



Πανεπιστήμιο Κύπρου
Τμήμα Χημείας

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΑΚΤΙΝΙΔΩΝ
ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ/ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ
ΚΥΠΡΟΥ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΙΑ ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ

2014



Πανεπιστήμιο Κύπρου
Τμήμα Χημείας

**ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΑΚΤΙΝΙΔΩΝ
ΣΕ ΦΥΣΙΚΑ/ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ
ΚΥΠΡΟΥ**

ΜΑΡΙΑ ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ

Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2014

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφια Διδάκτορας: Μαρία Ευσταθίου

Τίτλος Διατριβής: Ανάλυση και Χημική Συμπεριφορά Ουρανίου και Άλλων Ακτινιδών σε Φυσικά/Περιβαλλοντικά Συστήματα της Κύπρου

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο Τμήμα Χημείας και εγκρίθηκε στις 18 Δεκεμβρίου 2014 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

Εξεταστική Επιτροπή:

Ερευνητικός Σύμβουλος:

Ιωάννης Πασχαλίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Μέλη Επιτροπής:

Πρόεδρος Επιτροπής:

Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου, Επίκ. Καθ.

Μέλος Επιτροπής:

Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής

Μέλος Επιτροπής:

Βασίλης Συμεόπουλος, Επίκ. Καθ.

Μέλος Επιτροπής:

Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου, Επίκ. Καθ.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη κατά τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2011 και Δεκέμβριος 2014.

Τα πειράματα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου, οι μετρήσεις FTIR καθώς και η θερμοσταθμική ανάλυση πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι μετρήσεις XRF έγιναν στο χημείο της εταιρείας Hellenic Copper Mines Ltd, στη Σκουριώτισσα, Λευκωσία. Οι μετρήσεις ICP-MS καθώς και οι μετρήσεις ICP-OES έγιναν στο Τμήμα Περιβάλλοντος του Γενικού Χημείου του Κράτους, Λευκωσία.

Οι μετρήσεις σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ενεργειακών και Πρώτων Υλών, του Τμήματος Γεωλογίας στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

Οι αναλύσεις SEM-EDX πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών «ΛΗΔΡΑ» του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Επίσης μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν και στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Οι αναλύσεις οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο «Γαία» - Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος, του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Τέλος οι μετρήσεις φθορισμού όσο και οι μετρήσεις Raman διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας στο Πανεπιστήμιο Potsdam, Γερμανία.

Ημερομηνία:.....

Όνοματεπώνυμο:.....

Υπογραφή:.....

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς ραδιενεργών στοιχείων σε φυσικά περιβαλλοντικά συστήματα (υπόγεια, θαλάσσια ύδατα και θαλάσσια ιζήματα), καθώς επίσης και ο αξιόπιστος προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους σε αυτά. Όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά των ακτινίδων, η μελέτη εστιάζεται στην προσρόφηση ραδιονουκλιδίων και ειδικότερα των ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα/άμμο. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση της σύστασης της στερεάς φάσης, του pH, της ιοντικής ισχύος, της συγκέντρωσης του ραδιονουκλιδίου, του χρόνου επαφής, της θερμοκρασίας, καθώς επίσης και της παρουσίας οργανικής ύλης στην προσρόφηση ακτινίδων σε δύο διαφορετικούς τύπους θαλάσσιας άμμου (φυσική θαλάσσια άμμος από παράλια της Κύπρου (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμος (C_SS)). Όσον αφορά τον προσδιορισμό των ακτινίδων σε περιβαλλοντικά συστήματα (π.χ. θαλάσσια ιζήματα, εδαφικά δείγματα κ.α.), η μελέτη εστιάζεται κυρίως στην ανάπτυξη και αξιολόγηση αναλυτικών μεθόδων ρουτίνας για προσδιορισμό του ουρανίου (U) και άλλων ακτινίδων (π.χ. Np, Am).

Ως εκ τούτου, η παρούσα μελέτη διακρίνεται σε τρία κύρια μέρη/κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο σχετίζεται με την κατανόηση και μελέτη της αλληλεπίδρασης και χημικής συμπεριφοράς τρισθενών λανθανίδων (Nd(III) και Eu(III)) και εξασθενών ακτινίδων (U(VI)) σε θαλάσσια ιζήματα. Επιπλέον, το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των υπό μελέτη στερεών πριν και μετά την επικάλυψή τους με οργανική ύλη, καθώς επίσης και το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών. Από το χαρακτηρισμό των ατόφιων στερεών προκύπτει ότι τα υπό μελέτη στερεά παρουσιάζουν πολύ διαφορετική οξειδοαστική συμπεριφορά και διαφέρουν σημαντικά στην περιεκτικότητά τους σε οξειδία/ορυκτά σιδήρου, μαγγανίου και ασβεστίου. Σύμφωνα με τις φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές μετρήσεις, η παρουσία οργανικής ύλης δεν επιδρά σημαντικά στην κρυσταλλικότητα και σύσταση των στερεών. Από τις μελέτες προσρόφησης των τρισθενών και εξασθενών λανθανίδων/ακτινίδων, προκύπτει ότι η χημική συμπεριφορά διαφόρων ραδιονουκλιδίων σε θαλάσσια ιζήματα διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του ραδιονουκλιδίου και τη σύσταση του υπό μελέτη δείγματος. Τα ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη χωρητικότητα για τις τρισθενείς ακτινίδες/λανθανίδες ($q_{\max\text{Eu-N_SS_HA}} = 87.7 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-N_SS}} = 28.2 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $q_{\max\text{Eu-C_SS_HA}} = 1.4 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-C_SS}} = 1.3 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $q_{\max\text{U-N_SS_HA}} = 8.5 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-N_SS}} = 0.2 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $q_{\max\text{U-C_SS_HA}} = 0.9 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-C_SS}} = 0.1$

$\text{mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$) έναντι των εξασθενών ακτινίδων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των ουδέτερων επιφανειακών συμπλόκων των τρισθενών μεταλλοϊόντων ($=\text{S-O-LnCO}_3$) σε αντίθεση με το σχηματισμό των αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων του εξασθενούς ουρανίου ($=\text{S-UO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-1)-}$) και $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ για pH 8. Η προσρόφηση, αλλά και ο τύπος των σχηματιζόμενων συμπλόκων του ευρωπαϊού στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο, επιβεβαιώνεται και με φασματοσκοπία φθορισμού. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής στα 593 nm, αύξηση της έντασης της κορυφής στα 617 nm, καθώς επίσης και εμφάνιση μιας μικρής κορυφής στα 580 nm δίνοντας ενδείξεις για την παρουσία συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής σφαίρας. Η προσρόφηση ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά επιβεβαιώνεται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FTIR και Raman, καθώς επίσης και τη μικροσκοπία SEM-EDX, με τις χαρακτηριστικές κορυφές στα αντίστοιχα φάσματα.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στην ανάπτυξη απλών και γρήγορων μεθόδων ανάλυσης του ουρανίου και άλλων ακτινίδων (π.χ. Np, Am) στα υπό μελέτη θαλάσσια ιζήματα. Οι μέθοδοι ανάλυσης που αναπτύχθηκαν ήταν η όξινη/οξειδωτική διαλυτοποίηση των στερεών με πυκνό HNO_3 και ακολούθως η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση των ραδιοστοιχείων σε μεταλλικό πλακίδιο ή η ηλεκτροεναπόθεσή τους μετά από την εκχύλιση τους με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %). Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται παραδείγματα από την εφαρμογή των προαναλυτικών μεθόδων για προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε διάφορα θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου. Από τα εν λόγω πειράματα προκύπτει ότι η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση είναι η βέλτιστη και η πιο οικονομική μέθοδος για γρήγορη ανίχνευση και προσδιορισμό αμερικού σε θαλάσσια ιζήματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από πυρίτια και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Όσον αφορά το συνδυασμό της όξινης διαλυτοποίησης με την εκχύλιση υγρού-υγρού πριν την ηλεκτροεναπόθεση και ανάλυση των ραδιονουκλιδίων, τα σχετικά πειράματα έδειξαν ότι είναι η μέθοδος επιλογής για δείγματα με αυξημένη περιεκτικότητα σιδήρου ή/και μαγγανίου. Η απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού για το ουράνιο βρέθηκε περίπου ίση με 80%, ενώ για τις πεντασθενείς ακτινίδες η απόδοση της μεθόδου βρέθηκε περίπου ίση με 55%. Η μέθοδος παρουσιάζει διαφορετική απόδοση για τα δύο υπό μελέτη στερεά, γεγονός το οποίο πιθανό να αποδίδεται στη διαφορετική σύσταση των δειγμάτων. Η εφαρμογή της εκχύλισης υγρού-υγρού σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου έδειξε ότι τα επίπεδα ραδιενέργειας στα εν λόγω θαλάσσια ιζήματα είναι σχετικά χαμηλά ($\sim 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ας σημειωθεί ότι τιμές μεγαλύτερες από αυτές θα αποτελούν πιθανή ένδειξη ραδιολογικής ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Το τελευταίο κεφάλαιο αφορά την εφαρμογή της μεθόδου κατιον-ανταλλαγής με ρητίνη Chelex-100 για συστηματική μέτρηση της α-ραδιενέργειας/ουρανίου σε θαλάσσια και υπόγεια νερά της Κύπρου, καθώς επίσης και αξιολόγηση της χημικής συμπεριφοράς τους στα υπό μελέτη συστήματα. Όσον αφορά τις εποχιακές μετρήσεις α-ραδιενέργειας/ουρανίου σε θαλάσσια υδατικά συστήματα, βρέθηκαν σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις ($80 - 200 \text{ mBq}\cdot\text{I}^{-1}$) στην ενεργότητα ουρανίου στο θαλάσσιο νερό από την περιοχή Μακένζυ Λάρνακας, που σχετίζονται κυρίως με τις εποχιακές μετεωρολογικές διακυμάνσεις. Αντιθέτως, για το θαλάσσιο νερό από την περιοχή ΚΟΤ Λάρνακας βρέθηκαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου από τις αναμενόμενες, γεγονός που οφείλεται πιθανόν στην εισροή «γλυκού» νερού στην κλειστή θαλάσσια περιοχή, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αραιώση και σταθεροποίηση του ουρανίου σε χαμηλά επίπεδα. Η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.5, υποδεικνύοντας την παρουσία μόνο φυσικού ουρανίου στα υπό μελέτη δείγματα.

Τέλος, από τις μετρήσεις α-ραδιενέργειας/ουρανίου σε υπόγεια υδατικά συστήματα προέκυψε ότι η συγκέντρωση ουρανίου στα εν λόγω συστήματα κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και $40 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{I}^{-1}$, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου να αντιστοιχούν σε υπόγεια υδατικά συστήματα, τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα. Η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ στα δείγματα βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.3, υποδεικνύοντας αποκλειστικά την παρουσία φυσικού ουρανίου στα υπό μελέτη δείγματα. Από ραδιολογικής απόψεως, κανένα από τα υπό μελέτη υπόγεια νερά δεν ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια που θέτει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) για α-ραδιενέργεια σε πόσιμα νερά ($0.5 \text{ Bq}\cdot\text{I}^{-1}$). Ωστόσο, όσο αφορά τη χημική τοξικότητα, βρέθηκε ένα δείγμα με συγκέντρωση ουρανίου υψηλότερη από τα όρια που θέτει ο ΠΟΥ για συγκεντρώσεις ουρανίου σε πόσιμο νερό ($15 \text{ }\mu\text{g}$ φυσικού ουρανίου $\cdot\text{I}^{-1}$).

ABSTRACT

The present Doctoral Thesis aims to investigate the chemical behavior of radioactive element (particularly actinides) in natural environmental systems (e.g. groundwater, sea water, sea sediments) as well as the reliable determination of their concentration in the respective systems. As far as, the chemical behavior of actinides is concerned, the study focuses on the adsorption of actinides in marine sediments/sea sand. Specifically, the present study is focused on the effect of the solid phase composition, pH, ionic strength, initial metal concentration, contact time, temperature and the presence of natural organic matter on the adsorption behavior of actinides on two different types of sea sand (natural sea sand (N_SS) and commercially available sea sand (C_SS)). Regarding the determination of the actinides concentration in environmental systems (e.g. sea sediments, soil samples etc.), the study is basically focused on the development and evaluation of analytical methods for the routine analysis of uranium (U) and other actinides (e.g. Np, Am).

The dissertation is divided into three main chapters. The first chapter deals with the study of the interaction and chemical behavior of trivalent lanthanides (e.g. Nd(III) and Eu(III)) and hexavalent actinides (e.g. U(VI)) in marine sediments. In addition, this part includes the spectroscopic and microscopic characterization techniques used for the studied samples before and after “coating” with organic matter (humic acids), along with the characterization of adsorbed species. The characterization of the pure samples proved that the samples demonstrate a significantly different acid-base behavior and considerably different mineral composition (e.g. iron and manganese minerals and carbonates). According to the spectroscopic and microscopic measurements, the presence of organic matter has no significant effect on the crystallinity and composition of samples. Adsorption studies of trivalent and hexavalent lanthanide/actinide reveal that the chemical behavior of the different radionuclides in marine sediments varies considerably depending on the oxidation state of the radionuclide and the composition of the sorbent surface. The pure samples along with the humic acid coated samples have a considerably greater capacity for trivalent actinides/lanthanides ($q_{\max\text{Eu-N_SS_HA}} = 87.7 \text{ mmol Eu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-N_SS}} = 28.2 \text{ mmol Eu}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $q_{\max\text{Eu-C_SS_HA}} = 1.4 \text{ mmol Eu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-C_SS}} = 1.3 \text{ mmol Eu}\cdot\text{kg}^{-1}$) in comparison to hexavalent actinides (and $q_{\max\text{U-N_SS_HA}} = 8.5 \text{ mmol U}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-N_SS}} = 0.2 \text{ mmol U}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $q_{\max\text{U-C_SS_HA}} = 0.9 \text{ mmol U}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-C_SS}} = 0.1 \text{ mmol U}\cdot\text{kg}^{-1}$). The increased adsorption capacity can be attributed to the formation of neutral surface complexes by trivalent metal ions in contrast to hexavalent uranium, which forms negatively charged complexes. The

adsorption of europium and the type of surface species formed was determined by use of fluorescence spectroscopy. Specifically, the intensity ratio of the peaks at 593 nm and 617 nm indicates that the outer-sphere surface complexes are favored at low pH, whereas the formation of inner-sphere surface complexes predominates in the near neutral pH region. Uranium adsorption was confirmed by using FTIR and Raman spectroscopic techniques as well as SEM-EDX microscopic studies.

The second chapter describes the development of simple and rapid methods for the analysis of uranium and other actinides (e.g. Np, Am) in marine sediments. The analytical methods are based on alpha-spectroscopy after acidic/oxidative dissolution of samples with concentrated HNO₃, and electrodeposition, and extraction of the actinides with TBP/Dodecane (30 - 70%) from the acidic solution and subsequent electrodeposition. This chapter also includes examples of the application of pre-analytical methods with respect to the analysis of uranium in different Cypriot marine sediments. These experiments demonstrated that alpha spectroscopy after acidic dissolution and subsequent electrodeposition is the method of choice for a simple and material saving analysis of americium in marine silica sands. On the other hand, the use of liquid-liquid extraction after acidic dissolution and before electrodeposition is obligatory for actinide analysis in marine sands that contain increased amounts of iron and manganese minerals. The yield of the liquid-liquid extraction was about 80% for uranium and about 55% for pentavalent actinides (e.g. Np(VI)). The application of liquid-liquid extraction to Cypriot marine sediments showed that non man-made actinides could be detected and that the levels of natural actinides (e.g. U- and Th- isotopes) in the studied marine sediments were relatively low ($\sim 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

The last chapter covers the implementation of cation-exchange using resin Chelex-100 for systematic measurements of alpha radiation/uranium in Cypriot sea and groundwaters and the evaluation of chemical behavior of uranium (the dominating actinide in the respective systems). In regard the seasonal variations of alpha radiation/uranium in seawater, it was observed that the levels were varied between 80 and 200 mBq·l⁻¹ in the seawater samples from the Mackenzie area in Larnaca, possibly due to the seasonal variation of meteorological conditions. In contrast, the uranium levels in the seawater samples from the CTO area in Larnaca determined were significantly lower ($\sim 70 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$) than expected, probably due to the "fresh" water inflow in the area studied, which, in turn, resulted in seawater dilution and lower uranium levels. The isotopic ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ determined in all samples ranged from 0.9 to 1.5, indicating the presence of only natural uranium.

Finally, measurements of alpha-radiation/uranium in different Cypriot groundwaters showed that the uranium concentration in the studied samples ranged between 0.1 and 40 mg·l⁻¹. The highest uranium concentrations correspond to groundwater systems, which are related to sedimentary rocks. The isotopic ratio ²³⁴U/²³⁸U in the samples varied between 0.9 and 1.3, indicating the presence of only natural uranium in the samples. From the radiological point of view, none of the studied groundwater samples exceeded the permissible limits set by the World Health Organization (WHO) for alpha radiation in drinking water (0.5 Bq·l⁻¹). However, in terms of chemical toxicity, the concentration of uranium in one of the studied samples was above the limits set by the WHO for uranium concentrations in drinking water (15 mg natural uranium·l⁻¹).

Αφιερωμένο,

Στους γονείς μου, στον αδελφό μου και σ' έναν άγγελο που με προσέχει από ψηλά.

Ευχαριστώ για όλη σας την αγάπη και όχι μόνο....

Μαρία Ευοταθείου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το τέλος ενός μεγάλου, δύσκολου αλλά συνάμα δημιουργικού στόχου, έφτασε... Νιώθω λοιπόν την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν, ο καθένας με το δικό του τρόπο, στην όλη πορεία αυτού του ταξιδιού.

Αρχικά θα ήθελα να αναφερθώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, τον «πνευματικό» μου πατέρα, όπως εγώ τον αισθάνομαι, ο οποίος από τα πρώτα κιόλας έτη φοίτησής μου σε προπτυχιακό επίπεδο στο Τμήμα Χημείας, αποτέλεσε αφορμή να ασχοληθώ με τον κόσμο της Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας. Τον ευχαριστώ που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με τον τομέα αυτό, που με εφοδίασε με βασικές γνώσεις και αρχές απαραίτητες για την μετέπειτα πορεία μου ως επιστήμων καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και το αμείωτο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής αυτής της Διδακτορικής Διατριβής. Πέραν όμως από την επιστημονική του καθοδήγηση, τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια, για την υπομονή που έκανε μαζί μου αλλά και για τη συνεχή συμπαράσταση και υποστήριξή του τόσο σε θέματα και προβλήματα τα οποία προέκυψαν κατά τη φοίτησή μου, όσο κυρίως σε προσωπικά μου θέματα. Ήταν πάντοτε εκεί να ακούσει τα όσα με απασχολούσαν και να με καθησυχάσει με τις συμβουλές του. Τον ευχαριστώ για τις γνώσεις και την ωριμότητα που απέκτησα στο πλάι του αλλά κυρίως για τη δύναμη που μου έδινε σε δύσκολες στιγμές λέγοντας μου μονάχα μια φράση: «σημασία δεν έχει η Ιθάκη, αλλά ο δρόμος μέχρι να φτάσεις σε αυτή...».

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Χάρη Θεοχάρη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Κωνσταντίνα Καπνίση-Χριστοδούλου, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας αλλά και για τις πολύτιμες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους για βελτίωση της εργασίας αυτής. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Βασίλη Συμεόπουλο, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Πατρών, για την ευγενή αποδοχή του να συμμετέχει στη εξεταστική επιτροπή, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε μεταξύ μας, για τη φιλοξενία που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια διαμονής μου στην πόλη του, καθώς και για τις υποδείξεις του στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διατριβής. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου, του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την ευγενή αποδοχή της να συμμετέχει στη εξεταστική επιτροπή,

για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της Διατριβής αυτής καθώς και για τις υποδείξεις της στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το Δρ. Michael U. Kumke καθώς και το Δρ. Sascha Eidner, του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία, για όλη τη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων Raman και φθορισμού καθώς και για την άψογη φιλοξενία που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια ταξιδιού μου στην πόλη τους. Ευχαριστώ ακόμη την ομάδα Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, την εταιρεία Hellenic Copper Mines Ltd, το Τμήμα Περιβάλλοντος του Γενικού Χημείου του Κράτους, το Εργαστήριο Ενεργειακών και Πρώτων Υλών του Τμήματος Γεωλογίας, του Πανεπιστημίου Πατρών, το Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών «ΛΗΔΡΑ» του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, το Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής και το Εργαστήριο «Γαία» - Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πανεπιστημίου Κύπρου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κύπρου και συγκεκριμένα το Τμήμα Χημείας όσον αφορά τη χρηματοδότησή μου για μετάβαση μου στο εξωτερικό τόσο για εκπόνηση μέρους της Διατριβής όσο και για συμμετοχή σε συνέδρια κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διατριβής αυτής. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το διοικητικό προσωπικό του Τμήματος Χημείας, το οποίο ήταν πάντα δίπλα μου και με στήριζε καθόλη τη διάρκεια της Διατριβής αυτής.

Θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τους «συνοδοιπόρους» μου στην πορεία αυτή και συγκεκριμένα την ομάδα Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας για την εποικοδομητική συνεργασία μας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην απόφοιτη Διδάκτωρ Τασούλα Κοιλιάρη η οποία με καθοδήγησε και ήταν δίπλα μου στα αρχικά βήματά μου στο εργαστήριο. Επίσης ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους διπλωματικούς φοιτητές μου, Ιωάννα Λιάτσου, Χριστόδουλο Χριστοδούλου και Γιώργο Αντρέου για την πολύ καλή συνεργασία μας και για την πειραματική συνεισφορά τους σε μέρος της Διατριβής αυτής.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου Πολυξένη Πασχαλίδου, Χαράλαμπο Παπατρύφωνος, Άντρια Χριστοδούλου, Χαράλαμπο Δρουσιώτη και Γιάννη Θεοδοσίου για τη ψυχολογική τους στήριξη αλλά και για την υπομονή που επέδειξαν όλα αυτά τα χρόνια. Τους εύχομαι κάθε καλό, υγεία και ευτυχία.

Εκτός από τους παραπάνω θα ήθελα να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου στην οικογένεια μου και συγκεκριμένα στο θείο μου Τάσο, στον παππού μου Παναγιώτη, στη θεία μου Ευσταθία και ειδικότερα στο θείο μου Βαρνάβα. Σας ευχαριστώ για την πολύ μεγάλη βοήθεια σας όλα αυτά τα χρόνια. Σας ευχαριστώ για την τόση αγάπη σας. Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ και ένα συγνώμη θα ήθελα να εκφράσω στον αδελφό μου Ευστάθιο Ευσταθίου. Ευχαριστώ για την απέραντη αγάπη του και για τη συνεχή ενθάρρυνση του όλα αυτά τα χρόνια. Η συμπαράσταση του και η υποστήριξη που μου προσφέρει με έκανα δυνατή για να μπορώ να ανταπεξέλθω στο δύσκολο αυτό ταξίδι. Στάθη μου σου οφείλω και ένα πολύ μεγάλο συγνώμη, συγνώμη για το λιγοστό χρόνο που σου αφιέρωνα και για τη «ψυχρή» συμπεριφορά μου σε δύσκολες περιόδους...

Τέλος, ευχαριστώ περισσότερο από όλους τους γονείς μου Πέτρο και Ελευθερία Θεοδώρου. Σας ευχαριστώ που με αγαπάτε, που είστε δίπλα μου και στα καλά και στα κακά, που με ενθαρρύνετε και υποστηρίζετε τις επιλογές μου. Ευχαριστώ μάνα που είσαι πάντα κοντά μου, αγέρωχη σαν βράχος, έτοιμη να κάνεις τα πάντα για μένα. Ευχαριστώ πατέρα που με την πίστη σου στο Θεό και την αισιοδοξία σου δεν με αφήνεις να λυγίσω. Σας ευχαριστώ και τους δύο για την κατανόηση, την υπομονή και την αγάπη που μου δείχνετε όλα αυτά τα χρόνια. Συγχωρέστε με για το λιγοστό χρόνο που σας αφιέρωνα και για τις δύσκολες στιγμές μου, θα επανορθώσω σας το υπόσχομαι... Σας είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων για όσα μου προσφέρατε όλα αυτά τα χρόνια, υλικά και αγαθά, αλλά κυρίως για τις αρχές και τις αξίες που με μάθατε να έχω. ΣΑΣ ΑΓΑΠΩ ΚΑΙ ΣΑΣ ΕΚΤΙΜΩ ΠΟΛΥ!

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Σελίδα Εγκυρότητας	i
Υπεύθυνη δήλωση	ii
Περίληψη	iii
Abstract	vi
Αφιέρωση	ix
Ευχαριστίες	x
Περιεχόμενα	xiii
Κατάλογος Σχημάτων	xviii
Κατάλογος Πινάκων	xxvi
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xxxι
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Στόχος της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	6
2.1 Μελέτες για τα Επίπεδα και τη Χημική Συμπεριφορά Ακτινίδων σε Περιβαλλοντικά Συστήματα - Μελέτες Προσρόφησης Ακτινίδων σε Ιζήματα	6
2.2 Προαναλυτικές Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης	8
2.3 Μελέτες Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος στην Κύπρο	11
2.4 Πρωτοτυπία της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	13
3.1 Ακτινίδες στο Περιβάλλον	13
3.1.1 Θόριο (Th)	16
3.1.2 Ουράνιο (U)	17
3.1.3 Ποσειδόνιο (Np)	18
3.1.4 Αμερίκιο (Am)	19
3.1.5 Ευρώπιο (Eu)	20
3.2 Χημική Συμπεριφορά Ακτινίδων σε Φυσικά Συστήματα	21
3.3 Μέθοδοι Προσυγκέντρωσης και Διαχωρισμού	36
3.3.1 Ιον-ανταλλαγή	36
3.3.2 Εκχύλιση Υγρού-Υγρού	39
3.4 Τεχνικές Προσδιορισμού Ακτινίδων	41
3.4.1 Α- Φασματοσκοπία με Ανιχνευτές Επιφανειακού Φράγματος (PIPS)	41
3.4.2 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)	44
3.4.3 Σύγκριση Ραδιομετρικών και Μη-Ραδιομετρικών Τεχνικών	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	46
	xiii

4.1	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων	51
4.1.1	Οξοβασικές Τιτλομετρήσεις	51
4.1.2	Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου	52
4.2	Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων/Επικαλυμμένων Στερεών Φάσεων και Προσροφημένων Ειδών	54
4.2.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και Φασματοσκοπία (Μάζας/Ατομικής Εκπομπής) Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS/ICP- OES)	54
4.2.2	Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	55
4.2.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	55
4.2.4	Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο	56
4.2.5	Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)	57
4.2.6	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	57
4.2.7	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	58
4.2.8	Αναλύσεις Άνθρακα (TOC)	58
4.2.9	Φασματοσκοπία Φθορισμού (LFs)	59
4.2.10	Φασματοσκοπία Raman	59
4.3	Πειράματα Προσρόφησης	59
4.3.1	Προσδιορισμός Υψηλών Συγκεντρώσεων Μεταλλοϊόντων με Φασματοφωτομετρία	60
4.3.2	Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου	61
4.3.3	Επίδραση Διαφόρων Φυσικοχημικών Παραμέτρων στην Προσρόφηση Nd(III)/Eu(III) και U(VI) στους Προσροφητές	64
4.3.3.1	Μελέτη Επίδρασης pH	65
4.3.3.2	Μελέτη Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος $[M^{z+}]_0$	66
4.3.3.3	Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος(I)	66
4.3.3.4	Μελέτη Επίδρασης Χρόνου Επαφής ($t_{επαφής}$)	66
4.3.3.5	Μελέτη Επίδρασης Θερμοκρασίας (T)	67
4.3.4	Μελέτες Προσδιορισμού Χαμηλών Συγκεντρώσεων Ακτινίδων με Α- Φασματοσκοπία	68
4.3.5	Ενεργειακή Βαθμονόμηση α-Φασματογράφου	70
4.3.6	Μελέτη Προσρόφησης Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}	71
4.4	Προαναλυτικές Διαδικασίες για Προσδιορισμό Ραδιονουκλιδίων σε Στερεά - Αναλύσεις Ρουτίνας	72
4.4.1	Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεση Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO_3	72
4.4.1.1	Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεσης	73

4.4.2	Εκχύλιση Υγρού-Υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %) Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO ₃	73
4.4.2.1	Επίδραση Χρόνου	73
4.4.2.2	Επίδραση Οξύτητας	73
4.4.2.3	Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Εκχύλισης Υγρού-Υγρού	74
4.4.3	Εφαρμογή και Προσδιορισμός Ανάκτησης της Εκχύλισης σε Σύνθετα Δείγματα	74
4.4.4	Προσδιορισμός Επιπέδων Ακτινίδων σε Φυσικά Δείγματα	75
4.5	Προσδιορισμός Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα	75
4.5.1	Δειγματοληψία	75
4.5.2	Προσδιορισμός α-Ραδιενέργειας/Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα	76
4.5.3	Εποχιακές Μετρήσεις Συγκέντρωσης Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα	76
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	77
5.1	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων	78
5.1.1	Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις	78
5.1.2	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων	81
5.2	Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων	83
5.2.1	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και Φασματοσκοπία (Μάζας/Ατομικής Εκπομπής) Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES)	83
5.2.2	Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	84
5.2.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	85
5.2.4	Φασματοσκοπία Raman	86
5.2.5	Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο	88
5.2.6	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)	88
5.2.7	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	90
5.3	Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Επικαλυμμένων με Χουμικά Οξέα Στερεών Φάσεων	93
5.3.1	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	93
5.3.2	Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	95
5.3.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	96
5.3.4	Φασματοσκοπία Raman	96
5.3.5	Αναλύσεις Άνθρακα (TOC)	97
5.3.6	Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο	98

