



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διπλωματική Εργασία:
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ
ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΩΝ
ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Βουγιούκας - Βασιλούδης Βασίλειος - Δημοσθένης

Ακαδημαϊκός Υπεύθυνος

Ζάννη-Βλαστού Ρόζα

Επιστημονικός Υπεύθυνος

Τσαμπάρης Χρήστος

Αθήνα, 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τους καθηγητές και τα μέλη της ομάδας πυρηνικής φυσικής για την εξαιρετική τους συνεργασία. Την ομότιμη καθηγήτρια του ΕΜΠ. κ. Ζάννη-Βλαστού Ρόζα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω σε αυτή την ομάδα, καθώς και την υποστήριξη της να ακολουθήσω κάθε μου όνειρο. Τον καθηγητή του ΕΜΠ κ. Κόκκορη Μιχαήλ, που με στήριξε προσφέροντας άπλετη καθοδήγηση απαραίτητη για την υλοποίηση αυτής της μελέτης. Την Δρ. Φιλοθέη Παππά, που με βοήθησε με τις γνώσεις και την δουλειά της, καθώς και ολόκληρη την ομάδα πυρηνικής φυσικής, όπου ήξερα ότι μπορώ να βρω βοήθεια αλλά και εξαιρετικούς ανθρώπους. Τον ερευνητή του ΕΛΚΕΘΕ Δρ. Χρήστο Τσαμπάρη για το ενδιαφέρον του για τη δουλειά μου και τις τελικές του παρατηρήσεις. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την ηθική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στην ομάδα Πυρηνικής Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, που αποτελεί κατά τη γνώμη ένα πραγματικό πρότυπο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη έγινε με σκοπό την αξιοποίηση της διάταξης φασματοσκοπίας φθορισμού του εργαστηρίου πυρηνικής φυσικής, για την ποσοτική ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων (υποθαλάσσιων ιζημάτων). Στην θεωρητική ανάλυση παρουσιάζονται οι αρχές της πειραματικής μεθόδου, πειραματικές παράμετροι που προσπαθούμε να βελτιστοποιήσουμε, καθώς και στοιχεία απαραίτητα για την κατανόηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια αναλύονται η κατασκευή και ο έλεγχος μιας νέας βάσης στήριξης, που ήταν απαραίτητη για την ανάλυση των δειγμάτων μας και κατασκευάστηκε στα πλαίσια της εργασίας. Ακολουθεί η βελτιστοποίηση των συνθηκών διέγερσης για τα στοιχεία που μελετώνται, πως συνδέονται αυτές με φαινόμενα φυσικής, καθώς και η εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης της διάταξης που εξασφαλίζουν. Παρουσιάζεται η διαδικασία ανάλυσης ενός τυπικού δείγματος, με τις τεχνικές δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν προχωρώντας στην ποσοτική ανάλυση. Η παρούσα μελέτη εστιάζει στην διερεύνηση του πεδίου εφαρμογής των σχετικών μετρήσεων, εξετάζοντας ομάδες δειγμάτων βάση του τύπου δειγματοληψίας (κατά βάθος και επιφανειακή). Προκύπτουν εν τέλει ενθαρρυντικά συμπεράσματα για τα δείγματα κοινού πυρήνα με τα όρια ανίχνευσης να παίζουν κρίσιμο ρόλο στην επιτυχή μέτρηση. Λόγω και της εξάρτησης του ακριβούς ορίου ανίχνευσης από το εκάστοτε δείγμα, υπάρχει η ανάγκη να εκτιμηθούν στατιστικά όρια για την ποσοτική ανάλυση των συστατικών, υψηλότερα του μέσου ορίου ανίχνευσης. Επιπλέον έγινε μια πρώτη μελέτη επιφανειακών υποθαλάσσιων ιζημάτων, με κάποια θετικά αποτελέσματα να υποδεικνύουν ότι υπάρχει ομοιότητα στην μήτρα τους. Μια τέτοια υπόθεση μπορεί να βασιστεί στον καθοριστικό παράγοντα της ανθρωπογενούς δραστηριότητας στην επιφάνεια του πυθμένα, αλλά χρειάζονται περαιτέρω μελέτες για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Τέλος, γίνονται επιπλέον παρατηρήσεις σχετικά με τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας και την πορεία που μπορούν να ακολουθήσουν μελλοντικές προσπάθειες.

ABSTRACT

The main goal of this study was to prove, that the X-Ray Fluorescence apparatus (available in the nuclear physics lab), could be utilized for the quantitative study of complex geological samples (submarine sediments). The fundamental principles required for the comprehension of this experimental method, are presented in the theoretical overview. Extra details about the experimental parameters under control are included, as well as concepts useful for the interpretation of the results. Following are details about the design and manufacture of a new sample mount that was required for the study of our samples. Optimization of the excitation parameters, specific to the analyte elements of interest, as well as an estimation of the detection limits secured by this procedure, were the next steps in this project. The typical analysis procedure is outlined, including technical difficulties that needed to be dealt with, in order to acquire (quantitative) results. An important goal of this study was to investigate the efficiency of relative measurements, between samples that were grouped together. Eventually, there were positive results indicating a similar matrix between samples acquired through core sampling or surface sampling in a small bay area. The detection limits were critical in many cases and the definition of a higher limit of quantitation seems to be a better practice for future studies. The results for both groups of samples indicate that the matrix change due to geological events might be small, but human activity effects the samples' matrix as well. More observations, on the relation between sampling method and the degree of matrix similarity, could be made in future studies. Finally, conclusions and perspectives of this research are discussed, indicating starting points for future studies.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Abstract	4
Περιεχόμενα.....	5
Κατάλογος Σχημάτων	7
Κατάλογος Αρκτικόλεξων	11
1. Εισαγωγή.....	12
1.1 Κίνητρο της εργασίας	12
1.2 Στόχοι	13
1.3 Δομή	14
2. Θεωρία.....	16
2.1 Δομή του ατόμου	16
2.2 Ακτινοβολία-X – Αλληλεπιδράσεις με την ύλη	17
2.2.1 Απορρόφηση ακτινοβολίας - Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	18
2.2.2 Αποδιέγερση του ατόμου	20
Φθορισμός.....	20
Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger.....	21
Ένταση ακτινοβολίας φθορισμού	22
2.2.3 Ανάκλαση ακτινοβολίας.....	23
2.3 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF).....	25
Βασικές αρχές της μεθόδου	25
Φαινόμενα που επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου.....	27
Φαινόμενα Μήτρας.....	28
2.4 Πειραματική διάταξη - Στοιχεία μεθοδολογίας.....	30
Λυχνία ακτίνων – X.....	31
Υπόβαθρο και στοιχεία επεξεργασίας των φασμάτων.....	34
3. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά - Βάση στήριξης.....	37
3.1 Έλεγχος ποιότητας της βάσης	40
Εστίαση.....	40
Επαναληψιμότητα.....	42
4. Βελτιστοποίηση συνθηκών μέτρησης και όρια ανίχνευσης.....	45
Δείκτης ποιότητας συνθήκης ακτινοβολήσης.....	45
4.1 Βέλτιστες συνθήκες ανά ομάδα στοιχείων	46
Ελαφρά στοιχεία: K, Ca, (Si, Al, Ti)	46
Mn, Fe.....	49
Cu, Zn	51
Βαρύτερα ιχνοστοιχεία: As, Pb, Zr, Sr, Rb.....	52
4.1.1 Ελάχιστα όρια ανίχνευσης (MDL)	56
5. Μελέτη γεωλογικών δειγμάτων	60
5.1 Έλεγχοι ομοιογένειας δειγμάτων.....	60
5.2 Ανάλυση στοιχειακής σύνθεσης των δειγμάτων	62

5.2.1	Ποιοτική ανάλυση και παρατηρήσεις.....	62
5.2.2	Παρατηρήσεις επί των συστατικών και των φωτοκορυφών τους.....	65
	Ελαφρά στοιχεία: K, Ca, (Si, Al, Ti, S).....	65
	Mn, Fe.....	68
	Cu, Zn.....	69
	Βαρύτερα ιχνοστοιχεία:.....	70
5.3	Ποσοτική ανάλυση.....	71
5.3.1	Ανάλυση δειγμάτων κοινού πυρήνα.....	74
	Στοιχεία με ισχυρά γραμμική συμπεριφορά.....	74
	Στοιχεία που δεν παρουσίασαν γραμμική συμπεριφορά.....	84
5.3.2	Ανάλυση επιφανειακών δειγμάτων.....	87
	Στοιχεία με ισχυρά γραμμική συμπεριφορά.....	87
	Στοιχεία που δεν παρουσίασαν γραμμική συμπεριφορά.....	96
6.	Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	100
6.1	Υλικοτεχνική βελτιστοποίηση της διάταξης.....	100
6.2	Μελέτη δειγμάτων κοινού πυρήνα και επιφανειακής δειγματοληψίας.....	102
6.3	Προοπτικές χρήσης διορθωτικών παραμέτρων και άλλου λογισμικού.....	105
7.	Βιβλιογραφία.....	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ατομικό μοντέλο του Bohr , φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και φθορισμός (Brucker 2006).....	17
Σχήμα 2 : Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μονάδες ενέργειας και μήκους κύματος (Beckhoff, Kanngießer, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2007).....	18
Σχήμα 3: Μαζικοί συντελεστές απορρόφησης φωτοηλεκτρικού φαινομένου και ελαστικών και ανελαστικών σκεδάσεων, για Αργό, Πυρίτιο και Γερμάνιο (Beckhoff et al., 2007).....	20
Σχήμα 5 : Ονομασίες ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων.....	21
Σχήμα 6 : Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger.....	22
Σχήμα 7 : Κλάσμα εκπομπής φθορισμού και Auger συναρτήσει του ατομικού αριθμού.....	22
Σχήμα 8 : Σχετικές εντάσεις ακτινοβολίας φθορισμού (National Physical Laboratory).....	23
Σχήμα 9 : Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φωτονίων με την ύλη συναρτήσει της ενέργειας τους (Krane), οι ενέργειες της σκιασμένης περιοχής ξεπερνούν τα όρια της παρούσας εργασίας.....	24
Σχήμα 10: Ένταση φωτοκορυφής Fe συναρτήσει της συγκέντρωσης του, σε μεταλλικά δείγματα με προσμίξεις Ni και Cr [Beckhoff, Kanngießer et al. (2007)].....	29
Σχήμα 11: Εσωτερική απορρόφηση και ενίσχυση σε μεταλλικά δείγματα Cr-Fe-Ni.....	29
Σχήμα 12: Τυπική πηγή ακτίνων-X με παράθυρο (Be).....	31
Σχήμα 13: Συνεχή φάσματα ακτινοβολίας πέδησης a) Αύξηση της τάσης επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων αυξάνει την μέγιστη ενέργεια της τελικής δέσμης b) αύξησης του ρεύματος προκαλεί ομοιόμορφη αύξηση της έντασης (λαμπρότητας) της τελικής δέσμης.....	32
Σχήμα 14: Φάσμα εκπομπής πηγής εργαστηρίου σε διαφορετικές τάσεις, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ακτίνες του χρυσού στόχου της λυχνίας.....	33
Σχήμα 15: Συντελεστής απορρόφησης ακτινοβολίας X λόγω φωτοηλεκτρικού φαινομένου.....	34
Σχήμα 16: Πειραματικό φάσμα με την εκτίμηση υποβάθρου (γεγονότα ενέργειας υψηλότερης των 10 keV οφείλονται σε σφάλματα τυχαίας επικάλυψης γεγονότων - pileup).....	36
Σχήμα 17: Πειραματική διάταξη και (υπολογιζόμενα στοιχεία).....	37
Σχήμα 18: γεωμετρικά χαρακτηριστικά όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (αποστάσεις σε inches).....	38
Σχήμα 19: Βάση τοποθέτησης δειγμάτων.....	39

Σχήμα 20: Πειραματική διάταξη με βάση τοποθέτησης δειγμάτων	40
Σχήμα 21: Φάσμα ακτινοβολίας στόχου παραφίνης, με ατινοβλία μέγιστης ενέργειας 10 kV και ρεύμα 20mA για χρόνο 200s	42
Σχήμα 22: 7 φάσματα του δείγματος ss316 σε κοινό σύστημα αξόνων, μετά από επανατοποθέτηση του δείγματος, παρατηρείται η αναμενόμενη επικάλυψη (ταύτιση) των φασμάτων	43
Σχήμα 23: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για διαφορετική μέγιστη ενέργεια ακτινοβολίας	47
Σχήμα 24: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα.....	48
Σχήμα 25: Σύγκριση φασμάτων σήματος προς τον θόρυβο με φίλτρο Cu ή χωρίς για τα ελαφριά στοιχεία	49
Σχήμα 26: Φάσματα σήματος προς θόρυβο για τις χαρακτηριστικές κορυφές Mn και Fe χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα	50
Σχήμα 27: Φάσματα σήματος προς θόρυβο για τις κορυφές Mn και Fe χρησιμοποιώντας φίλτρο Al.....	50
Σχήμα 28: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για Cu και Zn χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα.....	52
Σχήμα 29: Πειραματικό φάσμα όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές των βαρύτερων ιχνοστοιχείων	53
Figure 30: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για τα βαρύτερα ιχνοστοιχεία χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα.....	55
Σχήμα 31: Ποιοτική ανάλυση του δείγματος CS1-8 φάσμα ανάλυσης βαρύτερων ιχνοστοιχείων	65
Σχήμα 32: Φάσμα ανάλυσης ελαφρών στοιχείων για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου).....	68
Σχήμα 33: Φάσμα ανάλυσης Mn,Fe για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου).....	69
Σχήμα 34: Φάσμα ανάλυσης Cu, Zn για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου).....	69
Σχήμα 35: Φάσμα ανάλυσης βαρύτερων ιχνοστοιχείων για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου).....	70
Σχήμα 36: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Pb, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	74
Σχήμα 37: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Rb, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	75
Σχήμα 38: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Sr, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	76

Σχήμα 39: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zr, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	77
Σχήμα 40: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Cu, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	79
Σχήμα 41: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Fe, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	80
Σχήμα 42: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zn, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	81
Σχήμα 43: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	82
Σχήμα 44: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Mn, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	83
Σχήμα 45: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ca, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	84
Σχήμα 46: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης As, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	85
Σχήμα 47: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ti, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής.....	86
Σχήμα 48: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Fe, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής.....	88
Σχήμα 49: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Mn, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής.....	89
Σχήμα 50: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ca, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής.....	90
Σχήμα 51: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης As, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής.....	91
Σχήμα 52: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zn, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	92

Σχήμα 53: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Cu , για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	93
Σχήμα 54: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Sr , για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	94
Σχήμα 55: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	95
Σχήμα 56: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zr, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	96
Σχήμα 57: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Rb, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	97
Σχήμα 58: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Pb, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	98
Σχήμα 59: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική	99

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΩΝ

XRF: Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X – Ray Florescence Spectroscopy)

ED-XRF: Φασματοσκοπία Φθορισμού ευρέως φάσματος (Energy dispersive XRF)

p-XRF: Φασματοσκοπία Φθορισμού πολωμένης δέσμης (polarised XRF)

MDL: Όριο Ανίχνευσης (Minimum Detection Limit)

MQL: Όριο Ποσοτικοποίησης (Minimum Quantitation Limit)

ppm: Μέρη στο εκατομμύριο (parts per million)

FWHM: Εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (Full Width at Half Max)

1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε στο κίνητρο της παρούσας ερευνητικής εργασίας καθώς και το πώς σχετίζεται με την ομάδα Πυρηνικής Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Ακόμη αναλύονται οι στόχοι της μελέτης με αναφορές στις ερευνητικές ανάγκες που προσπαθεί να καλύψει. Αναλύεται η διάρθρωση της εργασίας, οι πληροφορίες και τα συμπεράσματα που επιχειρείται να καταγραφούν σε κάθε ενότητα.

1.1 Κίνητρο της εργασίας

Αφετηρία για την παρούσα μελέτη αποτέλεσε η αξιοποίηση της φορητής διάταξης φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ, που κατέχει η ομάδα πυρηνικής φυσικής. Η διάταξη μπορεί να εξυπηρετήσει δυνητικά τις ανάγκες της ομάδας σε πολλά πεδία έρευνας που εμπλέκουν την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων, καθώς και τον έλεγχο της ομοιογένειάς τους. Μετά την αγορά της διάταξης, έγινε η συναρμολόγησή της, οι πρώτες δοκιμές, καθώς και πειράματα ανάλυσης μεταλλικών δειγμάτων. Επόμενο βήμα αποτελούσε η προσπάθεια ανάλυσης περιπλοκότερων δειγμάτων, με τελικό στόχο να αξιοποιείται η διάταξη στην ανάλυση δειγμάτων σε έρευνες της ομάδας.

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ είναι καθιερωμένη σήμερα σε πολλούς τομείς, τόσο της ακαδημαϊκής έρευνας όσο και της παραγωγής. Η ανάπτυξη τεχνογνωσίας πάνω στην μέθοδο συμπληρώνει και ενισχύει το προφίλ της ομάδας πυρηνικής φυσικής.

Στην υπο-ομάδα ραδιενέργειας περιβάλλοντος, υπάρχει η ανάγκη για ποσοτική ανάλυση μεγάλου αριθμού γεωλογικών δειγμάτων. Η ανάλυση με χημικές μεθόδους, αν και ακριβέστερη, είναι σημαντικά πιο χρονοβόρα και θα απαιτούσε μεγάλα κονδύλια. Από την άλλη η φασματοσκοπική ανάλυση των δειγμάτων ικανοποιεί τις ανάγκες και είναι η πλέον εφαρμοσμένη σε αυτού του είδους τις μελέτες. Χρησιμοποιώντας την δικιά της διάταξη η ομάδα θα μπορούσε να μειώσει το κόστος της έρευνάς της, καθώς και την εξάρτησή της από εξωτερικούς παράγοντες.

Η χρήση μιας επιτραπέζιας φορητής διάταξης για την ανάλυση υποθαλάσσιων ιζημάτων, φέρει δυνητικά επιπλέον πλεονεκτήματα στο συγκεκριμένο πεδίο έρευνας.

Ιδανικά θα γεφυρώνονταν η απόσταση και ο χρόνος, μεταξύ της δειγματοληψίας που γίνεται εν πλω, και της ανάλυσης των δειγμάτων από πιστοποιημένο εργαστήριο στην στεριά. Βεβαίως οι σχετικές μετρήσεις, που επιχειρούμε να αποδείξουμε ότι είναι δυνατές, δεν έχουν την ίδια ακρίβεια. Όμως στα πρώιμα στάδια της έρευνας, όπου γίνεται διερεύνηση και σύγκριση των πιθανών τόπων δειγματοληψίας, μετρήσεις που δεν απαιτούν την μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο - ακόμη και μικρότερης ακρίβειας - θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες. Θα μπορούσε δηλαδή να αξιολογηθεί μια φορητή διάταξη, πάνω στο πλοίο δειγματοληψίας, ώστε να βρεθούν τα σημεία με υψηλές συγκεντρώσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος. Επιλέγοντας έτσι τους τόπους δειγματοληψίας, θα μπορούσαν σε ένα μόνο ταξίδι να βρεθούν τα σημεία ενδιαφέροντος και να ληφθούν τα απαραίτητα δείγματα, που θα αναλυθούν εν τέλει με μεγαλύτερη ακρίβεια στο εργαστήριο.

Τέλος η σταδιακή ανάπτυξη τεχνογνωσίας στην χρήση φορητών διατάξεων φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ μπορεί να διευρύνει μελλοντικά το πεδίο ερευνητικής ενασχόλησης.

1.2 Στόχοι

Με βάση τα κίνητρα που αναφέρθηκαν, τέθηκαν οι στόχοι αυτής της εργασίας ώστε να αξιολογηθεί η διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού, που αν και ήταν διαθέσιμη, δεν είχε γίνει η απαραίτητη προετοιμασία χρήσης της στα πλαίσια της εφαρμοσμένης έρευνας για γεωλογικά δείγματα.

Τελικός στόχος είναι η βελτιστοποίηση της διάταξης για τη μέτρηση σύνθετων δειγμάτων. Δυνατότητα μέτρησης ενός στοιχείου σε γεωλογικό δείγμα, αναμένεται να ισοδυναμεί με δυνατότητα μέτρησής του με την ίδια ή καλύτερη ακρίβεια σε οποιοδήποτε στερεό δείγμα, εκτός εάν αυτό είναι πιο πολυστοιχειακό ή περιλαμβάνει περισσότερα στοιχεία παραπλήσιου ατομικού αριθμού με το μελετώμενο. Από τη διαδικασία αυτή αναμένονται συμπεράσματα για τις δυνατότητες μέτρησης της διάταξης, για τη μέτρηση ποιων στοιχείων αποτελεί αποτελεσματικό όργανο και για ποια όχι. Επισημαίνεται επίσης ότι η παρούσα διερεύνηση γίνεται για παχείς στόχους, όπου η προσπίπτουσα δέσμη σκεδάζεται αλλά δε διαδίδεται πίσω από το δείγμα.

Για να επιτευχθούν τα παραπάνω τίθενται οι ακόλουθοι ενδιάμεσοι στόχοι:

- Κατασκευή βάσης στήριξης δειγμάτων, κατάλληλης για ποσοτικές αναλύσεις που να μπορεί να υποστηρίξει ένα εύρος δειγμάτων (τύπου παστίλιας πεπιεσμένης σκόνης)
- Αναλυτικός προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών μέτρησης ορισμένων στοιχείων ενδιαφέροντος
- Συμπεράσματα που μπορεί να προκύψουν άμεσα από αυτή την μελέτη και για επιπλέον στοιχεία
- Δοκιμή κάποιου μοντέλου – υπόθεσης εργασίας, που «διορθώνει» τα φαινόμενα μήτρας
- Εφαρμογή όλων των προηγούμενων συμπερασμάτων σε πραγματικά δείγματα

Μετά από όλα αυτά θα πρέπει να αξιολογηθούν οι ποσοτικές αναλύσεις πραγματικών γεωλογικών δειγμάτων. Οι αποκλίσεις που πιθανά θα προκύψουν σε σχέση με πιστοποιημένες μετρήσεις, μπορεί να οφείλονται σε μερική αποτυχία κάποιων ενδιάμεσων στόχων. Διενεργώντας τους απαραίτητους ελέγχους σε κάθε ενδιάμεσο βήμα θα προσπαθήσουμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά ή ποιοτικά, αναλόγως των δυνατοτήτων, τα επί μέρους συστηματικά και τυχαία σφάλματα.

1.3 Δομή

Στην εργασία παρουσιάζεται αρχικά (δεύτερο κεφάλαιο) η θεωρία στην οποία βασίστηκε η φασματοσκοπία φθορισμού, οι φυσικοί μηχανισμοί που αξιοποιεί και πως υλοποιείται τεχνικά. Αναλύονται τα φαινόμενα που συμβαίνουν και πως αυτά επιδρούν στα τελικά φάσματα, δίνοντας πληροφορίες για τα αναλυόμενα δείγματα. Επίσης, με βάση τους φυσικούς μηχανισμούς, αναφέρονται τα προβλήματα και τα όρια της μεθόδου.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη και οι έλεγχοι που έγιναν για την κατασκευή μιας νέας βάσης στήριξης, κατάλληλης για την ποσοτική ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο προχωρούμε στην ακτινοβολήση κάποιων πρότυπων δειγμάτων ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάλυση ορισμένων στοιχείων ενδιαφέροντος. Δίνονται πληροφορίες για τον δείκτη ποιότητας που χρησιμοποιείται ώστε να συγκριθούν οι εναλλακτικές συνθήκες. Επίσης

παρουσιάζεται η ομαδοποίηση των στοιχείων που αναλύονται, καθώς και η προσέγγιση των βέλτιστων συνθηκών κάθε φορά. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζεται η μελέτη των ορίων ανίχνευσης της διάταξης, δηλαδή οι ελάχιστες συγκεντρώσεις των στοιχείων που μπορούν να εντοπισθούν ή να ποσοτικοποιηθούν.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται πειραματική ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων που προέκυψαν σε μια πραγματική έρευνα. Όλα τα προηγούμενα κεφάλαια συνέβαλαν στην προετοιμασία της διάταξης, η οποία θα αξιολογηθεί από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρέχει. Δοκιμάζεται επίσης η υπόθεση εργασίας που γίνεται, ότι τα φαινόμενα μήτρας μπορούν να αγνοηθούν για δείγματα που προέρχονται από το ίδιο γεωγραφικό σημείο αλλά από διαφορετικά βάθη.

Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα της παρούσας μελέτης. Ακόμη αναφέρονται προοπτικές για την περαιτέρω χρήση και βελτιστοποίηση της διάταξης. Παρουσιάζονται ιδέες για τεχνικές βελτιώσεις της ίδιας της διάταξης, αλλά και για την βελτίωση της φασματικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας πιο σύνθετο λογισμικό ή και προσεγγίζοντας διαφορετικά το ενδογενές πρόβλημα των φαινομένων μήτρας.

2. Θεωρία

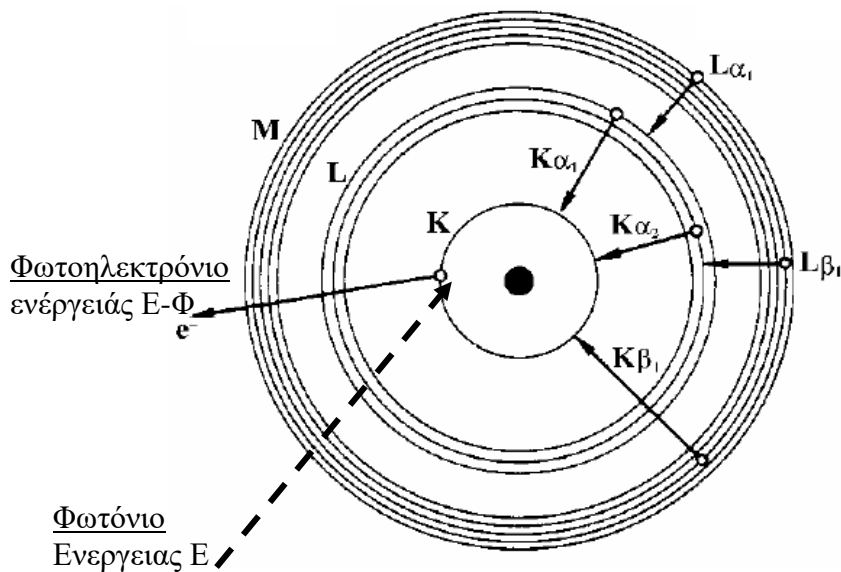
Στο κεφάλαιο αυτό εξηγούνται τα φυσικά φαινόμενα στα οποία βασίστηκε η μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού, οι αρχές της μεθόδου και τα βασικά χαρακτηριστικά της. Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας- X με την ύλη περιγράφεται από την ατομική φυσική και, για την κατανόησή της, είναι αναγκαία μια στοιχειώδης εξοικείωση του αναγνώστη με την ατομική δομή. Τέλος παρουσιάζονται οι δυσκολίες της μεθόδου και ο τρόπος που επιχειρείται να τις υπερβούμε στην πειραματική πρακτική.

2.1 Δομή του ατόμου

Για την κατανόηση των φυσικών διαδικασιών που αναλύονται στην επόμενη ενότητα, απαιτείται μια βασική κατανόηση της ατομικής δομής. Το άτομο αποτελείται από έναν πυρήνα πρωτονίων (θετικά φορτισμένα) και νετρονίων (ουδέτερα), γύρω από τον οποίο κατανέμονται στο χώρο τα (αρνητικά φορτισμένα) ηλεκτρόνια του, σε τροχιακά (σφαιρικούς ή σύνθετους φλοιούς) που αντιστοιχούν σε διαφορετικές, κβαντισμένες τιμές της ενέργειας και της γωνιακής στροφορμής αυτών. Για το υπόλοιπο της εργασίας θα αναφερόμαστε στα τροχιακά ως ενεργειακούς φλοιούς, καθώς τα φαινόμενα που μας απασχολούν εξηγούνται ικανοποιητικά από το μοντέλο του Bohr, που τα περιγράφει ως στατικούς σφαιρικούς φλοιούς.

Το άτομο στην σταθερή του κατάσταση δεσμεύει ηλεκτρόνια ίσα στον αριθμό με τα πρωτόνια του, τα οποία κατανέμονται σε ενεργειακές στοιβάδες - που απλοϊκά αλλά ικανοποιητικά για τους σκοπούς της εργασίας - μπορούμε να φανταζόμαστε ως ομόκεντρους σφαιρικούς φλοιούς όπως φαίνονται στο Σχήμα 1 (αγνοώντας προς το παρόν τα βέλη). Κάθε φλοιός έχει μέγιστο πλήθος ηλεκτρονίων που μπορεί να δεσμεύσει και η πλήρωση των φλοιών ξεκινά από τους ενδότερους προς τους εξώτερους. Στο Σχήμα 1 φαίνονται οι ενεργειακοί φλοιοί με τις συμβατικές τους ονομασίες K , L , M , καθώς και οι εσωτερικές τους υποστοιβάδες. Κάθε χημικό στοιχείο (στην φυσική/ βασική του κατάσταση) έχει συγκεκριμένο πλήθος ηλεκτρονίων, τα οποία κατανέμονται στους φλοιούς με βάση τη λύση της εξίσωσης του Schrodinger (για το δυναμικό Coulomb που προέρχεται από τον πυρήνα). Στην τελική κατανομή των ηλεκτρονίων σχηματίζονται οι λεγόμενες υποστοιβάδες, που αν

και ανήκουν στον ίδιο φλοιό παρεκκλίνουν λίγο στη δυναμική τους ενέργεια (λόγω διαφορετικής στροφορμής). Η δέσμευση κάθε ηλεκτρονίου στο άτομο είναι δυνατή λόγω της αρνητικής δυναμικής ενέργειας του δεσμού του με τον πυρήνα, η οποία είναι γνωστή ως ενέργεια σύνδεσης. Αυτή εξαρτάται από το πλήθος των ηλεκτρονίων, αλλά κατά κύριο λόγο από την απόσταση που χωρίζει το εκάστοτε ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα του ατόμου. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα λέμε ότι είναι ισχυρά δέσμια, αποθηκεύουν δηλαδή μεγάλα ποσά ενέργειας. Τα πιο απομακρυσμένα

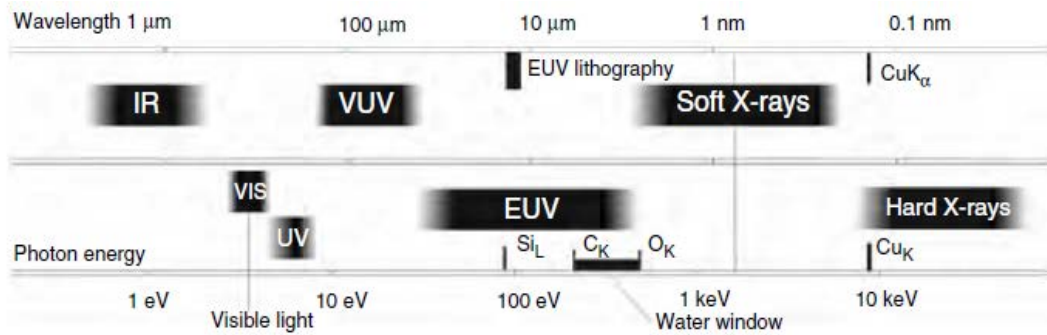


Σχήμα 1: Ατομικό μοντέλο του Bohr , φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και φορισμός (Brucker 2006)

από τον πυρήνα ηλεκτρόνια αποθηκεύουν λιγότερη ενέργεια και αναφέρονται ως ασθενώς δέσμια ηλεκτρόνια.

2.2 Ακτινοβολία-X – Αλληλεπιδράσεις με την ύλη

Η ακτινοβολία-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία ενεργειακά ανήκει στην περιοχή μεταξύ της υπεριώδους και της ακτινοβολίας γ , όπως ορίζεται συμβατικά, αλλά όχι αυστηρά, η ενεργειακή περιοχή μεταξύ ~ 1 keV και 100 keV. Πρόκειται για μη ορατή, ιοντίζουσα ακτινοβολία, που συνήθως εκπέμπεται λόγω επιβράδυνσης κινούμενων ηλεκτρονίων ή ατομικών φαινομένων (θα αναφερθούμε σε αυτά παρακάτω). Στον τομέα της εφαρμοσμένης φυσικής η ακτινοβολία-X διαχωρίζεται απ' το ότι προέρχεται από τα ατομικά ηλεκτρόνια σύμφωνα με τους νόμους της ατομικής φυσικής, ενώ η ακτινοβολία γ προκύπτει από τα νουκλεόνια στον πυρήνα του ατόμου, όπως περιγράφεται από την πυρηνική φυσική.



Σχήμα 2 : Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μονάδες ενέργειας και μήκους κύματος (Beckhoff, Kanngießer, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2007)

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία- X κατά την πρόσπτωσή της σε ένα φυσικό μέσο αλληλεπιδρά με την ύλη (που το αποτελεί) με διάφορους φυσικούς μηχανισμούς. Αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι η απορρόφηση και ανάκλαση μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ελαττώνεται έτσι η ένταση της διαδιδόμενης ακτινοβολίας όπως περιγράφει η εξίσωση (1), γνωστή ως τύπος Lambert - Beer.

Υποθέτουμε ότι ακτινοβολία αρχικής έντασης I_0 [φωτόνια/s] προσπίπτει σε φυσικό μέσο πάχους d [cm] πυκνότητας ρ [g/cm²], τότε η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση (1) . Ο συντελεστής μ_ρ [cm²/g] (μαζικός συντελεστής απορρόφησης) εκφράζει την αθροιστική ένταση των φαινομένων σκέδασης και απορρόφησης και εξαρτάται από την χημική σύνθεση του ακτινοβολούμενου μέσου και την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων. Μπορεί να αναλυθεί σε τρεις επιμέρους συντελεστές όπως φαίνονται στην εξίσωση (2) όπου: τ_ρ εκφράζει την απορρόφηση ενέργειας, $\sigma_{\rho,R}$ την ελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας και $\sigma_{\rho,C}$ την ανελαστική σκέδαση της ακτινοβολίας.

$$I = I_0 e^{-\mu_\rho \rho d} \quad (1)$$

$$\mu_\rho(E, Z) = \tau_\rho(E, Z) + \sigma_{\rho,R}(E, Z) + \sigma_{\rho,C}(E, Z) \quad (2)$$

2.2.1 Απορρόφηση ακτινοβολίας - Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Παρατηρώντας στο Σχήμα 1 υποθέτουμε πρόσπτωση ενός φωτονίου ενέργειας E (ακτινοβολία- X) σε ένα άτομο και απορρόφηση της ενέργειας του από ένα ατομικό ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας. Το τελευταίο έχει ενέργεια σύνδεσης Φ , και αν αυτή είναι μικρότερη από την ενέργεια του φωτονίου τότε μπορεί να σπάσει ο δεσμός του ηλεκτρονίου με το άτομο. Δημιουργείται έτσι ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, που ονομάζεται φωτοηλεκτρόνιο (λόγω του τρόπου που απελευθερώθηκε) και αποκτά

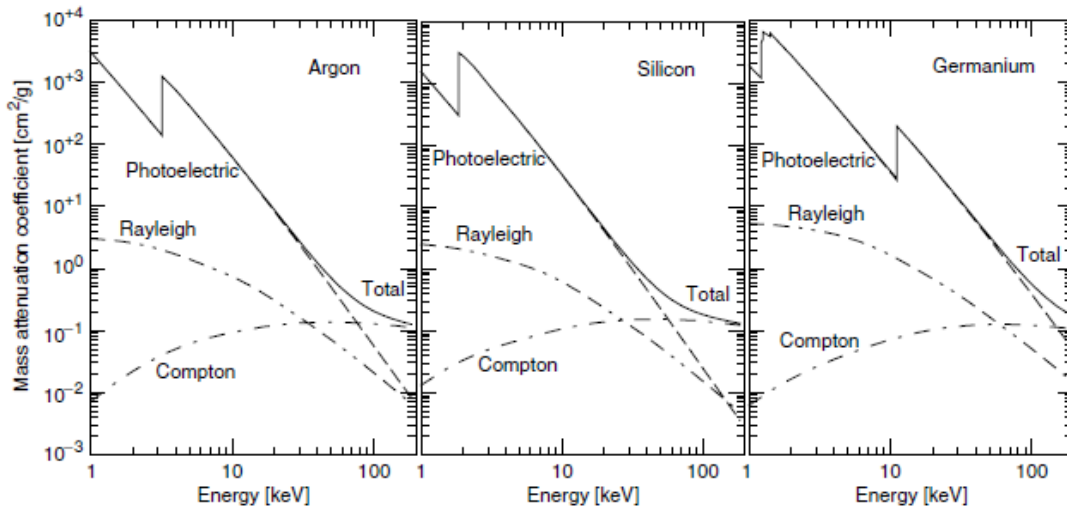
κινητική ενέργεια $T=E-\Phi$, την περίσσεια ενέργειας από το σπάσιμο του δεσμού. Τέλος το άτομο ιονίζεται (χάνει το φωτοηλεκτρόνιο).

Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται φωτοηλεκτρικό και για να συμβεί χρειάζεται το προσπίπτον φωτόνιο να έχει ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας σύνδεσης του εσωτερικού ηλεκτρονίου. Στο Σχήμα 3 φαίνεται ότι ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης (για διαφορετικά υλικά) φθίνει συναρτήσεως της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου, ωστόσο έχει κβαντικές ασυνέχειες λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, οι οποίες παρατηρούνται στις ενέργειες σύνδεσης (των ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων). Για ελαφρώς υψηλότερες ενέργειες το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο εντείνεται, αλλά καθώς αυξάνει περαιτέρω η ενέργεια το φαινόμενο είναι λιγότερο πιθανό. Τα σημεία μεγιστοποίησης του συντελεστή ονομάζονται αιχμές απορρόφησης και αντιστοιχούν σε ιονισμό διαφορετικών στοιβάδων (K, L, M). Για μικρότερες ενέργειες τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με εξωτερικά ηλεκτρόνια.

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο αφήνει πίσω του το αρχικό άτομο ιονισμένο και σε διεγερμένη (ασταθή) κατάσταση, καθώς το φωτοηλεκτρόνιο αποσπάται από μια εσωτερική στοιβάδα και η θέση που καταλάμβανε μένει προς στιγμήν κενή. Στην συνέχεια το άτομο αποδιεγείρεται (οδηγείται σε σταθερή κατάσταση) με δυο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς, το φθορισμό και την εκπομπή ηλεκτρονίου Auger.

Συνοπτικά λοιπόν έχουμε

- Πλήρη απορρόφηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου από ένα ισχυρά δέσμιο ατομικό ηλεκτρόνιο
- Χρήση της απορριφθείσας ενέργειας για τη θραύση του ατομικού δεσμού και απόσπαση του ηλεκτρονίου
- Μετατροπή της πλεονάζουσας ενέργειας σε κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου
- Ιονισμό του αρχικού ατόμου



Σχήμα 3: Μαζικοί συντελεστές απορρόφησης φωτοηλεκτρικού φαινομένου και ελαστικών και ανελαστικών σκεδάσεων, για Αργό, Πυρίτιο και Γερμάνιο (Beckhoff et al., 2007)

2.2.2 Αποδιέγερση του ατόμου

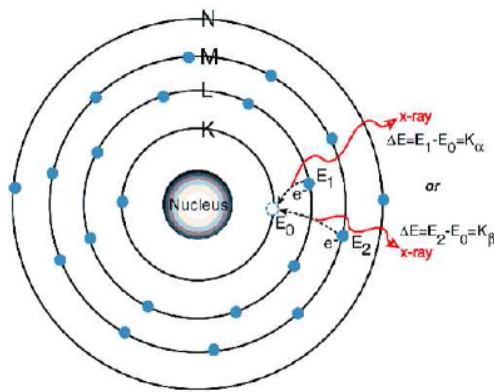
Φθορισμός

Σε αυτόν το μηχανισμό η θέση του αποσπασμένου φωτοηλεκτρονίου καλύπτεται με τη μετάβαση σε αυτή ενός ηλεκτρονίου εξώτερης στοιβάδας (ηλεκτρονιακή μετάπτωση), διαδικασία που οδηγεί το άτομο στη νέα του θεμελιώδη κατάσταση (αποδιέγερση). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων $E_{αρχική}^e - E_{τελική}^e$ απελευθερώνεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και το φαινόμενο καλείται φθορισμός.

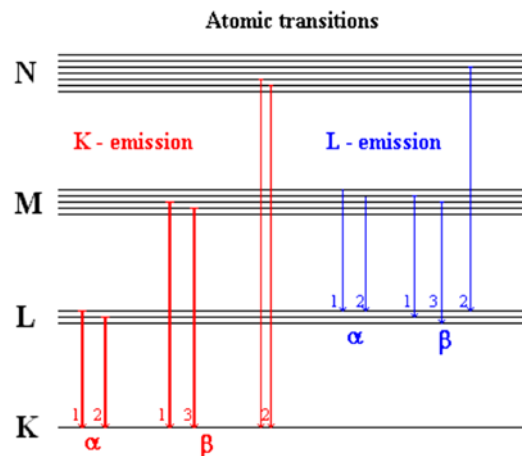
Κάθε χημικό στοιχείο έχει μοναδική ηλεκτρονιακή δομή και η ατομική φυσική προσδιορίζει πιθανολογικά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που μπορούν να συμβούν σε αυτή (κανόνες επιλογής). Οι συμβατικές ονομασίες των μεταπτώσεων καθορίζονται από την στοιβάδα που ιονίστηκε κατά το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι κοινές, ανεξαρτήτως του ατόμου (όπως φαίνονται στο Σχήμα 5). Η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από τη συνολική δομή και διαφέρει για κάθε στοιχείο, αποτελώντας την ταυτότητά του. Έτσι όταν αναφερόμαστε στη μετάπτωση K_{α} για παράδειγμα, εκπέμπονται φωτόνια διαφορετικής ενέργειας για το σίδηρο (6.4 keV) και διαφορετικής για το τιτάνιο (4.51 keV). Για τον λόγο αυτό η ακτινοβολία φθορισμού καλείται χαρακτηριστική ακτινοβολία, καθώς από το φάσμα φθορισμού προσδιορίζεται το στοιχείο που ιονίστηκε. Κάθε στοιχείο εκπέμπει με διαφορετικές πιθανότητες όλες τις χαρακτηριστικές ακτίνες, εφ' όσον επιτρέπονται για τη στοιβάδα που ιονίστηκε και από τους κανόνες επιλογής.

