

Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης Ορυκτών Υλών

ΔΙΔΑΣΚΟΝΤΕΣ

Ιωάννης Ηλιόπουλος, Καθηγητής

Σταύρος Καλαϊτζίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Παρασκευή Λαμπροπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια

Χαρίλαος Τσίκος, Επίκουρος Καθηγητής

Ακαδημαϊκό Έτος 2023-2024

Στόχοι του μαθήματος (1)

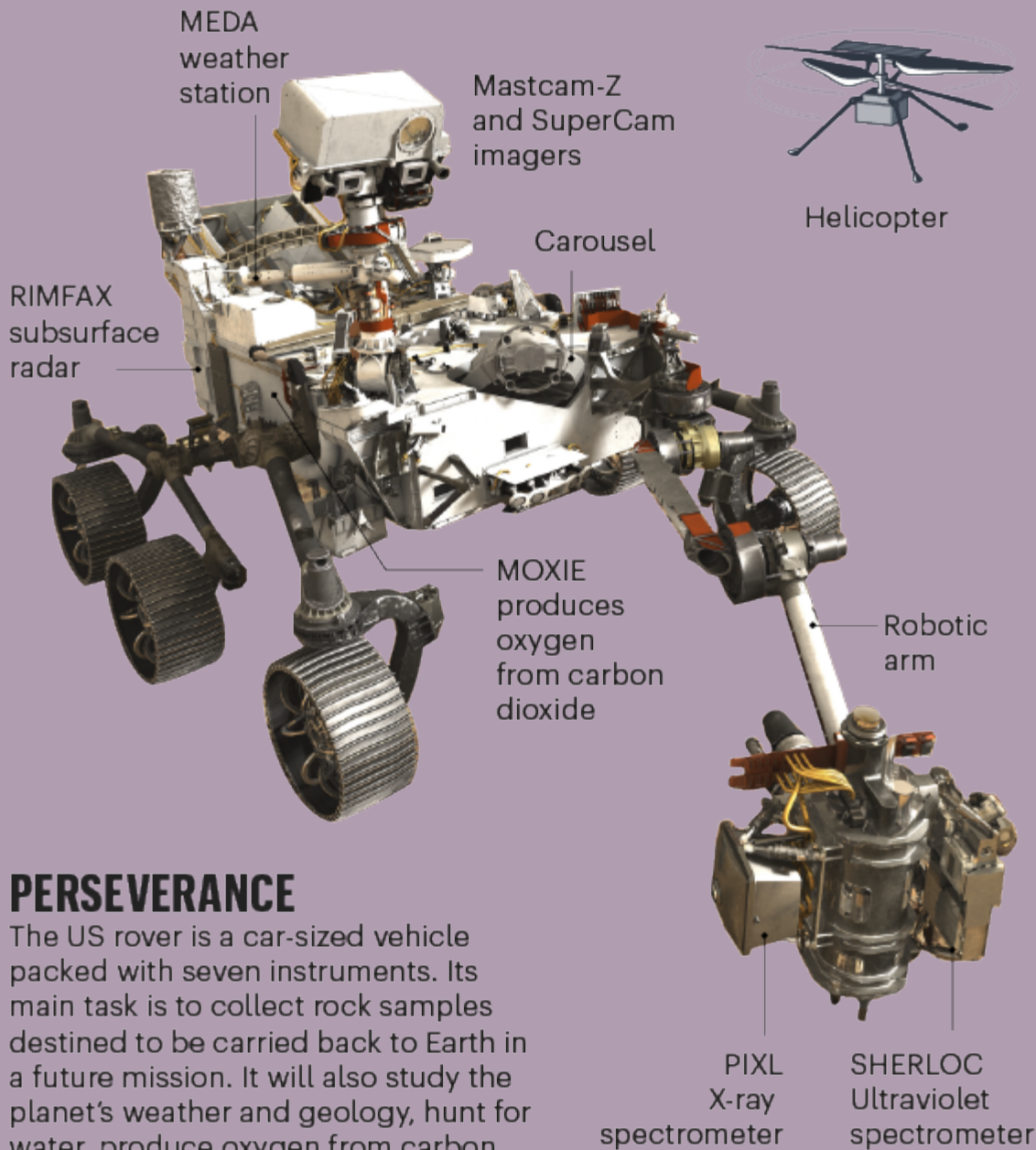
... scientific measurements, often involving absorption or emission of radiation in different parts of the electromagnetic spectrum, are not only powerful tools for the characterization of matter, but are also the mean of understanding and quantifying a variety of phenomena that are important for modern everyday life and past human achievements, from the perception of colour to the heat loss from buildings, from pyrotechnologies used in the technological transformation of natural materials to the behaviour of bones after burial.

G. Artioli (2010)

Στόχοι του μαθήματος (1)

... οι επιστημονικές μετρήσεις, που συνήθως συμπεριλαμβάνουν απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας σε διαφορετικά τμήματα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, αποτελούν όχι μόνο ισχυρά εργαλεία για να χαρακτηρίσουμε την ύλη, αλλά και το μέσο για να κατανοήσουμε και να ποσοτικοποιήσουμε μια ποικιλία φαινομένων που είναι σημαντικά για την καθημερινή σύγχρονη ζωή και τα ανθρώπινα επιτεύγματα του παρελθόντος, από την αντίληψη των χρωμάτων έως τη διαρροή θερμότητας από κτίρια, από την πυροτεχνολογία που χρησιμοποιείται για την τεχνολογική μετατροπή των φυσικών υλικών έως τη συμπεριφορά των οστών μετά την ταφή τους.

G. Artioli, Padova 2010



Το πρώτο rover που θα χρησιμοποιήσει και τις 5 αισθήσεις !!!

- **Όραση:** 18 κάμερες
- **Αφή:** ρομποτικός βραχίονας και πυρηνολήπτης
- **Γεύση:** PIXL – planetary instrument for X-ray lithochemistry
- **Όσφρηση:** Supercam instrument vaporizing samples at a distance of up to 20 metres to 'sniff' their mineral composition
- **Ακοή:** καταγραφή μέσω δύο μικροφώνων και αποστολή ήχου

PERSEVERANCE

The US rover is a car-sized vehicle packed with seven instruments. Its main task is to collect rock samples destined to be carried back to Earth in a future mission. It will also study the planet's weather and geology, hunt for water, produce oxygen from carbon dioxide, record sounds for the first time and test a solar-powered helicopter.

Στόχοι του μαθήματος (2)

- Ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για
 - τη δομή των ορυκτών
 - τη χημική τους σύσταση
 - τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους *εκείνα δηλ. που προσδιορίζουν τη χρήση τους ως πρώτων υλών για την παραγωγή προϊόντων που είναι απαραίτητα για τη διατήρηση του σημερινού μας βιοτικού επιπέδου (π.χ. μέταλλα, κράματα, τσιμέντο, σκυρόδεμα, φυσικοί λίθοι, γυαλιά, χρώματα, χαρτιά, αρχαιολογικά υλικά, κ.α.)*

Στόχοι του μαθήματος (3)

- Μετρήσεις φυσικών ιδιοτήτων γεωλογικών δειγμάτων:
 - Μικροσκόπιο ή στερεοσκόπιο
 - Απλά μηχανικά μέσα (ζυγοί, πυκνόμετρα, μικροσκληρόμετρα κ.α.)
 - Ηλεκτρικές συσκευές και πολύπλοκα ηλεκτρονικά όργανα

Στόχοι του μαθήματος (4)

- Θεμελιώδεις αρχές της φυσικής ή της χημείας.
- Απαραίτητες πληροφορίες για τις βασικές αρχές πάνω στις οποίες στηρίζονται οι μέθοδοι ή η λειτουργία των οργάνων που χρησιμοποιούμε.
- Μεγάλος αριθμός αναλυτικών οργάνων. Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι.

Η ανάγκη για ορυκτά (1)

- Χρησιμοποιούμε τεράστιες οι ποσότητες ορυκτών ή προϊόντων που κατασκευάζονται από αυτά.
- Αδύνατη η διατήρηση του σημερινού μας βιοτικού επιπέδου χωρίς την κατανάλωση ορυκτών.
- Κάποια ορυκτά χρησιμοποιούνται στην φυσική τους μορφή λόγω κάποιας συγκεκριμένης πολύτιμης ιδιότητας (Διαμάντι: σκληρότητα. Άργιλοι: πλαστικότητα. Μαρμαρυγίες: θερμομόνωση).
- Άλλα ορυκτά μπορεί να μην έχουν άμεση αξία, μπορεί να περιέχουν όμως χημικά συστατικά μεγάλης αξίας (πχ. $\text{CuFeS}_2 \rightarrow 34\% \text{Cu}, \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Η ανάγκη για ορυκτά (2)

- Δεν υπάρχει δραστηριότητα της ζωής μας που να μην εξαρτάται κατά τον έναν ή τον άλλο τρόπο από την ομαλή προμήθεια ποικίλων ορυκτών. Π.χ. Γεωργική παραγωγή
- Ο ολικός ορυκτός πλούτος που χρησιμοποιείται σε μια χώρα αποτελεί δείκτη ευημερίας της.
- Συνεχώς ανακαλύπτονται νέες χρήσεις για τα ορυκτά (π.χ. $ZrSiO_4 \rightarrow$ ζirkονία και Hf, $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$).
- Σπανίως ορυκτά παύουν να έχουν εμπορική αξία (π.χ. οψιδιανός).