5.3.7	Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)	98
5.4	Πειράματα Προσρόφησης	100
5.4.1	Προσρόφηση Τρισθενών Ακτινίδων/Λανθανίδων (Nd(III)/Eu(III))	100
5.4.2	Προσρόφηση Εξασθενών Ακτινίδων (U(VI))	118
5.4.2.1	Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Προσροφημένου Ουρανίου στα Υπό Μελέτη Στερεά	131
5.4.3	Σύγκριση Προσρόφησης Τρισθενών (Nd(III)/Eu(III)) και Εξασθενών (U(VI)) Ακτινίδων	136
5.4.4	Προσρόφηση Ιχνοποσοτήτων Ραδιονουκλιδίων	140
5.5	Προαναλυτικές Διαδικασίες για Προσδιορισμό Ραδιονουκλιδίων σε Στερεά - Αναλύσεις Ρουτίνας	142
5.5.1	Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεση Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO ₃	142
5.5.1.1	Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεσης	143
5.5.2	Εκχύλιση Υγρού-Υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %) Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO ₃	144
5.5.2.1	Επίδραση Χρόνου	145
5.5.2.2	Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Εκχύλισης Υγρού-Υγρού	146
5.5.2.3	Επίδραση Οξύτητας	147
5.5.2.4	Εφαρμογή και Προσδιορισμός Ανάκτησης της Εκχύλισης σε Σύνθετα δείγματα	150
5.5.3	Εφαρμογή Εκχύλισης Υγρού-Υγρού σε Φυσικά Δείγματα	150
5.5.3.1	Προσδιορισμός Επιπέδων Ακτινίδων σε Θαλάσσια Ιζήματα	150
5.5.3.2	Προσδιορισμός Ουρανίου σε Εδαφικά και Βιομηχανικά Δείγματα	152
5.6	Ανάλυση Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα	154
5.6.1	Εποχιακές Μετρήσεις α-Ραδιενέργειας/Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα	154
5.6.1.1	Θαλάσσια Υδατικά Συστήματα	154
5.6.1.2	Υπόγεια Υδατικά Συστήματα	157
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	165
6.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	165
6.2	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	170
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	171
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	190
8.1	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα Πειραματικού Μέρους	190
8.2	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα - Χαρακτηρισμός Στερεών	193

	Φάσεων	
8.3	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα – Προσρόφηση	201
8.4	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα - Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων Μετά την Προσρόφηση	231
8.5	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων - Προαναλυτικές Διαδικασίες - Αναλύσεις Ρουτίνας	232
8.6	Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων - Αναλύσεις Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα	242
8.7	Ορισμός Σταθερών	246
8.8	Προσδιορισμός Σφαλμάτων	246

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	
Σχήμα 3.1	Ραδιενεργός σειρά διάσπασης ουρανίου - ^{238}U , ακτινίου - ^{235}U και θορίου - ^{232}Th 14
Σχήμα 3.2	Απεικόνιση κύκλου πυρηνικού υλικού 15
Σχήμα 3.3	Σχηματική απεικόνιση της α -διάσπασης ραδιενεργών πυρήνων 18
Σχήμα 3.4	Διάγραμμα κατανομής ειδών ευρωπίου(III) σε φυσικά υδατικά συστήματα 20
Σχήμα 3.5	Διάγραμμα διαφόρων αντιδράσεων των ακτινίδων στο περιβάλλον 21
Σχήμα 3.6	Διάγραμμα κατανομής ειδών θορίου(IV) σε φυσικά υδατικά συστήματα 23
Σχήμα 3.7	Διάγραμμα κατανομής ειδών ποσειδωνίου(V) σε φυσικά υδατικά συστήματα 24
Σχήμα 3.8	Διάγραμμα κατανομής ειδών ουρανίου(VI) σε φυσικά υδατικά συστήματα 24
Σχήμα 3.9	Διάγραμμα σταθερών συμπλοκοποίησης ακτινίδων διαφόρων οξειδωτικών καταστάσεων για διάφορους υποκαταστάτες 26
Σχήμα 3.10	Καμπύλες διαλυτότητας ιζημάτων υδροξειδίων ακτινίδων κάτω από κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και φυσιολογικές συνθήκες ατμόσφαιρας 28
Σχήμα 3.11	Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας 29
Σχήμα 3.12	Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης 31
Σχήμα 3.13	Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir 32
Σχήμα 3.14	Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich 33
Σχήμα 3.15	α) Απεικόνιση σε μοριακό επίπεδο και β) υπέρυθρο φάσμα μικτού ανθρακικού συμπλόκου ουρανίου 35
Σχήμα 3.16	Δομή κατιον-ανταλλακτικής ρητίνης Chelex-100 37
Σχήμα 3.17	Αλλαγές στη δομή της ρητίνης Chelex-100 με αύξηση του pH 38
Σχήμα 3.18	Σύμπλοκο ρητίνης Chelex-100 - ουρανίου 38
Σχήμα 3.19	Δομή φωσφορικού τρι-βουτυλίου (TBP) 40
Σχήμα 3.20	Δημιουργία περιοχής κενώσεως φορέων φορτίου σε ένα σύνδεσμο ημιαγωγού p-n χωρίς εφαρμογή τάσης 42
Σχήμα 3.21	Τελική διαμόρφωση διατάξεως p-n μετά την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου 43
Σχήμα 3.22	Απεικόνιση ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος πυριτίου 43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Σχήμα 4.1	Φάσμα ορατού arsenazoIII, συμπλόκου M^{z+} -arsenazoIII και ένα μικτό φάσμα 61
Σχήμα 4.2	Φάσμα ορατού U(VI)-arsenazoIII 63
Σχήμα 4.3	Καμπύλες βαθμονόμησης συμπλόκων (α) Eu(III)-arsenazoIII και (β) U(VI)-arsenazoIII 63
Σχήμα 4.4	A- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{241}Am 68

Σχήμα 4.5	A- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{236}Pu	69
Σχήμα 4.6	A- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{237}Np	69
Σχήμα 4.7	A- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{232}U	69
Σχήμα 4.8	A- φάσμα πρότυπης πηγής	70
Σχήμα 4.9	Χάρτης της Κύπρου με τα σημεία στα οποία έγινε δειγματοληψία υπόγειων νερών	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ		
Σχήμα 5.1	Καμπύλες τιτλομέτρησης απιονισμένου νερού, φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	79
Σχήμα 5.2	Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml απιονισμένου νερού, 0.4 g φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής	80
Σχήμα 5.3	Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml απιονισμένου νερού, 0.4 g εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής	81
Σχήμα 5.4	Καμπύλη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου	82
Σχήμα 5.5	Φάσματα XRD φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	84
Σχήμα 5.6	Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	85
Σχήμα 5.7	Φάσματα Raman φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου	87
Σχήμα 5.8	Φάσματα Raman εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	87
Σχήμα 5.9	Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)	89
Σχήμα 5.10	Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)	89
Σχήμα 5.11	Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	91
Σχήμα 5.12	Φάσμα UV-Vis διαλύματος HA πριν και μετά την προσθήκη φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)	94
Σχήμα 5.13	Φάσμα UV-Vis διαλύματος HA πριν και μετά την προσθήκη εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)	94
Σχήμα 5.14	Φάσματα XRD επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS_HA και C_SS) άμμου	95
Σχήμα 5.15	Φάσματα FTIR επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS_HA και C_SS) άμμου	96
Σχήμα 5.16	Φάσματα Raman επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) άμμου	97

Σχήμα 5.17	Φωτογραφίες SEM επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS_HA και N_SS)	99
Σχήμα 5.18	Φωτογραφίες SEM επικαλυμμένης και μη- εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS_HA και C_SS)	99
Σχήμα 5.19	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	101
Σχήμα 5.20	Ενεργειακό διάγραμμα ευρωπαϊού	102
Σχήμα 5.21	Φάσμα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού σε εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ($I = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4, 6.5$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 395 \text{ nm}$)	102
Σχήμα 5.22	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $v_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)	104
Σχήμα 5.23	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)	105
Σχήμα 5.24	Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	106
Σχήμα 5.25	Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 0.2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)	107
Σχήμα 5.26	Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)	108
Σχήμα 5.27	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	110
Σχήμα 5.28	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Eu(III) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	112
Σχήμα 5.29	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)	113
Σχήμα 5.30	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε εμπορικά	113

	διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$ ml, $[Eu(III)]_o = 10^{-5}$ M, T = 25 ± 2 °C, m = 10 g)	
Σχήμα 5.31	Διάγραμμα Lagergen της προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	114
Σχήμα 5.32	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Eu(III)]_o = 10^{-5}$ M, m = 0.2 g, t = 4 ημέρες)	115
Σχήμα 5.33	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Eu(III) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Eu(III)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, t = 1 ημέρα)	116
Σχήμα 5.34	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες/1 ημέρα)	118
Σχήμα 5.35	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες)	120
Σχήμα 5.36	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 1 ημέρα)	120
Σχήμα 5.37	Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες/1 ημέρα)	121
Σχήμα 5.38	Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες)	123
Σχήμα 5.39	Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο (I = 0.1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 1 ημέρα)	123
Σχήμα 5.40	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες/1 ημέρα)	125
Σχήμα 5.41	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_o = 10^{-5}$ M, m = 2 g, T = 25 ± 2 °C, t = 4 ημέρες/1 ημέρα)	126
Σχήμα 5.42	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M	127

	και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$ ml, $[U(VI)]_0 = 10^{-5}$ M, $T = 25 \pm 2$ °C, $m = 10$ g)	
Σχήμα 5.43	Διάγραμμα Lagergen της προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	128
Σχήμα 5.44	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο ($I = 0.0001$ M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 2$ g, $t = 4$ ημέρες)	129
Σχήμα 5.45	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.0001$ M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 2$ g, $t = 1$ ημέρα)	129
Σχήμα 5.46	Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου πριν (N_SS/ NaClO ₄) και μετά (N_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου	132
Σχήμα 5.47	Φάσματα FTIR εμπορικά διαθέσιμης άμμου πριν (C_SS/ NaClO ₄) και μετά (C_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου	132
Σχήμα 5.48	Φάσματα Raman εμπορικά διαθέσιμης άμμου πριν (C_SS) και μετά (C_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου	133
Σχήμα 5.49	Φωτογραφία SEM και φάσμα EDX φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U)	134
Σχήμα 5.50	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	136
Σχήμα 5.51	Ισόθεμος προσρόφησης U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	137
Σχήμα 5.52	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	138
Σχήμα 5.53	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	138
Σχήμα 5.54	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	139
Σχήμα 5.55	A- φάσμα ισοτόπων ²³⁷ Np, ²⁴¹ Am και ²³² U πριν και μετά την προσρόφηση σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	140
Σχήμα 5.56	Συσχέτιση συγκεντρώσεων ενεργότητας αμερικού (Am ³⁺) στο διάλυμα πριν και μετά την απευθείας ηλεκτροεναπόθεση για προσδιορισμό της απόδοσης της μεθόδου στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	144
Σχήμα 5.57	Επίδραση χρόνου ανάδευσης στην απόδοση της εκχύλισης ουρανιίου (UO ₂ ²⁺) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	145
Σχήμα 5.58	Επίδραση χρόνου ανάδευσης στην απόδοση της εκχύλισης ποσειδωνίου (NpO ₂ ⁺) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	145

Σχήμα 5.59	Συσχέτιση συγκεντρώσεων ενεργότητας ουρανίου (UO_2^{2+}) στο διάλυμα πριν και μετά την εκχύλιση για προσδιορισμό της απόδοσης της μεθόδου στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο	146
Σχήμα 5.60	Σχηματιζόμενα σύμπλοκα $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}$ και $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)\text{TBP}$	147
Σχήμα 5.61	A- φάσματα θαλάσσιων ιζημάτων από Αγία Νάπα (A_SS), Λεμεσό (L_SS) και Λάρνακα (N_SS)	151
Σχήμα 5.62	Αντιπροσωπευτικό α- φάσμα στερεού φωσφορικού δείγματος (PR) και δείγματος φωσφογύψου (PG)	153
Σχήμα 5.63	(α) Εποχιακές διακυμάνσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσιο υδατικό σύστημα περιοχής Μακένζυ, Λάρνακα (β) Εποχιακές διακυμάνσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσιο υδατικό σύστημα περιοχής ΚΟΤ, Λάρνακα	155
Σχήμα 5.64	Εποχιακές διακυμάνσεις ισοτοπικής αναλογίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε θαλάσσια υδατικά συστήματα της Κύπρου	157
Σχήμα 5.65	Συγκέντρωση U ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα	159
Σχήμα 5.66	A- φάσμα υπόγειου υδατικού συστήματος της Κύπρου	160
Σχήμα 5.67	Ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα	160
Σχήμα 5.68	Συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης U ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) και τιμής pH του διαλύματος σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα	161
Σχήμα 5.69	Σχετική εποχιακή διακύμανση ουρανίου, βορίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου το οποίο προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα	162
Σχήμα 5.70	Εποχιακές διακυμάνσεις συγκέντρωσης ουρανίου, βορίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου το οποίο προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα	163
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		
Σχήμα 8.1	Καμπύλη βαθμονόμησης συμπλόκου Nd(III)-arsenazoIII	191
Σχήμα 8.2	Πρωτογενή δεδομένα και καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου	192
Σχήμα 8.3	Καμπύλες τιτλομέτρησης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου σε ιοντική ισχύ I = 0 M, 0.1 M και 1 M	193
Σχήμα 8.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ιοντική ισχύ I = 0 M, 0.1 M και 1 M	193
Σχήμα 8.5	Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml θαλάσσιου νερού, 0.4 g φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M	196

	νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής	
Σχήμα 8.6	Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml θαλάσσιου νερού, 0.4 g εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής	196
Σχήμα 8.7	Φάσμα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) πριν και μετά την προσθήκη νιτρικού οξέος στο στερεό	197
Σχήμα 8.8	Καμπύλη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου	197
Σχήμα 8.9	Φωτογραφίες SEM φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)	198
Σχήμα 8.10	Φωτογραφίες SEM εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)	198
Σχήμα 8.11	Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) μετά από πύρωση στους 800 °C	200
Σχήμα 8.12	Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS_HA)	200
Σχήμα 8.13	Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια και σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	203
Σχήμα 8.14	Ισόθερμος προσρόφησης Nd(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια και σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	208
Σχήμα 8.15	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Nd(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	214
Σχήμα 8.16	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Nd(III) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)	214
Σχήμα 8.17	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)	225
Σχήμα 8.18	Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)	226
Σχήμα 8.19	Επαναληπτικά φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS-U) μετά την	231

	προσρόφηση ουρανίου	
Σχήμα 8.20	Επαναληπτικά φάσματα FTIR εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS-U) μετά την προσρόφηση ουρανίου	231
Σχήμα 8.21	Φωτογραφίες SEM (α) φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και (β) φυσικής θαλάσσιας άμμου μετά την προσρόφηση ουρανίου (N_SS-U)	232
Σχήμα 8.22	Διάγραμμα Pourbaix ($E_h=f(pH)$) για τα διάφορα είδη U που σχηματίζονται στα φυσικά υδατικά συστήματα ($[U]_{tot} = 10^{-8} M$ και $p(CO_2) = 0 atm$)	245

Μαρία Ευσταθίου

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Πίνακας 3.1	Χαρακτηριστικά στοιχεία για τα ισότοπα του φυσικού ουρανίου 17
Πίνακας 3.2	Διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις των κυριότερων ακτινίδων 22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
Πίνακας 5.1	Περιεκτικότητα φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ανόργανα συστατικά 83
Πίνακας 5.2	Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλικών ορυκτών φάσεων στη φυσική (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο 85
Πίνακας 5.3	Πειραματικά δεδομένα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου 92
Πίνακας 5.4	Λόγος εντάσεων κορυφών I_{593}/I_{617} ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπίου 103
Πίνακας 5.5	Παράμετροι προσομοίωσης και γραμμικότητα για τρεις διαφορετικές ισόθερμους του ευρωπίου για τα υπό μελέτη στερεά 109
Πίνακας 5.6	Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο 116
Πίνακας 5.7	Παράμετροι προσομοίωσης και γραμμικότητα για τρεις διαφορετικές ισόθερμους ουρανίου για τα υπό μελέτη στερεά 124
Πίνακας 5.8	Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο 130
Πίνακας 5.9	Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) σε ανόργανα συστατικά 135
Πίνακας 5.10	Συντελεστής κατανομής K_d ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) αμερικού, θορίου, ποσειδωνίου και ουρανίου για φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο 141
Πίνακας 5.11	Αποδόσεις απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης αμερικού (Am^{3+}), ποσειδωνίου (NpO_2^+) και ουρανίου (UO_2^{2+}) σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος 143
Πίνακας 5.12	Αποδόσεις απευθείας εκχύλισης, εξάτμισης και εκχύλισης και απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ουρανίου σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος 148
Πίνακας 5.13	Αποδόσεις απευθείας εκχύλισης, εξάτμισης και εκχύλισης και απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ποσειδωνίου σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος 149
Πίνακας 5.14	Συγκέντρωση α-ραδιενέργειας/ ^{238}U σε θαλάσσια ιζήματα από Αγία 151

	Νάπα (A_SS), Λεμεσό (L_SS) και Λάρνακα (N_SS)	
Πίνακας 5.15	Μέσος όρος συγκεντρώσεων ουρανίου και pH για τα υπό μελέτη υπόγεια υδατικά συστήματα	157
Πίνακας 5.16	Κυριότερα χημικά είδη σε υπόγειο, Κυπριακό υπόγειο και θαλάσσιο νερό για σκοπούς σύγκρισης	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		
Πίνακας 8.1	Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Nd	190
Πίνακας 8.2	Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Eu	191
Πίνακας 8.3	Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης U	192
Πίνακας 8.4	Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος απιονισμένου νερού φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής	194
Πίνακας 8.5	Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος απιονισμένου νερού εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής	194
Πίνακας 8.6	Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος θαλάσσιου νερού φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής	195
Πίνακας 8.7	Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος θαλάσσιου νερού εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής	195
Πίνακας 8.8	Περιεκτικότητα φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ιχνοστοιχεία	198
Πίνακας 8.9	Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) σε ανόργανα συστατικά	199
Πίνακας 8.10	Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) σε ανόργανα συστατικά	199
Πίνακας 8.11	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	201
Πίνακας 8.12	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	202
Πίνακας 8.13	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	203
Πίνακας 8.14	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως	204

	συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	
Πίνακας 8.15	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	205
Πίνακας 8.16	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$	206
Πίνακας 8.17	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I	209
Πίνακας 8.18	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I	211
Πίνακας 8.19	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I	213
Πίνακας 8.20	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής	215
Πίνακας 8.21	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής	218
Πίνακας 8.22	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής	221
Πίνακας 8.23	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής - Κινητική Lagergren	226
Πίνακας 8.24	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής - Κινητική Lagergren	227
Πίνακας 8.25	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	229
Πίνακας 8.26	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	230
Πίνακας 8.27	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)	232
Πίνακας 8.28	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)	233
Πίνακας 8.29	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Np - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)	233
Πίνακας 8.30	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Np - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)	234
Πίνακας 8.31	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης U - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)	234
Πίνακας 8.32	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης U - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)	235

	Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am από τη φυσική	235
Πίνακας 8.33	θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (καμπύλη βαθμονόμησης)	
Πίνακας 8.34	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης	236
Πίνακας 8.35	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (καμπύλη βαθμονόμησης)	236
Πίνακας 8.36	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 8 M)	236
Πίνακας 8.37	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 2 M)	237
Πίνακας 8.38	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 1 M)	237
Πίνακας 8.39	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 0.1 M)	237
Πίνακας 8.40	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 8 M)	238
Πίνακας 8.41	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 2 M)	238
Πίνακας 8.42	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 1 M)	238
Πίνακας 8.43	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 0.1 M)	239
Πίνακας 8.44	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης	239
Πίνακας 8.45	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 8 M)	239
Πίνακας 8.46	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 2 M)	240
Πίνακας 8.47	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 1 M)	240
Πίνακας 8.48	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO ₃ 0.1 M)	240
Πίνακας 8.49	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 8 M)	241
Πίνακας 8.50	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο	241

	(C_SS) (HNO ₃ 2 M)	
Πίνακας 8.51	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Np από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 1 M)	241
Πίνακας 8.52	Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Np από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO ₃ 0.1 M)	242
Πίνακας 8.53	Εποχιακές μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσια υδατικά συστήματα της Κύπρου	242
Πίνακας 8.54	Μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε υπόγεια υδατικά συστήματα της Κύπρου	243
Πίνακας 8.55	Εποχιακές μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου	245

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΕΣΣΔ	Ένωση Σοβιετικών Σοσιαλιστικών Δημοκρατιών
ΗΠΑ	Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής
ΚΟΤ	Κυπριακός Οργανισμός Τουρισμού
amu	Atomic Mass Unit
Arz	Arsenazo
ASAP	Accelerated Surface Area Porosimetry
BET	Brunauer - Emmet - Tellet
C_{αρχ}	Αρχική Συγκέντρωση Μεταλλοϊόντος
C_SS	Commercially Available Sea Sand
C_SS_HA	Commercially Available Sea Sand - Humic Acid
CTO	Cyprus Tourism Organisation
EC	Electrical Conductivity
ED	ElectroDeposition
EDTA	EthyleneDiamineTetraacetic Acid
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transform Infra Red
FWHM	Full Weight Half Maximum
h	Hours
HA	Humic Acid
I	Ionic strength
ICP	Inductively Coupled Plasma
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
LFS	Laser Fluorescence Spectroscopy
LOD	Limit Of Detection
LSC	Liquid Scintillation Counting
N_SS	Natural Sea Sand
N_SS_HA	Natural Sea Sand - Humic Acid
PE	Poly Ethylene
PG	PhosphoGypsum
PIPS	Passivated Implanted Planar Silicon
PR	Phosphate Rock
pzc	Point of Zero Charge
q_{max}	Μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος (mol·kg ⁻¹)

SE	Secondary Electron
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Analysis
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
TBP	TriButyl Phosphate
TEVA	TEtraValent Actinide
TGA	Thermo Gravimetry Analysis
TiAmP	Tri-iso-Amyl Phosphate
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry
TOC	Total Organic Carbon Analysis
TOPO	t-OctylPhosphine Oxide
TRLFS	Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
TRU	TRansUranium resin
UTEVA	Uranium and TEtraValent Actinide Specific
UV-Vis	Ultra Violet – Visible
WHO	World Health Organization
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση της πυρηνικής ενέργειας τόσο για στρατιωτικούς (πυρηνικές δοκιμές) όσο και για ειρηνικούς σκοπούς (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνικούς αντιδραστήρες) έχει οδηγήσει στην απελευθέρωση σχετικά μεγάλων ποσοτήτων ραδιενεργών στοιχείων και ειδικότερα ακτινίδων στο περιβάλλον με αποτέλεσμα την ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης και της αντίστοιχης ερευνητικής κοινότητας αναφορικά με τα επίπεδα αλλά και τη χημική συμπεριφορά των ραδιονουκλιδίων σε περιβαλλοντικά συστήματα (π.χ. υδρόσφαιρα, βιόσφαιρα). Οι ατμοσφαιρικές πυρηνικές δοκιμές που έγιναν στα πλαίσια της ανάπτυξης πυρηνικών προγραμμάτων, κυρίως τις δεκαετίες του '50 και '60 από τις ΗΠΑ και τη ΕΣΣΔ, είχαν σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση και διασπορά μεγάλων ποσοτήτων ραδιενεργών στοιχείων. Από την ατμόσφαιρα και ειδικότερα τη στρατόσφαιρα, που είναι ο αρχικός αποδέκτης της πυρηνικής σκόνης, τα ραδιονουκλίδια διαχέονται σταδιακά και στη συνέχεια κατακρημνίζονται με τη βροχή ή την ξηρή απόθεση και ρυπαίνουν την επιφάνεια της γης συμπεριλαμβανομένης της γεώσφαιρας και της υδρόσφαιρας. Ακολούθως, μέσω της τροφικής αλυσίδας μπορεί να καταλήξουν στον άνθρωπο, ο οποίος αποτελεί έναν από τους τελικούς αποδέκτες, αλλά και τον πιο αδύναμο κρίκο αυτής της αλυσίδας [Πασχαλίδης, 2009]. Οι ακτινίδες θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους περιβαλλοντικούς ρύπους, λόγω του υψηλού (ραδιο)τοξικού τους δυναμικού [Gazs, 2001; Ishikawa et al., 2002; Σακελλαρίδη κ.α., 1992].

Όσον αφορά δε τη ραδιολογική ρύπανση, η οποία σχετίζεται με την εκμετάλλευση της πυρηνικής ενέργειας, αυτή μπορεί να επισυμβεί σε όλα τα στάδια του κύκλου του πυρηνικού υλικού, από την εξόρυξη και εξευγενισμό των μεταλλευμάτων του ουρανίου μέχρι τη διαχείριση των πυρηνικών αποβλήτων. Το τελευταίο στάδιο αποτελεί μέχρι σήμερα το αγωνιώδες πρόβλημα της πυρηνικής βιομηχανίας και η αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων σε βαθείς γεωλογικούς σχηματισμούς φαίνεται να είναι με τα σημερινά δεδομένα πρακτικά η ασφαλέστερη και η πιο εφαρμόσιμη λύση του προβλήματος. Όμως, στα πλαίσια της εκτίμησης της ορθής λειτουργίας (performance assessment) και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (environmental impact assesment) της αποθήκευσης των πυρηνικών αποβλήτων στο (υπ)έδαφος, η κατανόηση και η θερμοδυναμική περιγραφή της χημικής συμπεριφοράς των ραδιονουκλιδίων σε υδατικά συστήματα είναι θεμελιώδους σημασίας, επειδή στη γεώσφαιρα τα υδατικά συστήματα αποτελούν το κατ' εξοχήν μέσο διασποράς ρύπων. Η χημική συμπεριφορά των ακτινίδων σε φυσικά υδατικά συστήματα είναι πολύμορφη και πολύπλοκη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα συστήματα αυτά, αφενός οι φυσικοχημικές

παράμετροι (όπως π.χ. το pH ή το οξειδοαναγωγικό δυναμικό) παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και αφετέρου η ποσότητα αλλά και η σύσταση των διαφόρων χημικών ειδών σε αυτά (π.χ. ανόργανες και οργανικές μοριακές και ιοντικές ενώσεις, κolloειδή, βιοπολυμερή, μικροοργανισμοί κ.α.) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό.

Η θάλασσα, που είναι το προεξάρχον υδατικό σύστημα στην επιφάνεια της γης, αποτελεί ένα από τους βασικούς αποδέκτες φυσικών και ανθρωπογενών ρύπων [Gowd and Govil, 2008]. Οι ακτινίδες (όπως γενικά τα βαρέα μέταλλα) καταλήγουν στα θαλάσσια ιζήματα μέσα από διάφορες διεργασίες όπως προσρόφηση, (συγ)καταβύθιση με υδροξείδια μαγγανίου και σιδήρου καθώς και κροκίδωση των οργανικών κolloειδών και ανόργανων υλικών κατά τη διάρκεια της ανάμιξης γλυκού και θαλάσσιου νερού [Olsen et al., 1982]. Οι διεργασίες αυτές είναι πολύπλοκες και ένας μεγάλος αριθμός φυσικοχημικών παραμέτρων ρυθμίζει την πορεία των σχετικών διεργασιών. Συγκεκριμένα, οι υδροδυναμικές συνθήκες (π.χ. κίνηση θαλασσιών μαζών), καθώς επίσης και φυσικοχημικές παράμετροι (π.χ. pH, ιοντική ισχύς/αλατότητα, θερμοκρασία, οξειδοαναγωγικό δυναμικό, ανόργανοι υποκαταστάτες, συγκέντρωση και σύσταση οργανικής ύλης) διαφοροποιούν τα θαλάσσια περιβάλλοντα και καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά και διασπορά των ρύπων σε αυτά [Förstner and Wittman, 1983; Shumilin et al., 1993]. Ας σημειωθεί ότι η διαχρονική συσσώρευση ρύπων μπορεί να μετατρέψει το ιζήμα σε δευτερογενή πηγή ρύπανσης, ανάλογα με τις φυσικοχημικές συνθήκες που διαμορφώνονται στο θαλάσσιο σύστημα. Έτσι, το ιζήμα αποτελεί καθοριστική φάση και η μελέτη του είναι ουσιαστικής σημασίας για την κατανόηση των μηχανισμών που καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά και διασπορά των ακτινίδων στα θαλάσσια συστήματα και οργανισμούς.

Στα πλαίσια αυτά, ο έλεγχος των επιπέδων και η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς των ακτινίδων σε φυσικά/περιβαλλοντικά συστήματα (υπόγεια, θαλάσσια νερά και ιζήματα) για εκτίμηση της διασποράς και των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον αλλά και η ανάπτυξη απλών, αξιόπιστων και γρήγορων ραδιομετρικών μεθόδων για ανάλυση των ακτινίδων σε υδατικά και εδαφικά δείγματα είναι ουσιαστικής σημασίας για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, καθώς επίσης και τη διασφάλιση του υψηλού βιοτικού επιπέδου μιας σύγχρονης κοινωνίας.