Ο πρώτος που συσχέτισε την ενέργεια της ακτινοβολίας φθορισμού με τον ατομικό αριθμό του φθορίζοντος στοιχείου ήταν ο Moseley το 1913 χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3). Στη σχέση αυτή υπάρχει μια σταθερά αναλογίας K χαρακτηριστική της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης (αρχική και τελική στοιβάδα του ηλεκτρονίου που εκπέμπει ακτινοβολία φθορισμού) και ανεξάρτητη του φθορίζοντος στοιχείου. Επιπλέον υπάρχει η σταθερά θωράκισης σ (screening/shielding constant) χαρακτηριστική του ατόμου (εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό Z και τις στοιβάδες της μετάπτωσης), το φυσικό νόημα της οποίας σχετίζεται με το συνολικό δυναμικό Coulomb μεταξύ των ατομικών ηλεκτρονίων και του πυρήνα.

$$E = K(Z - \sigma)^2 \quad (3)$$



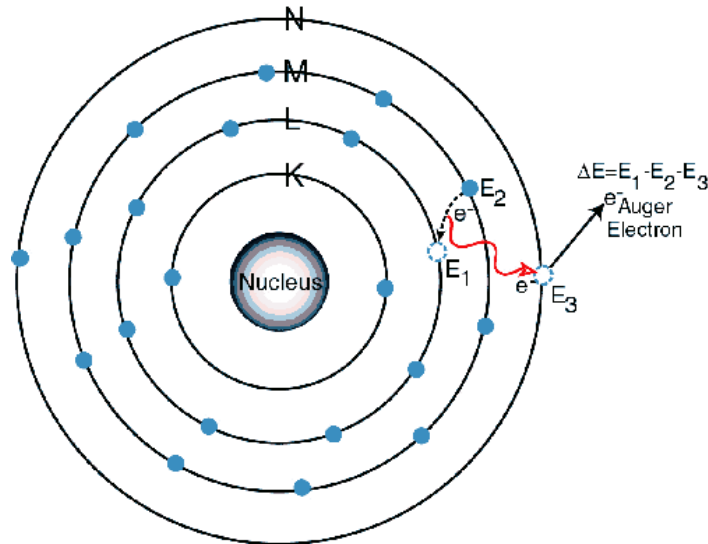
Σχήμα 4: Φθορισμός – Χαρακτηριστικές ακτίνες



Σχήμα 4 : Ονομασίες ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων

Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger

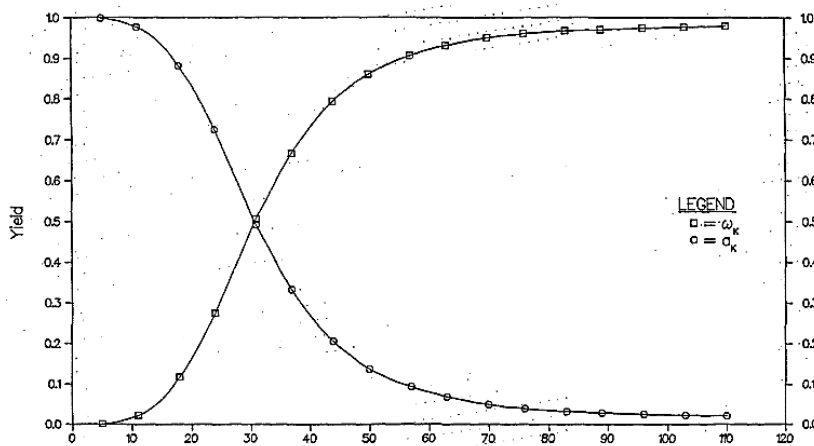
Στην προηγούμενη παράγραφο περιγράφηκε, πώς στο διεγερμένο και ιονισμένο άτομο μεταπίπτει ένα ηλεκτρόνιο σθένους σε εσωτερική στοιβάδα, αναφέρθηκε ακόμη ότι από τη διαδικασία αυτή απελευθερώνεται ενέργεια. Αντί του φθορισμού, ένα εξωτερικό ατομικό ηλεκτρόνιο μπορεί να απορροφήσει την περίσσεια ενέργειας (λόγω διεγερμένης κατάστασης) και να αποσπαστεί και αυτό από τον πυρήνα όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι έχουμε εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger (όπως ονομάστηκε το φαινόμενο προς τιμήν του φυσικού που το ανακάλυψε). Ο μηχανισμός αυτός αφήνει το αρχικό άτομο διπλά ιονισμένο.



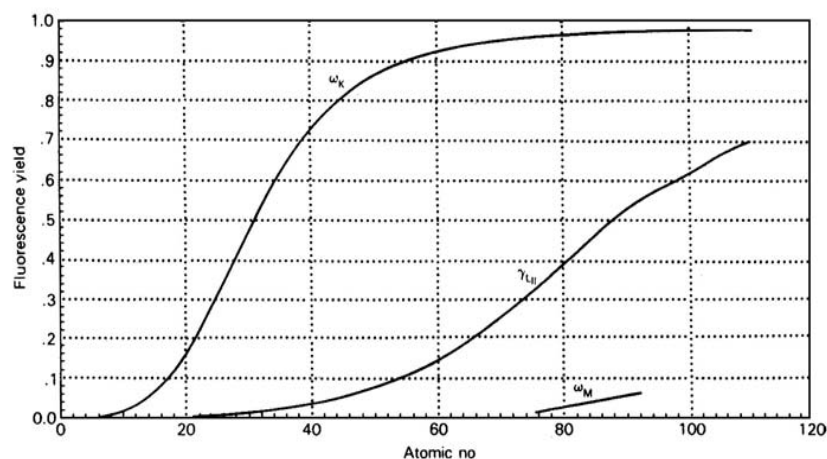
Σχήμα 5 : Εκπομπή ηλεκτρονίου Auger

Ένταση ακτινοβολίας φθορισμού

Πέραν της ενέργειας της φθορίζουσας ακτινοβολίας συναρτήσει του ατομικού αριθμού, ενδιαφέρον έχει να παρατηρήσουμε και την έντασή της, αναφέροντας αρχικά ότι το φαινόμενο του φθορισμού ανταγωνίζεται η εκπομπή Auger. Στο Σχήμα 7 με ω_K σημειώνεται ο λόγος των γεγονότων φθορισμού της στοιβάδας K προς τα συνολικά φαινόμενα ιονισμού (ή αλλιώς το άθροισμα γεγονότων φθορισμού και Auger) ενώ με σ_K συμβολίζεται ο λόγος των γεγονότων Auger. Παρατηρείται η τάση, τα βαρύτερα άτομα να δίνουν περισσότερα φαινόμενα φθορισμού μετά τον ιονισμό τους, οπότε θα είναι και πιο πρόσφορα για ανάλυση. Στο Σχήμα 8 φαίνονται μόνο οι συντελεστές φθορισμού αλλά περιλαμβάνονται και άλλες μεταπτώσεις (L και M) που εμφανίζονται στα βαρύτερα στοιχεία και χρησιμοποιούνται στην πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 6 : Κλάσμα εκπομπής φθορισμού και Auger συναρτήσει του ατομικού αριθμού

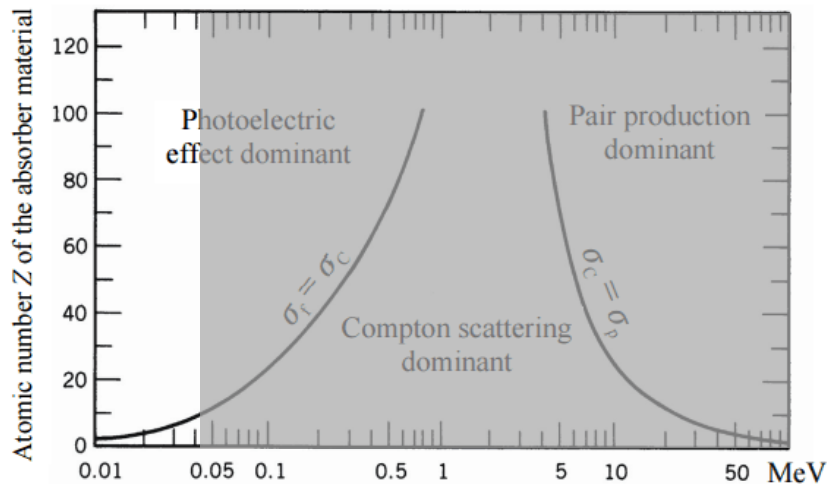


Σχήμα 7 : Σχετικές εντάσεις ακτινοβολίας φθορισμού (National Physical Laboratory)

2.2.3 Ανάκλαση ακτινοβολίας

Τα φωτόνια που προσπίπτουν σε ένα μέσο μπορούν επίσης να σκεδαστούν από τα ατομικά του ηλεκτρόνια, είτε ελαστικά, διατηρώντας την αρχική τους ενέργεια (σκέδαση Rayleigh), είτε ανελαστικά (σκέδαση Compton). Στη δεύτερη περίπτωση τα σκεδαζόμενα φωτόνια θα έχουν μικρότερη ενέργεια από τα προσπίπτοντα, καθώς ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας απορροφάται από τους σκεδαστές (τα ασθενώς δέσμια ηλεκτρόνια). Μάλιστα τα ανελαστικώς σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν ένα εύρος ενεργειών αντίστοιχο των γωνιών σκέδασης και της ενέργειας των ηλεκτρονίων απ' όπου σκεδάζονται. Είναι χρήσιμο να σημειώσουμε ότι η σκέδαση Compton είναι κύριος μηχανισμός αλληλεπίδρασης των φωτονίων με τα ελαφρά στοιχεία όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9 (για τους σκοπούς της εργασίας ενδιαφέρει η περιοχή των ακτίνων-X μέχρι τα 40 keV) και αυτό οφείλεται στο ότι έχουν πολλά ηλεκτρόνια ασθενώς δέσμια με το άτομο.

Η ελαστική σκέδαση της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας, δίνει ένα ευρύ υπόβαθρο αντίστοιχης μορφής με το συνεχές φάσμα και τις κορυφές που εκπέμπονται από την πηγή. Από την άλλη η ανελαστικώς σκεδαζόμενη ακτινοβολία (για σταθερή γωνία σκέδασης που καθορίζεται από τις θέσεις του ανιχνευτή και της πηγής), έχει φάσμα ενεργειών που εξαρτάται από την αρχική ενέργεια των φωτονίων αλλά και από την ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου – σκεδαστή. Η ενέργεια όμως



Σχήμα 8 : Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φωτονίων με την ύλη συναρτήσει της ενέργειας τους (Krause), οι ενέργειες της σκιασμένης περιοχής ξεπερνούν τα όρια της παρούσας εργασίας

των ατομικών ηλεκτρονίων (σκεδαστές) καθορίζεται από τον ατομικό αριθμό και τον ενεργειακό φλοιό στον οποίο ανήκουν. Επομένως η ακτινοβολία σκέδασης Compton από πολυστοιχειακό δείγμα έχει ευρύ ενεργειακό φάσμα, διότι τα ηλεκτρόνια (σκεδαστές) του κάθε στοιχείου έχουν διαφορετικές ενέργειες ηρεμίας. Ακόμη, οι χαρακτηριστικές που εκπέμπονται από συστατικά στοιχεία του δείγματος, μπορούν να σκεδαστούν ανελαστικά στο εσωτερικό του, οπότε κάθε επιπλέον κορυφή φθορισμού θα συνοδεύεται από φωτόνια μικρότερης ενέργειας. Γίνεται προφανές λοιπόν, ότι η μελέτη των πολυστοιχειακών δειγμάτων δυσχεραίνεται από το ευρύ υπόβαθρο, ιδιαίτερος όταν αυτά περιλαμβάνουν ελαφρά στοιχεία που έχουν υψηλές ενεργές διατομές σκέδασης Compton.

Θα πρέπει ακόμη να γνωρίζουμε ότι όλα τα σκεδαζόμενα προς τη γωνία του ανιχνευτή φωτόνια, εμφανίζονται στο φάσμα μαζί με τα χαρακτηριστικά που προέρχονται από φθορισμό. Η σκέδαση Compton δημιουργεί στα φάσματα περισσότερο θόρυβο, καθώς εμφανίζονται φωτόνια σε μια ζώνη ενέργειας κάτω από αυτήν του προσπίπτοντος φωτονίου. Ιδιαίτερα στα δείγματα πεπεσμένου χρώματος όπως τα γεωλογικά, η επιφάνεια δεν είναι απολύτως λεία σε μικροκλίμακα, οπότε η σκέδαση Compton μπορεί να εκδηλωθεί για διαφορετικές γωνίες. Τέλος η μικρή ένταση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου για τα ελαφρά στοιχεία (συγκριτικά και με την ένταση της ανελαστικής σκέδασης) τα καθιστά λιγότερο κατάλληλα για μελέτη με φασματοσκοπία φθορισμού.

2.3 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Βασικές αρχές της μεθόδου

Στα παραπάνω φαινόμενα βασίστηκε η ανάπτυξη μιας πετυχημένης μεθόδου ανάλυσης δειγμάτων με χρήση της ακτινοβολίας-X. Η ιδέα είναι να ακτινοβολείται ένα άγνωστο δείγμα με ακτίνες-X, ώστε να ιονιστούν τα άτομά του και να εκπέμψει ένα φάσμα φθορισμού. Στο φάσμα αυτό θα πρέπει να φαίνονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες όλων των στοιχείων που το αποτελούν εκτός των πολύ ελαφρών (κατά σύμβαση, ατομικού αριθμού Z μικρότερου του 11). Από την ταυτοποίηση των κορυφών στο φάσμα πραγματοποιείται ποιοτική ανάλυση της σύνθεσης του δείγματος, ενώ από το ύψος των κορυφών (ολοκλήρωση) γίνεται και η ποσοτική ανάλυσή του. Η πλήρης ανάλυση του φάσματος φθορισμού του δείγματος θα πρέπει τότε να δώσει την σύστασή του (πλην των πολύ ελαφρών στοιχείων). Τέλος μπορεί να ελεγχθεί η ομοιογένεια των δειγμάτων, συγκρίνοντας τους λόγους φωτοκορυφών που προέρχονται από διαφορετικά συστατικά στοιχεία, ακτινοβολώντας το σε διαφορετικά σημεία (εφόσον οι διαστάσεις της δέσμης και του δείγματος το επιτρέπουν).

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται διάταξη Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X Ευρέως Φάσματος (Energy Dispersive XRF). Σε αυτές τις διατάξεις χρησιμοποιείται μια πηγή ακτίνων-X που διεγείρει το δείγμα και ένας αισθητήρας (ημιαγωγού) που λαμβάνει συνεχώς ολόκληρο το ενεργειακό φάσμα φθορισμού. Η υλοποίηση αυτή είναι η πιο γρήγορη και οικονομική από όλες τις εναλλακτικές γεωμετρίες, που περιλαμβάνουν πολλούς ανιχνευτές και κινούμενους κρυστάλλους διασποράς (Wave Dispersive XRF). Στα πλαίσια αυτής της εργασίας δεν κρίνεται σκόπιμη η ανάλυση εναλλακτικών μεθόδων φασματοσκοπίας φθορισμού, αρκεί να καταλάβουμε ότι αυτές χρησιμοποιούνται για την ελαχιστοποίηση των σημάτων λόγω φωτονικών σκεδάσεων που δημιουργούν θόρυβο και για μεγιστοποίηση της διακριτικής ικανότητας της διάταξης. Επιπλέον υπάρχει δυνατότητα τοπικής ανάλυσης ακόμη και σε μικροκλίμακα με ειδικές διατάξεις (μ -XRF).

Η μέθοδος XRF είναι μη καταστροφική και έχει ιδιαίτερα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Αλλάζοντας κάποιες παραμέτρους (που θα αναλυθούν παρακάτω) μπορεί να αναλυθεί οποιοδήποτε δείγμα ως προς τα περισσότερα στοιχεία αυτού, χωρίς να υπάρχει προηγούμενη γνώση των πιθανών συστατικών του. Πρέπει να γνωρίζουμε ωστόσο ότι δε φαίνονται οι ενώσεις που σχηματίζονται, αλλά μόνο τα στοιχεία που

συμμετέχουν σε αυτές. Επίσης, στοιχεία ελαφρύτερα του Νατρίου δε φαίνονται με τις συμβατικές διατάξεις, λόγω της χαμηλής απόδοσης φθορισμού, αλλά και επειδή οι εκπεμπόμενες εξαιρετικά χαμηλοενεργειακές ακτίνες-X (κάτω του 1 keV) είναι πολύ δύσκολο να μετρηθούν με συμβατικές διατάξεις. Σε αυτήν την περιοχή στοιχείων υπάρχουν κυρίως οργανικές ενώσεις, όπου έτσι κι αλλιώς συνήθως ενδιαφέρει περισσότερο η ακριβής ένωση που σχηματίζεται και χρησιμοποιούνται συνήθως εναλλακτικές μέθοδοι φασματοσκοπίας στερεάς κατάστασης.

Βασικό σημείο υπεροχής της φασματοσκοπίας φθορισμού (πέραν της μη καταστρεπτικότητας) αποτελεί ο μικρός χρόνος μέτρησης στον οποίο παίρνει κανείς πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα πλέον πρόσφορα δείγματα για μελέτη με XRF είναι τα μεταλλικά, καθώς τα στοιχεία που τα αποτελούν έχουν πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις φθορισμού και επιπλέον δεν απαιτείται συνήθως κάποια προετοιμασία του δείγματος. Μέσα σε 1-2 λεπτά μέτρησης λαμβάνονται πολύ ικανοποιητικά φάσματα για την ανάλυση τέτοιων δειγμάτων. Η έλλειψη προετοιμασίας σε συνδυασμό με τη διάρκεια της μέτρησης και την παράλληλη ανάλυση όλων των στοιχείων, καθιστούν τη μέθοδο ιδιαίτερα οικονομική και αποτελεσματική σε εφαρμογές της μεταλλουργίας και της χρυσοχοΐας.

Στην εργασία αυτή αναλύονται γεωλογικά δείγματα τα οποία λαμβάνονται επιφανειακά ή κατά βάθος σε διάφορες περιοχές ενδιαφέροντος. Τα δείγματα αυτά έχουν την τελική μορφή πεπιεσμένου χώματος και γενικά περνούν μια πιστοποιημένη διαδικασία κατασκευής ώστε να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους και όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή και σταθερά. Η διαδικασία αυτή είναι η απλούστερη, αν σκεφτεί κανείς ότι δεν απαιτούνται άλλες διεργασίες για τη μέτρηση του κάθε συστατικού στοιχείου ξεχωριστά. Τα γεωλογικά δείγματα άλλωστε είναι ιδιαίτερα πολυστοιχειακά και με χημικές μεθόδους θα απαιτούνταν πολύς χρόνος, δουλειά και κόστος για μια ευρεία ανάλυση του δείγματος. Λόγω των πολλών στοιχείων απαιτείται και στην XRF η βελτιστοποίηση των παραμέτρων μέτρησης για την αποτελεσματική ανάλυση διαφορετικών ομάδων στοιχείων και αυτό ήταν και ένας βασικός στόχος της παρούσας εργασίας. Λόγω της πολυστοιχειακότητας αυξάνεται επίσης το συνολικό υπόβαθρο, οπότε για τέτοιες μελέτες τυπικά επιστρατεύονται άλλες διατάξεις (WD-XRF, p-XRF) που δίνουν τελικά πολύ ακριβείς μετρήσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης. Παρ' όλα αυτά είναι ζητούμενο να προσδιοριστεί η ικανότητα ανάλυσης γεωλογικών δειγμάτων χρησιμοποιώντας την υπάρχουσα επιτραπέζια διάταξη ED-XRF (κατασκευασμένη

από την Amptek). Διατάξεις όπως αυτή μπορεί να είναι λιγότερο ακριβείς, ωστόσο παρέχουν το πλεονέκτημα της φορητότητας (τόσο λόγω μικρών διαστάσεων όσο και έλλειψης συστατικών στοιχείων ιδιαίτερα ευαίσθητων στη μεταφορά), οπότε επιστρατεύονται συχνά σε εφαρμογές ακόμη και *in situ*, κάτι που δεν μπορεί να γίνει με διατάξεις υψηλής ακρίβειας που παραμένουν υποχρεωτικά μέσα σε ένα εργαστήριο.

Φαινόμενα που επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου

Η φασματοσκοπία φθορισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε γεωμετρικές διακυμάνσεις των συνθηκών μέτρησης. Η τοποθέτηση του δείγματος (σε μια θέση) καθορίζει τη στερεά γωνία του ανιχνευτή και της πηγής ακτινοβολίας. Αν αυτή αλλάξει έστω και λίγο, αλλάζει ο αριθμός των φωτονίων που σχηματίζουν τις κορυφές στο φάσμα. Στην περίπτωση μεγάλων αποκλίσεων είναι λάθος να θεωρηθούν τα φάσματα συγκρίσιμα, πόσο μάλλον να γίνουν σχετικές ποσοτικές μετρήσεις συγκρίνοντας το ύψος των χαρακτηριστικών κορυφών τους. Γι' αυτό το λόγο στην εργασία αυτή έγινε προσπάθεια ελαχιστοποίησης του σφάλματος τοποθέτησης σε ικανοποιητικά επίπεδα, οπωσδήποτε όμως, ακόμη και το μικρότερο σφάλμα τοποθέτησης μειώνει την ακρίβεια της ποσοτικής ανάλυσης.

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες των ελαφρών συστατικών στοιχείων του δείγματος προέρχονται από πολύ μικρό βάθος, καθώς χαρακτηριστικές χαμηλής ενέργειας που δημιουργούνται βαθύτερα στο δείγμα απορροφώνται στο εσωτερικό του. Από την άλλη, για τα πιο βαριά στοιχεία, οι φωτοκορυφές περιλαμβάνουν πληροφορία από μεγαλύτερο βάθος καθώς διαπερνούν μεγαλύτερο μέρος του δείγματος. Επομένως τα δείγματα πρέπει να είναι ομοιογενή ώστε να μην παραποιείται ποσοτικά η εικόνα για τα ελαφρά κυρίως στοιχεία. Ακόμη, πρέπει να καθαρίζονται οι επιφάνειες των δειγμάτων (εφόσον αυτό είναι δυνατό) ώστε να μην αλλάζει η επιφανειακή τους σύνθεση λόγω της μεταχείρισής τους (πχ. ανθρώπινος ιδρώτας, και υπολείμματα από κολλητικές ταινίες). Επίσης χρειάζεται όσο το δυνατόν πιο λεπτή και όμοια κοκκομετρία στα δείγματα πεπιεσμένου χρώματος, ώστε να μην μεταβληθούν σημαντικά οι συντελεστές απορρόφησης λόγω διαφοράς στην πυκνότητα ή τοπικής ανομοιογένειας.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την ακτινοβολήση ενός δείγματος σκεδάζεται μέρος της αρχικής ακτινοβολίας, αυτή θα εμφανιστεί στο φάσμα και αποτελεί πηγή θορύβου. Ιδιαίτερα όταν η πηγή δεν εκπέμπει μονοχρωματική (ορισμένης ενέργειας)

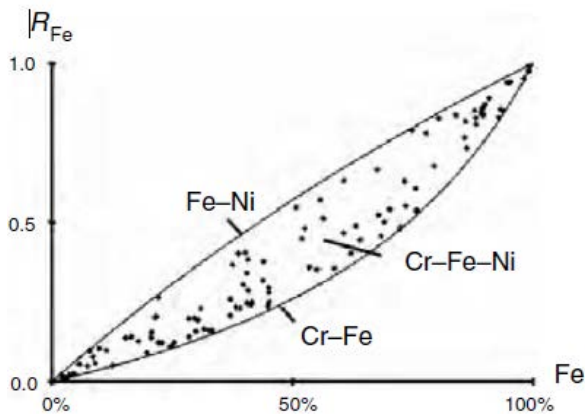
ακτινοβολία, αυξάνεται το συνεχές υπόβαθρο λόγω σκεδάσεων, πάνω στο οποίο εμφανίζονται οι χρήσιμες προς ανάλυση φωτοκορυφές.

Φαινόμενα Μήτρας

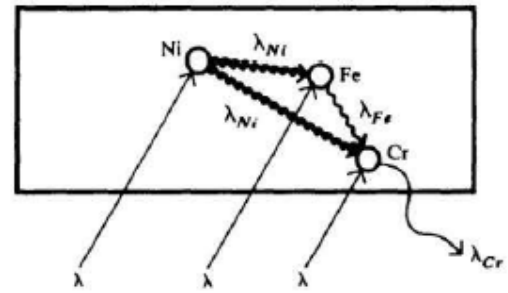
Οι προηγούμενες παράμετροι είναι γενικά δυνατό να ελεγχθούν και να βελτιστοποιηθούν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Ωστόσο η ακρίβεια της φασματοσκοπίας φθορισμού δοκιμάζεται από τα αποκαλούμενα φαινόμενα μήτρας. Κατ' αρχήν στοιχεία μήτρας ονομάζονται τα στοιχεία που βρίσκονται σε ένα δείγμα πέραν αυτού που αναλύεται. Ακόμη και αν έχουμε ένα πολυστοιχειακό δείγμα που μας ενδιαφέρει η πλήρης ανάλυσή του, κάθε συστατικό αναλύεται ξεχωριστά και τα υπόλοιπα αποτελούν τότε στοιχεία μήτρας. Το πρόβλημα στην XRF είναι ότι, εξαιτίας των στοιχείων μήτρας, παύει να είναι γραμμική η σχέση της έντασης των φωτοκορυφών με τις συγκεντρώσεις των στοιχείων (από τα οποία αποτελείται το δείγμα). Αυτό παρατηρείται και στο Σχήμα 10, όπου ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στο λόγο γεγονότων της κορυφής φθορισμού του σιδήρου (για διάφορα δείγματα) προς τα γεγονότα για ένα καθαρό δείγμα σιδήρου $R = \frac{I_{\text{πολυστοιχειακό δείγμα}}^{\text{Fe}}}{I_{\text{μονοστοιχειακό δείγμα}}^{\text{Fe}}}$, ενώ στον οριζόντιο

η ποσοστιαία συγκέντρωση Fe στα δείγματα. Αν ίσχυε η υπόθεση της γραμμικότητας θα έπρεπε όλα τα πειραματικά σημεία να βρίσκονται στην ευθεία $y = x$ όπως αυτό του καθαρού δείγματος, για παράδειγμα δείγματα με 50% συγκέντρωση Fe θα έδιναν αντίστοιχα τα μισά γεγονότα. Όμως η αύξηση των προσμίξεων Ni τείνει να ενισχύσει το σήμα του Fe, ενώ οι προσμίξεις Cr απορροφούν μέρος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας και των 2 στοιχείων. Λαμβάνουν χώρα λοιπόν φαινόμενα εσωτερικής ενίσχυσης και απορρόφησης, τα οποία διαμορφώνουν την τελική εικόνα. Στο Σχήμα 11 για παράδειγμα φαίνεται ότι μέρος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του Fe απορροφάται από το Cr, το οποίο ιονίζεται περαιτέρω και τελικά η φωτοκορυφή του θα ενισχυθεί. Επίσης στο παράδειγμα γνωρίζουμε ότι τα τρία συστατικά μοιράζονται την αρχική ακτινοβολία διέγερσης, που σε ένα καθαρό δείγμα θα απορροφήσει εξ ολοκλήρου ο Fe, και θα ενισχυθεί έτσι η κορυφή του. Καθοριστικό ρόλο σε όλα αυτά παίζει η συγκέντρωση των προσμίξεων αλλά και οι αιχμές απορρόφησης και η ακτινοβολία φθορισμού που τις χαρακτηρίζει.

Τα παραπάνω ονομάζονται φαινόμενα μήτρας και φυσικά μεγεθύνονται όσο πιο πολυστοιχειακό είναι ένα δείγμα, έτσι δυσχεραίνεται η ανάλυση γεωλογικών



Σχήμα 90: Ένταση φωτοκορυφής Fe συναρτήσει της συγκέντρωσης του, σε μεταλλικά δείγματα με προσμίξεις Ni και Cr [Beckhoff, Kanngießer et al. (2007)]



Σχήμα 11: Εσωτερική απορρόφηση και ενίσχυση σε μεταλλικά δείγματα Cr-Fe-Ni

δειγμάτων, που γενικά περιλαμβάνουν περισσότερα από 30 στοιχεία. Ωστόσο περίπου 10 από αυτά συνθέτουν συνήθως πάνω από 80% του δείγματος, προκύπτει λοιπόν διαισθητικά το ερώτημα αν είναι ανάγκη να εκτιμηθούν φαινόμενα μήτρας για όλα τα συστατικά. Η μαθηματική επίλυση του προβλήματος διόρθωσης για τα φαινόμενα μήτρας είναι πέραν των σκοπών αυτής της εργασίας, πάντως σε όλα τα καθιερωμένα μοντέλα η συγκέντρωση ενός στοιχείου μήτρας είναι ανάλογη των διορθώσεων που επισύρει. Με αυτή την αφετηρία λοιπόν γίνεται η υπόθεση εργασίας, ότι τα φαινόμενα μήτρας στα γεωλογικά δείγματα ρυθμίζονται βασικά από τις συγκεντρώσεις των κύριων συστατικών τους (Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Mn).

Γενικά το πρόβλημα των φαινομένων μήτρας προσεγγίζεται με διαφορετικούς τρόπους, έχει καθιερωθεί πάντως η προσθήκη διορθωτικών παραμέτρων που εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων μήτρας. Ακόμη και αυτές όμως προσαρμόζονται συνήθως σε πειραματικές μετρήσεις της εκάστοτε διάταξης. Επιπλέον, τέτοιες μέθοδοι προϋποθέτουν μαθηματικά ανάλυση 100% της σύνθεσης του δείγματος, οπότε γίνονται εκτιμήσεις για τα στοιχεία όπως O και C που ξέρουμε ότι υπάρχουν αλλά δεν μπορούμε να μετρήσουμε. Επίσης τελικά κανονικοποιούνται τα αποτελέσματα, οπότε πιθανά λάθη μεγεθύνονται, καθώς οποιοδήποτε λάθος εκτίμησης επηρεάζει την μέτρηση όλων των στοιχείων. Εναλλακτική προσέγγιση του προβλήματος είναι να προσδιοριστούν οι σταθερές αναλογίας μεταξύ ακτινοβολίας φθορισμού και συγκέντρωσης, για δείγματα παρόμοιας μήτρας με τα μελετούμενα. Αυτό προϋποθέτει τη μέτρηση κάποιων δειγμάτων από πιστοποιημένο εργαστήριο, ώστε στη συνέχεια να χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς για σχετικές

μετρήσεις ομοειδών δειγμάτων. Με τον τρόπο αυτό δεν διορθώνονται τα φαινόμενα μήτρας, αλλά φροντίζουμε να επηρεάζονται ομοίως όλα τα δείγματα, να έχουμε δηλαδή ένα κατά το δυνατό κοινό συστηματικό σφάλμα. Ακόμη, με αυτήν τη μέθοδο, δεν είναι απαραίτητο να μετρηθούν όλα τα συστατικά του δείγματος.

Η δεύτερη προσέγγιση επελέγη κατά την υλοποίηση αυτής της εργασίας, καθώς η χρήση παραμέτρων απαιτεί μια ήδη βελτιστοποιημένη και υψηλής ακρίβειας διάταξη και άλλες προϋποθέσεις, που επίσης δεν καλύπτονταν. Δεν υπάρχει κοινή πρακτική να κατευθύνει τον χρήστη στο ποια δείγματα θεωρούνται όμοια, ιδιαιτέρως για τα γεωλογικά που όπως αναφέρθηκε μπορεί να γίνουν πολύ περίπλοκα, οπότε αυτό αποτελεί κομμάτι της παρούσας διερεύνησης. Στην έρευνα αυτή διαχωρίζονται τα δείγματα σε δύο ομάδες, κοινού γεωλογικού πυρήνα και επιφανειακά κοινής γεωγραφικής προέλευσης.

2.4 Πειραματική διάταξη - Στοιχεία μεθοδολογίας

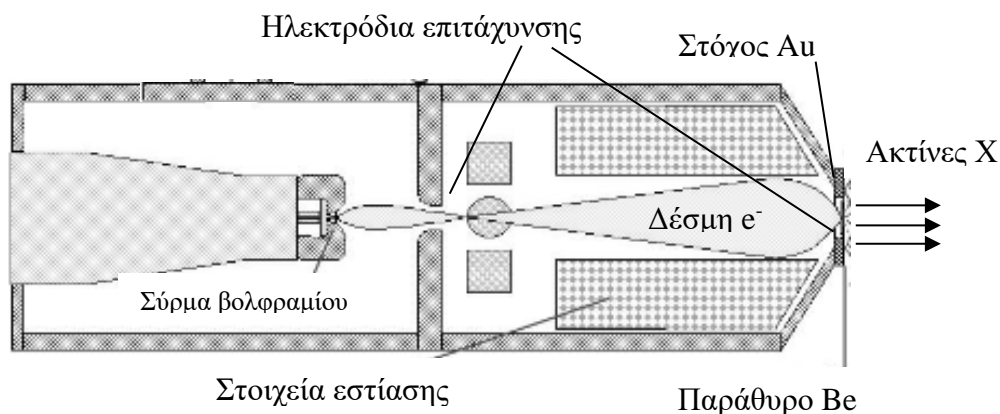
Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ περιλαμβάνει μια πηγής ακτινοβολίας διέγερσης, έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας, ηλεκτρονικά μέρη που αναλύουν τα σήματα, μία βάση στήριξης όπου τοποθετούνται τα αναλυόμενα δείγματα και θωράκιση κατά της ακτινοβολίας. Στην πηγή κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούμε εκτενώς παρακάτω, καθώς η ρύθμιση της αποτελεί κομμάτι της παρούσας βελτιστοποίησης. Μια καλή βάση στήριξης πρέπει να εξασφαλίζει ότι τοποθετούνται όλα τα δείγματα στην ίδια θέση, καθώς γεωμετρικές μεταβολές της πειραματικής διάταξης επηρεάζουν την ακρίβεια της. Όσον αφορά τον ανιχνευτή ακτινοβολίας, αυτός γενικά διαφέρει σε διαφορετικές υλοποιήσεις της μεθόδου φασματοσκοπίας φθορισμού. Στην διάταξή μας χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής Si-PIN που είναι μικρών διαστάσεων και αρκετά καλής διακριτικής ικανότητας (FWHM=195eV στην κορυφή του Fe⁵⁵). Επιπλέον αυτός ο τύπος ανιχνευτή δουλεύει σε υψηλούς ρυθμούς μετρήσεων (απαραίτητο στην XRF και ιδιαιτέρως στην ED-XRF όπου βομβαρδίζεται από τα φωτόνια όλου του ενεργειακού φάσματος). Οι μικρές διαστάσεις σε συνδυασμό με την έλλειψη ανάγκης για ψύξη με άζωτο καθιστούν τον ανιχνευτή αυτόν ιδιαίτερα πρακτικό σε φορητές επιτραπέζιες διατάξεις, όπως αυτή του εργαστηρίου Πυρηνικής Φυσικής του ΕΜΠ. Από την άλλη, το μικρό μέγεθος του ενεργού όγκου του ανιχνευτή μειώνει την απόδοση του σε φωτόνια υψηλών ενεργειών. Τέλος υπάρχουν μια σειρά από ηλεκτρονικά στοιχεία/μονάδες που μας

επιτρέπουν να ρυθμίζουμε την πηγή και που επεξεργάζονται τα σήματα του ανιχνευτή ώστε να μας δίνει ένα ενεργειακό φάσμα .

Λυχνία ακτίνων - X

Όπως είδαμε στην φασματοσκοπία φθορισμού απαιτείται μια πηγή ακτινοβολίας-X για να ιονίσει το δείγμα. Η διάταξη μας χρησιμοποιεί μια λυχνία που αποτελεί την πλέον κοινή επιλογή για τέτοιες εφαρμογές. Η βασική εναλλακτική λύση θα ήταν τα ραδιοϊσότοπα που αποτελούν μεν μονοχρωματικές πηγές, αλλά είναι συνήθως μικρής έντασης, φθίνουν με τον χρόνο και επιπλέον απαιτούνται μέτρα ασφαλείας που περιορίζουν την χρήση τους. Από την άλλη, μια λυχνία ακτίνων-X μπορεί να παράσχει ευελιξία χρήσης και πολύ λαμπρή (υψηλής φωτεινότητας) δέσμη.

Παρατηρώντας στο Σχήμα 12 τη βασική δομή μιας τέτοιας πηγής έχουμε κλεισμένα σε ατμόσφαιρα κενού δυο ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζεται υψηλή διαφορά δυναμικού. Η ακριβής μορφή τους μπορεί να διαφέρει από τη μία λυχνία στην άλλη ώστε να εστιάζουν καλύτερα τα φορτία που επιταχύνουν. Στην κάθοδο χαμηλού

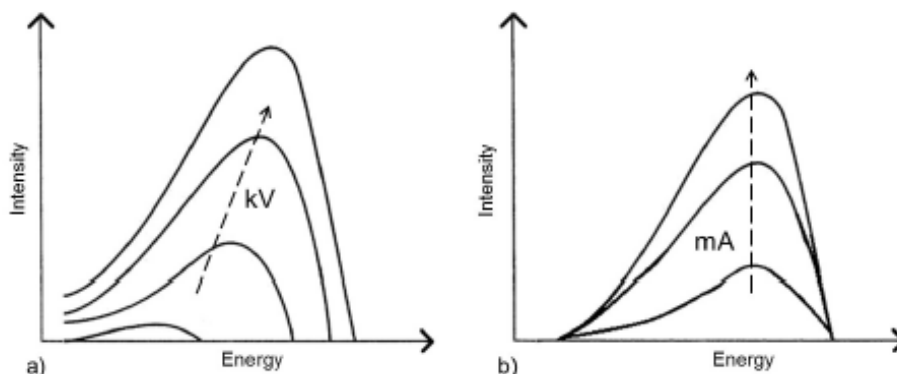


Σχήμα 10: Τυπική πηγή ακτίνων-X με παράθυρο (Be)

δυναμικού (συνήθως γειωμένη) υπάρχει ένα σύρμα βολφραμίου που διαρρέομενο από ρεύμα εκπέμπει θερμιοδικά ηλεκτρόνια. Από την άλλη υπάρχει η άνοδος σε υψηλό δυναμικό, οπότε τα ηλεκτρόνια έλκονται και επιταχύνονται προς αυτήν. Τελικά επιβραδύνονται απότομα προσκρούοντας σε μεταλλικό στόχο, οπότε ένα μέρος της ενέργειας τους ιονίζει το υλικό του (ενώ το μεγαλύτερο μετατρέπεται σε θερμότητα). Από την διαδικασία παράγεται ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πέδησης των ηλεκτρονίων, ανάλογο της υψηλής τάσης στη λυχνία που τους έδωσε την τελική τους ενέργεια πριν από την πρόσκρουση. Επιπλέον, στο συνεχές φάσμα υπερτίθενται υψηλής έντασης ακτίνες φθορισμού που εκπέμπονται από το υλικό του στόχου (λόγω του ιονισμού του). Το τελικό φάσμα εξαρτάται από το υλικό της ανόδου (στην πηγή

του εργαστηρίου μας είναι χρυσός), την τάση που επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, καθώς και το ρεύμα που διαρρέει το βολφράμιο (είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται). Στο Σχήμα 13 φαίνεται η συσχέτιση του συνεχούς φάσματος με τα ρυθμιζόμενα στοιχεία της τάσης και του ρεύματος, ασφαλώς όμως τα φάσματα αυτά είναι θεωρητικά (για εκπαιδευτικούς σκοπούς), καθώς δεν μπορεί να καταγραφεί φάσμα λυχνίας ακτίνων-X χωρίς στόχο. Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται το φάσμα της πηγής του εργαστηρίου για διαφορετικές τάσεις λειτουργίας, παρατηρείται δε τόσο το συνεχές φάσμα όσο και οι χαρακτηριστικές ακτίνες του στόχου (Au), εφόσον τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια διαθέτουν την απαραίτητη ενέργεια ιονισμού. Μπροστά στο παράθυρο και εκτός της λυχνίας τοποθετούνται συνήθως ευθυγραμμιστές ή άλλα οπτικά στοιχεία που εστιάζουν τις ακτίνες X, π.χ. ο ευθυγραμμιστής της διάταξής μας απλώς απορροφά τις ακτίνες που αποκλίνουν πέρα του ανοίγματος των 2 mm. Μεταξύ του ευθυγραμμιστή και του παραθύρου μπορεί να τοποθετηθούν τα φίλτρα στα οποία θα αναφερθούμε παρακάτω.

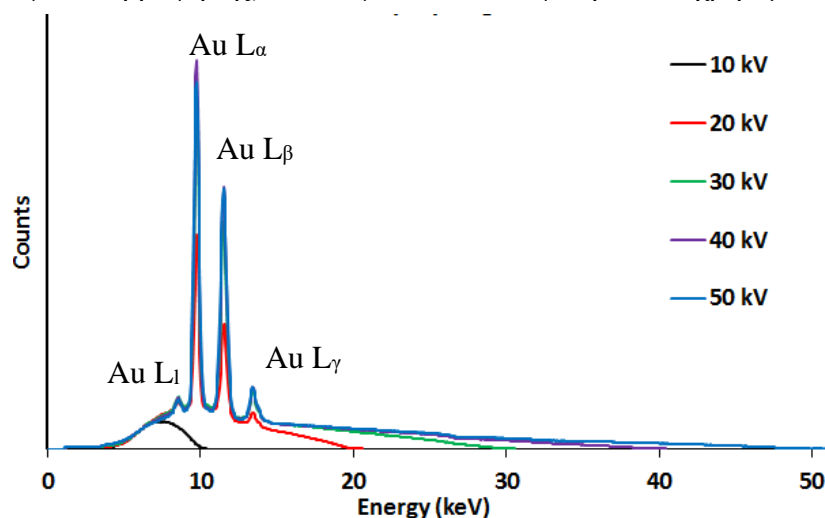
Έχουμε αναφέρει ότι για τον αποτελεσματικό ιονισμό ενός δείγματος χρειάζεται η διεγείρουσα ακτινοβολία να έχει ενέργεια ίση και ελαφρώς υψηλότερη αυτής της αιχμής απορρόφησης, τι γίνεται όμως σε ένα πολυστοιχειακό δείγμα; Η ακτινοβολία με μια κοινή ακτίνα μεγάλης ενέργειας δεν αποτελεί λύση, καθώς θα ήταν αναποτελεσματική για τα στοιχεία που ιονίζονται με σημαντικά μικρότερες ενέργειες, επιπλέον θα δημιουργούνταν πολύς θόρυβος στο φάσμα λόγω σκέδασης (ελαστικής και ανελαστικής) του μέρους της αρχικής ακτινοβολίας που δεν θα απορροφούνταν. Αντιθέτως αν ομαδοποιηθούν και ακτινοβοληθούν τα αναλυόμενα στοιχεία κατά ενεργειακές περιοχές διέγερσης, επιτυγχάνεται καλός συμβιβασμός μεταξύ του αριθμού φασμάτων που απαιτούνται για την ανάλυση ενός δείγματος και



Σχήμα 11: Συνεχή φάσματα ακτινοβολίας πέδησής a) Αύξηση της τάσης επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων αυξάνει την μέγιστη ενέργεια της τελικής δέσμης b) αύξησης του ρεύματος προκαλεί ομοιόμορφη αύξηση της έντασης (λαμπρότητας) της τελικής δέσμης

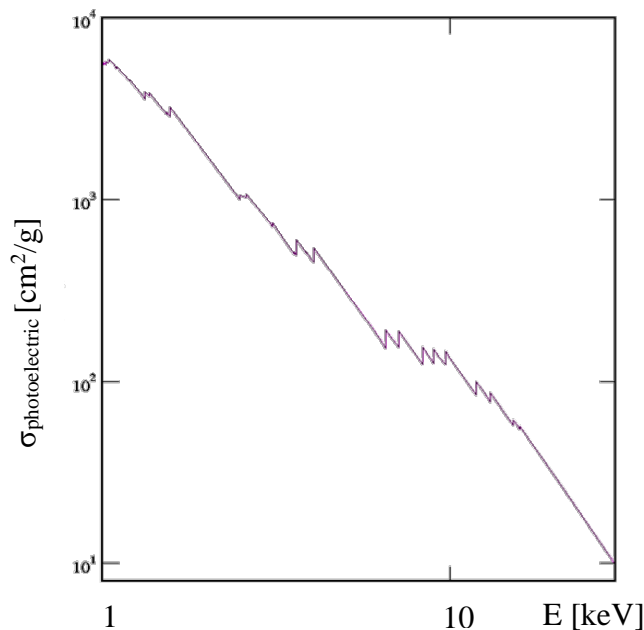
της ποιότητας των μετρήσεων. Στο Σχήμα 15 παρατηρείται ο συντελεστής φωτοηλεκτρικής απορρόφησης σε ένα πολυστοιχειακό δείγμα και φαίνεται ότι όντως υπάρχουν στοιχεία με παραπλήσια απορρόφηση για ορισμένες ενέργειες διέγερσης. Ακτινοβολώντας με ενέργεια λίγο μεγαλύτερη της υψηλότερης αιχμής απορρόφησης μιας ομάδας θα ιονιστούν ικανοποιητικά όλα τα στοιχεία που περιλαμβάνονται σε αυτήν.