Πηγές ορυκτών (1)

TABLE 1.3

Average chemical composition of the earth's crust (to mineable depth)

<i>Element</i>	<i>Crustal average</i>
<i>Major elements (per cent):</i>	
Oxygen	46.60
Silicon	27.72
Aluminium	8.13
Iron	5.00
Magnesium	2.09
Calcium	3.63
Sodium	2.83
Potassium	2.59
Titanium	0.44
Phosphorus	0.10
Manganese	0.09

Selected minor elements (those likely to be of economic value) (parts per million):

Carbon	200
Fluorine	625
Sulphur	260
Chlorine	130
Vanadium	135
Chromium	100
Cobalt	25
Nickel	75
Copper	55
Zinc	70
Strontium	375
Zirconium	165
Niobium	20
Molybdenum	1.5
Silver	0.07
Tin	2
Tungsten	1.5
Platinum	0.01
Gold	0.004
Mercury	0.08
Lead	13
Uranium	1.8

Πηγές ορυκτών (2)

- Σχεδόν όλα τα ορυκτά εξορύσσονται από το φλοιό της Γης από βάθος μέχρι ~5km (ή από ανακύκλωση, γνωστή από την εποχή του χαλκού!), .
- Ευτυχώς δεν υπάρχει ομοιόμορφη σύσταση των πετρωμάτων του φλοιού.
- Πολλά πετρώματα περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις στοιχείων ή ορυκτών. Όταν τα ορυκτά έχουν οικονομική αξία, οι φυσικές αυτές συγκεντρώσεις ονομάζονται κοιτάσματα.

Πηγές ορυκτών (3)

- Παλαιότερα ήταν εύκολο να βρει κανείς κοιτάσματα ορυκτών από τα οποία θα μπορούσε με απλές μεθόδους να πάρει το χρήσιμο υλικό.
- Σήμερα τα προϊόντα της εξόρυξης αποτελούν μίγμα χρησίων και αχρήστων ορυκτών που δεν έχει άμεση αξία.

Πηγές ορυκτών (4)

TABLE 1.4
Qualities of some typical materials: as mined, and as sold

<i>Material</i>	<i>Quality as mined</i>	<i>Usual saleable quantity</i>	<i>Typical customer</i>
Gravel	Wide size range	Closely graded sizes	Civil engineer
Iron ore	20–55% iron occurring as a number of iron-rich minerals: wide size range	Greater than 55% iron – in coarse fragments	Metallurgist
Tin ore	0.01–1% tin in the form of cassiterite (nominally SnO ₂)	Up to 75% tin	Metallurgist
Gold ore	5–15 parts per million (by weight)	Essentially pure gold	Metallurgist, jeweller
Coal	20–90% combustible matter in a wide size range	About 90% combustible matter in graded sizes	Power stations, metallurgist, householder
China clay	20–25% of mixed clay materials	About 100% of a specific clay mineral	Ceramicist, paper technologist
Diamond	1 part by weight of diamond in every 1–10 million parts of rock	Pure diamond – if possible in its original (natural) size	Jeweller, toolmaker

Ποιος είναι ο ρόλος της Ορυκτολογίας

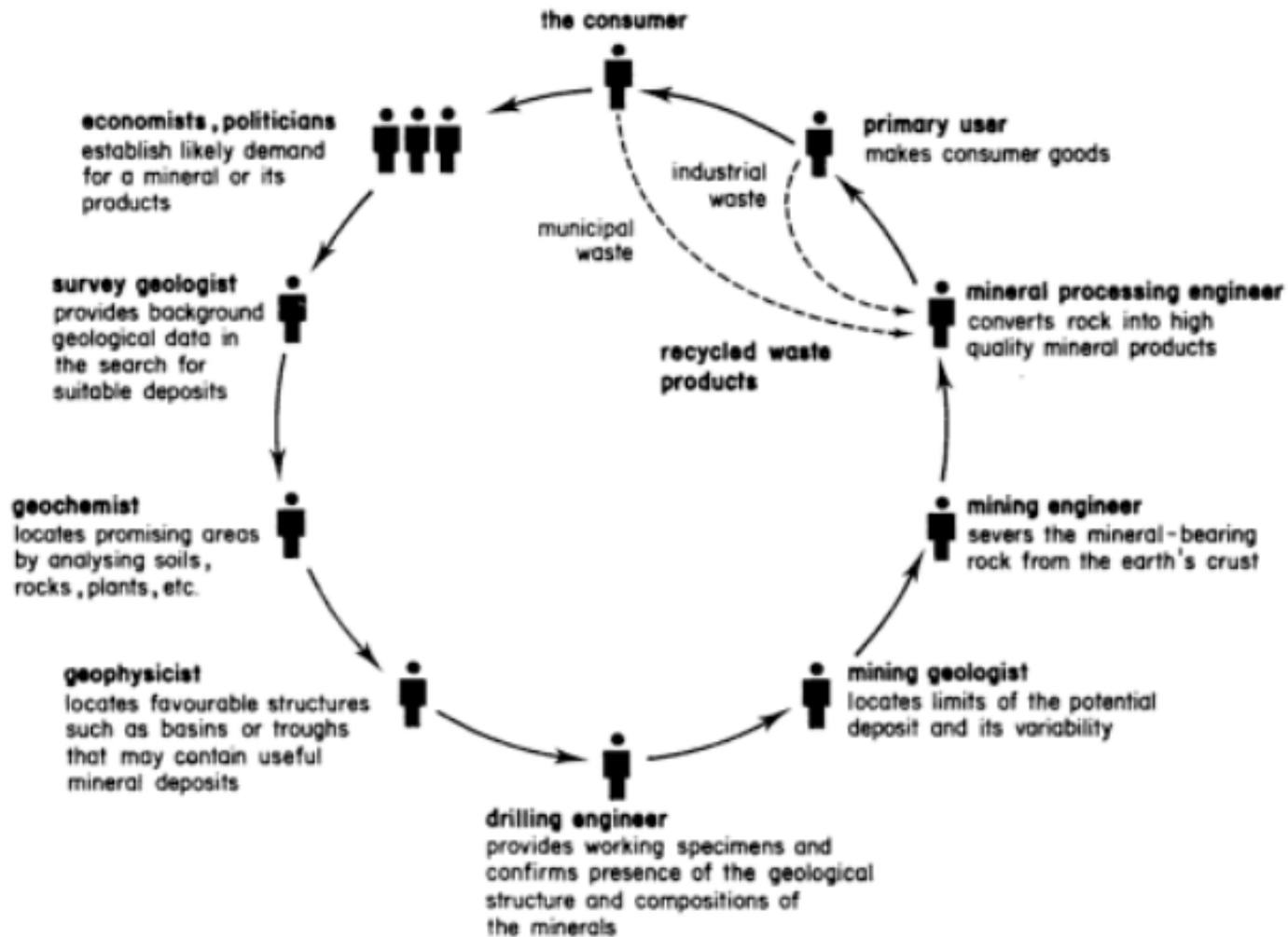


Fig. 1.2 Location and exploitation of mineral resources.

Ποιος είναι ο ρόλος της Ορυκτολογίας

- Εντοπισμός κοιτάσματος
- Έλεγχος κοιτάσματος μέσω γεωτρήσεων → προσδιορισμός έκτασής του και ορυκτολογικών και γεωχημικών χαρακτηριστικών
- Εξόρυξη (μηχανικός μεταλλείων)
- Προσδιορισμός και Σχεδιασμός της διαδικασίας μετατροπής του εξορυσσόμενου υλικού σε υλικό κατάλληλο για πώληση (ορυκτολόγος + μηχανικός μεταλλείων)
- Μετατροπή του υλικού αυτού σε καταναλωτικό προϊόν (μεταλλουργική βιομηχανία)

Ποιος είναι ο ρόλος της Ορυκτολογίας

"Η ορυκτολογική γνώση είναι προϋπόθεση για όλη αυτή την διαδικασία εντοπισμού – εξόρυξης – επεξεργασίας της πρώτης ύλης και μεταλλουργίας. Οι πληροφορίες που απαιτούνται είναι ποιοτικές και ποσοτικές"

Ποιος είναι ο ρόλος της Ορυκτολογίας

- Ορυκτολογία είναι η επιστημονική μελέτη των ορυκτών. Περιλαμβάνει την μελέτη:
 - της εσωτερική δομής και σύστασης των ορυκτών
 - των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ορυκτών
 - της ταξινόμησης των ορυκτών
 - του τρόπου γένεσης των ορυκτών
 - των εμφανίσεων των ορυκτών και των παραγενέσεών τους

Ποιος είναι ο ρόλος της Ορυκτολογίας

Η ορυκτολογία περιοριζόταν αρχικά στη μελέτη
των υλικών του φλοιού της γης
ενώ σήμερα ασχολείται πια και με τη μελέτη
υλικών που προέρχονται από το διάστημα και
συνθετικών προϊόντων που μοιάζουν με τα ορυκτά.