1.1 Στόχος της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής (ΔΔ) είναι η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς του ουρανίου και άλλων ακτινίδων σε φυσικά συστήματα, καθώς επίσης και η ανάπτυξη απλών και αποτελεσματικών μεθόδων για συστηματική ανάλυσή τους στο περιβάλλον της Κύπρου, για αξιολόγηση της κατάστασης πριν και μετά από πιθανή ραδιολογική ρύπανση περιβαλλοντικών συστημάτων (νερών και εδαφών) από ανθρώπινες δραστηριότητες. Ας σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν σχετικά δεδομένα και ως εκ τούτου η παρούσα μελέτη είναι πολύ σημαντική, ειδικά έχοντας υπόψη την πιθανή εγκατάσταση πυρηνικού αντιδραστήρα στην Τουρκία απέναντι και πολύ κοντά στα βόρεια παράλια της Κύπρου. Αναλυτικότερα οι στόχοι της παρούσας ΔΔ είναι:

- Η μελέτη και η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς τρισθενών και εξασθενών ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα η οποία περιλαμβάνει: (α) χαρακτηρισμό των ιζημάτων και (β) διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης για κατανόηση του μηχανισμού δέσμευσης των ακτινίδων σε (θαλάσσια) ιζήματα και προσδιορισμό των σχετικών θερμοδυναμικών παραμέτρων.
- Η ανάπτυξη απλών και γρήγορων μεθόδων ανάλυσης του ουρανίου και άλλων ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα. Συγκεκριμένα, ραδιομετρική ανάλυση μετά από όξινη/οξειδωτική διαλυτοποίηση των δειγμάτων με πυκνό νιτρικό οξύ (HNO_3) και εκχύλιση των ραδιοστοιχείων με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %).
- Η διεξαγωγή συστηματικής α-ραδιομετρίας δειγμάτων από Κυπριακά φυσικά συστήματα (υπόγεια, θαλάσσια νερά και ιζήματα) για προσδιορισμό των επιπέδων ουρανίου και άλλων ακτινίδων.

Ως εκ τούτου η παρούσα εργασία διακρίνεται σε τρία κύρια μέρη/κεφάλαια ως ακολούθως:

Το πρώτο κεφάλαιο σχετίζεται με την κατανόηση και μελέτη της αλληλεπίδρασης και χημικής συμπεριφοράς τρισθενών και εξασθενών ακτινίδων με θαλάσσια ιζήματα. Στα πλαίσια αυτά, μελετάται η προσρόφηση υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων ακτινίδων σε δύο διαφορετικούς τύπους θαλάσσιας άμμου (φυσική θαλάσσια άμμος από παράλια της Κύπρου (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμος (C_SS)). Αναλυτικότερα, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται συστηματική αναφορά στη μελέτη των κυριότερων φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση ευρωπίου και νεοδυμίου (σαν ανάλογα των τρισθενών

ακτινίδων) και ουρανίου σε φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση μεταλλοιδόντων ($C_{αρχ}$), η ιοντική ισχύς (I), ο χρόνος επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή και η θερμοκρασία. Εκτός από τις προαναφερθείσες παραμέτρους, μελετήθηκε και η επίδραση της οργανικής ύλης (όπως π.χ. χουμικών οξέων) στην προσρόφηση των μεταλλοιδόντων στα υπό μελέτη στερεά. Για τα πειράματα αυτά έγινε επικάλυψη των στερεών με χουμικά οξέα (HA) και μελετήθηκε η επίδραση τριών φυσικοχημικών παραμέτρων: του pH του διαλύματος, της αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοιδόντων και της ιοντικής ισχύος, στην προσρόφηση ευρωπίου, νεοδυμίου και ουρανίου στις επικαλυμμένες με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των εν λόγω μεταλλοιδόντων στα υπό μελέτη συστήματα έγινε φωτομετρικά με τη χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Επιπρόσθετα, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στη μελέτη προσρόφησης χαμηλών συγκεντρώσεων βραχύβιων ισοτόπων ακτινίδων (^{241}Am , ^{228}Th , ^{237}Np , ^{232}U) μετά από ιχνηθέτηση των υπό μελέτη συστημάτων. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των εν λόγω ραδιονουκλιδίων έγινε με χρήση της α - φασματοσκοπίας.

Επιπλέον, το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των υπό μελέτη στερεών πριν και μετά την επικάλυψή τους με χουμικά οξέα, καθώς επίσης και το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών. Ο χαρακτηρισμός των στερεών φάσεων έλαβε χώρα με οξεοβασική τιτλομέτρηση, ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), φασματοσκοπία (μάζας/ατομικής εκπομπής) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES), περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Επίσης, διεξήχθησαν μετρήσεις σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο, μετρήσεις ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX) καθώς και μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Με σκοπό να επιβεβαιωθεί η επικάλυψη των υπό μελέτη στερεών με χουμικά οξέα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), περίθλασης ακτίνων-X (XRD), υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και αναλύσεις άνθρακα (TOC). Επιπλέον έγινε ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπική ανάλυση και ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX). Όσον αφορά το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών, πραγματοποιήθηκε με λήψη φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR), ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX), φασματοσκοπίας Raman και φασματοσκοπίας φθορισμού (LFs). Στόχος των πειραμάτων

αυτών ήταν η ταυτοποίηση και κατανόηση της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά σε μοριακό επίπεδο.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στην ανάπτυξη απλών και γρήγορων μεθόδων ανάλυσης του ουρανίου και άλλων ακτινίδων στα υπό μελέτη θαλάσσια ιζήματα. Συγκεκριμένα, το κεφάλαιο αυτό αφορά τα πειράματα εκρόφησης και διαλυτοποίησης των προσροφημένων μεταλλοϊόντων από τους στερεούς προσροφητές. Η εκρόφηση των προσροφημένων ειδών επιτεύχθηκε μετά από όξινη/οξειδωτική διαλυτοποίηση των δειγμάτων με πυκνό HNO_3 και απευθείας ηλεκτροεναπόθεση των ραδιοστοιχείων σε μεταλλικό πλακίδιο ή εκχύλισή τους με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %). Όσον αφορά την εκχύλιση, μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι, όπως ο χρόνος ανάδευσης και η οξύτητα των δειγμάτων. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται επίσης αναφορά στην εφαρμογή της βέλτιστης μεθόδου (εκχύλιση υγρού-υγρού) για προσδιορισμό της συγκέντρωσης ουρανίου σε διάφορα θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου και εδαφικά και βιομηχανικά δείγματα.

Τέλος, το τρίτο κεφάλαιο αφορά την εφαρμογή της μεθόδου κατιον-ανταλλαγής με ρητίνη Chelex-100 για συστηματική α -ραδιομετρία σε θαλάσσια και υπόγεια νερά της Κύπρου. Συγκεκριμένα, στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στη μέτρηση α -ραδιενέργειας/ουρανίου σε θαλάσσια και υπόγεια υδατικά συστήματα. Ακόμη, γίνεται αναφορά σε εποχιακές μετρήσεις συγκέντρωσης ουρανίου σε θαλάσσια και υπόγεια υδατικά συστήματα, σε σύγκριση με άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους (π.χ. συγκέντρωση βορίου ([B]) και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)) και αξιολόγηση της χημικής συμπεριφοράς τους στα υπό μελέτη συστήματα. Επίσης, με τη χρήση της α -φασματοσκοπίας έγινε προσδιορισμός των επιπέδων ουρανίου, του ισοτοπικού λόγου $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και της αντίστοιχης ραδιολογικής δόσης μετά από χρήση των αντίστοιχων υπόγειων νερών για υδρευτικούς σκοπούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά σε βιβλιογραφικές μελέτες, οι οποίες ασχολούνται με τα επίπεδα και τη χημική συμπεριφορά διαφόρων ραδιονουκλιδίων σε υπόγεια και θαλάσσια νερά, καθώς επίσης και σε θαλάσσια ιζήματα. Ακόμη, γίνεται αναφορά σε μελέτες σχετικά με την προσρόφηση ακτινίδων σε ιζήματα. Επίσης, αναφέρονται μελέτες οι οποίες σχετίζονται με τις μεθόδους προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού των ακτινίδων, καθώς επίσης και τις τεχνικές ανάλυσης των ακτινίδων σε φυσικά/περιβαλλοντικά συστήματα. Τέλος, το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με μια σύντομη αναφορά σε μελέτες ραδιενέργειας στο περιβάλλον της Κύπρου.

2.1 Μελέτες για τα Επίπεδα και τη Χημική Συμπεριφορά Ακτινίδων σε Περιβαλλοντικά Συστήματα - Μελέτες Προσρόφησης Ακτινίδων σε Ιζήματα

Μετρήσεις συνολικής α -ραδιενέργειας σε υπόγεια υδατικά συστήματα έχουν διεξαχθεί σε πολλές χώρες [Almeida et al., 2004; Arabi et al., 2013; Babu et al., 2008; Örgün et al., 2005]. Γενικά, η συγκέντρωση ενεργότητας ουρανίου σε υπόγεια νερά κυμαίνεται μεταξύ 10^{-4} και $18 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$. Υψηλές συγκεντρώσεις ^{238}U στα υπόγεια υδατικά συστήματα σχετίζονται με την ορυκτολογική και γεωχημική σύσταση των πετρωμάτων που φιλοξενούν τα υπό μελέτη υπόγεια νερά [Babu et al., 2008]. Επίσης σχετικά ψηλές τιμές συγκεντρώσεων ουρανίου και ειδικά τεχνητών ραδιοπυρήνων έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές που βρίσκονται κοντά σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [Odintsov et al., 2005; Zoriy et al., 2005].

Όσον αφορά τα θαλάσσια νερά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η συγκέντρωση ουρανίου σε αυτά είναι γενικά σταθερή και κυμαίνεται γύρω στα 3.5 ppb ($\cong 0.1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$) [Antonίου et al., 2006; Cuculic et al., 2006; Takata et al., 2011]. Ψηλές τιμές ραδιενέργειας, οι οποίες έχουν μετρηθεί σε κλειστές θάλασσες (π.χ. κόλπους), αποδίδονται σε ρύπανση από ανθρώπινες δραστηριότητες [Hirose et al., 1999; Mitchell et al., 1999; Strumińska-Parulska and Skwarzec, 2010]. Τα επίπεδα α -ραδιενέργειας σε θαλάσσια νερά της Κύπρου, που αποδίδονται βασικά στο ουράνιο, φθάνουν μέχρι και $0.20 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [Antonίου et al., 2006; Tsiaili et al., 2011] και παρουσιάζουν σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις.

Σύμφωνα με μελέτες σε θαλάσσια ιζήματα της Μεσογείου, της Κασπίας και της Μαύρης θάλασσας, η τελευταία παρουσιάζει σοβαρή ραδιολογική ρύπανση, ενώ στην περιοχή του Βόσπορου οι ενεργότητες ^{238}U και ^{232}Th είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες που

μετρήθηκαν σε ιζήματα από την Πάτρα και την Κασπία θάλασσα [Kilic and Cotuk, 2011]. Σχετικά υψηλή ενεργότητα ^{238}U ($334 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) προσδιορίστηκε και σε ιζήματα από την Ερυθρά θάλασσα [Din and Vesterbacka, 2010]. Επιπλέον, ψηλές συγκεντρώσεις ραδιενέργειας έχουν προσδιοριστεί στην Ιρλανδική θάλασσα ($1500 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) [Mitchell et al., 1999] καθώς και στον κόλπο της Tehuantepec ($996 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) [Ordóñez-Regil et al., 2011]. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα ραδιενέργειας λόγω του ότι έχουν επιρρυπανθεί ραδιολογικά από ανθρώπινες δραστηριότητες. Ας σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν συστηματικές μελέτες και τα δεδομένα για επίπεδα ουρανίου και άλλων ακτινίδων ραδιονουκλιδίων σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου είναι σχετικά περιορισμένα [Υπηρεσία Ελέγχου και Επιθεώρησης για Ακτινοβολίες, 2010].

Η προσρόφηση του ουρανίου και των άλλων ακτινίδων σε επιφάνειες ορυκτών και ιζημάτων αποτελεί μια από τις βασικές αντιδράσεις των ραδιονουκλιδίων σε φυσικά συστήματα. Μελέτες αναφορικά με τους μηχανισμούς δέσμευσης αλλά και τα είδη που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση είναι βασικής σημασίας για την κατανόηση των διεργασιών που καθορίζουν τη διασπορά των ακτινίδων στο περιβάλλον. Από τη βιβλιογραφία είναι προφανές ότι το ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στη μελέτη διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (π.χ. pH, ιοντικής ισχύος, μάζας προσροφητή, χρόνου κ.α.), οι οποίες επηρεάζουν την προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων σε διάφορα ορυκτά και ιζήματα. Η επίδραση του pH έχει μελετηθεί για την προσρόφηση ουρανίου σε δείγματα γκαιτίτη, καολινίτη [Dong et al., 2012; Yusa and Erenturk, 2011] και (οξο)υδροξειδίων σιδήρου [Tao et al., 2000] καθώς και του αμερικίου σε πυρίτια [Pathak and Choppin, 2007]. Επίσης, εκτεταμένα έχει μελετηθεί η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση για προσδιορισμό του είδους των δυνάμεων που καθορίζουν την προσρόφηση. Κατά κανόνα μικρή επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση υποδεικνύει παρουσία ειδικών αλληλεπιδράσεων και σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας [Guo et al., 2009; Hongxia et al., 2005; Konstantinou et al., 2006; Konstantinou et al., 2007]. Επιπλέον υπάρχουν μελέτες που αφορούν την επίδραση ανταγωνιστικών ειδών στην προσρόφηση, όπως π.χ. η επίδραση EDTA και φουλβικών οξέων στην προσρόφηση ουρανίου σε καολινίτη [Barger and Koretsky, 2011] και η επίδραση της συγκέντρωσης ασβεστίου και ανθρακικών στην προσρόφηση ουρανίου σε δείγμα χαλαζιακής άμμου [Stewart et al., 2010]. Μελέτες προσρόφησης λανθανίδων σε θαλάσσια άμμο έδειξαν πως η επικάλυψη του στερεού με οργανική ύλη οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης σε χαμηλές τιμές pH [Tang and Johannesson, 2010]. Επίσης, μελέτες προσρόφησης ουρανίου σε ιζήματα ποταμών έδειξαν πως το μέγεθος των κόκκων των ιζημάτων επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του

στερεού [Dong et al., 2012]. Οι πρόσφατα δημοσιευμένες μελέτες για προσρόφιση ραδιονουκλιδίων σε θαλάσσια ιζήματα είναι σχετικά λίγες και περιορίζονται σε περιοχές οι οποίες θεωρούνται επιρρυπασμένες [Dong et al., 2012; Kumar et al., 2013; Tang and Johannesson, 2005; 2010]. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι για την κατανόηση των μηχανισμών προσρόφισης σε μοριακό επίπεδο χρησιμοποιούνται σύγχρονες φασματοσκοπικές μελέτες και θεωρητικά μοντέλα. Αυτές οι φασματοσκοπικές μελέτες είναι συνήθως η χρονικά αναλυόμενη φασματοσκοπία φθορισμού (TRLFs), η φασματοσκοπία απορρόφισης ακτίνων-X (EXAFS), η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) κ.α. [Tan et al., 2010; Ulrich et al., 2006].

Συνοψίζοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι σαφές ότι σε αντίθεση με την προσρόφιση ραδιονουκλιδίων στα ηπειρωτικά ιζήματα, ο αριθμός των μελετών που αφορούν την προσρόφιση ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα είναι πολύ περιορισμένος. Ως εκ τούτου η μελέτη προσρόφισης ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον.

2.2 Προαναλυτικές Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες προαναλυτικές μέθοδοι προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού των ραδιονουκλιδίων από το μητρικό υλικό, καθώς επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές προσδιορισμού της συγκέντρωσής τους. Το μητρικό υλικό απορροφά πολύ εύκολα την ενέργεια των α -σωματιδίων, λόγω του μεγέθους και του φορτίου τους (πυρήνες ηλίου), με αποτέλεσμα να απαιτείται, κατά κανόνα, διαχωρισμός των ραδιοπυρήνων από το μητρικό υλικό για τη διεξαγωγή ορθής και ακριβούς μέτρησης. Ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διάφορες προαναλυτικές διεργασίες διαχωρισμού και ηλεκτροεναπόθεσης των προς ανάλυση ειδών σε ανοξειδωτο μεταλλικό πλακίδιο [Pashalidis and Tsertos, 2004].

Οι κυριότερες μέθοδοι προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι η ιονανταλλαγή, η εκχύλιση υγρού-υγρού, η χρωματογραφία εκχύλισης, η εκλεκτική συγκαταβύθιση και η εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού [Lee et al., 2005; Lindahl et al., 2010; Rao et al., 2006; Zheng et al., 2004; Zheng and Yamada, 2006]. Σημαντικότερα πλεονεκτήματα όλων αυτών των μεθόδων είναι η βελτίωση των ανιχνευτικών ορίων, η αύξηση της ευαισθησίας, της ακρίβειας και της εκλεκτικότητας της μεθόδου [Rao et al., 2006]. Η επιλογή της μεθόδου προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των προς διαχωρισμό ραδιοπυρήνων και συγκεκριμένα από τη

συγκέντρωση ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων στο δείγμα, το βαθμό διαχωρισμού και το χρόνο που απαιτείται για τη διεκπεραίωση της όλης διαδικασίας [Pashalidis and Tsertos, 2004].

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι προσυγκέντρωσης και διαχωρισμού είναι η ιονανταλλαγή και η εκχύλιση υγρού-υγρού. Όσον αφορά την ιονανταλλαγή συνήθως η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για προσυγκέντρωση πολύ μικρών ποσοτήτων ραδιονουκλιδίων από μεγάλες ποσότητες δείγματος (υδατικό ή στερεό δείγμα) [Afonin et al., 2003; Kim et al., 2000; Lee et al., 2005; Lindahl et al., 2010]. Η μέθοδος αυτή διεξάγεται με χρήση διαφόρων ανιον-ανταλλακτικών και κατιον-ανταλλακτικών ρητινών. Παραδείγματα ανιον-ανταλλακτικών ρητινών αποτελούν η ρητίνη UTEVA η οποία παρουσιάζει εκλεκτικότητα για διαχωρισμό και προσυγκέντρωση του ουρανίου(VI) και των ακτινίδων(IV) από το υδατικό διάλυμα, η ρητίνη TEVA η οποία είναι αποτελεσματική για το διαχωρισμό των ακτινίδων(IV) από το υδατικό διάλυμα καθώς και η ρητίνη TRU η οποία είναι ικανή να διαχωρίζει υπερουράνια στοιχεία (π.χ. Am(III), Pu(III, IV, V, VI)) από όξινα υδατικά διαλύματα. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρήση πολυμερικών ενώσεων τύπου $R_1R_2C=NOH$, οι οποίες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε αναλύσεις ουρανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν σταθερά χηλικά σύμπλοκα με το ουράνιο με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγάλη εκλεκτικότητα της μεθόδου αυτής για το εν λόγω ραδιονουκλίδιο [Jacoby, 2012].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο αριθμός των μελετών που αναφέρονται σε κατιον-ανταλλαγή είναι περιορισμένος και στις σχετικές μελέτες χρησιμοποιείται συνήθως η κατιον-ανταλλακτική ρητίνη Chelex-100. Πρόσφατες μελέτες, που έγιναν με χρήση της κατιον-ανταλλακτικής ρητίνης Chelex-100 για την προσυγκέντρωση και διαχωρισμό ουρανίου από το μητρικό υλικό έδωσαν απόδοση της μεθόδου ίση με 90 % [Killiari and Pashalidis, 2010; Killiari et al., 2010; Pashalidis and Tsertos, 2004]. Επομένως η υψηλή εκλεκτικότητα, η οποία χαρακτηρίζει τη ρητίνη για το ουράνιο, την καθιστά κατάλληλη για μετρήσεις ουρανίου.

Όσον αφορά την εκχύλιση υγρού-υγρού, η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κατανομή του αναλύτη μεταξύ δύο μη αναμιγνυόμενων υγρών φάσεων. Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου αυτής αποτελούν η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, η ταχύτητα της εκχυλίσεως, το pH (οξύτητα) της υδατικής φάσης καθώς και η αλατότητα του δείγματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μετά την

εκχύλιση των δειγμάτων ακολουθεί εκλεκτικός διαχωρισμός του αναλύτη από την οργανική φάση [De et al., 1970; Morrison and Freiser, 1957; Ritcey and Ashbrook, 1984].

Μελετώντας τη βιβλιογραφία παρατηρείται πως έχει χρησιμοποιηθεί ποικιλία οργανικών εκχυλιστικών μέσων στην εκχύλιση ακτινίδων από φυσικά συστήματα. Ωστόσο από βιβλιογραφικά δεδομένα φαίνεται ότι τα ουδέτερα οργανοφωσφορικά μόρια παρουσιάζουν πολύ καλή απόδοση κατά την εκχύλιση ακτινίδων υψηλών οξειδωτικών καταστάσεων (π.χ. U(VI), Np(V)). Με χρήση των ουδέτερων αυτών ενώσεων επιτυγχάνεται αποτελεσματική εκχύλιση ουδέτερων μορίων. Παραδείγματα οργανοφωσφορικών ενώσεων αποτελούν το τρι-οκτυλ-φωσφοξείδιο (TOPO) [El-Afifi et al., 2009], η δις-τριαζινυλο-διπυριδίνη [Štastná et al., 2010] καθώς και το φωσφορικό τρι-ισοαμύλιο (TiAmP) [Kong et al., 2013; Sahoo and Srinivasan, 2009]. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φωσφορικό τρι-βουτύλιο (TBP), λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας που το χαρακτηρίζει κατά το διαχωρισμό τετρασθενών και εξασθενών ακτινίδων [Mazzilli et al., 2000; Pashalidis and Tsertos, 2004; Singhal et al., 2011]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για αποτελεσματική εκχύλιση του Am(III) είναι πάντοτε απαραίτητος ο συνδυασμός των προαναφερθέντων εκχυλιστικών μέσων με χηλικά μόρια [Vajda and Kim, 2010].

Όσον αφορά τις τεχνικές ανάλυσης των ραδιονουκλιδίων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ραδιομετρικές και μη-ραδιομετρικές. Οι ραδιομετρικές τεχνικές είναι η ραδιομετρία υγρού σπινθηρισμού (LSC), ο μετρητής ολικής α&β ακτινοβολίας (A&B Counter), η α-φασματοσκοπία με ανιχνευτές επιφανειακού φράγματος (PIPS) καθώς και η γ-φασματοσκοπία για έμμεσο προσδιορισμό των α-ραδιοπυρήνων [Antoniou et al., 2008; Dacheux and Aupiais, 1997; Vajda and Kim, 2010; Wolf, 2011]. Οι μη-ραδιομετρικές τεχνικές είναι συνήθως η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), η φασματομετρία μάζας θερμικού ιονισμού (TIMS), η φασματομετρία μάζας δευτερογενούς ιόντος (SIMS), η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) καθώς και η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) [Cooper et al., 2000; Gwiazda et al., 2004; Hathaway and James, 1975; Ting et al., 2003; Savvin, 1961; Shen et al., 2002]. Η α-φασματοσκοπία είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη ραδιομετρική μέθοδος λόγω του ότι παρουσιάζει πολύ καλή διακριτική ικανότητα, δίνει ολοκληρωμένες ισοτοπικές πληροφορίες και το κόστος του οργάνου είναι χαμηλό. Η τεχνική αυτή όμως μειονεκτεί στο γεγονός ότι είναι πολύ χρονοβόρα μέθοδος τόσο όσον αφορά την προετοιμασία/κατεργασία των δειγμάτων όσο και το χρόνο μέτρησης.

2.3 Μελέτες Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος στην Κύπρο

Μελετώντας τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι οι μελέτες ραδιενέργειας στο περιβάλλον της Κύπρου (επιφανειακά, πόσιμα, θαλάσσια νερά, πετρώματα και ιζήματα) είναι σχετικά περιορισμένες και αναφέρονται κυρίως σε μετρήσεις β- και γ- ραδιενέργειας [Υπηρεσία Ελέγχου και Επιθεώρησης για Ακτινοβολίες, 2010; Tzortzis et al., 2003 a, b]. Μετρήσεις α-ραδιενέργειας έχουν διεξαχθεί κυρίως σε υπόγεια και θαλάσσια νερά της Κύπρου [Antoniou et al., 2006; Antoniou et al., 2008; Kiliari et al., 2010; Lysandrou and Pashalidis, 2008; Pashalidis and Tsertos, 2004; Tsiaili and Pashalidis, 2009; Tsiaili et al., 2011].

Γενικά, τα επίπεδα ραδιενέργειας στο Κυπριακό περιβάλλον είναι χαμηλά και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το περιβάλλον της Κύπρου δεν έχει επιβαρυνθεί ραδιολογικά από ανθρώπινες δραστηριότητες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι συγκεντρώσεις ενεργότητας ^{137}Cs σε δείγματα θαλάσσιας άμμου της Κύπρου κυμαίνονται μεταξύ $0.14 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $0.22 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, ενώ οι αντίστοιχες τιμές σε θαλάσσια νερά κυμαίνονται μεταξύ $1.8\cdot 10^{-3} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ και $2.5\cdot 10^{-3} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [Υπηρεσία Ελέγχου και Επιθεώρησης για Ακτινοβολίες, 2010]. Όσον αφορά το ^{238}U , οι συγκεντρώσεις ενεργότητας του σε θαλάσσια νερά της Κύπρου κυμαίνονται μεταξύ $0.05 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ και $0.2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [Antoniou et al., 2006; Tsiaili and Pashalidis, 2009; Tsiaili et al., 2011]. Αντιθέτως οι συγκεντρώσεις ενεργότητας ^{238}U σε υπόγεια νερά της Κύπρου είναι υψηλότερες και κυμαίνονται μεταξύ $0.09 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ και $1.6 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [Antoniou et al., 2008; Kiliari et al., 2010; Pashalidis and Tsertos, 2004; Tsiaili and Pashalidis, 2009; Tsiaili et al., 2011]. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με μελέτες σε υδατικά συστήματα της Κύπρου οι συγκεντρώσεις ουρανίου στα συστήματα αυτά παρουσιάζουν σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις [Tsiaili et al., 2011].

Συνοψίζοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα, παρατηρείται ότι οι μετρήσεις ραδιενέργειας σε θαλάσσια συστήματα της Κύπρου δεν είναι συστηματικές και τα δεδομένα κυρίως για επίπεδα ουρανίου σε θαλάσσια ιζήματα είναι πολύ περιορισμένα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις προθέσεις της Τουρκίας να εγκαταστήσει μέχρι το 2020 πυρηνικό σταθμό για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας απέναντι και πολύ κοντά στα βόρεια παράλια της Κύπρου καθιστά ακόμη πιο επιτακτική την ανάγκη για τέτοιου είδους μελέτες.

2.4 Πρωτοτυπία της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Σύμφωνα με την ανασκόπηση τόσο των εργασιών που έχουν δημοσιευθεί μέχρι σήμερα όσο και των υπηρεσιακών αρχείων, των σχετικών με το αντικείμενο έρευνας της παρούσας ΔΔ, η πρωτοτυπία της εστιάζεται στα ακόλουθα σημεία:

- Ανάλυση ουρανίου και άλλων ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα, η οποία συμπεριλαμβάνει (α) χαρακτηρισμό των ιζημάτων, (β) μελέτη της προσρόφησης των ακτινίδων στα θαλάσσια ιζήματα και (γ) ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσής τους στα εν λόγω συστήματα.
- Συστηματικές αναλύσεις ουρανίου, ισοτοπικού λόγου $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και υπολογισμός της αντίστοιχης ραδιολογικής δόσης σε υπόγεια και θαλάσσια νερά της Κύπρου με α-φασματοσκοπία.
- Μελέτη της χημικής συμπεριφοράς του ουρανίου σε υπόγεια και θαλάσσια υδατικά συστήματα.

Η συστηματική μελέτη και η σύγκριση της προσρόφησης ακτινίδων (λανθανίδων) σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις και σε διαφορετικού τύπου ιζήματα, που αποτελεί πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας, είναι θεμελιώδους σημασίας για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης των ακτινίδων με θαλάσσια ιζήματα. Επίσης, δίνει σημαντικές πληροφορίες για το διαφορετικό τρόπο προσρόφησης των ακτινίδων στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις αλλά και το ρόλο της σύστασης του υποστρώματος. Ακόμη, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης θα αποτελούν σημείο αναφοράς (υποστρωματικά επίπεδα) και θα είναι κρίσιμα για τον έλεγχο ραδιολογικής ρύπανσης ειδικά μετά από πιθανό πυρηνικό ατύχημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

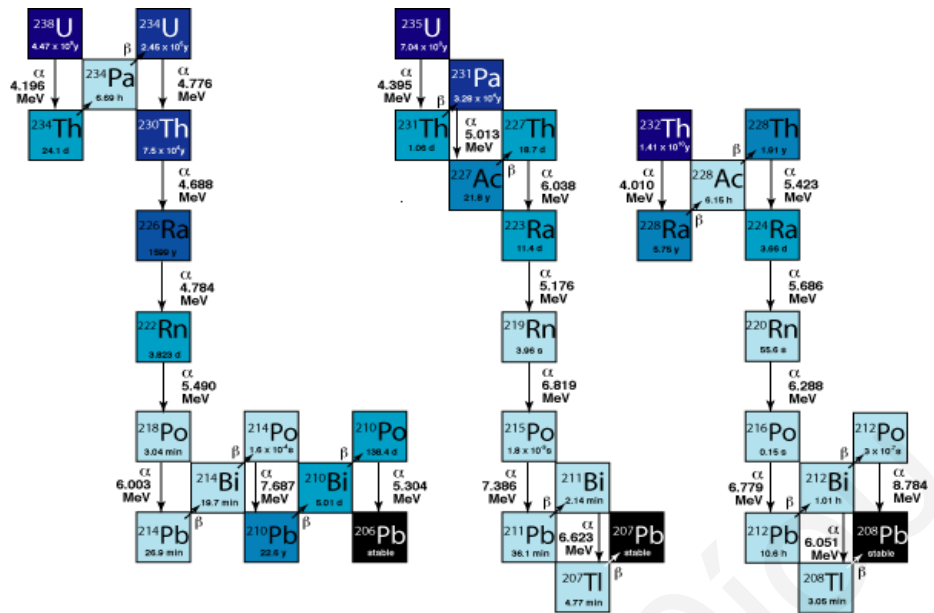
Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά γίνεται αναφορά στις ακτινίδες και στην απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Ακολούθως, περιγράφεται αναλυτικά η χημική συμπεριφορά των ακτινίδων σε φυσικά/περιβαλλοντικά συστήματα, όπως θαλάσσια ιζήματα, υπόγεια και θαλάσσια νερά. Επίσης, στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στην προσρόφιση των μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες ιζημάτων. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στις μεθόδους διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης των ακτινίδων και στις τεχνικές προσδιορισμού της συγκέντρωσής τους που χρησιμοποιούνται στην εργασία αυτή.

