362	As	Kα ₁	0.1176	Ce	La ₁	0.2562	Bi	La ₁	0.1144
F	Kα _{1,2}	1.832	Se	Kα ₁	0.1105	Pr	La ₁	0.2463	Po	La ₁	0.1114
Ne	Kα _{1,2}	1.461	Br	Kα ₁	0.1040	Nd	La ₁	0.2370	At	La ₁	0.1085
Na	Kα _{1,2}	1.191	Kr	Kα ₁	0.09801	Pm	La ₁	0.2282	Rn	La ₁	0.1057
Mg	Kα _{1,2}	0.989	Rb	Kα ₁	0.09256	Sm	La ₁	0.2200	Fr	La ₁	0.1031
Al	Kα _{1,2}	0.834	Sr	Kα ₁	0.08753	Eu	La ₁	0.2121	Ra	La ₁	0.1005
Si	Kα _{1,2}	0.7126	Y	Kα ₁	0.08288	Gd	La ₁	0.2047	Ac	La ₁	0.0980
P	Kα _{1,2}	0.6158	Zr	Kα ₁	0.07859	Tb	La ₁	0.1977	Th	La ₁	0.0956
S	Kα _{1,2}	0.5373	Nb	Kα ₁	0.07462	Dy	La ₁	0.1909	Pa	La ₁	0.0933
Cl	Kα _{1,2}	0.4729	Mo	Kα ₁	0.07094	Ho	La ₁	0.1845	U	La ₁	0.0911

Ar	$K\alpha_{1,2}$	0.4193	Tc	$K\alpha_1$	0.06751	Er	$L\alpha_1$	0.1784	Np	$L\alpha_1$	0.0888
K	$K\alpha_{1,2}$	0.3742	Ru	$K\alpha_1$	0.06433	Tm	$L\alpha_1$	0.1727	Pu	$L\alpha_1$	0.0868
Ca	$K\alpha_{1,2}$	0.3359	Rh	$K\alpha_1$	0.06136	Yb	$L\alpha_1$	0.1672	Am	$L\alpha_1$	0.0847
Sc	$K\alpha_{1,2}$	0.3032	Pd	$K\alpha_1$	0.05859	Lu	$L\alpha_1$	0.1620	Cm	$L\alpha_1$	0.0828
Ti	$K\alpha_{1,2}$	0.2749	Ag	$K\alpha_1$	0.05599	Hf	$L\alpha_1$	0.1570	Bk	$L\alpha_1$	0.0809
V	$K\alpha_1$	0.2504	Cd	$K\alpha_1$	0.05357	Ta	$L\alpha_1$	0.1522	Cf	$L\alpha_1$	0.0791
Cr	$K\alpha_1$	0.2290	In	$L\alpha_1$	0.3772	W	$L\alpha_1$	0.1476	Es	$L\alpha_1$	0.0773
Mn	$K\alpha_1$	0.2102	Sn	$L\alpha_1$	0.3600	Re	$L\alpha_1$	0.1433	Fm	$L\alpha_1$	0.0756
Fe	$K\alpha_1$	0.1936	Sb	$L\alpha_1$	0.3439	Os	$L\alpha_1$	0.1391	Md	$L\alpha_1$	0.0740
Co	$K\alpha_1$	0.1789	Te	$L\alpha_1$	0.3289	Ir	$L\alpha_1$	0.1351	No	$L\alpha_1$	0.0724

Κεφάλαιο 3 – Βαρέα μέταλλα

3.1 Βαρέα Μέταλλα – Γενικά

Η παρούσα διατριβή εστιάζεται στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό βαρέων μετάλλων σε ιζήματα παραλιών. Τα βαρέα μέταλλα αυτά μπορεί να προέρχονται από πληθώρα διεργασιών (π.χ. από εξόδους βιολογικών καθαρισμών, από χρώματα σκαφών κ.α.), ενώ η μέτρηση τους επιτυγχάνεται με την μέθοδο XRF. Συνεπώς μια εισαγωγή για τα βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητη.

Με τον όρο βαρέα μέταλλα νοείται οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο, το οποίο έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικό ή δηλητηριώδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. υδράργυρος, Hg, κάδμιο, Cd, μόλυβδος, Pb κ.α.). Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ούτε να καταστραφούν. Μπορούν να εισαχθούν σε πολύ μικρές ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί η ευεξία και ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να γίνουν τοξικά [14]. Παραδείγματος χάριν, δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει, από τη μόλυνση πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου, όπως εικάζεται ότι συνέβη στην αρχαία Ρώμη), από υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής ή μέσω της εισαγωγή στην τροφική αλυσίδα, όπως π.χ. αν ψάρια μολυσμένα με βαρέα μέταλλα καταναλωθούν από τον άνθρωπο, τότε αυτά θα καταλήξουν να συγκεντρώνονται στους ιστούς του.

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Όμως, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα

μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση [15].



Εικόνα 10: Μεταφορά των βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα [16].

Η βιοσυσσωρευση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Περιβαλλοντικούς: το είδος και η συγκέντρωση του ρύπου, ο χρόνος έκθεσης, κλπ
- Βιολογικούς: είδος, ηλικία, φύλο, ιστός/όργανο, βιολογικός κύκλος [17].

Το πιο γνωστό παράδειγμα περιβαλλοντικής ρύπανσης και βιοσυσσωρευσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία το 1932 έως το 1968 [18]. Από το 1932 η εταιρία Chisso έριχνε λύματα που περιείχαν υδράργυρο στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Ο υδράργυρος συσσωρευόταν στο θαλάσσιο οικοσύστημα και τελικά οδήγησε σε δηλητηρίαση του τοπικού πληθυσμού. Το 1952, τα πρώτα κρούσματα δηλητηρίασης υδραργύρου εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία, προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο.



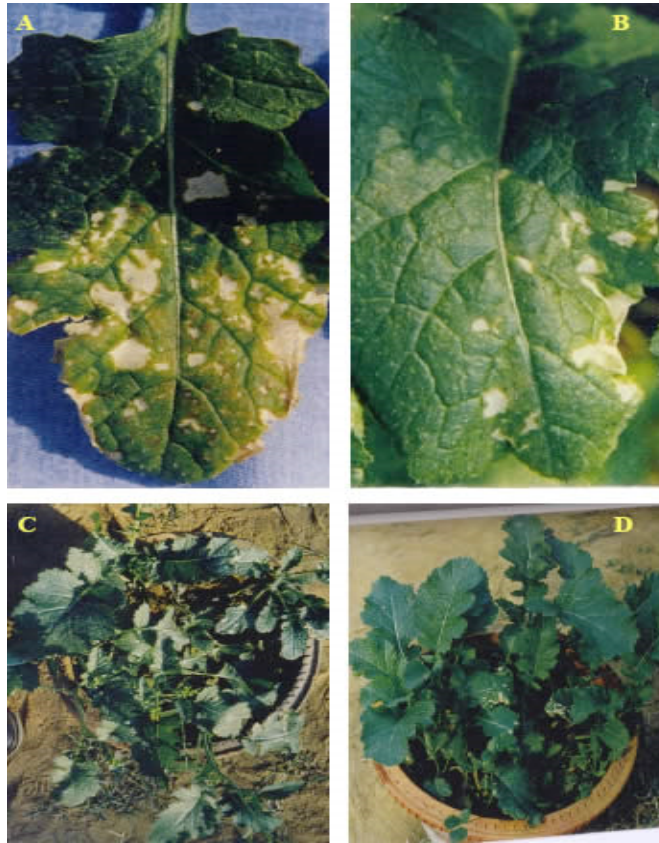
Εικόνα 11: Σωλήνας απόρροής λυμάτων από το εργοστάσιο της Chisso στην Μινιμάτα [18].

Εξαιτίας αυτού του γεγονότος η Ιαπωνία καθιέρωσε πιο αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία, ενώ η ασθένεια έγινε γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα.

Στην παρούσα διατριβή θα μελετηθεί κυρίως η μόλυνση από βαρέα μέταλλα σε ιζήμα παραλιών του νομού Χανίων. Κάποια από τα βαρέα μέταλλα τα οποία μπορεί να βρεθούν σε ιζήματα παραλιών είναι τα παρακάτω [14]:

3.2.1 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο βρίσκεται κυρίως στο φλοιό της γης και εμφανίζεται πάντα σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο, επίσης παράγεται από βιομηχανίες ως αναπόφευκτο υποπροϊόν του ψευδάργυρου, του μολύβδου και του χαλκού κατά την εξαγωγή τους. Αφού χρησιμοποιηθεί εισάγεται στο περιβάλλον, κυρίως μέσω του εδάφους. Η λήψη του καδμίου από τον άνθρωπο πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, από τρόφιμα τα οποία έχουν αυξημένη συγκέντρωση καδμίου.



Εικόνα 12: Φυτά μολυσμένα από Κάδμιο [19].

3.2.2 Κασσίτερος (Sn)

Ο κασσίτερος βρίσκεται σε διάφορες οργανικές ουσίες, ενώ οι οργανικοί δεσμοί κασσίτερου είναι οι πιο επικίνδυνες μορφές κασσίτερου για τον άνθρωπο. Οι ενώσεις κασσίτερου βρίσκονται σε έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, όπως η βιομηχανία χρωμάτων και η βιομηχανία πλαστικών, καθώς και στη γεωργία με τη χρήση των φυτοφαρμάκων.

3.2.3 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος είναι ένα μαλακό μέταλλο το οποίο είχε πολλές εφαρμογές κατά τη διάρκεια των αιώνων. Έχει χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές σε μεταλλικά προϊόντα, καλώδια και σωληνώσεις, αλλά και στα χρώματα και τα φυτοφάρμακα. Ο μόλυβδος προκαλεί καταστρεπτικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία και μπορεί να εισαχθεί στο ανθρώπινο σώμα μέσω της λήψης των τροφίμων (65%), του νερού (20%) και του αέρα (15%).

3.2.4 Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι μια ένωση που εμφανίζεται στο περιβάλλον μόνο σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Όμως το νικέλιο χρησιμοποιείται σε διάφορες ανθρώπινες εφαρμογές. Η πιο κοινή είναι η χρήση του ως συστατικό του χάλυβα και σε άλλα μεταλλικά προϊόντα. Μπορεί να βρεθεί, επίσης, σε διάφορα μεταλλικά αντικείμενα όπως τα κοσμήματα.

3.2.5 Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός είναι μια πολύ κοινή ουσία που εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον ενώ οι άνθρωποι τον χρησιμοποιούν ευρέως το χαλκό (βιομηχανία, γεωργία κλπ). Η παραγωγή του χαλκού έχει αυξηθεί τις τελευταίων δεκαετιών και για το λόγο αυτό, οι ποσότητες του χαλκού στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί.

3.2.6 Χρώμιο (Cr)

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν στο χρώμιο μέσω της αναπνοής, της βρώσης ή της πόσης και μέσω της δερματικής επαφής με το χρώμιο ή τις ενώσεις χρωμίου. Τα επίπεδα χρωμίου στον αέρα και το νερό είναι γενικά χαμηλά. Στο πόσιμο νερό τα επίπεδα χρωμίου είναι επίσης, συνήθως χαμηλά, αλλά το μολυσμένο νερό φρέατος μπορεί να περιέχει το επικίνδυνο χρώμιο, δηλαδή εξασθενές χρώμιο.

3.2.7 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο είναι μια πολύ κοινή ένωση που μπορεί να βρεθεί παντού στη γη. Το μαγγάνιο είναι ιχνοστοιχείο, δηλαδή απαραίτητο, τόσο για τον άνθρωπο, Όταν άνθρωπος λαμβάνει ποσότητες μικρότερες της συνιστώσας ημερήσιας συγκέντρωσης η υγεία του κινδυνεύει. Αλλά όταν η πρόσληψη είναι πάρα πολύ υψηλή τότε και πάλι υπάρχει κίνδυνος.

Κεφάλαιο 4 - Πειραματικές μετρήσεις

4.1 Περιγραφή πειραματικών μετρήσεων

Η παρούσα διατριβή έχει διττό πειραματικό κομμάτι. Αφενός μετρήθηκε η βαθμονόμηση της διάταξης XRF και παρήχθησαν καμπύλες βαθμονόμησης για χαμηλές και ψηλές συγκεντρώσεις. Κατόπιν έγιναν πειράματα για την απόδοση μήτρας γνωστής σύστασης, με προσθήκη διαφόρων στοιχείων. Το δεύτερο πειραματικό κομμάτι αναφέρεται στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του ιζήματος παραλιών του νομού Χανίων με την διαταξη XRF.

4.2 Πειραματικό μέρος 1: Καμπύλες βαθμονόμησης και βελτίωση απόδοσης μήτρας.

Αρχικά επιλέχθηκε η μήτρα την οποία θα χρησιμοποιούταν για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Η μήτρα που επιλέχθηκε ήταν το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), το οποίο ήταν σε μορφή σκόνης, συνεπώς ήταν απλό στην χρήση του καθώς η εισαγωγή του στα δοχεία μέτρησης ήταν εύκολη και δεν χρειαζόταν περαιτέρω τρίψιμο για να μειωθεί η διάμετρος των κόκκων του (όπως π.χ. στην περίπτωση του θείου (S), το οποίο ήταν σε μορφή νιφάδων (flakes)).

Κατόπιν έπρεπε να μετρηθεί η υγρασία της μήτρας, καθώς η υγρασία είναι σημαντικός παράγοντας και αυξημένο ποσοστό υγρασίας μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια των μετρήσεων. Η μέτρηση της υγρασίας έγινε με ξήρανση του δείγματος, με τον εξής τρόπο: προετοιμάστηκε δείγμα το οποίο ζυγίστηκε και κατόπιν τοποθετήθηκε σε κλίβανο με θερμοκρασία $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες. Στην συνέχεια το δείγμα μετρήθηκε μετά την ξήρανση του και από την διαφορά βάρους προέκυψε η σχετική υγρασία του δείγματος. Η υγρασία που μετρήθηκε ήταν μικρή και δεν αναμένεται να επηρεάσει τις μετρήσεις. Συγκεκριμένα το βάρος του δείγματος πριν την ξήρανση ήταν 3,11702 g, ενώ μετά την ξήρανση έγινε 3,11111 g, άρα η σχετική

υγρασία σε αυτό ήταν $\frac{3,11702 - 3,11111}{3,11702} = 0,1896\%$.

Το ποσοστό αυτό δεν επηρεάζει την ακρίβεια των μετρήσεων, ενώ παρέμεινε σταθερό ατα την διάρκεια των πειραμάτων.

Μετά την μέτρηση της υγρασία αποφασίστηκε να μετρηθεί το συστηματικό ανθρώπινο σφάλμα στην παραγωγή προτύπων δειγμάτων τα οποία και χρησιμοποιούνται στην Μέθοδο Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (Standart Addition Method). Σύμφωνα με την μέθοδο χρησιμοποιείται κάποιο στοιχείο το οποίο έχει ουδέτερες ιδιότητες ως μήτρα. Στη συνέχεια παρασκευάζονται δείγματα τα οποία ντοπάρονται με ουσία γνωστής συγκέντρωσης κάθε φορά. Μετά αυτά τα δύο συστατικά αναδεύονται και μετά τα αναδευμένα δείγματα μετρούνται από την διάταξη. Μια ακόμα συνηθισμένη παραλλαγή της μεθόδου είναι η προσθήκη μίας ή περισσότερων δόσεων πρότυπου διαλύματος ή ουσίας του αναλύτη, σε ίσες ποσότητες δείγματος (όπως πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη θείου για σταθερή κάθε φορά συγκέντρωση του 0,5%).

Με τον τρόπο αυτό η μήτρα του δείγματος είτε παραμένει αναλλοίωτη ή μεταβάλλεται η συγκέντρωσης της στο δείγμα, ενώ αυτό που διαφοροποιείται μετά από κάθε προσθήκη είναι η συγκέντρωση του αναλύτη. Μετά την μέτρηση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ο υπολογισμός του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά με διάφορους τύπους [21]. Έτσι ετοιμάστηκαν 8 πρότυπα δείγματα, συνολικού βάρους 2 g το καθένα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα το ανθρακικό ασβέστιο (CCaCO_3), η οποία ντοπάρωνταν κάθε φορά με θείο 0,01 g (S), ώστε η συγκέντρωση του στο δείγμα να είναι 0,5 %. Στη συνέχεια τα δείγματα μετρήθηκαν με πηγή σιδήρου (Fe), τα 5 από αυτά για χρόνο περίπου 600 s ενώ τα υπόλοιπα για 2.000, 3.000 και 6.000 περίπου δευτερόλεπτα, ώστε να μετρηθούν και τυχόν διαφοροποιήσεις με τον χρόνο. Τα σημαντικά ψηφία που χρησιμοποιήθηκαν είναι όσα και του ζυγού ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε στις μέτρησεις, δηλαδή 5.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το θείο (S) ήταν σε μορφή νιφάδων (flakes) και έπρεπε να κονιορτοποιηθεί. Αυτή η διαδικασία δεν ήταν πάντα ομοιόμορφη, καθώς η διάμετρος των κόκκων του κονιορτοποιημένου θείου δεν ήταν σταθερή, με αποτέλεσμα την εισαγωγή κάποιου τυχαίου σφάλματος στην διαδικασία της ζύγισης των δειγμάτων. Συνεπώς η συγκέντρωση του θείου (S) στο δείγμα να μην είναι ακριβώς 0,5 %, αλλά να παρουσιάζει κάποιες διαφοροποιήσεις. Αυτό το τυχαίο ανθρώπινο σφάλμα όμως μπορεί να βρεθεί και στην συνέχεια να υπολογιστεί το συστηματικό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω:

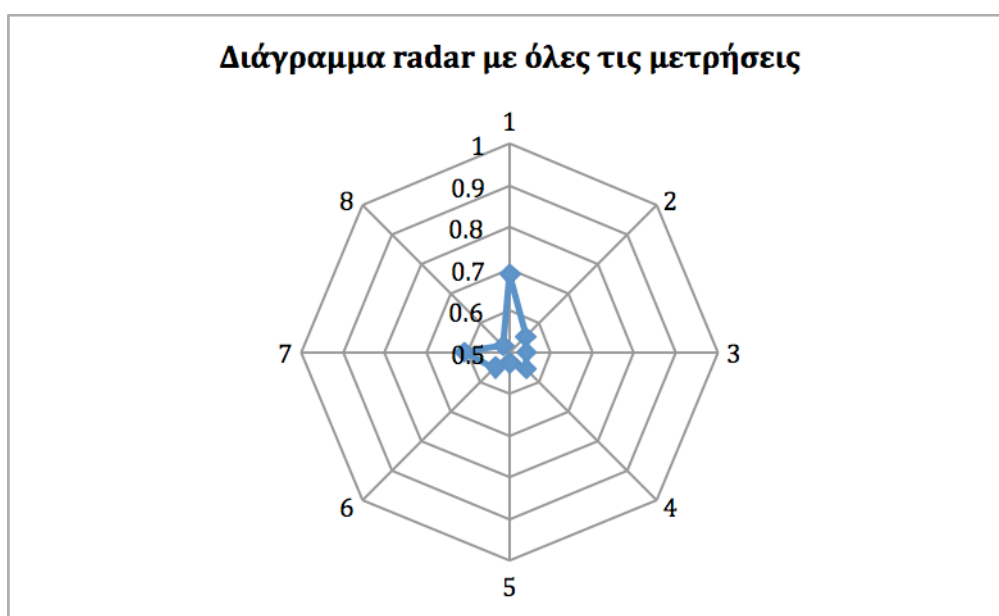
Πίνακας 5: Μετρήσεις θείου (S) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃).

A/A	CaCO ₃ (g)	S (g)	Σύνολο	Συγκέντρωση S %	Συγκέντρωση Ca%
1	2,03505	0,01407	2,04912	0,68663	99,31336
2	2,00647	0,01115	2,01762	0,55263	99,44737
3	2,00475	0,01088	2,01563	0,53978	99,46022
4	2,00627	0,01122	2,01749	0,55613	99,44386
5	2,00450	0,01060	2,01510	0,52602	99,47397
6	2,00763	0,01107	2,01870	0,54837	99,45163
7	2,00643	0,01227	2,01870	0,60781	99,39218
8	1,99932	0,01049	2,00981	0,52193	99,47806
Μέση τιμή	2,00880	0,01147	2,02027	0,56741	99,43258
Τυπική απόκλιση	0,01020	0,00111	0,01123	0,05136	0,05136
RSD	0,00508	0,09646	0,00556	0,09051	0,00052
RSD %	0,50786	9,64576	0,55608	9,05075	0,05165

Συνέχεια πίνακα 5.

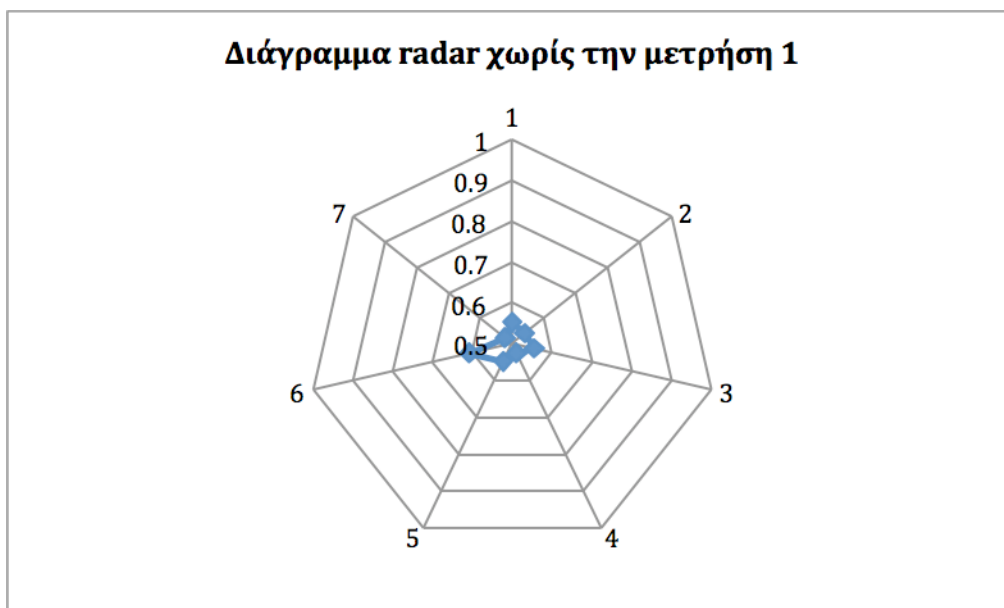
A/A	Χρόνος (s)	Ca (counts)	S (counts)	Ca counts/sec	S counts/sec
1	610	272.824	488	447,25246	0,80000
2	640	281.796	244	440,30625	0,38125
3	606	266.573	302	439,88944	0,49835
4	606	267.440	302	441,32013	0,49835
5	2.102	932.954	1.075	443,84110	0,51142
6	3.012	1.341.042	1.604	445,23307	0,53254
7	6.614	2.970.083	3.476	449,06002	0,52555
8	602	268.009	273	445,19767	0,45349
Μέση τιμή	-	-	-	444,01252	0,52512
Τυπική απόκλιση	-	-	-	3,10007	0,11350
RSD	-	-	-	0,00698	0,21615
RSD %	-	-	-	0,69819	21,61491

Αρχικά θα πρέπει να αναφέρουμε τα τυχαία σφάλματα σε αυτές τις μετρήσεις και να τα αφαιρέσουμε, ώστε να είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τα συστηματικά. Τα τυχαία σφάλματα είναι αυτά τα οποία αναιρούνται (μειώνονται) όταν αυξήσουμε τον αριθμό των μετρήσεων [20]. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα οι τιμές οι οποίες απέχουν από την προσδοκώμενη συγκέντρωση (θείο 0,5% και ανθρακικό ασβέστιο 99,5%) και συνεπώς η ζήτηση της ποσότητας θείου περιέχει τυχαίο σφάλμα, είναι οι τιμές 1 (θείο 0,68663%) και 7 (θείο 0,60781). Πραγματοποιώντας το διάγραμμα ρανταρ για όλες τις μετρήσεις μπορούμε να δούμε και σχηματικά τα τυχαία σφάλματα. Αρχικά παρατηρούμε ότι έχουμε κακή ακρίβεια και κακή επαναληψιμότητα χρησιμοποιώντας όλα τα ποτελέσματα:



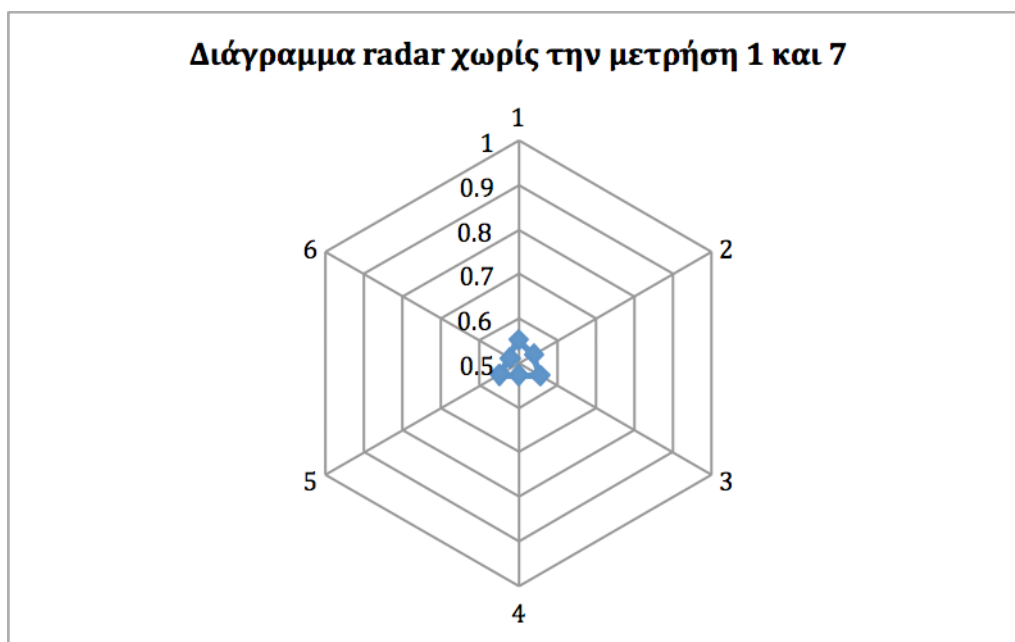
Εικόνα 13: Διάγραμμα ραντάρ στο οποίο παρουσιάζεται η κακή ακρίβεια και κακή επαναληψιμότητα αν λάβουμε υπόψη όλες τις μετρήσεις.