Από τα παραπάνω γίνεται επιθυμητή η επιλεκτική διέγερση, άρα και ο περαιτέρω έλεγχος του φάσματος διέγερσης, ώστε να ακτινοβολούνται πιο αποτελεσματικά τα στοιχεία του δείγματος. Το ζητούμενο επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση φύλλων καθαρού υλικού που τοποθετούνται μεταξύ του παραθύρου και του ευθυγραμμιστή, τα οποία καλούνται φίλτρα ή μονοχρωμάτορες. Αυτά απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας της πηγής και, εφόσον η ενέργειά της επαρκεί, ιονίζονται και εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες που χρησιμοποιούνται ως διεγείρουσα ακτινοβολία των αναλυόμενων δειγμάτων. Απλουστευτικά αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό ως μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος της πηγής, αναλόγως του υλικού του φίλτρου. Επιπλέον τα φίλτρα έχουν την ιδιότητα να αποκόβουν το χαμηλοενεργειακό μέρος του συνεχούς φάσματος, καθώς και αυτό πάνω από την αιχμή απορρόφησης του υλικού τους. Τα φωτόνια αυτά όταν δεν απορροφώνται αποτελούν γενικά πηγή θορύβου λόγω σκέδασης. Με τη χρήση φίλτρων (και τη ρύθμιση της τάσης της πηγής) διεγείρουμε πιο αποτελεσματικά και επιλεκτικά τα δείγματα. Κατά τη διαδικασία αυτή βέβαια μειώνεται η λαμπρότητα της δέσμης (λόγω απορρόφησης), αλλά για τα λεπτά φίλτρα που χρησιμοποιούμε αυτό



Σχήμα 12: Φάσμα εκπομπής πηγής εργαστηρίου σε διαφορετικές τάσεις, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ακτίνες του χρυσού στόχου της λυχνίας

αντιμετωπίζεται με την αύξηση του ρεύματος της πηγής, Τέλος, θα αναφέρουμε απλώς ότι για βέλτιστο μονοχρωματισμό της δέσμης τα φίλτρα τοποθετούνται πολλές φορές ως στόχοι ανάκλασης αντί διέλευσης. Η τεχνική αυτή είναι πολύ αποτελεσματική αλλά απαιτεί πηγή υψηλής ισχύος, διαφορετική αυτής που συμπεριλαμβάνεται στη διάταξη του εργαστηρίου.



Σχήμα 13: Συντελεστής απορρόφησης ακτινοβολίας X λόγω φωτοηλεκτρικού φαινομένου

Υπόβαθρο και στοιχεία επεξεργασίας των φασμάτων

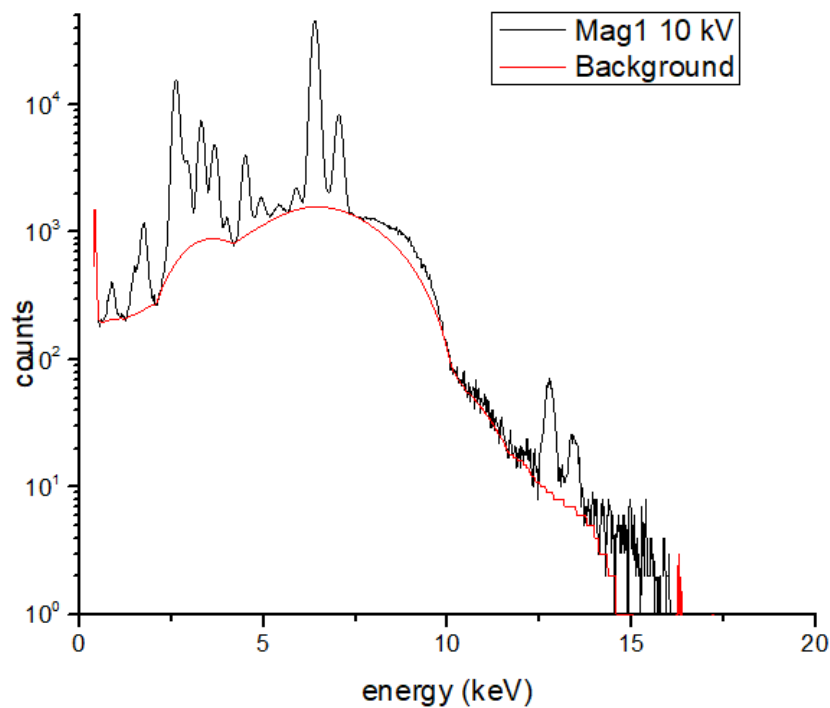
Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X δεν υπάρχει στα φάσματα υπόβαθρο προερχόμενο από το περιβάλλον, το μόνο σήμα που δίνει ο ανιχνευτής έχοντας την πηγή εκτός λειτουργίας οφείλεται στο θερμικό θόρυβο των ηλεκτρονικών (το σήμα αυτό βρίσκεται στα πρώτα κανάλια του αναλυτή, όπου ούτως ή άλλως δεν εμφανίζονται χαρακτηριστικές ενέργειες φθορισμού). Παρ' όλα αυτά τα πειραματικά φάσματα δεν είναι απαλλαγμένα από υπόβαθρο, καθώς η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει επικάλυψη με τις φωτοκορυφές των στοιχείων που αναλύονται. Το πρόβλημα με αυτό, είναι ότι δεν υπάρχει τρόπος να μετρηθεί εκ των προτέρων το υπόβαθρο ώστε να αφαιρεθεί στη συνέχεια από τα φάσματα. Επίσης το υπόβαθρο διαμορφώνεται από το ίδιο το δείγμα, οπότε η αφαίρεση κοινού υποβάθρου από διαφορετικά φάσματα είναι θεμελιωδώς λανθασμένη.

Πρώτο ζητούμενο λοιπόν είναι να περιοριστεί στο ελάχιστο δυνατό το υπόβαθρο λόγω σκέδασης. Προκύπτει έτσι ότι ένα μέσο μείωσης του είναι η αποφυγή διέγερσης φωτοκορυφών υψηλότερης ενέργειας από αυτές της περιοχής που θέλουμε να αναλύσουμε. Φροντίζοντας η μέγιστη ενέργεια ακτινοβολήσης να μην ξεπερνάει την απαραίτητη, όχι μόνο διεγείρονται αποτελεσματικά τα δείγματα, αλλά μειώνονται και τα φαινόμενα σκέδασης που δημιουργούν υπόβαθρο. Περαιτέρω ελάττωση του υποβάθρου επιτυγχάνεται με την χρήση φίλτρων που απορροφούν τοπικά μέρος του συνεχούς φάσματος της πηγής πάνω από την αιχμή απορρόφησης του υλικού τους. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν χρησιμοποιούνται υψηλότερες ενέργειες λειτουργίας στην πηγή, οπότε η ένταση του συνεχούς φάσματος είναι μεγάλη, ιδιαίτερα πάνω από τα 14 keV που δεν υπάρχουν αιχμές απορρόφησης από το στόχο της πηγής .

Παράδειγμα πειραματικού φάσματος φαίνεται στο Σχήμα 16, όπου μπορεί κανείς να παρατηρήσει και τη μορφή του υποβάθρου. Για την εκτίμηση και αφαίρεση αυτού χρησιμοποιήθηκε μια μέθοδος πρακτικότερη και πιο συστηματική της τοπικής προσέγγισης, κάτω από κάθε περιοχή κορυφών, με πολώνυμα ή άλλες συναρτήσεις. Το λογισμικό XRS-FP που συνόδευε την διάταξη διαθέτει μια σειρά από λειτουργίες πέραν της αποθήκευσης των δεδομένων του φάσματος. Παρέχει έναν αλγόριθμο αφαίρεσης υποβάθρου, που λειτουργεί αναλύοντας το φάσμα και αναζητώντας έντονες διακυμάνσεις σε αυτό. Εντοπίζονται έτσι οι κορυφές του φάσματος (όπου διπλανά κανάλια παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις), ενώ το υπόλοιπο του φάσματος θεωρείται υπόβαθρο. Στον οδηγό του λογισμικού δεν δίνονται περισσότερα στοιχεία για την ακριβή διαδικασία που υλοποιεί ο αλγόριθμος, ωστόσο παρόμοιες τεχνικές έχουν καθιερωθεί στη φασματοσκοπία φθορισμού. Στο Σχήμα 16 φαίνεται το υπόβαθρο όπως εκτιμήθηκε από το λογισμικό για το φάσμα ενός πρότυπου δείγματος, όπου παρατηρείται ότι αυτό προσεγγίζει ικανοποιητικά τη συνεχή περιοχή κάτω από τις κορυφές. Με βάση αυτή τη μέθοδο εκτιμάται το υπόβαθρο όπου χρειάζεται στην παρούσα εργασία.

Η φασματική ανάλυση περιλαμβάνει πάντα τα εξής βήματα:

- Εποπτεία του φάσματος και ποιοτική ανάλυση, αντιστοίχιση των κορυφών σε στοιχεία
- Αφαίρεση του υποβάθρου
- Ανάλυση των κορυφών ενδιαφέροντος – ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων των συστατικών που μπορούν να μετρηθούν

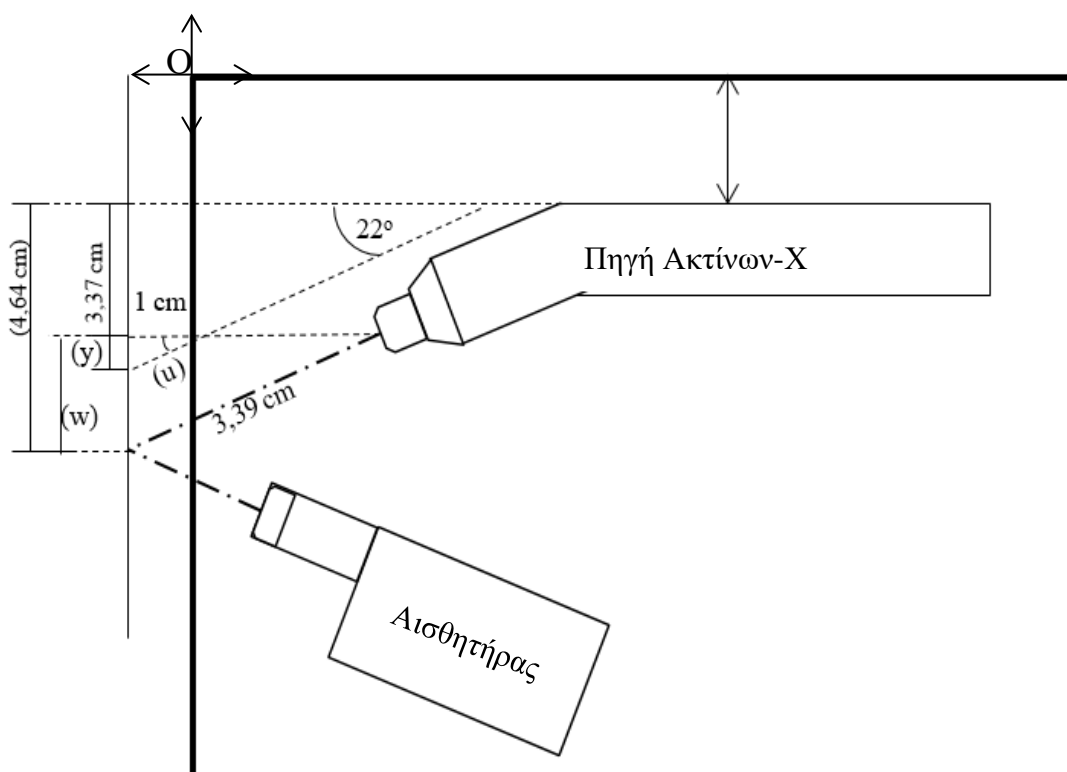


Σχήμα 14: Πειραματικό φάσμα με την εκτίμηση υποβάθρου (γεγονότα ενέργειας υψηλότερης των 10 keV οφείλονται σε σφάλματα τυχαίας επικάλυψης γεγονότων - pileup)

3. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά - Βάση στήριξης

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται επιπλέον στοιχεία που αφορούν στην πειραματική διάταξη, ώστε να γίνει κατανοητό με ποια δεδομένα κατασκευάστηκε μια νέα βάση στήριξης των δειγμάτων. Ακόμη θα δούμε τα κριτήρια που πρέπει να ικανοποιεί αυτή, καθώς και τους ποιοτικούς ελέγχους που έγιναν, ώστε να αξιολογηθεί η ικανότητα της βάσης να υποστηρίξει δείγματα για ποσοτικές αναλύσεις.

Πρωταρχικό ζητούμενο είναι η εστίαση της διεγείρουσας δέσμης και του ανιχνευτή σε ένα κοινό σημείο, όπου θα πρέπει να τοποθετείται στη συνέχεια το αναλυόμενο δείγμα. Τόσο η πηγή ακτίνων-Χ όσο και ο αισθητήρας της διάταξης προσαρτώνται σε προκαθορισμένες (από τον κατασκευαστή) θέσεις πάνω στην πλάκα στήριξης που συνόδευε την διάταξη. Από τις τεχνικές προδιαγραφές του κατασκευαστή λοιπόν είναι δυνατόν να υπολογιστεί το σημείο όπου εστιάζουν από κοινού η δέσμη και ο αισθητήρας. Πρόκειται για το σημείο τομής του άξονα του



Σχήμα 15: Πειραματική διάταξη και (υπολογιζόμενα στοιχεία)

ευθυγραμμιστή της πηγής και ενός άξονα κάθετου στο παράθυρο του ανιχνευτή που διέρχεται από το κέντρο του, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 17.

Από τον κατασκευαστή μας δίνεται ότι η κοινή εστία απέχει 1 cm από την πλάκα στήριξης και 3.39 cm από την επιφάνεια του παραθύρου της πηγής και η γωνία του άξονα της (πηγής) είναι 22° όπως φαίνεται και στο Σχήμα 17. Για την κατασκευή της βάσης είναι πρακτικότερο να προσδιοριστεί το συνεστιακό σημείο σε καρτεσιανό σύστημα με κέντρο O στην άκρη της πλάκας στήριξης, όπως αναλύεται στις εξισώσεις 4-6. Για την κάθετη απόσταση του σημείου από το επίπεδο όπου στέκεται η διάταξη χρησιμοποιήθηκαν οι πληροφορίες του κατασκευαστή (Σχήμα 18) ότι το κέντρο του άξονα της πηγής απέχει 2.75 cm από την πλάκα στήριξης και το πάχος της πλάκας είναι 0.95 cm, οπότε συνολικά έχουμε $z = 2.75 + 0.95 = 3.70 \text{ cm}$ για το συνεστιακό σημείο.

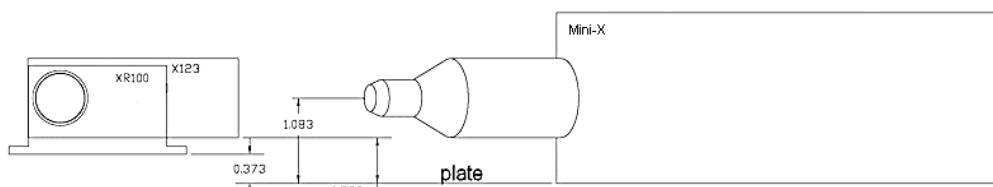
$$\frac{y}{1} = \tan(22^\circ) \Rightarrow y = 0.40 \text{ cm} \quad (4)$$

$$\cos(20^\circ) = \frac{1}{u} \Rightarrow u = 1.07 \text{ cm} \quad (5)$$

$$\text{Από ομοιότητα τριγώνων: } \frac{3.39}{u} = \frac{w}{y} \Rightarrow w = 1.27 \text{ cm} \quad (6)$$

Ζητούμενο είναι να τοποθετούνται με ακρίβεια σε αυτό το σημείο όλα τα δείγματα και είναι καθοριστικό σημείο το να μην υπάρχουν διαφορές στην τοποθέτηση. Η τοποθέτηση των δειγμάτων στο εστιακό σημείο εξασφαλίζει τη αποδοτική διέγερσή τους, ενώ αποφεύγεται η δημιουργία παρασιτικών σημάτων από διέγερση άλλων στοιχείων, όπως αυτά που αποτελούν τη βάση τοποθέτησης. Από την άλλη, επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση ανίχνευσης της ακτινοβολίας φθορισμού όταν αυτή φτάνει στον κεντρικό άξονα του αισθητήρα, καθώς χάνονται λιγότερα φωτόνια (άλλωστε πρόκειται για έναν αισθητήρα μικρό, με ενεργή επιφάνεια 25 mm^2).

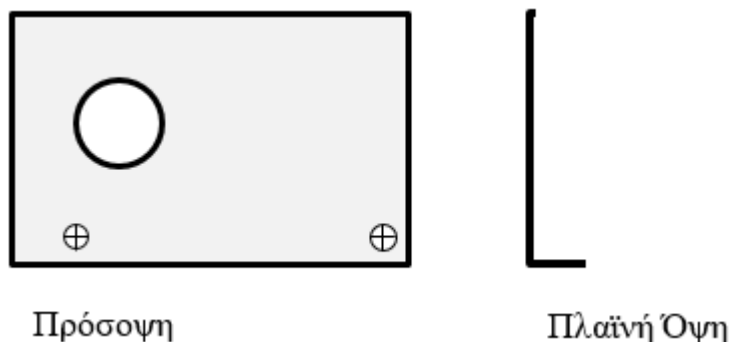
Η συστηματική τοποθέτηση των δειγμάτων, υπό τις ίδιες γεωμετρικές συνθήκες, εξασφαλίζει ότι δεν αλλάζει η στερεά γωνία του ανιχνευτή, οπότε παραμένει σταθερή η αναλογία μεταξύ γεγονότων φωτοκορυφής φθορισμού και συγκέντρωσης του αναλυόμενου στοιχείου. Η απαίτηση σταθερής γεωμετρίας ακτινοβολήσας μας



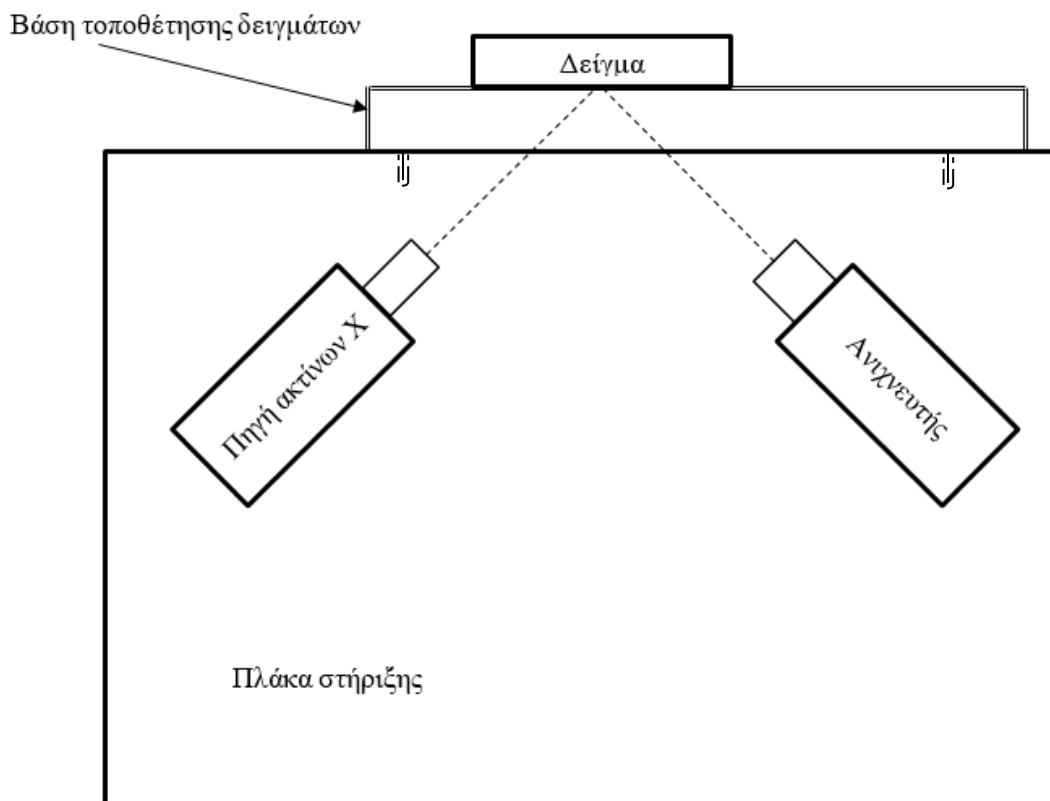
Σχήμα 16: γεωμετρικά χαρακτηριστικά όπως δίνονται από τον κατασκευαστή (αποστάσεις σε inches)

οδήγησε στην κατασκευή μιας βάσης (τοποθέτησης δειγμάτων) σταθερής θέσης, η οποία σχεδιάστηκε ώστε να μειώσει τα περιθώρια λάθους του χρήστη. Αποφασίστηκε λοιπόν να προσαρτάται στην πλάκα στήριξης με δυο βίδες και τα δείγματα να προσκολλώνται στη μια της επιφάνεια, έτσι ώστε να μεσολαβεί η ίδια απόσταση μεταξύ της διάταξης και του δείγματος, ανεξαρτήτως του πάχους του τελευταίου. Η βάση έχει την μορφή μεταλλικού πλαισίου με μία οπή στο συνεστιακό σημείο, όπως αυτή φαίνεται στο Σχήμα 19 και τα δείγματα τοποθετούνται επαπτομενικά στην εξωτερική της επιφάνεια όπως φαίνεται στο Σχήμα 20. Τα δείγματα συγκρατούνται σε επαφή με την βάση μέσω κολλητικής ταινίας. Φροντίζοντας κατά την κατασκευή της βάσης η επιφάνεια αυτή να απέχει 1 cm από την άκρη της πλάκας στήριξης, εξασφαλίζεται ότι ακόμη και δείγματα πολύ διαφορετικού πάχους τοποθετούνται στην απόσταση κοινής εστίασης.

Όσον αφορά το υλικό κατασκευής της βάσης, επελέγη το αλουμίνιο καθώς ήταν πρακτικά εύκολο στην μορφοποίηση του με τα μέσα του μηχανουργείου του τμήματος Φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Επίσης είναι ένα υλικό που ακόμη και αν ακτινοβοληθεί λόγω γεωμετρικής ατέλειας στην κατασκευή της βάσης ή την εστίαση της δέσμης, έχει μικρή απόδοση φθορισμού και χαρακτηριστική κορυφή σε μια περιοχή του φάσματος που δεν θα γίνουν ποσοτικές αναλύσεις (δεν θα αποτελέσει δηλαδή πηγή ψευδών ευρημάτων).



Σχήμα 17: Βάση τοποθέτησης δειγμάτων



Σχήμα 18: Πειραματική διάταξη με βάση τοποθέτησης δειγμάτων

3.1 Έλεγχος ποιότητας της βάσης

Μετά την κατασκευή της βάσης διαπιστώθηκε ποιοτικά με την ακτινοβολήση προτύπων δειγμάτων, ότι στα φάσματα φθορισμού φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συστατικών τους, οπότε αποδείχτηκε ότι τοποθετώντας δείγματα στην βάση εξασφαλίζεται η ακτινοβολήση τους από την πηγή. Το ότι ακτινοβολείται το δείγμα όμως, δεν εξασφαλίζει ότι η εστία της δέσμης δέσμη βρίσκεται πάνω σε αυτό, οπότε έγινε ο έλεγχος εάν ακτινοβολείται και η βάση γύρω από αυτό. Επιπλέον έγινε ποσοτική εκτίμηση του σφάλματος τοποθέτησης.

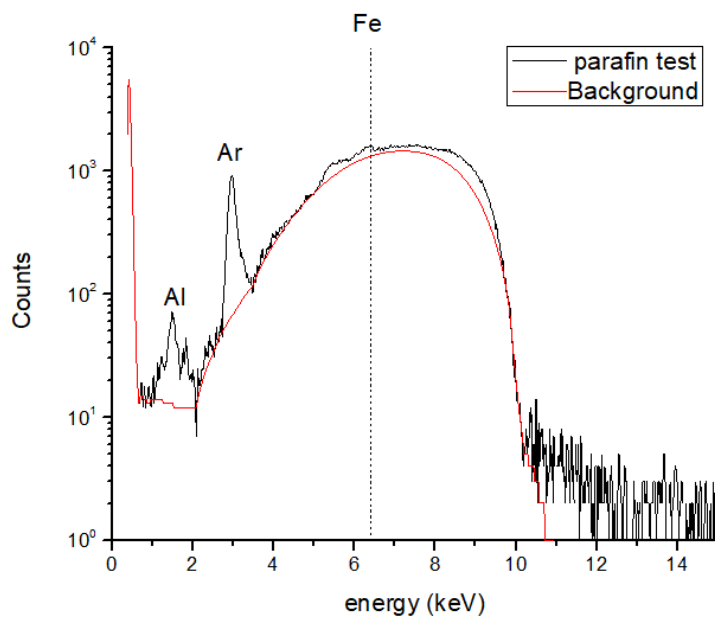
Εστίαση

Ως ακριβής εστίαση της δέσμης εννοείται η πρόσπτωσή της στην οπή της βάσης (όπου τοποθετούνται τα δείγματα), αλλά και η μη ακτινοβολήση του αλουμινίου περιφερειακά αυτής. Ένας προφανής έλεγχος θα ήταν ακτινοβολήση χωρίς δείγμα, οπότε οποιαδήποτε κορυφή στο φάσμα θα αντιστοιχούσε σε υλικά της βάσης. Ωστόσο χωρίς την τοποθέτηση δείγματος παρουσιάστηκαν στα φάσματα φωτοκορυφές, με

εντονότερες αυτές του μολύβδου, επομένως η ακτινοβολία της πηγής που περνάει την οπή της βάσης διεγείρει τη θωράκιση (βιομηχανικός Pb) που βρίσκεται πίσω από αυτήν.

Στη συνέχεια δοκιμάστηκε η ακτινοβόληση μεταλλικών υπερκαθαρών στόχων με υλικό κατασκευής διαφορετικό της βάσης, οπότε φαινόμενα φθορισμού στη κορυφή του Al θα αντιστοιχούσαν σε ακτινοβόληση της βάσης. Ούτε αυτή η μελέτη έδωσε ικανοποιητικά συμπεράσματα, κυρίως γιατί όλοι οι στόχοι, όπως αποδείχτηκε από τα φάσματά τους περιείχαν προσμίξεις Al λόγω της μεταλλουργίας τους. Αν και οι στόχοι που ακτινοβολήθηκαν ήταν 99.999% μονοστοιχειακοί, εμφανίστηκε κορυφή αλουμινίου με διακυμάνσεις μεταξύ των στόχων, στοιχείο που καταδεικνύει ότι δεν πρόκειται για συστηματικό σφάλμα προερχόμενο από ακτινοβόληση της βάσης. Γνωρίζοντας και ότι το Al αποτελεί τυπικό στοιχείο στη μεταλλουργία όλων των υλικών που ακτινοβολήθηκαν (που είναι δύσκολο να εξαλειφθεί), η φωτοκορυφή Al αποδόθηκε εν μέρει τουλάχιστον στην ύπαρξη προσμίξεων στους στόχους.

Τελικά ξεκάθαρα αποτελέσματα έδωσε η ακτινοβόληση οργανικού στόχου, ο οποίος αποτελείται από υδρογονάνθρακες (ελαφρά στοιχεία) και επομένως λειτουργεί ως ανακλαστήρας της ακτινοβολίας διέγερσης. Ακτινοβολήθηκε ένας στόχος παραφίνης με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια 10 kV χωρίς την προσθήκη μονοχρωμάτορα (υπάρχει βέβαια ο στόχος χρυσού της πηγής), οπότε προέκυψε το φάσμα του Σχήμα 21. Επιλέγη η μικρότερη δυνατή ενέργεια ακτινοβόλησης διότι όταν χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ενέργειες αυξάνεται το υπόβαθρο (λόγω σκεδάσεων) στην περιοχή χαμηλών ενεργειών, όπου είναι και η κορυφή Al που θα διερευνήσουμε. Επιπλέον, το ρεύμα 20 μA επιτρέπει υψηλό ρυθμό μετρήσεων με νεκρό χρόνο μικρότερο του 1% οπότε τα αποτελέσματα της δοκιμής δεν επηρεάζονται καθοριστικά από άλλα συστηματικά σφάλματα πέραν αυτού της τοποθέτησης. Στην εικόνα φαίνεται, λόγω σκέδασης από τον οργανικό στόχο, το συνεχές φάσμα ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την πηγή (για τόσο μικρή ενέργεια δεν εκπέμπονται οι χαρακτηριστικές του Au), μια χαρακτηριστική κορυφή προερχόμενη από το Ag της ατμόσφαιρας, καθώς και μια κορυφή Al με 3.507 ± 0.181 γεγονότα/ δευτερόλεπτο (μία τάξη μεγέθους κάτω και από την κορυφή του Ag, που αν και δεν έχει αναλυτικό ενδιαφέρον εμφανίζεται συστηματικά στα φάσματα λόγω του ατμοσφαιρικού αέρα). Συμπερασματικά ακτινοβολείται μεν και Al περιφερειακά της οπής της βάσης (όπου τοποθετούνται τα δείγματα) αλλά σε ένταση που δεν συγκρίνεται με τα μελετούμενα



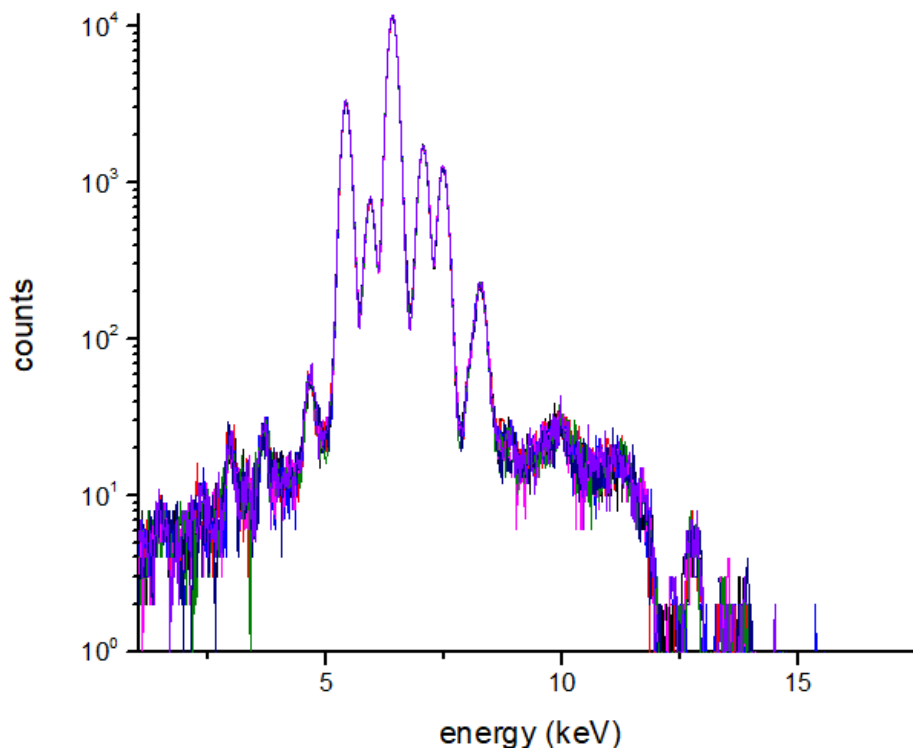
Σχήμα 19: Φάσμα ακτινοβολίας στοχου παραφίνης, με ατινοβλια μεγιστης ενέργειας 10 kV και ρεύμα 20μΑ για χρόνο 200s

στοιχεία (των οποίων η ένταση είναι γενικά τουλάχιστον 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη). Επίσης στο φάσμα εμφανίζεται μια ασθενής ευρεία ασύμμετρη κορυφή στην περιοχή του Fe και του Cr, που μάλλον δεν αποτελεί εύρημα προερχόμενο από φθορισμό της βάσης, καθώς αυτή η μορφή κορυφής μοιάζει με αποτέλεσμα ανάκλασης Compton. Η κορυφή αυτή μπορεί να οφείλεται σε ανελαστική σκέδαση μέρους της ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή από το περίβλημά του. Με αυτά τα δεδομένα, καθώς και την πληροφορία του κατασκευαστή ότι Fe, Ni και Cu αποτελούν συστατικά του περιβλήματος του ανιχνευτή (που μπορεί να δώσουν και φαινόμενα φθορισμού), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η εστίαση είναι πλήρως ικανοποιητική για τις εφαρμογές της εργασίας.

Επαναληψιμότητα

Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιήθηκε επανατοποθετώντας ένα δείγμα 7 φορές στη βάση στήριξης και ακτινοβολώντας το κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Μεταξύ των επανατοποθετήσεων μεσολαβούσε επαναπροσάρτηση της βάσης και του δείγματος πάνω σε αυτήν, διεργασίες που συμβαίνουν κατά την πειραματική διαδικασία και κατά τις οποίες μπορεί να προκληθούν συστηματικά σφάλματα τοποθέτησης. Τα φάσματα του ίδιου δείγματος αναμένεται να είναι ταυτόσημα στο βαθμό που δεν υπάρχουν σφάλματα τοποθέτησης ή άλλη πηγή σφάλματος. Για να ελαχιστοποιηθούν σφάλματα ανομοιογένειας προερχόμενα από το δείγμα, ακτινοβολήθηκε ένα πρότυπο δείγμα ανοξειδωτού χάλυβα τύπου ss316 (περιέχει Cr, Fe, Ni, Mo, Cu, Mn). Τα μεταλλικά

δείγματα γενικά είναι ομοιογενή, οπότε δεν θα προκύψουν σφάλματα λόγω επιφανειακής μετατόπισης του σημείου ακτινοβολήσης. Η ακτινοβολήση του δείγματος έγινε με μέγιστη ενέργεια 12 keV και ρεύμα 20 μ A και με τη χρήση φίλτρου Al (πάχος 250 μ m), οπότε επιτεύχθηκε υψηλός ρυθμός μετρήσεων με νεκρό χρόνο μικρότερο του 4%. Επειδή το δείγμα είναι μεταλλικό, μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας ανακλάται και χρειάστηκε να περιορίσουμε (με το φίλτρο) την ένταση της διεγείρουσας δέσμης, έτσι ώστε τα φαινόμενα ανάκλασης να μην κατακλύσουν τον ανιχνευτή (αυξάνοντας τον νεκρό χρόνο), και χαθεί στο υπόβαθρο το χρήσιμο σήμα που προέρχεται από το φθορισμό των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα. Υπό αυτές τις συνθήκες ακτινοβολήσης δε διεγείρονται όλα τα συστατικά (συγκεκριμένα το Mo) αλλά αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς δεν επιχειρείται ανάλυση ως προς αυτά, αλλά έλεγχος της επαναληψιμότητας του φάσματος. Το φάσματα που προέκυψαν εικονίζονται στο Σχήμα 22, όπου ποιοτικά φαίνεται να υπάρχει σύμπτωση των φασμάτων. Να σημειωθεί επίσης ότι κορυφές σε ενέργειας μεγαλύτερες των 12 keV (μέγιστη ενέργεια διέγερσης) οφείλονται σε φαινόμενα τυχαίας επικάλυψης σημάτων λόγω υψηλού ρυθμού καταγραφής (pileup). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του σφάλματος τοποθέτησης έγινε με ολοκλήρωση των φασμάτων συνολικά για ενέργειες από 1.2 keV μέχρι και 40 keV, που είναι το άνω όριο βαθμονόμησης του ανιχνευτή.



Σχήμα 20: 7 φάσματα του δείγματος ss316 σε κοινό σύστημα αξόνων, μετά από επανατοποθέτηση του δείγματος, παρατηρείται η αναμενόμενη επικάλυψη (ταύτιση) των φασμάτων

Η μέθοδος της ολοκλήρωσης ευρείας περιοχής επελέγη ώστε να εξαλειφθούν αποκλίσεις που θα οφείλονταν σε άλλα σφάλματα, όπως η προσαρμογή πολλαπλών κανονικών κατανομών πάνω στις κορυφές του φάσματος. Στην πολύ χαμηλή περιοχή ενεργειών του φάσματος υπάρχει μόνο ο ηλεκτρονικός θόρυβος, που αποτελεί τυχαίο σφάλμα και είναι άσχετο με αυτό της τοποθέτησης που εξετάζεται, οπότε επιλέξαμε να μην το συμπεριλάβουμε. Η τυπική απόκλιση του πλήθους γεγονότων στην περιοχή 1.2-40 keV μεταξύ των 7 φασμάτων ήταν μικρότερη από 1.3%, η οποία και αντιστοιχεί στο σφάλμα τοποθέτησης της τελικής διάταξης.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των παραπάνω ελέγχων διαπιστώθηκε ότι η δέσμη της πηγής εστιάζει στην οπή της βάσης με σφάλμα δεύτερης τάξης και επιπλέον το σφάλμα επαναληψιμότητας-τοποθέτησης των δειγμάτων είναι μικρότερο από 1.3%.

4. Βελτιστοποίηση συνθηκών μέτρησης και όρια ανίχνευσης

Συνέχεια της μελέτης αυτής αποτέλεσε η ρύθμιση της διάταξης ώστε αυτή να βελτιστοποιηθεί για τη μελέτη γεωλογικών δειγμάτων που αναλύονται από την ομάδα ραδιενέργειας περιβάλλοντος και αυτό έγινε με τη μελέτη προτύπων δειγμάτων παρόμοιας σύνθεσης με αυτά. Ελέγχεται πώς οι μεταβλητές παράμετροι της διάταξης, όπως η τάση και οι μονοχρωμάτορες, επηρεάζουν ποιοτικά και ποσοτικά τα φάσματα φθορισμού γεωλογικών δειγμάτων. Με βάση αυτούς τους ελέγχους επιλέγονται οι βέλτιστες παράμετροι ακτινοβολήσης των δειγμάτων αναλόγως των αναλυόμενων στοιχείων. Μετά τη βελτιστοποίηση προσδιορίζονται και τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης της διάταξης για διάφορα στοιχεία που αναλύονται στα δείγματα.

Δείκτης ποιότητας συνθήκης ακτινοβολήσης

Στη συνέχεια αναλύεται η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών διέγερσης για κάθε στοιχείο με βάση συγκρίσεις των φασμάτων φθορισμού του, υπό διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης. Για τις συγκρίσεις απαιτείται ένας δείκτης ποιότητας του εκάστοτε φάσματος και ως τέτοιος χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα σήματος προς θόρυβο, που αποτελεί γενικά μέτρο της ακρίβειας μιας μέτρησης. Ο θόρυβος γενικά ορίζεται ως η διακύμανση του υποβάθρου. Στη φασματοσκοπία ακτίνων-Χ το υπόβαθρο ακολουθεί κανονική κατανομή, οπότε ο θόρυβος ορίζεται ως $N = \sigma_{\text{υπόβαθρο}} = \sqrt{\text{υπόβαθρο}}$. Έχει ήδη προσδιοριστεί στη θεωρία ποιο μέρος του φάσματος αποτελεί υπόβαθρο και υπενθυμίζεται, ότι εκτιμάται χρησιμοποιώντας το σχετικό αλγόριθμο του λογισμικού XRS-FP. Το σήμα αντιστοιχεί στις φωτοκορυφές φθορισμού και τεχνικά ορίζεται από τα γεγονότα του φάσματος που δεν αποτελούν υπόβαθρο ή μαθηματικά $S = \text{Μικτό Σήμα}(GrossSignal) - \text{Υπόβαθρο}(Bg)$. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύγκριση ποιότητας των φασμάτων περιλαμβάνει:

- Υπολογισμό για κάθε κανάλι-ενέργεια στο φάσμα, του λόγου $\frac{\text{σήμα}}{\text{θόρυβος}} = \frac{GrossSignal - Bg}{3\sqrt{Bg}}$ (ο πολλαπλασιαστικός παράγοντας 3 στον παρονομαστή έχει

να κάνει με τα όρια ανίχνευσης που θα εξεταστούν παρακάτω, στη σχέση αυτή μπορεί να αγνοηθεί). Ας σημειωθεί εδώ ότι αναλύονται φάσματα που λήφθησαν στον ίδιο χρόνο μέτρησης.

- Γραφική παράσταση του λόγου αυτού συναρτήσει της ενέργειας
- Σύγκριση τέτοιων γραφικών παραστάσεων για διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης

Τα φάσματα $\frac{\text{σήμα}}{\text{θόρυβος}}$ συναρτήσει της ενέργειας παρουσιάζουν φυσικά κορυφές εκεί όπου υπάρχουν κορυφές φθορισμού των συστατικών του δείγματος. Στα σημεία αυτά το φάσμα με τη μέγιστη κορυφή (μεγιστοποίηση σήματος προς το θόρυβο) αντιστοιχεί στη βέλτιστη συνθήκη ακτινοβολήσης του εν λόγω στοιχείου. Ακολουθεί η ανάλυση της επιλογής συνθηκών μέτρησης για τα διάφορα στοιχεία όπως ομαδοποιήθηκαν στο πείραμα:

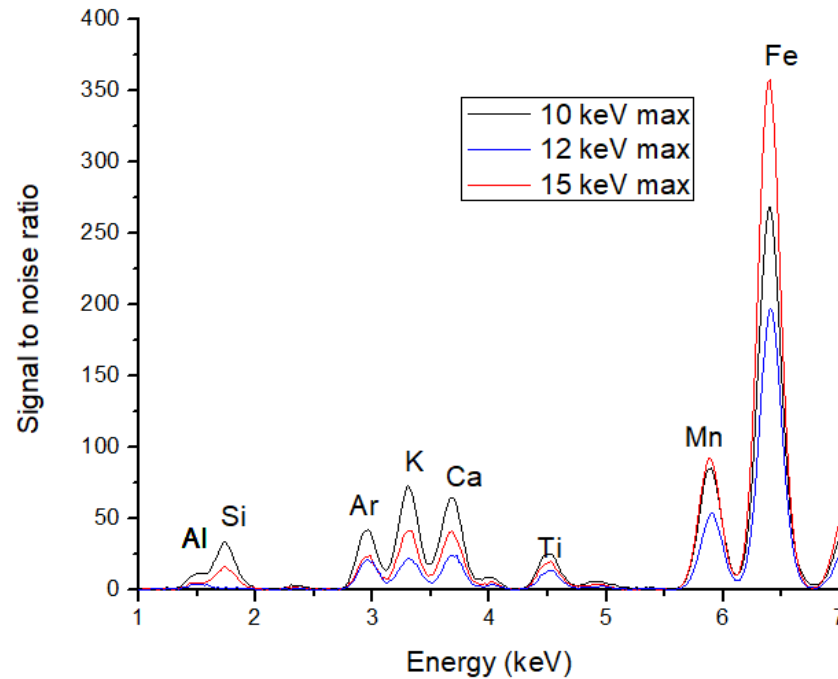
4.1 Βέλτιστες συνθήκες ανά ομάδα στοιχείων

Ελαφρά στοιχεία: K, Ca, (Si, Al, Ti)

Πρώτη παράμετρος που ρυθμίζεται κατά την ακτινοβολήση ενός δείγματος αποτελεί η μέγιστη ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Είναι γνωστό ότι αυτή είναι απαραίτητο να ξεπεράσει την αιχμή απορρόφησης των μελετούμενων στοιχείων, έτσι ώστε να φανούν οι κορυφές φθορισμού τους στα πειραματικά φάσματα. Εάν ακτινοβοληθούν τα δείγματα με σημαντικά μεγαλύτερη ενέργεια αυξάνει το απόλυτο πλήθος των φωτονίων που μπορούν να ιονίσουν το δείγμα. Ωστόσο η ανελαστική σκέδαση μέρους των υψηλοενεργειακών (φωτονίων) αυξάνει το υπόβαθρο στις περιοχές ενδιαφέροντος. Επίσης, το πλάτος του συνεχούς φάσματος στις χαμηλές ενέργειες αυξάνει συναρτήσει της μέγιστης ενέργειας της πηγής (βλ. Σχήμα 13), οπότε αυξάνεται και το υπόβαθρο λόγω ελαστικής σκέδασης. Ακόμη, η πιθανότητα απορρόφησης της διεγείρουσας ακτινοβολίας μειώνεται καθώς αυξάνει η ενέργεια πέραν την αιχμής απορρόφησης. Με βάση όλα αυτά αναμένεται η βέλτιστη μέγιστη ενέργεια ακτινοβολήσης να ανήκει σε μια περιοχή όχι πολύ υψηλότερη της αιχμής απορρόφησης.

Τα ελαφρά στοιχεία αυτής της ομάδας δεν ήταν δυνατό να ακτινοβοληθούν πολύ κοντά στην αιχμή απορρόφησης (ενδεικτικά για το Ca 4.04 keV), καθώς η πηγή παράγει ακτίνες-X με μέγιστη ενέργεια τουλάχιστον 10 keV. Για λόγους πληρότητας

έγιναν έλεγχοι και σε υψηλότερες ενέργειες ρυθμίζοντας το ρεύμα ώστε υπάρχει νεκρός χρόνος, αλλά μικρότερος του 1% (για το πρότυπο δείγμα Montana 2710 που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις δοκιμές). Η ρύθμιση του ρεύματος έγινε βάσει του νεκρού χρόνου, ώστε να αξιοποιείται το διεγείρον φάσμα με υψηλούς αλλά συγκρίσιμους ρυθμούς μέτρησης.