3.1 Ακτινίδες στο Περιβάλλον

Οι ακτινίδες είναι μια σειρά δεκατεσσάρων χημικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα μεταξύ του θορίου με ατομικό αριθμό 90 και του λωρένσιου με ατομικό αριθμό 103. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται από πληρότητα των 5f τροχιακών, είναι ραδιενεργά στοιχεία και με εξαίρεση το θόριο και το ουράνιο, τεχνητά στοιχεία τα οποία παράγονται κατά τη διεξαγωγή πυρηνικών αντιδράσεων κυρίως σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [Choppin and Rydberg, 1980; Seaborg and Loveland, 1990; Seaborg, 1993].

Οι φυσικές ακτινίδες, δηλαδή το θόριο και το ουράνιο, υπάρχουν από τη δημιουργία του πλανητικού συστήματος και αποτελούν τους μητρικούς ραδιοπυρήνες των ραδιενεργών σειρών διάσπασης στις οποίες δίνουν και το όνομά τους (Σχήμα 3.1).

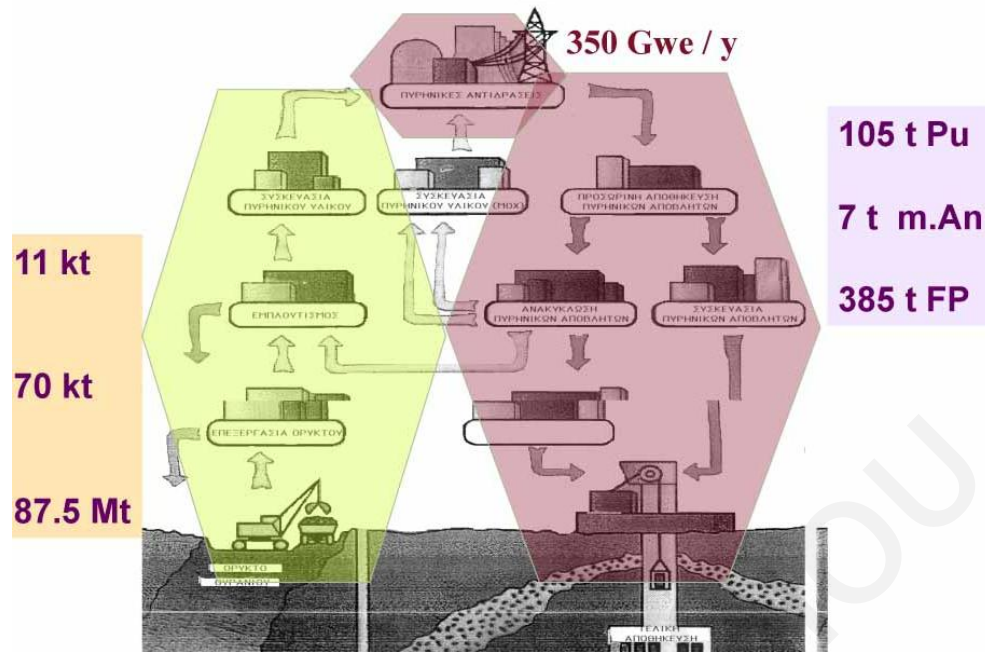
Οι αρχέγονοι αυτοί ραδιοπυρήνες απαντώνται στη γεώσφαιρα με μέση περιεκτικότητα στην επιφάνεια της γης σε ποσοστιαίες αναλογίες $3 \cdot 10^{-4}$ % (Th) και $1 \cdot 10^{-3}$ % (U). Η συγκέντρωσή τους σε εδάφη, ιζήματα και πετρώματα μπορεί να ανέλθει σε μερικές δεκάδες ppm. Σε φυσικά νερά οι συγκεντρώσεις τους είναι μικρότερες των ppm, ενώ το θαλάσσιο νερό έχει σχετικά σταθερή συγκέντρωση αυτών των στοιχείων, η οποία είναι περίπου $3 \cdot 10^{-3}$ ppm για το U και περίπου $6 \cdot 10^{-7}$ ppm για το Th [Adams et al., 1959].



Σχήμα 3.1: Ραδιενεργός σειρά διάσπασης ουρανίου - ^{238}U , ακτινίου - ^{235}U και θορίου - ^{232}Th [w₁]

Ανθρώπινες δραστηριότητες οι οποίες σχετίζονται με την εκμετάλλευση της πυρηνικής ενέργειας (όπως π.χ. η εξόρυξη/κατεργασία και «καύση» του ουρανίου στους πυρηνικούς αντιδραστήρες) καθώς και με τις διεργασίες σε όλα τα στάδια του πυρηνικού κύκλου (όπως π.χ. εξόρυξη, επεξεργασία και εμπλουτισμός του ουρανίου) (Σχήμα 3.2), έχουν οδηγήσει σε συσσώρευση των στοιχείων αυτών (Th, U) στη βιόσφαιρα. Τα στοιχεία αυτά βρίσκονται σε μορφή πολύ ευάλωτη στη φυσική αποσάθρωση και διάβρωση με αποτέλεσμα απρόβλεπτες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [Hu et al., 2010; Norman, 1993; EPA, 1987].

Όσον αφορά την παρουσία των τεχνητών ακτινίδων (π.χ. ^{239}Pu , ^{241}Am) μπορεί κανείς να διακρίνει τρεις περιπτώσεις: (α) τις τεχνητές ακτινίδες οι οποίες απελευθερώθηκαν ανεξέλεγκτα στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα (ατμόσφαιρα, γεώσφαιρα και υδρόσφαιρα) με τη διεξαγωγή ατμοσφαιρικών, υπόγειων ή υποθαλάσσιων πυρηνικών δοκιμών ή και πυρηνικών ατυχημάτων (π.χ. ατύχημα Τσέρνομπιλ 1986, ατύχημα Φουκοσίμα 2011), (β) σε αυτές που παράγονται σαν απόβλητα κυρίως πυρηνικών αντιδραστήρων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και (γ) σε αυτές που προκύπτουν από παλιά πυρηνοκίνητα πλοία και υποβρύχια που είτε κατά καιρούς βυθίστηκαν είτε είναι αγκυροβολημένα. Η διάβρωση και η πιθανή διασπορά πυρηνικού υλικού από τα γηρασμένα πλοία και υποβρύχια είναι πιθανή πηγή ρύπανσης των ωκεανών [MacKenzie, 2000].



Σχήμα 3.2: Απεικόνιση κύκλου πυρηνικού υλικού [Πασχαλίδης, 2008]

Από τις τεχνητές ακτινίδες οι περισσότερο ανιχνεύσιμες στο οικοσύστημα είναι το πλουτώνιο (Pu) και το αμερίκιο (Am). Συναντώνται σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις σε εδάφη και υδατικά συστήματα περιοχών στις οποίες διεξήχθησαν πυρηνικές δοκιμές (υπόγειες, ατμοσφαιρικές) ή όπου υπάρχουν μονάδες επεξεργασίας πυρηνικού υλικού και αποβλήτων. Το πλουτώνιο μεταφέρεται εύκολα σε υπόγεια ύδατα λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του με αποτέλεσμα η μεγαλύτερη ποσότητα να καταλήγει στα ιζήματα [Perkins and Thomas, 1980].

Οι ακτινίδες παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, λόγω της ομοιότητας στην ηλεκτρονιακή διάταξη γύρω από τους πυρήνες των ατόμων τους. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν επίσης παρόμοιες ιδιότητες, σε υδατικά και στερεά συστήματα, με αυτές των λανθανίδων, εάν βρίσκονται στην ίδια οξειδωτική κατάσταση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι λανθανίδες, όπως για παράδειγμα το νεοδύμιο (Nd(III)) και το ευρώπιο (Eu(III)), έχουν σχεδόν πανομοιότυπη ιοντική ακτίνα (112.3 και 108.7 pm, αντίστοιχα) με τις τρισθενείς ακτινίδες και συγκεκριμένα με το αμερίκιο (Am(III)) και κιούριο (Cm(III)) (111.5 και 111.0 pm, αντίστοιχα) [Seaborg, 1993]. Για το λόγο αυτό, αφού γενικά οι λανθανίδες σε αντίθεση με τις ακτινίδες είναι μη-ραδιενεργές και παρουσιάζουν φυσικές και χημικές ιδιότητες που επιτρέπουν την εφαρμογή μεγάλου φάσματος αναλυτικών μεθόδων για την ανάλυσή τους, χρησιμοποιούνται συχνά σαν ανάλογα στοιχεία για τη μελέτη των ακτινίδων. Μολονότι η χρήση των λανθανίδων σαν ανάλογα των ακτινίδων είναι πολύ χρήσιμη, ουδαμώς υπονοεί ότι η σειρά των ακτινίδων είναι απλώς μια επανάληψη αυτής των λανθανίδων, επειδή υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο σειρών, οι οποίες σχετίζονται κυρίως με τις διαφορές

μεταξύ των τροχιακών 4f και 5f. Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δύο στοιβάδων οφείλεται στις σχετικές ενέργειές τους, με τις στοιβάδες 4f των λανθανίδων να παρουσιάζουν αρκετά χαμηλή ενέργεια και τα ηλεκτρόνια τους σπάνια αποβάλλονται ή μοιράζονται. Επίσης επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται βαθιά μέσα στο άτομο και δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον, οι λανθανίδες σε υδατικά διαλύματα σταθεροποιούνται συνήθως σε μια οξειδωτική κατάσταση και συγκεκριμένα στη III οξειδωτική κατάσταση. Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια των 5f τροχιακών, και κυρίως στα πρώτα στοιχεία της σειράς των ακτινίδων, είναι διαθέσιμα για δεσμούς με αποτέλεσμα κάποιες από τις ακτινίδες να έχουν αριθμό οξείδωσης V, VI και VII. Τα ηλεκτρόνια των 5f τροχιακών είναι αρκετά μακριά από το θετικά φορτισμένο πυρήνα, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται εύκολα, με συνέπεια την εμφάνιση μεγαλύτερων αριθμών οξείδωσης [Αναγνωστόπουλος, 1989].

Στην παρούσα ΔΔ μελετώνται ακτινίδες διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων και συγκεκριμένα το αμερίκιο (Am(III)), το θόριο (Th(IV)), το ποσειδώνιο (Np(V)) και το ουράνιο (U(VI)). Επίσης μελετάται η τρισθενής λανθανίδα, ευρώπιο Eu(III), σαν ανάλογο των τρισθενών ακτινίδων (Am(III), Cm(III), Pu(III)). Στη συνέχεια γίνεται σύντομη αναφορά στα στοιχεία που μελετώνται στην παρούσα ΔΔ.

3.1.1 Θόριο (Th)

Το θόριο είναι το πρώτο στοιχείο των ακτινίδων στον περιοδικό πίνακα. Έχει ατομικό βάρος 232.04 amu, ατομικό αριθμό 90 και συμβολίζεται με Th. Ανακαλύφθηκε από το Jacob Berzelius το 1828, ο οποίος έδωσε το όνομα αυτό στο στοιχείο από το Σκανδιναβικό θεό Thors, Θεό του πολέμου. Στη φύση βρίσκεται σε συνδυασμό με μεταλλεύματα, κυρίως πυρίτιο, ενώ μικρές ποσότητες θορίου απαντώνται σε ορυκτά πετρώματα, στο έδαφος και σε οικοδομικά υλικά. Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία του σε σπάνια μεταλλεύματα, όπως ο μοναζίτης, όπου το στοιχείο απαντάται σε μορφή οξειδίου σε περιεκτικότητα 12 % του μεταλλεύματος [w₄].

Το φυσικό θόριο έχει αργυρόλευκο χρώμα, δεν οξειδώνεται στον αέρα και διατηρεί το χρώμα του για αρκετό χρονικό διάστημα. Παρουσία οξυγόνου αμαυρώνεται αργά, γίνεται γκρι και στο τέλος μαύρο [w₄]. Το θόριο διαθέτει έξι φυσικά ισότοπα: ²²⁷Th, ²²⁸Th, ²³⁰Th, ²³¹Th, ²³²Th και ²³⁴Th, με προεξάρχον ισότοπο το ²³²Th (99 %). Λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του ²³²Th ($1.41 \cdot 10^{10}$ χρόνια) το θόριο μεταστοιχειώνεται πολύ αργά σε άλλες ραδιενεργές ουσίες (στα θυγατρικά του) [Tzorzis and Tsertos, 2004].

Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση του θορίου σε υδατικά διαλύματα είναι η IV. Το τετρασθενές ιόν Th (Th^{4+}), είναι το μεγαλύτερο τετρασθενές κατιόν και το πιο ανθεκτικό στην υδρόλυση. Το εν λόγω ιόν σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με ιόντα φθορίου καθώς και με υποκαταστάτες που περιέχουν ομάδες όπως υδροξύλια ή καρβοξυλικές ομάδες [Katz et al., 1986].

3.1.2 Ουράνιο (U)

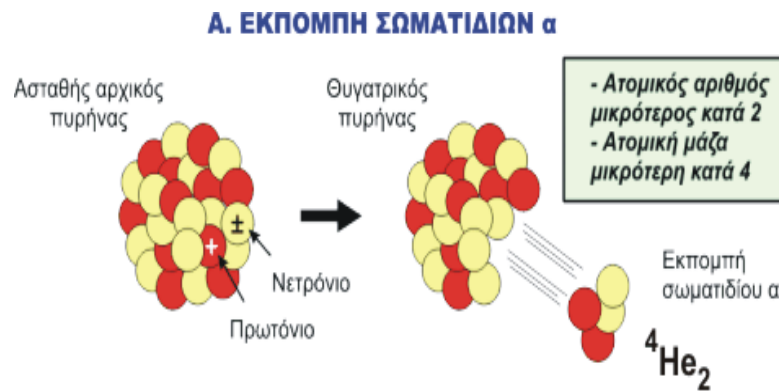
Το ουράνιο αποτελεί συστατικό του φλοιού της γης. Είναι το βαρύτερο από τα φυσικά στοιχεία και φυσικά ραδιενεργό στοιχείο. Θεωρείται ως ένα περιβαλλοντικά σημαντικό στοιχείο και αυτό έγκειται στο γεγονός ότι είναι βαρύ μέταλλο, κάτι που το καθιστά τοξικό στοιχείο. Εντοπίστηκε από το Γερμανό χημικό Martin Klaproth το 1789 στο ορυκτό πισσουρανίτη. Η απομόνωση του ουρανίου επιτεύχθηκε το 1841 από το Peligot, ο οποίος πέτυχε να ανάγει το ουράνιο από το άνυδρο χλωρίδιο του ουρανίου χρησιμοποιώντας κάλιο. Ονομάστηκε ουράνιο επειδή είχε εντοπιστεί μερικά χρόνια πριν στον πλανήτη Ουρανό [w₂].

Το ουράνιο βρίσκεται έχει ηλεκτρόνια στα 5f τροχιακά. Έχει ατομικό βάρος 238.03 amu, ατομικό αριθμό 92 και συμβολίζεται με U. Απαντάται στη φύση αποτελούμενο από τρία κυρίως ισότοπα το ^{238}U , το ^{234}U και το ^{235}U . Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα προαναφερθέντα ισότοπα με τα διάφορα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά στοιχεία για τα ισότοπα του φυσικού ουρανίου

Ισότοπο	Αναλογία (%)	$t_{1/2}$ (year)	Σχετική ραδιενέργεια (%)	Ειδική ραδιενέργεια (Bq/g)	Ενέργεια (MeV)
^{238}U	99.28	$4.50 \cdot 10^9$	48.8	$1.24 \cdot 10^4$	4.171
^{235}U	0.7143	$7.10 \cdot 10^8$	2.4	$8.00 \cdot 10^4$	4.412
^{234}U	0.0057	$2.47 \cdot 10^5$	48.8	$2.31 \cdot 10^8$	4.752

Τα ισότοπα αυτά είναι α-ραδιενεργά και κατά τη διάσπασή τους εκπέμπονται α-σωματίδια, τα οποία αποτελούνται από 2 πρωτόνια και 2 νετρόνια (^4_2He). Η εκπομπή β- και γ- ακτινοβολίας είναι πολύ χαμηλή. Η α-διάσπαση των ισωτόπων του ουρανίου φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα 3.3 [w₃].



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της α-διάσπασης ραδιενεργών πυρήνων [w₃]

Παρόλο που το ^{238}U βρίσκεται στη μεγαλύτερη αναλογία στη φύση, λόγω του μεγάλου χρόνου ημιζωής του ευθύνεται μόνο για τη μισή από την ολική ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από το φυσικό ουράνιο. Η υπόλοιπη ακτινοβολία προέρχεται από τα άλλα δύο ισότοπα και κυρίως το ισότοπο ^{234}U , το οποίο βρίσκεται σε συνεχή ισορροπία με το μητρικό ραδιονουκλίδιο ^{238}U . Αυτό σημαίνει πως η σχετική ραδιενέργεια του ^{234}U είναι περίπου ίση με τη σχετική ραδιενέργεια του μητρικού ^{238}U [Μανουσάκη, 1994].

Το ουράνιο οξειδώνεται σχετικά εύκολα και βρίσκεται κυρίως στη μορφή οξειδίων στη φύση [Choppin et al., 2002; Runde, 2000]. Στα ορυκτά και στα εδάφη σταθεροποιείται στην +IV οξειδωτική κατάσταση και έχει τη μορφή UO_2 , ενώ στα υδατικά συστήματα στην +VI οξειδωτική κατάσταση και έχει τη μορφή UO_2^{2+} [Konstantinou and Pashalidis, 2004]. Εισάγεται στα υδατικά διαλύματα από την αποσάθρωση διαφόρων ορυκτών και εδαφών.

3.1.3 Ποσειδώνιο (Np)

Το ποσειδώνιο είναι το πρώτο υπερουράνιο, ραδιενεργό στοιχείο, έχει ατομικό βάρος ίσο με 237.00 amu, ατομικό αριθμό ίσο με 93 και συμβολίζεται με Np. Το στοιχείο αυτό και συγκεκριμένα το ισότοπο ^{239}Np παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1940 από τους Edwin McMillan και Philip Abelson στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια, μέσω της πιο κάτω πυρηνικής αντίδρασης [McMillan and Abelson, 1940; Thakur and Mulholland, 2012]:



Το στοιχείο αυτό εμφανίζεται υπό τη μορφή 22 ισοτόπων, εκ των οποίων μόνο το ^{237}Np και το ^{239}Np βρίσκονται στο περιβάλλον. Το ^{237}Np χαρακτηρίζεται από χρόνο ημιζωής ίσο με $2.14 \cdot 10^6$ χρόνια, ενώ το ^{239}Np έχει μόλις 2.36 ημέρες χρόνο ημιζωής.

Το ποσειδώνιο μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις από III μέχρι VI, με τις σταθερότερες οξειδωτικές καταστάσεις του σε υδατικά διαλύματα να είναι η V και η VI. Το Np σε αυτές τις οξειδωτικές καταστάσεις, παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από άλλα υπερουράνια στοιχεία, όπως το πλουτόνιο και το αμερίκιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όπως όλα τα ακτινίδια έτσι και το Np σε αυτές τις οξειδωτικές καταστάσεις βρίσκεται στη μορφή NpO_2^{n+} , η οποία λόγω του φαινομενικού φορτίου +1 (για τη V) και +2 (για τη VI), σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με σκληρούς δότες ηλεκτρονίων, (π.χ. OH^- , NO_3^- και CO_3^{2-}) σταθεροποιώντας έτσι το στοιχείο στο διάλυμα [Thakur and Mulholland, 2012].

3.1.4 Αμερίκιο (Am)

Το αμερίκιο είναι υπερουράνιο ραδιενεργό στοιχείο, έχει ατομικό βάρος ίσο με 243.00 amu, ατομικό αριθμό ίσο με 95 και συμβολίζεται με Am. Το στοιχείο αυτό παρασκευάστηκε αρχικά το 1944 από την ομάδα του ερευνητή Seaborg στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια.

Στη φύση το αμερίκιο είναι συγκεντρωμένο κυρίως σε περιοχές όπου διεξήχθησαν πυρηνικές δοκιμές και πυρηνικά ατυχήματα. Επίσης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε συστήματα πυρανίχνευσης και αλεξικέραυνα [w₅]. Το στοιχείο αυτό παρουσιάζει χαμηλή ενεργότητα και υπάρχει με τη μορφή 19 ισοτόπων με τα πιο κοινά ισότοπα να είναι το ^{241}Am και ^{243}Am . Το ^{241}Am χαρακτηρίζεται από χρόνο ημιζωής ίσο με 432.20 χρόνια ενώ το ^{243}Am από χρόνο ημιζωής ίσο με $7.37 \cdot 10^3$ χρόνια [w₅].

Το αμερίκιο μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις, μεταξύ της III και VI, με τη σταθερότερη σε υδατικά διαλύματα να είναι η III οξειδωτική κατάσταση [Cantrell and Riley, 2008]. Σε ισχυρά όξινα διαλύματα το Am(III) και Am(IV) μπορούν να συνυπάρχουν, ενώ σε ισχυρά βασικά διαλύματα τα κυριότερα είδη του στοιχείου είναι το Am(V) και Am(VI). Ο σχηματισμός διαφόρων φορτισμένων συμπλόκων αμερικίου με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες αποτελεί μια από τις ιδιότητες του στοιχείου αυτού. Η τάση συμπλοκοποίησης εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου και μειώνεται ως ακολούθως [Vajda and Kim, 2010]:

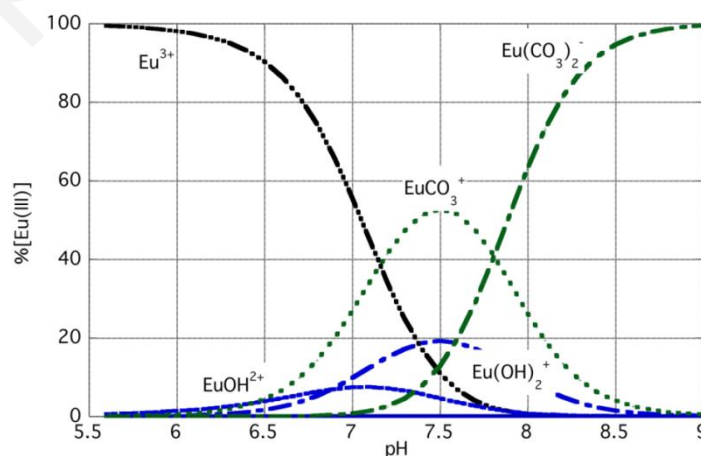


Οι ενώσεις του σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν ποικιλία χρωμάτων ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το αμερίκιο: Am(III) άχρωμο έως κιτρινοκόκκινο, Am(IV) κιτρινοκόκκινο, Am(V) κίτρινο, Am(VI) καφέ και Am(VII) σκούρο πράσινο. Το στοιχείο αυτό αντιδρά άμεσα με το οξυγόνο και διαλύεται πολύ καλά σε οξέα.

3.1.5 Ευρώπιο (Eu)

Το ευρώπιο είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στις λανθανίδες, έχει ατομικό βάρος ίσο με 157.25 amu, ατομικό αριθμό ίσο με 63 και συμβολίζεται με Eu. Το στοιχείο αυτό απομονώθηκε το 1901 από το γάλλο Demarcay και πήρε το όνομα του από την ήπειρο Ευρώπη. Το ευρώπιο αποτελεί το πιο δραστικό μέταλλο από τις λανθανίδες, οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου, αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό και για το λόγο αυτό συνήθως διατηρείται σε ατμόσφαιρα αργού. Το στοιχείο αυτό σχηματίζει ελαφρά ροδόχροο οξείδιο, το Eu_2O_3 , και άλατα τα διαλύματα των οποίων δίνουν αδύνατο αλλά χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Το ευρώπιο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην καθημερινότητα (π.χ. στα καλώδια τηλεόρασης ως φωσφορικό ευρώπιο, λάμπες εξωτερικού χώρου κ.α.) [w₆].

Αξιοσημείωτη είναι η απλή χημική συμπεριφορά του στοιχείου αυτού σε υδατικά συστήματα όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4. Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπαϊού, σε pH μικρότερο του 7 το προεξάρχον είδος του στοιχείου είναι το απλό ενυδατωμένο ιόν τρισθενούς ευρωπαϊού, Eu^{3+} , ενώ σε $\text{pH} > 7$ κυρίαρχο είδος είναι το μονοανθρακικό είδος του τρισθενούς ευρωπαϊού, $\text{Eu}(\text{CO}_3)^+$.

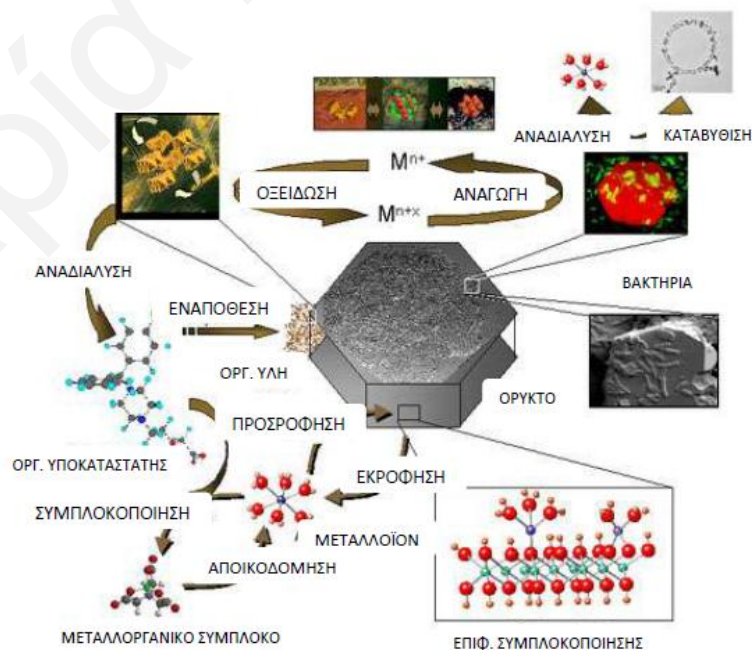


Σχήμα 3.4: Διάγραμμα κατανομής ειδών ευρωπαϊού(III) σε φυσικά υδατικά συστήματα [Πασχαλίδης, 2008]

3.2 Χημική Συμπεριφορά Ακτινιδών σε Φυσικά Συστήματα

Η χημική συμπεριφορά των ακτινιδών στο περιβάλλον και συγκεκριμένα σε φυσικά υδατικά συστήματα είναι πολύμορφη και πολύπλοκη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα συστήματα αυτά αφενός οι φυσικοχημικές παράμετροι (όπως π.χ. το pH ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_H)) παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και αφετέρου η ποσότητα αλλά και η σύσταση των διαφόρων χημικών ειδών σε αυτά (π.χ. ανόργανες και οργανικές μοριακές και ιοντικές ενώσεις, κolloειδή, βιοπολυμερή, μικροοργανισμοί κ.α.) ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό [Runde and Neu, 2010]. Επομένως, η μελέτη και η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς των ακτινιδών σε φυσικά συστήματα (υδατικά συστήματα και ιζήματα) είναι θεμελιώδους σημασίας.

Οι βασικές αντιδράσεις των ακτινιδών στα φυσικά συστήματα του περιβάλλοντος είναι οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση με φυσικούς ανόργανους (π.χ. ανθρακικά, χλωριούχα, θειώδη, φωσφορικά, φθοριούχα) και οργανικούς υποκαταστάτες (π.χ. χουμικά), η αλληλεπίδραση με κolloειδή, η καταβύθιση, η αλληλεπίδραση με βιομόρια και μικροοργανισμούς και η προσρόφηση σε επιφάνειες ορυκτών και ιζημάτων [Choppin, 2006; Ray, 2013; Runde and Neu, 2010]. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται συνοπτικά οι προαναφερθείσες γεωχημικές αντιδράσεις που καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά των ακτινιδών στο περιβάλλον [w₇].



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα διαφόρων αντιδράσεων των ακτινιδών στο περιβάλλον [w₇]

Στη συνέχεια του κεφαλαίου περιγράφονται αναλυτικότερα οι κυριότερες χημικές διεργασίες που διέπουν τη χημεία των ακτινίδων σε φυσικά/περιβαλλοντικά συστήματα:

Οξειδοαναγωγικές Αντιδράσεις:

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία των ακτινίδων και συγκεκριμένα στη διαλυτότητα και κινητικότητα των στοιχείων αυτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι οι ακτινίδες καλύπτουν σχεδόν όλο το φάσμα των οξειδωτικών καταστάσεων μεταξύ II και VII και με περισσότερες από δύο πιθανές οξειδωτικές καταστάσεις για ορισμένα στοιχεία (όπως είναι το πλουτώνιο) [Runde, 2000; Runde and Neu, 2010]. Στον Πίνακα 3.2 συνοψίζονται οι διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις των κυριότερων ακτινίδων, με έντονο μαύρο είναι αυτές που συναντώνται πιο συχνά στα περιβαλλοντικά συστήματα ενώ στις παρενθέσεις είναι οι ασταθείς οξειδωτικές καταστάσεις κάθε στοιχείου [Runde and Neu, 2010].