Αν αφαιρέσουμε την τιμή 1, η οποία διαφέρει κατα 37% από την επιθυμητή συγκέντρωση του θείου (0,5% του δείγματος) τότε παρατηρούμε ότι αυξάνεται η ακρίβεια αλλά η επαναληψιμότητα δεν είναι καλή. Στο παρακάτω διάγραμμα ραντάρ, η μέτρηση 7 (η οποία τώρα κατέχει την τιμή 6 μετά την αφαίρεση της πρώτης μέτρησης) προκαλεί ένα σημαντικό σφάλμα στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Το τυχαίο αυτό σφάλμα ήταν αναμενόμενο αφού η μέτρηση 7 διαφέρει κατα 21,6% από την αναμενόμενη συγκέντρωση (0,5%).



Εικόνα 14: Διάγραμμα ραντάρ στο οποίο παρουσιάζεται η καλή ακρίβεια και κακή επαναληψιμότητα αν δεν λάβουμε υπόψη την μετρήση 1.

Όπως φαίνεται και απ την εικόνα 14, για να αυξήσουμε την επαναληψιμότητα πρέπει να αφαιρέσουμε και την μέτρηση 7 (τιμή 6). Μετά και αυτή την αφαίρεση υπάρχει και η επιθυμητή ακρίβεια και η επιθυμητή για ώστε να εν υπολογισμό του συστηματικού σφάλματος. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των πέντε εναπομείνουσων μετρήσεων φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 15: Διάγραμμα ραντάρ στο οποίο παρουσιάζεται η καλή ακρίβεια και καλή επαναληψιμότητα αν δεν λάβουμε υπόψη την μετρήση 1 και 7.

Από τις εναπομένουσες μετρήσεις είναι δυνατόν να υπολογιστεί το συστηματικό σφάλμα των μετρήσεων και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, μέσω της τυπικής τους απόκλισης και της σχετικής τους τυπικής απόκλισης (RSD).

Πίνακας 6: Μετρήσεις θείου (S) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) μετά την αφαίρεση των μετρήσεων 1 και 7.

A/A	CaCO ₃ (g)	S (g)	Σύνολο	Συγκέντρωση S %	Συγκέντρωση Ca%
2	2,00647	0,01115	2,01762	0,55263	99,44737
3	2,00475	0,01088	2,01563	0,53978	99,46022
4	2,00627	0,01122	2,01749	0,55613	99,44386
5	2,00450	0,01060	2,01510	0,52602	99,47397
6	2,00763	0,01107	2,01870	0,54837	99,45163
8	1,99932	0,01049	2,00981	0,52193	99,47806
Μέση τιμή	2,00482	0,01090	2,01573	0,54081	99,45918
Τυπική απόκλιση	0,00268	0,00027	0,00291	0,01296	0,01296
RSD	0,00134	0,02518	0,00145	0,02396	0,00013
RSD %	0,13365	2,51847	0,14456	2,39647	0,01303

Συνέχεια πίνακα 6

Χρόνος (s)	Ca (counts)	S (counts)	Ca counts/sec	S counts/sec
640	281.796	244	440,30625	0,38125
606	266.573	302	439,88944	0,49835
606	267.440	302	441,32013	0,49835
2.102	932.954	1.075	443,84110	0,51142
3.012	1.341.042	1.604	445,23307	0,53254
602	268.009	273	445,19767	0,45349
Μέση τιμή			442,63128	0,47923
Τυπική απόκλιση			2,21592	0,04979
RSD			0,00501	0,10389
RSD %			0,50063	10,38857

Κατόπιν θα υπολογιστεί το τυχαίο σφάλμα ή αβεβαιότητα) των μετρήσεων από την σχέση $\mu = x_{mean} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$, όπου μ η ζητούμενη αβεβαιότητα για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, η οποία προκύπτει για το:

- Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = 2,00482 \pm 0,00333$$

- Για το θείο (S)

$$\mu_S = 0,01090 \pm 0,00034$$

ενώ για την απόδοση του:

- Ανθρακικού ασβεστίου (Ca counts/sec)

$$\mu_{\text{Ca/s}} = 442,63128 \pm 2,75099$$

- Θείο (S counts/sec)

$$\mu_{\text{S/s}} = 0,47923 \pm 0,06181$$

Από τον παραπάνω πίνακα και από την αβεβαιότητα που υπολογίστηκε είναι εμφανές πως η δημιουργία δειγμάτων πολύ μικρής συγκέντρωσης ($\leq 0,5\%$) επιφέρει αβεβαιότητα. Βέβαια η αβεβαιότητα αυτή, όπως αναφέρθηκε, προέκυψε και από την φύση των δειγμάτων, καθώς το θείο ήταν σε μορφή νιφάδων (flakes) και έπρεπε να κονιορτοποιηθεί, αλλά το τελικό αποτέλεσμα δεν ήταν πάντα ομοιόμορφο, εισάγοντας έτσι ένα επιπλέον σφάλμα στην μέτρηση. Για την μείωση αυτής της αβεβαιότητας αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί διπλάσια ποσότητα δείγματος (4 g), η οποία είναι και η μέγιστη επιτρεπτή (εξαιτίας των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοχείων ανάλυσης) για την σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς η ανάδευση δείγματος με παραπάνω ποσότητα θα ήταν ελλείψεις.

4.2.1 Παραγωγή Καμπύλων βαθμονόμησης

Καμπύλη θείου (S)

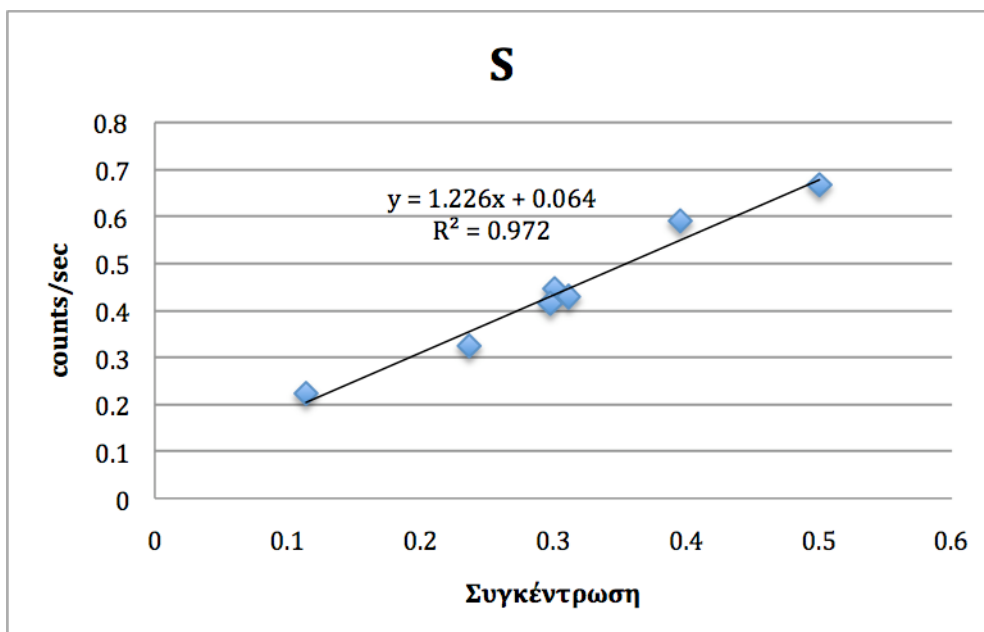
Στη συνέχεια ξαναχρησιμοποιήθηκε η Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (Standart Addition Method) για να παραχθούν καμπύλες βαθμονόμησης ώστε να μετρηθεί η βαθμονόμηση της διάταξης. Η Μέθοδος Γνωστής Προσθήκης πραγματοποιήθηκε κρατώντας σταθερό το βάρος κάθε δείγματος (περίπου 4 g), ενώ

πάλι χρησιμοποιήθηκε σαν μήτρα ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο ντοπάρονταν με θείο (S), ενώ ως πηγή χρησιμοποιήθηκε πάλι ο σίδηρος (Fe). Η ποσότητα του δείγματος διπλασιάστηκε ώστε να μειωθούν τα τυχαία σφάλματα και να αυξηθεί η απόδοση του δείγματος, αφού με αυτό τον τρόπο το θείο ανιχνεύεται ευκολότερα, και συνεπώς ήταν αναμενόμενη η αύξηση της απόδοσης των δειγμάτων.

Έτσι δημιουργήθηκαν τα παρακάτω δείγματα με γνωστές συγκεντρώσεις (από 0,1 - 0,5%), τα οποία μετά την κατασκευή τους αναδεύτηκαν για 5 λεπτά και μετά μετρήθηκαν από την διάταξη. Ως ικανοποιητικός χρόνος μέτρησης είχαν επιλεγεί τα 600 sec, αλλά αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις και για μεγαλύτερο χρόνο (από 600 sec έως 57.000 sec) ώστε να μετρηθούν τυχόν διαφορές της απόδοσης με τον χρόνο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 7: Μετρήσεις θείου (S) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης του θείου (S).

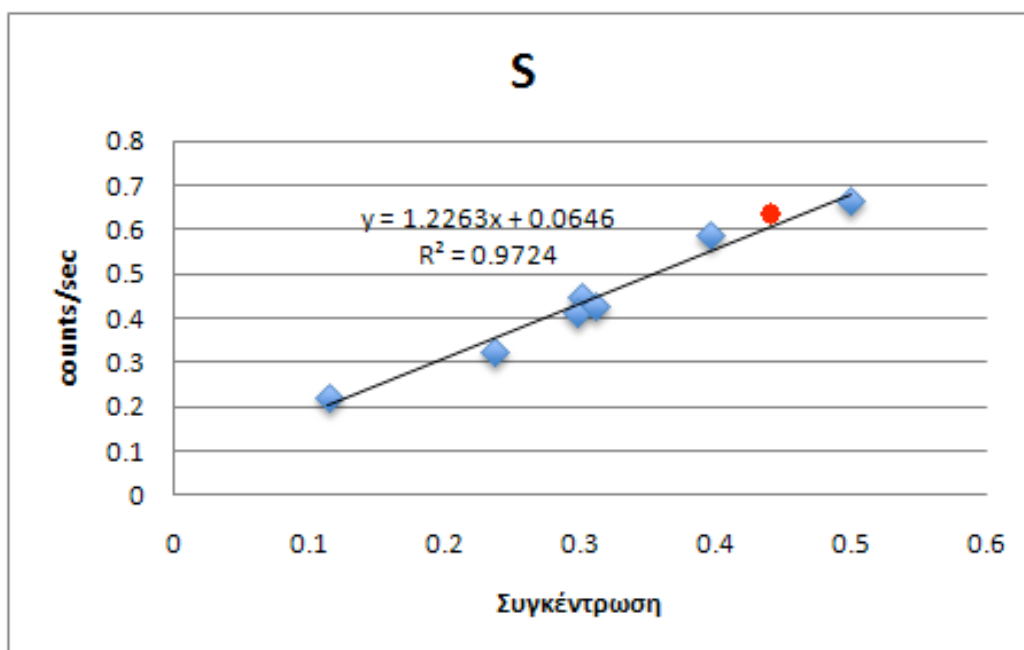
Ανθρακικό ασβέστιο g (CaCO₃)	θείο g (S)	Συνολικό βάρος (g)	S %	Χρόνος (s)	Counts S	Counts/sec S
4,00150	0,00456	4,00606	0,11383	57.367	12.809	0,22328
3,99749	0,00948	4,00697	0,23659	2.490	808	0,32450
3,99595	0,01206	4,00801	0,30090	632	282	0,44620
3,99628	0,01193	4,00821	0,29764	781	324	0,41485
4,00195	0,01250	4,01445	0,31138	2.805	1.204	0,42923
4,00483	0,01590	4,02073	0,39545	2.452	1.448	0,59054
3,99836	0,02010	4,01846	0,50019	932	622	0,66738



Εικόνα 16: Ευθεία βαθμονόμησης θείου με μήτρα ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 7, αλλά και από την εικόνα 16, η βαθμονόμηση του οργάνου για το θείο είναι πολύ καλή καθώς η ευθεία έχει μεγάλη ακρίβεια ($R^2 = 0,9724$). Επίσης αυξήθηκε και η απόδοση της στήλης με την προσθήκη διπλάσιας ποσότητας δείγματος, καθώς για συγκέντρωση 0,5% θείου η μέση απόδοση για 2 g ήταν 0,47923 counts/sec και για 4 g έγινε 0,66738 counts/sec.

Κατόπιν δείγμα με γνωστή συγκέντρωση ($S = 0,46572\%$) τοποθετήθηκε στην διάταξη. Θεωρώντας πως η συγκέντρωση της ήταν άγνωστη χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω ευθεία για την εύρεση της συγκέντρωσης και ταυτοποίησης της με την πραγματική.



Εικόνα 17: Ταυτοποίηση δείγματος γνωστής συγκέντρωσης με την ευθεία βαθμονόμησης θείου με μήτρα ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι η καμπύλη βαθμονόμησης δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Καμπύλη βαθμονόμησης Σιδήρου

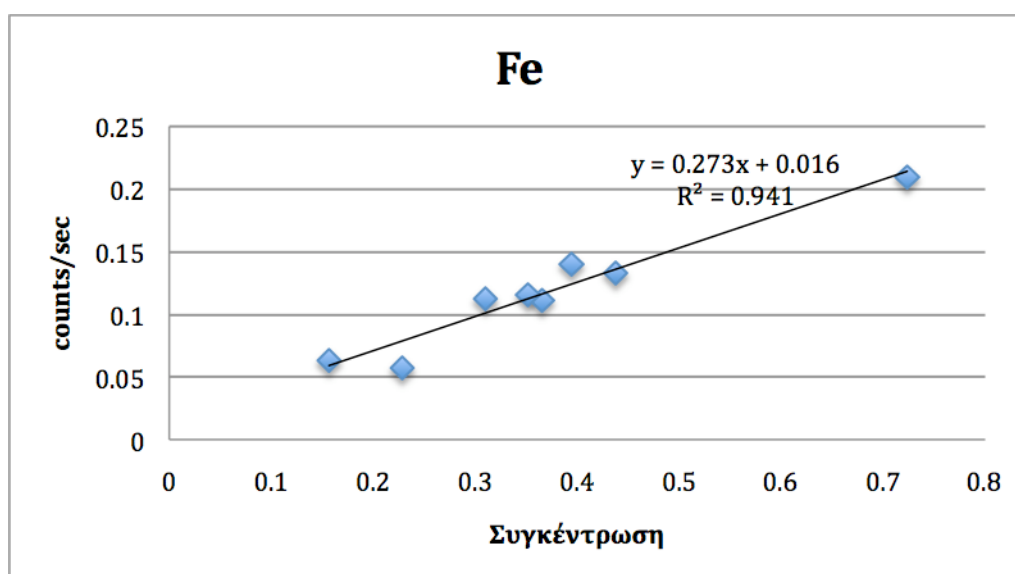
Στη συνέχεια δοκιμάστηκε και η πηγή καδμίου (Cd). Αυτή τη φορά η μήτρα (CaCO_3) ντοπάροταν με σίδηρο (Fe), ο οποίος ήταν σε μορφή ομοιόμορφης σκόνης, πράγμα το οποίο διευκόλυνε την διαδικασία των μετρήσεων και ελαχιστοποιούσε τα σφάλματα. Επιλέχθηκε και πάλι ως βάρος των δειγμάτων τα 4g. Επίσης ένα ακόμα σφάλμα το οποίο έπρεπε να μετρηθεί είναι η διαφορά στις απόδόσεις (counts/sec) αν η ολοκλήρωση γίνει μέσω του προγράμματος μέτρησης ή μέσω εξειδικευμένου προγράμματος ολοκλήρωσης (AXIL). Έτσι τα αποτελέσματα των τελευταίων μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν και ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με το λογισμικό πρόγραμμα AXIL, ώστε να μετρηθούν τυχόν διαφορές τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 8: Μετρήσεις σιδήρου (Fe) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) με μη επεξεργασμένα αποτελέσματα, για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης του σιδήρου.

Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO ₃) g	Σιδήρος (Fe) g	Συνολικό βάρος (g)	Ποσοστό % σιδήρου	Χρόνος (sec)	Counts Fe	Counts/sec Fe
4,00303	0,00628	4,00931	0,15664	4.165	263	0,06314
4,00126	0,00916	4,01042	0,22841	577	33	0,05719
4,0018	0,01468	4,01648	0,36549	702	78	0,11111
4,00125	0,01412	4,01537	0,35165	727	84	0,11554
4,00098	0,01244	4,01342	0,30996	3.897	438	0,11239
4,00087	0,01584	4,01671	0,39435	1.136	159	0,13996
3,99924	0,01758	4,01682	0,43766	11.743	1561	0,13293
4,00011	0,02915	4,02926	0,72346	6.280	1316	0,20955

Κατόπιν με τα παραπάνω αποτελέσματα σχεδιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης (ευθεία ελαχίστων τετραγώνων) για τα μη επεξεργασμένα αποτελέσματα:



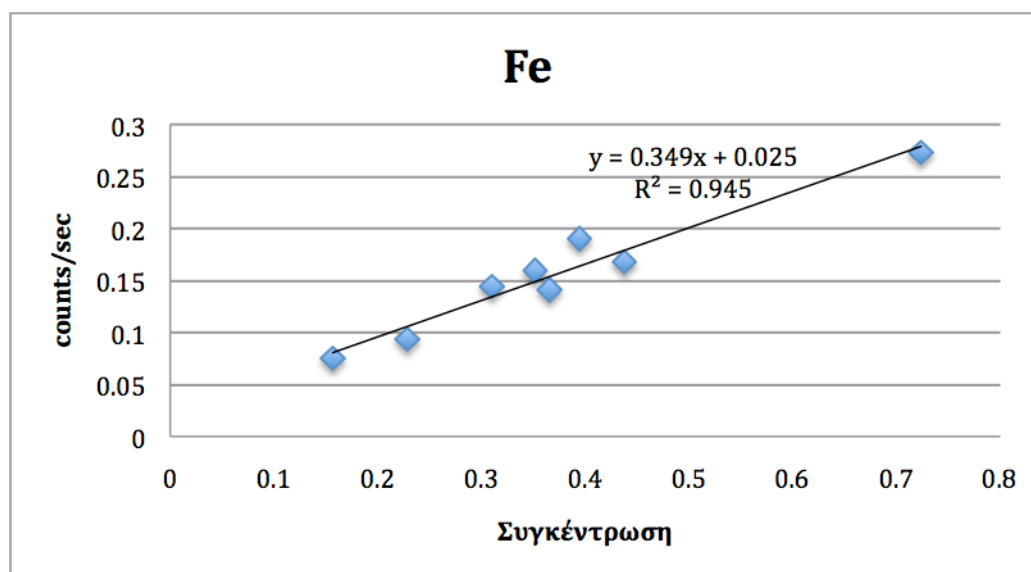
Εικόνα 18: Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) χωρίς περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Στην εικόνα 18 το διάγραμμα που παρουσιάζεται έχει στον άξονα τον y την απόδοση (counts/sec) και στον άξονα των x την συγκέντρωση. Τα παραπάνω αποτελέσματα εξήχθησαν από τον Y/H της διάταξης XRF, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τα αποτελέσματα έχουν πολύ καλή ακρίβεια ($R^2 = 0,9417$), αλλά χωρίς την περαιτέρω επεξεργασία τους με το λογισμικό πρόγραμμα AXIL, τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να έχουν συστηματικό σφάλμα. Συνεπώς αποφασίστηκε τα πειράματα να ξανά

επαναληφθούν και τα τελικά αποτελέσματα να εκφραστούν χωρίς και με επεξεργασία με το λογισμικό πρόγραμμα AXIL. Έτσι έχουμε:

Πίνακας 9: Μετρήσεις σιδήρου (Fe) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) με επεξεργασμένα αποτελέσματα από το λογισμικό πρόγραμμα AXIL, για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης του σιδήρου.

Ανθρακικό ασβέστιο g (CaCO ₃)	Σιδήρος g (Fe)	Συνολικό βάρος (g)	Ποσοστό % σιδήρου	Χρόνος (sec)	Κορυφή 6.4 KeV	Counts/sec για 6.4 KeV
4,00303	0,00628	4,00931	0,15664	4.165	313	0,07515
4,00126	0,00916	4,01042	0,22841	577	54	0,09359
4,0018	0,01468	4,01648	0,36549	702	99	0,14102
4,00125	0,01412	4,01537	0,35165	727	116	0,15956
4,00098	0,01244	4,01342	0,30996	3.897	562	0,14421
4,00087	0,01584	4,01671	0,39435	1.136	216	0,19014
3,99924	0,01758	4,01682	0,43766	11.743	1.971	0,16785
4,00011	0,02915	4,02926	0,72346	6.280	1.715	0,27309



Εικόνα 19: Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) με επεξεργασία των αποτελεσμάτων από το λογισμικό πρόγραμμα AXIL.

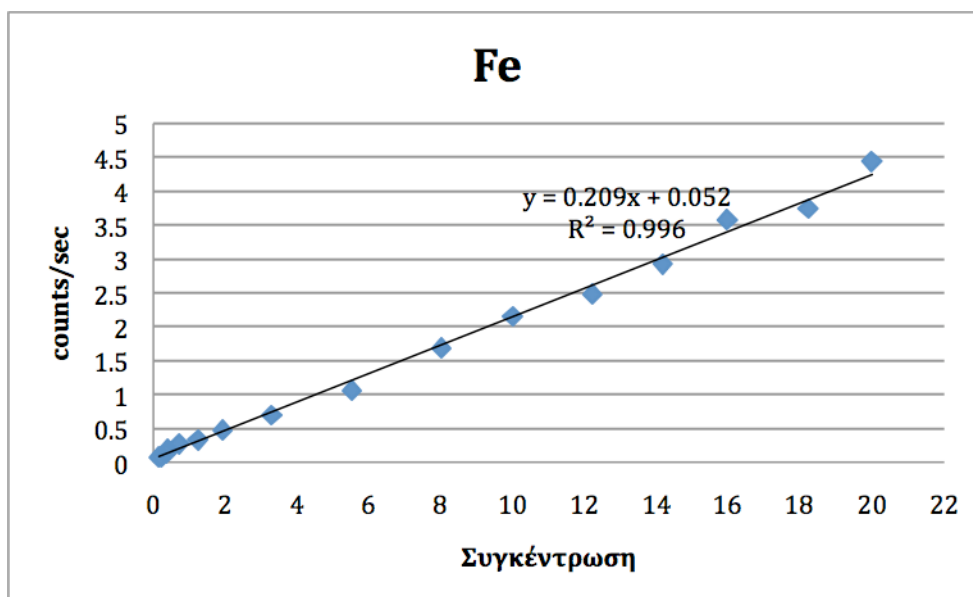
Παρατηρούμε ότι η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων έχει λίγο μεγαλύτερη ακρίβεια ($R^2 = 0,9457$) από την ευθεία με τα ανεπεξέργαστα αποτελέσματα. Επίσης η καμπύλη βαθμονόμησης του σιδήρου (για μικρές συγκεντρώσεις) δίνει πολύ καλά αποτελέσματα. Από τις δύο παραπάνω ευθείες ελαχίστων τετραγώνων, φαίνεται ότι δείγματα τα οποία δεν είχαν επεξεργαστεί με το λογισμικό πρόγραμμα AXIL δίνουν

αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα μετά την επεξεργασία τους. Συγκεκριμένα η απόδοση των επεξεργασμένων δειγμάτων είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την απόδοση των ανεπεξεργαστων δειγμάτων. Συνεπώς αν και οι δύο ευθείες έχουν πολύ μεγάλη ακρίβεια, η ευθεία με τα επεξεργασμένα αποτελέσματα έχει καλύτερη απόδοση και για το λόγο αυτό διαφέρουν και οι κλίσεις των δύο ευθειών. Συνεπώς η χειροκίνητη επεξεργασία των αποτελεσμάτων και η απευθείας χρήση τους χωρίς επεξεργασία από το λογισμικό πρόγραμμα AXIL μπορεί να επιφέρει συστηματικό σφάλμα στις μετρήσεις.

Κατόπιν δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του σιδήρου για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, έως και 20%, ενώ για μικρές συγκεντρώσεις (0,1% - 0,5%) η καμπύλη βαθμονόμησης είναι αυτή της εικόνας 19. Για τιμές μεγαλύτερες από 0,5 % η καμπύλη βαθμονόμησης αναμένεται να είναι πιο ακριβής, καθώς τα ανθρώπινα λάθη στην μέτρηση είναι μικρότερα και η απόδοση πολύ μεγαλύτερη και συνεπώς πιο ακριβής. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της καμπύλης βαθμονόμησης από 0,1 – 20% συγκέντρωση σιδήρου:

Πίνακας 10: Μετρήσεις σιδήρου (Fe) σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) με επεξεργασμένα αποτελέσματα από το λογισμικό πρόγραμμα AXIL, για την εξαγωγή της καμπύλης βαθμονόμησης του σιδήρου.

Συγκέντρωση σιδήρου (Fe) %	counts/sec
0,15661	0,07522
0,22843	0,09360
0,36550	0,14100
0,35167	0,15961
0,31000	0,14424
0,39446	0,19014
0,43770	0,16782
0,72353	0,27313
1,23701	0,33027
2,23080	0,47514
3,28972	0,69499
5,52284	1,06471
8,02033	1,68670
10,00237	2,15060
12,22000	2,48191
14,17500	2,92173
15,97500	3,58132
18,22552	3,74100
19,99221	4,43988



Εικόνα 20: Ευθεία βαθμονόμησης σιδήρου σε μήτρα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) για συγκεντρώσεις σιδήρου έως 20%.