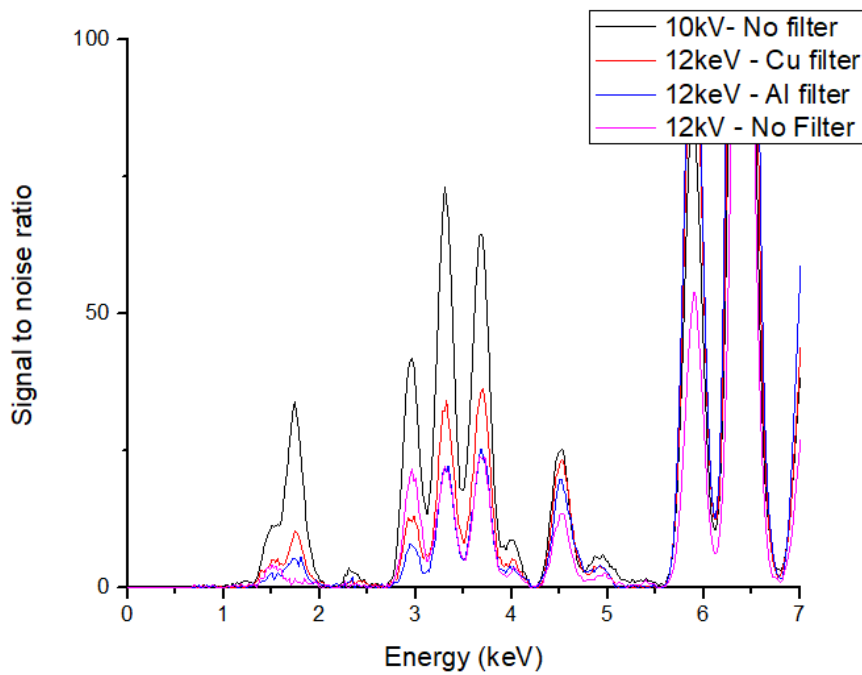


Σχήμα 21: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για διαφορετική μέγιστη ενέργεια ακτινοβόλησης

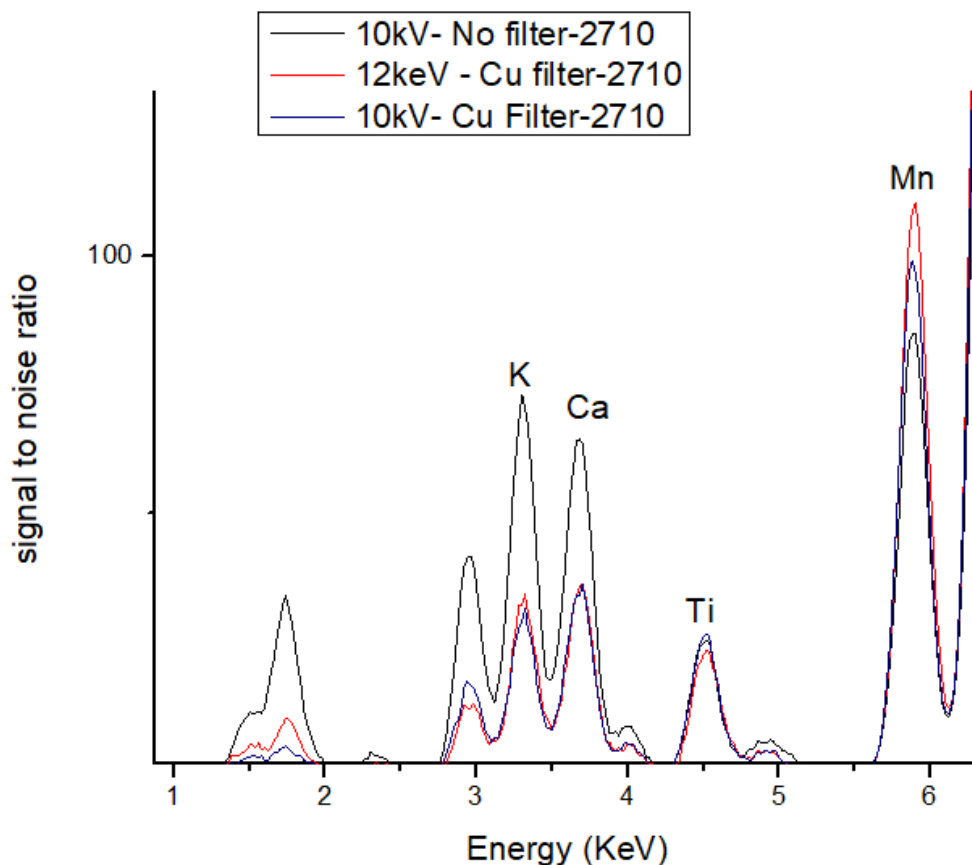
Στο Σχήμα 23: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για διαφορετική μέγιστη ενέργεια ακτινοβόλησης φαίνονται τα φάσματα σήματος προς θόρυβο για διαφορετικές μέγιστες ενέργειες ακτινοβόλησης. Ρυθμίζοντας τη μέγιστη ενέργεια στα 15 keV διεγείρονται οι χαρακτηριστικές ακτίνες του στόχου χρυσού στο εσωτερικό της πηγής (ενέργειας φθορισμού: 9.71 και 11.44 keV), ενώ για τις άλλες ενέργειες η πηγή δίνει μόνο συνεχές φάσμα. Από αυτές τις γραφικές παραστάσεις φαίνεται ότι επιτυγχάνεται βέλτιστη ποιότητα φάσματος για τα στοιχεία μέχρι το Ti, όταν το δείγμα ακτινοβολείται με μέγιστη ενέργεια 10 KeV. Επίσης, η διαφοροποίηση της βέλτιστης συνθήκης από την περιοχή του Mn και πάνω υποδηλώνει και τα όρια της πρώτης κατηγορίας. Στην κατηγορία αυτή εντάχθηκαν όλα τα ελαφρά στοιχεία μέχρι το Mn, με ατομικό αριθμό $Z < 25$.

Άλλη ελεγχόμενη παράμετρος που μεταβάλλει το φάσμα της πηγής είναι η χρήση φίλτρου. Για τις χαμηλές ενέργειες ακτινοβόλησης που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτή την ομάδα, από τα διαθέσιμα φίλτρα μόνο τα αποτελούμενα από Cu και Ti

εκπέμπουν χαρακτηριστικές τέτοιες που μπορούν να διεγείρουν επιλεκτικά τα αναλυόμενα στοιχεία, ενώ τα άλλα υλικά θα λειτουργούν ως απλοί απορροφητές (ισοδυναμούν με χρήση παχύτερου φίλτρου Al). Στους αρχικούς ελέγχους έγιναν δοκιμές αλλάζοντας τα φίλτρα και χρησιμοποιώντας μέγιστη ενέργεια 12 keV, ώστε να υπάρχει περισσότερη ακτινοβολία διαθέσιμη για τη διέγερση των υλικών των φίλτρων (ενδεικτικά το στοιχείο Cu έχει αιχμή απορρόφησης στα 8.9 keV). Στο Σχήμα 24 φαίνεται το πώς η προσθήκη φίλτρου Cu βελτιώνει την ποιότητα του φάσματος.



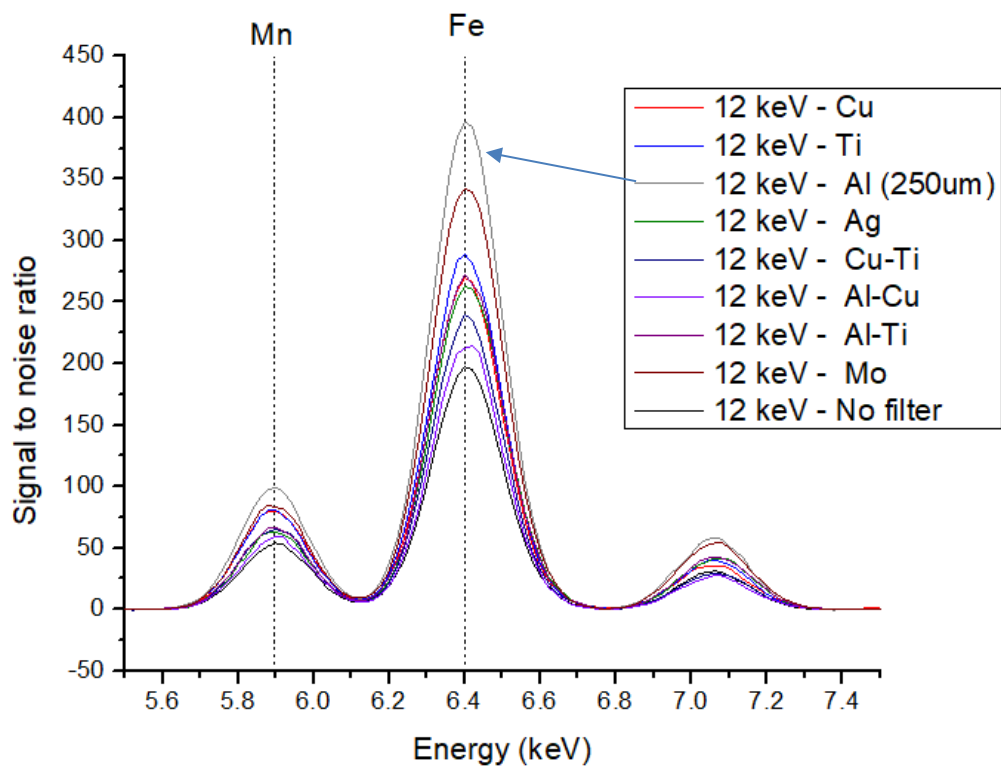
Σχήμα 22: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα



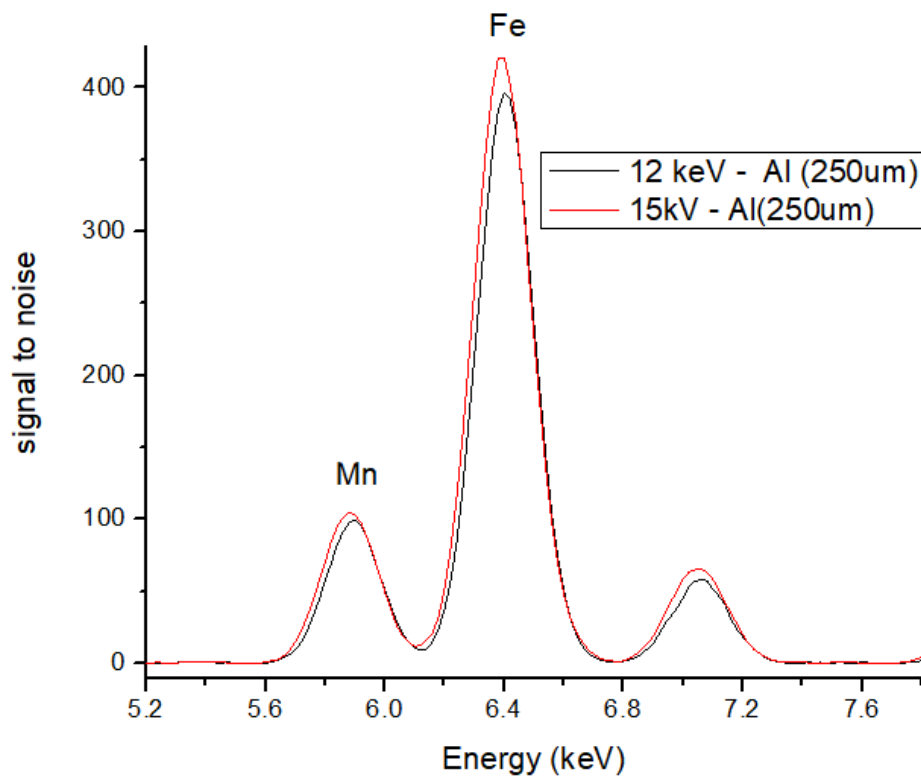
Σχήμα 23: Σύγκριση φασμάτων σήματος προς τον θόρυβο με φίλτρο Cu ή χωρίς για τα ελαφριά στοιχεία

Mn, Fe

Ο Fe έχει την ιδιαιτερότητα ότι δίνει γενικά την μεγαλύτερη κορυφή ($K_{\alpha}=6.4$ KeV) στα φάσματα των γεωλογικών δειγμάτων, λόγω της υψηλής συγκέντρωσής του και της αντίστοιχης απόδοσης φθορισμού. Η στατιστική του είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των υπόλοιπων στοιχείων της ανάλυσης, αλλά για λόγους πληρότητας της μελέτης θα προσδιοριστεί και εδώ η βέλτιστη συνθήκη. Επιπλέον το Mn αναμένεται να ακτινοβολείται με την ίδια συνθήκη, καθώς η κορυφή του απέχει μόλις 500 eV από αυτήν του Fe και μάλιστα παρουσιάζουν μερική επικάλυψη. Οι δοκιμές που θα γίνουν θα επαληθεύσουν αυτή την υπόθεση, ή θα καταδείξουν μια διαφορετική βέλτιστη συνθήκη για το Mn. Η επαλήθευση της κοινής συνθήκης δεν αφήνει περιθώρια βελτίωσης της μέτρησης του Mn καθώς η επικάλυψη των κορυφών των δύο στοιχείων οφείλεται στη διακριτική ικανότητα του αισθητήρα, παράμετρος που δεν είναι υπό τον έλεγχο μας.



Σχήμα 24: Φάσματα σήματος προς θόρυβο για τις χαρακτηριστικές κορυφές Mn και Fe χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα

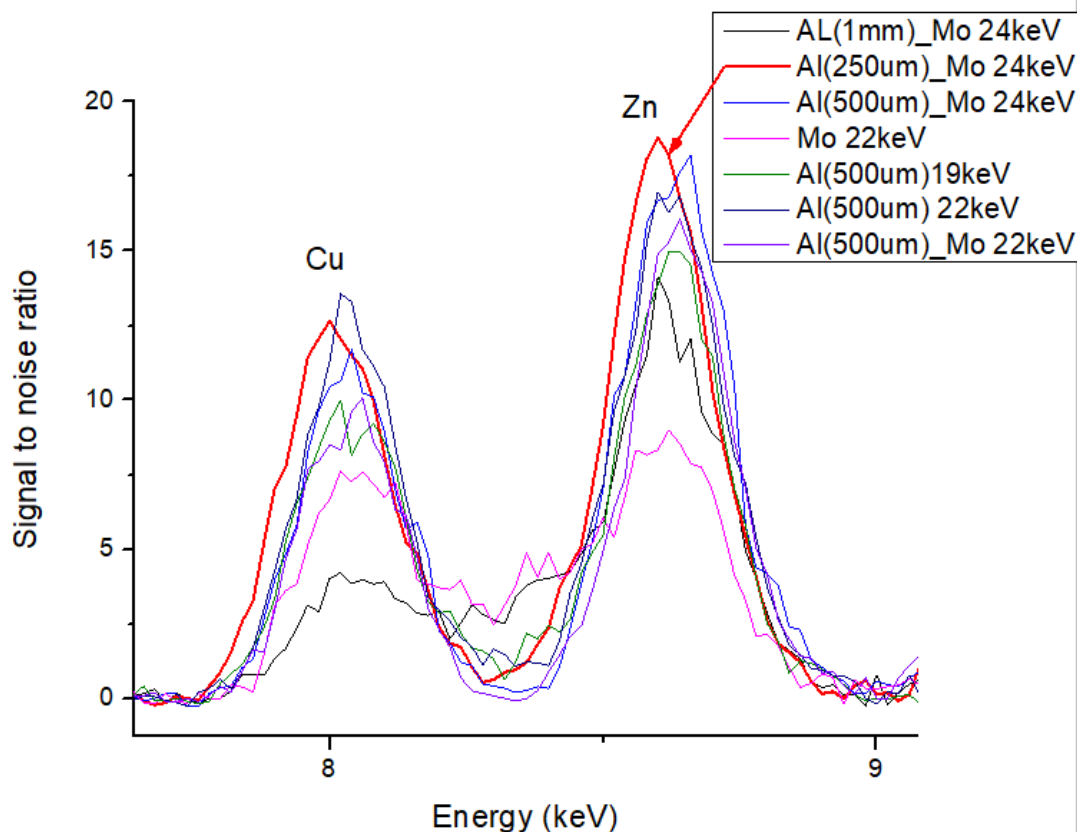


Σχήμα 25: Φάσματα σήματος προς θόρυβο για τις κορυφές Mn και Fe χρησιμοποιώντας φίλτρο Al

Στην αρχική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα που δεν ήταν αρκετά μεγάλου πάχους και ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης των 12 KeV τα διαπερνούσε. Επειδή τελικός στόχος είναι η ανάλυση παχέων στόχων, έγινε πρώτα σύγκριση των μονοχρωματόρων για ακτινοβολία διέγερσης μέγιστης ενέργειας 12 KeV. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 27, ως βέλτιστο υλικό μονοχρωμάτορα προσδιορίζεται το Al, το οποίο όπως αναφέρθηκε λειτουργεί απορροφώντας απλώς το χαμηλοενεργειακό μέρος του φάσματος της πηγής. Για το λόγο αυτό αναμένουμε να αποτελεί το βέλτιστο φίλτρο ανεξαρτήτως της βέλτιστης ενέργειας ακτινοβόλησης για τα στοιχεία της ομάδας αυτής. Σε συνδυασμό και με τα στοιχεία που φαίνονται στο Σχήμα 23, η βέλτιστη συνθήκη ακτινοβόλησης αναμένεται να είναι η ακτινοβόληση με μέγιστη ενέργεια 15 KeV και χρήση ενός φίλτρου Al. Όντως διαπιστώνεται βελτίωση του φάσματος με χρήση αυτή της ενέργειας όπως φαίνεται και στο σχήμα . Επιπλέον στα γραφήματα επιβεβαιώνεται η αρχική υπόθεση της κοινής συνθήκης για Mn και Fe.

Cu, Zn

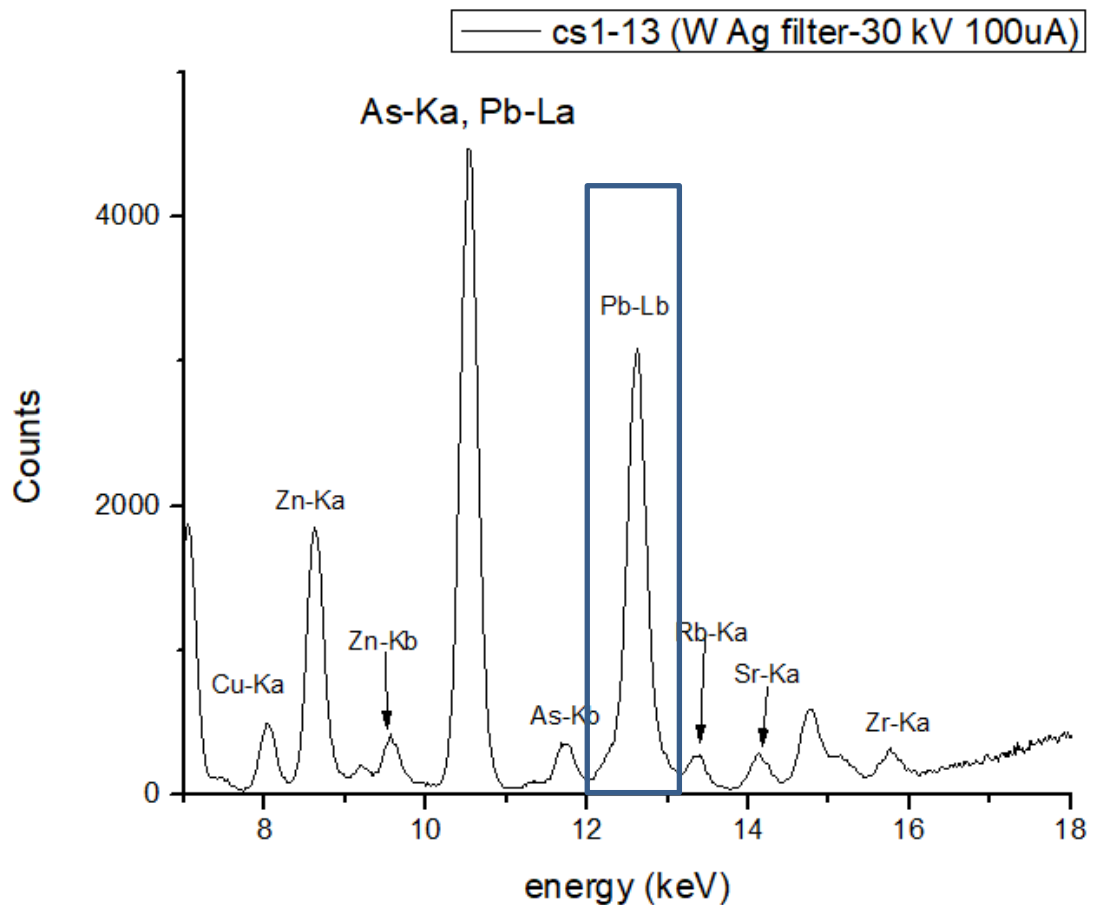
Τα στοιχεία αυτής της ομάδας παρουσιάζουν ενδιαφέρον στις περιβαλλοντολογικές αναλύσεις ως ρύποι, αλλά και ως δείκτες ανθρωπογενούς δραστηριότητας που επιδρά στο περιβάλλον (όπως η εξόρυξη χαλκού). Για τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο δείγμα Montanna 2711. καθώς στο προηγούμενο πρότυπο Cu και Zn βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις μίας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από τις τυπικές. Η βέλτιστη συνθήκη φυσικά είναι ανεξάρτητη του δείγματος εφόσον όλα τα δείγματα έχουν παρεμφερή μήτρα. Ωστόσο, διερευνώντας εναλλακτικές συνθήκες για το δείγμα με τις μικρότερες συγκεντρώσεις, μπορούσε να γίνει ποιοτικός έλεγχος του φάσματος, μέσω του οποίου απορρίφθηκαν μια σειρά από συνθήκες και κατέστη δυνατόν να γίνει μια πιο εμπειριστατωμένη μελέτη για το ποιες είναι πραγματικά οι πιο αποτελεσματικές συνθήκες μέτρησης. Από τους πρώτους ελέγχους λοιπόν φάνηκε, ότι για την αποτελεσματική διέγερση των στοιχείων αυτής της ομάδας στις τυπικές τους συγκεντρώσεις απαιτούνται μεγαλύτερες ενέργειες διέγερσης. Από την άλλη, χρησιμοποιώντας υψηλότερες ενέργειες, μπορεί να διεγείρει κανείς τα δείγματα με την ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπουν τα υλικά των φίλτρων. Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται πιο επιλεκτική διέγερση απ' ότι χρησιμοποιώντας τα φίλτρα ως απορροφητές. Στο Σχήμα 28 φαίνεται η σύγκριση των φασμάτων κάτω από κάποιες συνθήκες που αποδείχθηκαν αποτελεσματικές κατά τον ποιοτικό έλεγχο. Παρατηρούνται ασφαλώς πιο έντονες στατιστικές διακυμάνσεις στα πειραματικά



Σχήμα 26: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για Cu και Zn χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα φάσματα, καθώς πλέον εξετάζονται ιχνοστοιχεία με συγκεντρώσεις τάξης 10^2 ppm (μέρη στο εκατομύριο) οπότε οι σχετικές φωτοκορυφές συγκεντρώνουν λιγότερα γεγονότα συγκριτικά με αυτές που προέρχονται από τα κύρια στοιχεία που εξετάστηκαν μέχρι τώρα. Παρατηρείται ακόμη, ότι χαρακτηριστική βελτίωση προκαλεί η χρήση μονοχρωμάτωρα Mo (η χαρακτηριστική ακτινοβολία του οποίου βρίσκεται περίπου 8 keV πάνω από την αιχμή απορρόφησης του Zn). Από την άλλη, η χρήση Al βελτιώνει το φάσμα, αλλά η χρήση παχύτερου φύλλου έχει μικρή επίδραση. Τελικά επελέγει ως βέλτιστη συνθήκη για την ανάλυση Cu και Zn η ακτινοβολία με μέγιστη ενέργεια 24 keV και χρησιμοποιώντας σα φίλτρο ένα φύλλο Mo (πάχους 25 μ m) και ένα αντίστοιχο Al (πάχους 250 μ m).

Βαρύτερα ιχνοστοιχεία: As, Pb, Zr, Sr, Rb

Η ομάδα αυτή αρχικά σχεδιάστηκε ώστε να περιλαμβάνει το As και το Pb που αποτελούν δύο ιδιαίτερα επιβαρυντικούς για τον άνθρωπο ρύπους και αναλύονται στις περιβαλλοντολογικές έρευνες της ομάδας. Επιπλέον τα στοιχεία αυτά έχουν την ιδιαιτερότητα ότι συμπίπτουν στα όρια της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτικού συστήματος οι πρωτεύουσες κορυφές τους (As- K_{α} =10.53 KeV, Pb- L_{α} =10.55 KeV -



Σχήμα 27: Πειραματικό φάσμα όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές των βαρύτερων ιχνοστοιχείων με μεγάλο πλάτος λόγω πολλών υποφλοιών). Ως απλούστερη εναλλακτική, επιλέγεται η ανάλυση αυτών με βάση τις δευτερεύουσες κορυφές τους, οι οποίες είναι για το As η $K_{\beta}=11.73$ KeV και για το Pb η $L_{\beta}=12.61$ KeV. Η ανάλυση αυτή αυξάνει τα όρια ανίχνευσης καθώς χρησιμοποιούνται φωτοκορυφές μικρότερου πλάτους, ωστόσο είναι δυνατή λόγω των γενικά υψηλών αποδόσεων φθορισμού του Pb. Από την άλλη το As δεν έχει εξίσου μεγάλες αποδόσεις φθορισμού και η ποσοτικοποίηση του από την κορυφή K_{β} αναμένεται να έχει αυξημένο στατιστικό σφάλμα. Η εναλλακτική προσέγγιση όμως θα ήταν πιο περίπλοκη και θα εισήγαγε επίσης παράγοντες αβεβαιότητας, καθώς περιλαμβάνει την εκτίμηση της επί μέρους συνεισφοράς των δύο στοιχείων στην φωτοκορυφή όπου συμπίπτουν οι πρωτεύουσες χαρακτηριστικές ακτίνες τους.

Όσον αφορά το μόλυβδο η φωτοκορυφή L_{β} είναι διευρυμένη όπως φαίνεται και στο Σχήμα 29. Αυτό συμβαίνει γιατί αντιστοιχεί σε μετάπτωση ηλεκτρονίων των M και N στοιβάδων (περιλαμβάνουν 5 και 7 υποστοιβάδες αντίστοιχα) προς την L υποστοιβάδα (περιλαμβάνει 3 υποστοιβάδες), οπότε οι κανόνες επιλογής επιτρέπουν

περισσότερους συνδυασμούς αρχικής και τελικής στοιβάδας. Εν τέλει γι' αυτή την κορυφή ολοκληρώνουμε μια περιοχή όπως αυτή που περικλείεται στο ορθογώνιο του σχήματος (μεταξύ 12.04 KeV και 13.14 KeV). Στην περιοχή αυτή περιλαμβάνονται πολλές μικρότερες κορυφές, όμως όλες τους ανήκουν στην L_{β} μετάπτωση του Pb και δεν εισάγεται έτσι κάποιο σφάλμα στην ανάλυση.

Τα Rb, Zr και Sr εντάχθηκαν στην ίδια ομάδα, καθώς η συνθήκη ακτινοβολήσης, ακόμη και αν δεν ήταν η βέλτιστη, είχε παραπλήσια αποτελεσματικότητα (κλάσμα σήματος/ θόρυβο) με αυτήν και η ανάλυσή τους δεν απαιτεί έτσι τη λήψη επιπλέον φασμάτων. Εξ αρχής δε δόθηκε το ίδιο βάρος σε αυτά τα στοιχεία, οπότε εντάχθηκαν σε μια ομάδα από αυτές που περιλαμβάνουν τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία. Εκ του αποτελέσματος παρακάτω θα φανεί ότι πέραν αυτού του συμβιβασμού ήταν όντως κοινή η βέλτιστη συνθήκη ακτινοβολήσης.

Για την ομάδα αυτή ήταν προφανές ότι έπρεπε να χρησιμοποιηθούν υψηλότερες ενέργειες διέγερσης, καθώς η αιχμή απορρόφησης του Pb είναι ίση με 15.21 KeV. Γνωρίζουμε ακόμη ότι οι χαρακτηριστικές του Au της πηγής είναι μικρότερης ενέργειας (από την αιχμή απορρόφησης του Pb). Επομένως η αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών εστιάζεται στη χρήση υψηλών ενεργειών διέγερσης, με αυτές όμως δεν ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί η δέσμη της πηγής χωρίς φίλτρο, καθ' ότι το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας σκεδαζόταν προς τον ανιχνευτή αυξάνοντας απαγορευτικά τον νεκρό χρόνο (και φθείροντας τον ίδιο τον ανιχνευτή). Η χρήση φίλτρου ήταν λοιπόν επιβεβλημένη. Αρχικά δοκιμάστηκε η χρήση φίλτρου Al διαφορετικού πάχους (250 μm , 500 μm , 1 mm και 2 mm), οπότε μεταβαλλόταν και η ελάχιστη ενέργεια που το διαπερνούσε. Έτσι μειώνονταν και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (αφήνοντας μόνο το υψηλοενεργειακό μέρος του φάσματος να σκεδαστεί στο δείγμα), ώστε να πέσει ο νεκρός χρόνος κάτω από 10%. Η συνθήκη αυτή είναι προφανές ότι δεν προκαλεί επιλεκτική διέγερση των στοιχείων, αλλά αποτελεί μέτρο σύγκρισης για τις συνθήκες που το πραγματοποιούν. Επίσης δοκιμάστηκαν ως απορροφητές και άλλα διαθέσιμα υλικά όπως Cu και W. Στη συνέχεια δοκιμάστηκαν φίλτρα όπως το Mo και ο Ag που συμβάλουν διεγείροντας επιλεκτικά τα αναλυόμενα στοιχεία (εκπέμπουν δηλαδή χαρακτηριστικές ενέργειας άνω των 15.21 KeV, που είναι η αιχμή απορρόφησης του Pb), σε συνδυασμό και με τη χρήση Al, έτσι ώστε να διατηρείται ο νεκρός χρόνος κάτω του 10%. Τέλος έγινε η δοκιμή χρήσης ενός φίλτρου επιλεκτικής διέγερσης (διαθέτουμε Mo και Ag) σε

συνδυασμό με ένα φίλτρο με αιχμή απορρόφησης λίγο κάτω από τις χαρακτηριστικές των στοιχείων που αναλύονται (διαθέτουμε Cu και W).

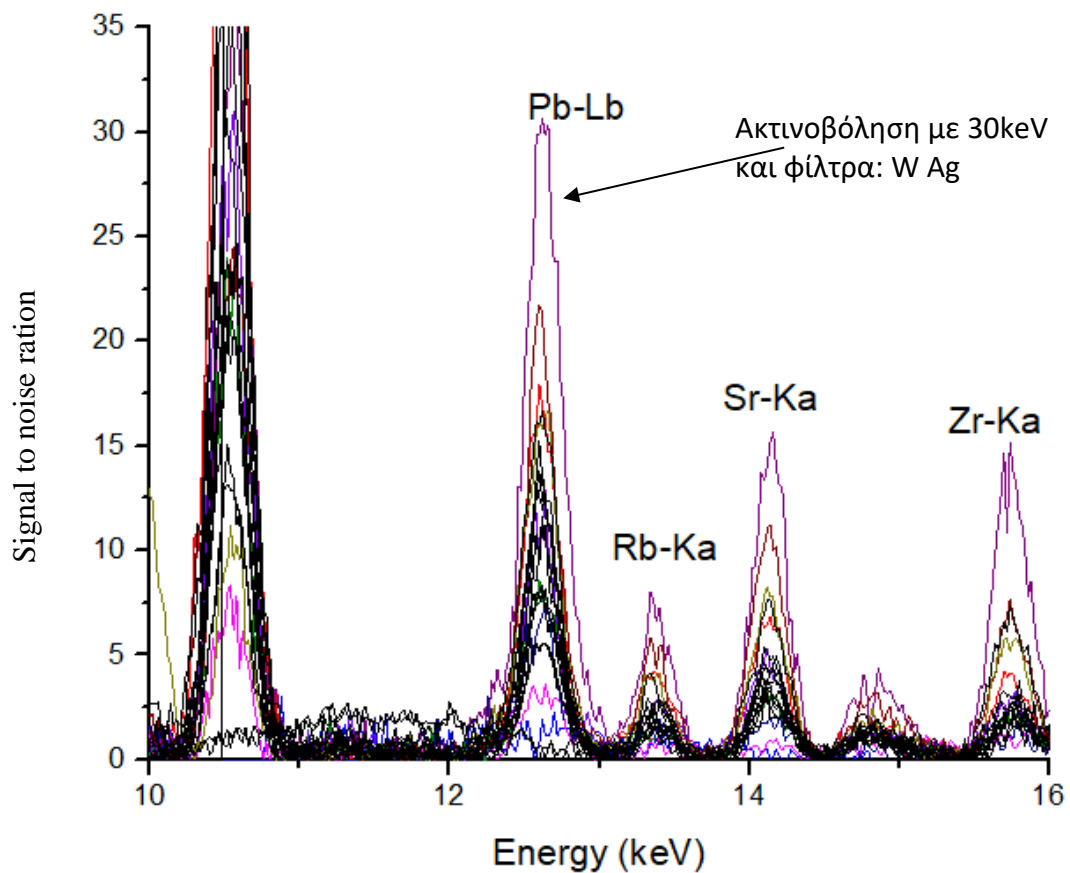


Figure 28: Φάσματα σήματος προς τον θόρυβο για τα βαρύτερα ιχνοστοιχεία χρησιμοποιώντας διαφορετικά φίλτρα

Η τελευταία επιλογή αποδείχθηκε η βέλτιστη και συγκεκριμένα ο συνδυασμός μονοχρωμάτορα Ag και W. Όσον αφορά τη βέλτιστη μέγιστη ενέργεια διέγερσης, αυτή δε θα μπορούσε να προσδιορισθεί ανεξαρτήτως των φίλτρων, καθώς χρησιμοποιείται επιλεκτική διέγερση και είναι ως εκ τούτου απαραίτητο η μέγιστη ενέργεια να ξεπερνά τις αιχμές απορρόφησης των φίλτρων. Επιπλέον τα φίλτρα απορροφούν μεγάλο μέρος της παραγόμενης ακτινοβολίας, οπότε αναμένεται το τελικό φάσμα διέγερσης να ρυθμίζεται κυρίως από τα υλικά τους παρά από την πρωτογενή δέσμη. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν υψηλές ενέργειες διέγερσης, έτσι ώστε μεγάλο μέρος της πρωτογενούς ακτινοβολίας να ιονίζει τα φίλτρα.

Τελικώς επιλέχθηκε ως βέλτιστη συνθήκη για τη μελέτη των βαρύτερων ιχνοστοιχείων η ακτινοβοληση των δειγμάτων με φίλτρο W (25 μm) και Ag (25 μm) και μέγιστη ενέργεια πηγής 30 KeV.

4.1.1 Ελάχιστα όρια ανίχνευσης (MDL)

Η ελάχιστη συγκέντρωση των αναλυόμενων στοιχείων, που είναι ανιχνεύσιμη από τη διάταξη υπό τις βέλτιστες συνθήκες μέτρησής τους, αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της. Μάλιστα η μη ανίχνευση ενός στοιχείου στα φάσματα δεν ισοδυναμεί με τη μη ύπαρξη του στο δείγμα, διότι μπορεί να βρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη της ελάχιστης ανιχνεύσιμης σε αυτό. Όπως έχει ήδη αναλυθεί, η απόδοση φθορισμού των στοιχείων αυξάνεται συναρτήσει του ατομικού τους αριθμού, ενώ παράλληλα μειώνονται τα όρια ανίχνευσης τους. Επιπλέον, καθοριστικό για τα όρια ανίχνευσης ενός στοιχείου, είναι το υπόβαθρο που υπάρχει στην περιοχή της φωτοκορυφής του. Ακόμη, τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης βελτιώνονται συναρτήσει του χρόνου μέτρησης, καθώς η ένταση του σήματος αυξάνει γραμμικά, ενώ αυτά προσδιορίζονται ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του υποβάθρου. Ωστόσο, τα όρια ανίχνευσης πρέπει να προσδιορίζονται για λογικούς χρόνους ακτινοβολήσης, πρακτικούς για κάποιον που θέλει να κάνει μια εκτεταμένη μελέτη.

Έχει ήδη αναφερθεί ότι το κλάσμα σήματος προς την τετραγωνική ρίζα του υποβάθρου χρησιμοποιείται ως δείκτης ποιότητας του σήματος. Αποτελεί αρχή της φασματοσκοπίας ότι εφόσον το κλάσμα αυτό είναι μεγαλύτερο του 3, ταυτοποιείται η ύπαρξη της φωτοκορυφής (και άρα του αντίστοιχου στοιχείου από το οποίο προέρχεται)`. Με βάση αυτό προσδιορίζεται και η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα ενός στοιχείου (Minimum Detection Limit - MDL), ως η συγκέντρωση του σε ένα δείγμα για την οποία ισχύει $\frac{\text{σήμα κορυφής}}{\sqrt{\text{υπόβαθρο}}} = 3$. Πρακτικά στα φάσματα προσδιορίζονται τα όρια ανίχνευσης σε ελάχιστο αριθμό γεγονότων που περιλαμβάνει μια φωτοκορυφή. Για να εκτιμηθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις, χρησιμοποιείται η σχέση: $C = a * I$ όπου C: Συγκέντρωση και I: γεγονότα φωτοκορυφής κανονικοποιημένα στον χρόνο. Η σχέση αυτή δεν είναι επαρκής για ακριβείς ποσοτικές αναλύσεις, ωστόσο στην προκειμένη περίπτωση ζητείται απλώς μια εκτίμηση των ορίων. Επιπλέον αποφύγαμε μια πιο περίπλοκη σχέση ώστε να μπορεί να γίνει εκτίμηση των ορίων με τα δεδομένα για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Ο παρονομαστής της σχέσης, που ορίζει το όριο ανίχνευσης ενός στοιχείου, εξαρτάται από το υπόβαθρο και άρα από τη συνολική σύσταση του εκάστοτε

δείγματος. Έτσι δεν είναι εφικτό να προσδιοριστούν απόλυτα όρια ανίχνευσης της διάταξης, κοινά για την ανάλυση οποιουδήποτε δείγματος. Ωστόσο για την ανάλυση δειγμάτων παρόμοιας μήτρας μπορούν να προσδιοριστούν στατιστικά, τα μέσα όρια ανίχνευσης. Το εύρος των ορίων ανίχνευσης μεταξύ κάποιων δειγμάτων, αποτελεί και έναν δείκτη της ομοιότητας τους, καθ' ότι οι διακυμάνσεις οφείλονται κυρίως σε διαφορετικό υπόβαθρο. Επίσης μπορεί να γίνει διερεύνηση, ως προς τη συσχέτιση των ορίων ανίχνευσης ενός στοιχείου με άλλα παραπλήσιου ατομικού αριθμού που αυξάνουν τοπικά το υπόβαθρο (λόγω μερικής επικάλυψης των κορυφών).

Στον Πίνακα 1 φαίνονται τα όρια ανίχνευσης, όπως προσδιορίζονται κατά μέσο όρο για μια σειρά 6 δειγμάτων (από διαφορετικά βάθη του γεωλογικού πυρήνα CS1). Παρατηρείται η τάση μείωσης των ορίων ανίχνευσης καθώς αυξάνει το ατομικό βάρος του αναλυόμενου στοιχείου. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω αύξησης της απόδοσης φθορισμού, εξαιρούνται τα As και Pb που αναλύονται από δευτερεύουσες κορυφές (μικρότερης απόδοσης φθορισμού) λόγω σύμπτωσης των κύριων κορυφών τους. Τα ελαφρύτερα στοιχεία όχι μόνο έχουν μικρότερες αποδόσεις φθορισμού, αλλά παρουσιάζουν και μεγαλύτερες επικαλύψεις με διπλανές φωτοκορυφές. Επιπλέον, αν και οι κορυφές ανώτερης τάξης των βαρύτερων ιχνοστοιχείων δεν διακρίνονται (λόγω χαμηλής απόδοσης), συμβάλουν στην αύξηση του υποβάθρου των ελαφρών στοιχείων, άρα και στην αύξηση των ορίων ανίχνευσης τους. Όσον αφορά το Fe σημειώνεται ότι η Κ_α κορυφή του παρουσιάζει μερική επικάλυψη με την Κ_β αυτού καθώς και την Κ_α του Mn. Γι' αυτό το υπόβαθρο (και το όριο ανίχνευσης) της είναι λίγο αυξημένο σε σχέση με το Mn, που παρουσιάζει μερική επικάλυψη μόνο με την Κ_α κορυφή του Fe. Η περιοχή κάτω από την κορυφή του Ti έχει υψηλό υπόβαθρο, λόγω και του ότι βρίσκεται μεταξύ κορυφών μεγάλης έντασης. Έτσι η εκτίμηση του υποβάθρου παίζει πιο καθοριστικό ρόλο σε αυτή την περιοχή απ' ότι αλλού. Ο Zn φαίνεται να έχει κάπως υψηλότερα όρια ανίχνευσης από άλλα στοιχεία παρόμοιας απόδοσης, χωρίς να υπάρχει κάποιος προφανής συστηματικός λόγος για αυτό.

Πίνακας 1: Όρια ανίχνευσης για τα αναλυόμενα στοιχεία, κατά μέσο όρο για 6 δείγματα κοινού γεωλογικού πυρήνα (CS1)

Z	ΣΤΟΙΧΕΙΟ	\overline{MDL} (ppm)	σ_{MDL}	\overline{MQL} (ppm)
19	K	2307	17%	4614
20	Ca	1474	21%	2947
22	Ti	1839	9%	3678
25	Mn	1019	31%	2037
26	Fe	914	14%	1828
29	Cu	86	5%	172
30	Zn	306	14%	613
33	As	1251	22%	2501
37	Rb	76	13%	151
38	Sr	106	19%	212
40	Zr	100	14%	199
82	Pb	190	33%	380

Τα όρια αυτά όπως είπαμε αποτελούν μια απλή εκτίμηση της ελάχιστης συγκέντρωσης των συστατικών, που μπορεί να εντοπιστεί με την διάταξη μας. Σημειώνεται ακόμη, ότι για τα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, η ειδική ομοιογένεια δεν είναι δεδομένη. Έτσι, μπορεί η μέτρηση τους να επηρεαστεί, αν για παράδειγμα ακτινοβοληθεί περιοχή με τοπικά υψηλότερη συγκέντρωση κάποιου ιχνοστοιχείου. Αυτό το φαινόμενο επηρεάζει και την εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης, τα οποία ωστόσο αποτελούν μια εμπειρική προσέγγιση, χωρίς απόλυτη ακρίβεια. Τέλος, για την ποσοτικοποίηση ενός στοιχείου απαιτούνται γενικά υψηλότερες συγκεντρώσεις (Όριο Ποσοτικοποίησης – Minimum Quantitation Limit – MQL). Αυτές συνήθως εκτιμώνται δύο με τρεις φορές υψηλότερες των ορίων ανίχνευσης. Στην εργασία αυτή επελέγει η πρώτη λύση: $MQL=2*MDL$

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης, για πέντε επιφανειακά δείγματα από την περιοχή του Λαυρίου. Παρατηρούνται μεγάλες διαφορές, για τα K και Ca, σε σχέση με αυτά στον πίνακα 1, στοιχείο που οφείλεται στη διαφορετική μήτρα των δειγμάτων (στα επιφανειακά το K βρίσκεται σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις). Τα στοιχεία μετά το Ti παρουσιάζουν παρόμοια όρια ανίχνευσης και στις δύο περιπτώσεις. Επίσης ομοιότητα διαπιστώνεται ως προς τις ποιοτικές επισημάνσεις που έγιναν, όπως η συσχέτιση ατομικού αριθμού με τα όρια ανίχνευσης.

Πίνακας 2: Μέσα όρια ανίχνευσης για τα αναλυόμενα στοιχεία, κατά μέσο όρο για 5 επιφανειακά δείγματα (N1-N5)

Z	ΣΤΟΙΧΕΙΟ	\overline{MDL} (ppm)	σ_{MDL}	\overline{MQL} (ppm)
19	K	14668	23%	29337
20	Ca	381	64%	761
22	Ti	2758	42%	5516
25	Mn	1309	27%	2618
26	Fe	871	21%	1742
29	Cu	111	6%	222
30	Zn	174	13%	348
33	As	531	35%	1062
37	Rb	463	20%	926
38	Sr	62	73%	124
40	Zr	102	22%	203
82	Pb	317	6%	634

5. Μελέτη γεωλογικών δειγμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η αναλυτική μελέτη που έγινε για ένα σύνολο γεωλογικών δειγμάτων. Τα δείγματα αυτά αποτελούν μέρος μελέτης της υπό-ομάδας ραδιενέργειας περιβάλλοντος. Έχουν συλλεγεί από τον πυθμένα της περιοχής Στρατώνι Χαλκιδικής και έχουν κατασκευαστεί ακολουθώντας μια πιστοποιημένη διαδικασία σε μορφή παστίλιας πεπιεσμένου ιζήματος.