Πίνακας 3.2: Διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις των κυριότερων ακτινίδων [Runde and Neu, 2010]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
III	(III) IV	(III) IV V	(III) IV V VI	III IV V VI (VII)	III IV V VI (VII)	III IV V VI	III (IV)

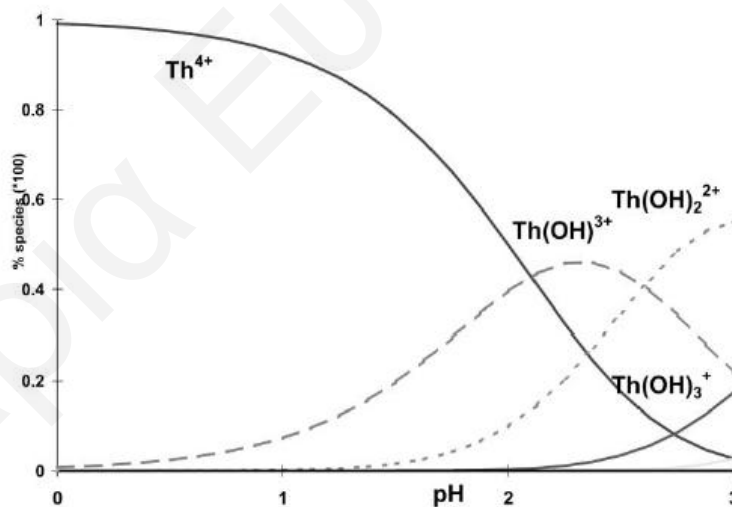
Σε αντίθεση με τις χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις (III και IV) στις οποίες οι ακτινίδες βρίσκονται σαν απλά ενυδατωμένα ιόντα, στις ψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις (V και VI) τα στοιχεία αυτά βρίσκονται υπό την μορφή οξοκατιόντων AnO_2^+ και AnO_2^{2+} , αντίστοιχα. Αν και γενικά αναμένεται μείωση της σταθερότητας των οξοκατιόντων με τη μείωση του pH, πιθανή συμπλοκοποίησή τους σε φυσικά υδατικά συστήματα μπορεί να τα σταθεροποιήσει στις ψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες ακόμη και σε σχετικά όξινα διαλύματα [Choppin, 2006; Kim, 1993].

Οι διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις ενός ραδιονουκλιδίου παρουσιάζουν διαφορετική χημική συμπεριφορά. Για παράδειγμα, σε ανοξικό φυσικό υδατικό σύστημα το U(IV) βρίσκεται αδιάλυτο, ενωμένο με υδροξείδια και ανθρακικά και καταβυθίζεται στο βυθό της θάλασσας, ενώ αυτό σε οξικές συνθήκες οξειδώνεται προς U(VI) το οποίο είναι περισσότερο διαλυτό και έτσι διασπείρεται ευκολότερα.

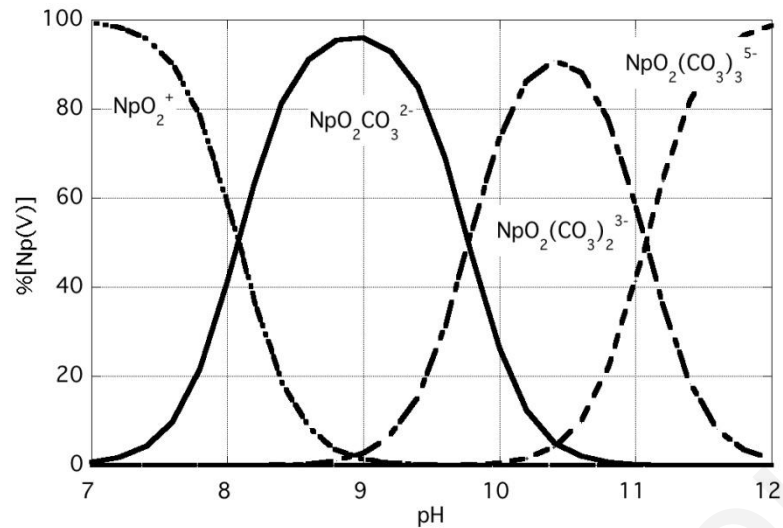
Υδρόλυση:

Η υδρόλυση αποτελεί τη βασικότερη αντίδραση σε υδατικά διαλύματα επειδή ο ίδιος ο διαλύτης (το νερό) δρα και σαν αντιδραστήριο. Η αντίδραση αυτή μπορεί να οδηγήσει τόσο σε σχηματισμό απλών προϊόντων υδρόλυσης (απλά ή σύνθετα σύμπλοκα), όσο και σε σχηματισμό πολυπυρηνικών ειδών και κολλοειδών σωματιδίων καθώς επίσης και σε καταβύθιση των ιόντων υπό μορφή υδροξειδίων [Choppin, 2006; Runde, 2000].

Στα Σχήματα 3.6, 3.7 και 3.8 απεικονίζονται τα διαγράμματα κατανομής ειδών σε φυσικά υδατικά συστήματα του θορίου(IV), ποσειδωνίου(V) και ουρανίου(VI), αντίστοιχα. Για τις ακτινίδες(III) δίνεται το διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπίου(III) λόγω της παρόμοιας χημικής συμπεριφοράς τους (βλ. Κεφάλαιο 3.1.5, σελ 20). Όπως παρατηρείται η υδρόλυση των τετρασθενών ακτινίδων ευνοείται ακόμη και σε χαμηλά pH λόγω του υψηλού φορτίου που έχουν σε σύγκριση με τις εξασθενείς και τρισθενείς ακτινίδες. Αντιθέτως οι πεντασθενείς ακτινίδες, AnO_2^+ , αποτελούν το σταθερότερο ιόν σε υδατικά διαλύματα αφού δεν υδρολύονται σε pH μικρότερο από 7 [Choppin, 2006; Moulin et al., 2001; Yoshida et al., 2011].

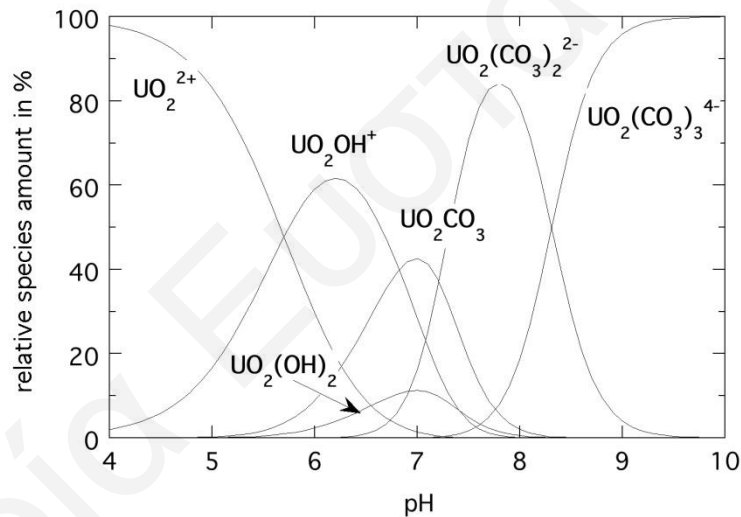


Σχήμα 3.6: Διάγραμμα κατανομής ειδών θορίου(IV) σε φυσικά υδατικά συστήματα [Moulin et al., 2001]



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα κατανομής ειδών ποσειδωνίου(V) σε φυσικά υδατικά συστήματα

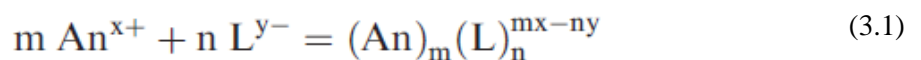
[Πασχαλίδης, 2008]



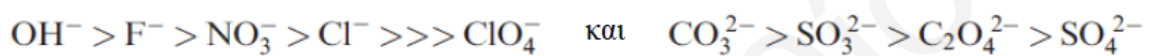
Σχήμα 3.8: Διάγραμμα κατανομής ειδών ουρανίου(VI) σε φυσικά υδατικά συστήματα [Πασχαλίδης, 2008]

Συμπλοκοποίηση:

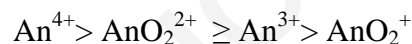
Η παρουσία οργανικών ή ανόργανων συμπλοκοποιητικών ανιόντων στα υδατικά συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε μείωση ή αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμένων ραδιονουκλιδίων, μέσω συμπλοκοποίησης των ακτινυλικών κατιόντων. Ο σχηματισμός διαφόρων συμπλόκων των ακτινιδών μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την εξίσωση 3.1 [Runde and Neu, 2010].



Γενικά, τα ακτινυλικά κατιόντα μπορούν να χαρακτηριστούν ως σκληρά οξέα. Με βάση αυτό σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα κυρίως με σκληρές βάσεις, δηλαδή υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων (π.χ. οξυγόνο). Σε υδατικά διαλύματα μπορεί τα κατιόντα να είναι συνδεδεμένα και με μαλακότερες βάσεις (π.χ. υποκαταστάτες με άτομα αζώτου και θείου), με απαραίτητη προϋπόθεση αυτές να βρίσκονται σε πολυδοντικούς υποκαταστάτες οι οποίοι περιέχουν και άτομα οξυγόνου [Choppin and Wong, 1998; Runde and Neu, 2010]. Η εκλεκτικότητα των ακτινυλικών κατιόντων για σχηματισμό συμπλόκων με διάφορους μονοθενείς και διθενείς υποκαταστάτες παρουσιάζεται πιο κάτω [Runde and Neu, 2010]:

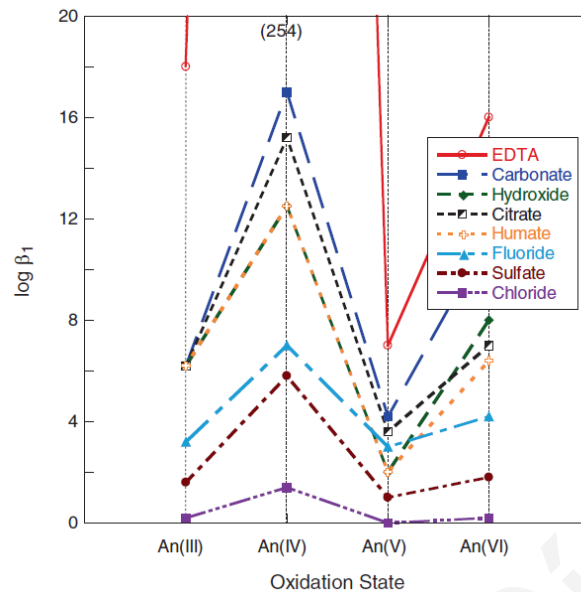


Η αλληλεπίδραση των ακτινιδών με ανιοντικούς υποκαταστάτες έχει καθαρά ιοντικό χαρακτήρα και η τάση για συμπλοκοποίηση των σταθερών σε υδατικά διαλύματα οξειδοαναγωγικών ειδών έχει ως ακολούθως [Choppin, 2006; Choppin and Wong, 1998]:



Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι An(VI) (AnO_2^{2+}) μπορεί απόλυτα να έχουν φορτίο 2+, όμως το «ενεργό» φορτίο στην ισημερινή περιοχή του οξοκατιόντος είναι $+3.3 \pm 0.1$ και για το λόγο αυτό η τάση των AnO_2^{2+} για συμπλοκοποίηση είναι πολύ πιο ισχυρή από αυτή των An^{3+} . Αντίστοιχα το «ενεργό» φορτίο για τις An(V) (AnO_2^+) είναι $+2.3 \pm 0.2$, γεγονός στο οποίο οφείλεται η απροσδόκητα χαμηλή τάση των AnO_2^+ για συμπλοκοποίηση [Kim, 1993].

Η αλληλεπίδραση ιόντων ακτινιδών με φυσικούς και τεχνητούς υποκαταστάτες που συναντώνται σε φυσικά υδατικά συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό σταθερών υδατικών συμπλόκων και συνεπώς σε αύξηση της διαλυτότητας. Καθοριστικοί παράγοντες για τον τύπο των συμπλόκων που θα σχηματισθούν αλλά και για το ποιό θα είναι το προεξάρχον είδος στο διάλυμα παίζουν η σταθερά συμπλοκοποίησης και η συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο υπό μελέτη σύστημα [Kim, 2006; Runde and Neu, 2010]. Πιθανοί υποκαταστάτες και οι αντίστοιχες σταθερές συμπλοκοποίησης για το πρώτο σύμπλοκο δίνονται στο Σχήμα 3.9 [Runde and Neu, 2010].



Σχήμα 3.9: Διάγραμμα σταθερών συμπλοκοποίησης ακτινιδών διαφόρων οξειδωτικών καταστάσεων για διάφορους υποκαταστάτες [Runde and Neu, 2010]

Τα ανθρακικά (CO_3^{2-}) αποτελούν ένα από τους σημαντικότερους υποκαταστάτες σε φυσικά υδατικά συστήματα, αφού οι συγκεντρώσεις τους σε θαλάσσια νερά κυμαίνονται μεταξύ 10^{-5} και 10^{-3} M, ενώ στα υπόγεια νερά φθάνουν μέχρι 10^{-2} M. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους επηρεάζουν σημαντικά τη χημεία των ακτινιδών, αφού σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα με αυτές [Runde, 2000; Runde and Neu, 2010].

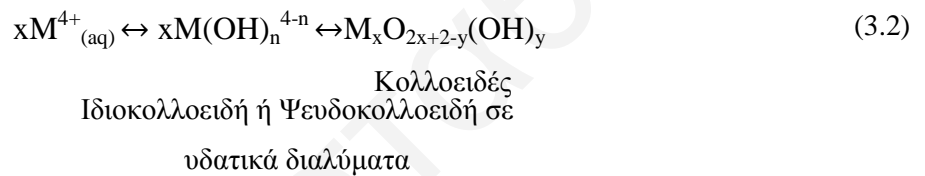
Σχηματισμός Κολλοειδών:

Σε εδαφικά και υπόγεια υδατικά συστήματα υπάρχει αφθονία κολλοειδών, η σταθερότητα των οποίων εξαρτάται από τις επικρατούσες συνθήκες στο φυσικό σύστημα. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας των κολλοειδών η εκτεταμένη αλληλεπίδρασή τους με ιόντα ακτινιδών αποτελεί μια ακόμη κρίσιμη παράμετρο η οποία καθορίζει τη χημεία των ακτινιδών σε φυσικά και κυρίως υδατικά συστήματα. Οι ακτινίδες μπορούν να σχηματίσουν δύο ειδών κολλοειδή: τα ιδιοκολλοειδή, δηλαδή εκείνα που σχηματίζονται από την υδρόλυση των ίδιων των ακτινιδών ή ενώσεών τους και τα ετεροκολλοειδή (ή ψευδοκολλοειδή), δηλαδή εκείνα τα είδη τα οποία σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση/δέσμευση ιόντων ακτινιδών σε άλλα ανόργανα και οργανικά κολλοειδή (π.χ. χουμικά) [Runde and Neu, 2010].

Η αλληλεπίδραση των ακτινιδών με χουμικά έχει μελετηθεί εκτεταμένα, επειδή τα χουμικά μαζί με τα ανθρακικά αποτελούν τους πλέον διαδεδομένους φυσικούς υποκαταστάτες στο περιβάλλον και δείχνουν σχετικά μεγάλη χημική συγγένεια προς τις ακτινίδες [Kim et al., 1992; Kim, 1993]. Γενικά φαίνεται ότι κάτω από κανονικές συνθήκες τα χουμικά παίζουν

καθοριστικό ρόλο όσον αφορά τη διαλυτότητα των ακτινίδων στην ελαφρά όξινη και ουδέτερη περιοχή του pH, ενώ σε αλκαλικά διαλύματα η αυξημένη παρουσία ανθρακικών ιόντων καθορίζει τη χημεία των ακτινίδων στο υδατικό σύστημα [Kim et al., 1992].

Ο ρόλος και η σημασία των κolloειδών στη μετακίνηση και διασπορά των ακτινίδων στο περιβάλλον επιβεβαιώνεται όχι μόνο από εργαστηριακές μελέτες αλλά και από μετρήσεις πεδίου σε φυσικά εδαφικά συστήματα [Kim et al, 1992]. Για παράδειγμα, η απροσδόκητα αυξημένη μεταφορά και διασπορά του ουρανίου που παρατηρείται μέσω υπόγειων υδροφορέων από ραδιενεργά επιβαρημένα σημεία στο ευρύτερο περιβάλλον, αποδίδεται στο σχηματισμό και στη μεταφορά κolloειδών σωματιδίων του στοιχείου. Στην εξίσωση 3.2 παρουσιάζεται μια πιθανή αντίδραση των An^{4+} προς σχηματισμό κolloειδούς (ιδιοκolloειδούς ή ψευδοκolloειδοδούς) [Kim, 2006].



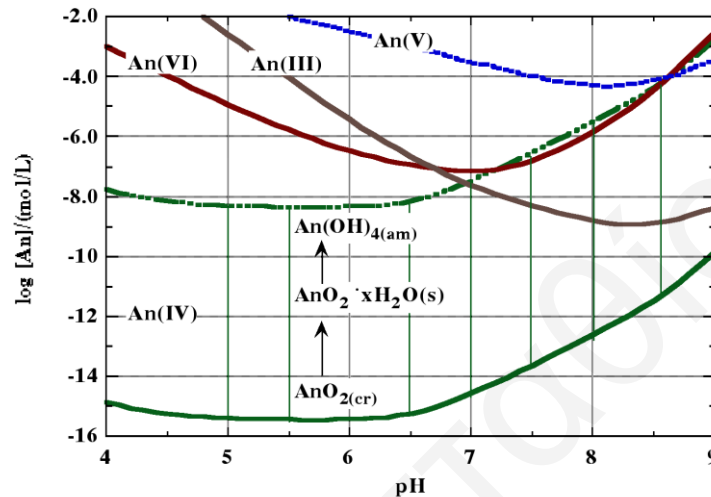
Διαλυτότητα:

Η διαλυτότητα ενός στοιχείου σε ένα (υδατικό) διάλυμα ορίζεται ως η συνολική συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα. Η ιδιότητα αυτή είναι καθοριστικής σημασίας για τη μετακίνηση και διασπορά του στοιχείου στο περιβάλλον, επειδή προφανώς μόνο η διαλυμένη ποσότητα του μπορεί να μεταφερθεί και να διασπαρεί στη βίοςφαιρα μέσω των υπόγειων και επιφανειακών υδροφορέων.

Η διαλυτότητα ενός στοιχείου καθορίζεται από την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το στοιχείο και τη στερεά φάση που σχηματίζει κάτω από τις εκάστοτε συνθήκες. Η στερεά φάση καθορίζει σύμφωνα με το γινόμενο διαλυτότητας τη συγκέντρωση του ελεύθερου ενυδατωμένου ιόντος στο διάλυμα. Παρουσία υποκαταστατών ή κolloειδών (ανόργανων, οργανικών κ.α.) σχηματίζονται σύμπλοκα είδη ή ετεροκolloειδή που αυξάνουν ανάλογα με το βαθμό σχηματισμού τους τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα.

Στο Σχήμα 3.10 απεικονίζονται οι καμπύλες διαλυτότητας ιζημάτων υδροξειδίων των ακτινίδων σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις και κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και ατμόσφαιρας ($p_{tot} = 1 \text{ atm}$, $p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Η μεγάλη διακύμανση η οποία παρατηρείται στις τιμές διαλυτότητας των υδροξειδίων τετρασθενών

ακτινίδων οφείλεται κυρίως στον αμφίδρομο μετασχηματισμό της στερεάς φάσης από υδροξείδιο σε οξείδιο και αντίστροφα, όπως επίσης και στο σχηματισμό ιδιοκολλοειδών σωματιδίων [Kim et al, 1992]. Από την άλλη πλευρά η αύξηση της διαλυτότητας σε αλκαλικά pH οφείλεται στο σχηματισμό ανθρακικών συμπλόκων των ακτινίδων σε όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις [Πασχαλίδης, 2008].



Σχήμα 3.10: Καμπύλες διαλυτότητας ιζημάτων υδροξειδίων ακτινίδων κάτω από κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και φυσιολογικές συνθήκες ατμόσφαιρας [Πασχαλίδης, 2008]

Προσρόφηση σε Επιφάνειες Ορυκτών και Ιζημάτων:

Η προσρόφηση και δέσμευση των ακτινίδων σε επιφάνειες ορυκτών και ιζημάτων διαφόρων ειδών αποτελεί μαζί με την καταβύθιση τους δύο βασικούς παράγοντες περιορισμού των ακτινίδων στη στερεά (στατική) φάση και προφανώς δύο αρνητικές παραμέτρους όσον αφορά τη διαλυτότητα και διασπορά τους στην υδρόσφαιρα [Kim, 1993].

Η προσρόφηση μπορεί να ορισθεί ως ο εμπλουτισμός της διεπιφάνειας σε ένα συστατικό σε σχέση με τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού στις δύο φάσεις που βρίσκονται σε επαφή. Η αντίδραση της προσρόφησης εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες, όπως το pH του διαλύματος, τη σύσταση του προσροφητή, την ιοντική ισχύ, τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο σύστημα, το χρόνο επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή, τη μάζα του προσροφητή, τη θερμοκρασία, ακόμη και την παρουσία οργανικής ύλης.

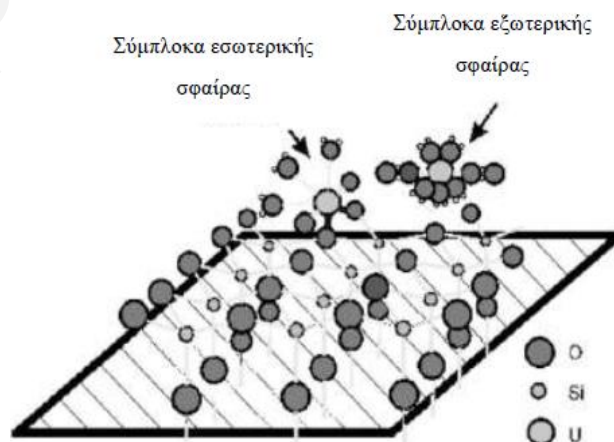
Η προσρόφηση με βάση τους μηχανισμούς ή τις δυνάμεις που τη χαρακτηρίζουν διακρίνεται σε:

Φυσική προσρόφηση: μη εξειδικευμένη αλληλεπίδραση κατά την οποία σχετικά ασθενείς μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Van der Waals συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες στην επιφάνεια του στερεού. Η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια πρόδρομη κατάσταση της χημικής προσρόφησης.

Χημική προσρόφηση: χημική αλληλεπίδραση η οποία αποδίδεται σε χημικό δεσμό μεταξύ των διαλυμένων ειδών και ενός ή περισσότερων ατόμων της επιφάνειας του στερεού. Σε αυτό το είδος προσρόφησης σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, δηλαδή σύμπλοκα στα οποία τα ιόντα δεσμεύονται άμεσα από τις επιφανειακές ομάδες. Ο δεσμός είναι γενικά ισχυρός και δεν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, ένα θετικά φορτισμένο ιόν μπορεί να προσροφηθεί σε μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια.

Ηλεκτροστατική προσρόφηση: διεργασία κατά την οποία τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα έλκονται από την αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια. Σε αυτό το είδος προσρόφησης σχηματίζονται σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, δηλαδή σύμπλοκα στα οποία το ιόν παραμένει ενυδατωμένο και δεν συνδέεται άμεσα με τις επιφανειακές ομάδες. Η προσρόφηση στηρίζεται σε ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά φορτισμένου ιόντος στο διάλυμα και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (ή αντίστροφα).

Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας κατά την προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες στερεών.



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας

Αναφορικά με τη διασπορά των ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων, οι επιφάνειες στερεών που παίζουν καθοριστικό και ρυθμιστικό ρόλο όσον αφορά τη συγκέντρωση και διασπορά των μεταλλοϊόντων, είναι κατεξοχήν οι επιφάνειες ανόργανων ενώσεων και γενικότερα επιφάνειες πετρωμάτων και ιζημάτων από τα οποία συνίσταται το γεωλογικό υπόστρωμα όπως π.χ. πυρίτια, οξείδιο του σιδήρου, πηλοί [Hongxia and Zuyi, 2002; Zuyi et al., 2000] καθώς και «αδιάλυτη» οργανική ύλη η οποία βρίσκεται διασπαρμένη στο (υπ)έδαφος (π.χ. χουμίνες) [Guo et al., 2009; Nash et al., 1981].

Η ακριβής περιγραφή της διαδικασίας προσρόφησης ακτινιδών είναι καθοριστικής σημασίας τόσο για την εκτίμηση περιβαλλοντικών κινδύνων όσο και για την ανάπτυξη σωστών και αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης ραδιολογικά επιρρυπασμένων περιβαλλοντικών συστημάτων. Ως εκ τούτου για μελέτες προσρόφησης γίνεται και ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων με σκοπό τη βαθύτερη κατανόηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των ραδιονουκλιδίων στο περιβάλλον [Baeyens and Bradbury, 1997; Dähn et al., 2003; Pretorius and Linder, 2001]. Τα μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται για την περιγραφή και ποσοτικοποίηση της προσρόφησης μπορεί να είναι είτε απλές εμπειρικές εξισώσεις (κλασικά μοντέλα προσρόφησης) είτε και πολύπλοκα σύγχρονα μηχανιστικά μοντέλα (μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης) τα οποία περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού.

Κλασικά μοντέλα προσρόφησης:

Συντελεστής Κατανομής K_d

Στις μελέτες προσρόφησης ο συντελεστής κατανομής K_d αποτελεί ένα βασικό μέγεθος που περιγράφει τη χημική συγγένεια των δύο φάσεων οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Ο συντελεστής K_d είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού, προς τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος που βρίσκεται στο διάλυμα (εξίσωση 3.3).

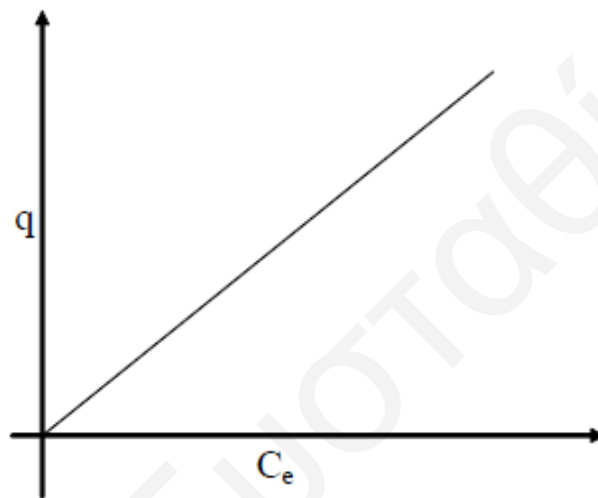
$$K_d = \frac{q}{c_e} \quad (3.3)$$

Όπου:

q : συγκέντρωση μεταλλοϊόντος που προσροφήθηκε στο στερεό ($\text{moles} \cdot \text{kg}^{-1}$)

c_e : συγκέντρωση ισορροπίας μεταλλοϊόντος στο διάλυμα ($\text{moles} \cdot \text{l}^{-1}$)

Ο συντελεστής K_d επηρεάζεται από μια σειρά παραμέτρων, όπως το pH, την ιοντική ισχύ, τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, τη θερμοκρασία, το χρόνο επαφής, το προσροφημένο είδος, τις ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού και τη σύσταση του διαλύματος. Το γεγονός ότι είναι γραμμική σταθερά την καθιστά απλή και εύχρηστη σε υπολογιστικούς αλγόριθμους και λογισμικά. Το βασικότερο μειονέκτημα του κλασσικού μοντέλου προσρόφησης είναι το ότι δε δίνει καμία πληροφορία για το μηχανισμό της προσρόφησης και το ότι ο προσδιοριζόμενος συντελεστής K_d ισχύει μόνο για τις συνθήκες στις οποίες προσδιορίστηκε. Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η γραμμική ισόθερμος προσρόφησης.



Σχήμα 3.12: Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης

Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir βασίζεται σε τρεις παραδοχές: α) το προσροφημένο είδος σχηματίζει μονόστρωμα στην επιφάνεια, δηλαδή μετά από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση προσροφημένου είδους επέρχεται κορεσμός της επιφάνειας και η συγκέντρωση αυτή αντιστοιχεί στην ολική συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων της επιφάνειας για προσρόφηση, β) στο στερεό όλα τα σημεία έχουν ίδιες ενέργειες δεσμού για το προσροφούμενο είδος γεγονός το οποίο σημαίνει ότι όλα τα σημεία αντιδρούν το ίδιο και γ) η προσρόφηση είναι ανεξάρτητη από την κάλυψη της επιφάνειας, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων δεν λαμβάνονται υπόψη [Goldberg and Criscenti, 2008].