Όπως παρατηρούμε και από το παραπάνω διάγραμμα η ακρίβεια είναι μεγαλύτερη ($R^2 = 0,996$) όσο αυξάνει η συγκέντρωση, όπως και ήταν αναμενόμενο. Παρατηρούμε επίσης μετά το 4% πτώση της απόδοσης (η κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για μεγάλες συγκεντρώσεις μειώθηκε σε σχέση με την προηγούμενη που αφορούσε μικρές). Αυτό συμβαίνει επειδή το ντοπάρισμα της μήτρας ανθρακικού ασβεστίου με σίδηρο μεγάλης συγκέντρωσης (5% και πάνω) επηρεάζει τον συνολικό μαζικός συντελεστής απόρροφησης ακτίνων X της μήτρας. Ο μαζικός συντελεστής απόρροφησης του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) με πηγή Cd είναι:

- $\mu_{\text{Cd} \rightarrow \text{CaCO}_3} = 3,39 \text{ cm}^2/\text{g}$

ενώ ο μαζικός συντελεστής απόρροφησης του σιδήρου με πηγή Cd είναι

- $\mu_{\text{Cd} \rightarrow \text{Fe}} = 17 \text{ cm}^2/\text{g}$

Συνεπώς με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων σιδήρου ο μαζικός συντελεστής απόρροφησης της μήτρας αλλάζει σημαντικά. Η αλλαγή αυτή για προσθήκη x%

σιδήρου θα αλλάξει τον μαζικό συντελεστής απόρροφησης της μήτρα, και ο νέος θα είναι ο:

$$\mu_{Cd \rightarrow CaCO_3+Fe} = (100-x)\% \mu_{Cd \rightarrow CaCO_3} + x\% \mu_{Cd \rightarrow Fe}, \text{ εξίσωση (1).}$$

ο οποίος είναι πάντα μεγαλύτερος από τον αρχικό μαζικός συντελεστής απόρροφησης ($\mu_{Cd \rightarrow CaCO_3}$).

Για την μελετώμενη μήτρα η επιρροή του σιδήρου στην απόδοση αρχίζει ουσιαστικά από συγκεντρώσεις σιδήρου 5% και πάνω, από όπου έχουμε ουσιαστικά μείωση της απόδοσης. Για να μειωθεί αυτή η επιρροή και να διατηρηθεί η απόδοση ίση με την αρχική απόδοση μήτρας, μελετήθηκε η πιθανή πρόσθήκη ελαφρύτερων στοιχείων από τον ανθρακικό ασβέστιο στην μήτρα, ώστε ο νέος μαζικός συντελεστής απόρροφησης να μην μεταβληθεί και να είναι ίσος με τον αρχικό. Συνεπώς έπρεπε να βρεθούν στοιχεία τα οποία έχουν μικρότερο μαζικό συντελεστή απόρροφησης από την μήτρα ($CaCO_3$) και τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα δείγματα. Τα στοιχεία που βρέθηκαν και ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα είναι:

ο άνθρακας, με μαζικός συντελεστής απόρροφησης

- $\mu_{Cd \rightarrow C} = 0,348 \text{ cm}^2/\text{g}$ και

το νερό, με μαζικός συντελεστής απόρροφησης

- $\mu_{Cd \rightarrow H_2O} = 0,589 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Αφού ο μαζικός συντελεστής απόρροφησης της μήτρας έπρεπε να μείνει σταθερός, σημαίνει ότι ο νέος (μετά την προσθήκη σιδήρου και του ελαφρύτερου στοιχείου) πρέπει να είναι ίσος με τον αρχικό, δηλαδή για τον άνθρακα πρέπει να ισχύει:

- $\mu_{Cd \rightarrow CaCO_3} = \mu_{Cd \rightarrow CaCO_3+Fe+C} = (100-x-y)\% \mu_{Cd \rightarrow CaCO_3} + x\% \mu_{Cd \rightarrow Fe} + y\% \mu_{Cd \rightarrow C} \Leftrightarrow$

$$3,39 = 3,39*(100-x-y)\% + 17*x\% + 0,348*y, \text{ εξίσωση (2).}$$

Και για το νερό:

- $\mu_{Cd \rightarrow CaCO_3} = \mu_{Cd \rightarrow CaCO_3+Fe+H_2O} = (100-x-y)\% \mu_{Cd \rightarrow CaCO_3} + x\% \mu_{Cd \rightarrow Fe} + y\% \mu_{Cd \rightarrow H_2O} \Leftrightarrow$

$$3,39 = 3,39 \cdot (100 - x - y)\% + 17 \cdot x\% + 0,589 \cdot y, \text{ εξίσωση (3).}$$

Μετά έγιναν οι υπολογισμοί για κάθε συγκέντρωση ξεχωριστά, παρασκευάστηκαν τα δείγματα και στη συνέχεια μετρήθηκε η απόδοση της στήλης με προσθήκη άνθρακα και νερού ξεχωριστά.

Προσθήκη άνθρακα στην μήτρα

Σύμφωνα με την εξίσωση 2, για κάθε προσθήκη σιδήρου στο δείγμα θα πρέπει να αλλάζουμε την σύσταση της μήτρας, δηλαδή να αφαιρούμε ανθρακικό ασβέστιο και να προσθέτουμε άνθρακα. Τα ποσοστά και οι ποσότητες σιδήρου, άνθρακα και ανθρακικού ασβεστίου που πρέπει να προστεθούν για να διατηρηθεί σταθερός ο μαζικός συντελεστής της μήτρας και ίσος με αυτόν του ανθρακικού ασβεστίου, μετά από προσθήκη σιδήρου είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 11: Ποσοστά και ποσότητες σιδήρου (Fe), άνθρακα (C) και ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) από συγκέντρωση 0,1 έως 20% για να παραμείνει ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης σταθερός και να αυξηθεί έτσι η απόδοση των δειγμάτων.

Ποσοστά %			Ποσότητα g για δείγμα 4 g		
Fe	C	CaCO	Fe	C	CaCO ₃
0,1	0,44740	99,45260	0,00400	0,01790	3,97810
0,2	0,89481	98,90519	0,00800	0,03579	3,95621
0,4	1,78961	98,1039	0,01600	0,07158	3,91242
0,6	2,68442	96,71558	0,02400	0,10738	3,86862
0,8	3,57922	95,62078	0,03200	0,14317	3,82483
1	4,47403	94,52597	0,04000	0,17896	3,78104
1,2	5,36884	93,43116	0,04800	0,21475	3,73725
1,4	6,26364	92,33636	0,05600	0,25055	3,69345
1,6	7,15845	91,24155	0,06400	0,28634	3,64966
1,8	8,05325	90,14675	0,07200	0,32213	3,60587
2	8,94806	89,05194	0,08000	0,35792	3,56208
2,2	9,84287	87,95713	0,08800	0,39371	3,51829
2,4	10,73767	86,86233	0,09600	0,42951	3,47449
2,6	11,63248	85,76752	0,10400	0,46530	3,43070
2,8	12,52728	84,67272	0,11200	0,50109	3,38691
3	13,42209	83,57791	0,12000	0,53688	3,34312
3,2	14,31690	82,48310	0,12800	0,57268	3,29932
3,4	15,21170	81,38830	0,13600	0,60847	3,25553
3,6	16,10651	80,29349	0,14400	0,64426	3,21174
3,8	17,00131	79,19869	0,15200	0,68005	3,16795
4	17,89612	78,10388	0,16000	0,71584	3,12416
4,2	18,79093	77,00907	0,16800	0,75164	3,08036
4,4	19,68573	75,91427	0,17600	0,78743	3,03657

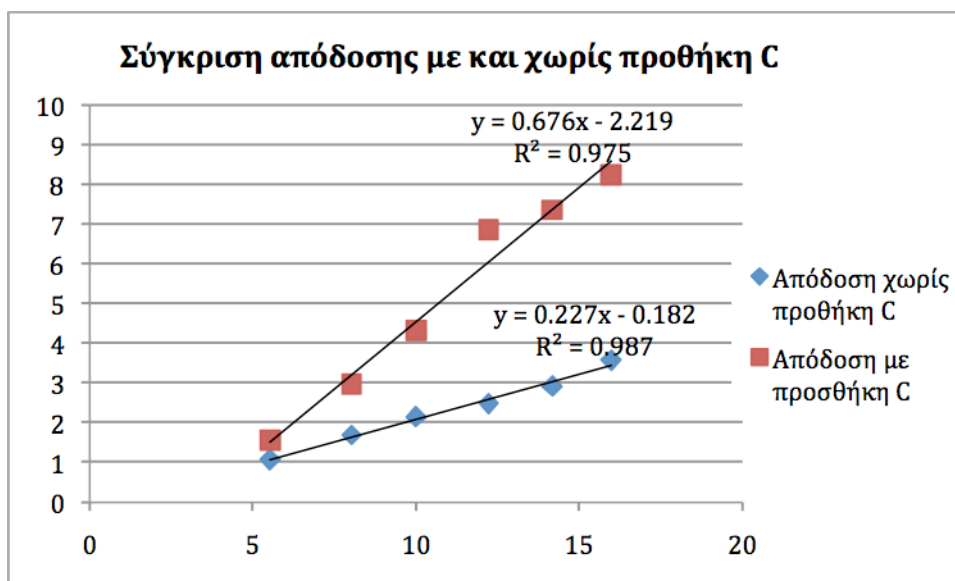
4,6	20,58054	74,81946	0,18400	0,82322	2,99278
4,8	21,47535	73,72465	0,19200	0,85901	2,94899
5	22,37015	72,62985	0,20000	0,89481	2,90519
5,2	23,26496	71,53504	0,20800	0,93060	2,86140
5,4	24,15976	70,44024	0,21600	0,96639	2,81761
5,6	25,05457	69,34543	0,22400	1,00218	2,77382
5,8	25,94938	68,25062	0,23200	1,03798	2,73002
6	26,84418	67,15582	0,24000	1,07377	2,68623
6,2	27,73899	66,06101	0,24800	1,10956	2,64244
6,4	28,63379	64,96621	0,25600	1,14535	2,59865
6,6	29,52860	63,87140	0,26400	1,18114	2,55486
6,8	30,42341	62,77659	0,27200	1,21694	2,51106
7	31,31821	61,68179	0,28000	1,25273	2,46727
7,2	32,21302	60,58698	0,28800	1,28852	2,42348
7,4	33,10782	59,49218	0,29600	1,32431	2,37969
7,6	34,00263	58,39737	0,30400	1,36011	2,33589
7,8	34,89744	57,30256	0,31200	1,39590	2,29210
8	35,79224	56,20776	0,32000	1,43169	2,24831
8,2	36,68705	55,11295	0,32800	1,46748	2,20452
8,4	37,58185	54,01815	0,33600	1,50327	2,16073
8,6	38,47666	52,92334	0,34400	1,53907	2,11693
8,8	39,37147	51,82853	0,35200	1,57486	2,07314
9	40,26627	50,73373	0,36000	1,61065	2,02935
9,2	41,16108	49,63892	0,36800	1,64644	1,98556
9,4	42,05588	48,54412	0,37600	1,68224	1,94176
9,6	42,95069	47,44931	0,38400	1,71803	1,89797
9,8	43,84550	46,35450	0,39200	1,75382	1,85418
10	44,74030	45,25970	0,40000	1,78961	1,81039
10,2	45,63511	44,16489	0,40800	1,82540	1,76660
10,4	46,52991	43,07009	0,41600	1,86120	1,72280
10,6	47,42472	41,97528	0,42400	1,89699	1,67901
10,8	48,31953	40,88047	0,43200	1,93278	1,63522
11	49,21433	39,78567	0,44000	1,96857	1,59143
11,2	50,10914	38,69086	0,44800	2,00437	1,54763
11,4	51,00394	37,59606	0,45600	2,04016	1,50384
11,6	51,89875	36,50125	0,46400	2,07595	1,46005
11,8	52,79356	35,40644	0,47200	2,11174	1,41626
12	53,68836	34,31164	0,48000	2,14753	1,37247
12,2	54,58317	33,21683	0,48800	2,18333	1,32867
12,4	55,47798	32,12202	0,49600	2,21912	1,28488
12,6	56,37278	31,02722	0,50400	2,25491	1,24109
12,8	57,26759	29,93241	0,51200	2,29070	1,19730
13	58,16239	28,83761	0,52000	2,32650	1,15350
13,2	59,05720	27,74280	0,52800	2,36229	1,10971
13,4	59,95201	26,64799	0,53600	2,39808	1,06592
13,6	60,84681	25,55319	0,54400	2,43387	1,02213
13,8	61,74162	24,45838	0,55200	2,46966	0,97834
14	62,63642	23,36358	0,56000	2,50546	0,93454
14,2	63,53123	22,26877	0,56800	2,54125	0,89075

14,4	64,42604	21,17396	0,57600	2,57704	0,84696
14,6	65,32084	20,07916	0,58400	2,61283	0,80317
14,8	66,21565	18,98435	0,59200	2,64863	0,75937
15	67,11045	17,88955	0,60000	2,68442	0,71558
15,2	68,00526	16,79474	0,60800	2,72021	0,67179
15,4	68,90007	15,69993	0,61600	2,75600	0,62800
15,6	69,79487	14,60513	0,62400	2,79179	0,58421
15,8	70,68968	13,51032	0,63200	2,82759	0,54041
16	71,58448	12,41552	0,64000	2,86338	0,49662
16,2	72,47929	11,32071	0,64800	2,89917	0,45283
16,4	73,37410	10,22590	0,65600	2,93496	0,40904
16,6	74,26890	9,13110	0,66400	2,97076	0,36524
16,8	75,16371	8,03629	0,67200	3,00655	0,32145
17	76,05851	6,94149	0,68000	3,04234	0,27766
17,2	76,95332	5,84668	0,68800	3,07813	0,23387
17,4	77,84813	4,75187	0,69600	3,11393	0,19007
17,6	78,74293	3,65707	0,70400	3,14972	0,14628
17,8	79,63774	2,56226	0,71200	3,18551	0,10249
18	80,53254	1,46746	0,72000	3,22130	0,05870
18,2	81,42735	0,37265	0,72800	3,25709	0,01491
18,4	82,32216	-0,72216	0,73600	3,29289	-0,02889

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η προσθήκη άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοστά έως και 18% σιδήρου, καθώς μετά από αυτό το ποσοστό ο μαζικός συντελεστής του δείγματος έχει αλλάξει τόσο πολύ ώστε όχι μόνο δεν πρέπει να προσθέσουμε ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα, αλλά πρέπει να αφαιρέσουμε κιόλας, το οποίο είναι αδύνατον. Η απόδοση της μήτρας ανθρακικού ασβεστίου έπεφτε μετά από ποσοστό περίπου 5% σιδήρου, έτσι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν από συγκέντρωση σιδήρου 5% και πάνω. Ο άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης. Η πυκνότητα του ήταν μικρή, ενώ ανέπτυξε ισχυρά ελκτικές δυνάμεις με το υλικό των δοχείων μέτρησης (πλαστικό), το οποίο δυσχέραινε τις μετρήσεις. Επίσης λόγω της μικρής του πυκνότητας η προσθήκη του στα δοχεία μέτρησης ήταν δυνατή μέχρι ποσοστό σιδήρου 16%, καθώς μετά από αυτή την συγκέντρωση το δοχείο γέμιζε πλήρως και δεν ήταν δυνατή η ανάδευση του δείγματος. Οι προσθήκες από συγκέντρωση σιδήρου 5% και πάνω και τα αποτελέσματα με και χωρίς προσθήκη άνθρακα είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 12: Απόδόσεις με και χωρίς προσθήκη άνθρακα.

Συγκέντρωση %	Χρόνος (s)	counts/sec - Χωρίς προσθήκη άνθρακα	counts/sec - Με προσθήκη άνθρακα
5,52278	800	1,06468	1,56
8,0203	520	1,68675	2,95385
10,0023	518	2,1506	4,31660
12,22	432	2,48193	6,61806
14,175	402	2,92169	7,35821
15,975	302	3,58132	8,25166



Εικόνα 21: Σύγκριση απόδοσης μήτρας με και χωρίς προσθήκη άνθρακα.

Όπως είναι εμφανές και από τον πίνακα 12 και από την εικόνα 21, με την προσθήκη άνθρακα στην μήτρα αυξήθηκε εμφανώς η απόδοση των δειγμάτων. Το δεύτερο στοιχείο που υπήρχε στο εργαστήριο και μπορούσε να δοκιμάστηκε είναι το νερό (H_2O). Το νερό προσέθεταν σε σταγόνες στο δείγμα και στη συνέχεια το δείγμα αναμειγνυόταν χειροκίνητα και μετά μηχανοκίνητα. Έτσι σύμφωνα με την εξίσωση 3, τα ποσοστά και οι ποσότητες σιδήρου, νερού και ανθρακικού ασβεστίου που πρέπει να προστεθούν για να διατηρηθεί σταθερός ο μαζικός συντελεστής της μήτρας και ίσος με αυτόν του ανθρακικού ασβεστίου, μετά από προσθήκη σιδήρου είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 13: Ποσοστά και ποσότητες σιδήρου (Fe), νερού (H₂O) και ανθρακικού ασβεστίου (CaCO₃) από συγκέντρωση 0,1 έως 17% για να παραμείνει ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης σταθερός και να αυξηθεί έτσι η απόδοση των δειγμάτων.

Ποσοστά %			Ποσότητα g για δείγμα 4 g		
Fe	H ₂ O	CaCO ₃	fe	H ₂ O	CaCO ₃
0,1	0,48590	99,41410	0.00400	0.01944	3.97656
0,2	0,97180	98,82820	0.00800	0.03887	3.95313
0,4	1,94359	97,65641	0.01600	0.07774	3.90626
0,6	2,91539	96,48461	0.02400	0.11662	3.85938
0,8	3,88718	95,31282	0.03200	0.15549	3.81251
1	4,85898	94,14102	0.04000	0.19436	3.76564
1,2	5,83077	92,96923	0.04800	0.23323	3.71877
1,4	6,80257	91,79743	0.05600	0.27210	3.67190
1,6	7,77437	90,62563	0.06400	0.31097	3.62503
1,8	8,74616	89,45384	0.07200	0.34985	3.57815
2	9,71796	88,28204	0.08000	0.38872	3.53128
2,2	10,68975	87,11025	0.08800	0.42759	3.48441
2,4	11,66155	85,93845	0.09600	0.46646	3.43754
2,6	12,63335	84,76665	0.10400	0.50533	3.39067
2,8	13,60514	83,59486	0.11200	0.54421	3.34379
3	14,57694	82,42306	0.12000	0.58308	3.29692
3,2	15,54873	81,25127	0.12800	0.62195	3.25005
3,4	16,52053	80,07947	0.13600	0.66082	3.20318
3,6	17,49232	78,90768	0.14400	0.69969	3.15631
3,8	18,46412	77,73588	0.15200	0.73856	3.10944
4	19,43592	76,56408	0.16000	0.77744	3.06256
4,2	20,40771	75,39229	0.16800	0.81631	3.01569
4,4	21,37951	74,22049	0.17600	0.85518	2.96882
4,6	22,35130	73,04870	0.18400	0.89405	2.92195
4,8	23,32310	71,87690	0.19200	0.93292	2.87508
5	24,29489	70,70511	0.20000	0.97180	2.82820
5,2	25,26669	69,53331	0.20800	1.01067	2.78133
5,4	26,23849	68,36151	0.21600	1.04954	2.73446
5,6	27,21028	67,18972	0.22400	1.08841	2.68759
5,8	28,18208	66,01792	0.23200	1.12728	2.64072
6	29,15387	64,84613	0.24000	1.16615	2.59385
6,2	30,12567	63,67433	0.24800	1.20503	2.54697
6,4	31,09747	62,50253	0.25600	1.24390	2.50010
6,6	32,06926	61,33074	0.26400	1.28277	2.45323
6,8	33,04106	60,15894	0.27200	1.32164	2.40636
7	34,01285	58,98715	0.28000	1.36051	2.35949
7,2	34,98465	57,81535	0.28800	1.39939	2.31261
7,4	35,95644	56,64356	0.29600	1.43826	2.26574
7,6	36,92824	55,47176	0.30400	1.47713	2.21887
7,8	37,90004	54,29996	0.31200	1.51600	2.17200
8	38,87183	53,12817	0.32000	1.55487	2.12513
8,2	39,84363	51,95637	0.32800	1.59375	2.07825
8,4	40,81542	50,78458	0.33600	1.63262	2.03138

8,6	41,78722	49,61278	0.34400	1.67149	1.98451
8,8	42,75901	48,44099	0.35200	1.71036	1.93764
9	43,73081	47,26919	0.36000	1.74923	1.89077
9,2	44,70261	46,09739	0.36800	1.78810	1.84390
9,4	45,67440	44,92560	0.37600	1.82698	1.79702
9,6	46,64620	43,75380	0.38400	1.86585	1.75015
9,8	47,61799	42,58201	0.39200	1.90472	1.70328
10	48,58979	41,41021	0.40000	1.94359	1.65641
10,2	49,56159	40,23841	0.40800	1.98246	1.60954
10,4	50,53338	39,06662	0.41600	2.02134	1.56266
10,6	51,50518	37,89482	0.42400	2.06021	1.51579
10,8	52,47697	36,72303	0.43200	2.09908	1.46892
11	53,44877	35,55123	0.44000	2.13795	1.42205
11,2	54,42056	34,37944	0.44800	2.17682	1.37518
11,4	55,39236	33,20764	0.45600	2.21569	1.32831
11,6	56,36416	32,03584	0.46400	2.25457	1.28143
11,8	57,33595	30,86405	0.47200	2.29344	1.23456
12	58,30775	29,69225	0.48000	2.33231	1.18769
12,2	59,27954	28,52046	0.48800	2.37118	1.14082
12,4	60,25134	27,34866	0.49600	2.41005	1.09395
12,6	61,22313	26,17687	0.50400	2.44893	1.04707
12,8	62,19493	25,00507	0.51200	2.48780	1.00020
13	63,16673	23,83327	0.52000	2.52667	0.95333
13,2	64,13852	22,66148	0.52800	2.56554	0.90646
13,4	65,11032	21,48968	0.53600	2.60441	0.85959
13,6	66,08211	20,31789	0.54400	2.64328	0.81272
13,8	67,05391	19,14609	0.55200	2.68216	0.76584
14	68,02571	17,97429	0.56000	2.72103	0.71897
14,2	68,99750	16,80250	0.56800	2.75990	0.67210
14,4	69,96930	15,63070	0.57600	2.79877	0.62523
14,6	70,94109	14,45891	0.58400	2.83764	0.57836
14,8	71,91289	13,28711	0.59200	2.87652	0.53148
15	72,88468	12,11532	0.60000	2.91539	0.48461
15,2	73,85648	10,94352	0.60800	2.95426	0.43774
15,4	74,82828	9,77172	0.61600	2.99313	0.39087
15,6	75,80007	8,59993	0.62400	3.03200	0.34400
15,8	76,77187	7,42813	0.63200	3.07087	0.29713
16	77,74366	6,25634	0.64000	3.10975	0.25025
16,2	78,71546	5,08454	0.64800	3.14862	0.20338
16,4	79,68725	3,91275	0.65600	3.18749	0.15651
16,6	80,65905	2,74095	0.66400	3.22636	0.10964
16,8	81,63085	1,56915	0.67200	3.26523	0.06277
17	82,60264	0,39736	0.68000	3.30411	0.01589
17,2	83,57444	-0,77444	0.68800	3.34298	-0.03098

Από τον πίνακα 13 φαίνεται ότι η προσθήκη άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοστά έως και 17% σιδήρου, καθώς μετά από αυτό το ποσοστό ο μαζικός συντελεστής του δείγματος έχει αλλάξει τόσο πολύ ώστε όχι μόνο δεν πρέπει να προσθέσουμε ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα, αλλά πρέπει να αφαιρέσουμε κιόλας, το οποίο είναι αδύνατον. Η απόδοση της μήτρας ανθρακικού ασβεστίου έπεφτε μετά από ποσοστό περίπου 5% σιδήρου, και σε αυτή την περίπτωση αποφασίστηκε τα πειράματα να ξεκινήσουν από συγκέντρωση 1% για ναδειχτεί ότι περίπου μέχρι 5% συγκέντρωση σιδήρου, η απόδοση των δύο δειγμάτων είναι περίπου ίση. Οι ποσότητες που δοκιμάστηκαν εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14: Ποσότητες νερού που χρησιμοποιήθηκαν στην μήτρα

A/A	Fe (g)	H ₂ O (g)	CaCO ₃ (g)	Σύνολο (g)	% Fe	Συγκέντρωση Ca	Συγκέντρωση Fe
1	0,04	0,1944	3,76	3,9944	1,00141	94,1318	1,0014
2	0,08	0,39	3,53	4	2	88,25	2
3	0,16	0,78	3,06	4	4	76,5	4
4	0,32	1,55	2,13	4	8	53,25	8
5	0,48	2,33	1,19	4	12	29,75	12
6	0,56	2,72	0,72	4	14	18	14
7	0,64	3,11	0,25	4	16	6,25	16

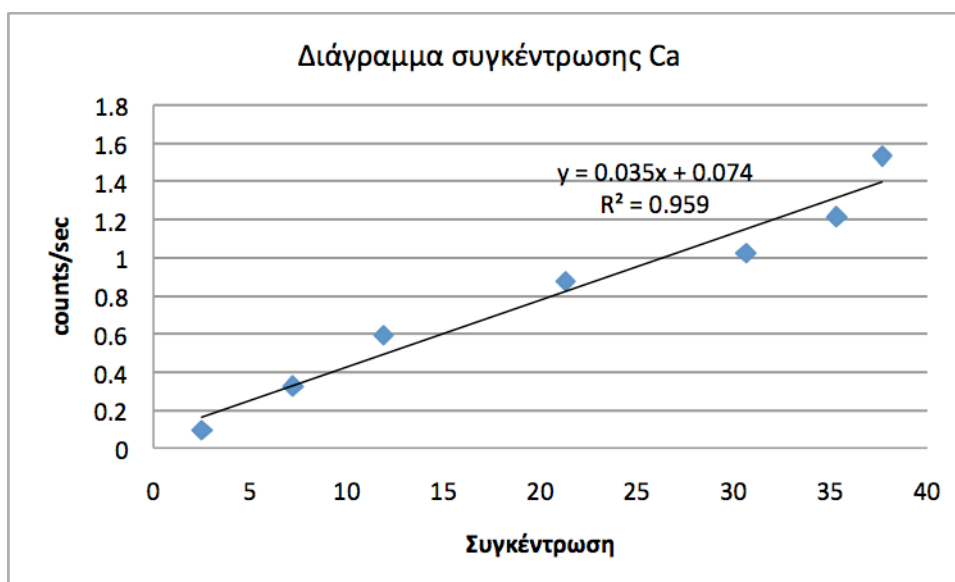
Συνέχεια πίνακα 14

counts Ca	counts Fe	Χρόνος	counts/sec Ca	counts/sec Fe
1536	248	1002	1,53293	0,24751
5572	2226	4586	1,21500	0,48539
924	940	902	1,02439	1,04213
483	2008	552	0,87500	3,63768
504	6481	850	0,59294	7,62470
203	7050	622	0,32637	11,33440
84	11192	882	0,09524	12,68934

Επίσης αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν και μετρήσεις της απόδοσης του ασβεστίου (Ca), το οποίο προέρχεται από την μήτρα ανθρακικού ασβεστίου. Οι συγκεντρώσεις ανθρακικού ασβεστίου της μήτρας κυμάνθηκαν από 6 έως περίπου 96%, συνεπώς αρχικά πρέπει να βρεθεί το ποσοστό ασβεστίου στο ανθρακικό

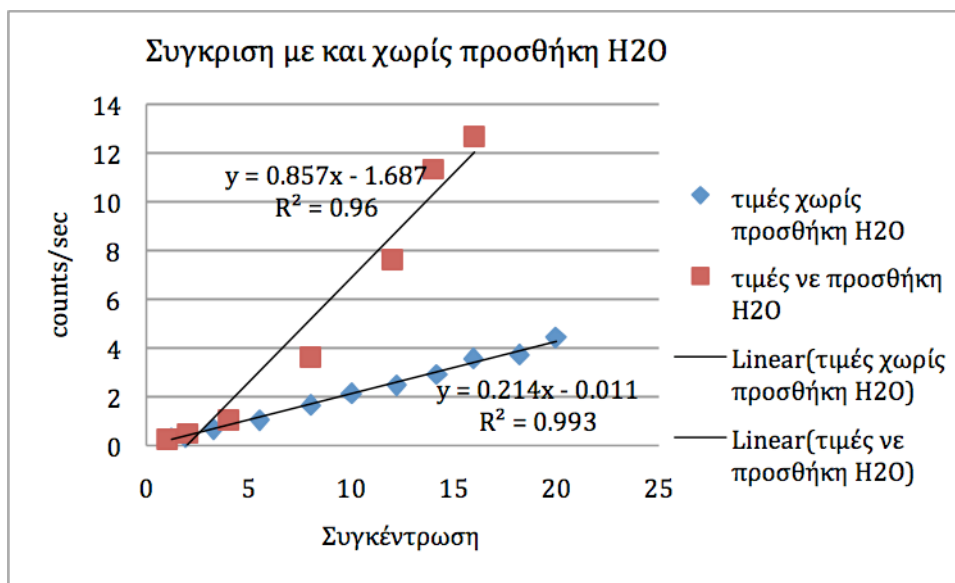
ασβέστιο. Το θεωρητικό ποσό αυτό θα βρεθεί μέσω υπολογισμού από την στοιχειομετρία του ανθρακικό ασβέστιο, το οποίο τελικά έχει 40% ασβέστιο.