5.1 Έλεγχοι ομοιογένειας δειγμάτων

Η κατασκευή των δειγμάτων δεν είναι απλή διαδικασία και γίνεται βάσει οδηγιών της Διεθνούς Επιτροπής Ατομικής Ενέργειας. Κομβικό σημείο της διαδικασίας κατασκευής αποτελεί η κονιορτοποίηση και ανάμειξη του γεωλογικού υλικού που συλλέγεται, ώστε τα τελικά δείγματα να είναι ομοιογενή.

Η μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ομοιογένεια του δείγματος. Ιδιαίτερος για τα βαρύτερα στοιχεία, που έχουν υψηλές αποδόσεις φθορισμού, μικρές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις μεταβάλλουν καθοριστικά το πλάτος των χαρακτηριστικών φωτοκορυφών στο φάσμα. Αφενός λοιπόν μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού μπορεί να ελεγχθεί η ομοιογένεια των δειγμάτων, αφετέρου, αν διαπιστωθεί ανομοιογένεια καθίσταται πλέον ιδιαίτερα πολύπλοκη η χρήση της μεθόδου για την ανάλυση των δειγμάτων αυτών.

Η ομοιογένεια ενός δείγματος ισοδυναμεί με διατήρηση των σχετικών συγκεντρώσεων των συστατικών του σε όλη του τη μάζα. Για να εξακριβωθεί αυτό δεν απαιτείται ποσοτική ανάλυση των συστατικών, ούτε πρότυπα δείγματα. Αρκεί να συγκρίνει κανείς τους λόγους των γεγονότων των φωτοκορυφών, διαφορετικών συστατικών στοιχείων, για διαφορετικά σημεία και βάθη στο δείγμα. Πρακτικά εξετάζει κανείς τους λόγους για μεσοβαρή και βαρύτερα στοιχεία. Αυτά έχουν υψηλότερες αποδόσεις φθορισμού και άρα καλύτερη στατιστική. Επιπλέον, τα σήματα των ελαφρών στοιχείων είναι μικρής ενέργειας και άρα προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος, οπότε επηρεάζονται από διάφορα σφάλματα (όπως η αδυναμία καθαρισμού των δειγμάτων και η φθορά της επιφάνειάς τους).

Η ομοιογένεια των δειγμάτων ελέγχθηκε από την τυπική απόκλιση των λόγων $\frac{I_{Pb-L\alpha}}{I_{Fe-K\alpha}}$ και $\frac{I_{Pb-L\beta}}{I_{Fe-K\alpha}}$ όπου I : Γεγονότα φωτοκορυφής κανονικοποιημένα ως προς τον χρόνο. Οι λόγοι αυτοί αντικατοπτρίζουν την αναλογία Pb και Fe στα δείγματα, που μπορούν να αντιμετωπιστούν ως 2 τυχαία συστατικά των πολυστοιχειακών δειγμάτων, των οποίων η ομοιογένεια είναι αντίστοιχη της συνολικής. Ο σίδηρος ως γνωστόν έχει την κορυφή με το μεγαλύτερο πλάτος στα δείγματα, ενώ οι δυο χαρακτηριστικές του μολύβδου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επίσης καλής στατιστικής (τάξη μεγέθους 10^4 επομένως σχετικό στατιστικό σφάλμα <1%), ελαχιστοποιούνται έτσι τα τυχαία σφάλματα, και απομονώνεται αυτό της ομοιογένειας. Επομένως στατιστικές αποκλίσεις των μετρήσεων για τους λόγους από μέτρηση σε μέτρηση αντιστοιχούν σε σφάλματα της ομοιογένειας, αγνοώντας τα στατιστικά σφάλματα και αυτό της επαναληψιμότητας που προσδιορίστηκε <1.3%. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές του Pb που χρησιμοποιούνται προέρχονται από ελαφρώς διαφορετικά βάθη, οπότε ελέγχεται η ομοιογένεια μεταξύ αυτών (έλεγχος της ομοιογένειας κατά βάθος). Όπως προαναφέρθηκε και φαίνεται στο Σχήμα 29 για την φωτοκορυφή Pb-L β ολοκληρώνεται μια ευρεία φωτοκορυφή η οποία επιπλέον εμφανίζει μερική επικάλυψη, παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια αυτής της μέτρησης.

Για τον έλεγχο της ομοιογένειας, θα έπρεπε ιδανικά να ακτινοβοληθούν πολλά δείγματα κατασκευασμένα, από μια ποσότητα υλικού, με την ίδια διαδικασία. Δε διαθέταμε τέτοια δείγματα, αλλά προσεγγίσαμε το πρόβλημα όπως και στους ελέγχους επαναληψιμότητας. Επανατοποθετώντας το δείγμα, μεταβάλλονταν κάθε φορά ελαφρώς το σημείο όπου εστίαζε η δέσμη διέγερσης, ή και με ακτινοβολία της άλλης όψης του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκαν οι φωτοκορυφές του Pb (που έχει πολύ υψηλές αποδόσεις φθορισμού), οπότε η δοκιμή είναι ευαίσθητη ακόμη και σε μικρές ανομοιογένειες μεταξύ κοντινών σημείων. Για τον έλεγχο χρησιμοποιήθηκαν δυο δείγματα υποθαλάσσιων ιζημάτων, προερχόμενα από διαφορετικά βάθη (13cm και 27cm) της περιοχής Στρατώνι Χαλκιδικής Pappa (2018). Τα αποτελέσματα όπως φαίνεται στον Πίνακα 3 πιστοποιούν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας που ακολουθείται για την παρασκευή ομοιογενών δειγμάτων. Συμπεραίνεται ότι τα σφάλματα ομοιογένειας των δειγμάτων είναι <4%, και άρα είναι ικανοποιητικά για ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X.

Πίνακας 3: Σφάλματα ομοιογένειας

	CS1-13	CS1-27
$\sigma\left(\frac{I_{Pb-La}}{I_{Fe-Ka}}\right)$	3.2%	0.9%
$\sigma\left(\frac{I_{Pb-L\beta}}{I_{Fe-Ka}}\right)$	3.8%	0.6%

Στη μελέτη αυτή, οι διαστάσεις της εστίας της δέσμης διέγερσης δεν ήταν αρκετά μικρότερες αυτών της επιφάνειας του δείγματος, ώστε να ακτινοβοληθούν διαφορετικές περιοχές του χωρίς επικάλυψη. Εάν διαθέταμε δείγματα μεγαλύτερων διαστάσεων ωστόσο, θα μπορούσαμε να κάνουμε μια πιο διεξοδική μελέτη και της επιφανειακής ομοιογένειας, ακτινοβολώντας τα σε διαφορετικ σημεία.

5.2 Ανάλυση στοιχειακής σύνθεσης των δειγμάτων

Ο τελικός στόχος της παρούσας έρευνας είναι να γίνουν ποσοτικές αναλύσεις της σύστασης γεωλογικών δειγμάτων. Για να γίνει αυτό απαιτείται μετά την ακτινοβολήση τους μια διαδικασία φασματικής ανάλυσης. Πρώτο βήμα αποτελεί η εκτίμηση του υποβάθρου, καθώς και η ταυτοποίηση των συστατικών στοιχείων ενός δείγματος, από τις αντίστοιχες φωτοκορυφές τους στο φάσμα. Στη συνέχεια θα γίνεται ποσοτικοποίηση κάποιων από αυτά, βάσει ερευνητικού ενδιαφέροντος, περιορισμών, αλλά και ορισμένων υποθέσεων εργασίας.

5.2.1 Ποιοτική ανάλυση και παρατηρήσεις

Όπως γνωρίζουμε, στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ τα συστατικά ενός δείγματος ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές φωτοκορυφές τους στα φάσματα. Όμως μια φωτοκορυφή δεν αντιστοιχεί πάντα μονοσήμαντα σε ένα στοιχείο, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τις Pb-La και As-Ka. Η μαθηματική σύμπτωση κάποιων χαρακτηριστικών ενεργειών, αλλά και η πεπερασμένη διακριτική

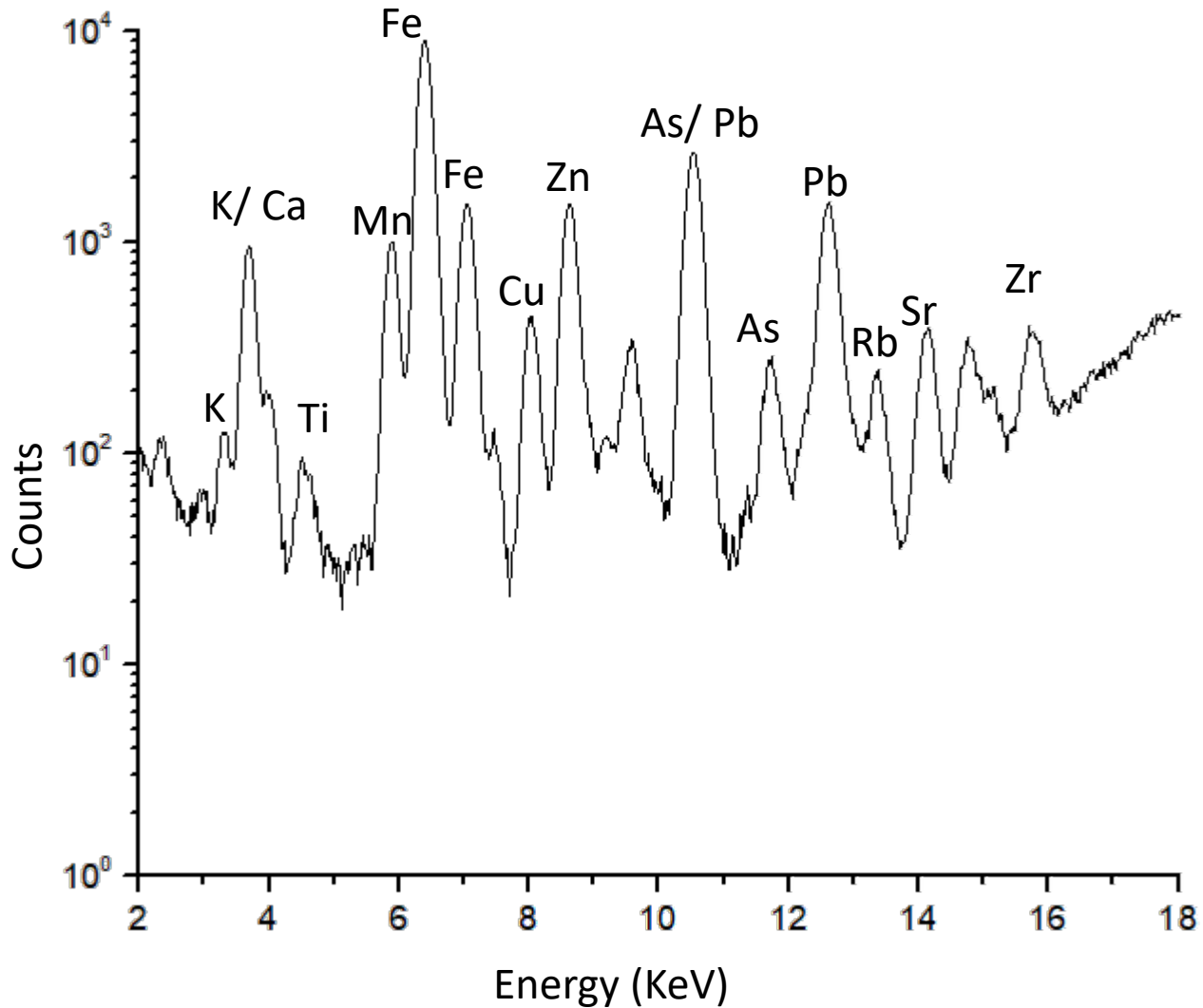
ικανότητα του ανιχνευτή (~200 eV), σημαίνουν ότι μια φωτοκορυφή στο φάσμα μπορεί να αντιστοιχεί δυνητικά σε περισσότερα του ενός στοιχεία. Από την άλλη, η ταυτοποίηση δυο χαρακτηριστικών κορυφών του ίδιου στοιχείου εξαλείφει τα περιθώρια αμφιβολίας. Ωστόσο αυτή η προσέγγιση έχει περιορισμένη εφαρμογή, λόγω της μικρής απόδοσης φθορισμού των δευτερευόντων φωτοκορυφών, σε συνδυασμό και με τις μικρές συγκεντρώσεις για τα περισσότερα συστατικά των δειγμάτων. Δευτερεύουσες χαρακτηριστικές παρατηρούνται πάντως για Fe και Ca (που βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις στα δείγματα), καθώς και σε βαρύτερα ιχνοστοιχεία όπως ο Pb που έχουν υψηλότερες αποδόσεις φθορισμού.

Στην πράξη πάντως δεν προκύπτει ασάφεια για τις περισσότερες φωτοκορυφές, καθώς η μαθηματική σύμπτωση ενεργειών είναι περιορισμένη. Επιπλέον διαθέτουμε δεδομένα, για πληθώρα συστατικών που συναντώνται συνήθως στα γεωλογικά δείγματα, ιδιαίτερος τα κύρια στοιχεία. Έτσι αναζητώντας τις πιο ισχυρές από τις πιθανές φωτοκορυφές σε κάθε ενέργεια, διαπιστώνουμε ότι είναι τα ίδια συστατικά που εμφανίζονται κατά κανόνα στα γεωλογικά δείγματα. Επομένως ταυτοποιούνται πρώτα οι ισχυρότερες αλλά και συνηθέστερες κορυφές.

Υπάρχουν πολλά συστατικά που αναμένεται να βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα περισσότερα γεωλογικά δείγματα, όπως για παράδειγμα Ca, Fe, Mn. Τα στοιχεία αυτά αναλύονται από φάσματα όπως αυτό στο Σχήμα 32 και η ποιοτική τους ανάλυση δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες, καθώς συναντώνται κατά κανόνα σε υψηλές συγκεντρώσεις, και σε όλα τα γεωλογικά δείγματα. Οι κορυφές τους πάντως είναι οι πρώτες που εντοπίζονται στα φάσματα, οπότε αποτελούν ένα είδος σταθεράς και επαληθεύουν την ενεργειακή βαθμονόμηση ανά πάσα στιγμή. Από την άλλη, για την αναγνώριση των ιχνοστοιχείων, χρησιμοποιούνται υποβοηθητικά τα δεδομένα των πιστοποιημένων μετρήσεων για άλλα δείγματα της ίδιας περιοχής, καθ' ότι τα ιχνοστοιχεία δεν είναι παντού τα ίδια. Με τον τρόπο αυτό αντιστοιχίζονται εύκολα οι περισσότερες φωτοκορυφές του φάσματος σε συστατικά στοιχεία, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 31. Επίσης σημαντικές διαφοροποιήσεις, όπως έλλειψη κάποιου ιχνοστοιχείου ή παρουσία ενός νέου, φαίνονται άμεσα είτε με έλλειψη μια κορυφής είτε με σαφείς φωτοκορυφές που δεν έχουν αντιστοιχηθεί σε κάποιο συστατικό, οπότε γίνεται περαιτέρω διερεύνηση του φάσματος.

Το φάσμα του δείγματος CS1-8 παρουσιάζεται στο Σχήμα 31 (χωρίς αφαίρεση του υποβάθρου) σε λογαριθμική κλίμακα, ώστε να είναι ορατές όλες οι κορυφές στην ίδια κλίμακα. Έχοντας ταυτοποιήσει την πλειοψηφία των κορυφών, αναζητούμε κορυφές που δεν έχουν αντιστοιχηθεί σε συστατικά. Φαίνονται κάποιες φωτοκορυφές δεύτερης τάξης στις υψηλές ενέργειες, που μάλλον αντιστοιχούν σε φαινόμενα σκέδασης και δεν πιστοποιούν απαραίτητα ύπαρξη κάποιου συστατικού στοιχείου. Αυτό είναι και ένα από τα όρια της ανάλυσης της μεθόδου, ιδιαιτέρως για φωτοκορυφές (πχ. 15.16 KeV και 11.34 KeV) που δεν αντιστοιχίζονται ενεργειακά με ακρίβεια σε κάποιο στοιχείο, ενώ γενικά διαπιστώνεται εξαιρετική ακρίβεια των χαρακτηριστικών ενεργειών. Λόγω της πολυπλοκότητας του φάσματος, είναι πολύ πιθανή αιτία η σκέδαση ή η σύμπτωση και άθροιση κορυφών ανώτερης τάξης, αλλά δεν έχουμε τρόπο να το επιβεβαιώσουμε. Πάντως, τα λογισμικά XRS-FP και SpectrW μας δίνουν τα πιθανά συστατικά στοιχεία σε κάθε ενέργεια, οπότε είναι εύκολη η διερεύνηση της κορυφής ως προς τις χαρακτηριστικές ενέργειες που μπορεί να αντιστοιχούν σε αυτή.

Οι πιστοποιημένες μετρήσεις που έχουμε, για ένα σύνολο γεωλογικών δειγμάτων, δείχνουν ότι τα σημειωμένα συστατικά στο Σχήμα 31 είναι γενικά κοινά στα γεωλογικά δείγματα, με τις τιμές τους να κυμαίνονται σε ένα μεγαλύτερο εύρος. Επομένως αυτή η προσέγγιση είναι λογική, καθώς και αποτελεσματικότερη της χρονοβόρας διερεύνησης κάθε φωτοκορυφής από μηδενική βάση, σε κάθε φάσμα. Σημειώνεται ωστόσο για τα ελαφρά στοιχεία, που αναλύονται υπό διαφορετικές συνθήκες (βλ. Σχήμα 32), ότι διαπιστώνεται σε κάποια από τα δείγματα μια φωτοκορυφή (2.62 KeV) που φαίνεται να αντιστοιχεί ενεργειακά στο Cl. Όμως οι πιστοποιημένες μετρήσεις που διαθέτουμε για τα δείγματα, δεν περιλαμβάνουν το Cl ως συστατικό. Πάντως η κορυφή αυτή δεν είναι δυνατό να αντιστοιχηθεί ενεργειακά σε κάποιο άλλο από τα γνωστά συστατικά, επομένως μπορεί να πρόκειται για περιορισμό του πιστοποιημένου εργαστηρίου. Υπάρχει πάντα και η πιθανότητα να είναι απλώς αποτέλεσμα σκέδασης, όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν παρατηρείται μεγαλύτερο εύρος της κορυφής σε σχέση με τις υπόλοιπες



Σχήμα 29: Ποιοτική ανάλυση του δείγματος CS1-8 φάσμα ανάλυσης βαρύτερων ιχνοστοιχείων

5.2.2 Παρατηρήσεις επί των συστατικών και των φωτοκορυφών τους

Ελαφρά στοιχεία: K, Ca, (Si, Al, Ti, S)

Τα στοιχεία αυτά - όπως προαναφέρθηκε - αναλύονται από ένα κοινό φάσμα όπως αυτό που φαίνεται στο Σχήμα 32 για το δείγμα CS1-7 (σε λογαριθμική κλίμακα). Λόγω της κλίμακας του σχήματος, κάποιες κορυφές φαίνονται ικανοποιητικές ή ποιοτικά αντίστοιχες με τις ισχυρότερες, ωστόσο πρέπει να παρατηρεί κανείς και την αντίστοιχη τάξη μεγέθους. Έτσι γίνεται σαφές, ότι στην εκτίμηση των πιο ελαφρών στοιχείων υπεισέρχονται μεγάλα στατιστικά σφάλματα. Σημειώνεται επίσης ότι σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται η κορυφή του Ag σταθερού πλάτους, αυτή δεν προκύπτει από συστατικό του δείγματος, αλλά από την ύπαρξη του αερίου στον ατμοσφαιρικό

αέρα. Επειδή η μελέτη δεν γίνεται σε ατμόσφαιρα ηλίου, πέραν του δείγματος διεγείρονται και τα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα. Η διενέργεια του πειράματος σε ατμόσφαιρα ηλίου, συστήνεται γενικά για την ανάλυση των πολύ ελαφρών στοιχείων. Έτσι μειώνεται η απορρόφηση της χαρακτηριστικής τους ακτινοβολίας (από τα ελαφρύτερα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα). Τέλος υπενθυμίζεται ότι εντοπίζεται μια κορυφή, που αντιστοιχεί ενεργειακά στο Cl, αλλά δεν έχουμε δεδομένα γι' αυτό στην προϋπάρχουσα πιστοποιημένη ανάλυση των δειγμάτων.

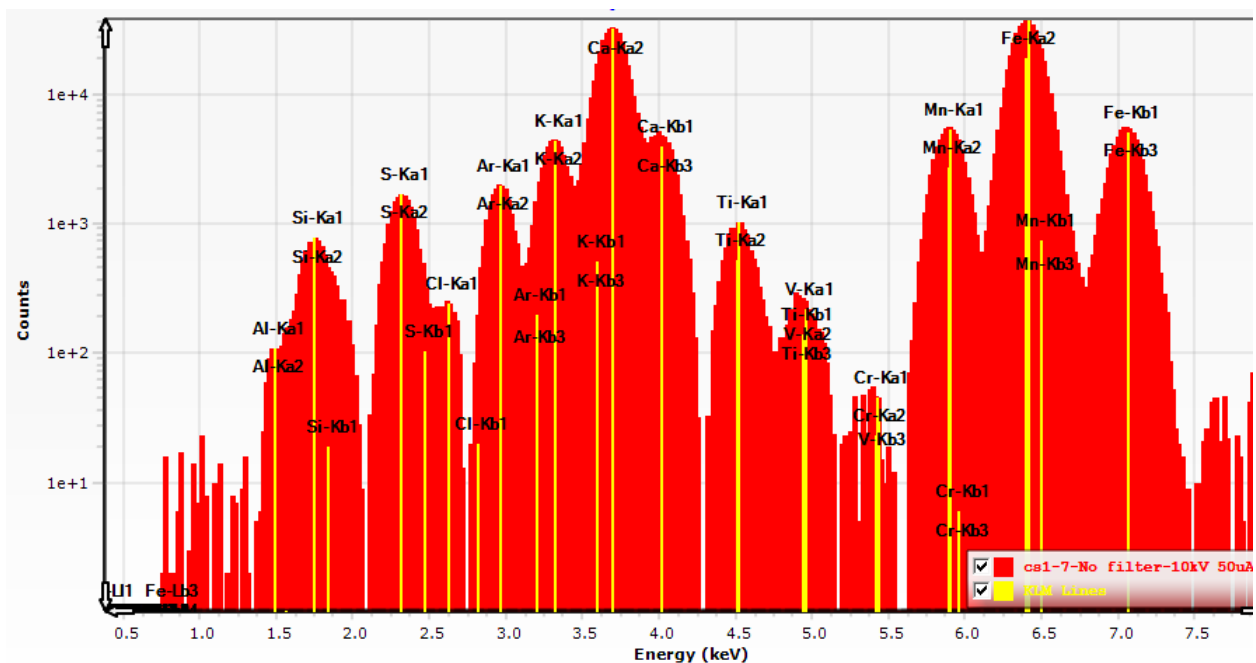
Όσον αφορά τα Si και Al, αποτελούν δύο εκ των βασικότερων κυρίων στοιχείων γεωλογικών δειγμάτων, ενδεικτικά το Si συναντάται συνήθως σε συγκεντρώσεις >15%, ενώ το Al >3%. Επίσης είναι τα συστατικά με τις χαμηλότερης ενέργειας φωτοκορυφές που εντοπίζονται και αναγνωρίζονται στο φάσμα. Αν και οι κορυφές τους ταυτοποιούνται, δεν επαρκεί η διακριτική ικανότητα της διάταξης μας, για τον σαφή διαχωρισμό ή ανάλυσή τους. Η πιθανή ανάλυσή τους δυσχεραίνεται επίσης από την χαμηλή απόδοση φθορισμού τους, καθώς και την απορρόφηση του μεγαλύτερου μέρους της χαμηλοενεργειακής ακτινοβολίας που εκπέμπουν, από την ατμόσφαιρα και το παράθυρο του ανιχνευτή. Επιπλέον είναι μια ενεργειακή περιοχή που συνωστίζονται πολλές φωτοκορυφές ανώτερης τάξης, προερχόμενες από βαρύτερα ιχνοστοιχεία. Για όλους αυτούς τους λόγους, στην παρούσα μελέτη δεν αναλύονται ποσοτικά τα Si και Al, τα οποία πέραν της δυσκολίας στην ανάλυση δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, διότι η παρουσία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι δεδομένη για τα γεωλογικά δείγματα. Η ανάλυση τους, αν ήταν δυνατή, θα είχε ενδιαφέρον ως προς την επίδρασή τους στο φάσμα μέσω των φαινομένων μήτρας. Συμπεράσματα γι' αυτό θα μπορούσε να βγάλει κανείς χρησιμοποιώντας και τα δεδομένα των διαθέσιμων μετρήσεων (για τα δείγματα), που έγιναν με πιστοποιημένη διάταξη κατάλληλη για την μέτρηση Si, Al.

Το S είναι επίσης κύριο στοιχείο, χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Επίσης η φωτοκορυφή του δεν είναι εύκολο να αναλυθεί δεδομένης και της ασάφειας ως προς την πιθανή κορυφή Cl, που εμφανίζει μερική επικάλυψη και υπάρχει σε κάποια από τα δείγματα. Ακόμη, ο αλγόριθμος του λογισμικού SpectrW δεν είναι σε θέση να προσεγγίσει ικανοποιητικά με πολλαπλές κανονικές κατανομές την περιοχή και συνεπώς δεν υλοποιήθηκε η ανάλυση της συγκεκριμένης κορυφής.

Για το K και το Ca, γνωρίζουμε ότι βρίσκονται επίσης σε περίσσεια (κύρια στοιχεία), οπότε δίνουν μεγάλου πλάτους φωτοκορυφές. Αυτές πάντως όπως

φαίνεται και στο Σχήμα 32, εμφανίζουν επικάλυψη από τη μια με την κορυφή του Ag και από την άλλη με την Kβ του Ca. Επιπλέον, για την μέτρηση τους από το εργαστήριο του ΕΛΚΕΘΕ (Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών), τα δείγματα προετοιμάζονται σε μορφή γυαλιού, ώστε να βελτιωθεί η ομοιογένεια τους και να εξαλειφθούν τα σφάλματα λόγω της κοκκομετρίας. Η μεθοδολογία αυτή αν και συνιστά καλή πρακτική για την ανάλυση των κύριων στοιχείων των δειγμάτων, δεν ήταν συμβατή με τις μετρήσεις παχέος στόχου αυτής της έρευνας, οπότε μετρήθηκαν κι αυτά από τα δείγματα πεπιεσμένης σκόνης. Στην έρευνά μας προσεγγίσαμε την περιοχή με πολλαπλές κανονικές κατανομές, προκειμένου να εξάγουμε ποσοτικές μετρήσεις.

Η κορυφή του Ti φαίνεται στο φάσμα, ότι είναι αντίστοιχου πλάτους με αυτή του Si (που δεν αναλύεται). Το Ti αν και έχει σημαντικά υψηλότερη απόδοση φθορισμού, βρίσκεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις από τα περισσότερα κύρια στοιχεία. Μάλιστα μικρότερες κατά 2 τάξεις μεγέθους σε σχέση με το Si, όπου είναι περίπου και τα όρια των ιχνοστοιχείων. Πάντως αποφασίστηκε, να γίνει προσπάθεια εκτίμησης του Ti, καθώς η κορυφή του δεν παρουσιάζει τόσο μεγάλη επικάλυψη όσο αυτή του Si (το γειτονικό V μπορεί να διαχωριστεί και αποτελεί μικρού πλάτους φωτοκορυφή).

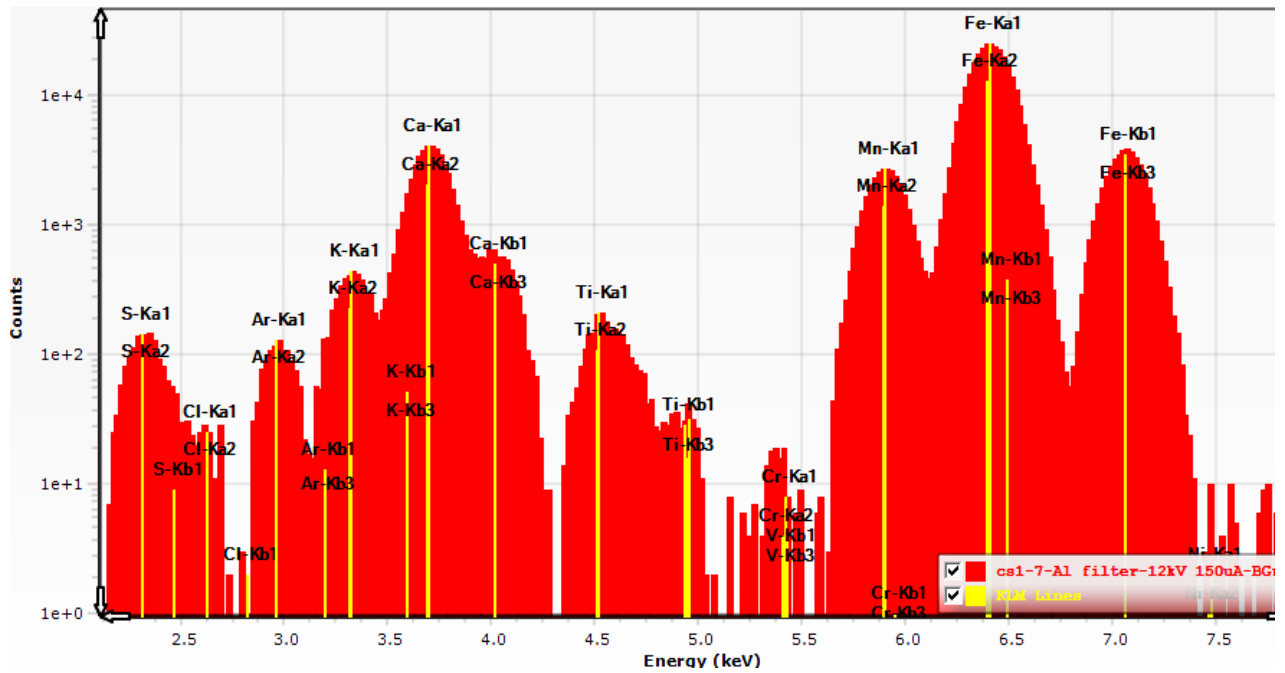


Σχήμα 30: Φάσμα ανάλυσης ελαφρών στοιχείων για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου)

Mn, Fe

Το Mn είναι στοιχείο με υψηλή απόδοση φθορισμού και βρίσκεται στα δείγματα μας σε συγκέντρωση $>0.1\%$, είναι δηλαδή κύριο στοιχείο. Η K_{α} κορυφή του παρουσιάζει μερική επικάλυψη με την K_{α} του Fe όπως φαίνεται και στο Σχήμα 33. Επομένως, για την εκτίμηση του πλάτους της χρησιμοποιείται πολλαπλή κανονική κατανομή (προσαρμοσμένη στις κορυφές Mn- K_{α} , Fe- K_{α} , Fe- K_{β}). Το σφάλμα της κορυφής, όπως δίνεται από το λογισμικό, είναι συνεπώς αρκετά μεγαλύτερο από την τετραγωνική ρίζα των γεγονότων της.

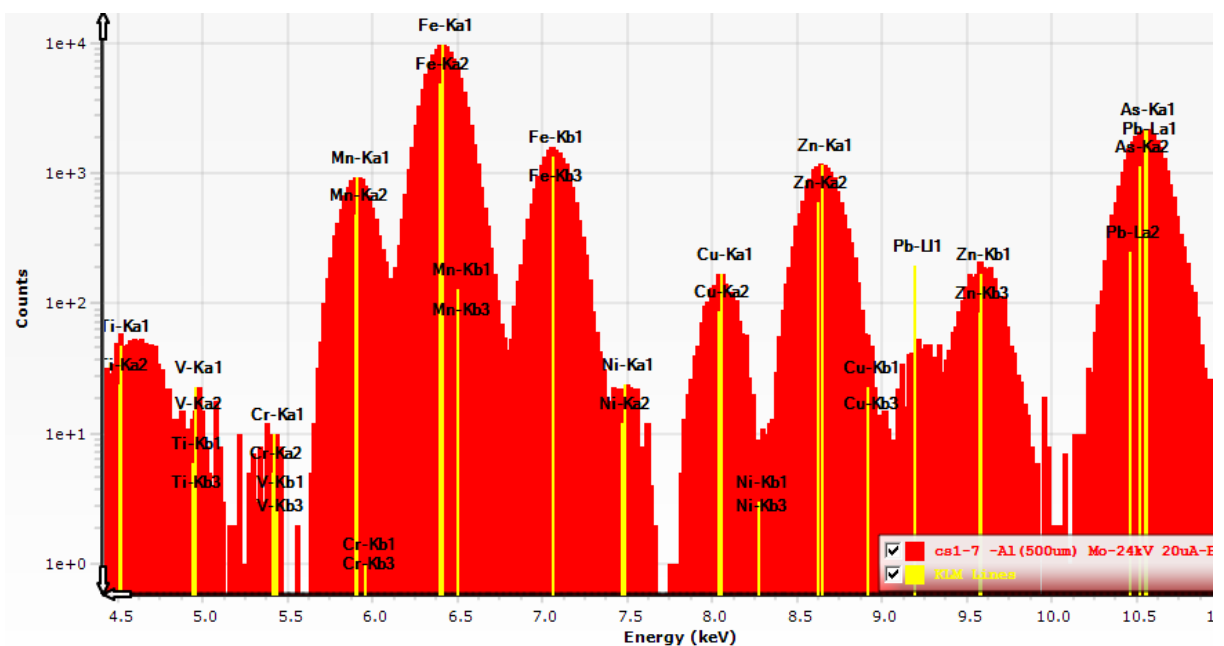
Η φωτοκορυφή του Fe έχει την καλύτερη στατιστική στο φάσμα, αυτό οφείλεται στην πολύ υψηλή απόδοση φθορισμού του, αλλά και στην υψηλή του συγκέντρωση (για τον πυρήνα που μελετήθηκε $>6\%$). Μάλιστα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 33 εμφανίζεται και η K_{β} χαρακτηριστική του στο φάσμα. Οι ποσοτικές εκτιμήσεις για το Fe αναμένεται να είναι πολύ ακριβείς, μια που το στατιστικό σφάλμα του πλάτους της κορυφής είναι ενδεικτικά 1-2%. Αυτό το σφάλμα δίνεται από το λογισμικό SpectrW, και είναι πάλι μεγαλύτερο της τετραγωνικής ρίζας του πλάτους της φωτοκορυφής. Διότι στο σφάλμα συνυπολογίζεται η αβεβαιότητα προσαρμογής πολλαπλής κανονικής κατανομής, πάνω στις κορυφές του φάσματος (Mn- K_{α} , Fe- K_{α} , Fe- K_{β}).



Σχήμα 31: Φάσμα ανάλυσης Mn,Fe για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου)

Cu, Zn

Η K_{α} κορυφή του Cu δεν εμφανίζει επικάλυψη και επομένως αναλύεται με απλή ολοκλήρωση. Από την άλλη, η K_{α} κορυφή του Zn εμφανίζει επικάλυψη με την K_{β} του Cu, η οποία όμως είναι μάλλον αμελητέα λαμβάνοντας υπ' όψη την συγκέντρωση του και την μικρή απόδοση φθορισμού της K_{β} . Σημειώνεται ότι το φάσμα στο Σχήμα 34 παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα και το υπόβαθρο απέχει μία τάξη μεγέθους από τις αντίστοιχες κορυφές. Η ολοκλήρωση της κορυφής του Zn επομένως



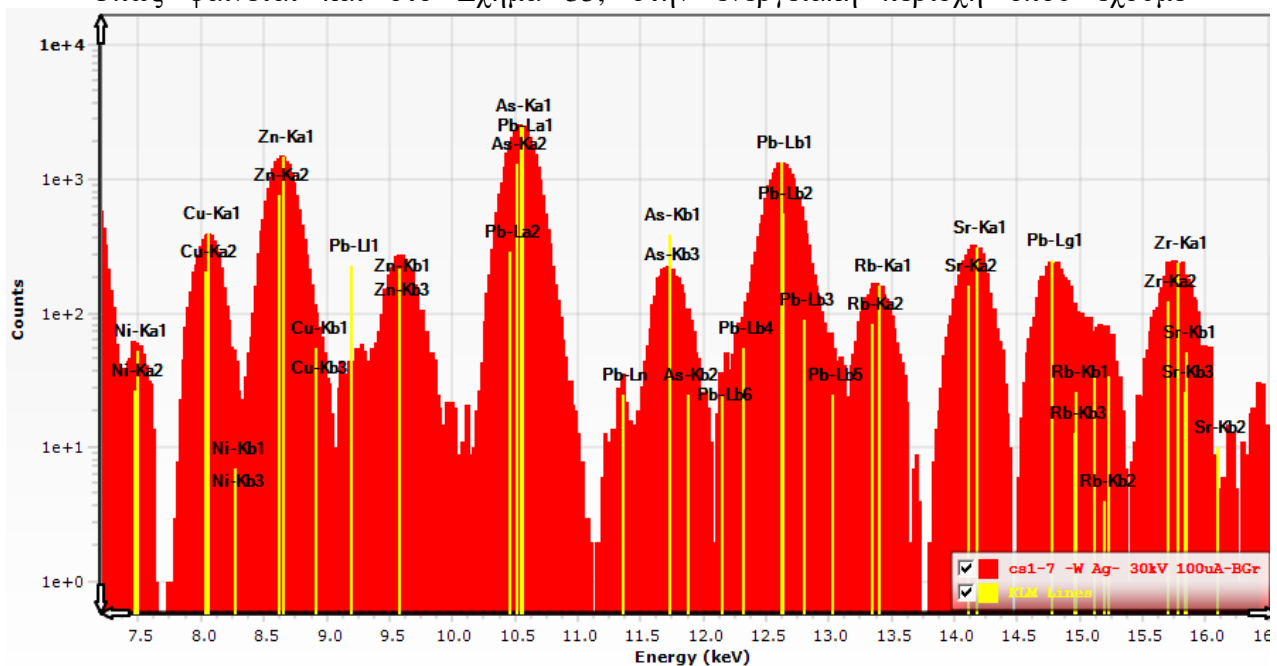
Σχήμα 32: Φάσμα ανάλυσης Cu, Zn για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου)

εμπεριέχει ένα σφάλμα, το οποίο αγνοείται για μικρές συγκεντρώσεις Cu. Η προσέγγιση με διπλή κανονική κατανομή στο σημείο δεν ήταν ικανοποιητική και προκαλούσε μεγαλύτερα σφάλματα γι' αυτή την τάξη συγκέντρωσης Cu. Εάν παρατηρηθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση Cu, θα αυξηθεί και η ένταση της K_{β} , οπότε θα είναι απαραίτητη η προσέγγιση με διπλή κανονική κατανομή.

Βαρύτερα ιχνοστοιχεία:

Το As είναι μεσοβαρές στοιχείο και επομένως έχει ικανοποιητική απόδοση φθορισμού. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, αναλύεται από τις K_{β} χαρακτηριστικές ακτίνες, λόγω της σύμπτωσης των K_{α} με τις L_{α} του Pb. Επομένως η απόδοση της αναλυόμενης κορυφής είναι σημαντικά μειωμένη. Πρόκειται για τοξικό για τον άνθρωπο ιχνοστοιχείο, που παρακολουθείται από τις περιβαλλοντικές μελέτες, καθώς μπορεί να εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα και άρα να γίνει επικίνδυνο για την υγεία. Επιπλέον μπορεί να αποτελέσει δείκτη ανθρωπογενούς μεταλλευτικής δραστηριότητας όπως π.χ. η εξόρυξη χρυσού.

Ο Pb είναι ένα ιχνοστοιχείο υψηλού ενδιαφέροντος, κατατάσσεται στα βαρέα μέταλλα και επομένως είναι ιδιαίτερα τοξικός για τον άνθρωπο. Μια εύκολη, γρήγορη και αξιόπιστη μέτρηση της συγκέντρωσης του Pb, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Επειδή είναι στοιχείο μεγάλου ατομικού αριθμού, έχει πολύ υψηλές αποδόσεις φθορισμού και άρα προσφέρεται για ανάλυση μέσω XRF. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 35, στην ενεργειακή περιοχή όπου έχουμε



Σχήμα 33: Φάσμα ανάλυσης βαρύτερων ιχνοστοιχείων για το δείγμα CS1-7 (μετά την αφαίρεση του υποβάθρου)

βαθμονομήσει την διάταξη παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ακτίνες των L μεταπτώσεων. Οι K-χαρακτηριστικές ακτίνες φυσικά έχουν πολύ υψηλότερη απόδοση, άρα με αυτές μπορούν να ανιχνευτούν ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις (όπως μέρη στο δισεκατομμύριο). Ωστόσο ο ανιχνευτής μας είναι μικρών διαστάσεων και δεν προσφέρεται για τέτοιες εφαρμογές. Επιπλέον θα απαιτούνταν διαφορετική ενεργειακή βαθμονόμηση του αποκλειστικά για την μελέτη του Pb. Πάντως ακόμη και με τις L μεταπτώσεις αποδείχτηκε ότι μπορούμε να ανιχνεύουμε συγκεντρώσεις της τάξης των 100 ppm, αν και γενικά μετρήσεις κοντά στα ελάχιστα όρια ανίχνευσης είναι πιο αναξιόπιστες, καθώς επηρεάζονται καθοριστικά και από σφάλματα της ειδικής ομοιογένειας του υπό μελέτη συστατικού.

Προσοχή πρέπει να δοθεί επίσης στην K_{α} κορυφή του Zr που συμπίπτει με την K_{β} του Sr. Δεν υπάρχει στην πράξη εναλλακτική κορυφή για την εκτίμηση του Zr, καθώς εντοπίζεται στα γεωλογικά δείγματα σε μικρές συνήθως συγκεντρώσεις, επομένως δεν εμφανίζεται η K_{β} του Zr. Εάν από την άλλη μελετώνται δείγματα μικρού εύρους συγκεντρώσεων Sr, τότε ιδιαιτέρως η K_{β} δεν αναμένεται να εμφανίσει σοβαρές διακυμάνσεις. Επομένως η σωστή εκτίμηση του Sr μας επιτρέπει να κάνουμε σχετικές μετρήσεις και για το Zr, για τα δείγματα με παρεμφερείς συγκεντρώσεις Sr.

5.3 Ποσοτική ανάλυση

Στην ενότητα αυτή αναλύονται τα ποσοτικά αποτελέσματα, που προέκυψαν από την φασματική ανάλυση των δειγμάτων. Εάν αποδειχθεί ότι η χαρακτηριστική ακτινοβολία, ενός συστατικού στοιχείου, παρουσιάζει ισχυρή γραμμική εξάρτηση με την συγκέντρωσή του, επαληθεύεται ότι η διάταξή μας ενδείκνυται για την ποσοτική του ανάλυση με σχετικές μετρήσεις. Σκοπός μας είναι να ελεγχθεί έτσι, εάν ευσταθεί η υπόθεση της κοινής μήτρας για τα δείγματα ενός και μόνο γεωλογικού πυρήνα. Επιπλέον θα διερευνηθεί, εάν μπορούν να γίνουν σχετικές μετρήσεις για τα επιφανειακά δείγματα μιας περιοχής. Στα αποτελέσματα που θα προκύψουν, μπορούν να στηριχθούν μεταγενέστερες μελέτες καθώς και η χρήση της διάταξης ώστε να καλυφθούν στοχευμένες πειραματικές ανάγκες.