Τι είναι ορυκτό;

- Ιστορικά: *ένα στερεό υλικό από το οποίο μπορεί να παραχθεί ένα μέταλλο.*
- Σήμερα, στην καθημερινή του έννοια: *φυσικό υλικό που δεν έχει φυτική ή ζωική προέλευση.*
- Ορυκτολόγος:
 - *ένα φυσικό ομογενές υλικό*
 - *γενικά ανόργανης προέλευσης*
 - *με συνήθως καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή*
 - *και χημική σύσταση μεταξύ καλά καθορισμένων ορίων.*

Τι είναι ορυκτό;

- Φυσικό υλικό
- Ομογενές υλικό
- Στερεό υλικό
- Ανόργανο
- Κρυσταλλικό
- Χημική σύσταση εντός καλά προσδιορισμένων ορίων

Τι είναι ορυκτό;

TABLE 1.5
Some commonly occurring polymorphic minerals

<i>Mineral</i>	<i>Composition</i>	<i>Crystal structure</i>	<i>Hardness (Mohs' scale)</i>	<i>Specific gravity</i>
Calcite	CaCO ₃	Hexagonal	3	2.71
Aragonite	CaCO ₃	Orthorhombic	3.5–4	2.94
Quartz	SiO ₂	Hexagonal	7	2.65
Tridymite	SiO ₂	Orthorhombic	7	2.27
Cristobalite	SiO ₂	Tetragonal	6–7	2.33
Coesite	SiO ₂	Monoclinic	7.5	3.01
Rutile	TiO ₂	Tetragonal	6–6.5	4.2
Anatase	TiO ₂	Tetragonal	5.5–6	3.9
Brookite	TiO ₂	Orthorhombic	5.5–6	3.9–4.1
Graphite	C	Hexagonal	1–2	2.23
Diamond	C	Isometric	10	3.51
Pyrite	FeS ₂	Isometric	6–6.5	5.02
Marcasite	FeS ₂	Orthorhombic	6–6.5	4.89

Δειγματοληψία

ΔΕΙΓΜΑΤΑ

- Το δυνατόν περισσότερο αντιπροσωπευτικά
- Το δυνατόν μικρότερα → μείωση κόστους συλλογής, διαχείρισης, επεξεργασίας και ανάλυσης
- Δύσκολο να προσδιορισθεί η ελάχιστη ποσότητα υλικού που απαιτείται για ένα «καλό ορυκτολογικό δείγμα» → προτιμότερη η λήψη μεγάλου δείγματος.
- Ενδογενή σφάλματα πρέπει να ελαχιστοποιούνται σε κάθε στάδιο της διαδικασίας, γιατί δρουν αθροιστικά.

Δειγματοληψία

- Υπολογισμός της μικρότερης δυνατής μάζας δείγματος κατά Gy (1982):

$$\frac{ML}{L - M} = \frac{Cd^3}{\sigma^2}$$

where M is the minimum mass required to provide an adequate sample (in grams),

L is the gross mass (g) of the material being sampled,

C is a constant (g cm^{-3}) for the material,

d (cm) is the size of the largest fragment in the sampled material, and

σ is the statistical error that can be accepted in the analytical result (usually the assay, or elemental composition of the sample).

Since L is usually large in relation to M , the above equation generally becomes

$$M = \frac{Cd^3}{\sigma^2}$$

The sampling constant C takes into account the mineral content and degree of liberation of the sample:

$$C = fglm$$

where f is a shape factor (normally taken to be 0.5, except for gold ores for which $f = 0.2$),

g is a factor which depends on the particle size range (g varies from 0.25 to 1.0),

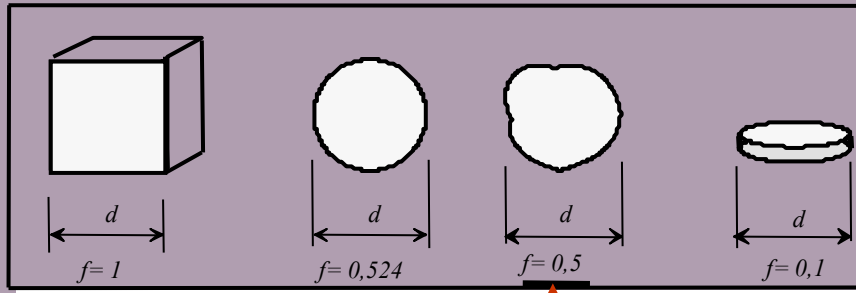
l is a liberation factor which varies from 0 (completely homogeneous material) to 1.0 for completely heterogeneous material, and

m is a mineralogical composition factor, calculated from

$$m = \frac{1 - a}{a} [(1 - a)r + at]$$

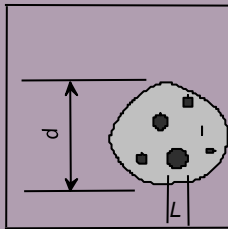
where r is the mean density of the valuable mineral,

t is the mean density of the gangue, and a is the fractional average mineral content of the material being sampled.



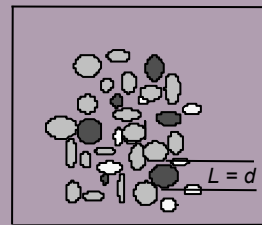
default in most cases

Estimation of *shape factor* "f"



$$\beta = \sqrt{\frac{L}{d}}$$

$$\beta_{\max} = 1$$



$$\beta = 1$$

Estimation of *liberation factor* "l" for unliberated and liberated particles

Estimation of size distribution factor, g

Wide size distribution	$(d/d_{0.05} > 4)$	default	$g = 0.25$
Medium distribution	$(d/d_{0.05} = 4 \dots 2)$		$g = 0.50$
Narrow distribution	$(1 < d/d_{0.05} < 2)$		$g = 0.75$
Identical particles	$(d/d_{0.05} = 1)$		$g = 1.00$

Δειγματοληψία

- Το μέγεθος του δείγματος που θα συλλεχθεί εξαρτάται:
 - από το μέγεθος των κόκκων του,
 - την ορυκτολογική του σύσταση σε σχέση με τα αναλυόμενα στοιχεία και
 - την συγκέντρωση των στοιχείων που θα αναλυθούν στα λιγότερο άφθονα ορυκτά του δείγματος.

Δειγματοληψία

- Διαφύλαξη της αντιπροσωπευτικότητας του δείγματος κατά τη διάρκεια της κατεργασίας του δείγματος για ανάλυση.
- Au-Sn-Cr-Zr-Hf-REE και ομάδα των πλατινοειδών απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή στη δειγματοληψία
- Ο συλλέκτης των δειγμάτων πρέπει να ξέρει τι και γιατί πρέπει να συλλέξει!

Ενόργανες Μέθοδοι Ορυκτολογικής ανάλυσης

- Ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά (ιδιότητες) των Ο.Π.Υ.
- Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες προσδιορίζονται με απλές ή πολύπλοκες συσκευές και ηλεκτρονικά όργανα.
- Κάθε συσκευή ή όργανο στηρίζεται σε κάποιες αρχές της φυσικής ή της Χημείας.
- Βασικές αρχές στις οποίες στηρίζονται οι μέθοδοι ή η λειτουργία των οργάνων.

Ενόργανες Μέθοδοι Ορυκτολογικής ανάλυσης

- Χρήση κάποιας μορφής εισαγόμενης και εξαγόμενης ενέργειας.
- Φωτόνια, ηλεκτρονίων ακτίνων-Χ, ενεργοποιημένων ιόντων, ορατού φωτός, υπεριώδους φωτός, υπέρυθρου φωτός, θερμότητας ή κινητικής ενέργειας.
- Μεγάλα μήκη του ορατού φωτός (3900-7700 Å) επιδρούν στα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των δομών των ορυκτών → «στατιστική» εικόνα του ορυκτού.
- Οι ακτίνες-Χ (και οι γ) έχουν μήκη κύματος μερικά Å → κατάλληλες για λεπτομέρειες ατομικών δομών.

Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Πίνακας 9. Σήματα δημιουργούμενα σε δείγμα που βομβαρδίζεται από δέσμη ηλεκτρονίων.

Σήμα	Περιοχή ενέργειας σήματος	Βάθος εκπομπής	Είδος παρεχόμενης πληροφορίας
Χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ	Εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό Z των στοιχείων του δείγματος	1 ως 3 μm	Φάσμα ακτίνων-Χ, ποσοτικές αναλύσεις, εικόνες κατανομής στοιχείων
Συνεχείς ακτίνες-Χ	Από μηδέν ως την ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων	1 ως 3 μm	Θόρυβος ή παρεμβαλλόμενο σήμα
Ηλεκτρόνια οπισθοσκεδάσεως	Από μηδέν ως την ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων	Περίπου 10 nm	Υψηλής ανάλυσης τοπογραφικές εικόνες
Δευτερογενή ηλεκτρόνια	0 ως 50 eV	10 ως 1 nm	Υψηλής ανάλυσης τοπογραφικές εικόνες
Απορροφηθέντα ηλεκτρόνια (ρεύμα δείγματος)			Αντίθεση υλικών π.χ. contrast, χαμηλής ανάλυσης τοπογραφικό contrast
Καθοδοφωταγεία	1.0 - 3.1 eV	Ποικύλει	Διάκριση φάσεων, περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων σε ορυκτά
Διερχόμενα ηλεκτρόνια	Ενέργεια πρωτογενών ηλεκτρονίων	Πολύ λεπτά δείγματα	Εικόνες διελεύσεως (TEM)

Το μοντέλο ατόμου του Bohr

- Τα ηλεκτρόνια μπορούν αποκλειστικά να καταλαμβάνουν στοιβάδες με συγκεκριμένη ενέργεια
- Κάθε άτομο χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη ακολουθία ενεργειακών επιπέδων.