Η ισόθερμος αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή μονοστρωματικής προσρόφησης αερίου σε επιφάνεια στερεού, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα, θεωρώντας ότι η ολική συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων του στερεού για προσρόφηση είναι q_{\max} , η συγκέντρωση των θέσεων στις οποίες το είδος i έχει προσροφηθεί

είναι q και η συγκέντρωση των μη κατειλημμένων θέσεων από το i είναι $C_{K,\theta}$. Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως:

$$K_L = \frac{q}{C_e \cdot C_{K,\theta}} \quad (3.4)$$

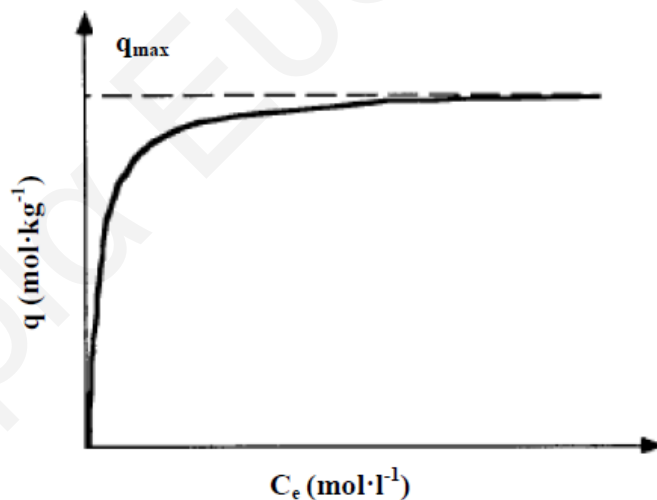
Αντικαθιστώντας $C_{K,\theta} = q_{\max} - q$, προκύπτει $K_L = \frac{q}{C_e \cdot (q_{\max} - q)}$ και λύνοντας την εξίσωση ως προς q προκύπτει η εξίσωση της ισόθερμου Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.5)$$

Η ισόθερμος Langmuir (Σχήμα 3.13) μπορεί να μετασχηματισθεί σε γραμμική εξίσωση:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3.6)$$

Από το γράφημα $\frac{1}{q}$ σε συνάρτηση με το $\frac{1}{C_e}$, υπολογίζονται οι σταθερές K_L και q_{\max} , οι οποίες χρησιμοποιούνται για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 3.13: Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir

Ισόθερμος Freundlich

Το μοντέλο Freundlich αποτελεί εμπειρική εξίσωση, η οποία βασίζεται σε πολυστρωματική κάλυψη των θέσεων δέσμευσης θεωρώντας την επιφάνεια ετερογενή. Η ισόθερμος αυτή θα μπορούσε να περιγράψει ένα προσροφητικό σύστημα, στο οποίο το προσροφούμενο είδος σχηματίζει ένα μη ιδανικό στερεό διάλυμα στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή ή ένα

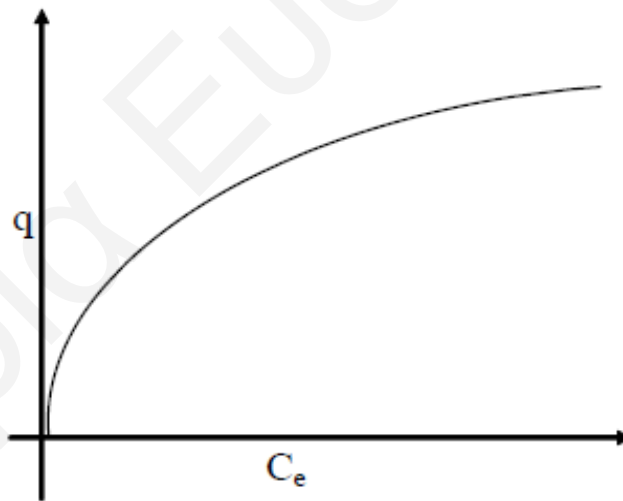
προσροφητικό σύστημα στο οποίο τα ενεργά κέντρα του προσροφητή χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια/ετερογένεια, όσον αφορά τη δέσμευση του προσροφημένου είδους στην επιφάνεια του στερεού. Η ισόθερμος Freundlich περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση 3.7.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.7)$$

Όπου:

$1/n$: η σταθερά που δηλώνει την ένταση της προσρόφησης

Όταν το στερεό έχει σημεία με διαφορετικές ενέργειες δεσμού για το προσροφούμενο είδος, τότε τα πρώτα μόρια/ιόντα του προσροφημένου είδους δεσμεύονται και καλύπτουν τα σημεία με τις ισχυρότερες ενέργειες δεσμού που αντιστοιχούν στην ευθεία περιοχή της καμπύλης. Με την πάροδο της προσρόφησης, αρχίζει η δέσμευση σε σημεία με ασθενέστερη ισχύ δεσμού που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κλίσης της καμπύλης ισόθερμου. Η ισόθερμος Freundlich παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14.



Σχήμα 3.14: Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση 3.7 προκύπτει η γραμμική μορφή της:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.8)$$

Από το γράφημα $\log q$ σε συνάρτηση με το $\log C_e$, υπολογίζονται οι σταθερές K_F και $1/n$, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση των διαφόρων προσροφήσεων.

Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich

Η ισόθερμος Dubinin-Radushkevich χρησιμοποιείται για την περιγραφή προσρόφησης σε ετερογενή επιφάνεια και δίνεται από την εξίσωση 3.9.

$$q = q_{\max} \cdot e^{(-K' \cdot \varepsilon^2)} \quad (3.9)$$

Όπου:

$$\varepsilon: \text{δυναμικό Polanyi, } \varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: θερμοκρασία

K': σταθερά ισοθέρμου Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)

Η γραμμική μορφή της ισοθέρμου δίνεται από την εξίσωση 3.10.

$$\ln q = \ln q_{\max} - K' \cdot \varepsilon^2 \quad (3.10)$$

Το q_{\max} και η σταθερά K' υπολογίζονται από την αποτέμνουσα και την κλίση αντίστοιχα του διαγράμματος $\ln q$ έναντι του ε^2 . Η μέση ενέργεια προσρόφησης E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 3.11.

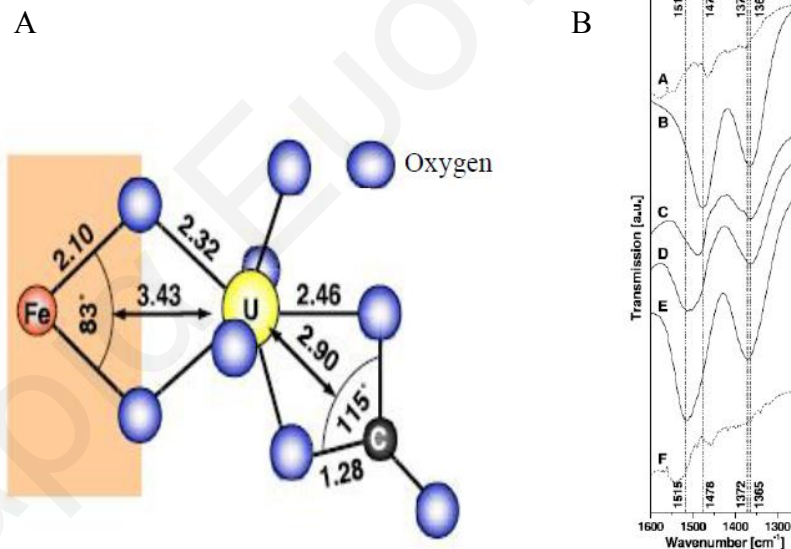
$$E = (2 \cdot K')^{-1/2} \quad (3.11)$$

Όταν η μέση ενέργεια της προσρόφησης είναι $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, τότε στο σύστημα συμβαίνει φυσική προσρόφηση, ενώ όταν η μέση ενέργεια είναι μεταξύ $8 < E < 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ τότε συμβαίνει χημειορρόφηση [Atun et al., 1996; Nguyen and Do, 2001].

Μοντέλα Επιφανειακής Συμπλοκοποίησης:

Όσον αφορά τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης αυτά είναι αρκετά πολύπλοκα και απαιτούν ειδικά λογισμικά. Τα μοντέλα αυτά είναι κυρίως το μοντέλο της σταθερής χωρητικότητας, το μοντέλο της διάχυτης διπλοστοιβάδας και το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας.

Οι παραδοχές που γίνονται στα μοντέλα (κλασσικά και μηχανιστικά) τα περιορίζουν σημαντικά και τα καθιστούν απόμακρα για την περιγραφή του ακριβούς μηχανισμού δέσμευσης των μεταλλοϊόντων σε φυσικά υποστρώματα. Επομένως, για την κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης σε μοριακό επίπεδο χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τα θεωρητικά μοντέλα και σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές όπως π.χ. η χρονικά αναλύομενη φασματοσκοπία φθορισμού (TRLFS), η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων-X, η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), η φασματοσκοπία Raman κ.α. [Tan et al., 2010; Ulrich et al., 2006]. Για παράδειγμα στο Σχήμα 3.15α, παρουσιάζεται το μικτό ανθρακικό σύμπλοκο ουρανίου, το οποίο σχηματίζεται στην προσρόφηση του εν λόγω ραδιονουκλιδίου σε (οξο)υδροξείδια σιδήρου όπως αυτό ανιχνεύτηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων-X. Στο Σχήμα 3.15β, παρουσιάζεται υπέρυθρο φάσμα του εν λόγω συμπλόκου, όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανθρακικών ιόντων για διαφορετικές συγκεντρώσεις ουρανίου στο σύστημα [Bargar et al., 2000; Ulrich et al., 2006].



Σχήμα 3.15: α) Απεικόνιση σε μοριακό επίπεδο και β) υπέρυθρο φάσμα μικτού ανθρακικού συμπλόκου ουρανίου [Bargar et al., 2000; Ulrich et al., 2006]

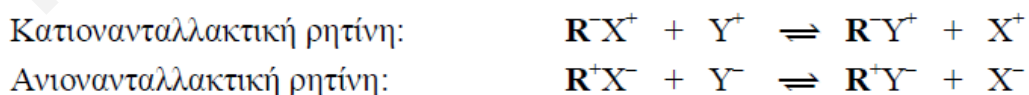
3.3 Μέθοδοι Προσυγκέντρωσης και Διαχωρισμού

Στην παρούσα ΔΔ έγινε εφαρμογή της μεθόδου της κατιον-ανταλλαγής με χρήση της ρητίνης Chelex-100 καθώς και της εκχύλισης υγρού-υγρού με χρήση του φωσφορικού τρι-βουτυλίου (TBP). Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα γίνει αναφορά στις δύο αυτές μεθόδους.

3.3.1 Ιον-ανταλλαγή

Η μέθοδος ιον-ανταλλαγής οδηγεί στο διαχωρισμό ατομικών ή μοριακών ιόντων λόγω των αλληλεπιδράσεων τους με ιον-ανταλλάκτες. Οι ιον-ανταλλάκτες είναι στερεά υλικά, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα από ένα διάλυμα, ελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα ισοδύναμο ποσό άλλων ιόντων του ίδιου φορτίου. Υπάρχουν τόσο ανόργανα όσο και οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται σαν ιον-ανταλλάκτες. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά στους οργανικούς ιον-ανταλλάκτες, γνωστοί ως ιον-ανταλλακτικές ρητίνες.

Οι ιον-ανταλλακτικές ρητίνες αποτελούνται από τρισδιάστατες δικτυωτές πολυμερείς αλυσίδες, διασταυρούμενες με μικρές αλυσίδες που περιέχουν φορτισμένες δραστικές ομάδες. Συνεπώς, υπάρχει μια αδιάλυτη φάση με μόνιμα φορτισμένες θέσεις του ίδιου φορτίου, ενώ τα αντιθέτως φορτισμένα σωματίδια είναι ελεύθερα να κινηθούν μέσα στο διαλύτη και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα του ίδιου φορτίου, με την προϋπόθεση ότι διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι ρητίνες έχουν μεγάλη ευαισθησία στο διαχωρισμό ιονισμένων ενώσεων με παραπλήσια χημική συμπεριφορά [Χατζηγιάννου κ.α., 1992]. Οι ιον-ανταλλακτικές ρητίνες ανάλογα με το είδος των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν διακρίνονται σε κατιον- και ανιον- ανταλλακτικές ρητίνες. Οι γενικευμένες αντιδράσεις των κατιον- και ανιον- ανταλλακτικών ρητινών παρουσιάζονται πιο κάτω [Μπακέα και Ευσταθίου, 2008]:



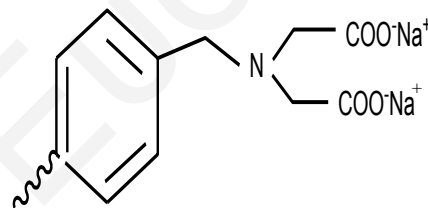
Οι ιον-ανταλλακτικές ρητίνες ανάλογα με το βαθμό ιονισμού της ιοντογόνου ομάδας τους διακρίνονται σε:

- ισχυρώς όξινης κατιον-ανταλλακτικές (π.χ. $-\text{SO}_3^-$)

- ασθενώς όξινες κατιον-ανταλλακτικές (π.χ. $-\text{COO}^-$)
- ισχυρώς βασικές ανιον-ανταλλακτικές (π.χ. $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$)
- ασθενώς βασικές ανιον-ανταλλακτικές (π.χ. $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_3$)

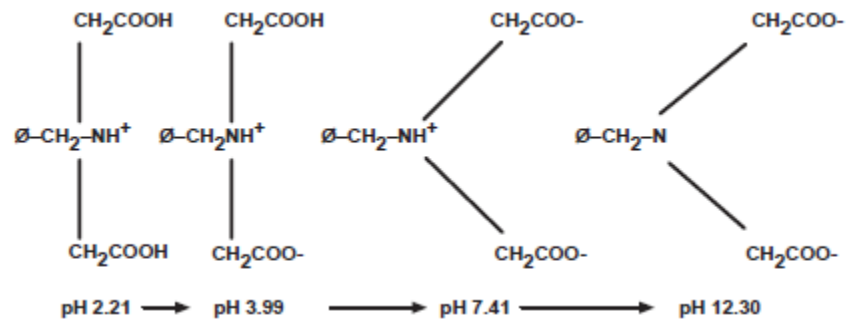
Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες ιον-ανταλλακτικές ρητίνες είναι η CS5A (Dionex, Sunnyvale, USA) η οποία είναι μίγμα κατιον-/ανιον- ανταλλακτών και είναι αποτελεσματική στο διαχωρισμό βαρέων μετάλλων, ακτινίδων και λανθανίδων καθώς και η CS10 (Dionex, Sunnyvale, USA) η οποία είναι κατιον-ανταλλακτική ρητίνη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτόχρονη ανάλυση αλκαλίων, αλκαλικών γαιών και ακτινίδων.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ρητίνη Chelex-100, η οποία είναι χηλικό μόριο με καρβοξυλικές ομάδες. Για το λόγο αυτό θεωρείται μια ασθενής χηλική κατιον-ανταλλακτική ρητίνη. Η δομή της ρητίνης Chelex-100 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16. Η ρητίνη αυτή διαφέρει από τους συνηθισμένους ανταλλάκτες λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας της για μεταλλοϊόντα και της μεγάλης χημικής συγγένειας της για πολυσθενή κατιόντα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βασικά, ουδέτερα και ασθενή διαλύματα οξέων σε $\text{pH} \geq 4$.



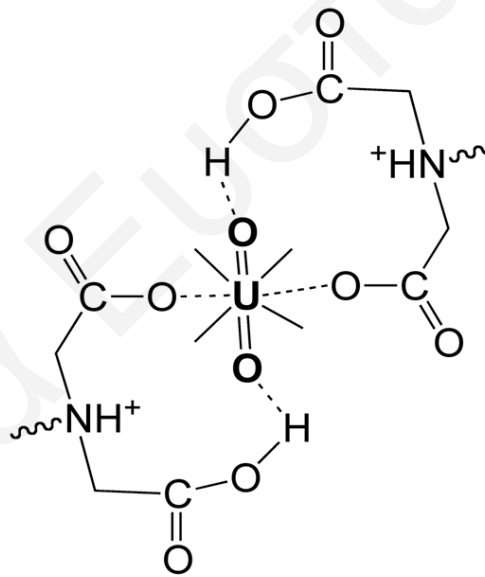
Σχήμα 3.16: Δομή κατιον-ανταλλακτικής ρητίνης Chelex-100

Η εκλεκτικότητα της ρητίνης για τα διάφορα είδη εξαρτάται από το pH , σύμφωνα με το Σχήμα 3.17. Σε πολύ χαμηλά pH δρα σαν ανιον-ανταλλακτική και το φορτίο της αλλάζει με αύξηση του pH . Σε $\text{pH} \leq 2.21$ η αμινοκαρβοξυλική ομάδα έχει το άζωτο πρωτονιωμένο (NH^+) και σε $\text{pH} > 2.21$ αρχίζει η αποπρωτονίωση της καρβοξυλικής ομάδας της ρητίνης και η αμινομάδα έχει την μορφή διπολικού ιόντος (NH^+COO^-) μέχρι και $\text{pH} 3.99$. Σε $\text{pH} > 3.99$ αρχίζει η αποπρωτονίωση και της δεύτερης της καρβοξυλικής ομάδας της ρητίνης και μόνο σε $\text{pH} > 7.41$ και οι δύο καρβοξυλικές ομάδες είναι πλήρως αποπρωτονιομένες [Atzei et al., 2000; Nobel, 2000].



Σχήμα 3.17: Αλλαγές στη δομή της ρητίνης Chelex-100 με αύξηση του pH [Nobel, 2000]

Η ρητίνη Chelex-100 παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για το ουράνιο, λόγω των εξειδικευμένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομάδων της ρητίνης και του ουρανιίου. Με βάση αυτό η ιον-ανταλλαγή με ρητίνη Chelex-100 βρίσκει ευρεία εφαρμογή για μετρήσεις ουρανιίου [Killiari and Pashalidis, 2010; Killiari et al., 2010; Pashalidis and Tsertos, 2004]. Το σταθερό χηλικό σύμπλοκο Chelex-100 - ουρανιίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18.



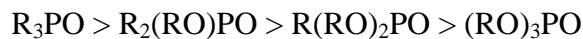
Σχήμα 3.18: Σύμπλοκο ρητίνης Chelex-100 - ουρανιίου

3.3.2 Εκχύλιση Υγρού-Υγρού

Η εκχύλιση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού με ευρύτατη εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία συστατικών και δειγμάτων. Η ευρεία χρήση της οφείλεται στην ταχύτητα εκτέλεσης, στην απλότητα και το χαμηλό κόστος καθώς και στη δυνατότητα εφαρμογής της στη μικρο- και στη μακρο- ανάλυση ουσιών [Μπακέα και Ευσταθίου, 2008].

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κατανομή του αναλύτη μεταξύ δύο μη αναμιγνυόμενων υγρών φάσεων. Οι ραδιενεργές ουσίες μπορούν να εξαχθούν από υδατικά συστήματα με εκχύλιση σε οργανικό διάλυμα. Η μέθοδος διαχωρισμού με εκχύλιση χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις διαχωρισμού ραδιονουκλιδίων σε νιτρικά συστήματα αφού ισχυρά ανιοντικά σύμπλοκα όπως θειικά, φωσφορικά, φθοριούχα και οξαλικά τείνουν να συγκρατούν τα μέταλλα των ακτινιδίων στην υδατική φάση παρεμποδίζοντας έτσι την εκχύλιση.

Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου εκχύλισης αποτελούν η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, η ταχύτητα της εκχυλίσεως, το pH (οξύτητα) της υδατικής φάσης καθώς και η αλατότητα του δείγματος [De et al., 1970; Morrison and Freiser, 1957; Ritcey and Ashbrook, 1984]. Τα οργανικά εκχυλιστικά μέσα μπορούν να χωρισθούν σε τέσσερις κατηγορίες με βάση την ομάδα που περιέχεται στο μόριο τους και επιτυγχάνει την εκχύλιση: α) τα άζωτο-, β) τα φώσφορο-, γ) τα θείο- και δ) τα εκχυλιστικά μέσα τα οποία περιέχουν άλλες ομάδες. Εντούτοις η χρήση φώσφορο- εκχυλιστικών μέσων προσφέρει υψηλές αποδόσεις εκχύλισης. Η ισχύς της εκχύλισης καθορίζεται μέσω της βασικότητας της φωσφορικής ομάδας (P=O) που περιέχεται στο μόριο των ενώσεων αυτών, δηλαδή η ισχύς της εκχύλισης μειώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά [Rao, 2008]:



Σύμφωνα με την πιο πάνω σειρά, οι τριαλκυλ-φωσφορικές ενώσεις παρουσιάζουν τη μικρότερη ισχύ εκχύλισης. Ωστόσο το φωσφορικό τρι-βουτύλιο (TBP), η δομή του οποίου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.19 [Martin et al., 2009], παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας που το χαρακτηρίζει κατά την εκχύλιση ακτινιδίων. Αυτό οφείλεται στο μοναδικό συνδυασμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του μορίου. Η ένωση αυτή παρουσιάζει υψηλό ιξώδες και πυκνότητα παρόμοια με αυτή του νερού. Από την εκχύλιση με TBP προκύπτει ένα ουδέτερο, μη-ιονισμένο, άνυδρο μόριο αλλά διαλυμένο σε μόρια TBP. Γενικά η μεταφορά ενός ουδέτερου άλατος στην οργανική φάση μπορεί να απεικονισθεί με βάση την πιο κάτω αντίδραση:

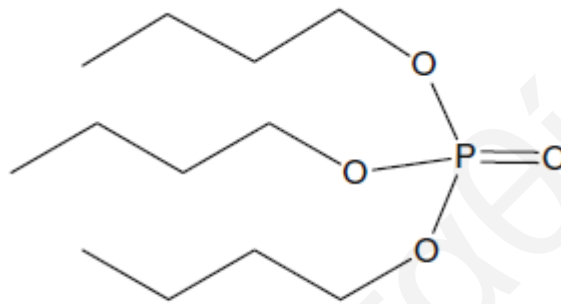


Όπου:

M^{n+} : μεταλλικό ιόν που μεταφέρεται

X^{-} : ανιόν συμπλοκοποίησης

S : το διαλυτό μόριο που εκχυλίζεται



Σχήμα 3.19: Δομή φωσφορικού τρι-βουτυλίου (TBP) [Martin et al., 2009]

3.4 Τεχνικές Προσδιορισμού Ακτινίδων

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ακτινίδων σε φυσικά συστήματα είναι ραδιομετρικές και μη-ραδιομετρικές. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι η ραδιομετρική τεχνική α-φασματοσκοπία με ανιχνευτές επιφανειακού φράγματος (PIPS) και η μη-ραδιομετρική τεχνική φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

3.4.1 Α- Φασματοσκοπία με Ανιχνευτές Επιφανειακού Φράγματος (PIPS)

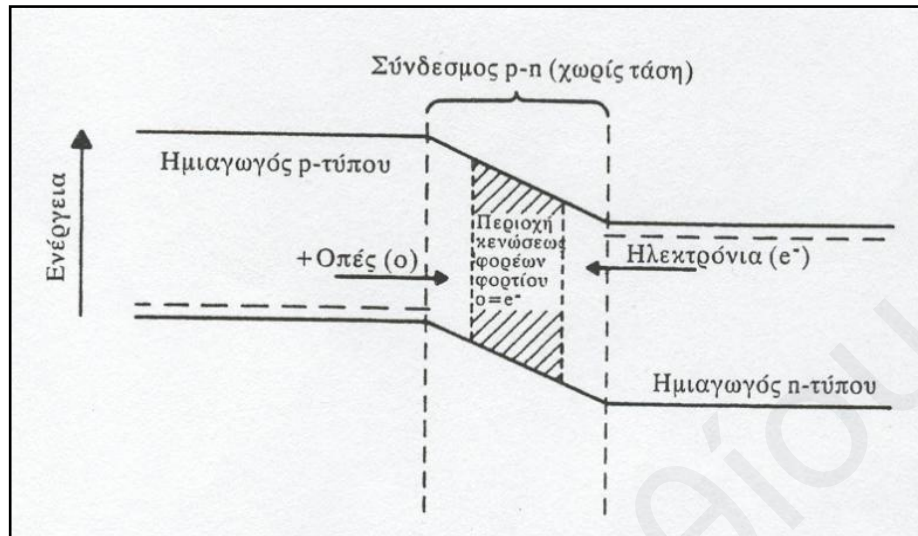
Οι ημιαγωγοί ανιχνευτές κατασκευάζονται συνήθως από πυρίτιο (Si) ή γερμάνιο (Ge). Στον κρύσταλλο των ημιαγωγών υπάρχει μια δομή με ζώνες με μικρή απόσταση μεταξύ τους. Η δίοδος ακτινοβολίας μπορεί να δώσει αρκετή ενέργεια στο σύστημα, ώστε να ανεβάσει το ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπή. Η οπή, η οποία είναι μια κενή θέση ηλεκτρονίου, και το ηλεκτρόνιο μπορούν να μετακινηθούν μέσα στον κρύσταλλο κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου και να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό σήμα που σηματοδοτεί τη δίοδο της ακτινοβολίας [Ehmann and Vance, 1991].

Οι απολύτως καθαροί ημιαγωγοί, χωρίς πρόσμιξη, ονομάζονται ενδογενείς (intrinsic) ημιαγωγοί και είναι αδύνατον να παρασκευασθούν. Τα πραγματικά υλικά περιέχουν πάντα πολύ μικρές ποσότητες προσμίξεων που καθορίζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών.

Ημιαγωγοί που περιέχουν προσμίξεις άτομα δότες, δηλαδή άτομα με περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους από τα τέσσερα που έχουν υπό κανονικές συνθήκες τα ουδέτερα άτομα Si ή Ge, ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου n ($n = \text{negative}$). Σε αυτούς τους ημιαγωγούς οι φορείς αρνητικού φορτίου είναι πολύ περισσότεροι από τους φορείς θετικού φορτίου. Οι φορείς αυτοί, που ονομάζονται φορείς πλειονότητας, είναι τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Οι θετικοί φορείς, ή αλλιώς οι φορείς μειονότητας, είναι οι οπές στη ζώνη σθένους.

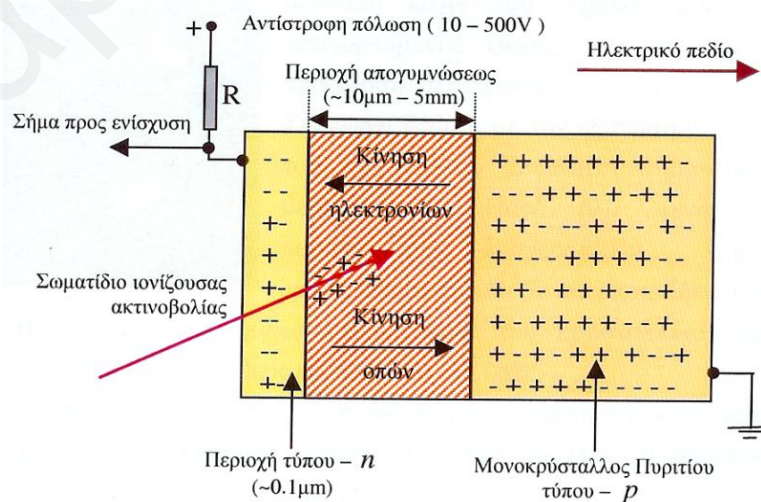
Ημιαγωγοί που περιέχουν προσμίξεις άτομα αποδέκτες, δηλαδή άτομα με λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους από τα τέσσερα που έχουν υπό κανονικές συνθήκες τα ουδέτερα άτομα Si ή Ge, ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p ($p = \text{positive}$). Στους ημιαγωγούς αυτούς οι φορείς θετικού φορτίου είναι πολύ περισσότεροι από τους φορείς αρνητικού φορτίου. Στους ημιαγωγούς τύπου p οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές στη ζώνη σθένους και οι φορείς μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας.

Όταν ένας ημιαγωγός τύπου n συνενωθεί με ένα ημιαγωγό τύπου p σχηματίζουν ένα κρύσταλλο επαφής, όπως αυτός παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.20.



Σχήμα 3.20: Δημιουργία περιοχής κενώσεως φορέων φορτίου σε ένα σύνδεσμο ημιαγωγού p-n χωρίς εφαρμογή τάσης

Η διάταξη αυτή αποτελείται από ένα ενιαίο κρύσταλλο στον οποίο στο μισό δεξιό μέρος έχουν προστεθεί τεχνητές προσμίξεις και έτσι δημιουργείται μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και μικρός αριθμός οπών. Στο αριστερό μισό, διάφορες προσμίξεις δημιουργούν αντίστροφη κατάσταση. Στη διάταξη αυτή δημιουργείται μια περιοχή χωρίς περίσσεια οπών ή ηλεκτρονίων. Η συγκεκριμένη περιοχή ονομάζεται περιοχή κενώσεως φορέων φορτίου-απογυμνώσεως και αντιδρά έντονα στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Όταν στη διάταξη p-n αναπτυχθεί ηλεκτρικό πεδίο, τέτοιο ώστε τα ηλεκτρόνια να κινηθούν προς τα αριστερά και οι οπές προς τα δεξιά θα εμφανιστεί η πιο κάτω κατάσταση (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.21: Τελική διαμόρφωση διατάξεως p-n μετά την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Στην α - φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ο ανιχνευτής πυριτίου ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 3.22.



Σχήμα 3.22: Απεικόνιση ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος πυριτίου

Αν ένα φορτισμένο σωματίδιο εισέλθει στην περιοχή απογυμνώσεως (W), εναποθέτει την ενέργεια του και δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων - οπών ($e-h$) με ρυθμό ένα ζεύγος $e-h$ ανά $3.5 eV$ εναποτιθέμενης ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια οδεύουν προ το θετικό ηλεκτρόδιο όπου και αποθέτουν το φορτίο τους, δημιουργώντας έτσι παλμό τάσης. Το ύψος του παλμού αυτού είναι ανάλογο του ηλεκτρικού φορτίου που συγκεντρώθηκε άρα και ανάλογο της ενέργειας του σωματιδίου που εναποτέθηκε στην περιοχή W .

Εάν η περιοχή είναι αρκετά ευρεία ώστε το φορτισμένο σωματίδιο να χάνει όλη του την ενέργεια, τότε και ο παλμός στην έξοδο του ανιχνευτή είναι ανάλογος της ολικής ενέργειας του σωματιδίου που ανιχνεύεται. Η ανίχνευση των φορτισμένων σωματιδίων γίνεται στο κενό, έτσι ώστε να μην υπάρχει απώλεια ενέργειας κατά τη διέλευσή τους από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

3.4.2 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης. Με χαμηλά όρια ανίχνευσης, η τεχνική αυτή εφαρμόζεται με επιτυχία σε γεωχημικές, περιβαλλοντικές και πυρηνικές μελέτες.