Υπενθυμίζεται ότι προϋποτίθεται ότι ισχύει η γραμμική σχέση (7) μεταξύ της συγκέντρωσης ενός συστατικού και της έντασης της αντίστοιχης φωτοκορυφής του στο φάσμα φθορισμού. Για να γίνουν ποσοτικές αναλύσεις λοιπόν, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι αντίστοιχες σταθερές για κάθε στοιχείο, που στο εξής θα

καλούνται: *λόγοι έντασης*. Για κάθε μελετώμενο στοιχείο αναζητούνται δύο σταθερές αναλογίας (α και β), επομένως απαιτούνται τουλάχιστον 2 δείγματα για τον υπολογισμό τους. Δύο σημεία όμως ορίζουν πάντα μια ευθεία, επομένως περισσότερα δείγματα απαιτούνται, ώστε να διερευνηθεί αν συγκλίνουν σε μια κοινή ευθεία. Στην μελέτη μας για δείγματα κοινού πυρήνα, χρησιμοποιούνται 6 δείγματα και ελέγχεται κατά πόσο συγκλίνουν σε μια κοινή ευθεία της μορφής:

$$C = a + bI \quad (7)$$

Όπου C: συγκέντρωση ενός στοιχείου, I: ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (γεγονότα φωτοκορυφής κανονικοποιημένα προς τον χρόνο).

Η σταθερά α δεν θα ήταν αναγκαία, εάν μηδενική συγκέντρωση ενός στοιχείου ισοδυναμούσε με μηδενικά γεγονότα στην αντίστοιχη φωτοκορυφή. Κάτι τέτοιο (αν και ορθό από θεωρητικής πλευράς) δεν ισχύει στην πράξη, καθώς ακόμη και όταν δεν υπάρχει σαφής φωτοκορυφή, μπορεί να εμφανίζονται γεγονότα στην ενεργειακή της περιοχή, κυρίως λόγω ατέλειας στην εκτίμηση του υποβάθρου αλλά και σκεδαζόμενων φωτονίων. Επιπλέον, για κάποια στοιχεία γνωρίζουμε ότι θα δημιουργούνταν συστηματικά σφάλματα, καθώς μπορεί να επιμολυνθεί με αυτά η επιφάνεια του δείγματος από τον χειριστή και ο καθαρισμός του δείγματος είναι αδύνατος χωρίς φθορά και περαιτέρω αλλοίωσή του. Μέσω της πειραματικής εκτίμησης της σταθεράς α, αφενός θα φανεί κατά πόσο αποκλίνει από το 0 και άρα υπάρχουν τέτοια συστηματικά σφάλματα, αφετέρου δεν απαιτείται η άμεση επίλυση τους, καθότι τα τελικά αποτελέσματα διορθώνονται από τη σταθερά.

Η γραμμική μορφή της σχέσης (7) αναμένεται να ισχύει απόλυτα σε καθαρά δείγματα. Στα σύνθετα γεωλογικά δείγματα, τα στοιχεία μήτρας επηρεάζουν την σχέση προσθέτοντας όρους ανώτερης τάξης. Επειδή όμως τα στοιχεία μήτρας είναι πολλά και η σχέση θα γινόταν υπερβολικά σύνθετη, αποφεύγουμε σε αυτό το επίπεδο, την εκτίμηση τέτοιων όρων. Αντ' αυτού, δοκιμάζονται τα όρια όπου η σχέση παραμένει γραμμική, όπως για δείγματα - κοινής προέλευσης - από διαφορετικά βάθη ενός γεωλογικού πυρήνα ή ακόμη και επιφανειακά δείγματα μιας περιοχής. Η ένταση των φαινομένων μήτρας, είναι ανάλογη της περιεκτικότητας των στοιχείων (μήτρας). Από τις διαθέσιμες πιστοποιημένες μετρήσεις, εκτιμήθηκαν τα εύρη συγκεντρώσεων των κυρίων στοιχείων (που βρίσκονται σε συγκεντρώσεις >1%), για δυο ομάδες δειγμάτων. Αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 ταξινομημένα κατά φθίνουσα μέση συγκέντρωση (οι τιμές του πίνακα αντιστοιχούν στην διαφορά της μέγιστης από την

ελάχιστη συγκέντρωση των στοιχείων σε κάθε ομάδα δειγμάτων). Η πρώτη ομάδα (CS1) περιλαμβάνει όλα τα δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (συνολικού μήκους 27cm). Αυτά παρουσιάζουν μικρότερες διαφοροποιήσεις για τα τρία στοιχεία με την μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση. Αντιθέτως τα 5 επιφανειακά δείγματα από την περιοχή του Λαυρίου Ατικής, παρουσιάζουν για το Fe διακυμάνσεις μιας τάξης μεγέθους. Η σχετικά υψηλή του απόδοση σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση, καθώς και το ότι βρίσκεται σε ενδιάμεση ενεργειακά περιοχή, τον καθιστούν καθοριστικό στοιχείο μήτρας. Η σημασία του εύρους συγκέντρωσης μειώνεται για τα κατώτερα στοιχεία του πίνακα, καθώς αυτά βρίσκονται σε μικρότερες μέσες συγκεντρώσεις. Επιπλέον τα μεσοβαρή στοιχεία επηρεάζουν με περισσότερους τρόπους το τελικό φάσμα (εσωτερική ενίσχυση και απορρόφηση), ενώ τα ελαφρά αυξάνουν κυρίως το υπόβαθρο λόγω σκέδασης. Ιδιαίτερης σημασίας, είναι να μην εμφανίζονται επιπλέον ή λιγότερα κύρια στοιχεία μεταξύ των δειγμάτων, καθώς αυτό επηρεάζει καθοριστικά την εσωτερική απορρόφηση και ενίσχυση ακτινοβολίας στα δείγματα.

Πίνακας 4: Εύρος συγκέντρωσης (σε ppm) διαφόρων στοιχείων στα δείγματα, ταξινομημένα σε φθίνουσα σειρά μέση συγκέντρωσης τους στα δείγματα

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΔΕΙΓΜΑΤΑ	
	CS1	N1-N5
<i>Si</i>	33.890	86.349
<i>Fe</i>	22.147	128.762
<i>Ca</i>	22.237	98.620
<i>Al</i>	18.709	8.944
<i>S</i>	24.029	62.034
<i>K</i>	9.514	3.503
<i>Mg</i>	2.400	2.865
<i>Na</i>	12.270	4.562
<i>Mn</i>	6.428	7.117
<i>Ti</i>	618	330

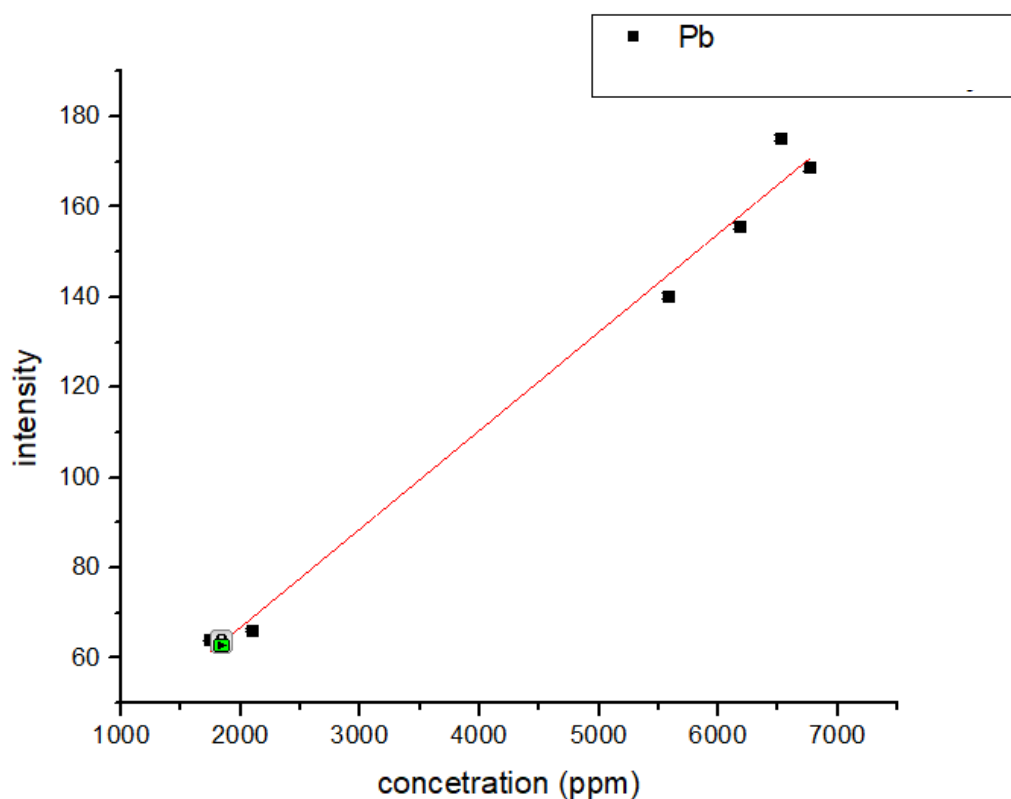
Κατά την αξιολόγηση της ποσοτικής ανάλυσης, θα χρησιμοποιηθεί ένας επιπλέον δείκτης ποιότητας της γραμμικότητας της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας σε σχέση με τη συγκέντρωση. Αυτός ορίζεται ως το μέγιστο κλάσμα των εντάσεων $\frac{I_{\text{εκτιμώμενης ευθείας}}}{I_{\text{πειραματικού σημείου}}}$ μεταξύ των σημείων στο φάσμα και θα καλείται *μέγιστος λόγος γραμμική απόκλισης*.

5.3.1 Ανάλυση δειγμάτων κοινού πυρήνα

Στοιχεία με ισχυρά γραμμική συμπεριφορά

Pb

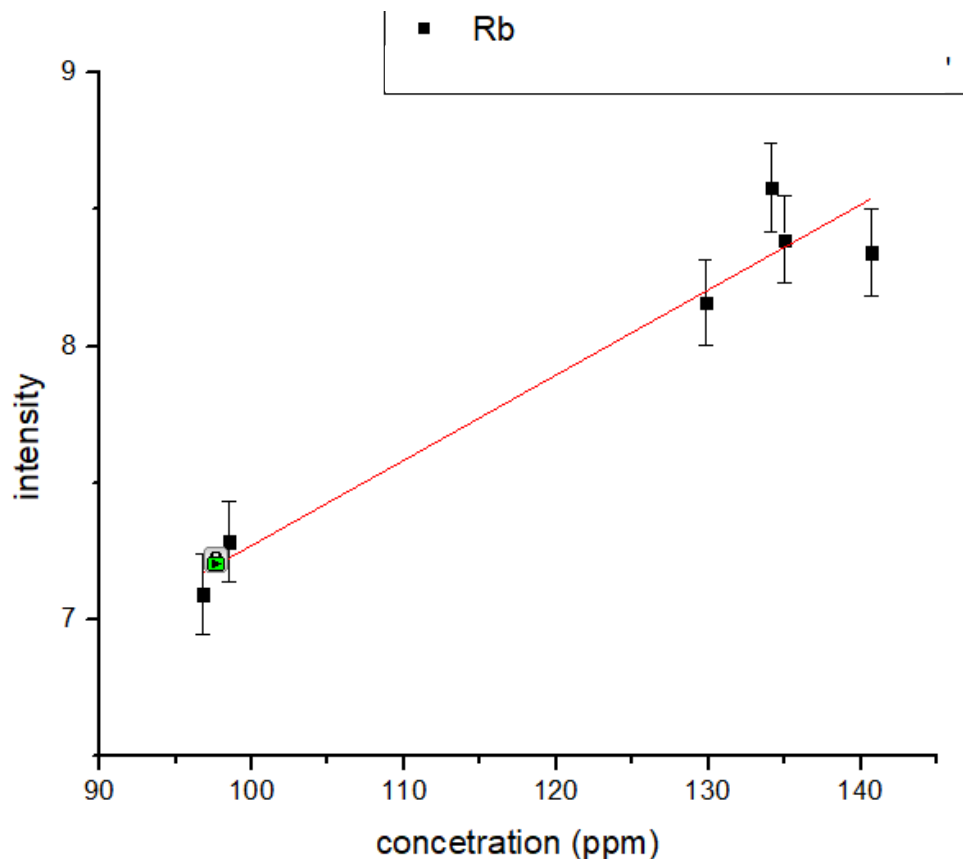
Η ανάλυση των 6 δειγμάτων ενός γεωλογικού πυρήνα από την περιοχή Στρατώνι Χακιδικής, επαληθεύει την υπόθεση της γραμμικής σχέσης μεταξύ χαρακτηριστικής ακτινοβολίας και συγκέντρωσης Pb. Για τις πειραματικές μετρήσεις του Pb, που φαίνονται στο Σχήμα 36, διαπιστώνεται μέγιστος λόγος γραμμικής απόκλισης <6%. Τα σημεία προσεγγίζονται από μια ευθεία $C_{Pb} = 23 + 0.022 I_{Pb}$. Όλα τα σημεία του σχήματος αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις 1 τάξη μεγέθους υψηλότερες των ορίων ανίχνευσης, επομένως θεωρούνται αξιόπιστα. Επιπλέον διάπιστώνεται απόλυτα γραμμική συσχέτιση των δεδομένων συγκεντρώσεων με την ακτινοβολία φθορισμού. Επομένως οι σχετικές μετρήσεις μεταξύ δειγμάτων κοινού πυρήνα φαίνεται να επαρκούν για την ποσοτική ανάλυση του Pb σε αυτά.



Σχήμα 34: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Pb, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χακιδικής

Rb

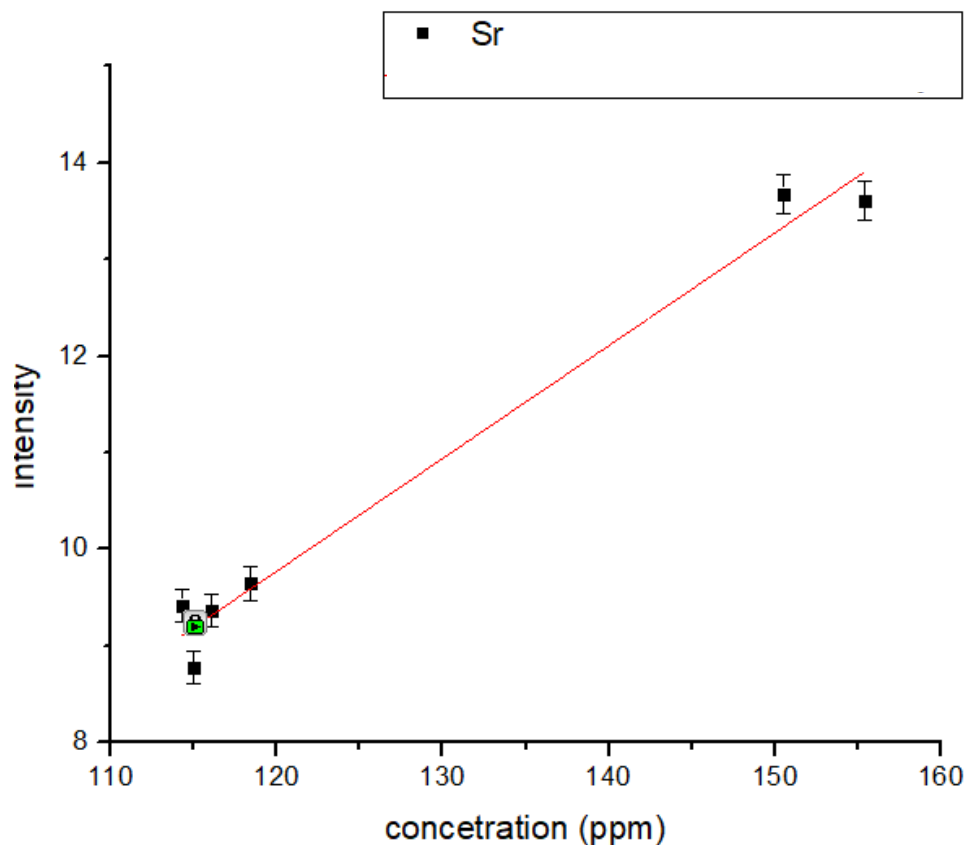
Η χαρακτηριστική ακτινοβολία του Rb παρουσίασε επίσης γραμμική αναλογία με την συγκέντρωση του στα δείγματα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 37. Παρατηρούνται μεγαλύτερα στατιστικά σφάλματα στα πειραματικά σημεία, γεγονός που οφείλεται στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις του Rb, το οποίο εμφανίζει μια φωτοκορυφή μικρού πλάτους στο φάσμα. Η ευθεία $C_{Rb} = 4.15 + 0.031 I_{Rb}$ προσεγγίζει τα πειραματικά σημεία. Επιπλέον διαπιστώνεται μέγιστος λόγος γραμμικής απόκλισης <3%. Προκύπτει λοιπόν ότι οι σχετικές μετρήσεις για δείγματα κοινού πυρήνα είναι δυνατές και για το Rb, με περιορισμένη όμως ακρίβεια λόγω στατιστικών σφαλμάτων. Σημειώνεται ότι όλα τα πειραματικά σημεία που διαθέτουμε βρίσκονται μεταξύ των ορίων ανίχνευσης (βλ. Πίνακας 1) και ποσοτικοποίησης (76 και 153 ppm αντίστοιχα), οπότε έχουν την ίδια βαρύτητα στους υπολογισμούς. Πάντως, λόγω της στατιστικής της φωτοκορυφής και του υψηλότερου ορίου ποσοτικοποίησης που θέσαμε, περιορίζεται μερικώς η αξιοπιστία των συμπερασμάτων που προκύπτουν για το Rb.



Σχήμα 35: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Rb, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Sr

Στο Σχήμα 38 παρατηρούμε τα δεδομένα για την κορυφή και την συγκέντρωση του Sr. Αρχικά σημειώνουμε ότι όπως και στο Rb όλα τα δεδομένα βρίσκονται μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και του ορίου ποσοτικοποίησης (106 και 212 ppm αντίστοιχα). Ο μέγιστος λόγος γραμμικής απόκλισης είναι <4%. Τα δεδομένα παρουσιάζουν και πάλι έντονη γραμμική συσχέτιση και προσεγγίζονται από την ευθεία $C_{Sr} = -4.23 + 0.117I_{Sr}$.

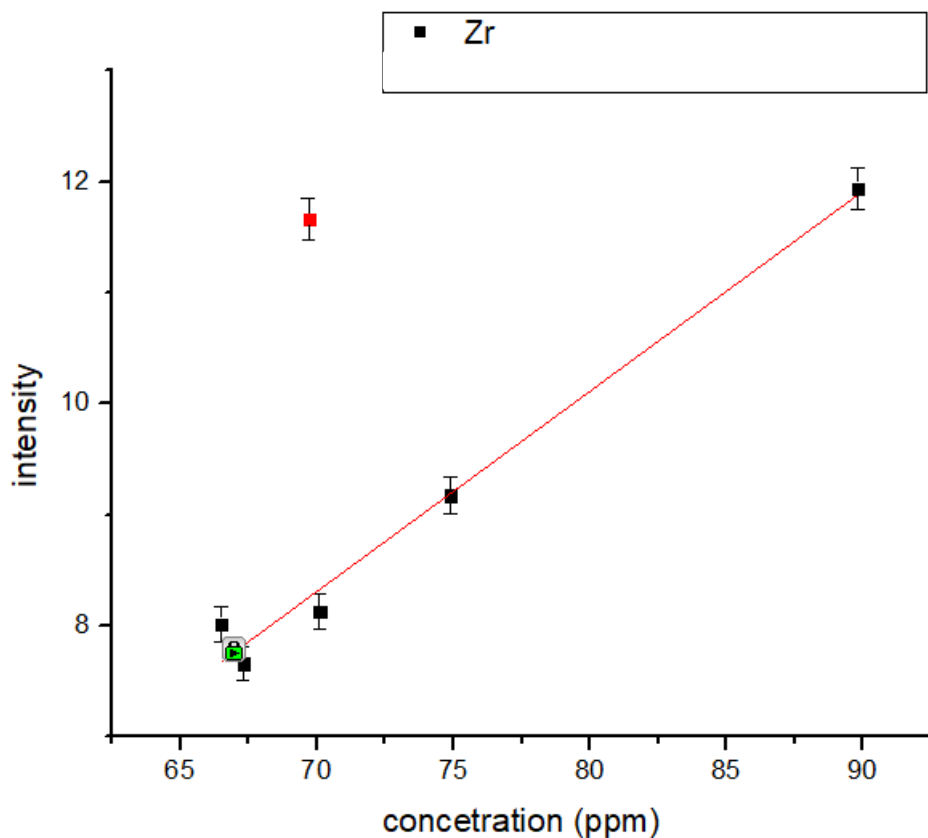


Σχήμα 36: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Sr, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Zr

Τα πειραματικά δεδομένα για το Zr φαίνονται στο Σχήμα 39 όπου παρατηρεί κανείς, ότι ένα σημείο μόνο αποκλίνει σημαντικά από τη γραμμική αναλογία που φαίνεται να ακολουθούν τα υπόλοιπα. Σημειώνεται ακόμη ότι εδώ όλα τα σημεία βρίσκονται κάτω και από το μέσο όριο ανίχνευσης που εκτιμήθηκε (102 ppm). Επομένως δεν μπορούμε να εξάγουμε σαφή συμπεράσματα, καθώς η σχέση σήματος

θορύβου ήταν μάλλον ικανοποιητική για κάποια μόνο από τα δείγματα. Με δεδομένο ότι οι μετρήσεις γίνονται πολύ κοντά στα όρια ανίχνευσης, μπορεί να γίνει και η υπόθεση, ότι ευθύνεται τυχαία ανομοιογένεια για το σημείο του Zr που φαίνεται να παρεκκλίνει από τα υπόλοιπα. Σε αυτές τις συγκεντρώσεις δεν μπορεί να θεωρείται δεδομένη η ειδική ομοιογένεια του δείγματος (ως προς το συγκεκριμένο ιχνοστοιχείο). Είναι πιθανό λοιπόν κατά την ακτινοβόληση, λόγω και της υψηλής απόδοσης φθορισμού του, να διεγέρθηκε μικροπεριοχή πλουσιότερη σε Zr και να ενισχύθηκε σημαντικά το αντίστοιχο σήμα. Επιπλέον στην κορυφή μπορεί να συμβάλουν γεγονότα της K_{β} ακτινοβολίας του Sr, τα οποία δεν μπορούν να διαχωριστούν λόγω της διακριτικής ικανότητας του ανιχνευτή. Πάντως τα υπόλοιπα πειραματικά σημεία συγκλίνουν στην ευθεία $C_{Zr} = -4.32 + 0.180 I_{Zr}$. Φαίνεται Επιπλέον είχαν λόγο μέγιστης γραμμικής απόκλισης <5%, ενώ για το σημείο που εξαιρέθηκε ο αντίστοιχος λόγος είναι περίπου 30%. Πάντως χρειάζονται να γίνουν επιπλέον δείγματα που να ξεπερνούν τα μέσα όρια ανίχνευσης ή μια εναλλακτική προσέγγιση του προβλήματος,

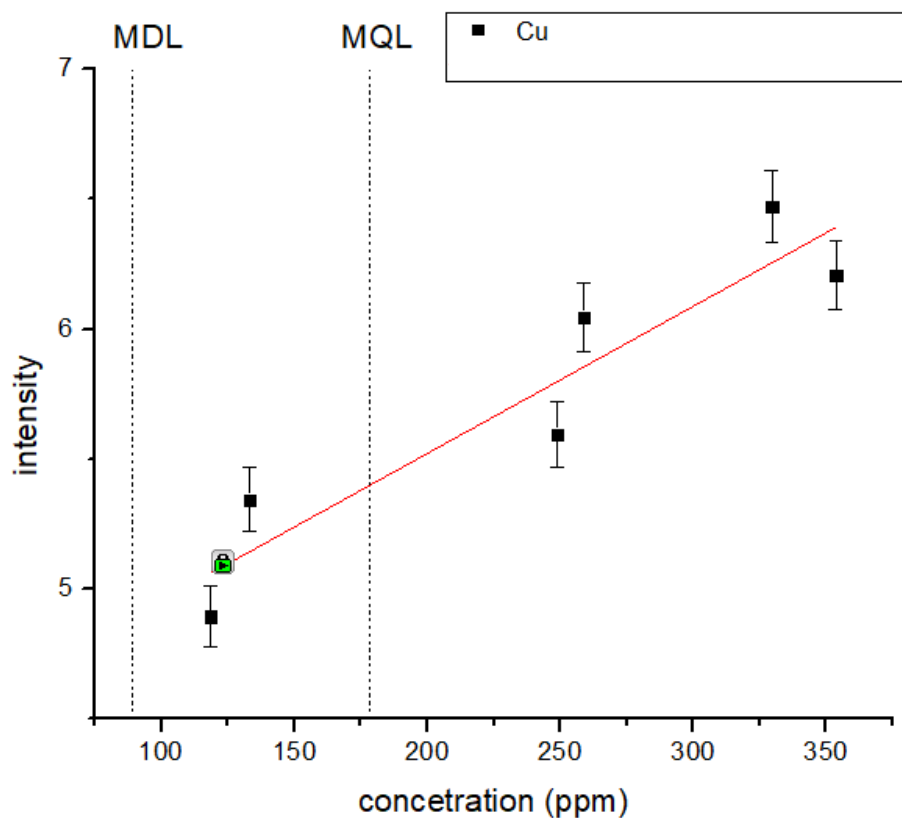


Σχήμα 37: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zr, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

ώστε να προκύψουν αξιόπιστα συμπεράσματα.

Cu

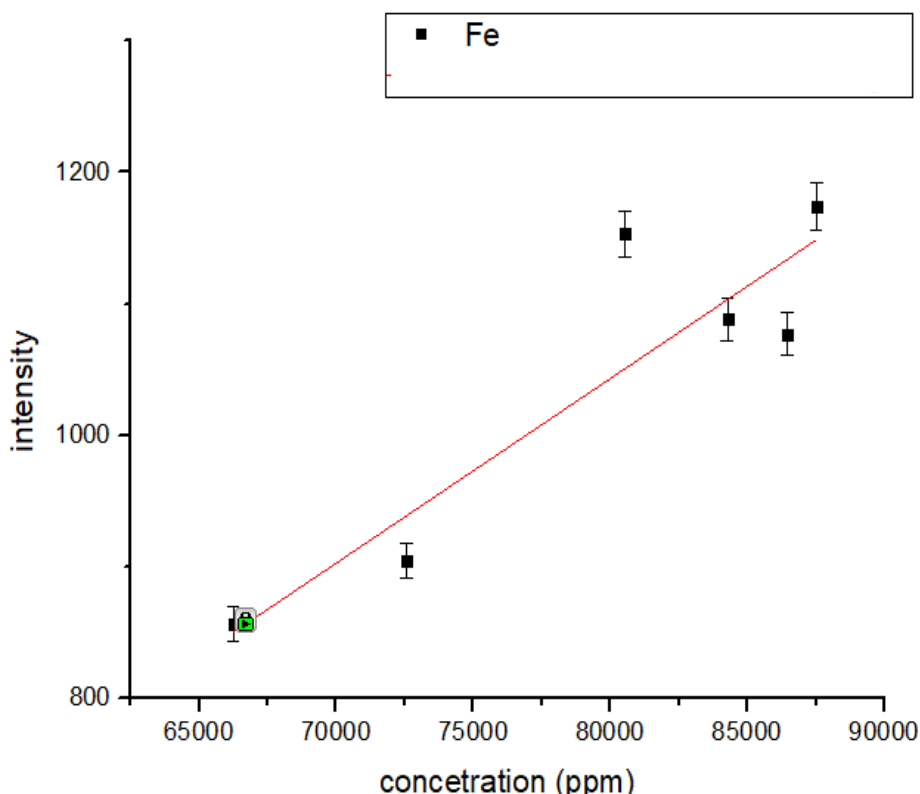
Τα δεδομένα για τον Cu δείχνουν αυξημένα στατιστικά σφάλματα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 40. Σε αυτό συνέβαλε ότι το στοιχείο βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις στα δείγματα, όπως απεικονίζονται και σε σχέση και με τα όρια ανίχνευσης/ ποσοτικοποίησης. Από την άλλη, η φωτοκορυφή δεν παρουσιάζει επικάλυψη με κάποια άλλη, οπότε, αν και μικρού πλάτους, το σχετικό στατιστικό της σφάλμα περιορίζεται και είναι της τάξης του 3% (για τα δείγματα του πυρήνα CS1). Παρατηρούμε ότι όλα τα πειραματικά σημεία βρίσκονται πάνω από το όριο ανίχνευσης και κάποια από αυτά πάνω και από το όριο ποσοτικοποίησης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα δεδομένα είναι λίγα και δεν διαφαίνεται κάποια σαφής διαφοροποίηση πάνω και κάτω από τα όρια ποσοτικοποίησης. Επομένως, προς το παρόν, δεν προκύπτει κάποιο συμπέρασμα για το αν διαφέρει ουσιωδώς η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης. Συνολικά τα πειραματικά σημεία, χαρακτηρίζονται από γραμμικότητα και μέγιστο λόγο γραμμικής απόκλισης <4%. Τα δεδομένα για τον Cu είναι ομοιογενώς κατανομημένα στο φάσμα συγκεντρώσεων του, οπότε μπορούν να γίνουν και οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Εντοπίζονται αποκλίσεις για δείγματα παρόμοιας συγκέντρωσης, οι οποίες φαίνεται να υπερβαίνουν τα στατιστικά σφάλμα και θεωρούμε πιο πιθανό να οφείλονται σε φαινόμενα μήτρας. Μάλιστα οι απόδοση φθορισμού και ανίχνευσης μεγιστοποιείται σε αυτά τα στοιχεία, αρά και η ευαισθησία της μεθόδου σε φαινόμενα μήτρας. Επομένως διαφαίνονται και τα όρια της υπόθεσης εργασίας, όπου θεωρούμε κοινή μήτρα για έναν πυρήνα, αγνοώντας την χρονολογική μεταβολή της από γεωλογικούς και ανθρωπογενής παράγοντας. Ωστόσο, για την αλληλουχία πολλών στοιχείων, γνωρίζουμε ότι είναι καθοριστική η ανθρωπογενής μεταλλευτική δραστηριότητα. Ιδιαίτερος για τα μέταλλα, που έχουν γενικά καλή στατιστική, η βασική πηγή σφαλμάτων της μεθόδου είναι τα φαινόμενα μήτρας. Τελικά, οι παρατηρούμενες αποκλίσεις από τη γραμμικότητα είναι πολύ πιθανό να συνδέονται με ανθρωπογενείς παράγοντες – όπως η μεταλλευτική ή άλλη εξορυκτική δραστηριότητα - που αλλάξαν έντονα την σύνθεση της μήτρας σε βάθος χρόνων.



Σχήμα 38: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Cu, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Fe

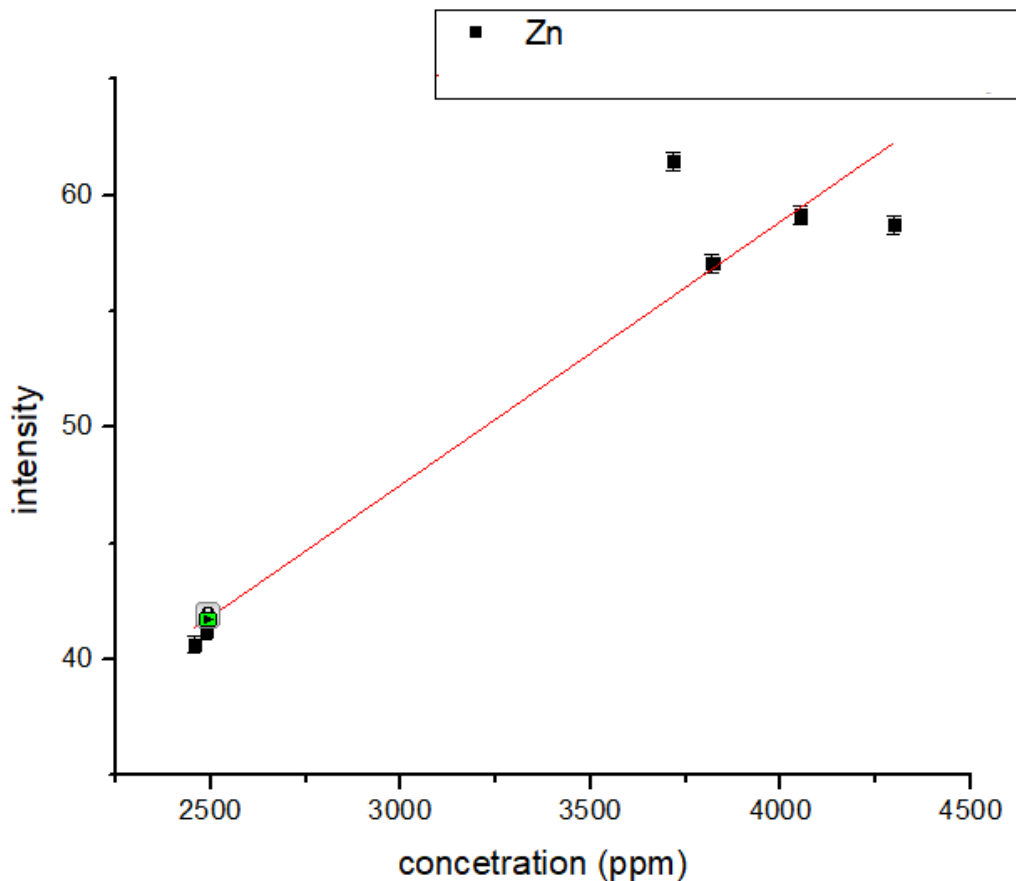
Όλα τα σημεία που απεικονίζονται στο Σχήμα 41 βρίσκονται σημαντικά πάνω από τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (1064 και 2128 ppm αντίστοιχα). Υπολογίζεται συντελεστής γραμμικότητας $P = 0.93$ και ο μέγιστος λόγος γραμμικής απόκλισης $< 10\%$. Ωστόσο, όπως και στον Cu, διαπιστώνονται μεγάλες διακυμάνσεις της έντασης ακτινοβολίας για σημεία που αντιστοιχούν σε παρεμφερείς συγκεντρώσεις (βλ περιοχή υψηλών συγκεντρώσεων). Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην υπόθεση που έγινε και για τον Cu, ότι δηλαδή οφείλεται σε φαινόμενα μήτρας. Άλλωστε η συγκέντρωση του Fe είναι μεγάλη, οπότε είναι μικρή η πιθανότητα (ειδικής) ανομοιογένειας ή στατιστικού σφάλματος



Σχήμα 39: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Fe, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Zn

Τα δεδομένα για τον Zn φαίνεται να είναι επίσης συμβατά με την υπόθεση που επεξεργαζόμαστε για τα μέταλλα. Από τη μία φαίνεται να έχουν γραμμική συμπεριφορά, με μέγιστη γραμμική απόκλιση <10%, ενώ από την άλλη, παρουσιάζονται διακυμάνσεις σε μια μικρή περιοχή συγκεντρώσεων, που μπορεί να οφείλονται σε φαινόμενα μήτρας. Ιδιαίτερως για τα μέταλλα που έχουν υψηλές αποδόσεις φθορισμού και οι χαρακτηριστικές τους ενέργειες «συνωστίζονται» στην περιοχή μεσαίας ενέργειας, η ανταγωνιστική απορρόφηση και εσωτερική ενίσχυση ακτινοβολίας μπορεί να αλλάξει καθοριστικά το φάσμα. Εκτός αυτού, υπενθυμίζεται ότι στην κορυφή του Zn προστίθενται κάποια γεγονότα από την K_{β} του Cu που δεν είναι διακρίσιμη με τα μέσα που διαθέτουμε. Σημειώνεται πως όλα τα πειραματικά σημεία για το Zn βρίσκονται μια τάξη μεγέθους πάνω από τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (301 και 602 ppm αντίστοιχα).

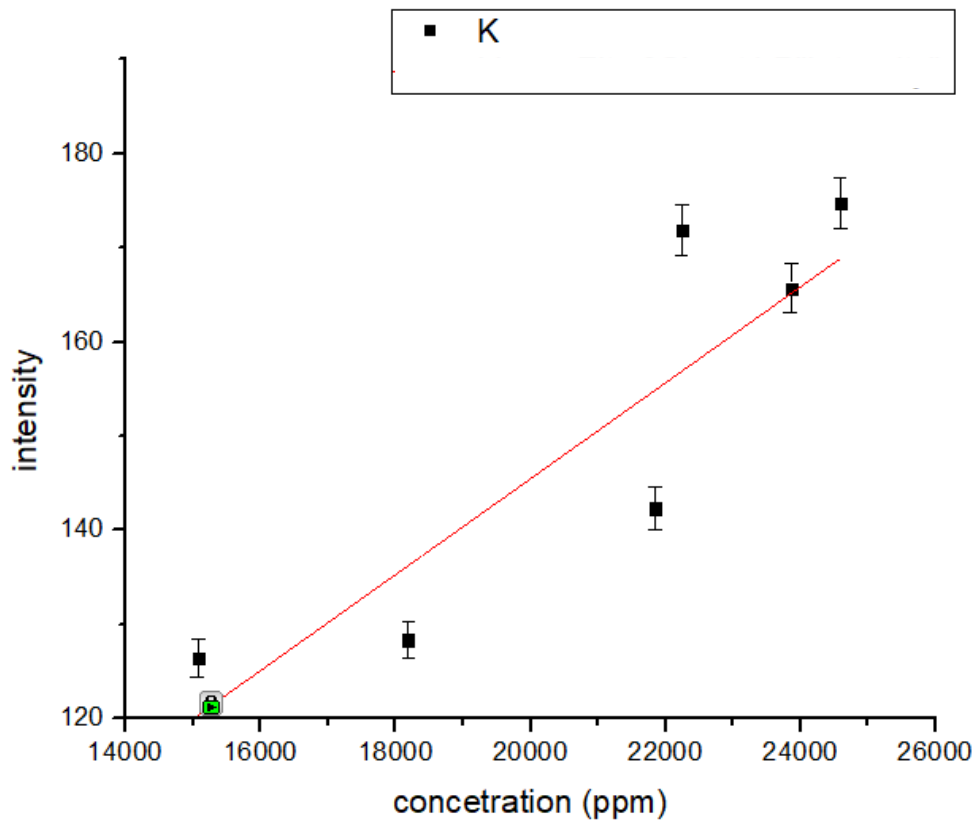


Σχήμα 40: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zn, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

K

Τα πειραματικά σημεία για το K βρίσκονται μία τάξη μεγέθους πάνω από τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (2307 και 4614 ppm αντίστοιχα). Τα δεδομένα παρουσιάζουν επίσης γραμμική συμπεριφορά που προσεγγίζεται από την ευθεία $C_K = 43.6 + 0.0051 I_K$ με συντελεστή μέγιστης απόκλισης <9%. Σημειώνεται ότι η κορυφή του K παρουσιάζει επικάλυψη με αυτή του Ca και την σταθερή κορυφή του Ar. Επομένως η αβεβαιότητα της αυξάνει εν μέρει λόγω της προσέγγισης με πολλαπλή κανονική κατανομή. Ακόμη βρίσκεται στην χαμηλή περιοχή ενεργειών του φάσματος. Σε αυτή δημιουργούνται επιπλέον γεγονότα λόγω σκέδασης, αλλά και από κορυφές ανώτερης τάξης βαρύτερων στοιχείων, οι οποίες (λόγω απόδοσης) δεν διακρίνονται ως κορυφές αλλά συμβάλλουν στο συνολικό φάσμα. Τέλος, το σήμα φθορισμού για το K προέρχεται από την επιφάνεια του δείγματος, λόγω της χαμηλής ενέργειάς του. Έτσι, ατέλειες στην επιφάνεια του δείγματος και επιμόλυνση από το περιβάλλον και

τον χειριστή μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα. Υπενθυμίζεται ότι πρόκειται για στοιχείο που βρίσκεται στον ανθρώπινο ιδρώτα.

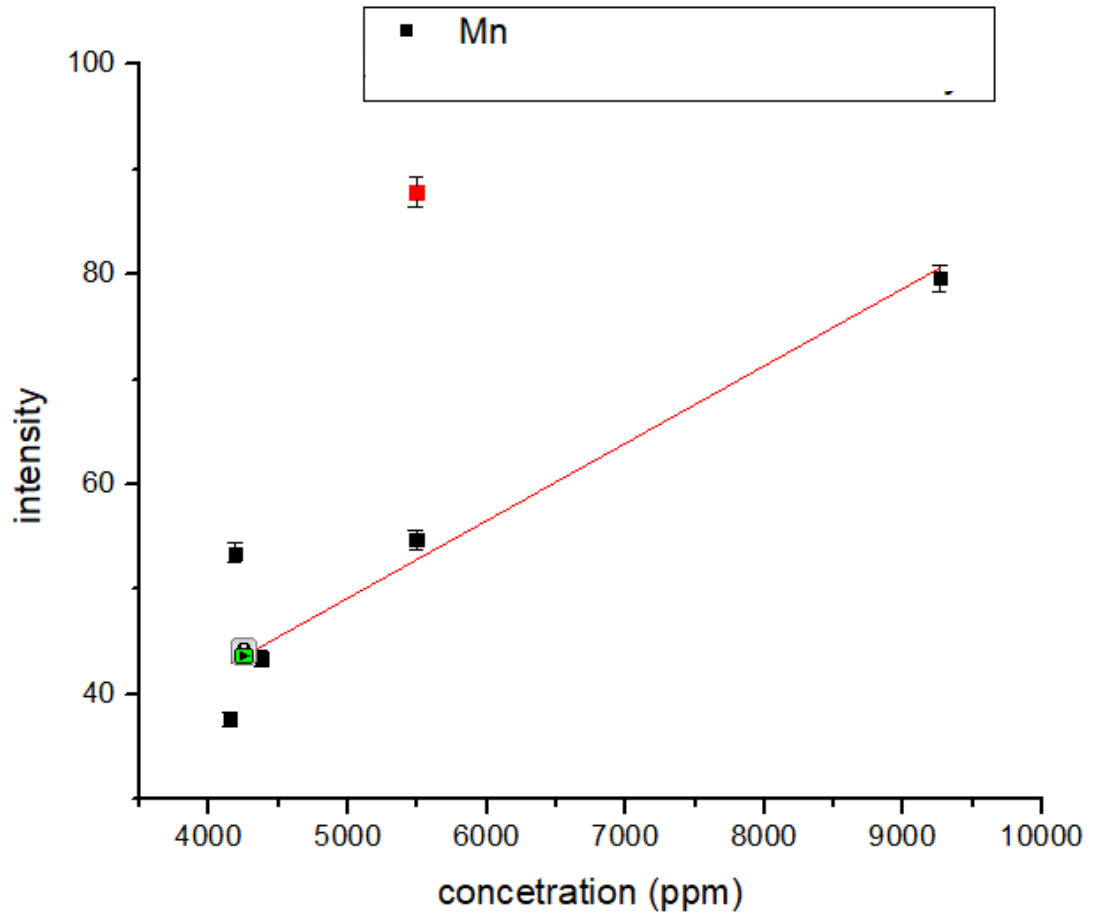


Σχήμα 41: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Mn

Τα πειραματικά σημεία για το Mn δεν δίνουν σαφή συμπεράσματα. Αν και βρίσκονται όλα σημαντικά πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης, εμφανίζονται έντονες διακυμάνσεις της έντασης για κοντινές συγκεντρώσεις Mn. Είναι πιθανό το πρόβλημα να οφείλεται σε φαινόμενα μήτρας, καθώς και σε κάποια ειδική ανομοιογένεια του Mn (τουλάχιστον για το δείγμα που έδωσε το απομακρυσμένο σημείο). Από την άλλη δοκιμάστηκε να εκτιμηθεί μια ευθεία παραλείποντας το σημείο με την μέγιστη απόκλιση από αυτήν (περίπου 40%). Ο συντελεστής μέγιστης γραμμικής απόκλισης για τα σημεία που συνεκτιμήθηκαν είναι 19% (και πάλι σαφώς αυξημένος). Πέρα της γενικότερης αναφοράς σε φαινόμενα μήτρας, σημειώνεται ότι η κορυφή του Fe είναι

πολύ μεγάλου πλάτους και επομένως η κορυφή compton της δημιουργεί επίσης έντονα φαινόμενα στην περιοχή του Mn.