Η καμπύλη βαθμονόμησης του ασβεστίου που πραγματοποιήθηκε είναι για συγκέντρωση 2,5% έως περίπου 36%, ενώ τα αποτελέσματα της έχουν μεγάλη ακρίβεια ($R^2 = 0,9599$).



Εικόνα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης ασβεστίου για συγκεντρώσεις 2,5% έως 36% περίπου.

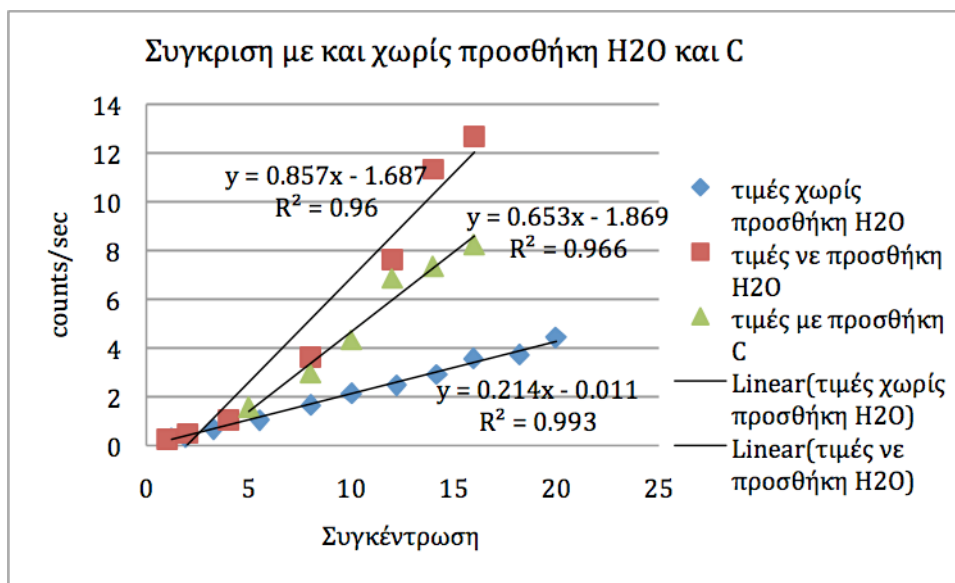
Κατόπιν γίνεται σύγκριση της μήτρας χωρίς και με προσθήκη νερού. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως ήταν αναμενόμενο, η προσθήκη νερού στην μήτρα αυξάνει την απόδοση.



Εικόνα 23: Σύγκριση απόδοσης μήτρας με και χωρίς προσθήκη νερού.

Τέλος γίνεται και σύγκριση μεταξύ των δύο στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν για το ντοπάρισμα της μήτρας ανθρακικού ασβεστίου και σιδήρου, του άνθρακα και του νερού δηλαδή. Από το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως η προσθήκη νερού έχει καλύτερα αποτελέσματα από την προσθήκη άνθρακα, αφού η απόδοση με προσθήκη νερού είναι καλύτερη από την απόδοση με προσθήκη άνθρακα.

Επίσης η ακρίβεια όλων των μετρήσεων είναι υψηλή, ενώ την μεγαλύτερη ακρίβεια την έχει η μήτρα με προσθήκη νερού ($R^2 = 0,9665$). Η υψηλότερη ακρίβεια μπορεί να δικαιολογηθεί και από την καλύτερη ανάμειξη των συστατικών των δειγμάτων, αφού τα δείγματα με προσθήκη νερού (υγρασία) έχουν από την φύση τους, λόγω διαφοράς χημικού δυναμικού, την τάση να έρχονται σε ισορροπία, δηλαδή η υγρασία να διανεμηθεί σε όλο το δείγμα. Επιπλέον τα δείγματα αναδεύονταν και χειροκίνητα και μηχανοκίνητα και έτσι η υγρασία κατανέμονταν στο δείγμα τελικά ομοιόμορφα.



Εικόνα 24: Σύγκριση απόδοσης μήτρας με και χωρίς προσθήκη άνθρακα και νερού.

4.3 Πειραματικό μέρος 2 – Μέτρηση βαρέων μετάλλων

Σε αυτό το κομμάτι μελετάται η πιθανή θαλάσσια ρύπανση σε ίζημα παραλιών ανά το νομό Χανίων. Η ύπαρξη ρύπανσης στο ίζημα παραλιών θα αξιολογηθεί με την χρήση της μεθόδου XRF, ενώ η ανίχνευση ρυπαντών (π.χ. βαρέα μέταλλα) σημαίνει αφενός ότι υπάρχουν πηγές μόλυνσης στην περιοχή και ότι αφετέρου αυτή η μόλυνση μπορεί να έχει περάσει και στην τροφική αλυσίδα, της οποίας τελικός αποδέκτης συνήθως είναι ο άνθρωπος. Στη συνέχεια θα αναφερθούν οι πιθανές πηγές ρύπανσης του ιζήματος των παραλιών. Αυτές μπορεί να οφείλονται σε διάφορους παράγοντες, και σύμφωνα με τον κάθε παράγοντα ομαδοποιούνται στις παρακάτω κατηγορίες ρύπανσης ανάλογα με τις βασικές τους ιδιότητες [22].

Ουσίες οι οποίες μπορούν ή δεν μπορούν να αποσυντεθούν

Τα περισσότερα υλικά που φθάνουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα αποσυντίθενται συνήθως με δύο τρόπους, δηλαδή με χημικές διεργασίες ή με φυσικές διεργασίες (π.χ. με την απόσύνθεσης τους από βακτηρία). Αυτές οι ουσίες που αποσυντίθενται συνήθως δεν προσροφώνται από την ενεργή επιφάνεια του ιζήματος των παραλιών ή είναι οργανικές ενώσεις που δεν ανιχνεύονται με την μέθοδο XRF. Τέτοιες ουσίες είναι οι οργανικές ενώσεις των αστικών λυμάτων, τα απόβλητα των εργοστασίων

τροφίμων, τα λιπάσματα από τις αγροτικές καλλιέργειες κ.α. Όμως υπάρχουν και ουσίες που είτε είναι εξαιρετικά σταθερές είτε έχουν ένα πολύ βραδύ ρυθμό απόικοδόμησης όπως τα φυτοφάρμακα, τα πλαστικά, τα βαρέα μέταλλα κ.α. τα οποία μπορεί να ανιχνευτούν στο ίζημα παραλιών και να μετρηθούν από την μέθοδο XRF.

Ουσίες που βιοσυσσωρεύονται και μη

Πολλές από τις μη αποσυντιθέμενες ουσίες μπορούν να συσσωρεύονται στους ιστούς ζωντανών οργανισμών, δηλαδή να βιοσυσσωρεύονται, ενώ οι συγκεντρώσεις τους στους ιστούς καταλήγουν να γίνουν πολύ μεγαλύτερες από εκείνες του νερό ή του ίζημα. Οι συγκεντρώσεις δεν είναι πάντα βλαβερές για τους οργανισμούς, αλλά σε πολλές περιπτώσεις προκαλούν προβλήματα στον τελικό απόδέκτη της τροφικής αλυσίδας, συνήθως τον άνθρωπο, ή στους απόγονους του. Αυτό συμβαίνει επειδή ορισμένοι ρύποι έχουν την ιδιότητα να αυξάνουν σε συγκέντρωση όταν περνούν από κατώτερο τροφικό επίπεδο σε ανώτερο. Αυτό ισχύει για τα εντομοκτόνα, συνθετικούς οργανικούς ρύπους, βαρέα μέταλλα (π.χ. υδράργυρο) κ.α. Οι ουσίες που βιοσυσσωρεύονται, όπως π.χ. τα βαρέα μέταλλα, μπορούν να ανιχνευτούν από την μέθοδο XRF, ενώ είναι πιθανό να βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές στις οποίες υπάρχει έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα. Παραδείγματος χάρη τα λιμάνια είναι περιοχές στις οποίες διάφορες χημικές ουσίες και βαρέα μέταλλα (π.χ. από μπογιές σκαφών κλπ) μπορεί να βρίσκονται. Αυτές με την σειρά τους προσροφώνται από την ενεργή επιφάνεια των κόκκων άμμου και έτσι μπορούν να ανιχνευτούν από την μέθοδο XRF.

Βιολογικοί καθαρισμοί

Οι βιολογικοί καθαρισμοί χρησιμοποιούνται για την απόμάκρυνση του υψηλού οργανικού φορτίου των λυμάτων, ενώ διακρίνονται στις εξείς κατηγορίες ανάλογα με το ποσοστό επεξεργασίας των απόβλητων:

1. Πρωτογενής καθαρισμός: απόμάκρυνση στερεών με συστήματα εσχαρισμού.

2. Δευτερογενής καθαρισμός: μείωση BOD με αερόβια ζύμωση. Η διαδικασία αυτή απαιτεί συνήθως την χρήση ενέργειας για τον συνεχή αερισμό των δεξαμενών ζύμωσης.

3. Τριτογενής καθαρισμός: απόμάκρυνση μικροβίων, βαρέων μετάλλων και άλλων χημικών ουσιών με ειδικές κατεργασίες όπως διήθηση, χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, χημική καταβύθιση κλπ [22].

Στον νομό Χανίων λειτουργούν βιολογικοί δευτερογενούς καθαρισμού, συνεπώς δεν επιτυγχάνεται απόμάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων χημικών ουσιών. Έτσι το ίζημα που βρίσκεται στην έξοδο πιθανόν να είναι μολυσμένο. Επειδή η έξοδος των βιολογικών καθαρισμών που καταλήγουν στην θάλασσα βρίσκεται συνήθως μακριά από την στεριά και σε σχετικά μεγάλο βάθος, εξετάστηκε η έξοδος του βιολογικού καθαρισμού του Πλατανιά, Χανιά. Στο συγκεκριμένο σημείο η έξοδος βρίσκεται σε βάθος 12 m, και με την βοήθεια δύτευ συλλέχθηκαν δείγματα ιζήματος γύρω από την έξοδο αλλά και δείγματα σε βάθος μισό μέτρο από τον βυθό.

Φυτοφάρμακα – Λιπάσματα – Παρασιτοκτόνα

Η λεγόμενη "πράσινη επανάσταση" οδήγησε στην εντατική καλλιέργεια δηλαδή στην αύξηση της συγκέντρωσης των καλλιεργούμενων οργανισμών στο χώρο με άμεσο αποτέλεσμα την ευαισθησία στα παράσιτα δηλαδή σε οργανισμούς που επωφελούνται από την μεγάλη αυτή συγκέντρωση ή από τις συνθήκες της καλλιέργειας. Τα παράσιτα αυτά καταπολέμηθηκαν με διάφορες χημικές ενώσεις, οι οποίες συχνά καταλήγουν στη θάλασσα είτε μέσω ποταμών είτε μεταφερόμενες από τον άνεμο (σκόνη - αεροψεκασμοί). Στον νομό Χανίων υπάρχουν σε πολλές περιοχές θερμοκήπια, στα οποία γίνεται χρήση φυτοφάρμακων, λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων. Μια τέτοια παραθαλάσσια περιοχή στην οποία υπάρχει πληθώρα θερμοκηπίων είναι τα Φαλάσερνα, Χανιά. Στην περιοχή εξετάστηκε ίζημα παραλίας το οποίο βρίσκεται κατάντη των θερμοκηπίων.

Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων αφού η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι συνήθης (βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, παρασιτοκτόνα, κλπ). Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψύξης. Η χρήση μολύβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα [22].

Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από την χρήση ορισμένων τύπων απόρρυπαντικών κλπ. Να μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στη θάλασσα οφείλεται και σε φυσικές πηγές. Κυρίως πρόκειται για διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα [22].

Στα Χανιά ως περιοχές οι οποίες είναι πιθανόν μολυσμένες με βαρέα μέταλλα εξετάστηκαν λιμενικές εγκαταστάσεις, καθώς και παραθαλάσσιες περιοχές στις οποίες βρίσκονται εργοστάσια σε λειτουργία, π.χ. βυρσοδεψία στην περιοχή της Αγίας Κυριακής, Χανιά.

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα και συμπεράσματα

5.1 Περιοχές δειγματοληψίας

Ανά τον νομό Χανίων αξιολογήθηκαν και επιλέχθηκαν περιοχές οι οποίες ενδέχεται να είναι μολυσμένες και περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει έντονη ανθρωπογενής δραστηριότητα, οπότε ενδέχεται να μην είναι μολυσμένες. Κατόπιν, από αυτές τις περιοχές συλλέχθηκαν δείγματα σε διάφορα βάθη θαλάσσης και από διαφορετικό βάθος πυθμένα. Επειδή η κυκλοφορία του ιζήματος είναι έντονη, σε λιμενικές εγκαταστάσεις το ίζημα συλλέχθηκε από βάθος πυθμένα 20 cm και κάτω, όπου και το ίζημα παραμένει πιο σταθερό και δεν μεταφέρεται από τα ρεύματα που επικρατούν.

Τα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζονται παρακάτω:

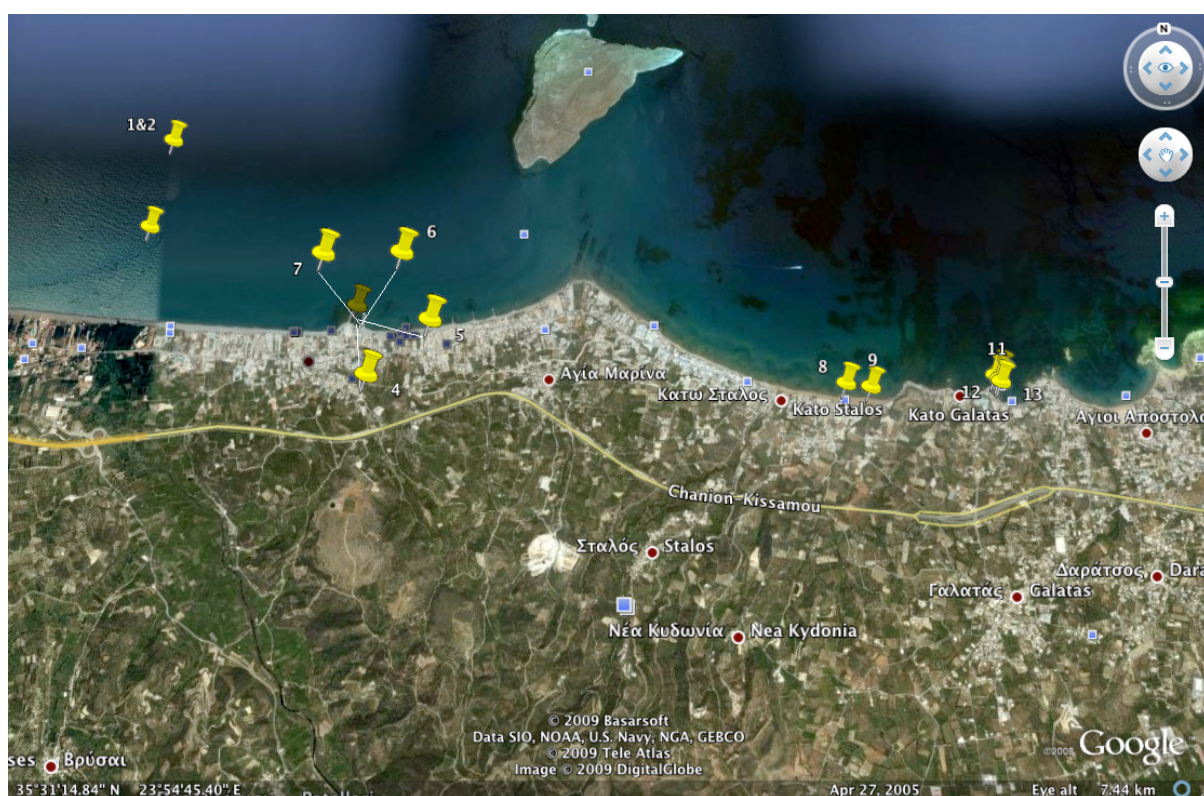


Εικόνα 25: Αεροφωτογραφία με τα σημεία δειγματοληψίας στον νομό Χανίων [29].

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 25, αξιολογήθηκε πληθώρα παραλιών και λιμανιών ανά τον νομό Χανίων. Επίσης αξιολογήθηκαν και δύο δείγματα υλικού το οποίο προερχόταν από πιθανές πηγές μόλυνσης και είχε ως τελικό αποδέκτη το θαλάσσιο χώρο ο οποίος βρισκόταν σε μικρή απόσταση από αυτές. Ο λόγος ήταν η αξιολόγηση πιθανών πηγών μόλυνσης και η μετέπειτα σύγκριση τους με το ίζημα, αφού το ίζημα

μιας παραλίας ή ενός λιμένα δεν είναι κάτι στατικό αλλά μεταβάλλεται έντονα με τον χρόνο. Αυτά είναι τα σημεία δειγματοληψίας 18, 29 και 38. Το σημείο 18 είναι χώμα το οποίο πάρθηκε από τον λιμενοβραχίονα του λιμανιού της Νέας Χώρας, πάνω στον οποίο εκτελούνται έργα συντήρησης σκαφών (τρίψιμο, βάψιμο κλπ), τα οποία μπορεί να περιέχουν βαρέα μέταλλα και συνεπώς να μολύνουν το χώμα που βρίσκεται πάνω στον λιμενοβραχίονα αλλά και τον λιμένα. Το σημείο 29 βρίσκεται στην περιοχή της Αγίας Κυριακής, Χανιά (περιοχή ταμπακαρία) στην οποία ακόμα λειτουργούν εργοστάσια επεξεργασίας δερμάτων, τα απόβλητα των οποίων μπορεί να περιέχουν ρύπους. Το σημείο 38 βρίσκεται δίπλα σε θερμοκήπιο στην περιοχή των Φαλασαίρων και είναι πιθανόν να υπάρχουν ρύποι στο σημείο λόγω χρήσης φυτοφαρμάκων.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικότερα τα σημεία δειγματοληψίας:



Εικόνα 26: Περιοχή δειγματοληψίας Πλατανιάς, Σταλός και Γαλατάς.

Η δειγματοληψία ξεκίνησε από την περιοχή του Πλατανιά, Χανιά, στην οποία βρίσκεται ένα αλιευτικό καταφύγιο και η έξοδος του βιολογικού καθαρισμού της ευρύτερης περιοχής. Το αλιευτικό καταφύγιο φιλοξενεί πληθώρα σκαφών, τα οποία ενδέχεται να έχουν μολύνει το ίζημα (π.χ. βαρέα μέταλλα από βαφές σκαφών), ενώ ο

βιολογικός καθαρισμός πραγματοποιεί δευτεροβάθμια επεξεργασία, συνεπώς βαρέα μέταλλα και άλλες μη βιοδιασπάσιμες χημικές ουσίες δεν απόμακρύνονται από τα επεξεργασμένα λύματα, και ενδέχεται το ίζημα της εξόδου να έχει προσροφήσει αυτές τις ουσίες. Κατόπιν πάρθηκε δείγμα από την ευρύτερη περιοχή του Πλατανιά, και συγκεκριμένα κοντά στην έξοδο του ποταμού Πλατανιά. Η δειγματοληψία στον λιμένα έγινε σε τέσσερα σημεία (4,5,6 και 7) και σε δύο βάθη πυθμένα, επιφανειακά και σε βάθος 20 - 30 cm από τον πυθμένα. Η ίδια διαδικασία δειγματοληψίας ακολουθήθηκε και στην έξοδο του βιολογικού (σημεία 1 και 2).

Σε απόσταση 4 km από τον Πλατανιά βρίσκεται ο Κάτω Σταλός. Στην περιοχή υπάρχει πληθώρα μαγαζιών ενώ επίσης καταλήγουν και ρέματα. Από μαρτύρια κατοίκου είχαν βρεθεί μέσα στην θάλασσα και σε κοντινή απόσταση από την παραλία πυρομαχικά, από το 2^ο παγκόσμιο πόλεμο πιθανόν, έτσι μετρήθηκαν δύο σημεία (8 και 9) στην περιοχή. Η επόμενη περιοχή στην οποία έγινε δειγματοληψία είναι η περιοχή βραχάκια, Αγία Μαρίνα, Χανιά. Στην περιοχή βρίσκεται ένα μικρό αλιευτικό καταφύγιο, στο οποίο πιθανόν να βρίσκονται εξοδοί λυμάτων από ξενοδοχεία ή/και κατοικίες καθώς υπάρχουν σωλήνες απόρροης, και τουλάχιστον ένας ενεργός, καθώς κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας ο σωλήνας αυτός απόρρεε λύματα. Από το συγκεκριμένο αλιευτικό καταφύγιο πάρθηκαν 4 δείγματα (10,11,12 και 13) από διάφορα σημεία και από βάθος περίπου 10 με 20 cm, ώστε το ίζημα να είναι όσο το δυνατόν στασιμότερο και αντιπροσωπευτικότερο του λιμένα.



Εικόνα 27: Περιοχή δειγματοληψίας Κλαδισός ποταμός, Νέα Χώρα και Παλιό λιμάνι Χανίων.

Εν συνεχεία έγινε δειγματοληψία από την έξοδο του ποταμού Κλαδισού, Χανιά (δείγμα 14, 15, 16 και 17) στον οποίο πιθανόν να καταλήγουν απόρροές τοπικών βιομηχανιών και εργοστασίων, οι οποίες αν καταλήγουν ενδέχεται να περιέχουν διαφόρων ειδών ρύπων. Η δειγματοληψία έγινε από διάφορα σημεία της εξόδου, για να καλυφθούν το δυνατόν περισσότερα σημεία. Επίσης έγινε δειγματοληψία και από το λιμάνι της Νέας Χώρας, το οποίο στεγάζει κυρίως αλιευτικά σκάφη. Στο λιμάνι υπάρχει και γερανός καθώς και χώρος επισκευής και βαψίματος των σκαφών. Συνεπώς η δειγματοληψία δεν περιορίστηκε μόνο στον λιμένα αλλά έγινε και δειγματοληψία από τον χώρο επισκευής των σκαφών, ο οποίος βρίσκεται πάνω στον λιμενοβραχίονα (σημείο 18).