Μεταβάσεις ηλεκτρονίων

- Η αλληλεπίδραση μεταξύ του φορτίου του πυρήνα και των ηλεκτρονίων των στοιβάδων εξασφαλίζει την μοναδικότητα της δομής των τροχιακών ενεργειακών επιπέδων για κάθε χημικό στοιχείο.
- Οι μεταβάσεις ηλεκτρονίων μεταξύ επιτρεπόμενων ενεργειακών επιπέδων, είτε απορροφούν είτε εκπέμπουν μία συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας
- Αντιστοιχεί στην διαφορά ενέργειας μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του ατόμου.
- Εκδηλώνεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία:

$$E = h \nu = h c / \lambda \quad (\text{εξίσωση του Planck})$$

[E : ενέργεια (J), ν : συχνότητα ($\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$), h : σταθερά του Planck]

Μεταβάσεις ηλεκτρονίων

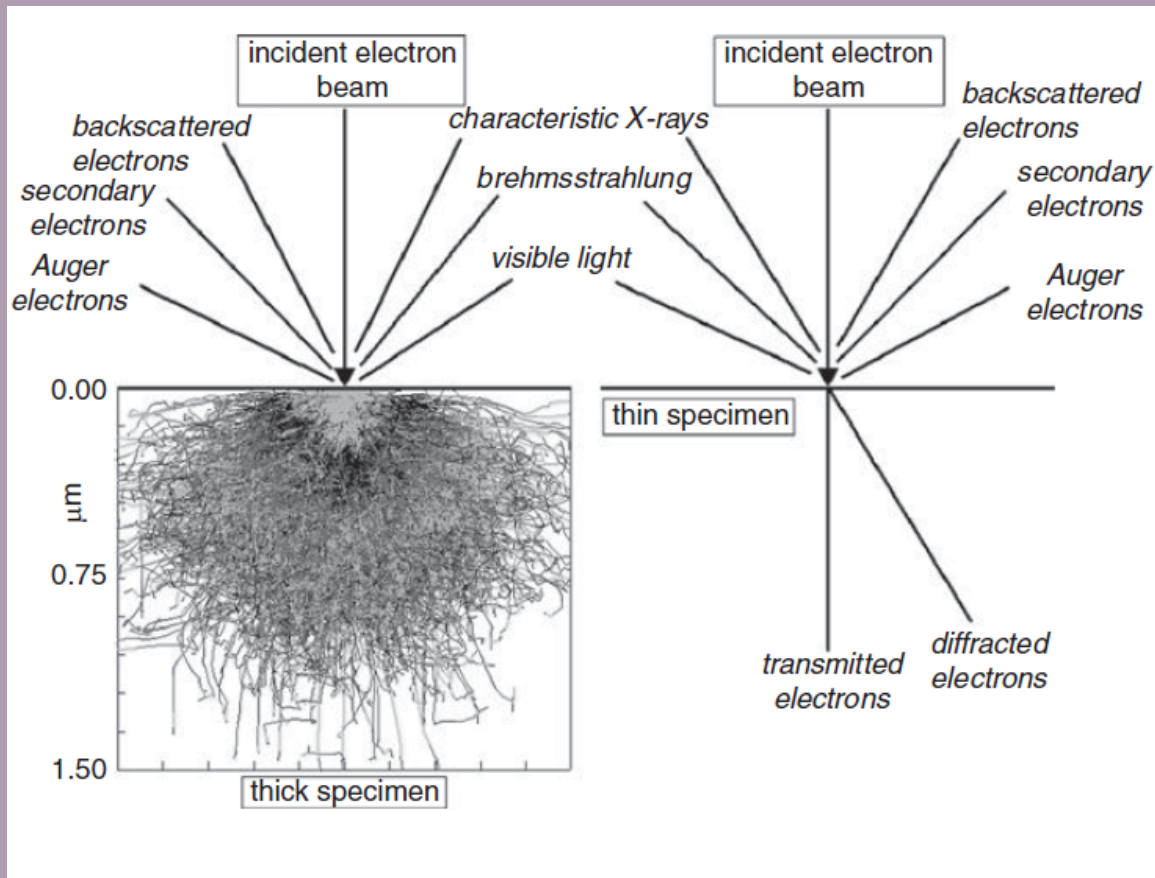


Fig. 2.3. Scattered radiation and secondary particles produced by an accelerated electron beam on a thick (left) and a thin (right) layer of material. Every time an incident beam of radiation or a particle interacts with matter, a number of simultaneous processes are excited: each experiment is designed to specifically measure one or more signals emitted from the sample. The simulation within the bulk sample shows the penetration of electrons into the sample (i.e. the probed sample volume): it is from this interaction volume that the scattered signal is emitted.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

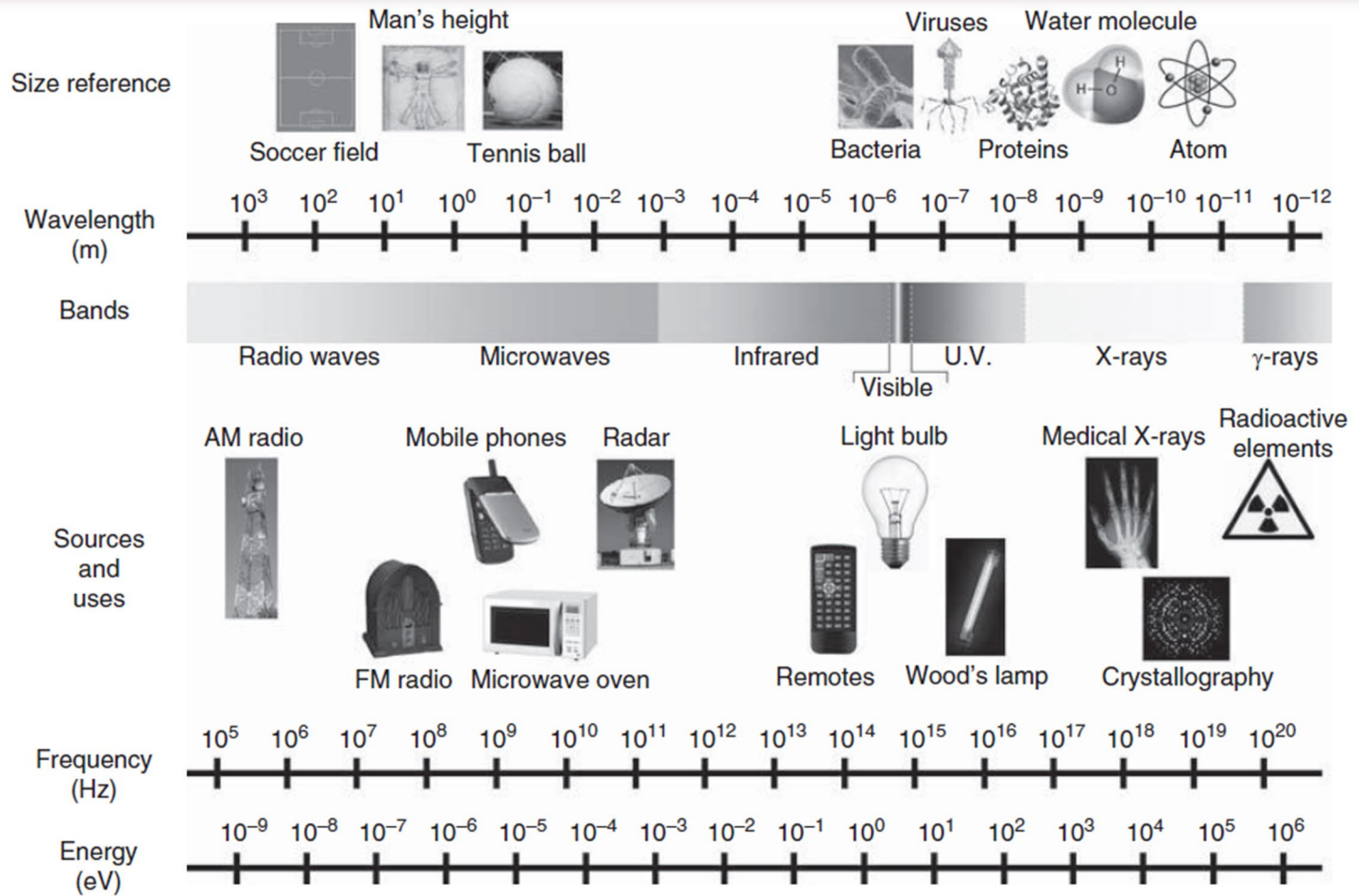
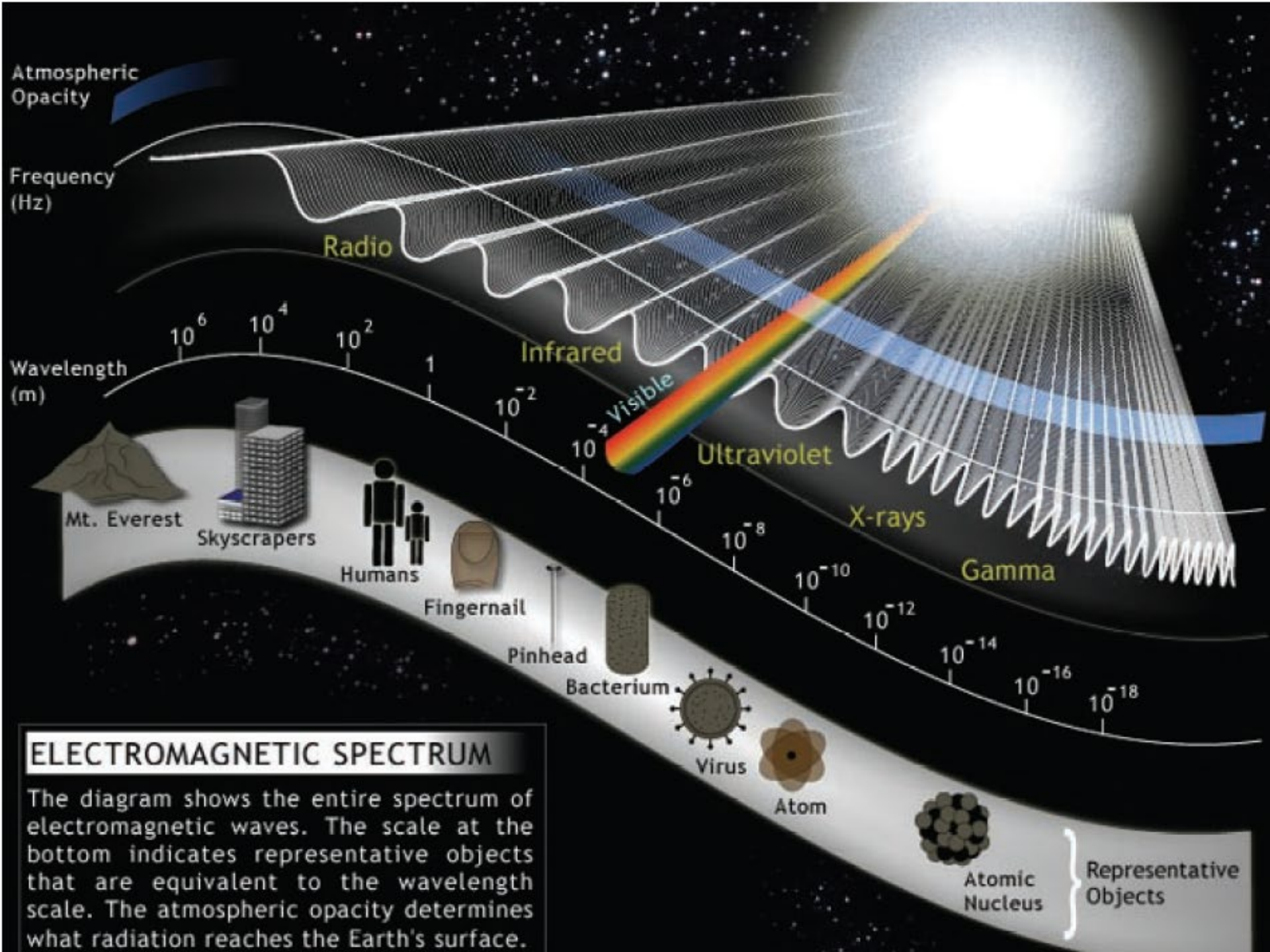