Τα φάσματα τα οποία παράγονται από την τεχνική αυτή είναι σχετικά απλά επειδή αποτελούνται από απλές σειρές κορυφών των ισοτόπων κάθε στοιχείου που υπάρχει στο δείγμα. Τα φάσματα αυτά χρησιμοποιούνται τόσο για ποιοτική ταυτοποίηση όσο και για ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων του δείγματος. Ο ποσοτικός προσδιορισμός βασίζεται συνήθως σε καμπύλες βαθμονόμησης με πρότυπα δείγματα που αποδίδουν το λόγο του σήματος των ιόντων του αναλύτη προς το σήμα των ιόντων του προτύπου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Η ανάλυση με φασματομετρία μάζας ολοκληρώνεται σε τέσσερα στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται ατομοποίηση του δείγματος, κατόπιν μετατροπή ενός σημαντικού κλάσματος των ατόμων, που σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο, σε ρεύμα ιόντων μέσω της πηγής ιόντων, ακολούθως γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων, που σχηματίζονται κατά το δεύτερο στάδιο, με βάση το λόγο μάζας-προς-φορτίο και τέλος ακολουθεί η μέτρηση του ρεύματος που παράγεται, όταν τα σχηματιζόμενα από το δείγμα ιόντα προσπίπτουν σε κατάλληλο μεταλλάκτη [Adams and Vertes, 1990].

Στην τεχνική ICP-MS για την ατομοποίηση και τον ιονισμό του δείγματος χρησιμοποιείται πλάσμα αργού (Ar), το οποίο δημιουργείται στον πυρσό επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP) και η υψηλή θερμοκρασία του διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομά τους. Ο συνδυασμός του πυρσού ICP με ένα φασματόμετρο τετραπόλου ή διπλής εστίασης κάνει το σύστημα ICP-MS ένα εξαιρετικά χρήσιμο αναλυτικό εργαλείο το οποίο χρησιμοποιείται για γρήγορες αναλύσεις σε δείγματα ακτινίδων με πολύ μικρές ποσότητες. Με την τεχνική αυτή μπορούν να προσδιοριστούν οι ακτινίδες ενώ βρίσκονται στο δείγμα μαζί με άλλα ιχνοστοιχεία. Η ανάλυση με ICP-MS συνήθως απαιτεί διαλύματα για δείγματα. Τα περισσότερα διαλύματα μπορούν να αναλυθούν με ελάχιστη ή καθόλου προεπεξεργασία. Όταν πρόκειται για στερεά δείγματα η εισαγωγή μπορεί να γίνει με αποσύνθεση του δείγματος με σπινθήρα ή λέιζερ ή διάλυσή του σε οξύ έτσι ώστε η ποσότητα των ολικά διαλυμένων στερεών να μην υπερβαίνει το 0.2 %.

3.4.3 Σύγκριση Ραδιομετρικών και Μη-Ραδιομετρικών Τεχνικών

Η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται με ακρίβεια για μετρήσεις ακτινίδων μεγάλου χρόνου ημιζωής και χαμηλής ενεργότητας ακόμα κι όταν βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία από την α-φασματοσκοπία, παρέχει πολυστοιχειακή ανάλυση και απαιτεί μικρές ποσότητες δείγματος. Αντιθέτως μειονεκτεί στο ότι δεν έχει τόσο καλή διακριτική ικανότητα όπως η ραδιομετρική τεχνική. Δεν μπορούν να μετρηθούν με την τεχνική αυτή ισότοπα χαμηλής αφθονίας. Επίσης δείγματα με υψηλά ποσά ραδιενέργειας δεν μπορούν να μετρηθούν με φασματομετρία μάζας γιατί επιρρυπαίνεται εύκολα το σύστημα. Σημαντικά μειονεκτήματα της είναι επίσης η διολίσθηση και το υψηλό κόστος του οργάνου καθώς και οι παρεμποδίσεις οι οποίες παρουσιάζονται κατά την ανάλυση.

Αντιθέτως η α- φασματοσκοπία δίνει ολοκληρωμένες ισοτοπικές πληροφορίες για υψηλής ενεργότητας ραδιονουκλίδια. Παρουσιάζει πολύ καλή διακριτική ικανότητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ακτινίδων μικρού χρόνου ημιζωής για τις οποίες δίνει πολύ χαμηλά ανιχνευτικά όρια, καθώς επίσης η ποσοτική ανάλυση γίνεται με πολύ απλό τρόπο και το κόστος του οργάνου είναι χαμηλό. Θεωρείται ως μια πολύ καλή τεχνική για αναλύσεις ρουτίνας. Μοναδικό μειονέκτημα της αποτελεί το γεγονός ότι είναι πολύ χρονοβόρα μέθοδος τόσο όσον αφορά την προετοιμασία/κατεργασία των δειγμάτων όσο και το χρόνο μέτρησης.

Η επιλογή της μεθόδου η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ακτινίδων εξαρτάται από τις παραμέτρους της ανάλυσης (χρόνος ημιζωής ραδιονουκλιδίου, χρόνος ανάλυσης/μέτρησης, ποσότητα δείγματος, ευαισθησία, διακριτική ικανότητα, κόστος). Για αναλύσεις που να παρέχουν ταυτόχρονη μέτρηση και ταυτοποίηση πολλών ραδιονουκλιδίων κατάλληλη θεωρείται η α- φασματοσκοπία λόγω της πολύ καλής διακριτικής ικανότητας που παρουσιάζει. Για σύντομες αναλύσεις δειγμάτων σε πολύ μικρές ποσότητες οι οποίες να δίνουν με μεγάλη ακρίβεια τις ισοτοπικές αναλογίες θεωρείται καταλληλότερη η φασματομετρία μάζας [Zheng et al., 2013].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα χημικά/υλικά και στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Επίσης, περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν για το φυσικοχημικό, φασματοσκοπικό και μικροσκοπικό χαρακτηρισμό των προσροφητών (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) πριν και μετά την επικάλυψή τους με χουμικά οξέα. Ακόμη περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες προσρόφησης των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων (Nd(III)/Eu(III), U(VI)) σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις στους ατόφιους και με χουμικά οξέα επικαλυμμένους προσροφητές. Η παρουσία των προσροφημένων ειδών επιβεβαιώνεται με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών οι οποίες επίσης αναφέρονται στο κεφάλαιο αυτό. Επιπρόσθετα περιγράφονται τα πειράματα προσρόφησης ακτινίδων (Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}) (σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις) στα υπό μελέτη στερεά. Επιπλέον περιγράφονται τα πειράματα εκρόφησης των ραδιονουκλιδίων από τα υπό μελέτη θαλάσσια ιζήματα καθώς και τα πειράματα εκρόφησης/διαλυτοποίησης που εφαρμόστηκαν σε εδαφικά και βιομηχανικά δείγματα για προσδιορισμό ουρανίου σε αυτά. Τέλος περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν για μέτρηση α-ραδιενέργειας/ουρανίου σε υπόγεια και θαλάσσια υδατικά συστήματα της Κύπρου.

Τα δύο διαφορετικά είδη προσροφητών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φυσική θαλάσσια άμμος (N_SS), η οποία συλλέχθηκε από παράλια της Λάρνακας και εμπορικά διαθέσιμη άμμος (C_SS), η οποία είναι προϊόν της εταιρείας Scharlau και διατίθεται κυρίως για χρωματογραφικές χρήσεις.

ΧΗΜΙΚΑ

Καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα μετά από διάλυση/αραίωση αλάτων ή και πυκνών διαλυμάτων. Τα χημικά/υλικά που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται πιο κάτω:

- Φυσική θαλάσσια άμμος (προέλευση: παραλία Λάρνακας, μέγεθος κόκκων: 200-500 μm)
- Εμπορικά διαθέσιμη άμμος (εταιρεία: Scharlau, AR01001000, μέγεθος κόκκων: 300-350 μm)
- Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7, 10 (εταιρεία: Scharlau)
- Άλας υπερχλωρικού νατρίου, $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MB: $140.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Fluka)
- Άλας νιτρικού νεοδυμίου, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % (MB: $420.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Aldrich)
- Άλας νιτρικού ευρωπίου, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % (MB: $428.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Aldrich)
- Άλας νιτρικού ουρανίου, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % (MB: $502.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Merck)
- Πρότυπο διάλυμα απεμπλουτισμένου ουρανίου, DU (^{238}U , Uranium atomic absorption standard solution, stock solution, $973 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, d: $1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- Πρότυπο διάλυμα ουρανίου, ^{232}U (standard solution ^{232}U , AEA Technology, Nuclear Science)
- Πρότυπο διάλυμα αμερικού, ^{241}Am (standard solution ^{241}Am και North American Scientific Inc.)
- Πρότυπο διάλυμα πλουτωνίου, ^{236}Pu (standard solution ^{236}Pu , AEA Technology, Nuclear Science)
- Πρότυπο διάλυμα ποσειδωνίου, ^{237}Np (standard solution ^{237}Np , Aldrich Chemical Co)
- Υδροχλωρικό οξύ, HCl (MB: $36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, d: $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Merck)

- Υπερχλωρικό οξύ, HClO_4 (MB: $100.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $1.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Hopkin and Williams)
- Υδροξείδιο νατρίου, NaOH (MB: $40.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Sigma Aldrich)
- Άλας χουμικού οξέος, Humic acid-Na (εταιρεία: Sigma Aldrich)
- Νιτρικό οξύ, HNO_3 65 % (MB: $63.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $1.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Scharlau)
- Οξικό αμμώνιο, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 98 % (MB: $77.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Sigma Aldrich)
- Θεικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99 % (MB: $132.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Merck)
- Αμμωνία, NH_3 , 25 % (MB: $17.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Merck)
- Άλας arsenazo(III), $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$, (MB: $776.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Fluka)
- Κατιον-ανταλλακτική ρητίνη Chelex-100 (μέγεθος κόκκων: 18-50 mesh, εταιρεία: Sigma Aldrich)
- Φωσφορικό τρι-βουτύλιο, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, 98 % (MB: $266.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $0.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Aldrich)
- Δωδεκάνιο, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (MB: $170.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $0.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Merck)
- Ακετόνη, CH_3COCH_3 (MB: $58.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $0.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Merck)
- Οξικό οξύ, CH_3COOH , 99.8 % (MB: $60.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, d: $1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, εταιρεία: Scharlau)
- Βρωμιούχο κάλιο, KBr (MB: $119.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, εταιρεία: Merck)
- Απιονισμένο νερό, H_2O
- Ανοξειδωτο μεταλλικό πλακίδιο
- Θαλάσσια νερά (προέλευση: παραλία Μακένζυ και ΚΟΤ, Λάρνακας)
- Υπόγεια νερά (προέλευση: διάφορες περιοχές της Κύπρου)
- Εδαφικά δείγματα, δείγματα φωσφογύψου (προέλευση: περιοχή Βασιλικού)

ΟΡΓΑΝΑ

- Πεχάμετρο με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου (εταιρεία: HANNA pH 211 Microprocessor pH Meter) (Τα πρωτογενή δεδομένα και αντιπροσωπευτική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2, του Παραρτήματος, σελ. 192)
- Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (εταιρεία: Fisher Scientific)
- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων και δύο δεκαδικών ψηφίων (εταιρεία: KERN)
- Θερμοστατημένος θάλαμος (εταιρεία: Gallenkamp)
- Ποτήρια ζέσεως
- Μικροπιπέτες (5 ml, 1000 μl, 200 μl, 10 μl, 5 μl, 1 μl)
- Δοχεία Πολυαιθυλενίου (PE) (60 ml και 150 ml)
- Πλαστικές κυψελίδες (3 ml) μιας χρήσης για φωτομετρικές αναλύσεις
- Φίλτρα μεμβράνης με πόρους διαμέτρου 0.45 μm (εταιρεία: Sartorius Stedim Biotech GmbH)
- Πλαστικές σύριγγες (1 ml και 5 ml)
- Σύστημα διήθησης υπό κενό (χωνί Buchner, ειδική κωνική φιάλη, σύστημα κενού)
- Διηθητικό χαρτί (εταιρεία: Whatman)
- Ξηραντήρας
- BET (μοντέλο: Micromeritics ASAP-2010)
- XRF (μοντέλο: Thermo Scientific Niton XL3p Cold)
- ICP-OES (μοντέλο: ICAP 6000 Series)
- ICP-MS (μοντέλο: Agilent 7500 CE ICP-MS)
- XRD (μοντέλο: 6000 Series Shimadzu)
- FTIR (μοντέλο: IR Prestige-21 Shimadzu)

- Ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο (μοντέλο: Leica DMRX)
- SEM-EDX (μοντέλο: JSM-6610LV JEOL και Vega-TS5136LS)
- TGA (μοντέλο: TGA-50 Shimadzu)
- TOC (μοντέλο: Aurora 1030W)
- Φθορισμός (μοντέλο: MS257 Oriel Instruments)
- Raman (μοντέλο: alpha300 Raman microscope WITec)
- Φασματοφωτόμετρο (μοντέλο: UV 2401 PC Shimadzu)
- Α-φασματογράφος με ημιαγωγικό ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος Si (μοντέλο: Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer Canberra)
- Σύστημα ηλεκτροεναπόθεσης και ηλεκτρόδιο ηλεκτροεναπόθεσης

4.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

4.1.1 Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

Οι οξεοβασικές τιτλομετρήσεις των υπό μελέτη στερεών (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) διεξήχθησαν σε (τρεις) διαφορετικές ιοντικές ισχύες ($I = 0 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M) για προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (pzc) και των οξεοβασικών τους ιδιοτήτων. Το υπερχλωρικό νάτριο επιλέγηκε ως υποστρωματικός ηλεκτρολύτης επειδή είναι «αδρανής» αναφορικά με την προσρόφηση στα υπό μελέτη συστήματα. Συγκεκριμένα, 1 g στερεού προστέθηκε σε 25 ml υπερχλωρικού νατρίου (25 ml απιονισμένου νερού για $I = 0 \text{ M}$) σε ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα αναδευόταν συνεχώς και στο ποτήρι ζέσεως βρισκόταν μόνιμα τοποθετημένο πεχάμετρο για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή του pH. Στη συνέχεια, σε ίσα περίπου χρονικά διαστήματα, γινόταν προσθήκη καθορισμένων ποσοτήτων υδροξειδίου του νατρίου (0.1 M NaOH) και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φτάσει περίπου στο 12. Μετά το τέλος των μετρήσεων αυτών, παρασκευάστηκε ξανά το ίδιο δείγμα υγρού και στερεού, με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά γινόταν προσθήκη υδροχλωρικού οξέος (0.1 M HCl) ακριβώς όπως και στην περίπτωση της βάσης και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φτάσει περίπου στο 2. Για σκοπούς σύγκρισης, έγινε και οξεοβασική τιτλομέτρηση απιονισμένου νερού, χωρίς να περιέχεται σε αυτό στερεό, με ακριβώς τον ίδιο τρόπο με τις τιτλομετρήσεις των στερεών. Οι μετρήσεις γίνονταν με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου.

Για ακριβέστερο προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας και ρυθμιστικής ικανότητας των υπό μελέτη στερεών έγιναν επιπρόσθετα πειράματα. Όσον αφορά τον προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας αρχικά προστέθηκαν 0.4 g στερεού σε 4 ml απιονισμένου ή θαλάσσιου νερού. Η χρήση θαλάσσιου νερού αποσκοπούσε στην προσομοίωση των δειγμάτων με το σύστημα θάλασσα-άμμος. Στη συνέχεια σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν προσθήκη μικρής ποσότητας νιτρικού οξέος (2 M HNO_3) στα συστήματα αυτά, μέχρι την πλήρη εξουδετέρωση των αλκαλικών ομάδων και τη σταθεροποίηση του συστήματος σε όξινες τιμές pH. Ο προσδιορισμός της ολικής αλκαλικότητας των στερεών, δηλαδή ο προσδιορισμός της ποσότητας οξέος που απαιτείται για εξουδετέρωση των αλκαλικών ομάδων μια συγκεκριμένης ποσότητας στερεού (0.4 g), έγινε με χρήση της εξίσωσης 4.1.

$$n_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} \equiv \text{ισοδύναμη ποσότητα αλκαλικότητας} \quad (4.1)$$

Όπου:

n_{HNO_3} : moles HNO_3 που απαιτούνται για εξουδετέρωση της αλκαλικότητας των στερεών

C_{HNO_3} : συγκέντρωση διαλύματος HNO_3 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

V_{HNO_3} : όγκος διαλύματος HNO_3 (l)

Για προσδιορισμό της ρυθμιστικής ικανότητας των στερεών παρασκευάστηκαν δείγματα 0.4 g στερεού και 4 ml νερού (απιονισμένου και θαλάσσιου) στα οποία προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες νιτρικού οξέος (2 M HNO_3): 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml. Καθημερινά γινόταν μέτρηση και καταγραφή του pH των δειγμάτων μέχρι τη σταθεροποίηση της τιμής του pH.

4.1.2 Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), του όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων των υπό μελέτη συστημάτων πραγματοποιήθηκε με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου. Συγκεκριμένα, καθορισμένη ποσότητα των υπό εξέταση στερεών τοποθετήθηκε σε ειδικό (σφαιρίδιο στη μια άκρη) σωληνάριο και μετά σε ειδική εισδοχή στη συσκευή Micromeritics ASAP 2010. Στη συνέχεια γινόταν απαέρωση του δείγματος στους 110 °C για 24 ώρες υπό κενό ($p = 1.3 \cdot 10^{-6}$ bar), η οποία θεωρείται απαραίτητη πριν από κάθε ανάλυση για μέτρηση της ισόθερμου, έτσι ώστε να αφαιρούνται τυχόν φυσιοροφημένες και χημειοροφημένες ουσίες (π.χ. μόρια νερού) και να ενεργοποιείται η επιφάνεια. Ακολούθως το δείγμα μεταφέρθηκε στο χώρο ανάλυσης, ο οποίος βρισκόταν υπό κενό και στη συνέχεια, με τη βοήθεια κατάλληλων βαλβίδων, γέμιζε με προσροφούμενο αέριο άζωτο στη διακλαδωμένη σωλήνωση. Οι μετρήσεις των ισόθερων προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων έγιναν στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K). Γνωρίζοντας το βάρος του εξεταζόμενου στερεού, τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια των στερεών μπορεί να υπολογισθεί από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης BET, σύμφωνα με την εξίσωση 4.2 [Theocharis, 1993].

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.2)$$

Όπου:

V: όγκος του αζώτου που προσροφήθηκε

P/P₀: σχετική πίεση

C: σταθερά

V_m: αριθμός των μορίων του αερίου για την κάλυψη του μονομοριακού στρώματος

Η σταθερά C και η τιμή V_m μπορούν να εξαχθούν με τη βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος που είναι ενσωματωμένο στο όργανο της προσρόφησης, από την κλίση και την αποτέμνουσα της γραμμικής μορφής, αντίστοιχα. Από την τιμή αυτή μπορεί να υπολογισθεί το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²·g⁻¹), θεωρώντας ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση πάνω στην επιφάνεια και ότι το καθένα καλύπτει επιφάνεια ίση με 0.162 nm². Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας, του όγκου πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων, γίνεται αυτόματα από το λογισμικό που είναι συνδεδεμένο με τον αυτόματο αναλυτή. Οι μετρήσεις αυτές διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4.2 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων/Επικαλυμμένων Στερεών Φάσεων και Προσροφημένων Ειδών

4.2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και Φασματοσκοπία (Μάζας/Ατομικής Εκπομπής) Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και η φασματοσκοπία (μάζας/ατομικής εκπομπής) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES) χρησιμοποιήθηκαν για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των υπό μελέτη στερεών. Με τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), προσδιορίζονται ταυτόχρονα όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο ή ίσο του νατρίου. Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων-X που εκπέμπονται από το δείγμα με φθορισμό κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Η μέτρηση XRF έγινε με τη βοήθεια του οργάνου XRF, τύπου Thermo Scientific Niton XL3p Cold. Για την ανάλυση του κάθε δείγματος, τοποθετήθηκε 1 g από το στερεό σε μορφή σκόνης, σε ειδικό δοχείο από πολυαιθυλένιο (PE) με παράθυρο από διαφανή μεμβράνη (Mylarfoil). Ακολούθως το δοχείο τοποθετήθηκε σε περιστρεφόμενο δίσκο που μετέφερε το δείγμα στο σημείο ανάλυσης. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν 30 sec και κατά τη διάρκεια της μέτρησης η τάση και το ρεύμα της λυχνίας ήταν 27 kV και 1 mA, αντίστοιχα. Το οπτικό φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Pd Thick και η πρωτογενής πηγή ήταν το ρόδιο (Rh). Η μέτρηση XRF διεξήχθη στο χημείο της εταιρείας Hellenic Copper Mines Ltd, στη Σκουριώτισσα, Λευκωσία.

Η φασματοσκοπία (μάζας/ατομικής εκπομπής) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES) χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό των μεταλλοϊόντων που υπάρχουν στα υπό μελέτη στερεά. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση του φασματοφωτομέτρου ICP-MS, τύπου Agilent 7500 CE ICP-MS και του φασματοφωτομέτρου ICP-OES, τύπου ICAP 6000 Series. Για την ανάλυση των δειγμάτων αρχικά έγινε βαθμονόμηση των συστημάτων με χρήση πρότυπων διαλυμάτων. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 200.8 [APHA, 2005]. Συγκεκριμένα, ~ 0.2 g στερεού τοποθετήθηκαν σε διάλυμα οξέος σύστασης 3:1 v/v HCl/HNO₃ (aqua regia) και ακολούθησε διάλυση των στερεών με τη βοήθεια μικροκυμάτων (US EPA Method 3052). Στη συνέχεια, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν και το διήθημα συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι 50 ml. Η ανάλυση των δειγμάτων με ICP-MS/ICP-OES διεξήχθη στο Τμήμα Περιβάλλοντος του Γενικού Χημείου του Κράτους, Λευκωσία.

4.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων των υπό μελέτη στερεών πριν και μετά την επικάλυψή τους με χουμικά οξέα. Για τη λήψη των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε το περιθλασόμετρο XRD 6000 Series Shimadzu με πηγή ακτινοβολίας CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή 2θ 10 - 80 ° και με ταχύτητα σάρωσης 2°/min. Για την ανάλυση των στερεών, αρχικά τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200 mesh και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικό δισκίο από αλουμίνιο. Για τον ακριβή προσδιορισμό των στερεών φάσεων που ανιχνεύθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων του λογισμικού του οργάνου.

Με την τεχνική XRD έχει επίσης υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (\bar{d}_{XRD}). Ο υπολογισμός έγινε με την εξίσωση Debye-Scherrer (εξίσωση 4.3).

$$\bar{d}_{\text{XRD}} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

Όπου:

λ : μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X

K : σταθερά (συνήθως ισούται με μονάδα)

β : πλάτος κορυφής στο μισό της μέγιστης έντασης σήματος (FWHM)

θ : αντίστοιχη γωνία συμβολής των περιθλωμένων από ένα υλικό ακτίνων-X (λαμβάνει ακριβώς καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για κάθε υλικό)

4.2.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία εφαρμόστηκε για ταυτοποίηση ομάδων ενεργών στο υπέρυθρο (π.χ. -OH, -CO₃) στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών πριν και μετά την επικάλυψή τους με χουμικά οξέα καθώς επίσης και μετά την προσρόφηση ουρανίου σε αυτά. Τα φάσματα υπέρυθρου παρουσιάζουν σε συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων ζώνες απορρόφησης χαρακτηριστικές για κάθε δραστική ομάδα.

Για τη λήψη των φασμάτων FTIR χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας τύπου IR Prestige-21 Shimadzu. Για την αιώρηση των στερεών σωματιδίων των υπό μελέτη στερεών ακολουθήθηκε η μέθοδος της παρασκευής δισκίου με βρωμιούχο κάλιο (KBr), το οποίο είναι διαπερατό στην υπέρυθη ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του δισκίου αναμιγνύονταν περίπου 3 g ξηρής σκόνης KBr με 2 - 3 mg λειοτριβιμένου στερεού. Η μίξη γινόταν σε ειδικό γουδί. Το δείγμα που προέκυπτε από την ανάμειξη συμπιεζόταν για 5 λεπτά κάτω από υψηλή πίεση (περίπου 8 atm) μέχρι το σχηματισμό ενός σχετικά λεπτού και διαφανές δισκίου το οποίο στη συνέχεια τοποθετείτο σε ειδική κυψελίδα του φασματογράφου. Αξίζει να σημειωθεί, ότι πριν από κάθε μέτρηση, λαμβανόταν το υπόστρωμα στο οποίο εμφανίζονταν κορυφές οι οποίες αντιστοιχούσαν σε απορροφήσεις του νερού από την υγρασία και του διοξειδίου του άνθρακα από τον αέρα. Τα φάσματα FTIR συλλέχθηκαν με ρυθμό 1 σάρωση/sec και διακριτική ικανότητα 1 cm^{-1} , στην περιοχή συχνοτήτων 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . Οι μετρήσεις αυτές διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4.2.4 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο

Το ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της χημικής σύστασης των υπό μελέτη στερεών καθώς επίσης και για τη διαπίστωση/επιβεβαίωση της παρουσίας των χουμικών οξέων με μορφή σωματιδίων στα επικαλυμμένα δείγματα. Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο τύπου Leica DMRX. Τα δείγματα των υπό μελέτη στερεών προετοιμάστηκαν για τη μικροσκοπική παρατήρηση με βάση το πρότυπο ASTM D2797-(1990). Παρασκευάστηκαν στιλπνές τομές με χρήση εποξικής ρητίνης. Στις στιλπνές τομές που παρασκευάστηκαν ($\varnothing = 3\text{cm}$), πραγματοποιήθηκε ανθρακοπετρογραφική εξέταση με τη μέθοδο της σημειακής καταμέτρησης (point counting) με 500 μετρήσεις σε κάθε δοκίμιο, κάτω από λευκό και μπλε προσπίπτον φως. Οι αναλύσεις με ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ενεργειακών και Πρώτων Υλών, του Τμήματος Γεωλογίας στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

4.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των υπό μελέτη στερεών, καθώς επίσης των επικαλυμμένων με χουμικά οξέα στερεών και των στερεών μετά την προσρόφηση ουρανίου σε αυτά. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μοντέλου JSM-6610LV της εταιρείας JEOL, συνδεδεμένο με μικροαναλυτή ακτίνων-X καθώς και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μοντέλου Vega-TS5136LS της εταιρείας Tescan. Για τη λήψη των μικροφωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε τάση 30 kV, ρεύμα εκπομπής (emission current, EC) 112 mA και απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού και του δείγματος (working distance, WD) 10 mm. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE).

Τα δείγματα αρχικά τοποθετήθηκαν υπό μορφή σκόνης σε κολλητική ταινία άνθρακα (carbon adhesive tape) και ακολούθως σε κατάλληλο υποδοχέα αλουμινίου του οργάνου. Έπειτα, έλαβε χώρα η ανάλυση των δειγμάτων, η οποία βασίστηκε στη λήψη μεγάλου αριθμού μικροφωτογραφιών SEM από διάφορες περιοχές του στερεού και στη μελέτη της χημικής σύστασης στις περιοχές αυτές. Οι αναλύσεις SEM-EDX πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών «ΛΗΔΡΑ» του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Επίσης μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν και στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4.2.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) είναι μέθοδος προσδιορισμού απώλειας βάρους του δείγματος με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας. Με την τεχνική TGA χρησιμοποιώντας το θερμοσταθμικό αναλυτή TGA-50 της εταιρείας Shimadzu αναλύθηκαν η φυσική θαλάσσια και η εμπορικά διαθέσιμη άμμος. Για τη μέτρηση TGA χρειάστηκαν μερικά mg στερεού δείγματος. Το δείγμα τοποθετήθηκε εντός ενός υποδοχέα από πλατίνα και η μέτρηση διεξήχθη στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 25 °C και 1000 °C. Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4.2.7 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) χρησιμοποιήθηκε για προσδιορισμό της συγκέντρωσης χουμικών στα διαλύματα πριν και μετά την επικάλυψη των στερεών με χουμικά οξέα (HA).

Το φάσμα υπεριώδους-ορατού των χουμικών δεν παρουσιάζει χαρακτηριστικές κορυφές αλλά μια συνεχή αύξηση της απόσβεσης με μείωση του μήκους κύματος. Έτσι συνήθως ο χαρακτηρισμός των χουμικών βάση αυτής της μεθόδου διεξάγεται με μέτρηση της απόσβεσης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ή με υπολογισμό του λόγου των αποσβέσεων σε δύο συγκεκριμένες τιμές μήκους κύματος [Artinger et al., 2000; Kim et al., 1990]. Συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρεται ο λόγος E4/E6, ο οποίος ισούται με το λόγο των αποσβέσεων στα 465 nm και 665 nm, αντίστοιχα [Kim et al., 1990].

Ο προσδιορισμός των χουμικών οξέων έγινε φωτομετρικά με χρήση του φασματοφωτομέτρου UV 2401 PC της εταιρείας Shimadzu. Αρχικά τα πειράματα φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού διεξήχθησαν σε διάλυμα χουμικού οξέος συγκέντρωσης $0.1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ και pH 6. Στη συνέχεια αφού στα διαλύματα χουμικών προστέθηκαν τα υπό μελέτη στερεά (βλ. Κεφάλαιο 4.3.3, σελ. 64), η συγκέντρωση των χουμικών στο φιλτραρισμένο δείγμα προσδιορίστηκε και πάλι με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού.