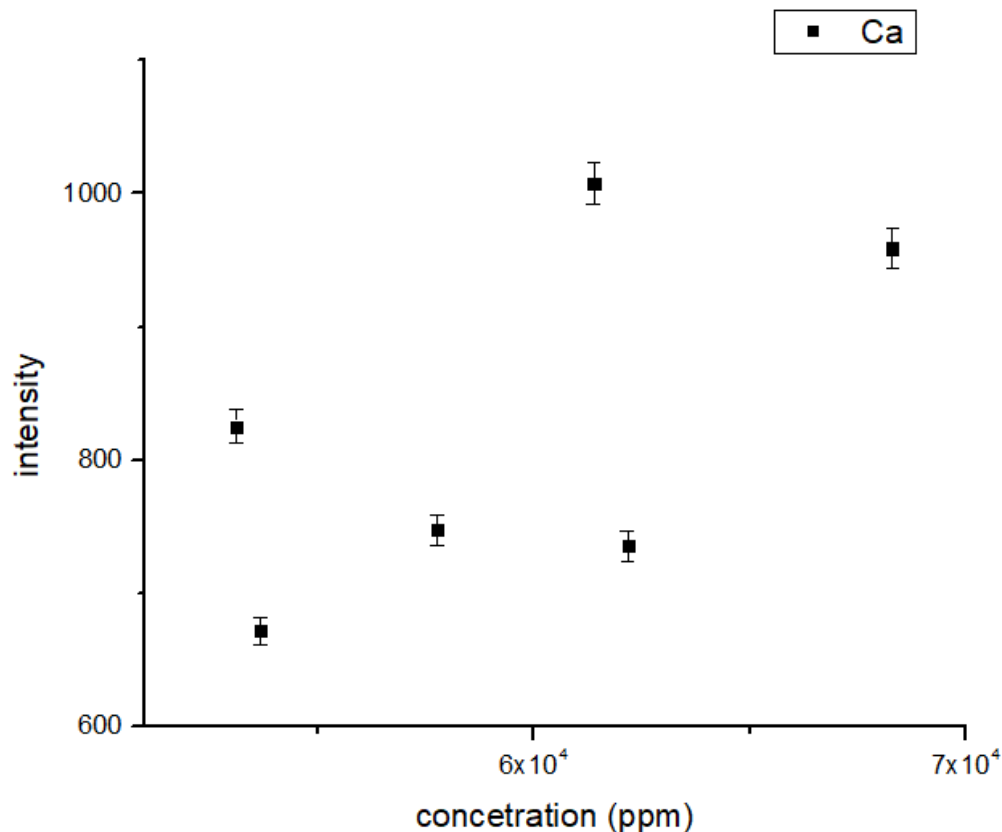


Σχήμα 42: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Mn, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Στοιχεία που δεν παρουσίασαν γραμμική συμπεριφορά

Ca

Η ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας του Ca αν και παρουσίασε αυξητική τάση συναρτήσει της συγκέντρωσης, δεν έδειξε να έχει σαφώς γραμμική σχέση. Θα μπορούσε να αναζητηθεί πάλι μια υπόθεση ανταγωνισμού των Ca και K στην απορρόφηση της διεγείρουσας ακτινοβολίας, αν και τα δυο παρουσίαζαν παρόμοιες αποκλίσεις. Το K ωστόσο παρουσίασε πολύ πιο γραμμική αλληλεξάρτηση. Πάντως το σήμα του Ca προέρχεται από την επιφάνεια του δείγματος, επομένως επηρεάζεται από ατέλειες και φθορά αυτής. Επιπλέον ο ανθρώπινος ιδρώτας περιέχει άλατα Ca και K που μπορούν να επηρεάσουν την επιφανειακή συγκέντρωση των δειγμάτων και άρα την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Δεδομένου ότι όλα τα σημεία βρίσκονται τάξη μεγέθους πάνω από τα όρια ανίχνευσης, θεωρούνται αξιόπιστα ως προς την στατιστική και την ομοιογένεια του Ca (που περιέχεται στο υλικό του δείγματος). Λόγω της γραμμικής συμπεριφοράς του K μειώνεται η πιθανότητα των παραπάνω υποθέσεων. Επομένως τα σφάλματα πρέπει να προέρχονται από φαινόμενα μήτρας ή την επικάλυψη της K_{α} κορυφής του Ca με την K_{β} του K. Φαίνεται να απαιτούνται περισσότερες μετρήσεις για την διερεύνηση των συγκεκριμένων στοιχείων.

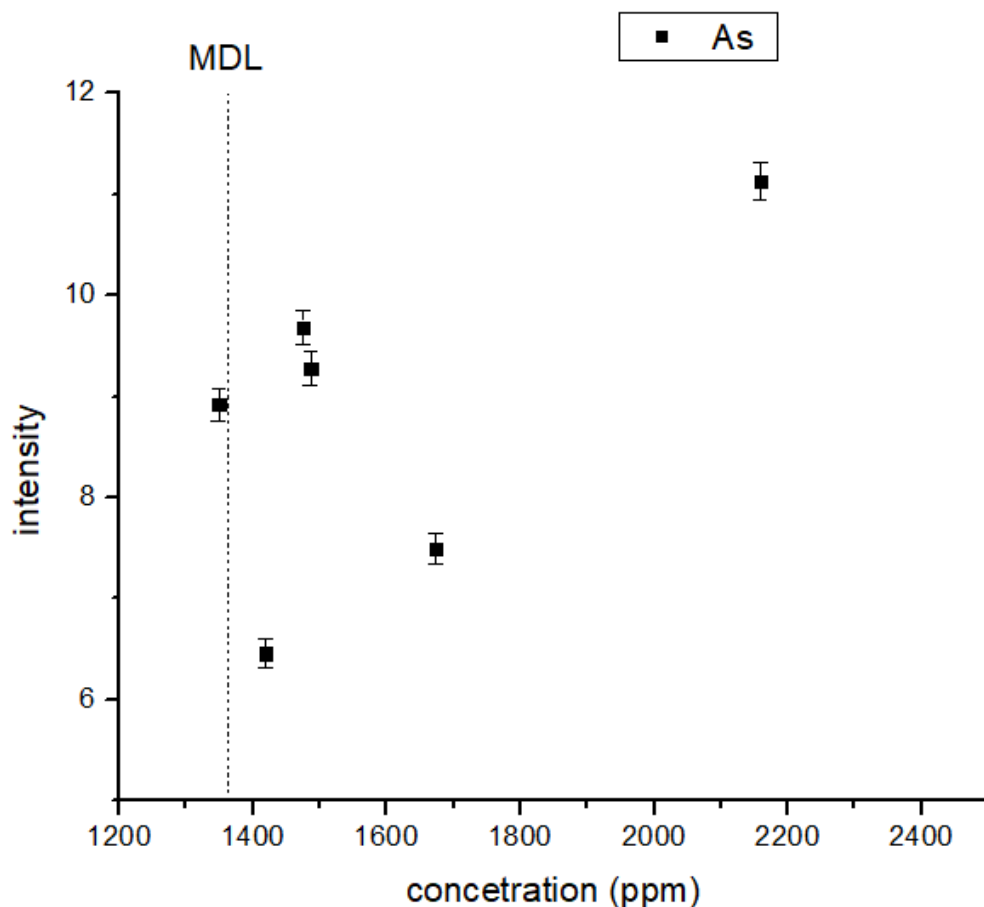


Σχήμα 43: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ca, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Υπενθυμίζεται ακόμη, ότι η ατέλεια στην προσέγγιση του φάσματος με πολλαπλή κανονική κατανομή, προσθέτει αβεβαιότητα στις εκτιμήσεις των K, Ca, Mn και Fe όπου ήταν αναγκαία.

As

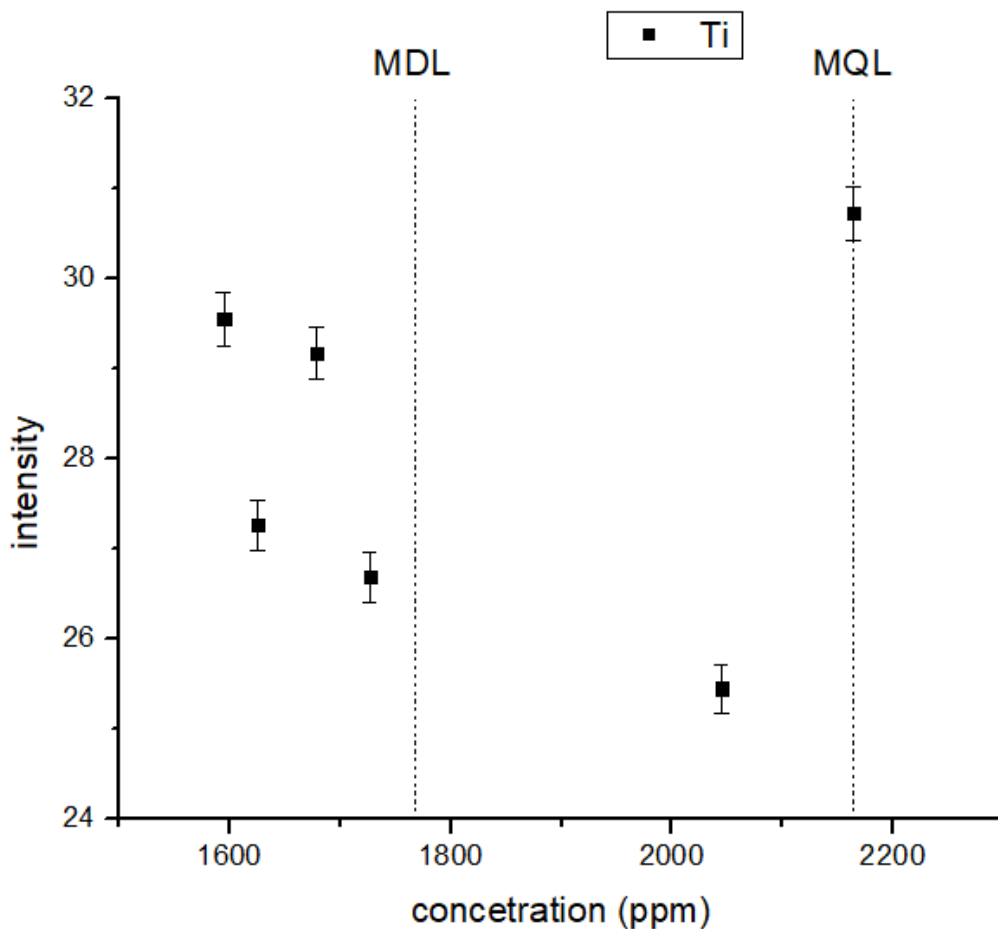
Όλα τα πειραματικά σημεία βρίσκονται κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης (2726 ppm). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 46 δεν παρουσιάζουν συνολικά γραμμική τάση. Όπως φαίνεται οι μετρήσεις βρίσκονται πολύ κοντά στα όρια ανίχνευσης, άρα τα ασαφή αποτελέσματα μπορεί να οφείλονται σε σφάλματα της ομοιογένειας ως προς το As. Από αυτή την παρατήρηση ενισχύεται και το επιχείρημα ότι το όριο ποσοτικοποίησης πρέπει να τεθεί υψηλότερα από αυτό της ανίχνευσης. Διαφορετικά, μπορεί να πρόκειται για αποτέλεσμα φαινομένων μήτρας. Αυτά όμως δεν έχουν λόγο να είναι ενισχυμένα ειδικά για το As, δεδομένου ότι τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία της περιοχής δεν εμφάνισαν παρόμοια προβλήματα.



Σχήμα 44: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης As, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

Ti

Στο Σχήμα 47 φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα για το Ti τα οποία παρουσιάζουν αντικανονική συμπεριφορά. Μέρος αυτών όχι μόνο δε συγκλίνουν σε κάποια ευθεία, αλλά ούτε και αυξητική τάση της ακτινοβολίας συναρτήσει της συγκέντρωσης μπορεί να παρατηρηθεί. Από την άλλη, τα πρώτα τέσσερα σημεία, είναι κάτω των μέσων ορίων ανίχνευσης και μπορούν να θεωρηθούν αναξιόπιστα. Αν εξαιρεθούν τα σημεία αυτά, απομένουν μόνο δυο τα οποία προσδιορίζουν ευθεία θετικής κλίσης. Ωστόσο δεν έγινε περαιτέρω ανάλυση αυτών των σημείων καθ' ότι αποτελούν πολύ μικρό στατιστικό δείγμα (μηδενικοί βαθμοί ελευθερίας για το γραμμικό μοντέλο). Το ότι εντοπίζονται συγκεντρώσεις κάτω των ορίων ανίχνευσης μπορεί να μοιάζει εντυπωσιακό, αλλά υπενθυμίζεται ότι τα όρια αυτά αποτελούν στατιστικές εκτιμήσεις και στην πραγματικότητα διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα. Ωστόσο οι μέση τιμή που εκτιμήσαμε, χρησιμεύει όπως φαίνεται εδώ ως δείκτης, κάτω από τον οποίο η αναλογία σήματος - θορύβου δεν επαρκεί για την πραγματοποίηση μέτρησης. Επιπλέον στα όρια ανίχνευσης τα αποτελέσματα μπορεί να επηρεάζονται από κάποια



Σχήμα 45: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ti, για δείγματα ενός γεωλογικού πυρήνα (CS1) από την περιοχή Στρατώνι Χαλκιδικής

ειδική ανομοιογένεια του Ti στο δείγμα. Επομένως, θεωρούμε ως ορθή πρακτική να αγνοηθούν τα σημεία κάτω του ορίου ανίχνευσης.

5.3.2 Ανάλυση επιφανειακών δειγμάτων

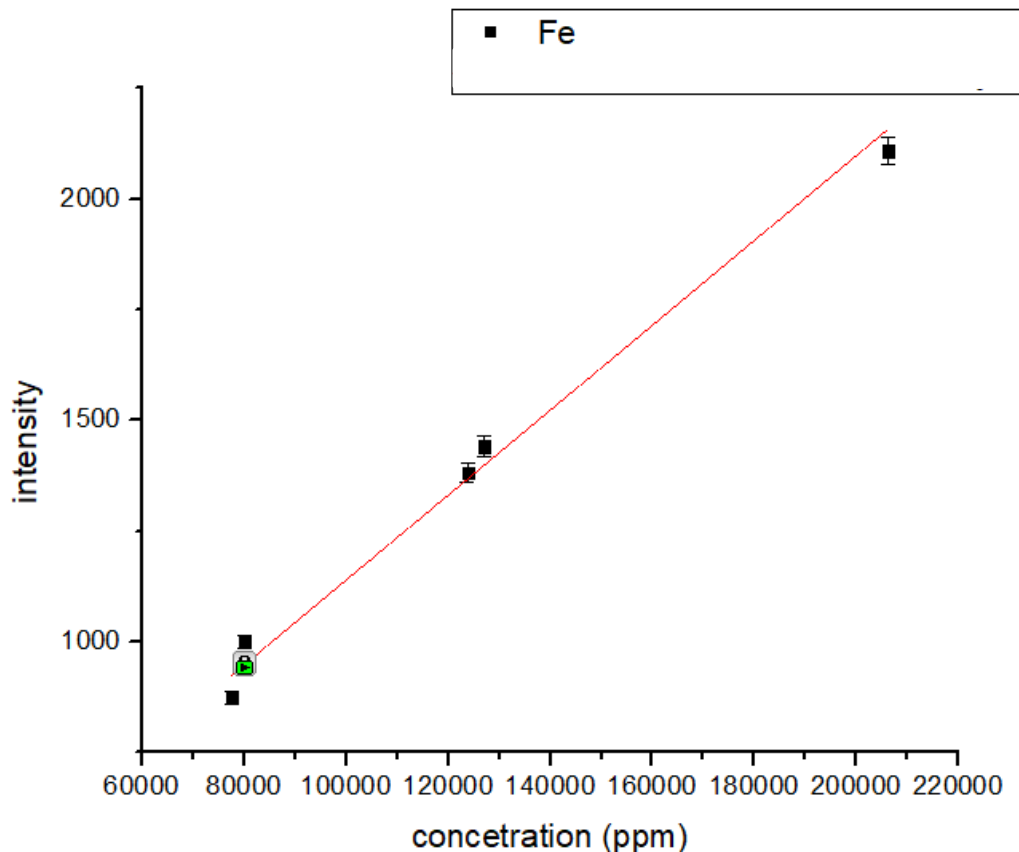
Η ανάλυση αυτή έχει περισσότερο διερευνητικό ρόλο, καθώς αρχικά αναμένονταν τα φαινόμενα μήτρας να καθιστούν απαγορευτικές τις σχετικές μετρήσεις. Δεδομένου ότι τα δείγματα λαμβάνονται επιφανειακά από περιοχές που απέχουν χιλιόμετρα και μπορεί να διαφέρουν σημαντικά. Για το λόγο αυτό, η ανάλυση θα είναι λίγο πιο συνοπτική σημειώνοντας μόνο κρίσιμες παρατηρήσεις. Πριν προχωρήσουμε στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σημειώνεται ότι τα επιφανειακά δείγματα που ακτινοβολήθηκαν σε αυτή την διαδικασία, δεν προετοιμάστηκαν όπως τα προηγούμενα ειδικά για αυτή την μελέτη. Συγκεκριμένα το πάχος των δειγμάτων δεν ήταν επαρκές για να εξασφαλίζει ότι δεν διαπερνώνται από την δέσμη. Επιπλέον η πίσω επιφάνεια καλύπτονταν από αλουμίνιο οπότε δεν μπορούσε καν να ελεγχθεί πειραματικά η ενέργεια ακτινοβολίας που διαπερνά τα δείγματα. Στην πράξη είναι οι υψηλότερες ενέργειες που υπάρχει περίπτωση να διαπερνούν το δείγμα, οπότε και το τελικό φάσμα να επηρεάζεται από το πάχος του. Μέσω της ανάλυσης λεπτότερων γεωλογικών δειγμάτων έχει αποδειχθεί, ότι τουλάχιστον μέχρι και τη χαρακτηριστική ενέργεια του Zn, τα δείγματα αποτελούν παχείς στόχους. Κατά την ανάλυση βαρύτερων ιχνοστοιχείων λοιπόν, πρέπει να συνεκτιμηθεί η πιθανότητα τα όποια σφάλματα να προέρχονται από διαφορές στο πάχος των δειγμάτων. Σημειώνεται πάντως ότι τα δείγματα έχουν κατασκευαστεί γενικά ώστε να έχουν το ίδιο πάχος, οπότε τα όποια σφάλματα θα είναι σε μεγάλο βαθμό συστηματικά. Επιπλέον το περίβλημα αλουμινίου (στις μη ακτινοβολούμενες επιφάνειες), μειώνει τη πιθανότητα να ακτινοβοληθεί η μολύβδινη θωράκιση της διάταξης που θα προκαλούσε σημαντικά σφάλματα.

Στοιχεία με ισχυρά γραμμική συμπεριφορά

Fe

Ξεκινάμε από αυτό το στοιχείο καθώς αποτελεί την κορυφή με την καλύτερη στατιστική επομένως τα αποτελέσματα του είναι καθοριστικά. Διαπιστώθηκε απόλυτα γραμμική συσχέτιση της έντασης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας με την συγκέντρωση των αντίστοιχων στοιχείων. Όλα τα πειραματικά σημεία βρίσκονται μία τάξη

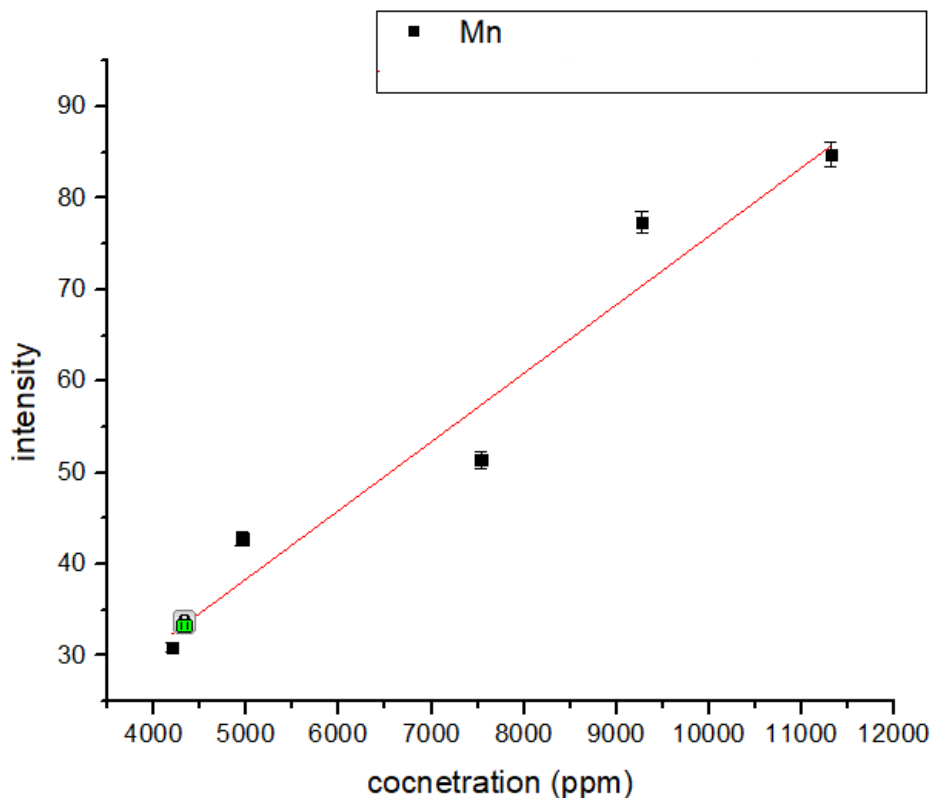
μεγέθους πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης. Παρατηρούμε ακόμη από τις σταθερές που προσδιορίστηκαν και το σφάλμα της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων $C_{Fe} = 181.5 + 0.0096 I_{Fe}$, ότι τα σημεία και των δύο ομάδων δειγμάτων μπορούν να προσδιορίσουν μια κοινή ευθεία στα όρια του σφάλματος. Επιπλέον φαίνεται η απόλυτα γραμμική συσχέτιση των σημείων.



Σχήμα 46: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Fe, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής

Mn

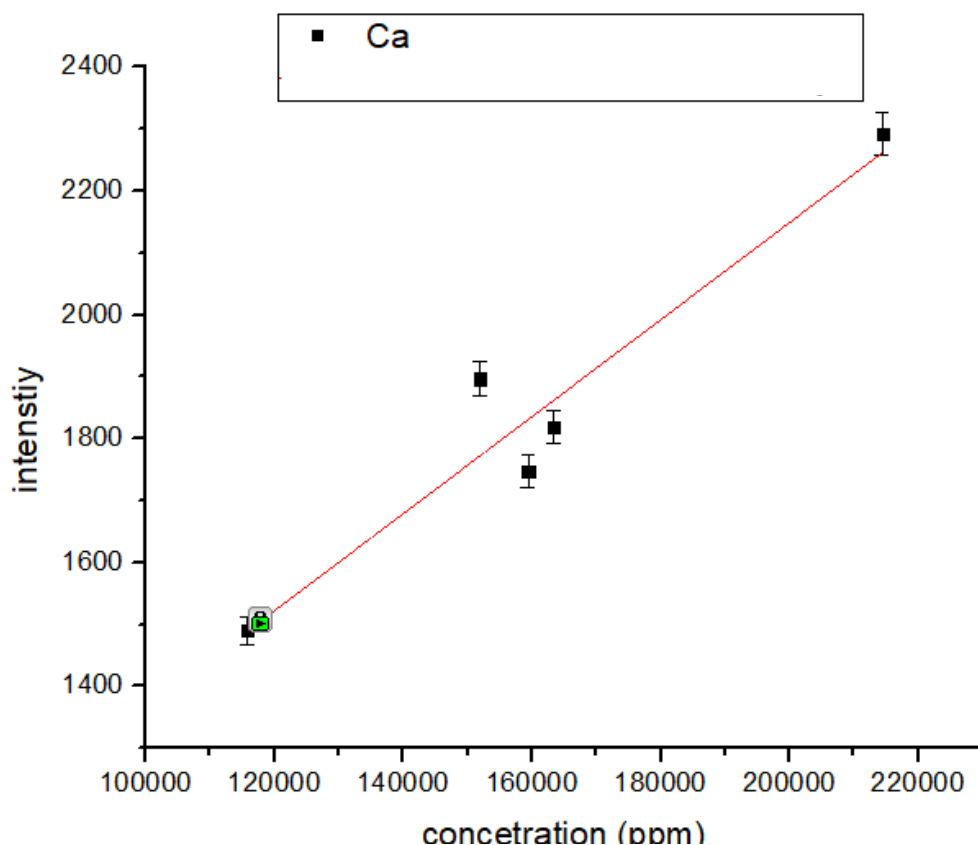
Το σύνολο των πειραματικών σημείων βρίσκονται σαφώς πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης και παρουσιάζουν επίσης γραμμική συμπεριφορά (βλ. Σχήμα 49). Οι συντελεστές της γραμμικής σχέσης, είναι και πάλι παρεμφερείς με αυτούς για τα δείγματα ενός πυρήνα, τα οποία όμως δεν παρουσίασαν τόσο έντονη γραμμική συσχέτιση. Επιπλέον τα επιφανειακά δείγματα παρέχουν πειραματικά δεδομένα, ομοιογενώς κατανομημένα σε ένα εύρος συγκεντρώσεων, αντίστοιχο εκείνου των δειγμάτων κοινού πυρήνα.



Σχήμα 47: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Mn, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής

Ca

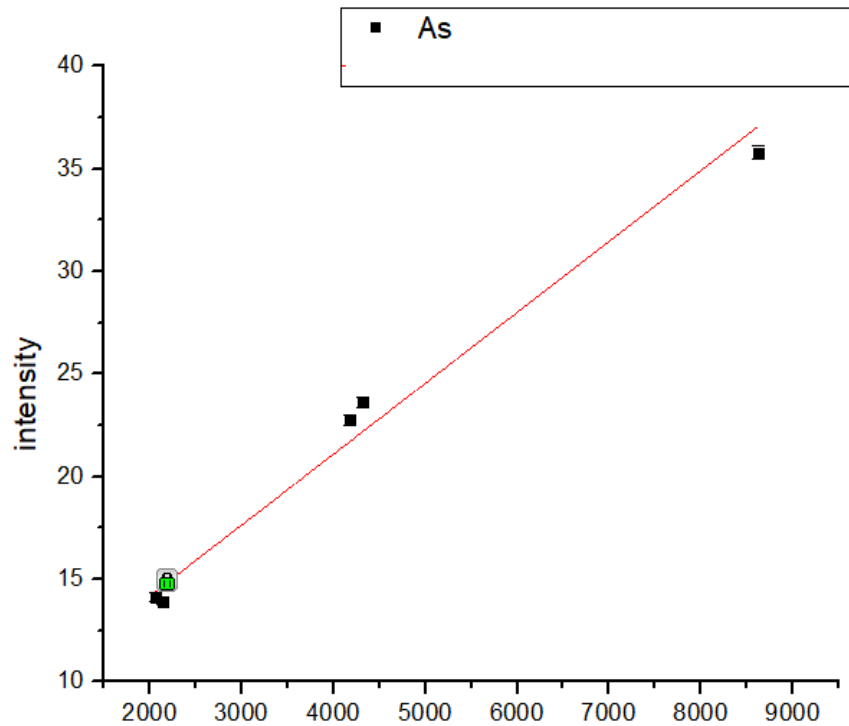
Τα πειραματικά σημεία που έχουμε για το Ca βρίσκονται σε αυτή την ομάδα δειγμάτων τρεις τάξεις μεγέθους πάνω από τα όρια ποσοτικοποίησης. Σε αυτό συνέβαλε καθοριστικά η χαμηλή συγκέντρωση K στα δείγματα (μία τάξη μεγέθους σε σχέση με τα δείγματα κοινού πυρήνα). Η έλλειψη K αφενός μειώνει το υπόβαθρο της κορυφής λόγω επικάλυψης, αφετέρου δεν ανταγωνίζεται το Ca στην απορρόφηση της διεγείρουσας ακτινοβολίας. Επομένως, η χαρακτηριστική κορυφή του Ca είναι ενισχυμένη και βρίσκεται πάνω σε μικρότερο υπόβαθρο, πράγμα που οδηγεί στη μείωση του ορίου ανίχνευσης. Στο Σχήμα 50 φαίνονται τα πειραματικά σημεία για το Ca και παρατηρείται γραμμική συσχέτιση. Οι αποκλίσεις των μετρήσεων από την ευθεία είναι μικρότερες του 7%. Αυτές είναι πολύ πιθανό να οφείλονται σε φαινόμενα μήτρας, καθώς και επιφανειακές ατέλειες. Όμως τέτοια επίπεδα αβεβαιότητας θα ήταν αποδεκτά για ένα φάσμα εφαρμογών. Από την άλλη αναμένεται να φανεί κατά πόσο μεγεθύνονται οι αποκλίσεις για στοιχεία χειρότερης στατιστικής.



Σχήμα 48: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Ca, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής

As

Σε αντίθεση με τα δείγματα κοινού πυρήνα, οι συγκεντρώσεις As στα επιφανειακά δείγματα ξεπερνούν το όριο ποσοτικοποίησης. Υπενθυμίζεται όμως, ότι η ακτινοβολία φθορισμού του As φθάνει από σχετικά μεγαλύτερο βάθος, καθώς και ότι δεν είναι βέβαιο, αν το πάχος του δείγματος επαρκεί ώστε να είναι αδιαπέραστο σ' αυτήν. Τα πειραματικά σημεία ακολούθησαν πάντως γραμμική συσχέτιση) με ελάχιστες αποκλίσεις, οπότε δεν υπεισέρχονται σοβαρά σφάλματα ούτε από αυτή την αβεβαιότητα, ούτε λόγω φαινομένων μήτρας. Επομένως είναι πολύ πιθανό τα ασαφή αποτελέσματα για τα δείγματα κοινού πυρήνα να οφείλονταν σε ειδική ανομοιογένεια καθώς μελετήθηκαν συγκεντρώσεις κοντά στα όρια ανίχνευσης.

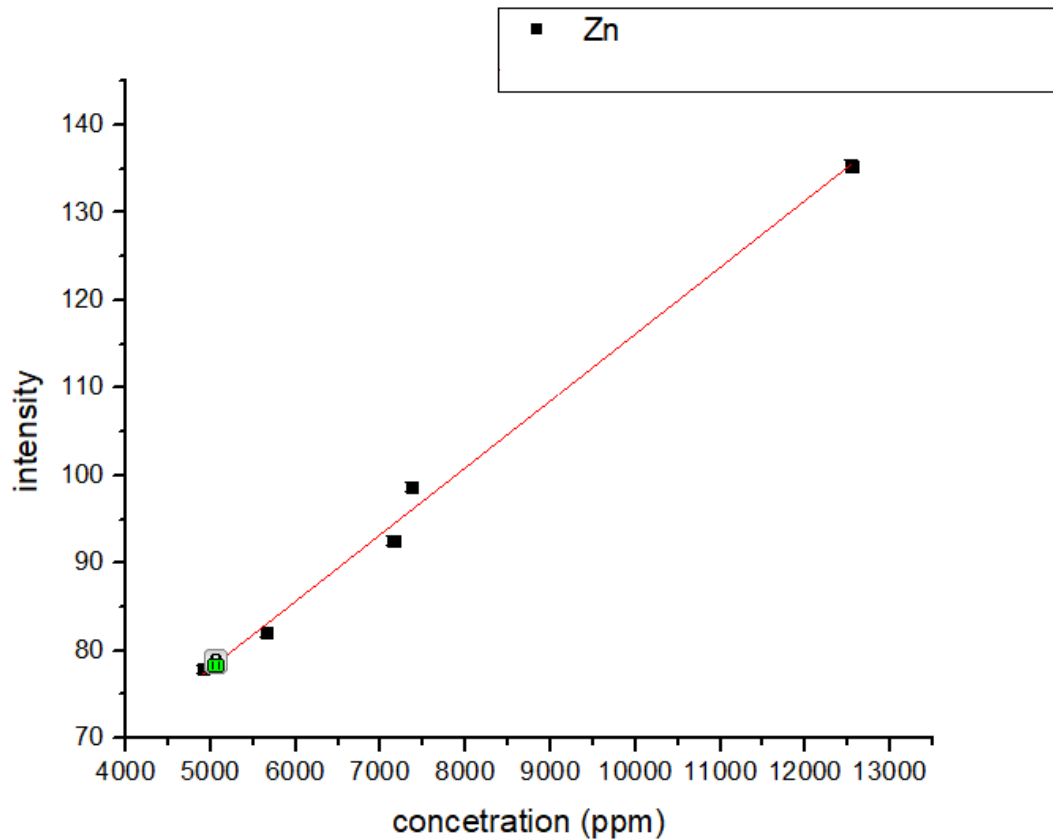


Σχήμα 49: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης As, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττικής

Zn

Τα πειραματικά σημεία για το Zn υπερβαίνουν τα όρια ποσοτικοποίησης κατά μια τάξη μεγέθους. Παρατηρείται γραμμική συσχέτιση με συντελεστή μέγιστης γραμμική απόκλισης <3%. Η κλίση της ευθείας είναι παρεμφερής στα όρια του σφάλματος με αυτή για τα δείγματα κοινού πυρήνα. Τα δεδομένα του Zn για τα επιφανειακά δείγματα, δείχνουν να παρουσιάζουν πολύ μικρότερες αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά, σε σχέση με αυτά του κοινού πυρήνα. Επιπλέον, τα επιφανειακά δείγματα περιείχαν Cu σε συγκεντρώσεις μικρότερες κατά μία τάξη σε σχέση με τα δείγματα κοινού πυρήνα. Με τα στοιχεία αυτά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι διακυμάνσεις των μετρήσεων του Zn, για τα δείγματα κοινού πυρήνα, οφείλονταν μάλλον στα γεγονότα της K_{β} του Cu, που προσμετρήθηκαν στην κορυφή του Zn. Το σφάλμα αυτό δε φαίνεται να μπορεί να αντιμετωπιστεί άμεσα, με δεδομένη την διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή. Έτσι στο φάσμα εμφανίζεται μια ελαφρώς ασύμμετρη κορυφή παρά μια διπλή, το λογισμικό SpectreW δεν ήταν ικανό να βελτιώσει τα αποτελέσματα με προσέγγιση διπλής κανονικής κατανομής για το Zn. Το πρόβλημα εντοπίζεται μάλλον στην αλληλουχία Cu και Zn. Για πολύ μικρές συγκεντρώσεις Cu, φαίνεται από τα επιφανειακά δείγματα ότι μπορεί να αγνοηθεί η ύπαρξη της K_{β} . Από τη άλλη, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις θα προκύψει σαφώς διπλή

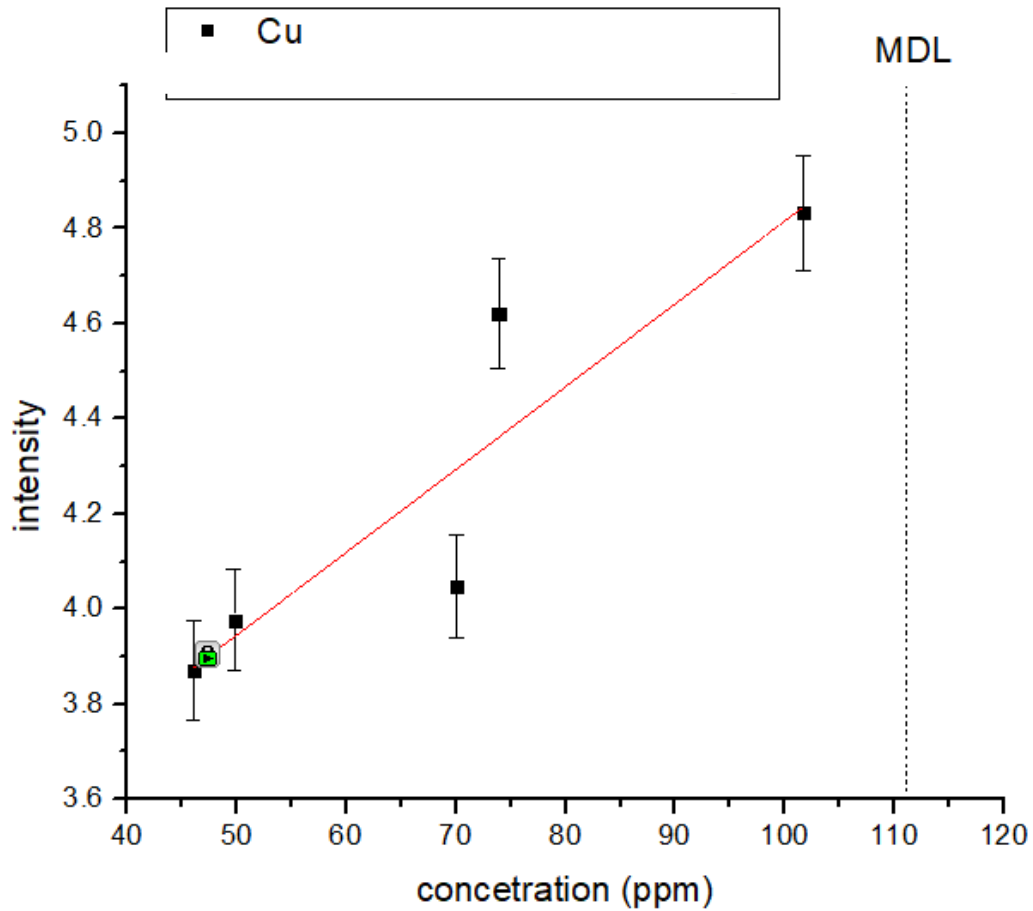
κορυφή και πιθανά να είναι πιο αποτελεσματική η προσέγγιση με διπλές κανονικές κατανομές.



Σχήμα 50: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zn, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Cu

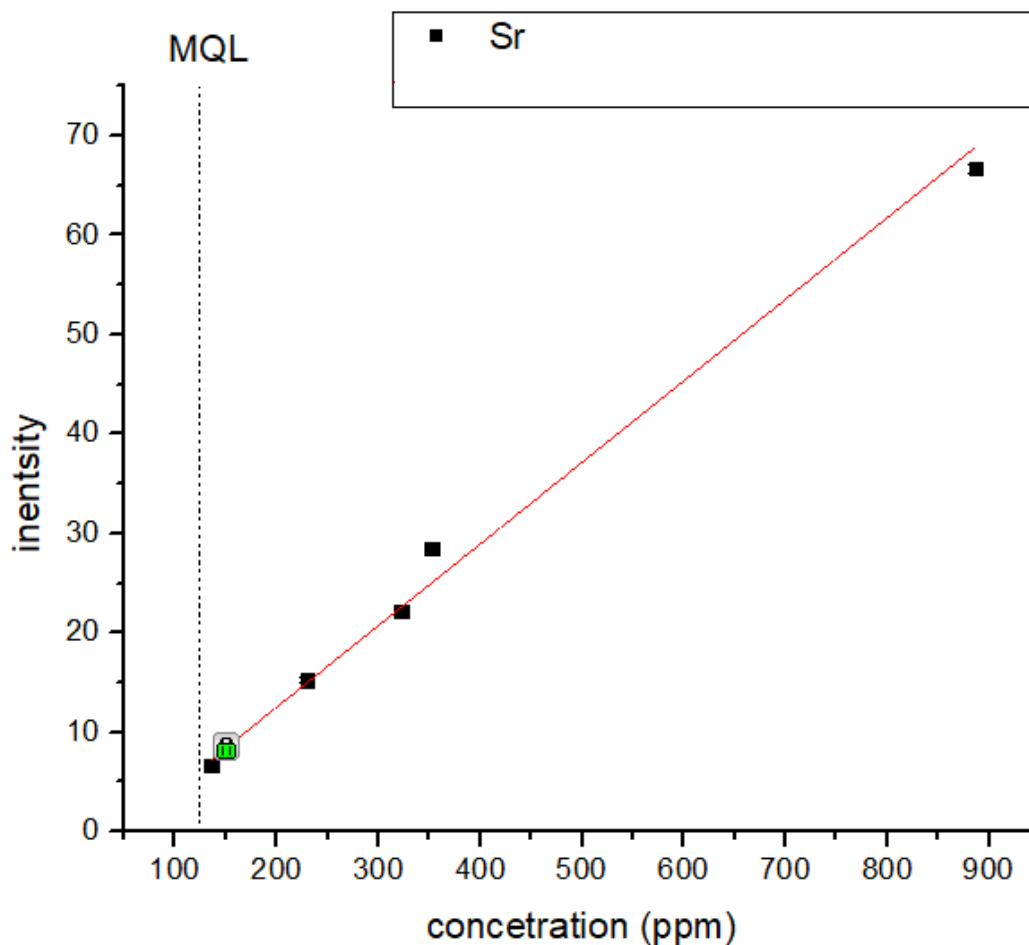
Όπως προαναφέρθηκε, οι συγκεντρώσεις Cu στα επιφανειακά δείγματα που μελετήθηκαν ήταν πολύ χαμηλές, σε τέτοιο βαθμό, ώστε όλα τα πειραματικά σημεία που φαίνονται στο Σχήμα 53 να είναι κάτω από τα μέσα όρια ποσοτικοποίησης. Επομένως θα αποφύγουμε την εξαγωγή συμπερασμάτων (άλλωστε δεν προκύπτει κάτι νέο σε σχέση με τα δείγματα κοινού πυρήνα). Σημειώνεται απλώς ότι φαίνεται να υπάρχει και πάλι γραμμική συσχέτιση.



Σχήμα 51: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Cu , για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Sr

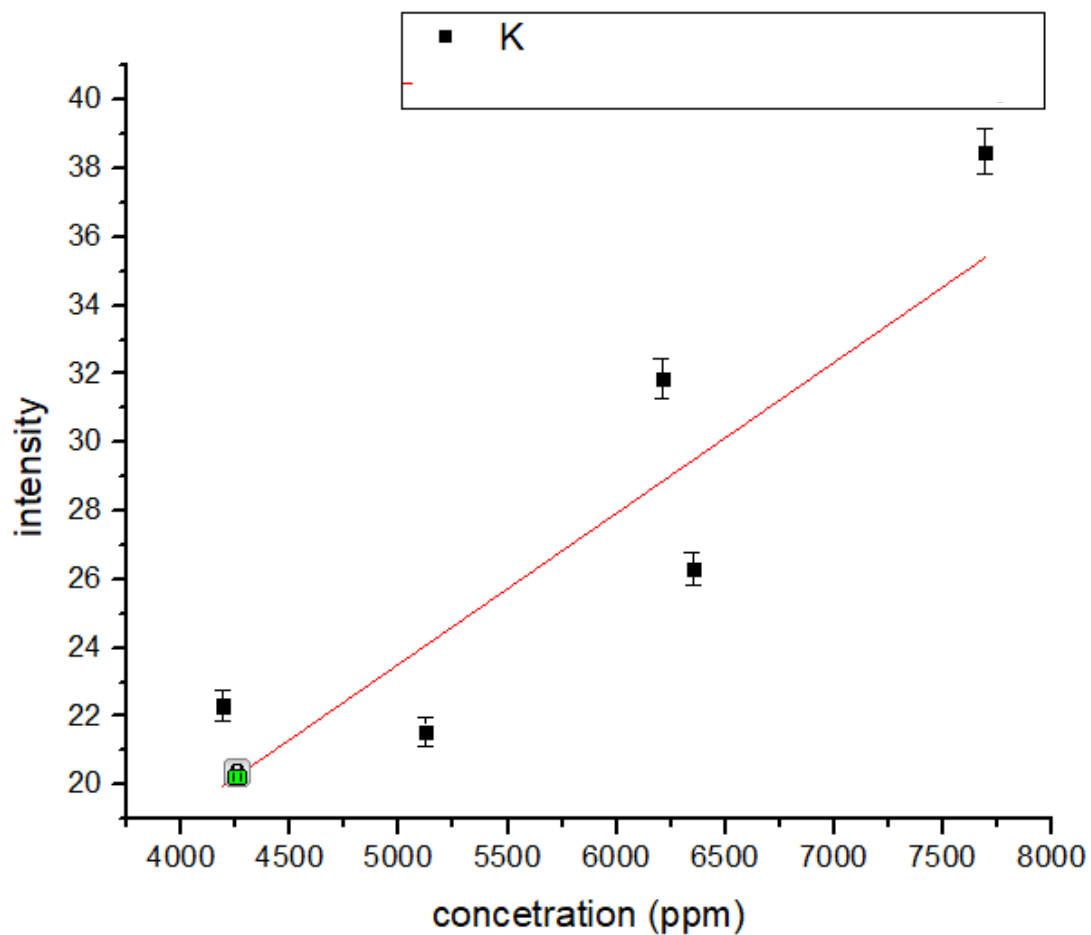
Αρχικά παρατηρούμε στο Σχήμα 54, ότι όλα τα σημεία βρίσκονται πάνω από το όριο ποσοτικοποίησης και εμφανίζουν γραμμική συσχέτιση. Υπενθυμίζεται ωστόσο, ότι υπάρχει πάλι αμφιβολία ως προς το αν ευσταθεί η υπόθεση παχέος στόχου για αυτή την ακτινοβολία (14.14 KeV). Δεδομένου ότι είναι πιθανό να μην ισχύει και για τον Pb όπως παρατηρείται παρακάτω.