Fig. 2.2. Visual representation of the electromagnetic spectrum, with wavelength, frequency and energy scales. (Modified from the LBL educational website, original image available at: <http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/EMSpec/EMSpec2.html>)



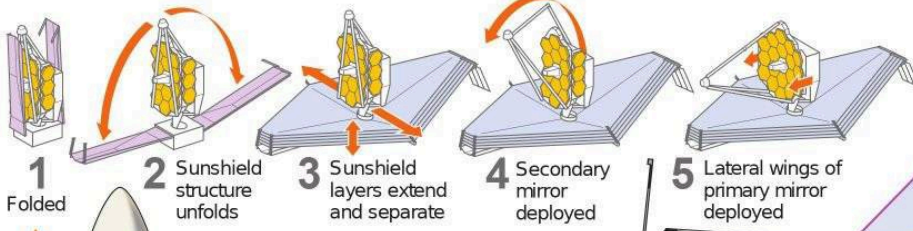
ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

The diagram shows the entire spectrum of electromagnetic waves. The scale at the bottom indicates representative objects that are equivalent to the wavelength scale. The atmospheric opacity determines what radiation reaches the Earth's surface.

Representative Objects

Folding / unfolding

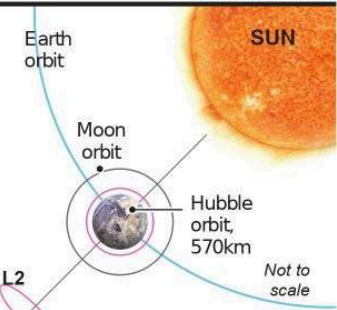
Too big to fit inside any rocket, Webb will be folded up for launch, and unfolded gradually over its first month in space



Ariane 5 launched from Europe's Kourou spaceport in French Guiana

James Webb Space Telescope

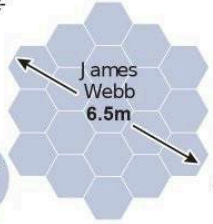
Conceived more than 30 years ago as the successor to the Hubble Space Telescope, Webb is the largest and most powerful observatory ever built. Once in orbit, it will allow astronomers to peer into the farthest reaches of the universe



Webb will orbit **Lagrange point 2** - spot 1.5 million km from Earth where gravitational pull from the Earth and the Sun balance out - allowing observatory to remain in stable position

Primary mirror

Almost three times bigger than Hubble's. 18 gold-plated beryllium hexagons give much greater light-gathering capability



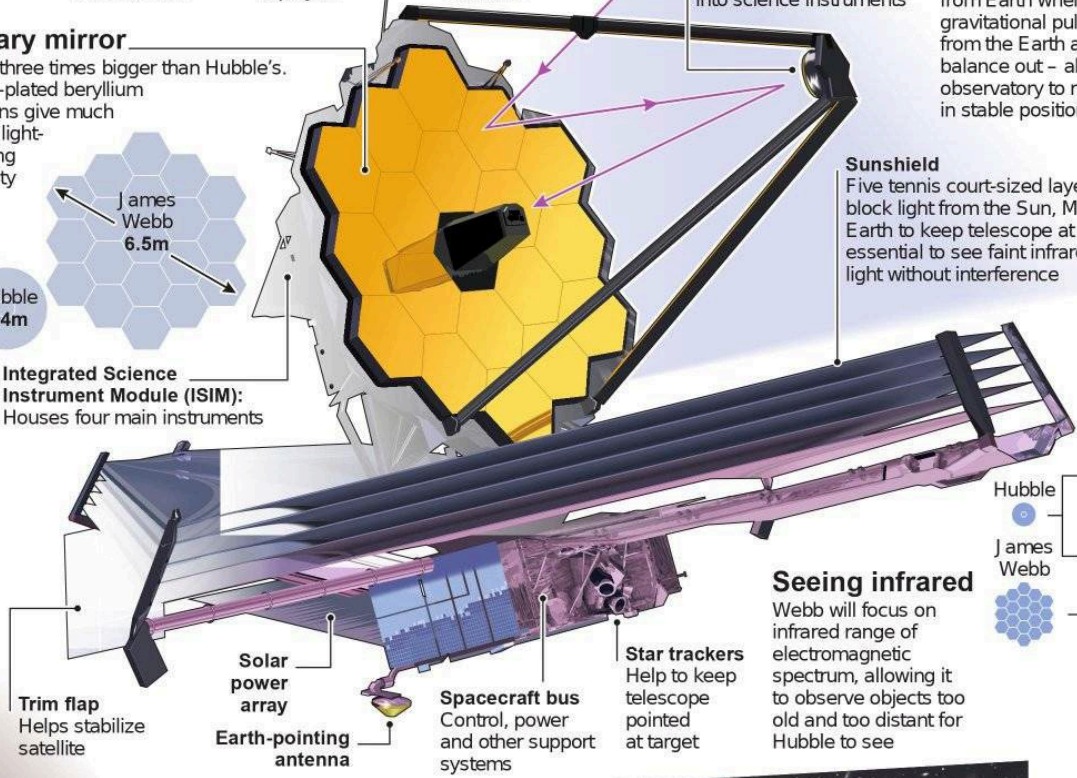
Hubble 2.4m

Integrated Science Instrument Module (ISIM): Houses four main instruments

Secondary mirror: Reflects light from primary mirror into science instruments

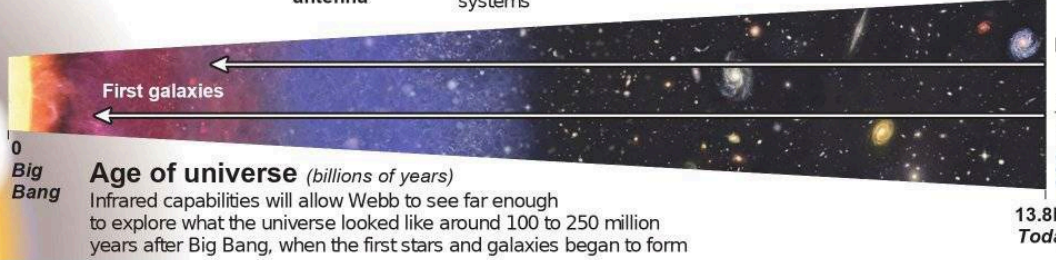
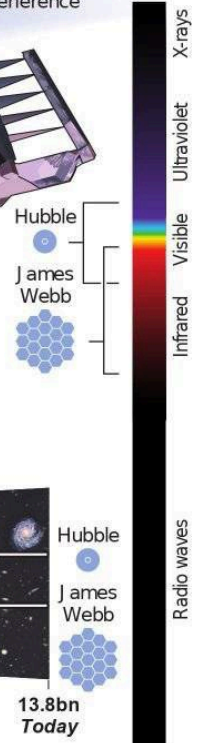
Sunshield