Μετά η δειγματοληψία συνεχίστηκε στο παλαιό λιμάνι των Χανίων (δείγμα 20, 21 και 22), το οποίο χρησιμοποιείτε κυρίως από σκάφοι αναψυχής. Επίσης μελετήθηκε και το ίζημα από την παραλία που βρίσκεται κατάντη του παλιού λιμένα των Χανίων, την παραλία του Κούμ Καπί (δείγμα 23 και 24), στην οποία στο τέλος της βρίσκεται ο κεντρικός αγωγός συλλογής των λυμάτων των Χανίων, ο οποίος όταν υπερχειλίζει καταλήγει κατάντη της παράλιας του Κουμ Καπί (σημείο 24). Κατόπιν, επειδή στην ανατολική μεριά της πόλης των Χανίων υπήρχε πληθώρα εργοστάσιων επεξεργασίας

δερμάτων (για το λόγω αυτό η περιοχή ονομάζεται ταμπακαρία) και επειδή ακόμα κάποια από αυτά λειτουργούν ακόμα έγινε δειγματοληψία στην ευρύτερη περιοχή (δείγμα 25 έως 29). Η δειγματοληψία ξεκίνησε από το σημείο 25 στο οποίο υπάρχει ένας κολπίσκοι και πλέον στεγάζεται μια ταβέρνα εκεί (Θαλασσινό αγέρι). Επίσης πίσω από την ταβέρνα υπάρχει μια περιοχή με στάσιμα νερά στην οποία πιθανόν να κατέληγαν λυμάτων των εργοστασίων (σημείο 26). Δίπλα από τον μικρό κολπίσκο βρίσκεται ένας μεγαλύτερος (σημείο 27) στον οποίο πιθανόν να καταλήγουν ακόμα απόρροες. Τα εναπόμειναντα εργοστάσια επεξεργασίας λυμάτων βρίσκονται ανατολικότερα (σημεία 28 και 29) των οποίων τα λύματα καταλήγουν ακόμα στην θάλασσα. Έκτος από το δείγμα ιζήματος από την θάλασσα, πάρθηκε και δείγμα από σημείο απόρροής των λυμάτων προς την θάλασσα (σημείο 29). Τέλος στην περιοχή βρίσκεται και το αλιευτικό καταφύγιο της Αγίας Κυριακής (σημείο 30) από το και πάρθηκε δείγμα από βάθος περίπου 20 cm.

Η δειγματοληψία συνεχίστηκε από την έξοδο του φαραγγιού της Αγίας Τριάδας, του οποίου το ίζημα ήταν χοντρόκοκκο και έπρεπε να κονιορτοποιηθεί. Για το λόγω αυτό η σχετική του σύγκριση μετά υπόλοιπα ιζήματα δεν θα έχει μεγάλη ακρίβεια, καθώς η μέση διάμετρος των κόκκων του υπερβαίνει κατά τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους την μέση διάμετρος των άλλων ιζημάτων, η οποία ήταν περίπου κοινή. Από το λιμάνι της Σούδας δεν ήταν εφικτό να παρθούν δείγματα, καθώς το βάθος είναι απαγορευτικό έτσι η δειγματοληψία περιορίστηκε σε δύο σημεία, στην παραλία που βρίσκεται ανάντη του λιμένα (σημείο 32) και από την έξοδο ενός ρέματος που καταλήγει σε ένα μικρότερο λιμένα δίπλα στο κεντρικό λιμάνι της Σούδας (σημείο 33).

Επίσης δείγματα πάρθηκαν και από τα νότια του νομού Χανίων. Αρχικά δείγμα πάρθηκε από το Φραγκοκάστελο και συγκεκριμένα από την παραλία Ορθή Άμμος, στην οποία δεν υπάρχουν έντονες ανθρωπογενείς παρεμβάσεις, ενώ επίσης στην περιοχή βρίσκονται μεγάλες ποσότητες πηλού. Δυτικότερα του Φραγκοκάστελου βρίσκεται η Χώρα Σφακιών, από την οποία και πάρθηκε δείγμα από την παραλία (34), ενώ δείγμα δεν κατέστη δυνατόν να παρθεί από το λιμάνι καθώς το βάθος ήταν μεγάλο. Ακόμα πιο δυτικά βρίσκεται η παραλία των Γλυκών Νερών, μια απόμονωμένη παραλία η οποία χρησιμοποιείται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες κυρίως από κατασκηνωτές από την οποία πάρθηκε δείγμα (35). Τέλος δείγμα πάρθηκε και από το Λουτρό (36) μια απόμακρυσμένη περιοχή στην οποία υπάρχει

έντονη τουριστική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Από την δυτική πλευρά του νομού ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα Φαλάσαιρνα, μια παραθαλάσσια περιοχή στην οποία βρίσκεται πληθώρα θερμοκηπίων. Από την περιοχή πάρθηκε ένα δείγμα δίπλα από τα θερμοκήπια για να μετρηθεί η πιθανότητα μόλυνσης από χρήση φυτοφαρμάκων (δείγμα 38), ένα δείγμα από παραλία ανάντη της οποίας βρίσκεται πληθώρα θερμοκηπίων (δείγμα 39), ένα δείγμα από το λιμάνι της περιοχής (δείγμα 40), και τέλος ένα δείγμα από την βορειότερη και πιο απόμονωμένη παραλία (δείγμα 41).

Πίνακας : Σημεία δειγματοληψίας ανα τον νομό Χανίων

Σημείο	lat	Long	Περιγραφή
1	35.532731°	23.895444°	Έξοδος βιολογικού καθαρισμού Πλατανιά. Βάθος θαλάσσης 12m, βάθος δειγματοληψίας επιφανειακό δείγμα.
2	35.532731°	23.895444°	Έξοδος βιολογικού καθαρισμού Πλατανιά. Βάθος δειγματοληψίας 12m, βάθος δειγματοληψίας 30cm.
3	35.524739°	23.893374°	Ευρύτερη περιοχή Πλατανιά. Κοντά στην έξοδο του ποταμού Πλατανιά.
4,5,6 και 7	35.519585°	23.911989°	Λιμάνι Πλατανιά.
8	35.513104°	23.951622°	Κάτω Σταλός.
9	35.512890°	23.953652°	Κάτω Σταλός. Έξοδος ρέματος.
10	35.513441°	23.964129°	Λιμάνι Κάτω Γαλατά. βάθος δειγματοληψίας 30cm.
11	35.513120°	23.963718°	Λιμάνι Κάτω Γαλατά. βάθος δειγματοληψίας επιφανειακό δείγμα.
12	35.512849°	23.964022°	Λιμάνι Κάτω Γαλατά. βάθος δειγματοληψίας 30cm.
13	35.512687°	23.964131°	Λιμάνι Κάτω Γαλατά. βάθος δειγματοληψίας 30cm.
14	35.512176°	24.001272°	Έξοδος ποταμού Κλαδίσου.
15	35.512272°	24.001439°	Έξοδος ποταμού Κλαδίσου.

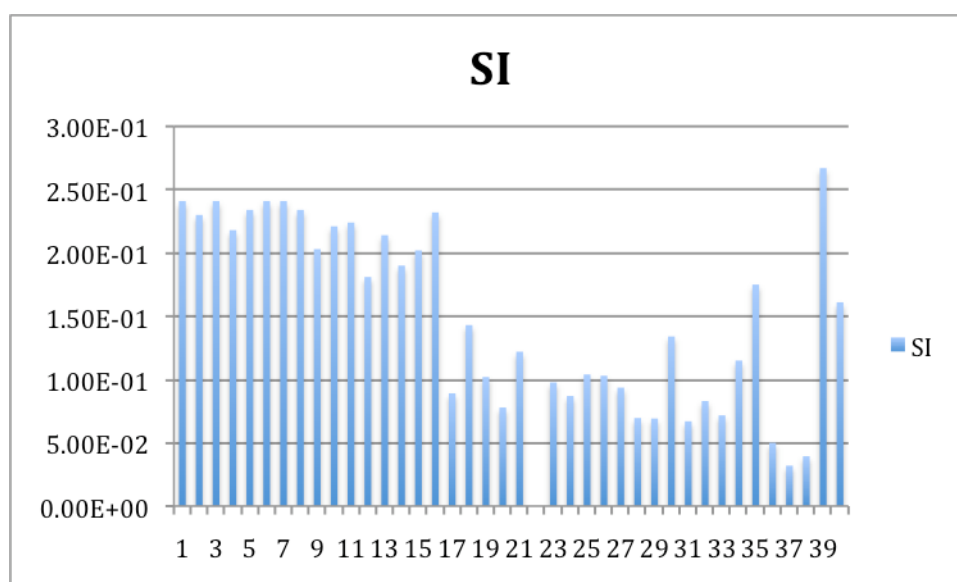
16	35.512088°	24.001521°	Έξοδος ποταμού Κλαδίσου.
17	35.511854°	24.001487°	Έξοδος ποταμού Κλαδίσου.
18	35.515931°	24.007655°	Λιμάνι Νέας Χώρας. Δείγμα από στραγγίσματα βαφών σκάφων.
19	35.516331°	24.008479°	Λιμάνι Νέας Χώρας, βάθος δειγματοληψίας 30cm.
20	35.519784°	24.018881°	Παλιό Λιμάνι, Χανιά.
21	35.519764°	24.019005°	Παλιό Λιμάνι, Χανιά.
22	35.519778°	24.021525°	Παλιό Λιμάνι, Χανιά.
23	35.516112°	24.029507°	Παραλία Κούμ Καπί.
24	35.516837°	24.030429°	Παραλία Κούμ Καπί.
25	35.519819°	24.037042°	Περιοχή Αγίας Κυριακής (μπροστά από ταβέρνα Θαλασσινό Αγέρι).
26	35.520251°	24.037130°	Περιοχή Αγίας Κυριακής.
27	35.520126°	24.038603°	Περιοχή Αγίας Κυριακής, Παραλία μπροστά από βυρσοδεψία.
28	35.522275°	24.044767°	Περιοχή Αγίας Κυριακής.
29	35.522146°	24.045043°	Δείγμα από την απόρροή εργοστασίο στην θάλασσα στην περιοχή της Αγίας Κυριακής.
30	35.523117°	24.046336°	Λιμάνι Αγίας Κυριακής, βάθος δειγματοληψίας 30cm.
31	35.591935°	24.149655°	Παραλία Αγίας Τριάδας.
32	35.496533°	24.061187°	Κόλπος Σούδας (παραλία μπροστά από το μαγαζί Μελτεμάκι).

33	35.488996°	24.067110°	Κόλπος Σούδας.
34	35.182981°	24.247641°	Φραγκοκάστελο, Παραλία Ορθή Άμμος.
35	35.200961°	24.136048°	Σφακία.
36	35.201933°	24.109092°	Παραλία Γλυκά Νερά.
37	35.199868°	24.078939°	Λουτρό.
38	35.469402°	23.563673°	Δείγμα έξω από θερμοκήπιο στην περιοχή Φαλάσαρνα.
39	35.470777°	23.564290°	Παραλία μπροστά από θερμοκήπια, περιοχή Φαλάσαρνα.
40	35.477558°	23.568266°	Λιμάνι Φαλασάρνων, βάθος δειγματοληψίας 30cm.
41	35.503813°	23.576891°	Μικρή παραλία Φαλάσαρνα.

5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων

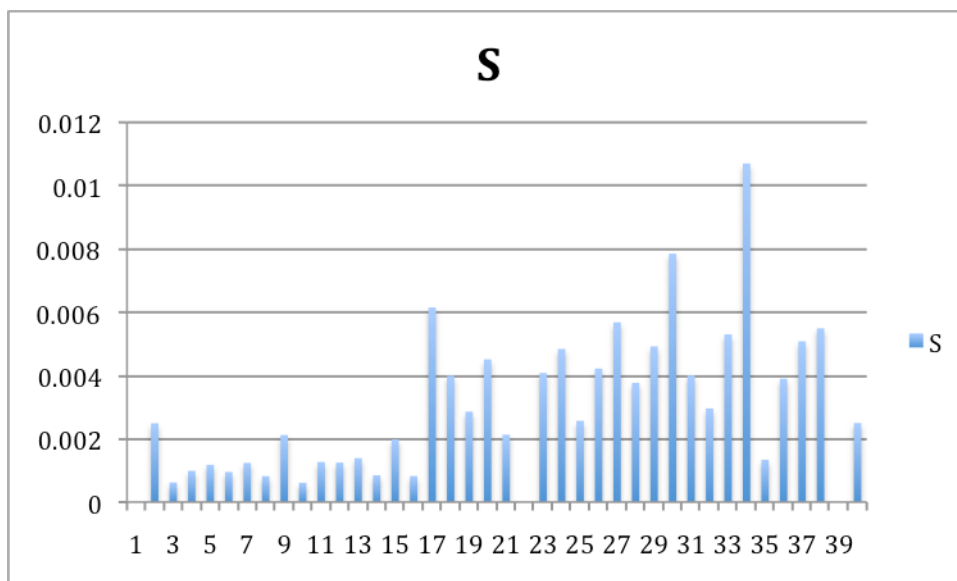
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συνολικά στα παρακάτω ραβδόγραμμα, ενώ στο παράρτημα 2 υπάρχουν οι αναλυτικές μετρήσεις κάθε σημείου δειγματοληψίας. Οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτές του σιδήρου, καδμίου και αμερικού, ώστε να καλυφτεί όσο το δυνατόν περισσότερο πλήθος συστατικών τα οποία μπορούν να έχουν προσροφηθούν από την ενεργό επιφάνεια του ιζήματος.

5.2.1 Πηγή σιδήρου



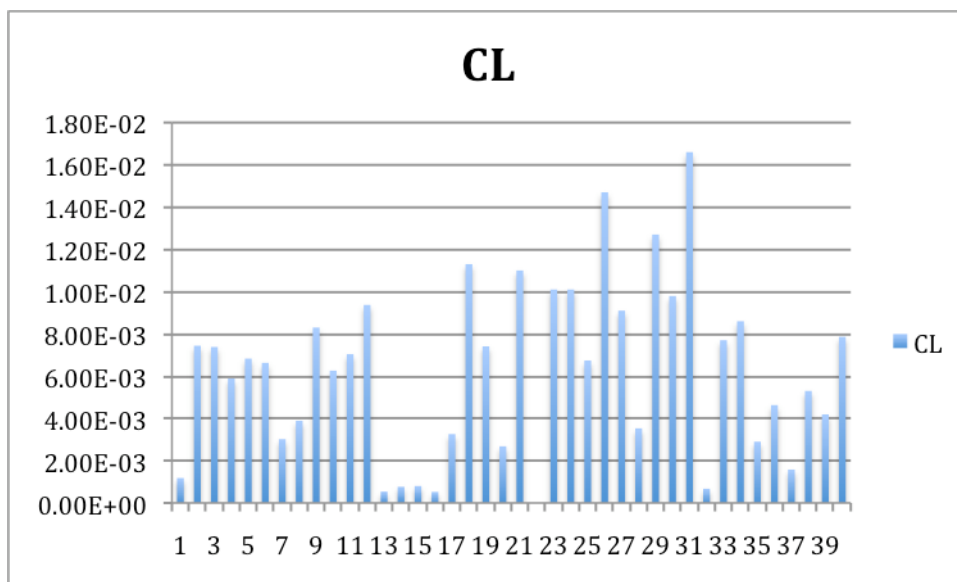
Εικόνα 28: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του πυριτίου.

Το πυρίτιο (Silicon, Si) διατηρεί μια σχετικά σταθερή συγκέντρωση σε κοντινές παραλίες. Στην περιοχή του Πλατανιά μέχρι και Νέα Χώρα (δείγμα 1 έως 15) η περιεκτικότητα της άμμου σε πυρίτιο είναι περίπου στο 22% ενώ μετά την Νέα Χώρα και μέχρι την Αγία Κυριακή (δείγμα 16 έως 30) η περιεκτικότητα της άμμου σε πυρίτιο είναι περίπου η μισή, με μέση τιμή περίπου 10%. Το σημείο 37 που παρουσιάζει ελάχιστο, βρίσκεται σε περιοχή ανάντι της παραλίας (έξω από θερμοκήπιο) και το σημείο 38 στην έξοδο χειμάρου στην παραλία, συνεπώς η μειωμένη συγκέντρωση μπορεί να οφείλεται σε υψηλές συγκεντρώσεις εδάφους (χώμα).



Εικόνα 29: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Θείου.

Το Θείο (Sulfur, S) παρουσιάζει και αυτό μια σχετικά σταθερή συγκέντρωση, περίπου 0,1% και πάλι στην ευρύτερη περιοχή του Πλατανιά (δείγμα 1 έως 15) ενώ στην ευρύτερη περιοχή της πόλης των Χανίων (δείγμα 17 έως 30) η συγκέντρωση του είναι αυξημένη. Η μέγιστη τιμή του βρίσκεται στην παραλία ορθή άμμος, Φραγκοκάστελο (δείγμα 34).



Εικόνα 30: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του χλωρίου.

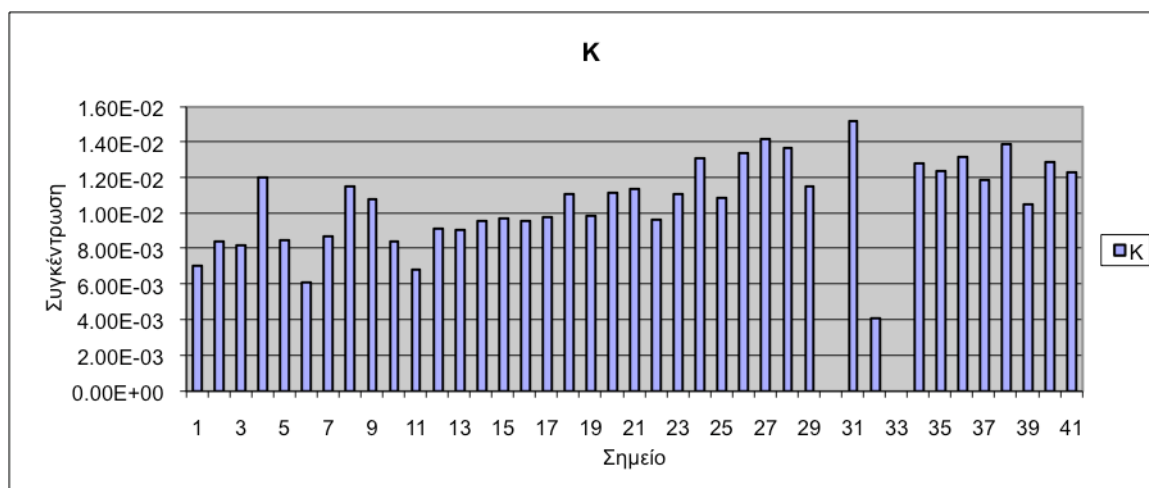
Το χλώριο (Chlorine, CL) παρουσιάζει μια διακύμανση η οποία κυμαίνεται από 0,01% έως και 1,6%.

5.2.2 Πηγή Καδμίου

Τα στοιχεία τα οποία μπορούν να ανιχνευτούν από την πηγή καδμίου παρουσιάζονται παρακάτω:

Κάλιο (K)

Το Κάλιο (K) έχει ατομικό αριθμό 19, ατομικό βάρος περίπου 39 και ανήκει στην ομάδα των αλκάλιων. Με τη μορφή διάφορων ενώσεων το κάλιο αποτελεί περίπου το 1,5% της μάζας της επιφάνειας της γης ενώ είναι το έβδομο πιο συνηθισμένο στοιχείο στη γη [24]. Επίσης το κάλιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα σε καλλιέργειες και παρακρατείται έντονα από αργιλώδη εδάφη [25].



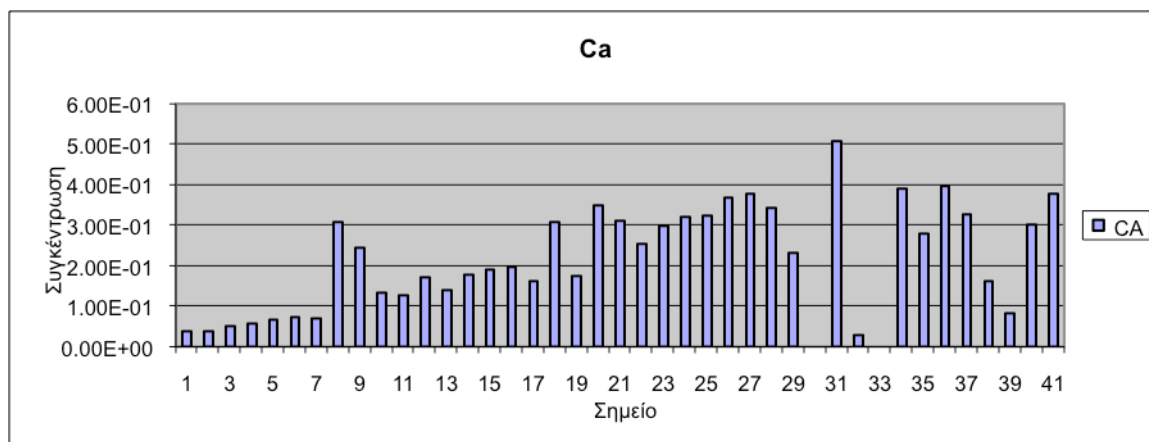
Εικόνα 31: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Καλίου.

Από το παραπάνω διάγραμμα διαφαίνεται ότι η συγκέντρωση του καλίου στο λεπτόκοκκο ίζημα των παραλιών κυμαίνεται από 0,6% έως 1,5%, ενώ στο σημείο 31 (αγία Τριάδα) το ίζημα παρουσιάζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Το ίζημα στην συγκεκριμένη περιοχή ήταν πιο χοντρόκοκκο και χρειάστηκε να κονιορτοποιηθεί.

Ασβέστιο (Ca)

Το Ασβέστιο (Ca) έχει ατομικό αριθμό 20, ατομικό βάρος περίπου 40 και ανήκει στις "αλκαλικές γαίες". Το ασβέστιο που μετρήθηκε στις παραλίες βρίσκεται συνήθως υπό την μορφή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) το οποίο εκτός του ότι βρίσκεται ως

συστατικό σε πολλά πετρώματα, βρίσκεται και σε μέρη θαλάσσιων οργανισμών, όπως κεφύλοι διαφόρων θαλάσσιων οργανισμών, θαλάσσια σαλιγκάρια κα.

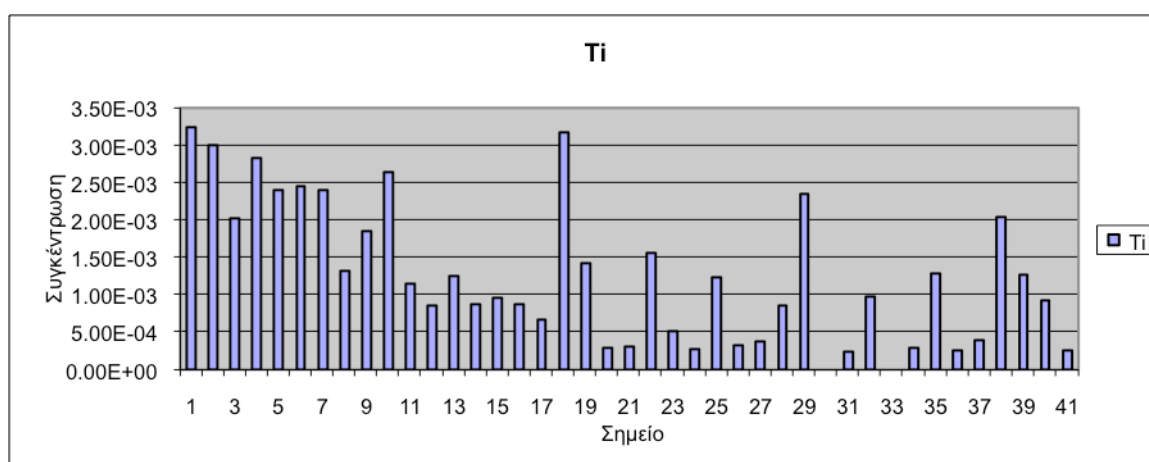


Εικόνα 32: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ασβεστίου.

Από το παραπάνω διάγραμμα διαφαίνεται ότι η συγκέντρωση του ασβεστίου στο λεπτόκοκκο ίζημα των παραλιών κυμαίνεται από 0,5% έως 5%, ενώ στο σημείο 31 (αγία Τριάδα) το ίζημα ήταν πιο χοντρόκοκκο και για το λόγο αυτό το πέτρωμα μπορεί να περιείχε περισσότερη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου.

Τιτάνιο

Το Τιτάνιο (Ti) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 22 και ατομικό βάρος 47,90, ενώ βρίσκεται στη φύση σε μορφή διάφορων ορυκτών.

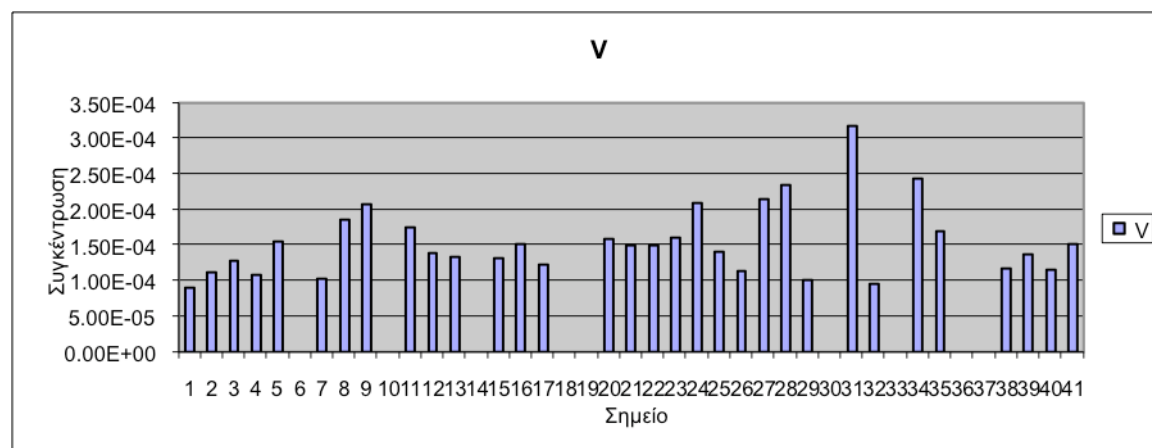


Εικόνα 33: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Τιτανίου.