Σχήμα 52: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Sr , για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

K

Τα πειραματικά δεδομένα που φαίνονται στο Σχήμα 55 βρίσκονται μία τάξη μεγέθους κάτω των ορίων ανίχνευσης και θα αποφύγουμε την εξαγωγή συμπερασμάτων. Φαίνεται πάντως να υπάρχει και εδώ γραμμική συσχέτιση της ακτινοβολίας φθορισμού με τη συγκέντρωση του K. Επίσης η κλίση της ευθείας συμπίπτει στα όρια του σφάλματος με αυτή των σημείων των δειγμάτων κοινού πυρήνα.

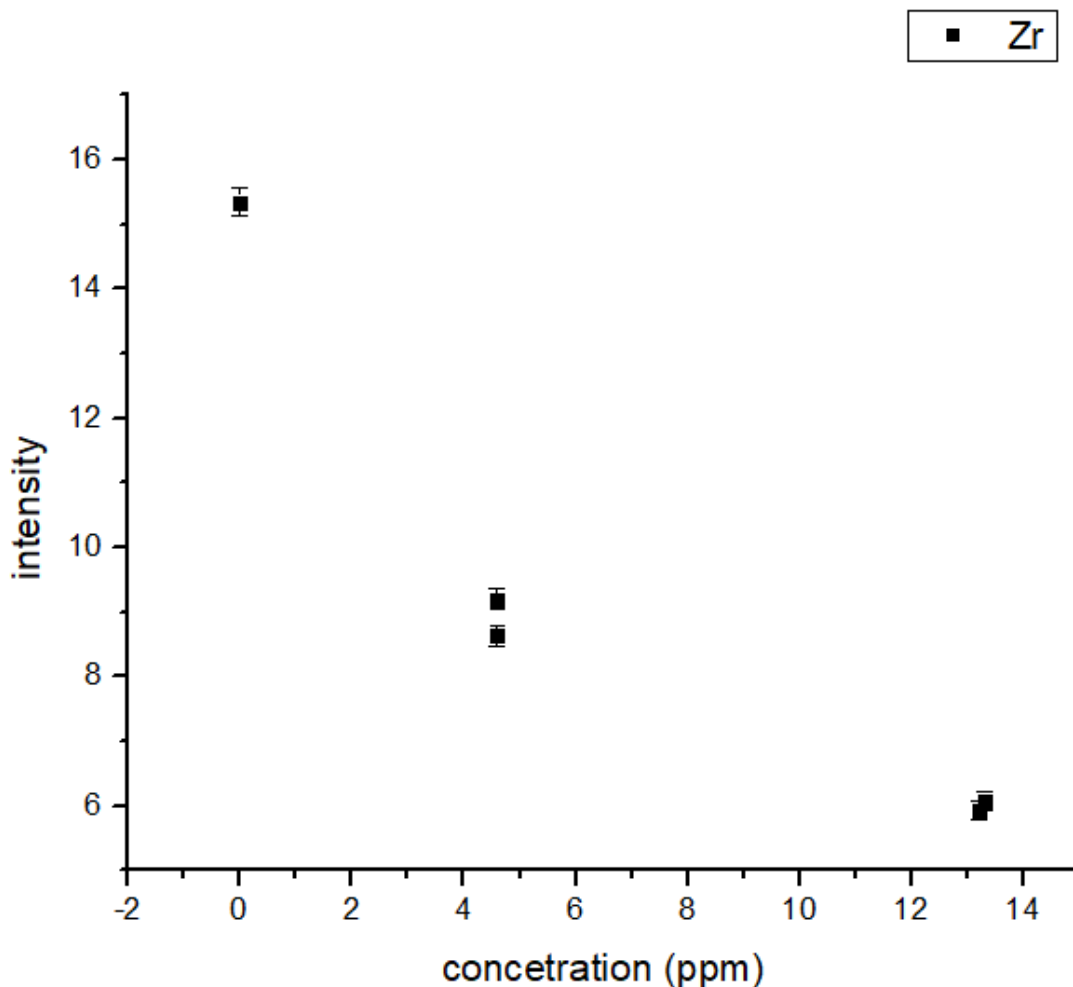


Σχήμα 53: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Στοιχεία που δεν παρουσίασαν γραμμική συμπεριφορά

Zr

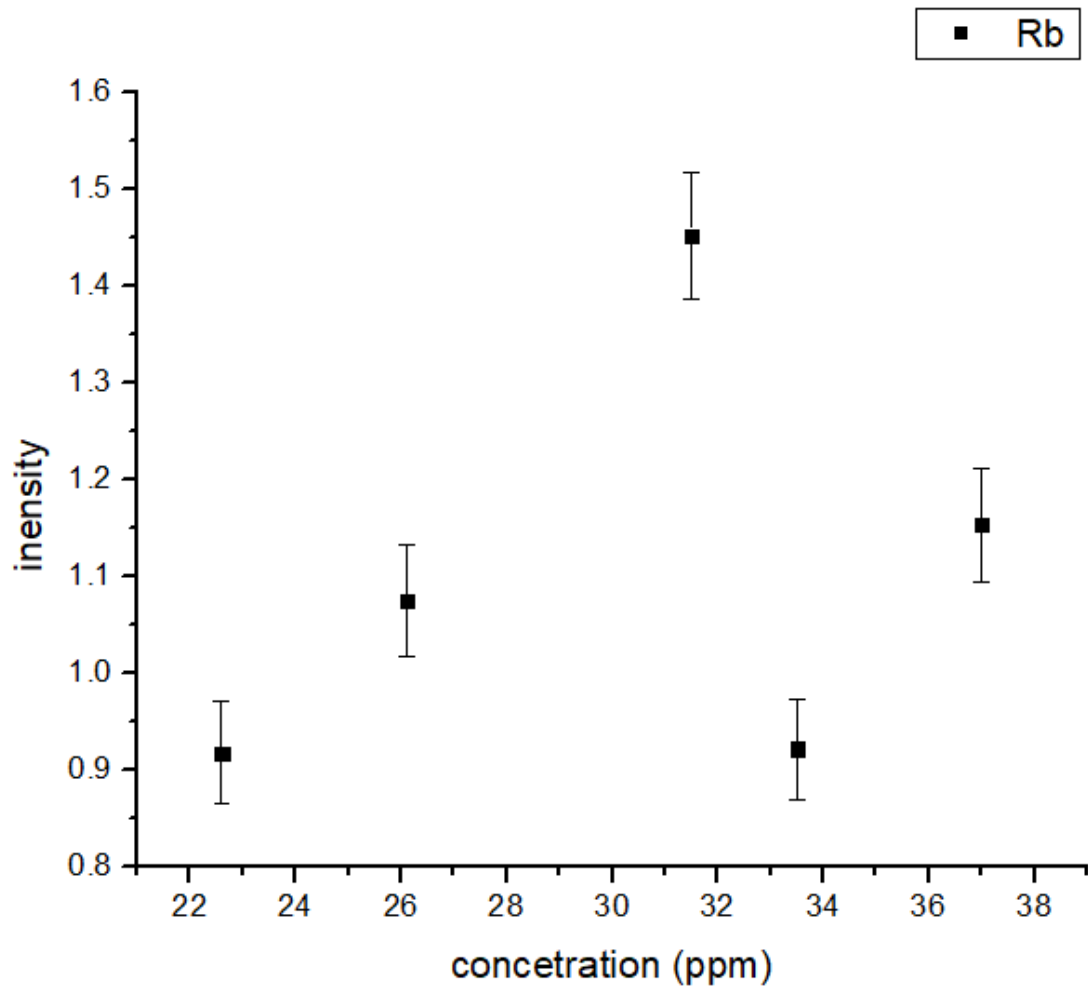
Τα πειραματικά σημεία για το Zr αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις μία τάξη μεγέθους κάτω των ορίων ανίχνευσης. Επομένως, τα γεγονότα που μετρήθηκαν στην ενέργεια της φωτοκορυφής πιθανότατα δεν προέρχονται από φθορισμό του Zr στα δείγματα. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από την αντικανονική (πτωτική) τάση των πειραματικών σημείων. Το σφάλμα εδώ εντοπίζεται μάλλον στην σύμπτωση της K_{α} κορυφής του Zr με την K_{β} του Sr, σε συνδυασμό και με τις ελάχιστες συγκεντρώσεις Zr. Επομένως τα πειραματικά σημεία επηρεάστηκαν καθοριστικά από την συγκέντρωση Sr, υπόθεση που συμβαδίζει με το εύρημα του σημείου μηδενικής συγκέντρωσης και μέγιστης έντασης ακτινοβολίας. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο δείγμα N3 το οποίο περιέχει συγκέντρωση Sr 3-4 φορές υψηλότερη από αυτή των άλλων δειγμάτων.



Σχήμα 54: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Zr, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Rb

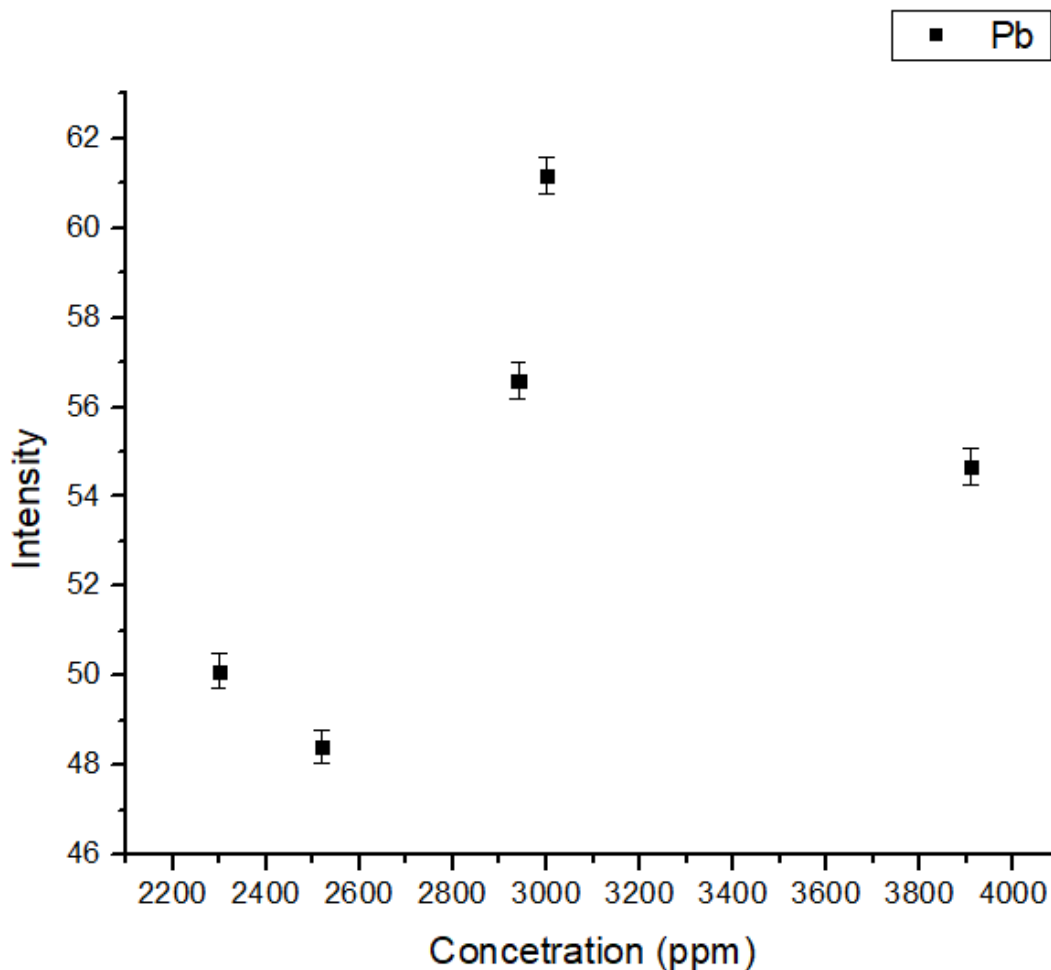
Τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται μια τάξη μεγέθους κάτω των ορίων ανίχνευσης, επομένως δεν αναμένεται να προκύψουν συμπεράσματα. Πέρα των άλλων στατιστικών σφαλμάτων, υπενθυμίζεται ότι οποιαδήποτε ειδική ανομοιογένεια (ως προς το Rb) είναι καθοριστική σε αυτές τις συγκεντρώσεις.



Σχήμα 55: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Rb, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Pb

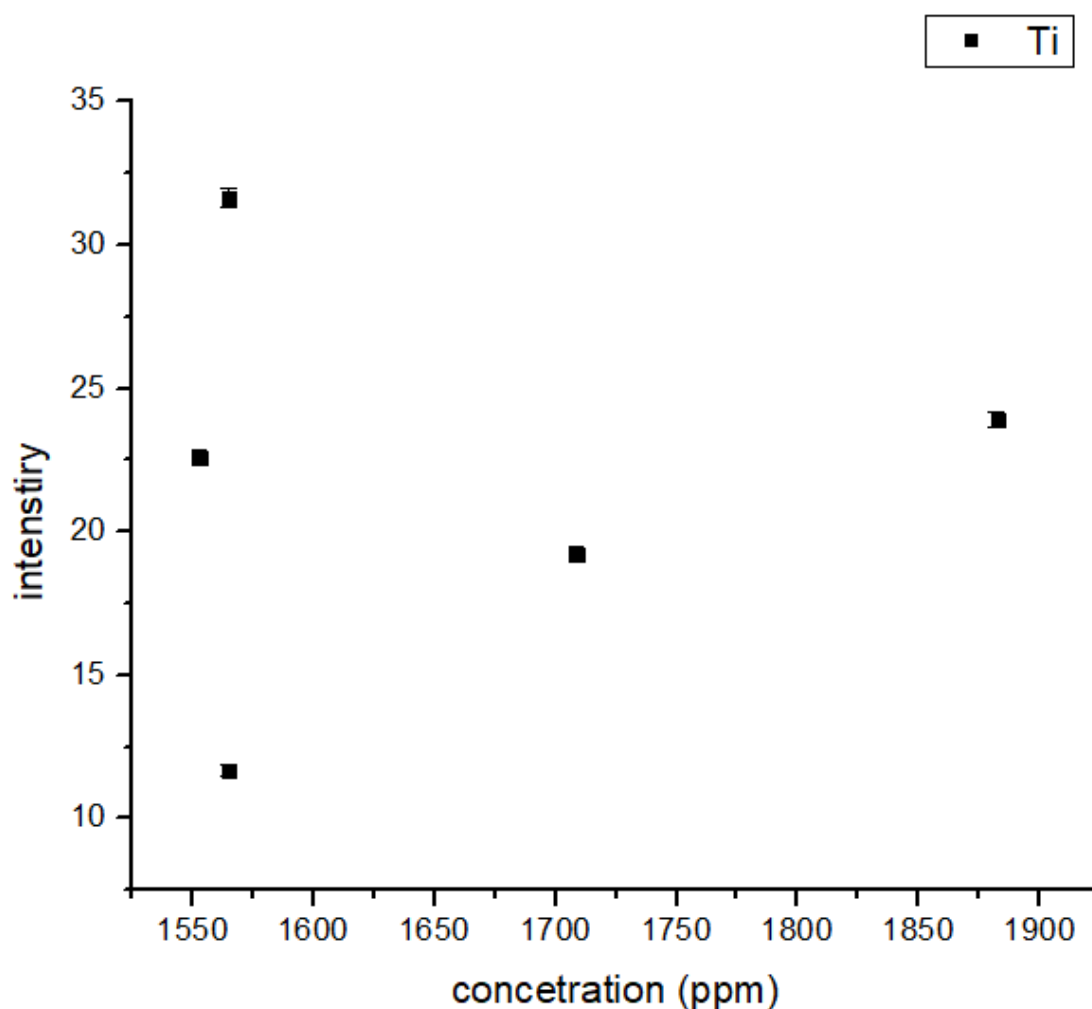
Οι μετρήσεις έγιναν για δείγματα με συγκεντρώσεις μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη των ορίων ποσοτικοποίησης, επομένως είναι αξιοσημείωτη η παντελής έλλειψη γραμμικότητας. Η μόνη σοβαρή υπόθεση που μπορεί να γίνει είναι ότι η αιτία σχετίζεται με το πάχος του δείγματος καθώς η L ακτινοβολία του Pb είναι πιθανό να διαπερνά τα δείγματα. Στην περίπτωση αυτή μικροδιαφορές στο πάχος των δειγμάτων μπορεί να προκαλούν τα τελικά σφάλματα. Δεν μπορούμε πάντως να καταλήξουμε σε σαφή συμπεράσματα, καθότι για το Sr βρέθηκε απόλυτα γραμμική συσχέτιση (αν και η ακτινοβολία φθορισμού του είναι ακόμη υψηλότερης ενέργειας). Παράλληλα Rb και Zr (επίσης υψηλότερες χαρακτηριστικές ενέργειες) εμφάνισαν σοβαρά προβλήματα, τα οποία όμως μπορούσαν να αποδοθούν σε πιο πιθανές αιτίες.



Σχήμα 56: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης Pb, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

Ti

Οι μετρήσεις για το Ti ήταν και στις δύο ομάδες κάτω από τα όρια ανίχνευσης, ενώ σε καμία περίπτωση δεν εμφάνισαν γραμμικότητα. Δεν προκύπτει άμεσα κάποιο συμπέρασμα όσον αφορά την βασική αιτία για αυτό, από την άλλη μετρήσεις κάτω από τα μέσα όρια ανίχνευσης είναι δεν μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα. Φάνηκε ότι υπάρχουν πολλές αιτίες που μπορεί να επηρέασαν το αποτέλεσμα, όπως κάποια ειδική ανομοιογένεια, αλλά και η ανίχνευση γεγονότων φωτοκορυφής που δεν οφείλονται φθορισμό του μελετούμενου στοιχείου.



Σχήμα 57: Ένταση χαρακτηριστικής ακτινοβολίας συναρτήσει συγκέντρωσης K, για τα επιφανειακά δείγματα (N1-N5) από την περιοχή Λαύριο, Αττική

6. Συμπεράσματα – Προοπτικές

Κλείνοντας την παρούσα έρευνα θα κάνουμε μια ανασκόπηση της μελέτης που έγινε, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της με τους στόχους που τέθηκαν αρχικά. Αξιολογείται η επιτυχία των επιμέρους βημάτων, σε σχέση πάντα και με τις δυνατότητες που υπήρχαν. Ακόμη εντοπίζονται, μέσα από τα όρια αυτής της έρευνας, τα σημεία που πρέπει να εστιάσουν επόμενες μελέτες και προσπάθειες για την περαιτέρω βελτιστοποίηση της διάταξης. Τέλος, σχολιάζεται η επάρκεια της υπόθεσης εργασίας (που αφορά τις σχετικές μετρήσεις αγνοώντας τα φαινόμενα μήτρας), καθώς και εναλλακτικές πληρέστερες προσεγγίσεις του προβλήματος.

6.1 Υλικοτεχνική βελτιστοποίηση της διάταξης

Στην μελέτη αυτή επετεύχθη ικανοποιητική βελτιστοποίηση της μετρητικής διάταξης, δεδομένων και των υλικοτεχνικών δυνατοτήτων του εργαστηρίου. Για τον έλεγχο της διάταξης, χρησιμοποιήθηκαν αρχικά (όπου ήταν δυνατό) καθαρά μεταλλικά δείγματα, ώστε να μην υπάρχουν σφάλματα λόγω ανομοιογένειας. Αφού επιβεβαιώθηκε, ότι καλύπτονται οι γενικές απαιτήσεις της διάταξης, προχωρήσαμε στην ακτινοβολήση γεωλογικών δειγμάτων. Με αυτά έγιναν οι ειδικές βελτιστοποιήσεις όπως η επιλογή των συνθηκών ακτινοβολήσης. Τέλος περάσαμε στην ανάλυση των φασμάτων, όπου έπρεπε να αποφασιστεί η μεθοδολογία και τα εργαλεία που θα χρησιμοποιηθούν.

Όσον αφορά την βάση στήριξης η κατασκευή της φαίνεται να εξασφαλίζει τα ζητούμενα. Ιδιαίτερος η επαναληψιμότητα των μετρήσεων αποδείχθηκε απόλυτα ικανοποιητική. Η εστίαση ελέγχθηκε και φαίνεται να είναι σωστή, δεν καταφέραμε ωστόσο να καταγράψουμε το προφίλ της τελικής δέσμης. Ένας εύκολος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό θα ήταν η προσάρτηση στην βάση και ακτινοβολήση ραδιογραφικού υλικού. Έτσι, μπορεί να ελεγχθούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δέσμης που φτάνει στο δείγμα. Κάτι τέτοιο θα είναι χρήσιμο, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάλυσης μικρών περιοχών σε ένα μεγαλύτερο δείγμα, τόσο για ποσοτικούς ελέγχους των συστατικών του, όσο και για έλεγχο της επιφανειακής ομοιογένειας. Η τελευταία μάλιστα μπορεί να αναλυθεί ακόμη και για πιο περίπλοκα δείγματα, ανεξαρτήτως της αξιοπιστίας της ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης. Πάντως, έχοντας εξασφαλίσει την

επαναληψιμότητα των μετρήσεων, η διάταξη καθίσταται κατάλληλη για ποσοτικές αναλύσεις. Τυχόν προβλήματα λοιπόν μπορούν να εντοπιστούν σε επόμενα βήματα, όπως η δυνατότητα σχετικών μετρήσεων να προσδιορίσουν πολυσύνθετα δείγματα, όπου λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μήτρας.

Οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάλυση ενός συνόλου στοιχείων, καθορίστηκαν επίσης με ικανοποιητικό τρόπο. Προσδιορίστηκε ένας τρόπος αξιολόγησης της ποιότητας του φάσματος, στη βάση της κοινής πρακτικής στην φασματοσκοπία, δηλαδή της σύγκριση του σήματος με το υπόβαθρο. Με βάση αυτό, αξιολογήθηκαν οι εναλλακτικές επιλογές μεταξύ των διαθέσιμων φίλτρων. Εδώ υπάρχουν ακόμη περιθώρια βελτίωσης, μέσω της κατασκευής κάποιων επιπλέον μονοχρωματόρων, αναλόγως των ζητούμενων κάθε φορά εφαρμογών. Για παράδειγμα στα γεωλογικά δείγματα, ένα φίλτρο Fe μπορεί να μειώσει την ένταση αυτής της κορυφής στο φάσμα και να ενισχύσει τις κορυφές ελαφρύτερων στοιχείων. Μέσω της επιλεκτικής διέγερσης λοιπόν, μπορεί να γίνει δυνατή η ανάλυση των V και Cr, που αν και αποτελούν συστατικά του δείγματος δεν μπορούν να αναλυθούν με τις παρούσες συνθήκες στις συγκεντρώσεις όπου βρίσκονται. Επιπλέον μπορεί να βελτιωθεί η ποιότητα του φάσματος για το Ti, που σε αυτή την μελέτη αποδείχθηκε αναξιόπιστη η ανάλυση του, κυρίως λόγω των ορίων ανίχνευσης. Όμως αυτά αναμένεται να βελτιωθούν αν ενισχυθεί κάπως η κορυφή του Ti. Τέλος, αν και η διάταξη δεν συστήνεται γενικά για τη μελέτη των ελαφρών στοιχείων, μπορεί να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της σε αυτά. Συστήνεται να επιχειρηθεί το πείραμα σε ατμόσφαιρα He (ή με flushing He) για στοιχεία ελαφρύτερα του Ti. Με τον έλεγχο θα αποδειχθεί αν υπάρχει τελικά δυνατότητα ανάλυσης των Al και Si με την πειραματική μας διάταξη.

Άλλος βασικός περιορισμός με την παρούσα διάταξη ήταν ο τρόπος μονοχρωματισμού της δέσμης. Θα μπορούσε να γίνει προσαρμογή της διάταξης, ώστε να μονοχρωματίζεται η δέσμη μέσω σκέδασης. Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται πολύ καλύτερος μονοχρωματισμός, αφού η διεγείρουσα δέσμη περιλαμβάνει μόνο την χαρακτηριστική ακτινοβολία του υλικού σκέδασης. Μάλιστα, με μια κατάλληλη κατασκευή, μπορούν να εναλλάσσονται οι μονοχρωμάτορες – σκεδαστές με ευκολία, ώστε να εκμεταλλευτεί τελικά κανείς σε μεγαλύτερο βαθμό την επιλεκτική διέγερση. Επιπροσθέτως, μπορεί να στηθεί η διάταξη με τρόπο που η αρχική, η σκεδαζόμενη από τον μονοχρωμάτωρα και η σκεδαζόμενη από το δείγμα δέσμη, να είναι κάθετες

μεταξύ τους. Η υλοποίηση αυτή είναι διαδεδομένη στα συστήματα ED-XRF, διότι η δέσμη πολώνεται και εξασθενούν σημαντικά τα σήματα του υποβάθρου. Παράλληλα η χαρακτηριστική ακτινοβολία του δείγματος φθάνει κανονικά στον ανιχνευτή, με αποτέλεσμα το τελικό φάσμα να είναι πολύ καθαρό. Οι διαδοχικές σκεδάσεις ωστόσο θα εξασθενίσουν σημαντικά τη δέσμη. Για τον λόγο πρέπει να εκτιμηθεί αν επαρκεί η αρχική ισχύς της πηγής μας (η οποία είναι μικρής ισχύος), ώστε να φθάνει ικανοποιητικό ρεύμα φωτονίων στο δείγμα. Είναι πολύ πιθανό η ακτινοβολία αν και πολωμένη και πολύ καλά μονοχρωματισμένη, να μην επαρκεί για να πάρουμε φάσματα ικανοποιητικής στατιστικής σε πρακτικούς χρόνους.

Τα όρια ανίχνευσης της πειραματικής διάταξης προσδιορίστηκαν για ένα σύνολο γεωλογικών δειγμάτων κοινού πυρήνα καθώς και επιφανειακά κοινής προέλευσης. Τα όρια ανίχνευσης παρουσίασαν, μεγάλες αποκλίσεις για τα ελαφρά στοιχεία μήτρας, ενώ για τα βαρύτερα ιχνοστοιχεία ήταν παρεμφερή. Συμπεράναμε ότι δεν μπορούν να οριστούν τα όρια ανεξαρτήτως του αναλυόμενου δείγματος. Ίσως από την ανάλυση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων να διαμορφωθούν χρήσιμες στατιστικές εκτιμήσεις για το εύρος των ορίων ανίχνευσης.

6.2 Μελέτη δειγμάτων κοινού πυρήνα και επιφανειακής δειγματοληψίας

Σε αυτή την μελέτη επιδιώξαμε την παράκαμψη των φαινομένων μήτρας κατά την ποσοτική ανάλυση γεωλογικών δειγμάτων. Έγινε δηλαδή η υπόθεση εργασίας, ότι δείγματα κοινού γεωλογικού πυρήνα μπορούν να αναλυθούν με σχετικές μετρήσεις. Στην παρούσα μελέτη προκύπτει, ότι όντως πολλά στοιχεία παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από την απλή γραμμική σχέση, και η εκτίμηση τους μέσω αυτής θα έδινε αποδεκτά σφάλματα. Η γενικότητα βέβαια αυτής της υπόθεσης εργασίας, μένει να επαληθευθεί σε επόμενες μελέτες ανάλυσης δειγμάτων κοινού πυρήνα. Κάτι τέτοιο θα σήμαινε πως μπορεί να αξιοποιηθεί η διάταξη μας για την ανάλυση δειγμάτων, η έρευνα των οποίων στηρίζονταν μέχρι τώρα αποκλειστικά στην ανάλυση τους από εξωτερικά πιστοποιημένα εργαστήρια. Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα ενός πυρήνα θα μπορούσαν να αναλυθούν εν μέρη με σχετικές μετρήσεις, εάν διαθέταμε απόλυτες μετρήσεις για κάποια από αυτά. Αυτές είναι απαραίτητες για τη βαθμονόμηση της σχετικής μέτρησης.

Αποδείχθηκε ότι η σχετική μέτρηση ήταν ικανοποιητική ως επί τω πλείστον όταν τα πειραματικά δεδομένα υπερβαίνουν τα όρια ανίχνευσης/ ποσοτικοποίησης.

Ενώ, αν και πολλές φορές το φάσμα ποιοτικά μοιάζει ικανοποιητικό και για συγκεντρώσεις κάτω των ορίων ανίχνευσης, τα ποσοτικά αποτελέσματα γι' αυτά είναι μάλλον αναξιόπιστα. Πιθανή αιτία για το παράδοξο της παρατήρησης κορυφής κάτω του ορίου ανίχνευσης ενός στοιχείου, είναι τα γεγονότα που ανιχνεύονται να οφείλονται σε κορυφές ανώτερης τάξης άλλων στοιχείων ή σκέδαση ακτινοβολίας. Από την άλλη υπενθυμίζεται ότι λαμβάνεται υπ' όψη ο μέσος όρος των ορίων ανίχνευσης για κάθε ομάδα δειγμάτων, τα οποία πρακτικά παρουσιάζουν διακυμάνσεις από δείγμα σε δείγμα. Σε κάθε περίπτωση μετρήσεις κοντά στα όρια ανίχνευσης ενέχουν μεγαλύτερη αβεβαιότητα, γι' αυτό δοκιμάσαμε να θέσουμε το διπλάσιο αυτού του ορίου ως συντελεστή ασφαλείας για την ποσοτική ανάλυση δειγμάτων. Για το όριο ποσοτικοποίησης που ορίσαμε δεν προέκυψε άμεσα κάποιο ισχυρό συμπέρασμα, λόγω και της κατανομής των πειραματικών σημείων. Τα όρια ποσοτικοποίησης μπορούν να διερευνηθούν σε επόμενες μελέτες, εφόσον βρεθεί πλήθος δειγμάτων με συγκεντρώσεις κατανεμημένες μεταξύ των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, καθώς και πάνω από αυτά. Μια εναλλακτική ιδέα για το όριο ποσοτικοποίησης, θα ήταν να οριστεί συναρτήσει της τυπικής απόκλισης και του μέσου όρου των ορίων ανίχνευσης.

Τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά για ένα πλήθος στοιχείων. Όμως φάνηκαν τα όρια της σχετικής μέτρησης, με την διαπίστωση μεν γραμμικής συσχέτισης, αλλά και σημαντικών αποκλίσεων από αυτή, όπως συνέβη με κάποια μέταλλα (όπου η στατιστική αβεβαιότητα ήταν δεύτερης τάξης). Τα φαινόμενα μήτρας εκεί φαίνεται να είναι καθοριστικά και πιθανό να προέρχονται από την χρονολογική εξέλιξη της μήτρας. Περαιτέρω έρευνα μπορεί να γίνει ώστε να διαπιστωθεί αν σε περιοχές ή χρονολογικές περιόδους με σταθερή ανθρωπογενή δραστηριότητα ελαχιστοποιούνται οι γραμμικές αποκλίσεις των μετάλλων. Από την άλλη, για κάποια από τα στοιχεία το πρόβλημα δεν φαίνεται να οφείλεται σε φαινόμενα μήτρας και τη σχετική υπόθεση εργασίας. Αντ' αυτού, οφείλεται μάλλον σε ειδικές ανομοιογένειες και φυσικά τα όρια ανίχνευσης της διάταξης, που όπως είπαμε έχουν κάποια περιθώρια βελτίωσης. Επιπλέον υπάρχουν σφάλματα που συνδέονται με την συνύπαρξη στοιχείων, αλλά δεν αποτελούν φαινόμενα μήτρας, όπως για παράδειγμα η μαθηματική σύμπτωση κορυφών.

Εφόσον αποδείχθηκε σε αυτή την μελέτη, ότι είναι δυνατή η σχετική μέτρηση πολλών στοιχείων για τα δείγματα ενός πυρήνα, μένει να επιβεβαιωθεί αυτό και στις

επόμενες μελέτες. Ακόμη η μέτρηση δειγμάτων (κοινού πυρήνα) με υψηλότερες συγκεντρώσεις κάποιων ιχνοστοιχείων, πιθανά να οδηγήσει σε συμπεράσματα για τις αιτίες που δεν εμφανίστηκε γραμμική συμπεριφορά σε κάποια από αυτά. Εάν το πρόβλημα διορθωθεί κατά την ποσοτικοποίηση υψηλότερων συγκεντρώσεων, τότε μάλλον δεν ήταν καθοριστικά τα φαινόμενα μήτρας, αλλά τα όρια ανίχνευσης και ειδικές ανομοιογένειες. Προκύπτει έτσι η δυνατότητα να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η υπόθεση εργασίας.

Από την ανάλυση των μετρήσεων για επιφανειακά δείγματα προκύπτουν κάποια εντυπωσιακά συμπεράσματα. Πολλά στοιχεία όχι μόνο ακολουθούν γραμμική σχέση, αλλά για κάποια από αυτά εκτιμήθηκαν και παρόμοιες παράμετροι με αυτές για τα δείγματα του πυρήνα. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να διευρύνει σημαντικά το πεδίο εφαρμογής των σχετικών μετρήσεων, καθώς αναφερόμαστε σε τελείως διαφορετικά δείγματα. Ωστόσο είναι πολύ πιθανό να πρόκειται για απλή σύμπτωση, οπότε δεν μπορούν να γίνουν άμεσα τόσο μεγάλες υποθέσεις χωρίς μια εκτενή μελέτη πάνω σε αυτό το πρόβλημα. Επιπλέον η διαπίστωση γραμμικής συσχέτισης και σε αυτά τα δείγματα, καταδεικνύει ότι είναι πιθανό να παρουσιάζουν παρόμοια μήτρα. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να αποδοθεί στο ότι είναι επιφανειακά, και είναι μάλλον η ανθρωπογενής δραστηριότητα στον τόπο δειγματοληψίας, που παίζει καθοριστικό ρόλο. Στην συγκεκριμένη περίπτωση μάλιστα τα δείγματα ήταν υποθαλάσσια ιζήματα από τον κόλπου Λαυρίου, επομένως υπάρχει η περίπτωση τα υποθαλάσσια ρεύματα να προκαλούν επαρκή ανάδευση του πυθμένα, στο εσωτερικό του κόλπου, ώστε να διαχέονται απορρίμματα ανθρωπογενούς δραστηριότητας, δημιουργώντας τελικά παρόμοια μήτρα στα δείγματα του κόλπου.

Σε αυτή την έρευνα μελετήθηκε ένας περιορισμένος αριθμός δειγμάτων, 6 κοινού πυρήνα και 5 επιφανειακά, με τις τελικές βέλτιστες συνθήκες. Έτσι προέκυψαν τα πρώτα συμπεράσματα και κατευθύνσεις. Με την ανάλυση περισσότερων δειγμάτων (υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες) μπορεί να διαμορφωθεί μελλοντικά μια μεγαλύτερη «βιβλιοθήκη προτύπων». Όπως φαίνεται τα πρώτα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, συμπέρασμα που βασίζεται όμως σε ένα μικρό αριθμό δειγμάτων. Η δημιουργία μιας βιβλιοθήκης φασμάτων, θα ήταν χρήσιμη για την περαιτέρω επαλήθευση των υποθέσεων που γίνονται, και πιθανά τη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογής των σχετικών μετρήσεων. Επιπλέον, μια βιβλιοθήκη φασμάτων θα ήταν χρήσιμη για τη σωστή βαθμονόμηση των μετρήσεων, με την προϋπόθεση να

συγκρίνονται «συμβατά» δείγματα. Ακόμη, διαθέτοντας κανείς περισσότερα δεδομένα θα μπορούσε να προσδιορίσει καλύτερα και τα όρια των σχετικών μετρήσεων. Η αξιοποίηση τεχνητών νευρωνικών δικτύων μπορεί υποβοηθήσει σημαντικά αυτή την έρευνα. Πιο συγκεκριμένα, την κατάταξη μιας μεγάλης βιβλιοθήκης δειγμάτων σε ομάδες, με βάση ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά, αρκετά για είναι αξιοποιήσιμα σε σχετικές μετρήσεις.

6.3 Προοπτικές χρήσης διορθωτικών παραμέτρων και άλλου λογισμικού

Στην παρούσα έρευνα έγιναν αποκλειστικά σχετικές μετρήσεις, οπότε δεν προσεγγίσαμε το πρόβλημα της μαθηματικής διόρθωσης των φαινομένων μήτρας. Αυτό έγινε τόσο για να αξιολογηθεί η δυνατότητα να αγνοηθούν για κάποιο πεδίο εφαρμογής, όσο και γιατί απαιτεί μια ήδη βελτιστοποιημένη διάταξη. Με δεδομένη την πρόοδο που υπήρξε στη βελτιστοποίηση, θα ήταν καλό να επιδιώξει κανείς μελλοντικά μια πιο σύνθετη και πλήρη ανάλυση. Αρχικά μπορεί να προστεθούν διορθώσεις στοχευμένες σε κάποια στοιχεία. Για παράδειγμα, η K_{α} κορυφή του Zr που εμπεριέχει την K_{β} του Sr, θα μπορούσε να διορθωθεί με έναν όρο που την συσχετίζει με την ένταση της K_{α} του Sr. Η μέτρηση του Sr αποδεικνύεται πολύ ακριβής, επομένως μειώνεται ο κίνδυνος να δημιουργήσουμε (μέσω της επιδιωκόμενης διόρθωσης) μεγαλύτερα σφάλματα στο τελικό αποτέλεσμα. Παρόμοια μεθοδολογία για την κορυφή του Zn δυσχεραίνεται μάλλον από την αβεβαιότητα μέτρησης του Cu. Ακόμη για τα μέταλλα, θα μπορούσε να προσθέσει κανείς στο γραμμικό μοντέλο, όρους δεύτερης τάξης που να συσχετίζουν την συγκέντρωση ενός μετάλλου και με τις φωτοκορυφές κάποιων άλλων μετάλλων. Έτσι θα δοκιμαστεί αν τα φαινόμενα μήτρας εντείνονται γι' αυτά, που βρίσκονται σε μικρό εύρος ενεργειών και έχουν υψηλές αποδόσεις φθορισμού.

Πέραν όλων αυτών μπορεί να γίνει μια μελέτη ειδικά για τα φαινόμενα μήτρας. Αυτή θα περιελάμβανε ανάλυση δειγμάτων δύο ή περισσότερων συστατικών, με διαφορετικές αναλογίες μεταξύ αυτών ώστε να καλυφθεί ένα μεγάλο φάσμα αλληλουχίας συστατικών. Η ανάλυση μπορεί να εστιάσει στην συσχέτιση των συγκεντρώσεων με την απόκλιση της έντασης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από την γραμμική συμπεριφορά. Έτσι, μπορεί να φανεί αν τα φαινόμενα μήτρας μπορούν να αγνοηθούν σε κάποια εύρη συγκεντρώσεων και συστατικών.

Επόμενο βήμα είναι να προχωρήσει κανείς στην γενικευμένη χρήση στοιχειωδών παραμέτρων για τη διόρθωση των φαινομένων μήτρας. Ωστόσο το πρόβλημα μπορεί να γίνει υπερβολικά σύνθετο κατά τη μελέτη γεωλογικών δειγμάτων, με τις διορθώσεις να πολλαπλασιάζουν και να μεγεθύνουν σφάλματα, αντί να λύνουν το πρόβλημα. Προτείνεται αντ' αυτού, να δοκιμαστούν πρώτα διορθωτικές παράμετροι σε απλούστερα δείγματα (πχ 5 συστατικών) με κορυφές καλής στατιστικής, ώστε να αξιολογηθεί η μεθοδολογία επί της αρχής. Άλλωστε για την ποσοτική ανάλυση με εκτίμηση θεμελιωδών παραμέτρων, απαιτείται ο πλήρης προσδιορισμός του δείγματος, κάτι που για τα γεωλογικά δείγματα (>30 συστατικά) δεν είναι δεδομένο ούτε με τις τελευταίες βελτιστοποιήσεις που έγιναν. Ακόμη, τυχόν λανθασμένες εκτιμήσεις κάποιων στοιχείων, έχουν την τάση να διαδίδουν τα σφάλματα τους πολλαπλασιασμένα με τις στοιχειώδεις παραμέτρους, αλλοιώνοντας πλήρως τα τελικά αποτελέσματα.

Σε αυτή την έρευνα, χρησιμοποιήθηκε για την φασματική ανάλυση τόσο το λογισμικό XRS-FP που συνόδευε την διάταξη, όσο και το SpectreW. Το πρώτο κατά κύριο λόγο για την καταγραφή των φασμάτων, ποιοτική ανάλυση και αφαίρεση του υποβάθρου, ενώ το δεύτερο για την ολοκλήρωση και εκτίμηση των φωτοκορυφών. Το XRS-FP έχει φτιαχτεί ειδικά για την ποσοτική ανάλυση φασμάτων φθορισμού και παρέχει μια σειρά από επιπλέον δυνατότητες που μπορεί να φανούν χρήσιμες. Στην έρευνα μας επιβεβαιώσαμε, ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός των άλλων και για σχετικές μετρήσεις, παρέχοντας ένα εργαλείο εφαρμογής της μεθοδολογίας που ακολουθήσαμε, με πιο μαζικό και γρήγορο τρόπο. Για το λόγο αυτό δεν αξιοποιήθηκαν πιο σύνθετες λειτουργίες του, οι οποίες μπορούν όμως να δοκιμαστούν και να αξιολογηθούν σε επόμενη μελέτη.

Η σωστή ανάλυση των φασμάτων είναι καθοριστικής σημασίας για τα τελικά αποτελέσματα. Η τεχνική βελτιστοποίησης της πειραματικής διάταξης είναι δεδομένο ότι περιορίζεται από τις υλικοτεχνικές δυνατότητες μας, όπως η ισχύς της πηγής και η διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή. Από την άλλη υπάρχουν περιθώρια στην επεξεργασία των φασμάτων που αξίζει να διερευνηθούν. Η αφαίρεση του υποβάθρου καθώς και η προσαρμογή κανονικών κατανομών μπορεί να φαίνονται τετριμμένες διαδικασίες, αλλά γνωρίζουμε ότι δεν γίνονταν πάντοτε με μεγάλη ακρίβεια από τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν. Θα μπορούσε να δοκιμαστεί κάποιο τρίτο λογισμικό για τη φασματική ανάλυση, ώστε να βελτιωθούν τα ποσοτικά αποτελέσματα. Ακόμη

και αν δεν επιτευχθεί αυτό, θα αξιολογηθούν έτσι τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι δεν υπάρχουν ιδιαίτερα περιθώρια βελτιστοποίησης σε αυτά. Το πρόγραμμα PyXRF φαίνεται κατάλληλο για την ανάλυση των φασμάτων για σχετικές μετρήσεις (απαιτεί όμως μετατροπή του φάσματος σε διαφορετική μορφή αρχείου). Επιπλέον το PyPMCA διατίθεται δωρεάν και παρέχει δυνατότητες παρόμοιες με αυτές του XRS-FP, όπως εκτίμηση διορθωτικών παραμέτρων. Μάλιστα πιθανά να παρέχει μεγαλύτερο έλεγχο σε αυτή την διαδικασία, αν και ίσως θα είναι δυσκολότερη η εκτίμηση κάποιων εξειδικευμένων παραμέτρων της διάταξης (ενώ το XRS-FP έχει σχεδιαστεί σε συνεργασία με τον κατασκευαστή αυτής).

7. Βιβλιογραφία

- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2007). Handbook of practical X-ray fluorescence analysis: Springer Science & Business Media.
- Buhrke, V. E., Jenkins, R., Smith, D. K., & Kingsley, D. (1998). Practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis: Wiley-VCH.
- Ernst, T., Berman, T., Buscaglia, J., Eckert-Lumsdon, T., Hanlon, C., Olsson, K., . . . Valadez, M. J. X. R. S. (2014). Signal-to-noise ratios in forensic glass analysis by micro X-ray fluorescence spectrometry. 43(1), 13-21.
- Jenkins, R. (1995). Quantitative X-ray spectrometry: CRC Press.
- Ramachandran, V. S., & Beaudoin, J. J. (2000). Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications: Elsevier.
- Ντέμου, Ε. (2015). Εγκατάσταση και ρύθμιση βέλτιστης λειτουργίας φασματομέτρου ακτίνων-Χ. National Technical University of Athens,
- Pappa, F. (2018). Study and Dispersion of Radionuclides and Heavy Metals in Coastal Areas of Greece, Characterized by Active and Past Mining Activities.
- XRS-FP Software Guide - Amptek v.6.4.4