Five tennis court-sized layers block light from the Sun, Moon and Earth to keep telescope at -223C, essential to see faint infrared light without interference



Seeing infrared

Webb will focus on infrared range of electromagnetic spectrum, allowing it to observe objects too old and too distant for Hubble to see



Age of universe (billions of years)

Infrared capabilities will allow Webb to see far enough to explore what the universe looked like around 100 to 250 million years after Big Bang, when the first stars and galaxies began to form

Μεταβάσεις ηλεκτρονίων

- Εάν δεν υφίσταται ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ της ακτινοβολίας και του υλικού → **ελαστικά σκεδασμένη ακτινοβολία** → περίθλαση (πχ. συμβολή κυμάτων).
- Εάν η αλληλεπίδραση εμπεριέχει ανταλλαγή ενέργειας → **ανελαστική διαδικασία** → φασματοσκοπία (απορρόφηση και επανα-εκπομπή της ακτινοβολίας σε καθορισμένες συχνότητες).

Table 2.2. Definition of some of the most commonly employed instruments on the basis of the nature of the probe, the process excited, and the radiation or particles detected. Acronyms of the most diffused analytical techniques are explained. Acronyms of techniques not listed here may be interpreted at <http://www.chemie.de/tools/acronym.php3?language=e>

Analytical technique	Incident probe	Interaction	Detected signal
X-ray diffraction, XRD	X-rays	elastic scattering	X-rays
Neutron diffraction, ND	neutrons	elastic scattering	neutrons
Electron diffraction, ED	electrons	elastic scattering	electrons
X-ray fluorescence, XRF	X-rays	ionization-emission	X-rays
Proton induced X-ray fluorescence PIXE	protons	ionization-emission	X-rays
Scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy SEM-EDS	electrons	ionization- emission	X-rays
Electron probe micro-analysis, EPMA	electrons	ionization-emission	X-rays
Atomic absorption spectroscopy, AAS	visible	absorption	visible
Optical emission spectroscopy, OES	temperature	ionization-emission	visible
Neutron activation analysis, NAA	neutrons	nuclear excitation-emission	delayed γ -rays
Prompt gamma activation analysis, PGAA	protons	nuclear excitation-emission	prompt γ -rays
Visible spectroscopy, Vis	visible	absorption	visible
Ultraviolet spectroscopy, UV	ultraviolet	absorption	ultraviolet
Infrared spectroscopy, IR	infrared	absorption	infrared
Raman spectroscopy, RS	infrared	anelastic scattering	infrared
Mössbauer spectroscopy, MöS	γ -rays	nuclear resonance	γ -rays
X-ray absorption spectroscopy, XAS	X-rays	absorption	X-rays
X-ray photoelectron spectroscopy, XPS	X-rays	ionization-emission	electrons
Auger electron spectroscopy, AES	electrons	ionization-emission	electrons
Electron energy loss spectroscopy, EELS	electrons	absorption-energy transfer	electrons
Inelastic neutron scattering, INS	neutrons	collective excitations	neutrons
Thermoluminescence, TL	temperature	electron trap annealing	visible
Optically stimulated luminescence, OSL	visible	electron trap annealing	visible
Electron paramagnetic resonance, EPR	microwave	absorption resonance under EM field	microwave

Ακτίνες Χ

- Μήκος κύματος 10^{-9} και 10^{-15} m
- 1 Ångstrom (Å) = 10^{-10} m (δηλ. $10\text{Å} = 1\text{nm}$)
- Για ανάλυση χρησιμοποιούμε: 1 – 10 Å

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

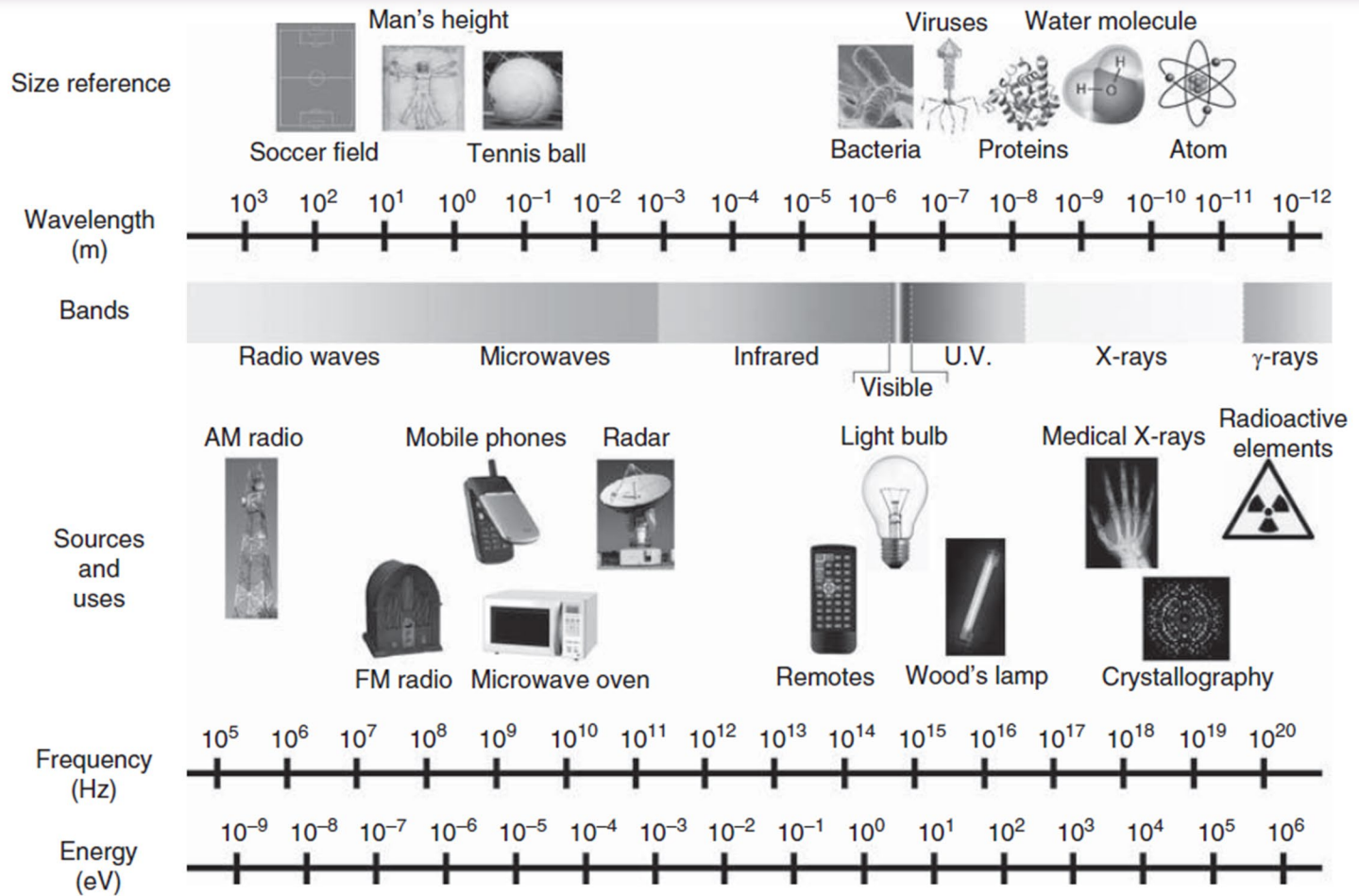
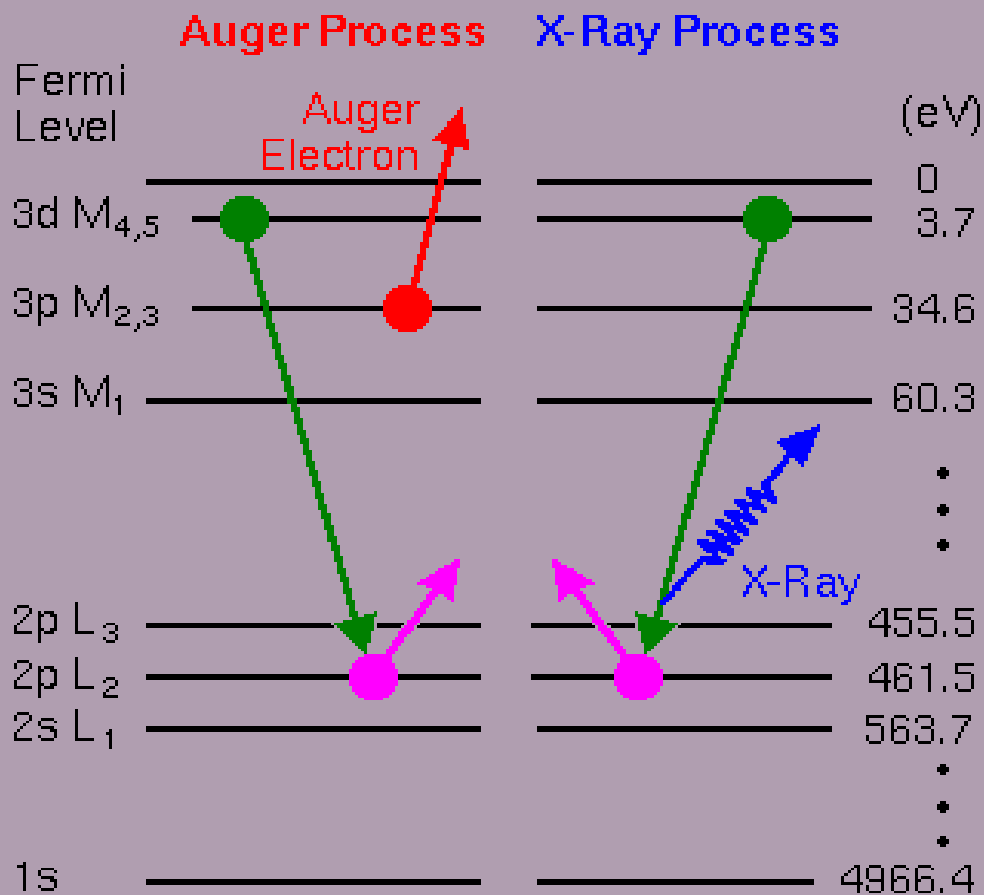