Αυξημένες ποσότητες τιτανίου σε ιζήμα παραλίων μπορεί να οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες, παραδείγματος χάρη το τιτάνιο μπορεί να προέρχεται από οξυγονούχες ενώσεις του τιτανίου όπως διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή καλλυντικών, στη χαρτοποιία, στη σαπυνοποιία κ.ά. [26]. Από ότι παρατηρούμε υπάρχει μια διακυμανση στην συγκέντρωση του τιτανίου από 0,025% έως 0,3%, με την έξοδο του βιολογικού και το λιμάνι του Πλατανιά να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Βανάδιο

Το βανάδιο απαντάται σε περίπου 65 διαφορετικά ορυκτά, απαντάται, επίσης, σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου, ορυκτών ανθράκων και βιτουμενίτες. Στις περισσότερες περιπτώσεις το βανάδιο αποτελεί παραπροϊόν παρασκευής άλλων μετάλλων: τα βαναδιούχα υπολείμματα συνθεμαίνονται με χλωριούχο νάτριο ή ανθρακικό νάτριο στους 900°C , οπότε προκύπτει βαναδικό νάτριο (NaVO_3) [27].



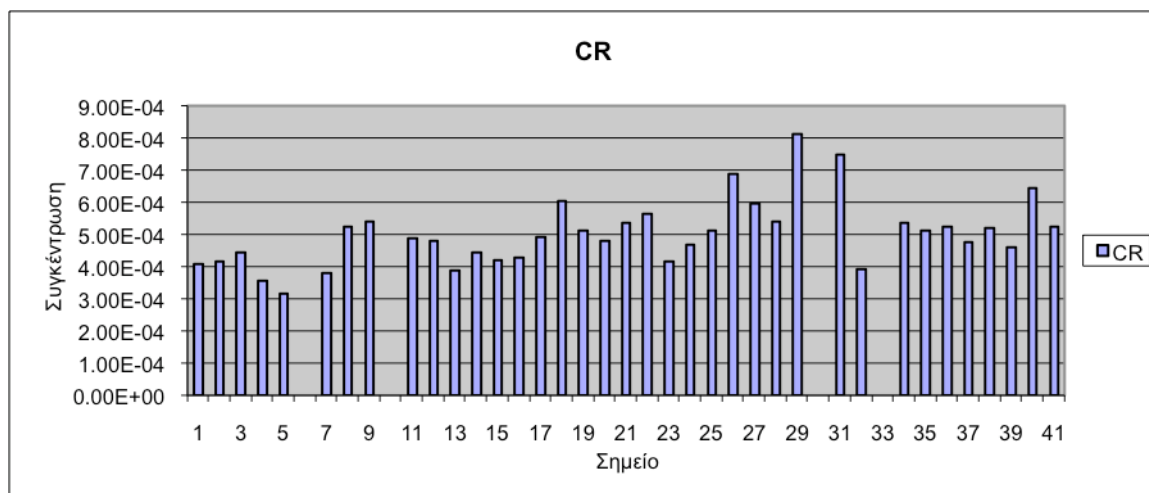
Εικόνα 34: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Βαναδίου.

Το βανάδιο παρουσιάζει μια σταθερή συγκέντρωση στα ιζήματα που μελετήθηκαν η οποία είναι περίπου 0,01%-0,03%.

Χρώμιο

Το χρώμιο είναι το 21^ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100ppm. Ενώσεις του χρωμίου βρίσκονται στο περιβάλλον εξαιτίας της διάβρωσης πετρωμάτων με χρώμιο. Η συγκέντρωση του στο χώμα είναι μεταξύ 1 και

3000 mg/kg, στο θαλασσινό νερό 5 με 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες 26 μg/L με 5,2 mg/L [28].

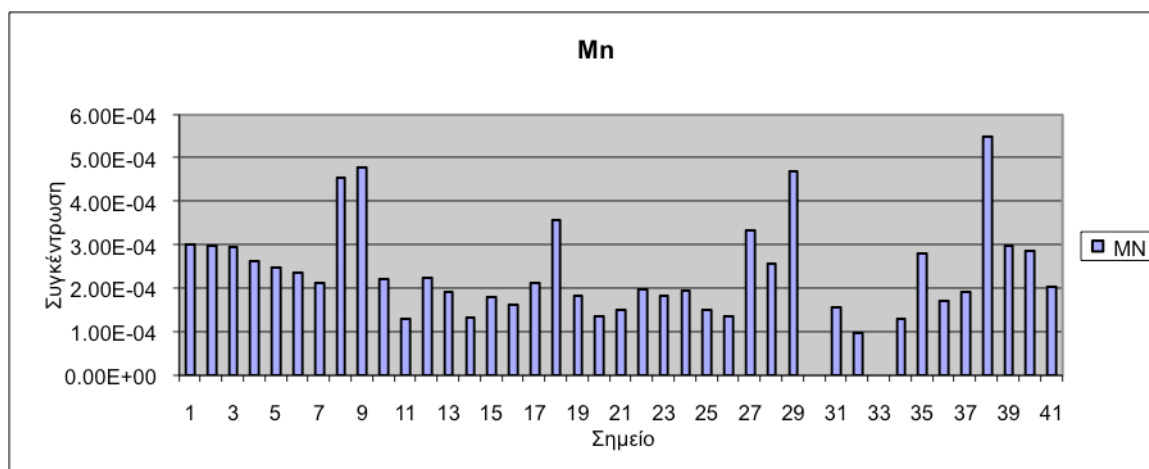


Εικόνα 35: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Χρωμίου.

Όπως παρατηρούμε μια μέση συγκέντρωση χρωμίου στο λεπτόκοκκο ίζημα της παραλίας κυμαίνεται από 0,4% - 0,7%.

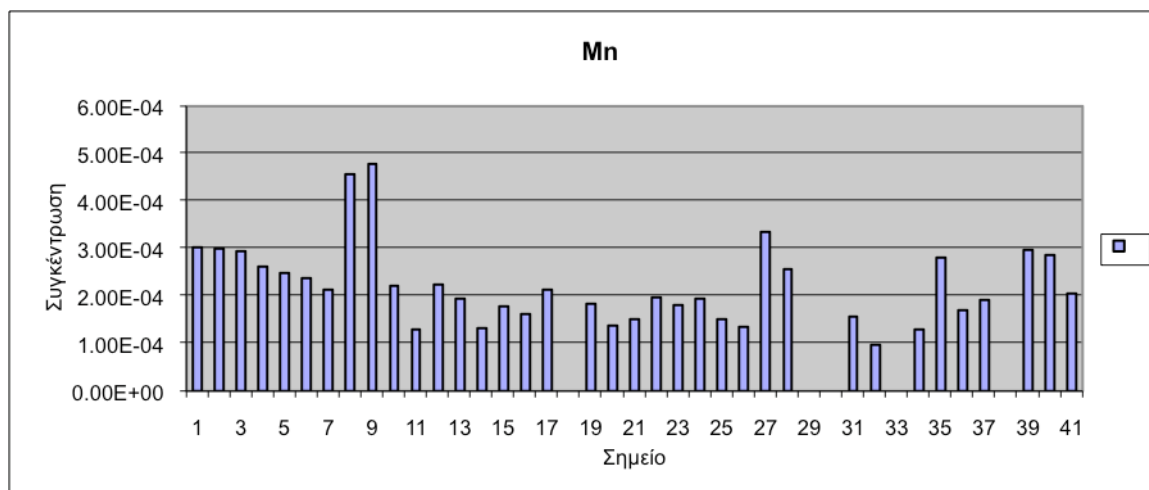
Μαγγάνιο

Το Μαγγάνιο έχει ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54,9380. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως ελεύθερο στοιχείο, το μαγγάνιο είναι μέταλλο και έχει σημαντική βιομηχανική χρήση, όταν είναι σε κράματα, ειδικά στο ανοξείδωτο ατσάλι [29].



Εικόνα 36: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Μαγγανίου.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

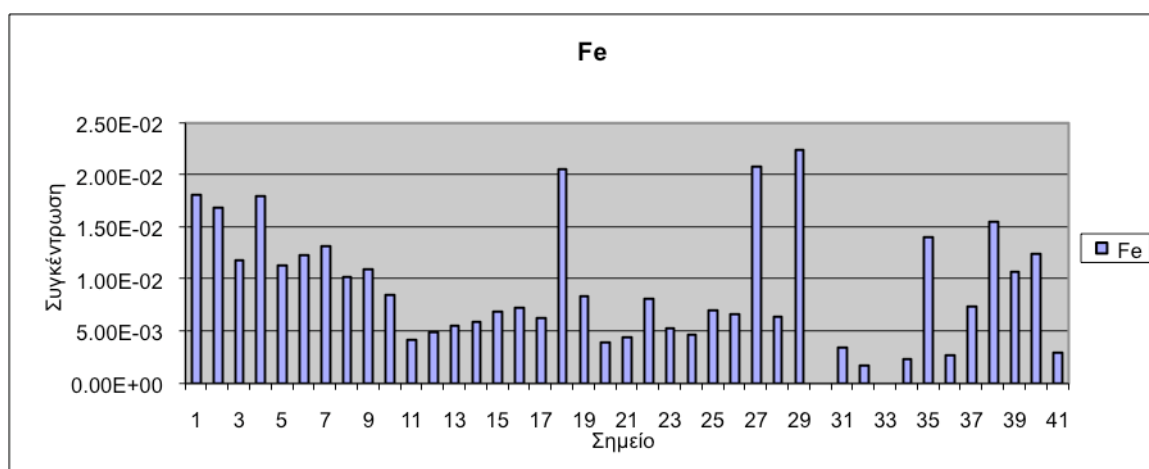


Εικόνα 37: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Μαγγανίου.

Όπως παρατηρούμε η συγκέντρωση του Μαγγανίου στο ίζημα των παραλιών του νομού Χανίων κυμαίνεται από 0,01% έως 0,03%. Αυξημένες συγκεντρώσεις (περίπου 0,05%) παρουσιάζουν τα ιζήματα του Κάτω Στάλου (8 και 9).

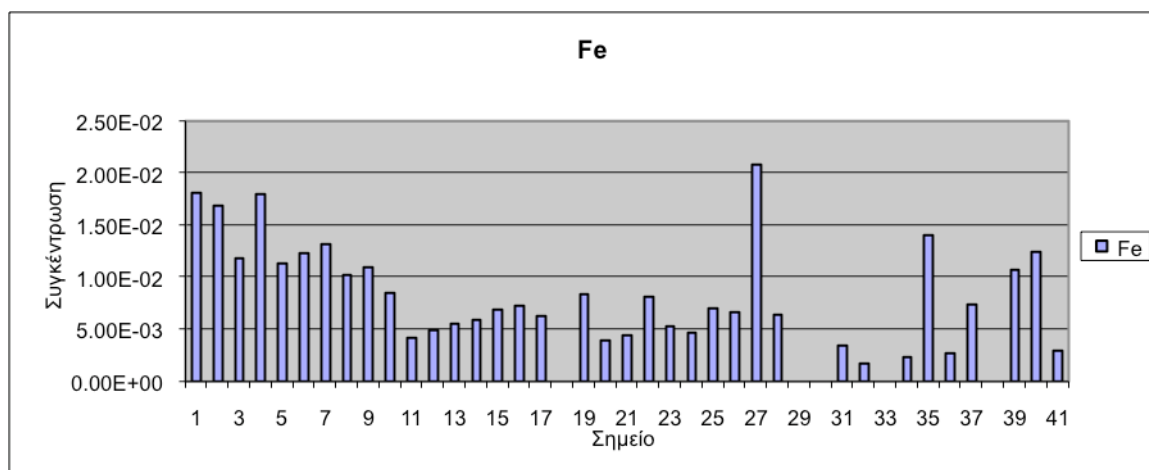
Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της γής μετά το Οξυγόνο(O), Πυρίτιο (Si) και Αργίλιο (Al) [30]. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι περιορισμένη και ο ίδιος αποτελεί ένα από τα βασικά στοιχεία κάθε οργανισμού. Οι ενώσεις του είναι τοξικές εάν ληφθούν σε μεγάλες σχετικά ποσότητες και οι ενώσεις του Fe(II) θεωρούνται ως τοξικότερες των ενώσεων του Fe(III) [31].



Εικόνα 38: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Σιδήρου.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

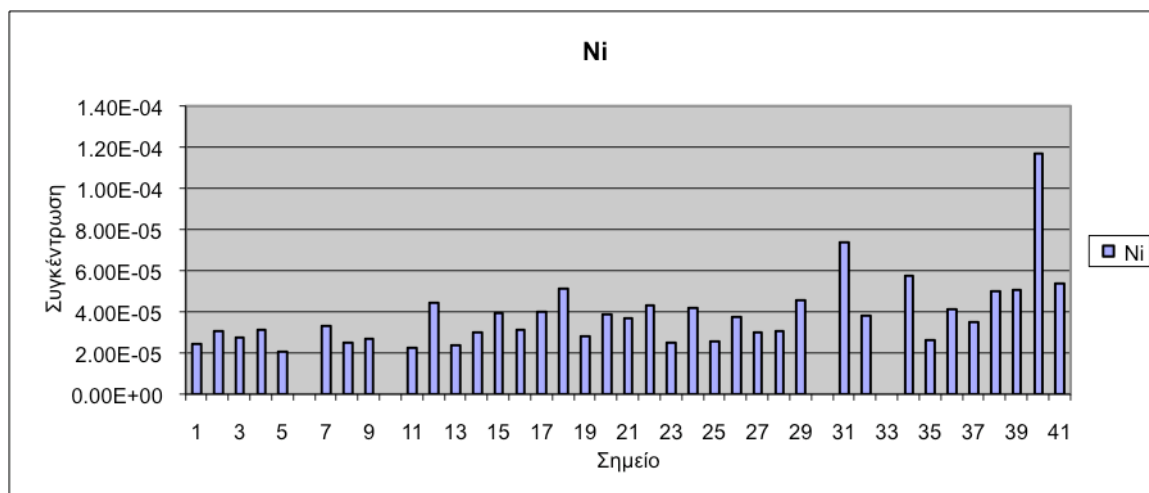


Εικόνα 39: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Σιδήρου.

Από ότι παρατηρούμε η περιοχή του Πλατανιά παρουσιάζει αυξημένες ποσότητες σιδήρου (από 1% έως 1,8%) ενώ η περιοχή των Χανίων χαμηλότερες συγκεντρώσεις (από 0,5% έως 0,8%), εκτός του σημείου 27 (περίπου 2,1%), στα Ταμπακαριά.

Νικέλιο

Το νικέλιο υπάρχει ελεύθερο μαζί με το σίδηρο και το κοβάλτιο στους μετεωρίτες. Τα σπουδαιότερα ορυκτά του είναι ο νικελίτης (NiAs), ο μιλερίτης (NiS) και ο γαρνιερίτης. Στην Ελλάδα υπάρχουν ορυκτά του στη Λάρυμνα της Λοκρίδας. Στο φλοιό της γης περιέχεται σε ποσοστό 0,016%. Το παίρνουμε από τα ορυκτά του με εμπλουτισμό, φρύξη και διάφορες άλλες χημικές επεξεργασίες, που απόβλεπουν στην απόμάκρυνση των προσμείξεων. Το νικέλιο παρουσιάζει αντίσταση στο νερό και στον αέρα. Χρησιμοποιείται: α) Για την επικάλυψη των μετάλλων (επινικέλωση). β) Ως καταλύτης για την υδρογόνωση ακόρεστων ελαίων προς στερεά λίπη. γ) Για την κατασκευή κραμάτων, όπως οι νικελιοχάλυβες, ο νεάργυρος, ο ανοξιδωτος χάλυβας, το constantan κ.ά. [32]

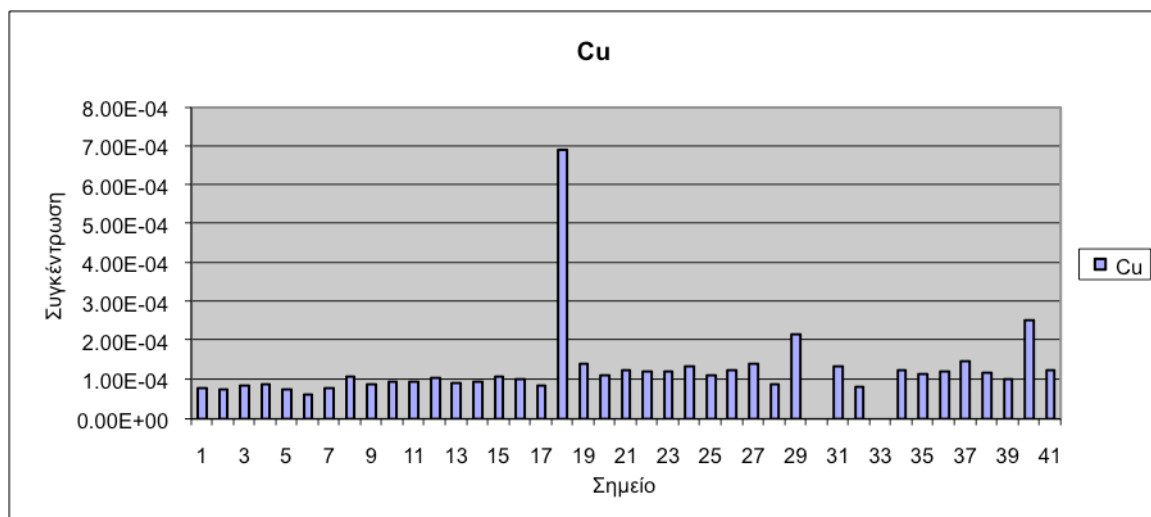


Εικόνα 40: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Νικελίου.

Από ότι παρατηρούμε οι συγκεντρώσεις του νικελίου στο ίζημα δεν παρουσιάζουν υψηλές διαφοροποιήσεις και κυμαίνονται από 0,002% έως 0,006%, οι οποίες είναι χαμηλότερες από το μέσο ποσοστό του φλοιού της γης. Εξαίρεση αποτελεί το σημείο 40 (Φαλάσαιρνα) το οποίο παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση νικελίου (περίπου 0,012%).

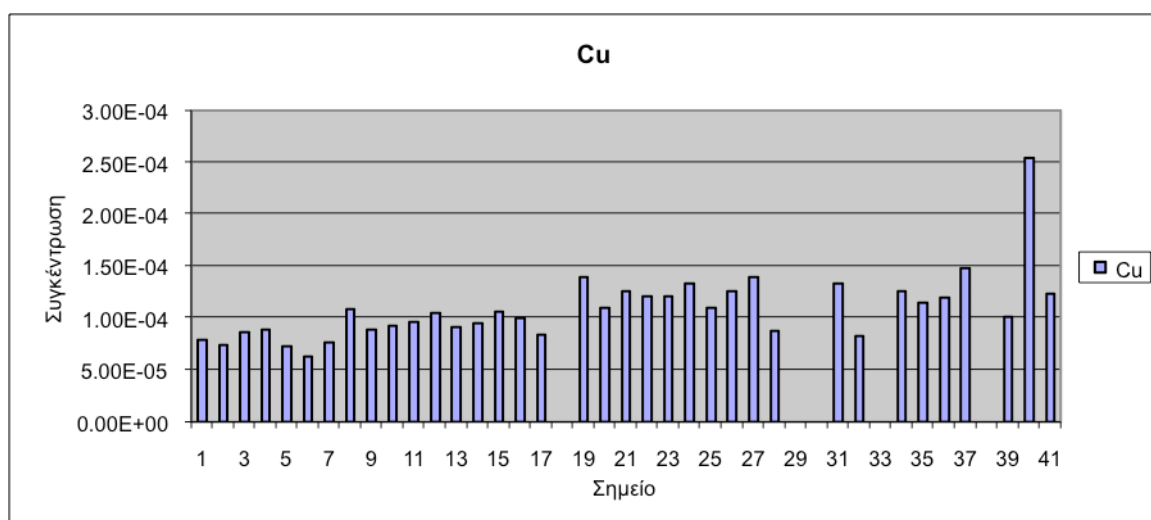
Χαλκός

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση του Κυτοχρώματος C και την υπεροξειδισμουτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό. Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απόρροφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Η υπερβολική απόθεση χαλκού στους ιστούς προκαλεί την Νόσο του Wilson, ενώ χρόνια έλλειψη χαλκού προκαλεί δυσλειτουργία στην σύνθεση δοπαμίνης, με συνέπεια την εμφάνιση κατάθλιψης, στην σύνθεση μελανίνης από τα δερματικά κύτταρα καθώς και δυσλειτουργίες στον μεταβολισμό των λιπών και των τριγλυκεριδίων [33].



Εικόνα 41: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Χαλκού.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

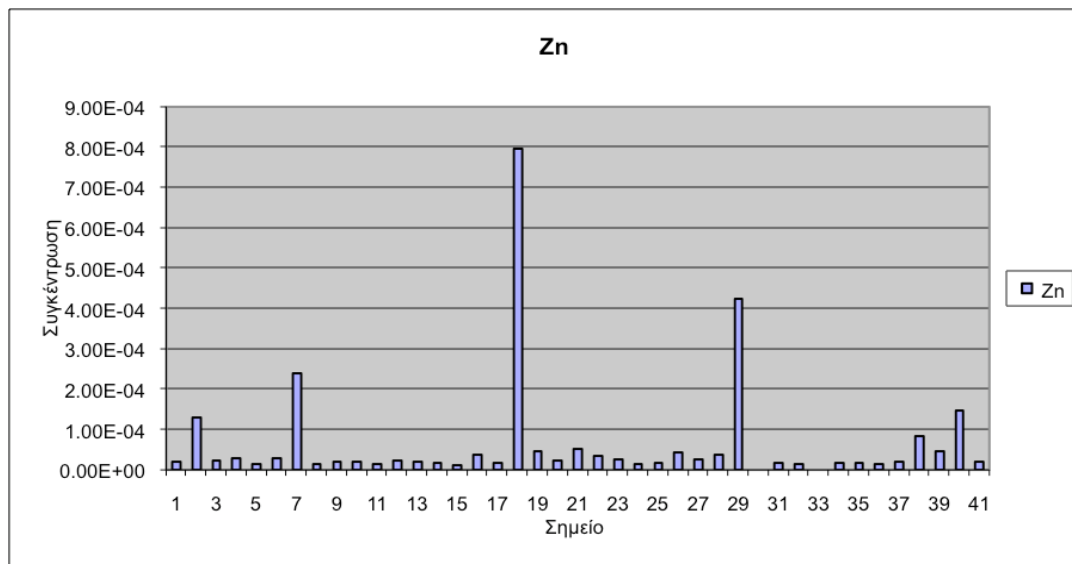


Εικόνα 42: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Χαλκού.

Παρατηρούμε οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο ίζημα δεν παρουσιάζουν υψηλές διαφοροποιήσεις και κυμαίνονται από 0,008% έως 0,015%. Εξαίρεση αποτελεί το σημείο 40 (Φαλάσαρνα) το οποίο παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση χαλκού (περίπου 0,025%).

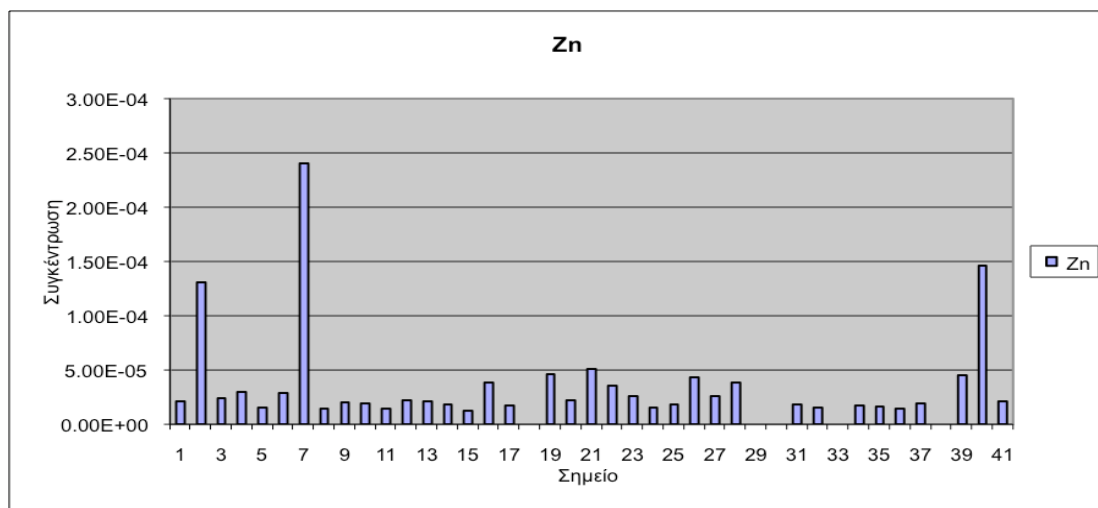
Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, αλλά η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των *daphnia* στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al., (Aquat Toxicol. 2006) [34].



Εικόνα 43: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ψευδάργυρου.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

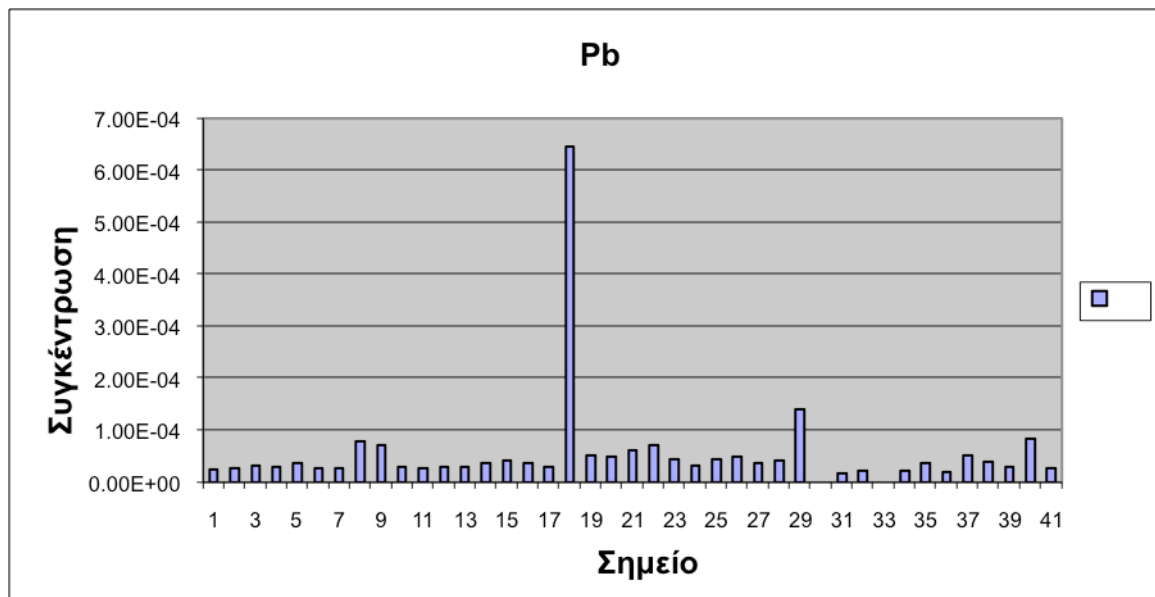


Εικόνα 44: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ψευδάργυρος.