Fig. 2.2. Visual representation of the electromagnetic spectrum, with wavelength, frequency and energy scales. (Modified from the LBL educational website, original image available at: <http://www.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/EMSpec/EMSpec2.html>)

Ακτίνες X

- Η απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τις εσώτερες στοιβάδες δημιουργεί μία κενή θέση στη δομή του ατόμου → ενεργειακή αστάθεια
- Αναίρεση της αστάθειας αυτής μέσω δύο διαδικασιών:
 - διαδικασία Auger, συντελεί στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου
 - Εκπομπή ακτίνων X

Ακτίνες X



ΑΚΤΙΝΕΣ X

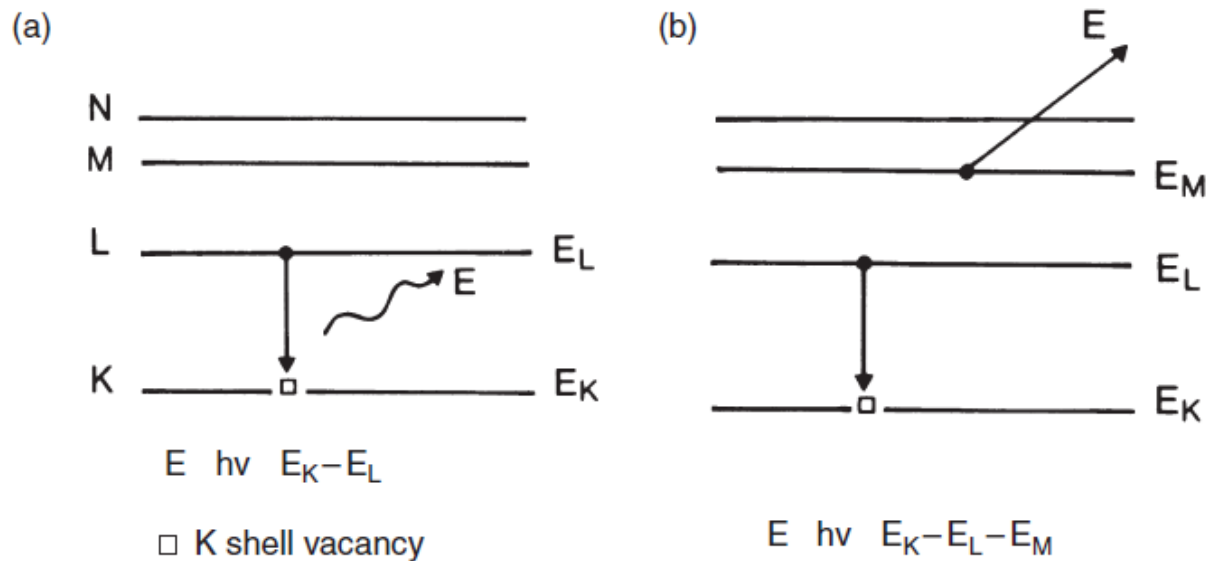


Figure 5.1 The X-ray emission and Auger processes (Pollard and Heron 1996: 37). An inner shell vacancy is created in the K shell by the photoelectric process (emitted photoelectron not shown). (a) shows the X-ray emission process, where an L shell electron drops down to fill the vacancy, and the excess energy ($E_K - E_L$) is carried away as an X-ray photon. In (b), an L shell electron drops down, but the excess energy is carried away by an Auger electron emitted from the M shell, with kinetic energy approximately equal to $E_K - E_L - E_M$. Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.

Ακτίνες X

- Ποιος από τους δύο μηχανισμούς θα λάβει χώρα;
- Ενεργειακό επίπεδο της αρχικά κενωθείσας θέσης και το ατομικό βάρος του ατόμου.
- Ο φθορισμός (ω) που προκύπτει προσδιορίζεται ως ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπεται ανά κενωθείσα θέση και αποτελεί τη μέτρηση της πιθανότητας εκπομπής ακτίνων X από μία συγκεκριμένη κενή θέση.
- Ο φθορισμός είναι μικρός για τα πολύ ελαφρά στοιχεία και για τις κενές θέσεις σε στοιβάδες εκτός της K \rightarrow οι διαδικασίες Auger είναι σημαντικές μόνο για κενές θέσεις σε στοιβάδες από την L και πάνω και για τα ελαφρότερα στοιχεία.

Συνεχές φάσμα Vs χαρακτηριστικά φάσματα

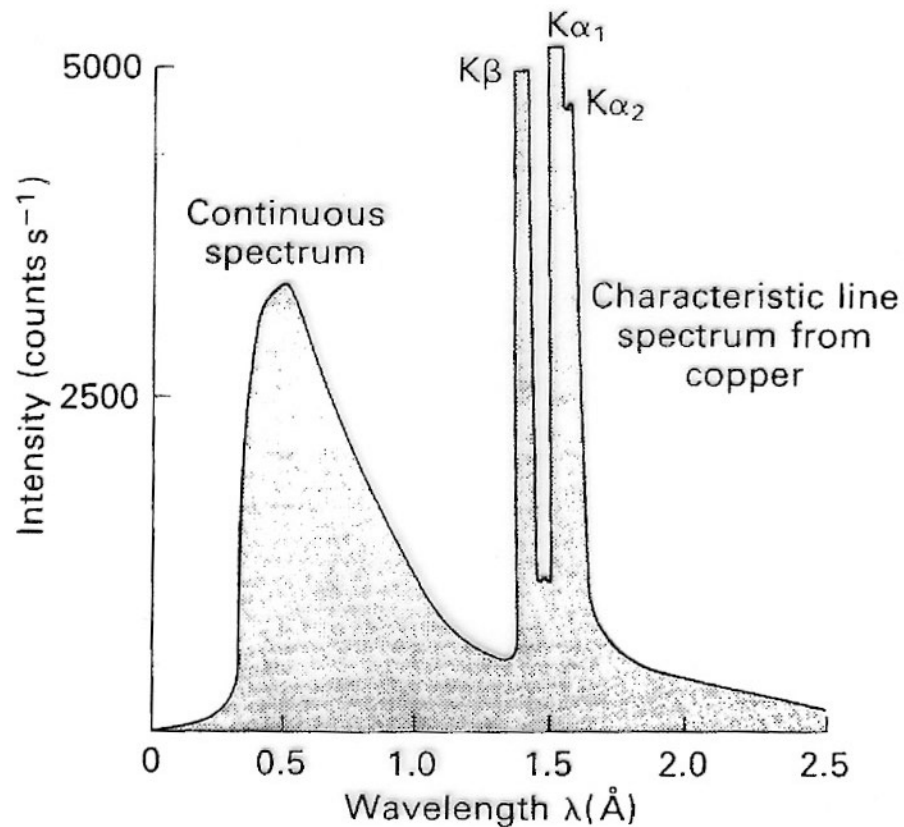


Fig. 7.2. The spectrum from a copper anode X-ray tube.

Συνεχές φάσμα Vs χαρακτηριστικά φάσματα

- Οι κενές θέσεις που δημιουργούνται στην Κ στοιβάδα προκαλούν δύο φασματοσκοπικά ξεχωριστές ραβδώσεις, τις Κ α και Κ β .
- Συνεχής εκπομπή ακτίνων Χ, λόγω του ότι τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο υλικό του στόχου μπορούν να διεγείρουν επαναλαμβανόμενα τα άτομα του στόχου δίχως να δημιουργούν κενά στην ηλεκτρονική δομή, τα οποία στη συνέχεια ηρεμούν και απελευθερώνουν ένα φωτόνιο με την ίδια ενέργεια.
- Οι ενέργειες αυτές μπορούν να κυμαίνονται από μήκη κύματος που πλησιάζουν την υπέρυθρη ακτινοβολία έως και την ακτινοβολία ακτίνων Χ.

Συνεχές φάσμα Vs χαρακτηριστικά φάσματα

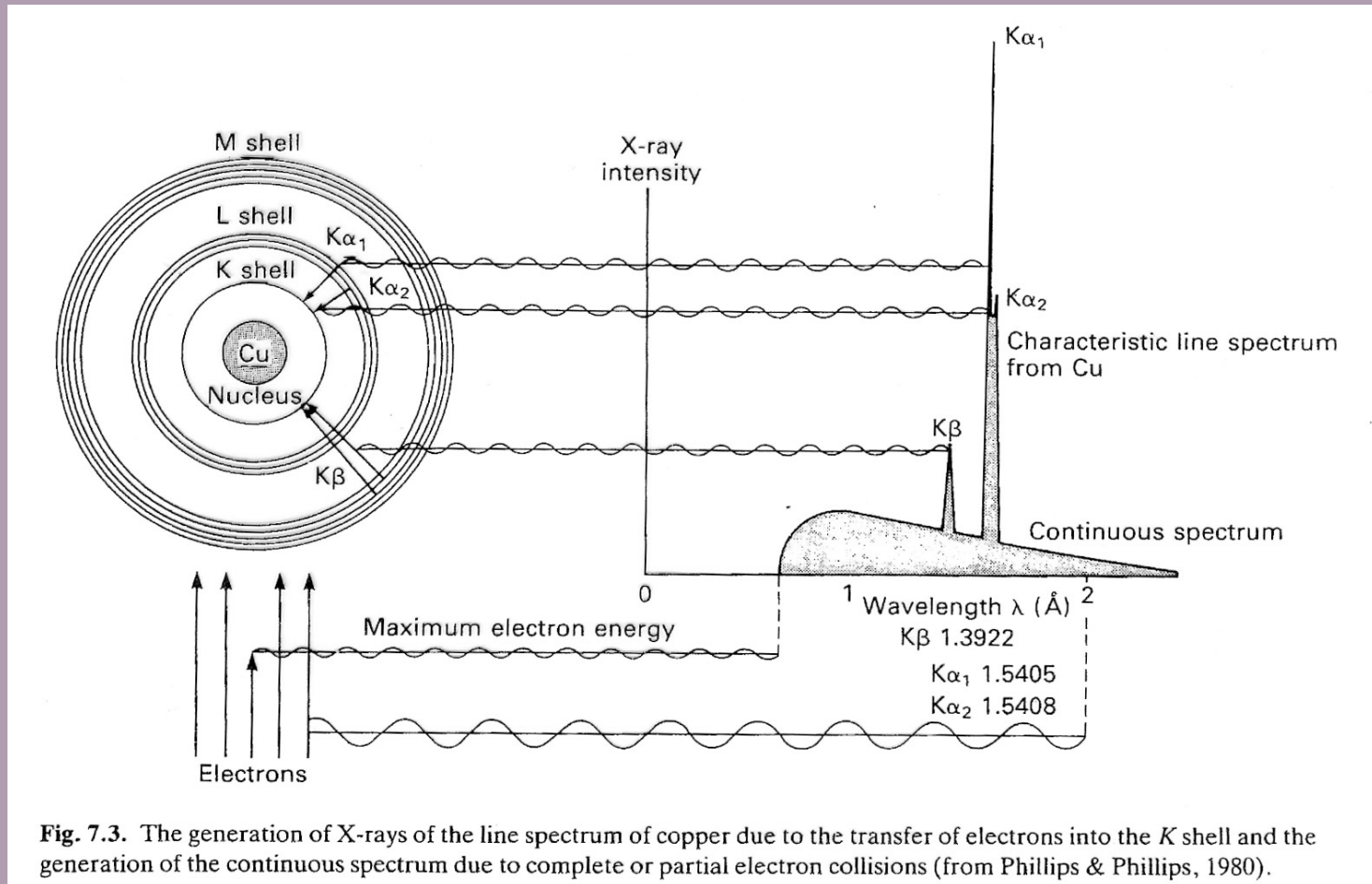


Fig. 7.3. The generation of X-rays of the line spectrum of copper due to the transfer of electrons into the K shell and the generation of the continuous spectrum due to complete or partial electron collisions (from Phillips & Phillips, 1980).

Ταξινόμηση μεθόδων

- Ο χημικός και ο φυσικός προσδιορισμός των ορυκτών και των μη κρυσταλλικών στερεών απαιτεί τη συλλογή στοιχείων σχετικών με:
 - τη χημική σύσταση της μάζας των στερεών
 - τη γενική κρυσταλλική και κρυσταλλοχημική δομή
 - τα μορφολογικά στοιχεία των στερεών
 - άλλες φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, μηχαν. Συμπεριφορά)
 - οπτική συμπεριφορά

Ταξινόμηση μεθόδων

- Οι περισσότερες μέθοδοι απαιτούν τη χρήση κάποιας μορφής ενέργειας.
- Με τη μορφή ηλεκτρονίων, νετρονίων, ακτίνων-χ, ενεργοποιημένων ιόντων, ορατού φωτός, υπεριώδους και υπέρυθρου φωτός, θερμότητας ή κινητικής ενέργειας.

Ταξινόμηση μεθόδων

Table 11.1 Analytic Systems and Devices

Instrument or Analytic System	Use and Advantages	Limitations	Remarks
Mineral Identification			
Petrographic microscope	Major tool for identification of minerals as grains or in thin section	Cannot identify clay-size material	A principal tool; objects magnified and optical parameters measured by appropriate attachments
Differential thermal analysis (DTA)	Identifies temperature of mineral transformations	Not characteristic for most minerals; used principally for clay minerals	Measures thermal changes arising from mineralogic changes
Thermogravimetric analysis (TGA)	Quantitative mineral identification in some instances; used in conjunction with DTA	Not diagnostic for most minerals	Measures weight change as a function of heating
X-ray diffraction (XRD)	Major tool to identify minerals and determine their structure	Mineral mixtures sometimes present problems	Diffraction pattern of impinging x radiation is characteristic of crystal structure
Infrared spectrometry (IR)	Mineral identification and bonding studies	Grain size must be uniform; complex spectra of aggregates may have many interferences	Specimen irradiation by infrared light causes characteristic resonances

Ταξινόμηση μεθόδων

Table 11.1 Analytic Systems and Devices

Instrument or Analytic System	Use and Advantages	Limitations	Remarks
Chemical Analysis			
Wet chemistry	Determination of presence and amount of any element, usually above 0.1%	Requires specimen dissolution, procedures vary with element to be determined	Used in all older work; now usually employed with nonsilicates and in spot tests
Blowpipe analysis	Simple equipment, spot testing for many elements	Qualitative only	A traditional mineralogic technique now little used
Neutron activation analysis (NAA)	Excellent sensitivity (ppb-100%) and precision for a wide range of elements	Specimen must be activated by thermal neutrons, usually in a nuclear reactor	Radioisotopes formed by neutron bombardment decay with characteristic half-lives, measured by γ -ray spectrometry
γ -ray spectrometry	Best technique for measuring natural or induced radioactivity; used to determine U, Th, and K	Limited to active γ -ray emitters	γ rays from decaying radioisotopes cause scintillation in special crystals; flashes counted by photomultiplier tube
Polarography	Quantitative measure of elements in solution	Specimen must be in solution; element must be reducible	Electrical potential needed to remove electrons from ions in solution characteristic of the ionic species

Ταξινόμηση μεθόδων

Instrument or Analytic System	Use and Advantages	Limitations	Remarks
<i>Chemical Analysis—Continued</i>			
Optical emission spectrography (OES) (ICP)	Excellent sensitivity (ppm-100%) for determination of cations; rapid multielement measurement	Lower precision than XRF, NAA or AAS	Valence electrons, excited by a flame arc, or spark will emit light characteristic of the atomic species.
Atomic absorption spectrometry (AAS)	High sensitivity (ppb-100%) and precision	Normally specimen is in solution; single element measurement	Light of characteristic wavelength emitted by an element-specific cold cathode tube is absorbed by a flame containing the same element
X-ray fluorescence spectrometry (XRF)	Good sensitivity and precision for quantitative determination of a wide range of elements	Best sensitivity for elements above atomic number 12	Very widely used for major and trace element determinations in rocks and minerals
Electron microprobe (SEM-TEM)	Study of chemical composition of very small areas ($\approx 1\mu\text{m}^2$)	High initial and maintenance costs	Electron-beam-excited secondary x rays have energies characteristic of the atomic species
Spark source mass spectrometry	Chemical determination of low-level constituents	Equivalent results obtainable from less complex instruments	Ions accelerated by an electrostatic field pass through a magnetic field to separate them by mass and charge

Ταξινόμηση μεθόδων

Instrument or Analytic System	Use and Advantages	Limitations	Remarks
<i>Physical Constants</i>			
Mass spectrometry	Determination of relative atomic mass; employed for isotope analysis	Lengthy sample preparation	Accelerated ions deflected by a magnetic field as a function of their mass
Nuclear magnetic resonance spectrometry(NMR)	Molecular structure studies, mainly of organic compounds	Nuclear properties limit which molecules can be examined	Resonant absorption of radio-frequency energy by atoms in a strong magnetic field
Mössbauer spectrometry	Examination of bond symmetry; identification of valence state of iron	Limited to about thirty nuclei	Reestablishes resonance of γ radiation being emitted and absorbed by relative motion of source and specimen