Αυξημένες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου παρουσιάζουν η έξοδος του βιολογικού καθαρισμού του Πλατανιά (0,014%) και το λιμάνι του Πατανιά (0,024%) και το λιμάνι στα Φαλάσαιρνα (0,015%). Με εξαίρεση αυτών των σημείων ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια σχετικά σταθερή συγκέντρωση.

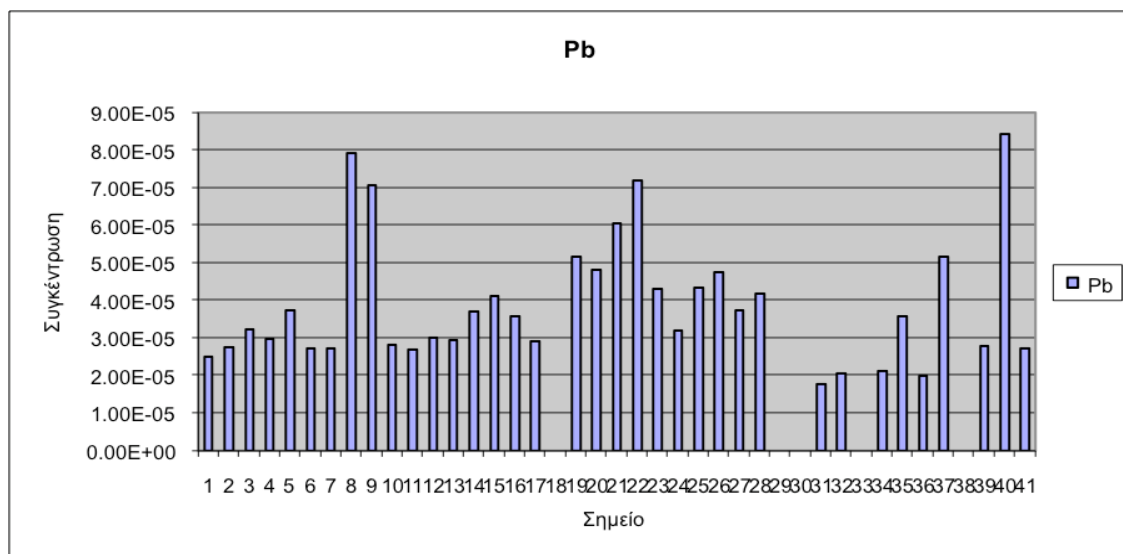
Μόλυβδος

Ο μόλυβδος εξάγεται από το γαληνίτη. Χρησιμοποιείται σε μονώσεις, στις μπαταρίες αυτοκινήτων στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό και σε διάφορα κράματα. Θεωρείται αξιόλογο προστατευτικό απέναντι στη ραδιενέργεια. Λόγω της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση χρησιμοποιείται εκτενώς στην οικοδόμηση κτιρίων. [35]



Εικόνα 45: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ψευδάργυρος.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.



Εικόνα 46: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ψευδάργυρος.

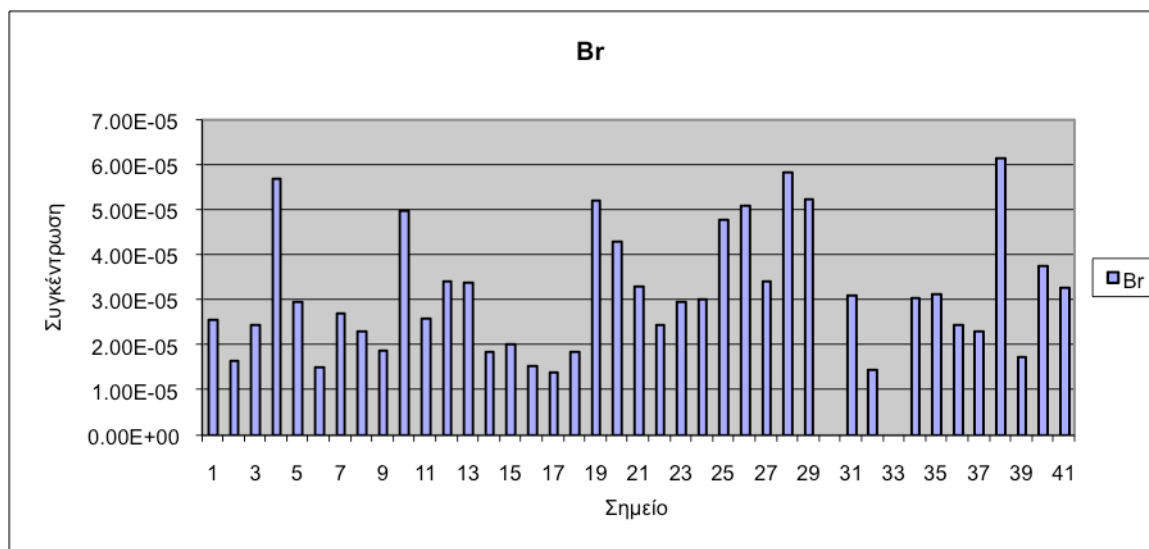
Από την εικόνα 45 φαίνεται ξεκάθαρα ότι το χώμα το οποίο βρίσκεται στον λιμενοβραχύονα, στον οποίο επισκευάζουν τα σκάφη, στο λιμάνι της Νέας Χώρας περιέχει μεγάλες ποσότητες μολύβδου, σε σχέση με το ίζημα του λιμένα. Συνεπώς πηγή έκλησης μολύβδου (πιθανόν από απόνερα βαφών σκαφών) υπάρχει, η οποία και

καταλήγει στην θάλασσα. Το ίζημα κατάντι του λιμενοβραχύονα (σημείο 19) περιέχει πολύ μικρότερες ποσότητες μολύβδου.

Αν εξαιρέσουμε τις πιθανές μολυσμένες πηγές παρατηρούμε ότι η μέση συγκέντρωση μολύβδου στο ίζημα βυθού είναι περίπου από 0,03% έως 0,05%. Εξαίρεση αποτελούν τα σημεία 8 (Κάτω Σταλός) και 40 (Φαλάσαιρνα) με συγκεντρώσεις 0,0793% και 0,0842% αντίστοιχα.

Βρώμιο

Το βρώμιο δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Βρίσκεται με τη μορφή αλάτων, κυρίως του νατρίου, του καλίου και, του μαγνησίου. Τα άλατα αυτά συνοδεύουν τα αντίστοιχα χλωριούχα, αλλά σε μικρότερη αναλογία από εκείνα. Έτσι το θαλάσσιο νερό περιέχει βρωμιούχα άλατα, καθώς επίσης και οι αλατοπηγές. Το κυριότερο ορυκτό του βρωμίου είναι ο βρωμιοκαρναλλίτης. Το βρώμιο είναι βαθυκόκκινο υγρό (το μόνο υγρό αμέταλλο), 3 φορές περίπου βαρύτερο απ' το νερό. Έχει δυσάρεστη μυρωδιά, διαλύεται στο νερό και σχηματίζει το βρωμιούχο νερό. Σε οργανικούς διαλύτες, όπως ο διθειάνθρακας και ο αιθέρας διαλύεται περισσότερο. Λόγω του χαμηλού του σημείου ζέσης ατμίζει και οι ατμοί του προσβάλλουν τα μάτια και τα αναπνευστικά όργανα. Είναι στοιχείο διάτομο, ηλεκτραρνητικό, σχηματίζει σταθερότερες ενώσεις με το οξυγόνο, παρά με το χλώριο. Είναι οξειδωτικό σώμα. Χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική, για την παρασκευή καταπραϋντικών φαρμάκων π.χ. βρωμιούχο κάλιο, στη φωτογραφική τέχνη, για την παρασκευή του βρωμιούχου αργύρου, με το οποίο παρασκευάζουμε τη φωτογραφική πλάκα, για την παρασκευή χρωμάτων, προστίθεται, υπό μορφή οργανικής ένωσης, στη βενζίνη σαν αντικροτικό.

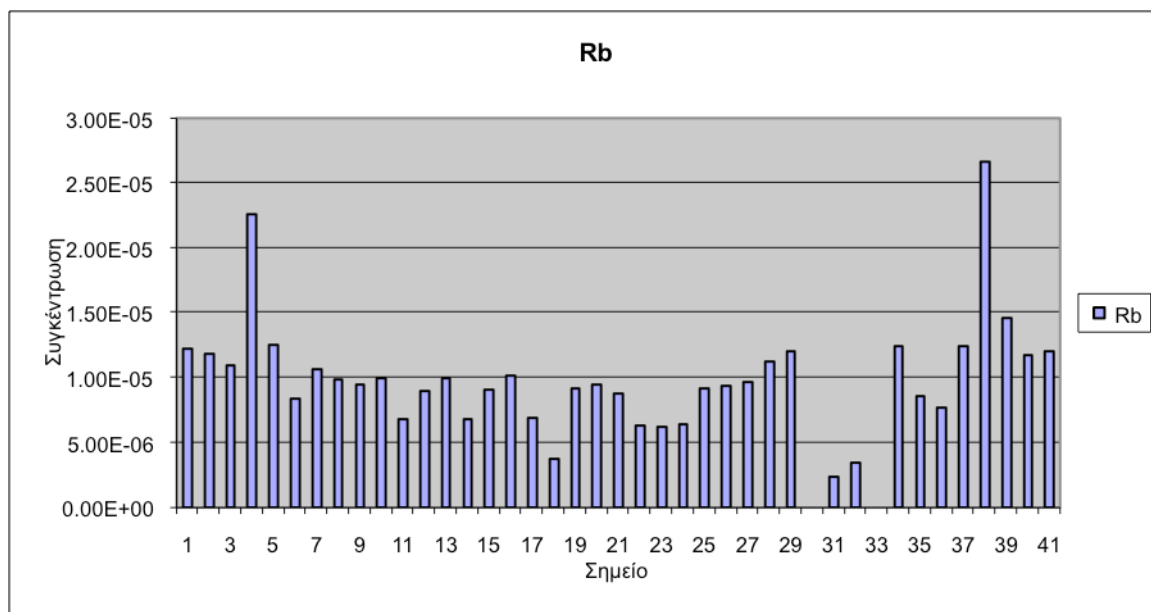


Εικόνα 47: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Βρωμίου.

Η συγκέντρωση βρωμίου δεν ακολουθεί κάποιο μοτίβο ανάλογο με το σημείο δειγματοληψίας αλλά η συγκέντρωση του κυμαίνεται από περίπου 0,01% έως 0,06%.

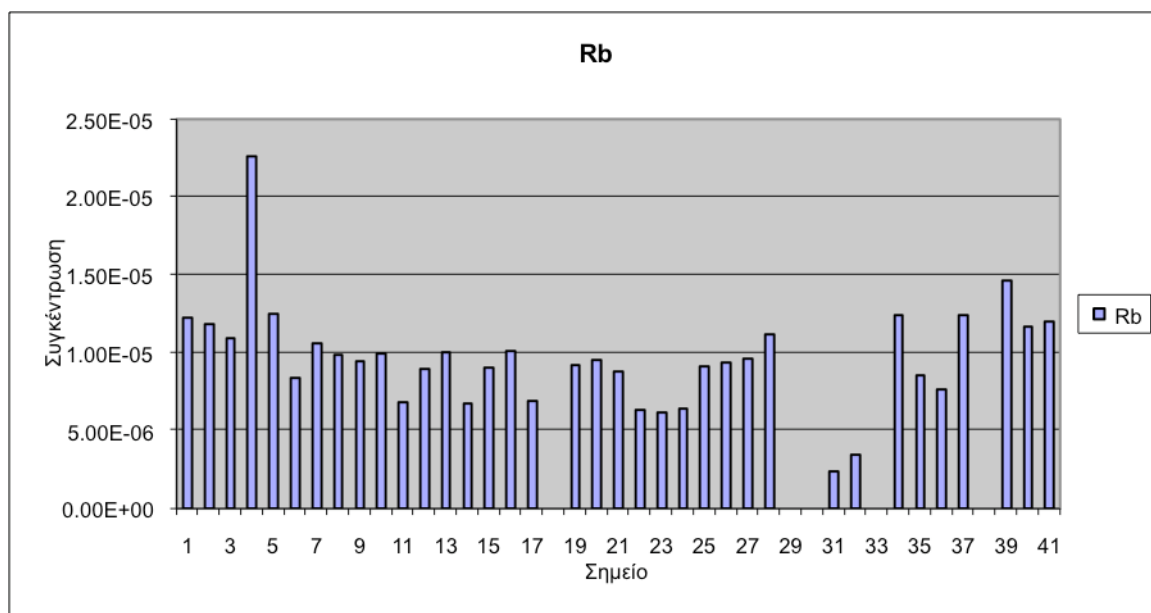
Ρουβίδιο

Το ρουβίδιο είναι μέταλλο της ομάδας των αλκαλίων και πιστοποιήθηκε φασματικώς από τον Κίρχοφ και τον Μπούνσεν το 1861 στα μεταλλικά νερά του Ντουρκχάιμ. Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, οξειδώνεται εύκολα στον αέρα και λιώνει στους 39 °C. Το συναντάμε σε μερικά μεταλλικά νερά, στο ορυκτό λεπιδόλιθος, στον καρναλίτη. Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή ηλεκτρονικών λυχνιών, ως άλας στη βιομηχανία γυαλιών και στην ιατρική [37].



Εικόνα 48: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ρουβιδίου.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

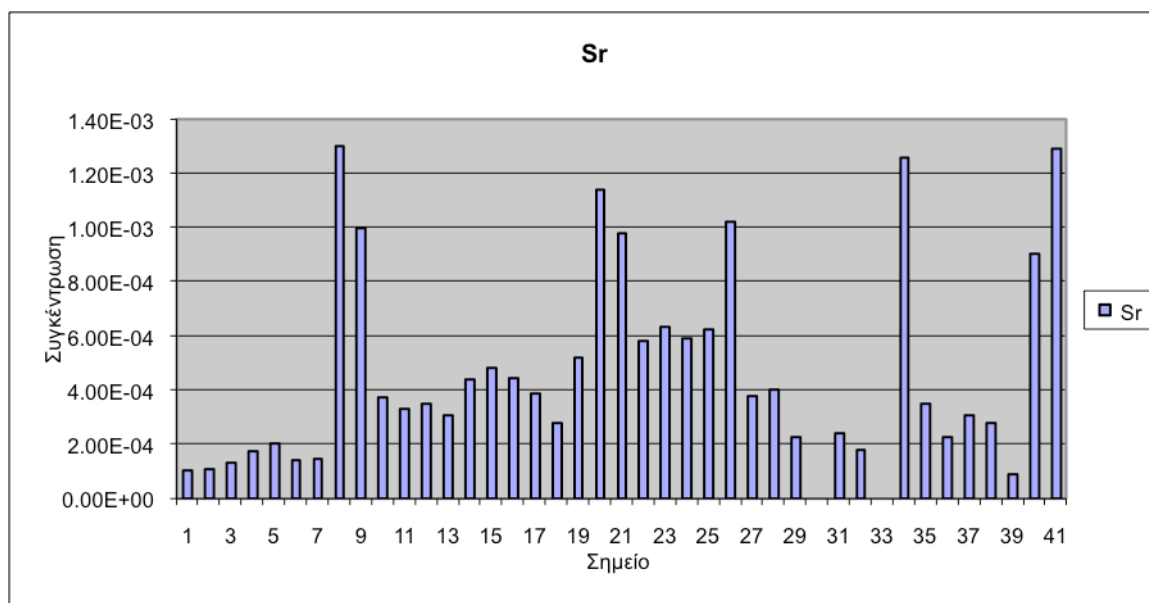


Εικόνα 49: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ρουβιδίου.

Η συγκέντρωση του βιδίου στο ίζημα βυθού είναι σχετικά σταθερή με μια μέση τιμή περίπου 0,01%. Εξάιρεση αποτελεί το σημεία 4 που βρίσκεται στο λιμάνι του Πλατανιά.

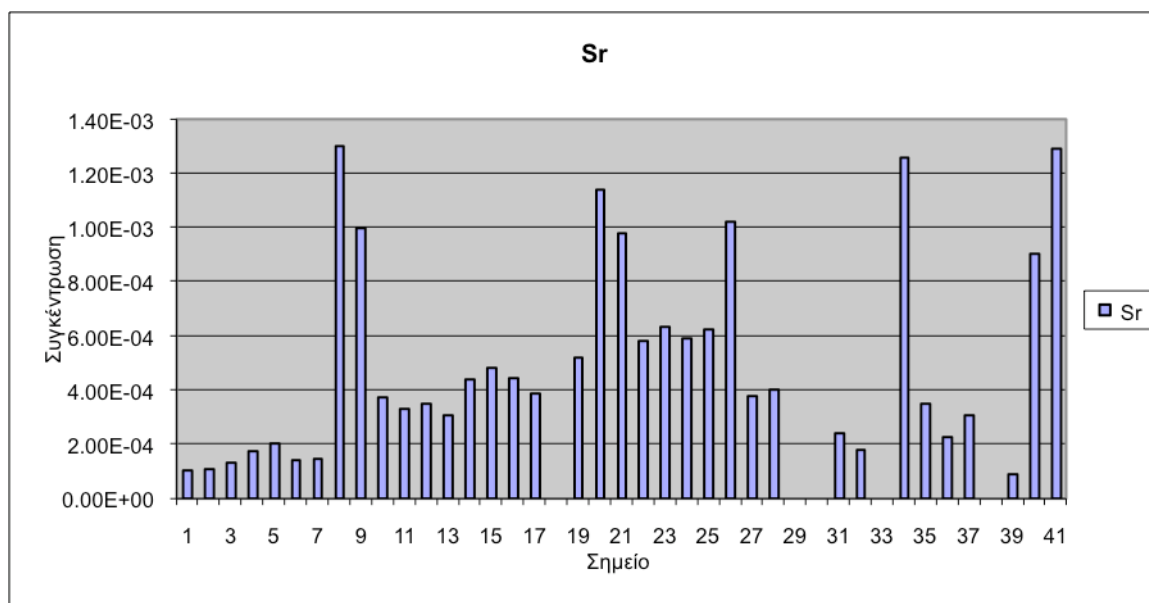
Στρόδιο

Το στρόδιο είναι αργυρόλευκο, σχετικά μαλακό μέταλλο. Δραστικότατο μέταλλο, αντιδρά με το νερό με έκλυση υδρογόνου και καίγεται στον αέρα μετά από πύρωση. Στον αέρα καλύπτεται από λεπτό στρώμα οξειδίου που προστατεύει την κύρια μάζα του μετάλλου από περαιτέρω προσβολή. Αναγνωρίστηκε ως νέο στοιχείο από τον Α. Crawford (Σκωτία, 1790). Απόμονώθηκε ως μέταλλο από τον Sir Humphry Davy (Αγγλία, 1808) με ηλεκτρολυτική μέθοδο. Η ονομασία του προέρχεται από την ονομασία της πόλης Strontian της Σκωτίας. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του θεωρείται αμελητέα (εκτός αν το ανιόν των αλάτων του είναι το ίδιο τοξικό). Συμπεριφέρεται στον οργανισμό σαν το ασβέστιο και συσσωρεύεται στον σκελετό. Τα κυριότερα ορυκτά του είναι ο σελεστίνης (ή γλαύκινος), SrSO_4 [F01] και ο στροντιανίτης, SrCO_3 [F02]. Ως μέταλλο έχει εξαιρετικά περιορισμένες εφαρμογές, ενώ οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ειδικής υάλου (περιέχει μέχρι και 8% SrO) λυχνιών οθονών τηλεοράσεων ως και των φωσφόρων που απόδίδουν τα διάφορα χρώματα στις οθόνες αυτές (η χρήση αυτή σταδιακά περιορίζεται). Επίσης τα άλατά του χρησιμοποιούνται στην παρασκευή πυροτεχνημάτων (ερυθρού χρώματος, [F03]), κεραμικών μαγνητών (φερρίτες). Ως SrO (στροντία) χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή και καθαρισμό του καλαμοσάκχαρου.[38]



Εικόνα 50: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Στρόδιο.

και χωρίς τα σημεία 18, 29 και 38, τα οποία ήταν πιθανά πιο επιβαρυνμένα.

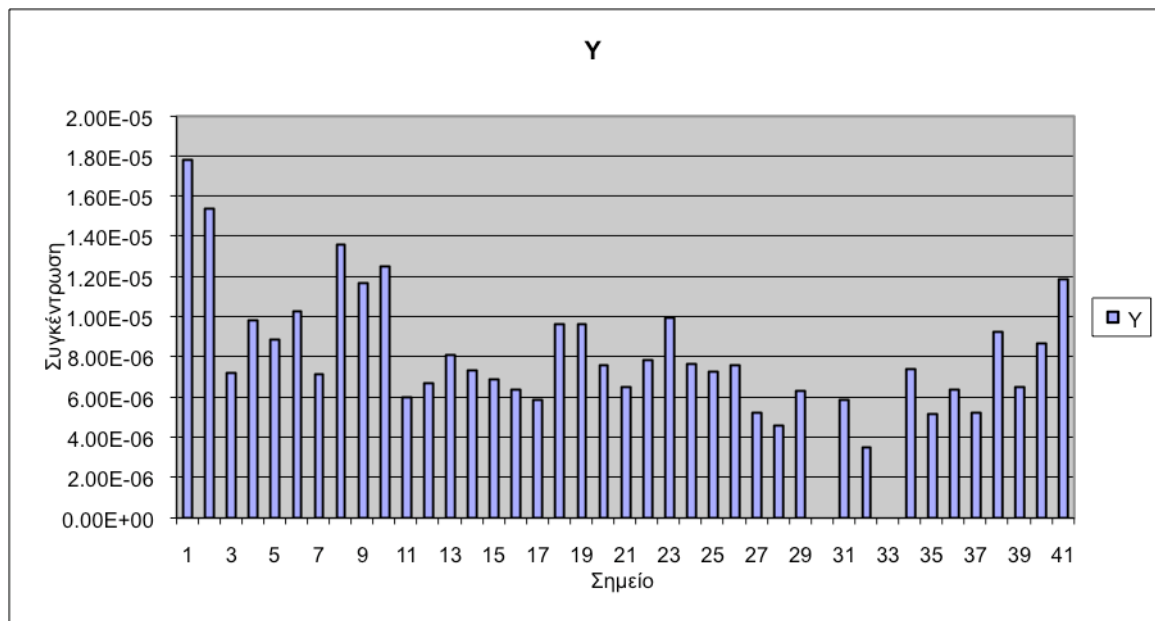


Εικόνα 51: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Στρώδιο.

Όπως φαίνεται η περιοχή του Πλατανιά περιέχει μικρές συγκεντρώσεις Στρώδιου (περίπου 0,01%), ο Κάτω Σταλός (σημεία 8 και 9) το Παλαιο Λιμάνι, το Φραγκοκάστελο και τα Φαλάσαιρνα παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις Στρώδιου (από 0,1% έως 0,13%).

Υτριο

Το χημικό στοιχείο Υτριο (ή ύτριο) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 39 και ατομικό βάρος 88,9059. Έχει θερμοκρασία τήξης 1523 C° και θερμοκρασία βρασμού 3337 C°. Χημικό σύμβολο Y. Το στοιχείο αυτό, αν και εκτός σειράς ατομ. αριθμού, κατατάσσεται στις σπάνιες γαίες και μάλιστα στη 3η υποομάδα. Το οξείδιο αυτού Y₂O₃ είναι λευκό και διαμαγνητικό, σχηματίζει άχρωα άλατα των οποίων τα διαλύματα δεν δίνουν φάσμα απόρροφησης [39].



Εικόνα 52: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Υτρίου.

Η συγκεντρώσεις του Υτρίου στα ιζήματα βυθού είναι σχετικά σταθερές και κυμαίνονται από 0,0004% έως 0,0015%. Η έξοδος του βιολογικού σταθμού του Πλατανιά παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα ιζήματα (0,0018%).

Ζιρκόνιο

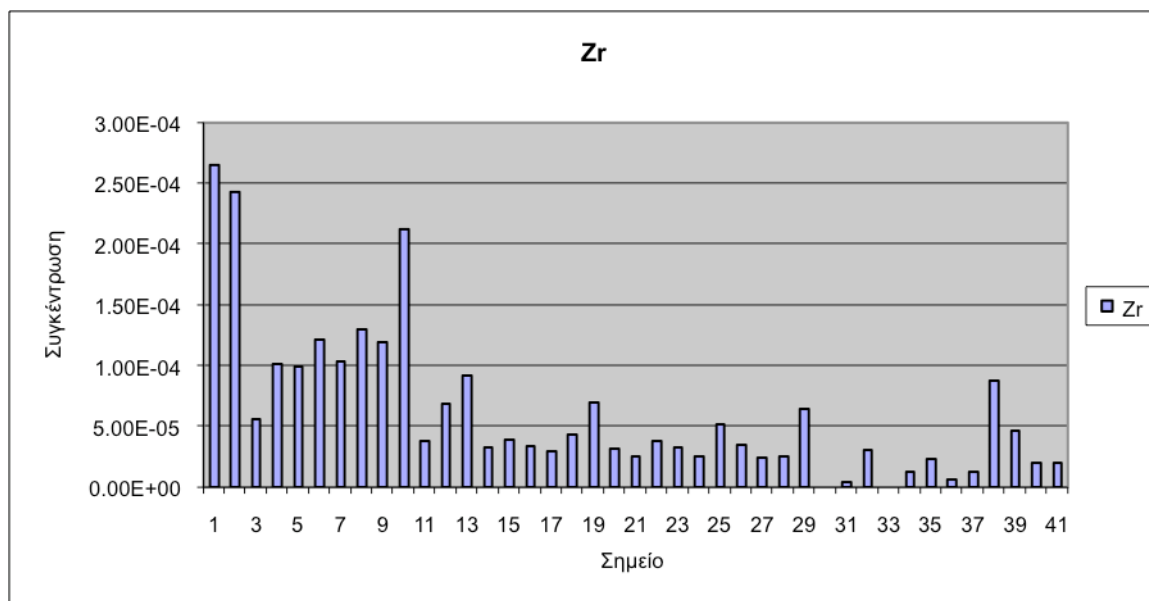
Το ζιρκόνιο ως στοιχείο δεν ήταν γνωστό από την αρχαιότητα, ήταν όμως γνωστό το ορυκτό του γιαρκόν ή υακινθίτης ($ZrSiO_4$), το οποίο αναφέρεται και στη Βίβλο. Το στοιχείο ήταν άγνωστο μέχρι το 1789, οπότε ο Γερμανός χημικός Μάρτιν Χάινριχ Κλάπροντ έκανε χημική ανάλυση σε γιαρκόν φερμένο από τη Σρι Λάνκα και εντόπισε το νέο στοιχείο χωρίς να καταφέρει να το απομονώσει. Αυτό το πέτυχε το 1824 ο Σουηδός χημικός Γιονς Γιάκομπ Μπερτσέλιους (Jöns Jacob Berzelius) με συνθέρμανση καλίου και χλωριούχου καλιοζιρκονίου. Σε τελείως καθαρή μορφή παρασκευάστηκε μόνο το 1914. Τα κυριότερα ορυκτά του ζιρκονίου είναι το γιάρκον ($ZrSiO_4$) και ο βαδελειίτης (ZrO_2). Απαντά, επίσης σε μετεωρίτες, ενώ πετρώματα που λήφθηκαν από τη Σελήνη κατά τις διάφορες απόστολές "Απόλλων" κατέδειξαν ασυνήθιστη περιεκτικότητα ζιρκονίου σε σχέση με τα γήινα.

Η βασική μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής ζιρκονίου είναι η μέθοδος Kroll, κατά την οποία το ζιρκόνιο ανάγεται από μαγνήσιο από τη χλωριούχο ένωση του. Ωστόσο, επειδή βρίσκεται σχεδόν πάντα μαζί με το στοιχείο Άφνιο (Hf), ο διαχωρισμός τους είναι ιδιαίτερα δυσχερής.

Το ζirkόνιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο με ισχυρή λάμψη, μέσης πυκνότητας και σκληρότητας και πολύ ανθεκτικό τόσο στη διάβρωση όσο και στη θερμότητα. Οι φυσικές (και χημικές) του ιδιότητες μοιάζουν πολύ με αυτές του τιτανίου (Ti). Το ζirkόνιο όταν είναι συνεκτικό δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο, καθώς δεν διαβρώνεται ούτε προσβάλλεται από αραιά οξέα και καυστικά αλκάλια. Όταν βρίσκεται σε λεπτό διαμερισμό (υπό μορφή κόνεως) αναφλέγεται αιφνίδια στον αέρα δημιουργώντας κινδύνους πυρκαϊάς.

Λόγω της υψηλής αντοχής του στη διάβρωση και τη θερμότητα, χρησιμοποιείται για την κατασκευή ειδικών βαλβίδων και αντλιών. Επειδή, επίσης, δεν απορροφά νετρόνια, χρησιμοποιείται πάρα πολύ στις επενδύσεις και τις σωληνώσεις των ατομικών αντιδραστήρων, από τις οποίες όμως πρέπει να είναι τελείως απαλλαγμένο από το άφνιο. Το οξειδίο του χρησιμοποιείται ως πυρίμαχο υλικό για την κατασκευή προτύπων (καλουπιών) χυτών αντικειμένων και για την επένδυση κλιβάνων υψηλών θερμοκρασιών. Τα ορυκτά του και ιδιαίτερα το ζirkόνιο είναι πολύτιμοι ή ημιπολύτιμοι λίθοι. Χρησιμοποιείται, επίσης, για την παρασκευή ειδικών κραμάτων.

Μια άλλη χρήση του τα τελευταία χρόνια και στον κλάδο της οδοντιατρικής. Αντικαθιστά το μέταλλο κάτω από οδοντιατρικές στεφάνες (θήκες) και γέφυρες για το καλύτερο δυνατό αισθητικό αποτέλεσμα σε σχέση με τις μεταλλο-κεραμικές στεφάνες και γέφυρες, στις οποίες διαφαίνεται το γκρι - μαύρο μέταλλο κάτω από το κεραμικό. Επίσης χρησιμοποιείται και στα εμφυτεύματα, αντικαθιστώντας το εμφύτευμα από τιτάνιο το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως. Ο λόγος είναι ίδιος, δηλαδή αισθητικής, αλλά με μικρότερη σημασία αυτή την φορά, αφού περισσότερη σημασία έχει η κατασκευή της στεφάνης. Βέβαια, για ένα όσο το δυνατό καλύτερο αποτέλεσμα, είναι ενδεδειγμένη η επιλογή του ζirkονίου (το οποίο είναι και αρκετά ακριβότερο από το τιτάνιο) [40].

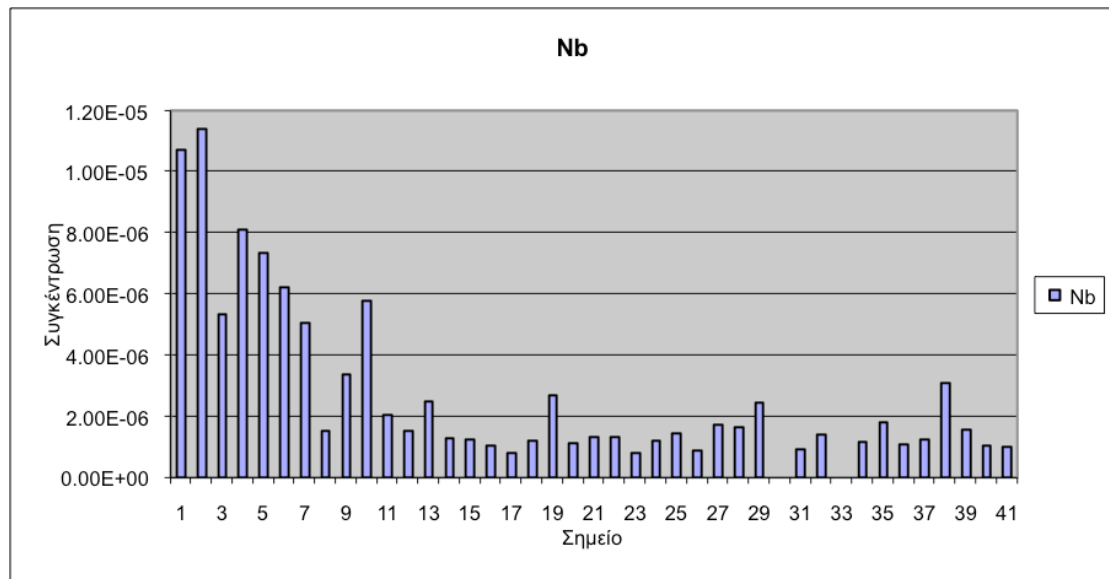


Εικόνα 53: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Ζιρκόνιο.

Το ζιρκόνιο έχει μέση τιμή στο ίζημα βυθού 0,005% με σχετικά μεγάλη απόκλιση. Όπως και στην περίπτωση του Υτρίου αυξημένες συγκεντρώσεις σε ζιρκόνιο έχει η έξοδος της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του Πλατανιά.

Νιόβιο

Το χημικό στοιχείο Νιόβιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 41 και ατομικό βάρος 92,9064. Έχει θερμοκρασία τήξης 2468 ± 10 C° και θερμοκρασία βρασμού 4927 C°. Χάρη στη λεπτόκκοκη δομή του, δένει στο μέταλλο γαλάδα και λαμπρότητα. [41]



Εικόνα 54: Ραβδόγραμμα με τις συγκεντρώσεις του Νιοβίου.

Ομοίως το Νιόβιο έχει μέση τιμή στο ίζημα βυθού 0,0002% με σχετικά μεγάλη απόκλιση. Όπως και στην περίπτωση του Ζιρκονίου και του Υτρίου αυξημένες συγκεντρώσεις σε Νιόβιο έχει η έξοδος της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων του Πλατανιά.

Παράρτημα Ι

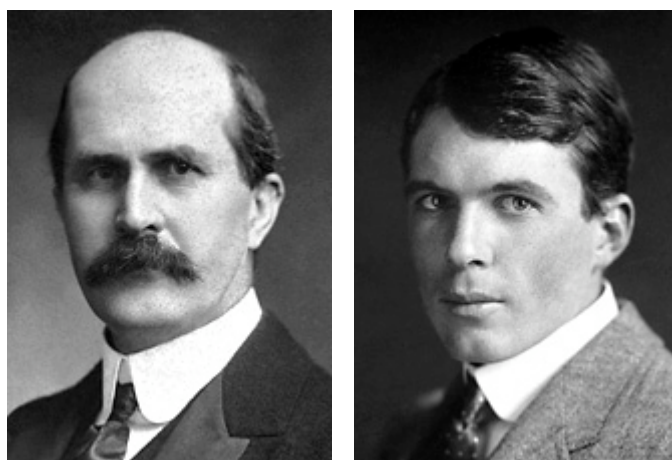
Τιμημένοι με Νομπελ επιστήμονες για την εργασία τους στις ακτίνες X



1901 W. C. Röntgen, Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη των ακτίνων X.



1914 M. von Laue, Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη των ακτίνων X από κρυστάλλους.



1915 W. H. Bragg και W. L. Bragg, Νόμπελ φυσικής για τον καθορισμό της κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιώντας ακτίνες X.



1917 C. G. Barkla, Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας κάθε στοιχείου από τις ακτίνες X



1924 M. Siegbahn, Νόμπελ φυσικής για ανακαλύψεις στον τομέα της φασματοσκοπίας ακτίνων X.



1927 A. H. Compton, Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη της σωματιδιακής φύσης των ακτίνων X σε πείραμα σκέδασης σε ηλεκτρόνια.



1936 P. Debye, Νόμπελ χημείας για τον καθορισμό μοριακών δομών με διάθλαση ακτίνων X σε αέρια.



1962 M. F. Perutz και J. C. Kendrew Νόμπελ χημείας για τον καθορισμό της δομής της αιμοσφαιρίνης και της μυογλοβίνης.



1962 F. Crick, J. Watson και M. Wilkins Νόμπελ Ιατρικής για τις ανακαλύψεις τους στην μοριακή δομή των νουκλεϊκών οξέων.



1964 D. Crowfoot Hodgkin, Νόμπελ χημείας για τον καθορισμό της δομής της πενικιλίνης και άλλων σημαντικών βιοχημικών ουσιών.



1976 W. N. Lipscomb, Νόμπελ Χημείας για τον καθορισμό των boranes.



1979 A. M. Cormack και G. N. Hounsfield, Νόμπελ Ιατρικής για την ανάπτυξη της αξονικής τομογραφίας.



1981 M. Siegbahn, Νόμπελ Φυσικής για την ανάπτυξη ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας υψηλής ανάλυσης.



1985 H. A. Hauptman και J. Karle, Νόμπελ Χημείας για την ανάπτυξη άμεσων μεθόδων κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.



1988 J. Deisenhofer, R. Huber and H. Michel, Νόμπελ Χημείας για τον καθορισμό πρωτεϊνικών δομών οι οποίες είναι κρίσιμες στην φωτοσύνθεση.

Παράρτημα II

Αποτελέσματα μετρήσεων ανά πηγή ακτινοβολίας:

Σίδηρος

Κάδμιο

AMCD	K	CA	Ti	V	CR	MN
1	7.02E-03	4.05E-02	3.24E-03	9.09E-05	4.09E-04	3.02E-04
2	8.42E-03	3.94E-02	3.01E-03	1.12E-04	4.18E-04	2.99E-04
3	8.22E-03	5.20E-02	2.02E-03	1.29E-04	4.43E-04	2.95E-04
4	1.20E-02	5.86E-02	2.83E-03	1.09E-04	3.58E-04	2.63E-04
5	8.51E-03	6.80E-02	2.41E-03	1.56E-04	3.17E-04	2.49E-04
6	6.13E-03	7.51E-02	2.45E-03			2.37E-04
7	8.73E-03	7.11E-02	2.40E-03	1.03E-04	3.79E-04	2.13E-04
8	1.15E-02	3.09E-01	1.33E-03	1.86E-04	5.23E-04	4.56E-04
9	1.08E-02	2.44E-01	1.86E-03	2.08E-04	5.42E-04	4.78E-04
10	8.42E-03	1.35E-01	2.65E-03			2.22E-04
11	6.85E-03	1.29E-01	1.15E-03	1.75E-04	4.90E-04	1.29E-04
12	9.14E-03	1.73E-01	8.65E-04	1.39E-04	4.81E-04	2.25E-04
13	9.09E-03	1.41E-01	1.26E-03	1.33E-04	3.90E-04	1.93E-04
14	9.59E-03	1.77E-01	8.75E-04		4.43E-04	1.33E-04
15	9.71E-03	1.92E-01	9.69E-04	1.32E-04	4.19E-04	1.79E-04
16	9.59E-03	1.97E-01	8.78E-04	1.51E-04	4.30E-04	1.63E-04
17	9.82E-03	1.62E-01	6.66E-04	1.23E-04	4.92E-04	2.13E-04
18	1.11E-02	3.07E-01	3.18E-03		6.05E-04	
19	9.90E-03	1.76E-01	1.43E-03		5.13E-04	1.84E-04
20	1.12E-02	3.51E-01	2.87E-04	1.59E-04	4.82E-04	1.37E-04
21	1.14E-02	3.10E-01	3.09E-04	1.50E-04	5.35E-04	1.50E-04
22	9.63E-03	2.56E-01	1.57E-03	1.50E-04	5.64E-04	1.97E-04
23	1.11E-02	2.99E-01	5.12E-04	1.61E-04	4.18E-04	1.82E-04
24	1.31E-02	3.20E-01	2.79E-04	2.10E-04	4.68E-04	1.95E-04
25	1.09E-02	3.25E-01	1.24E-03	1.41E-04	5.11E-04	1.51E-04
26	1.34E-02	3.70E-01	3.36E-04	1.13E-04	6.89E-04	1.36E-04
27	1.42E-02	3.77E-01	3.87E-04	2.15E-04	5.95E-04	3.35E-04
28	1.37E-02	3.42E-01	8.51E-04	2.34E-04	5.40E-04	2.57E-04
29	1.15E-02	2.33E-01	2.35E-03	1.02E-04	8.11E-04	
30						
31	1.52E-02	5.09E-01	2.47E-04	3.18E-04	7.50E-04	1.56E-04
32	4.10E-03	3.08E-02	9.78E-04	9.60E-05	3.93E-04	9.73E-05
33						
34	1.28E-02	3.90E-01	2.92E-04	2.44E-04	5.38E-04	1.29E-04
35	1.24E-02	2.81E-01	1.28E-03	1.69E-04	5.11E-04	2.80E-04
36	1.32E-02	3.97E-01	2.56E-04		5.24E-04	1.71E-04
37	1.19E-02	3.26E-01	3.89E-04		4.75E-04	1.91E-04
38	1.39E-02	1.63E-01	2.05E-03	1.18E-04	5.20E-04	
39	1.05E-02	8.39E-02	1.27E-03	1.37E-04	4.60E-04	2.98E-04
40	1.29E-02	3.03E-01	9.22E-04	1.15E-04	6.44E-04	2.87E-04
41	1.23E-02	3.78E-01	2.64E-04	1.52E-04	5.26E-04	2.05E-04

Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Br
1.81E-02	2.45E-05	7.82E-05	2.08E-05	2.51E-05	2.56E-05
1.69E-02	3.07E-05	7.40E-05	1.31E-04	2.75E-05	1.66E-05
1.18E-02	2.75E-05	8.56E-05	2.37E-05	3.24E-05	2.44E-05
1.80E-02	3.12E-05	8.79E-05	3.03E-05	2.97E-05	5.69E-05
1.13E-02	2.06E-05	7.29E-05	1.56E-05	3.73E-05	2.95E-05
1.23E-02		6.25E-05	2.86E-05	2.73E-05	1.50E-05
1.32E-02	3.30E-05	7.67E-05	2.40E-04	2.72E-05	2.70E-05
1.02E-02	2.50E-05	1.08E-04	1.44E-05	7.93E-05	2.31E-05
1.10E-02	2.68E-05	8.79E-05	2.07E-05	7.06E-05	1.89E-05
8.53E-03		9.27E-05	1.93E-05	2.82E-05	4.98E-05
4.16E-03	2.29E-05	9.53E-05	1.42E-05	2.69E-05	2.59E-05
4.93E-03	4.45E-05	1.04E-04	2.27E-05	2.99E-05	3.41E-05
5.52E-03	2.38E-05	9.10E-05	2.08E-05	2.94E-05	3.39E-05
5.96E-03	2.98E-05	9.48E-05	1.84E-05	3.71E-05	1.86E-05
6.90E-03	3.93E-05	1.06E-04	1.28E-05	4.13E-05	2.02E-05
7.27E-03	3.15E-05	9.98E-05	3.81E-05	3.57E-05	1.55E-05
6.24E-03	4.03E-05	8.30E-05	1.71E-05	2.90E-05	1.39E-05
	5.16E-05				1.84E-05
8.33E-03	2.83E-05	1.39E-04	4.64E-05	5.15E-05	5.21E-05
3.98E-03	3.87E-05	1.10E-04	2.20E-05	4.81E-05	4.29E-05
4.42E-03	3.69E-05	1.25E-04	5.14E-05	6.05E-05	3.29E-05
8.18E-03	4.32E-05	1.21E-04	3.55E-05	7.20E-05	2.44E-05
5.35E-03	2.49E-05	1.21E-04	2.61E-05	4.29E-05	2.97E-05
4.74E-03	4.20E-05	1.33E-04	1.51E-05	3.21E-05	3.01E-05
7.01E-03	2.56E-05	1.09E-04	1.83E-05	4.35E-05	4.77E-05
6.62E-03	3.73E-05	1.25E-04	4.33E-05	4.75E-05	5.10E-05
2.08E-02	3.01E-05	1.39E-04	2.59E-05	3.72E-05	3.41E-05
6.44E-03	3.10E-05	8.67E-05	3.86E-05	4.18E-05	5.84E-05
	4.54E-05	2.16E-04			5.24E-05
3.45E-03	7.35E-05	1.33E-04	1.87E-05	1.76E-05	3.11E-05
1.73E-03	3.85E-05	8.17E-05	1.58E-05	2.05E-05	1.46E-05
2.40E-03	5.74E-05	1.25E-04	1.74E-05	2.13E-05	3.06E-05
1.41E-02	2.66E-05	1.15E-04	1.63E-05	3.59E-05	3.13E-05
2.72E-03	4.14E-05	1.19E-04	1.45E-05	2.00E-05	2.46E-05
7.43E-03	3.54E-05	1.48E-04	1.95E-05	5.17E-05	2.31E-05
	5.00E-05				6.16E-05
1.07E-02	5.08E-05	1.01E-04	4.57E-05	2.79E-05	1.75E-05
1.24E-02	1.17E-04	2.54E-04	1.46E-04	8.42E-05	3.75E-05
2.93E-03	5.39E-05	1.23E-04	2.16E-05	2.72E-05	3.28E-05

Rb	Sr	Y	Zr	Nb
1.22E-05	1.05E-04	1.78E-05	2.65E-04	1.07E-05
1.18E-05	1.06E-04	1.54E-05	2.43E-04	1.14E-05
1.09E-05	1.33E-04	7.25E-06	5.61E-05	5.35E-06
2.26E-05	1.74E-04	9.85E-06	1.02E-04	8.09E-06
1.25E-05	2.01E-04	8.86E-06	9.99E-05	7.33E-06
8.39E-06	1.43E-04	1.03E-05	1.22E-04	6.23E-06
1.06E-05	1.48E-04	7.17E-06	1.04E-04	5.05E-06
9.83E-06	1.30E-03	1.36E-05	1.30E-04	1.51E-06
9.47E-06	1.00E-03	1.17E-05	1.19E-04	3.37E-06
9.91E-06	3.73E-04	1.25E-05	2.12E-04	5.79E-06
6.79E-06	3.32E-04	6.01E-06	3.81E-05	2.04E-06
8.97E-06	3.47E-04	6.71E-06	6.87E-05	1.53E-06
9.99E-06	3.05E-04	8.14E-06	9.26E-05	2.50E-06
6.74E-06	4.39E-04	7.38E-06	3.34E-05	1.27E-06
9.01E-06	4.80E-04	6.89E-06	3.92E-05	1.25E-06
1.01E-05	4.44E-04	6.39E-06	3.40E-05	1.05E-06
6.92E-06	3.87E-04	5.91E-06	2.94E-05	7.83E-07
3.73E-06		9.67E-06	4.34E-05	1.21E-06
9.18E-06	5.20E-04	9.68E-06	6.98E-05	2.68E-06
9.49E-06	1.14E-03	7.58E-06	3.15E-05	1.13E-06
8.81E-06	9.80E-04	6.53E-06	2.60E-05	1.34E-06
6.31E-06	5.79E-04	7.87E-06	3.81E-05	1.33E-06
6.16E-06	6.32E-04	1.00E-05	3.25E-05	7.87E-07
6.42E-06	5.91E-04	7.64E-06	2.54E-05	1.21E-06
9.15E-06	6.22E-04	7.32E-06	5.17E-05	1.44E-06
9.40E-06	1.02E-03	7.62E-06	3.53E-05	8.81E-07
9.62E-06	3.78E-04	5.23E-06	2.40E-05	1.74E-06
1.12E-05	3.99E-04	4.62E-06	2.58E-05	1.66E-06
1.20E-05		6.32E-06	6.45E-05	2.44E-06
2.34E-06	2.39E-04	5.89E-06	4.47E-06	9.01E-07
3.47E-06	1.79E-04	3.49E-06	3.12E-05	1.42E-06
1.24E-05	1.26E-03	7.39E-06	1.34E-05	1.15E-06
8.55E-06	3.49E-04	5.19E-06	2.31E-05	1.82E-06
7.66E-06	2.28E-04	6.39E-06	6.65E-06	1.07E-06
1.24E-05	3.09E-04	5.27E-06	1.34E-05	1.24E-06
2.66E-05		9.30E-06	8.78E-05	3.10E-06
1.46E-05	9.07E-05	6.52E-06	4.62E-05	1.57E-06
1.17E-05	9.02E-04	8.68E-06	2.07E-05	1.05E-06
1.20E-05	1.29E-03	1.19E-05	2.06E-05	9.95E-07

Βιβλιογραφία

1. http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_nondestructive.pdf
2. <http://www.astro.auth.gr/~vlahos/SF/X-Rays.pdf>
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray>
4. http://users.auth.gr/~paloura/XRAYS_MEROS_1.pdf
5. <http://hesperia.gsfc.nasa.gov/sftheory/xray.htm>
6. Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, Δεύτερη έκδοση, 1980
7. <http://omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/schedule.htm>
8. <http://tety248.edu.physics.uoc.gr/Lec2Auger.pdf>
9. ecourses.dbnet.ntua.gr/fsr/10531/X-rays.pdf
10. <http://www.focusmag.gr/articles/view-article.rx?oid=410217>
11. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/index.html
12. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence
13. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/EPMA.html
14. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>
15. <http://www.food-info.net/gr/metal/intro.htm>
16. http://fe-mail.gr/pages/posts/health_nutrition/health_nutrition1937.php?p=10
17. www.itia.ntua.gr/nikos/ydatiko/diafaneies_ripansi_2.doc
18. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chisso>
19. Research Findings: II Potassium nutrition reduces cadmium accumulation and oxidative burst in mustard (Brassica campestris L.), S. Umar, I. Diva, N.A. Anjum and M. Iqbal, Department of Botany, Jamia Hamdard, New Delhi – 110062
20. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ, Ν. Καλλίθρακας-Κόντος, 2004
21. http://www.oikologio.gr/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=176&Itemid=29
22. http://www.aqualex.org/elearning/marine_environment/greek/chap5/categories.html
23. Λογισμικό πρόγραμμα google earth
24. <http://el.wikipedia.org/wiki/Κάλιο>
25. <http://www.pca.state.mn.us/water/groundwater/gwmap/sodium-p.pdf>
26. <http://el.wikipedia.org/wiki/Τιτάνιο>
27. <http://el.wikipedia.org/wiki/Βανάδιο>
28. <http://el.wikipedia.org/wiki/Χρώμιο>
29. <http://el.wikipedia.org/wiki/Μαγγάνιο>
30. <http://el.wikipedia.org/wiki/Σίδηρος>
31. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Fe.htm

32. <http://www.livepedia.gr/index.php/Νικέλιο>
33. <http://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός>
34. <http://el.wikipedia.org/wiki/Ψευδάργυρος>
35. <http://el.wikipedia.org/wiki/Μόλυβδος>
36. [http://www.livepedia.gr/index.php/Βρώμιο_\(br\)](http://www.livepedia.gr/index.php/Βρώμιο_(br))
37. <http://www.livepedia.gr/index.php/Ρουβίδιο>
38. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C04_Sr.htm
39. <http://el.wikipedia.org/wiki/Υτριο>
40. <http://el.wikipedia.org/wiki/Ζιρκόνιο>
41. <http://el.wikipedia.org/wiki/Νιόβιο>