4.2.8 Αναλύσεις Άνθρακα (TOC)

Με χρήση της τεχνικής TOC μελετήθηκε η σύσταση των υπό μελέτη στερεών σε ανόργανο και οργανικό άνθρακα πριν και μετά την επικάλυψή τους με οργανική ύλη. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών λήφθηκαν με αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα, τύπου Aurora 1030 W. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν μερικά mg στερεών τα οποία τοποθετήθηκαν σε νερό και μετέπειτα με τη βοήθεια θεικού οξέος το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε σε τιμή μικρότερη από 2. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ανάλυση σε θερμοκρασία $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι αναλύσεις οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο «Γαία» - Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος, του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4.2.9 Φασματοσκοπία Φθορισμού (LFs)

Με χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού (LFs) μελετήθηκε η προσρόφηση ευρωπίου στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Αυτού του είδους μελέτη για την περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου δεν κατέσται εφικτή λόγω της πολυπλοκότητας του δείγματος. Η μάζα του προσροφητή καθώς και η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος παρέμεναν σταθερές και ίσες με 2 g και $1 \cdot 10^{-5}$ M, αντίστοιχα. Το pH των δειγμάτων κυμαινόταν από 4 μέχρι 6. Τα φάσματα φθορισμού λήφθηκαν με φασματοφωτόμετρο φθορισμού MS257 Oriel Instruments. Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού λήφθηκαν με διέγερση του ευρωπίου στα 395 nm. Οι μετρήσεις φθορισμού διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας στο Πανεπιστήμιο Postdam, Γερμανία.

4.2.10 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για λήψη πληροφοριών σχετικά με τη χημική σύσταση των υπό μελέτη στερεών καθώς και των συμπλόκων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Επίσης η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για ταυτοποίηση ομάδων των χουμικών οξέων στην επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη σκέδαση του φωτός όταν το δείγμα διεγείρεται με μονοχρωματική ακτινοβολία (laser). Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με τη χρήση του alpha300 Raman microscope, WITec, χρησιμοποιώντας ένα μήκος κύματος, $\lambda_{\text{laser}} = 532$ nm. Οι μετρήσεις Raman διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας στο Πανεπιστήμιο Postdam, Γερμανία.

4.3 Πειράματα Προσρόφησης

Στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ μελετήθηκε η προσρόφηση μεταλλοϊόντων/ραδιονουκλιδίων διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων (Nd^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Am}^{3+}$, Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}) σε δείγματα φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου, για κατανόηση και περιγραφή του τρόπου δέσμευσης τους σε επιφάνειες θαλάσσιων ιζημάτων τόσο στα πλαίσια εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων και διασποράς ραδιονουκλιδίων στο θαλάσσιο περιβάλλον όσο και για τη θεωρητικά τεκμηριωμένη και πειραματικά ορθή διεξαγωγή των προαναλυτικών διεργασιών (έκπλυσης και προσυγκέντρωσης ακτινίδων από θαλάσσια ιζήματα) στα πλαίσια περιβαλλοντικής ραδιομετρίας ακτινίδων μετά από πιθανό πυρηνικό ατύχημα. Τα σχετικά

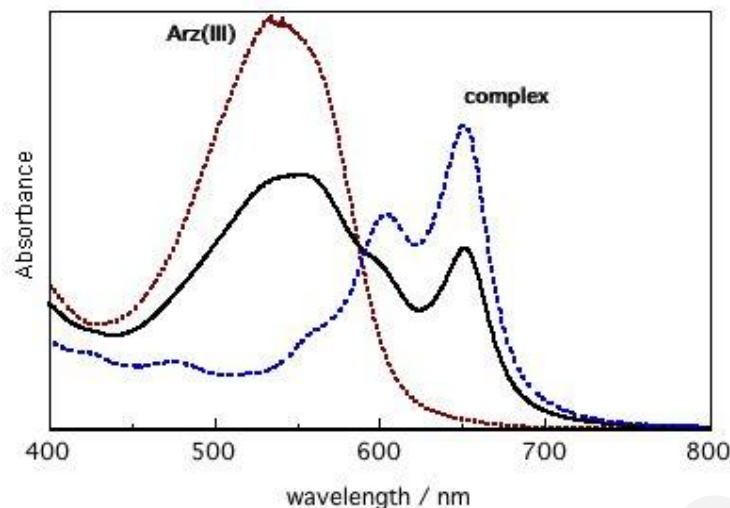
πειράματα πραγματοποιήθηκαν με υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντων (Nd(III)/Eu(III) και U(VI)), για κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς των τρισθενών και εξασθενών ακτινίδων και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των υπό μελέτη στερεών, καθώς επίσης και με χαμηλές συγκεντρώσεις ακτινίδων (Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}) για εκτίμηση της απόδοσης της προαναλυτικής μεθόδου σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων όπως π.χ. μετά από πιθανή ραδιολογική ρύπανση θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις τεχνικές που εφαρμόστηκαν για προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων στα διαλύματα στα πειράματα προσρόφησης, καθώς επίσης και στη διεξαγωγή των επιμέρους πειραμάτων προσρόφησης. Οι τεχνικές προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων ήταν η φασματοφωτομετρία και η α -φασματοσκοπία ραδιονουκλιδίων, αντίστοιχα.

4.3.1 Προσδιορισμός Υψηλών Συγκεντρώσεων Μεταλλοϊόντων με Φασματοφωτομετρία

Στην περίπτωση προσρόφησης υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά, ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος στα υπό μελέτη διαλύματα έγινε φωτομετρικά με χρήση του φασματοφωτομέτρου UV 2401 PC της εταιρείας Shimadzu.

Οι συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν στα εν λόγω πειράματα ήταν κάτω από 10^{-4} M, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο απευθείας προσδιορισμός τους με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού, εξαιτίας του σχετικά μικρού συντελεστή μοριακής απόσβεσης ($\epsilon_{\lambda[\text{Nd(III)]}} = 8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\lambda[\text{Eu(III)]}} = 8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\lambda[\text{U(VI)]}} = 10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Για το λόγο αυτό η ελεύθερη συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του arsenazoIII ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$, Aldrich), μιας χρωμοφόρας ένωσης η οποία χρησιμοποιείται για το φωτομετρικό προσδιορισμό των κατιόντων βαρέων μετάλλων και κυρίως λανθανίδων και ακτινίδων [Khan et al., 2006; Lu et al., 2004]. Στο Σχήμα 4.1 δίνονται τα καθαρά φάσματα του arsenazoIII, του συμπλόκου M^{Z+} -arsenazoIII και ένα μικτό φάσμα όπως αυτά τα οποία χρησιμοποιούνταν για το φωτομετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 4.1: Φάσμα ορατού arsenazoIII, συμπλόκου M^{z+} -arsenazoIII και ένα μικτό φάσμα

4.3.2 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου

Πριν από τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη διαλύματα, έγινε βαθμονόμηση των συστημάτων Nd(III)-Arz(III), Eu(III)-Arz(III) και U(VI)-Arz(III) με γνωστές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντων. Στόχος των βαθμονομήσεων ήταν ο προσδιορισμός του συντελεστή μοριακής απόσβεσης των συμπλόκων, ο οποίος υπολογίζεται με βάση το νόμο του Beer-Lambert (εξίσωση 4.4).

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot d \quad (4.4)$$

Όπου:

A: απορρόφηση

ϵ_{λ} : συντελεστής μοριακής απόσβεσης ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C: συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται ($\text{mol} \cdot l^{-1}$)

d: πάχος κυψελίδας (cm) (χρησιμοποιήθηκε $d = 1 \text{ cm}$ στην παρούσα εργασία)

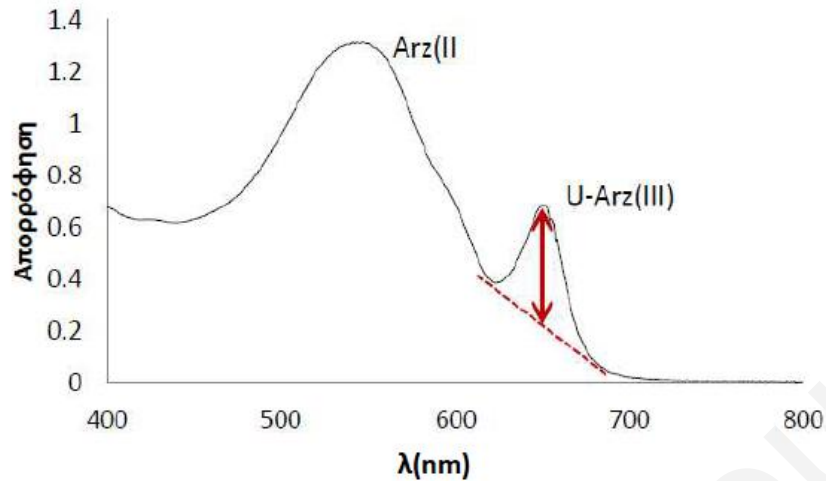
Όπως φαίνεται από την εξίσωση 4.4, από την κλίση του γραφήματος απορρόφησης προς συγκέντρωση, $A = f(C)$, μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές μοριακής απόσβεσης των συμπλόκων. Παρασκευάζοντας έτσι διαλύματα Nd(III), Eu(III) και U(VI) γνωστής συγκέντρωσης και μετρώντας τα φωτομετρικά (με χρήση του arsenazoIII) σε συγκεκριμένο

μήκος κύματος (650 nm), είναι εφικτός ο προσδιορισμός των συντελεστών ϵ_{λ} των συμπλόκων.

Για τη διαδικασία της βαθμονόμησης με πρότυπα δείγματα αναφοράς ακολουθήθηκε η εξής πορεία: Με χρήση διαλύματος 0.1 M NaClO_4 έγιναν αραιώσεις των πρότυπων διαλυμάτων Nd(III) , Eu(III) και U(VI) συγκέντρωσης 10^{-3} M και έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα Nd(III) , Eu(III) και U(VI) με συγκεντρώσεις από $1 \cdot 10^{-4}$ M - $7 \cdot 10^{-6}$ M. Στη συνέχεια τα διαλύματα Nd(III) , Eu(III) και U(VI) που παρασκευάστηκαν, αναμίχθηκαν με arsenazoIII , με τέτοιο τρόπο ώστε το arsenazoIII να βρίσκεται σε περίσσεια. Η χρήση περίσσειας αποσκοπούσε στη διασφάλιση της πλήρους συμπλοκοποίησης των μεταλλοϊόντων με τη χρωμοφόρα ένωση arsenazoIII . Με αυτό τον τρόπο η πιθανότητα σφάλματος λόγω μερικής συμπλοκοποίησης κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό του Nd(III) , Eu(III) και U(VI) ελαχιστοποιείται.

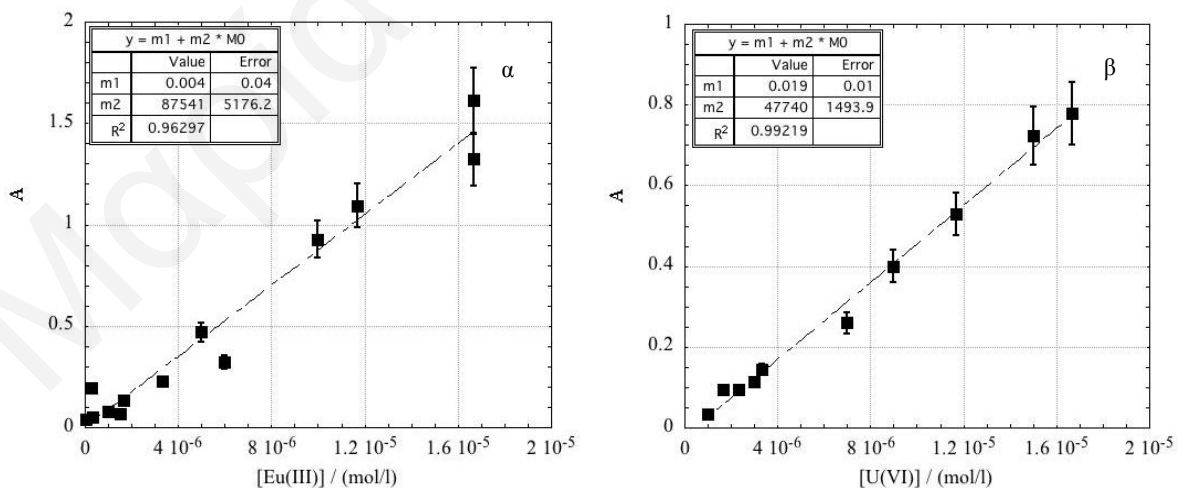
Για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου λήφθηκε φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού για κάθε μείγμα M^{Z+} - arsenazoIII και υπολογίστηκε η απορρόφηση. Από τις απόλυτες τιμές της απορρόφησης για κάθε μείγμα συμπλόκου M^{Z+} - arsenazoIII στα 650 nm κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης.

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η μορφή ενός χαρακτηριστικού φάσματος ορατού όπως αυτό λήφθηκε κατά τη διεξαγωγή της βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης ουρανίου. Ο άξονας χ αντιστοιχεί στο μήκος κύματος (σε nm) και ο άξονας ψ στην απορρόφηση/απόσβεση (A). Στο φάσμα διακρίνονται δύο κορυφές: η ευρεία κορυφή στα αριστερά του φάσματος (στα 532 nm) η οποία αντιστοιχεί στο arsenazoIII και η ασθενέστερη κορυφή στα δεξιά (στα 650 nm) η οποία αντιστοιχεί στο σύμπλοκο και U(VI) - arsenazoIII . Το ύψος της κορυφής του συμπλόκου U(VI) - arsenazoIII αντιστοιχεί στην απορρόφηση του κάθε δείγματος.



Σχήμα 4.2: Φάσμα ορατού U(VI)-arsenazoIII

Στο Σχήμα 4.3 α και β δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για τον προσδιορισμό των συντελεστών μοριακής απόσβεσης των συμπλόκων Eu(III)-arsenazoIII και U(VI)-arsenazoIII, αντίστοιχα (τα πρωτογενή δεδομένα των καμπύλων βαθμονόμησης νεοδυμίου, ευρωπίου και ουρανίου καθώς και η καμπύλη βαθμονόμησης νεοδυμίου παρατίθενται στους Πίνακες 8.1 μέχρι 8.3 και Σχήμα 8.1 του Παραρτήματος, σελ. 190-192). Η τιμή των συντελεστών μοριακής απόσβεσης των συμπλόκων αυτών βρέθηκε να ισούται με $\epsilon_{(650\text{nm})\text{Eu-Arz}} = 88000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ και $\epsilon_{(650\text{nm})\text{U-Arz}} = 48000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Οι τιμές αυτές λήφθηκαν από διαλύματα με ιοντική ισχύ $I = 0.1 \text{ M}$.



Σχήμα 4.3: Καμπύλες βαθμονόμησης συμπλόκων (α) Eu(III)-arsenazoIII και (β) U(VI)-arsenazoIII

4.3.3 Επίδραση Διαφόρων Φυσικοχημικών Παραμέτρων στην Προσρόφηση Nd(III)/Eu(III) και U(VI) στους Προσροφητές

Όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε υδατικά διαλύματα κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, στους 25 ± 2 °C. Επίσης πειράματα διεξήχθησαν και στους 30, 40, 50 και 60 °C. Στα υπό μελέτη διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν άλατα νεοδυμίου ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ευρωπαϊίου ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) και ουρανίου ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Η ιοντική ισχύς $I = 0.0001 \text{ M}$, 0.01 M , 0.1 M και 1 M στα διαλύματα ρυθμίστηκε με προσθήκη υπερχλωρικού νατρίου (NaClO_4), ενώ η ιοντική ισχύς $I = 0 \text{ M}$ αναφέρεται σε διαλύματα απουσία υποστρωματικού ηλεκτρολύτη.

Το φυσικό δείγμα μετά τη συλλογή του ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων και ακολούθως ξηράθηκε. Πριν την προσθήκη των στερεών στα πειράματα προσρόφησης, αυτά κοσκινίστηκαν και για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε κλάσμα σωματιδίων μεγέθους 200 - 500 μm , χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά παρασκευάστηκαν μετά από προσθήκη της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου σε διαλύματα χουμικών οξέων συγκέντρωσης $0.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Έπειτα από τέσσερις ημέρες ανάδευσης των μειγμάτων, έγινε διαχωρισμός υδατικής και στερεάς φάσης και τέλος τα στερεά ξηράθηκαν.

Γενικά ο όγκος των διαλυμάτων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 20 ml, η ποσότητα του στερεού υποστρώματος ίση με 2 g (0.2 g στην περίπτωση προσρόφησης Nd(III)/Eu(III) σε ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο) και οι συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων κυμαίνονταν από $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ - $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Τα πειράματα γίνονταν σε δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments). Για τη διασφάλιση της αποκατάστασης ισορροπίας, το σύστημα υγρού/στερεού παρέμενε κλειστό για τέσσερις ημέρες για την περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου και για μια ημέρα για την περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη διαλύματα γινόταν φασματοφωτομετρικά (με UV-Vis) με χρήση της χρωμοφόρας ένωσης arsenazoIII. Συγκεκριμένα, 1.5 ml φιλτραρισμένου δείγματος (φίλτρο 0.45 μm Millex, τύπου GV) από τα υπό μελέτη διαλύματα μεταφερόταν σε φωτομετρική κυψελίδα μαζί με 1.5 ml arsenazoIII.

Από την απορρόφηση των άγνωστων δειγμάτων και γνωρίζοντας το συντελεστή μοριακής απόσβεσης για κάθε σύμπλοκο, υπολογιζόταν κάθε φορά η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος

στο διάλυμα (C_e) (εξίσωση 4.4). Αφαιρώντας τη συγκέντρωση αυτή από την αρχική (C_{tot}) γινόταν εφικτός ο υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας μεταλλοϊόντος (εξίσωση 4.5).

$$C_{ads} = C_{tot} - C_e \quad (4.5)$$

Διεξήχθησαν πέντε κατηγορίες πειραμάτων για τις επιφάνειες της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου και τρεις κατηγορίες για τις επιφάνειες των επικαλυμμένων με χουμικά οξέα στερεών. Σε αυτά τα πειράματα μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση, όπως του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της ιοντικής ισχύος, του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας. Στα πειράματα αυτά μεταβαλλόταν κάθε φορά η υπό μελέτη παράμετρος και οι άλλες παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Ορισμένα από τα πειράματα επαναλήφθηκαν από 2 - 3 φορές ανάλογα με την περίπτωση.

Στα υποκεφάλαια που ακολουθούν, γίνεται αναφορά στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κάθε φορά για τη μελέτη επίδρασης των προαναφερθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων.

4.3.3.1 Μελέτη Επίδρασης pH

Η μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση νεοδυμίου, ευρωπίου και ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά, πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH στα αντίστοιχα διαλύματα. Για τη μελέτη της παραμέτρου αυτής χρησιμοποιήθηκαν τα ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά.

Σε δοχεία πολυαιθυλενίου παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 20 ml με ιοντική ισχύ $I = 0.1$ M, ποσότητα προσροφητή ίση με 2 g (0.2 g στην προσρόφηση Nd(III)/Eu(III) σε ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο) και συγκέντρωση μεταλλοϊόντος ίση με 10^{-5} M. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε ξεχωριστά από το 1 έως το 9, για την περίπτωση του νεοδυμίου και ευρωπίου και από το 1 μέχρι το 12 για την περίπτωση του ουρανίου. Η ρύθμιση του pH γινόταν με προσθήκη βάσης (NaOH) ή οξέος (HClO₄) στα δείγματα. Ακολούθως τα δείγματα αναδεύονταν καλά για τέσσερις (ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο) ή μια ημέρα (ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμη άμμο) για αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα προσρόφησης.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται μέτρηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV-Vis και με τη χρήση του αντιδραστηρίου arsenazoIII, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως (βλ. Κεφάλαιο 4.3.3, σελ. 64).

4.3.3.2 Μελέτη Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος ($[M^{z+}]_0$)

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης νεοδυμίου $[Nd(III)]_0$, ευρωπίου $[Eu(III)]_0$ και ουρανίου $[U(VI)]_0$ στην προσρόφηση των εν λόγω μεταλλοϊόντων στα ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη διαλύματα. Η ποσότητα στερεού παρέμενε σταθερή, ίση με 2 g (0.2 g στην προσρόφηση Nd(III)/Eu(III) σε ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο) και το pH ρυθμιζόταν στη βέλτιστη τιμή. Παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 20 ml και $I = 0.1$ M. Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις ακόλουθες συγκεντρώσεις $[M^{z+}]_0$: $1 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $9 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $9 \cdot 10^{-6}$, $7 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-7}$ M.

4.3.3.3 Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος (I)

Για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος, διεξήχθησαν πειράματα μελέτης επίδρασης του pH στην προσρόφηση νεοδυμίου, ευρωπίου και ουρανίου στα ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά σε $I = 0.01$ M, 0.1 M και 1 M. Η ρύθμιση της ιοντικής ισχύος γινόταν με προσθήκη υπερχλωρικού νατρίου στα υπό μελέτη διαλύματα. Επίσης, σε ιοντικές ισχύεις $I = 0.0001$ M, 0.1 M και 1 M διεξήχθησαν και τα πειράματα επίδρασης του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας.

4.3.3.4 Μελέτη Επίδρασης Χρόνου Επαφής ($t_{\text{επαφής}}$)

Για μελέτη της επίδρασης του χρόνου στο βαθμό προσρόφησης στη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο καθώς και την εύρεση του βέλτιστου χρόνου, μελετήθηκε ο ρυθμός της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων. Συγκεκριμένα για τρεις τιμές ιοντικής ισχύος $I = 0.0001$ M, 0.1 M και 1 M παρασκευάστηκαν τρία πανομοιότυπα διαλύματα με όγκο 100 ml, καθορισμένη ποσότητα στερεού (10 g) και συγκέντρωση μεταλλοϊόντος (10^{-5} M). Το pH στα

υπό μελέτη δείγματα αφήνεται να αυτορυθμιστεί και σταθεροποιείται σε pH = 8 με 9 για τη φυσική θαλάσσια άμμο και σε pH = 7 με 8 για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Έπειτα από την προσθήκη του στερεού στο διάλυμα του μεταλλοϊόντος, με τη χρήση σύριγγας λαμβανόταν δείγμα από το κάθε διάλυμα σε τακτά χρονικά διαστήματα από ένα λεπτό μέχρι και τέσσερις ημέρες για τον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης των μεταλλοϊόντων. Για την καλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση του χρόνου χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό χρονόμετρο.

4.3.3.5 Μελέτη Επίδρασης Θερμοκρασίας (T)

Η επίδραση της θερμοκρασίας μελετήθηκε με πειράματα προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα ίδιου όγκου (20 ml) για τις ιοντικές ισχύες: $I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , με συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητή ίση με 2 g (0.2 g στην προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια άμμο) και συγκέντρωση μεταλλοϊόντος (10^{-5} M). Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 8 και 6 για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα. Τα διαλύματα τοποθετούνταν σε θερμοστατημένο θάλαμο με ανάδευση σε καθορισμένη θερμοκρασία κάθε φορά για τέσσερις (φυσική θαλάσσια άμμο) και μια (εμπορικά διαθέσιμη άμμο) ημέρες/α. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν 25 , 30 , 40 , 50 και $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Για κάθε θερμοκρασία παρασκευάζονταν νέα διαλύματα κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες για όλα τα δείγματα. Με τη μελέτη αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης, ενθαλπία (ΔH°), εντροπία (ΔS°) και ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG°). Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών σταθερών έγινε με βάση τις εξισώσεις 4.6 μέχρι 4.8.

$$k_d = \frac{C_{\text{ads}}}{C_e} \quad (4.6)$$

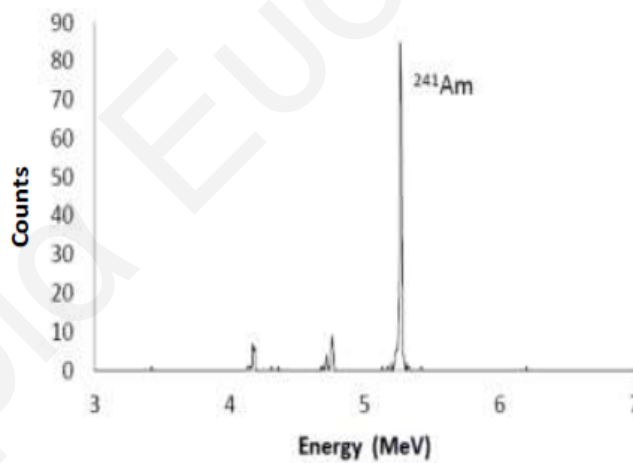
$$\log k_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 \cdot R \cdot T} \quad (4.7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (4.8)$$

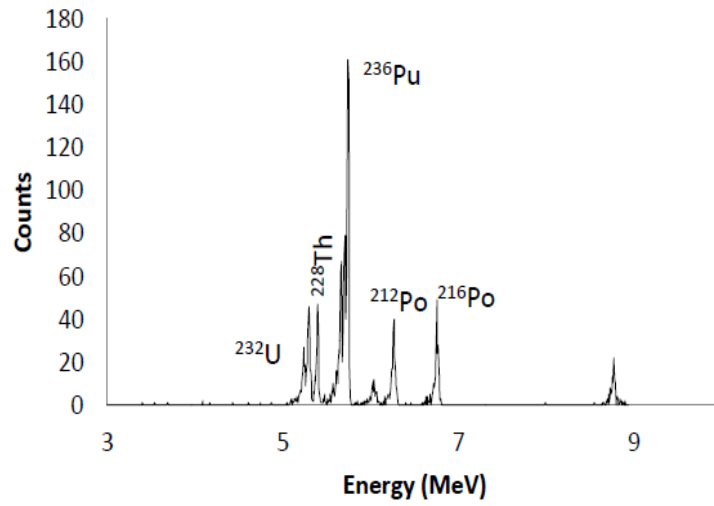
4.3.4 Μελέτες Προσδιορισμού Χαμηλών Συγκεντρώσεων Ακτινίδων με Α-Φασματοσκοπία

Η ραδιομετρία των δειγμάτων χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων, γινόταν σε α-φασματογράφο τύπου Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer της εταιρείας Canberra. Η διάρκεια της ραδιομέτρησης ήταν περίπου 15 ώρες και με το πέρας της μέτρησης λαμβανόταν το α-φάσμα του υπό μελέτη δείγματος. Με α-φασματοσκοπία έχουν ραδιομετρηθεί διαλύματα ^{241}Am , ^{236}Pu , ^{237}Np και ^{232}U , μετά από προσρόφηση των εν λόγω ακτινίδων στους προσροφητές που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ.

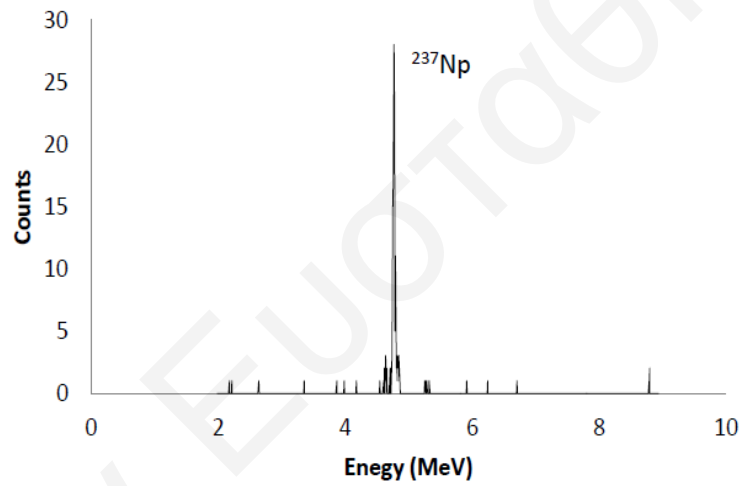
Στα Σχήματα 4.4 έως 4.7, φαίνονται τα α-φάσματα δείγματος ^{241}Am , ^{236}Pu , ^{237}Np και ^{232}U , αντίστοιχα. Τα εν λόγω φάσματα λήφθηκαν με απευθείας ηλεκτροεναπόθεση των αντίστοιχων δειγμάτων/διαλυμάτων σε μεταλλικό πλακίδιο. Στο α-φάσμα του πρότυπου διαλύματος ^{236}Pu (Σχήμα 4.5), φαίνεται επίσης και η α-κορυφή του ^{228}Th , η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων προσρόφησης θορίου στα υπό μελέτη στερεά.



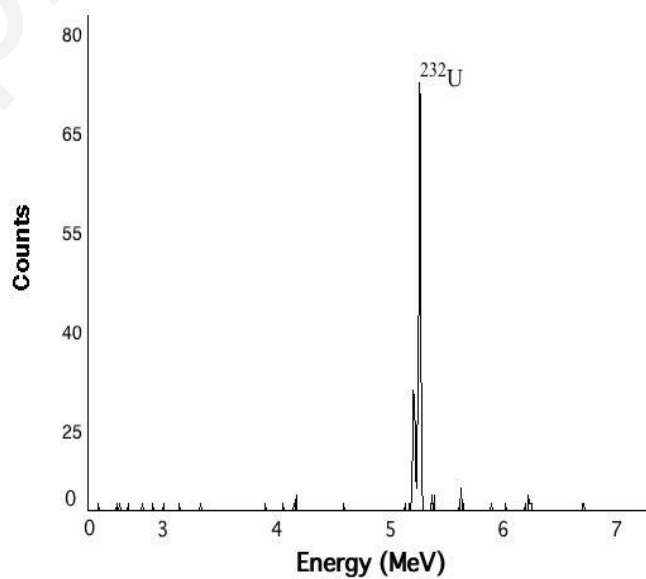
Σχήμα 4.4: Α-φάσμα πρότυπου δείγματος ^{241}Am



Σχήμα 4.5: Α- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{236}Pu



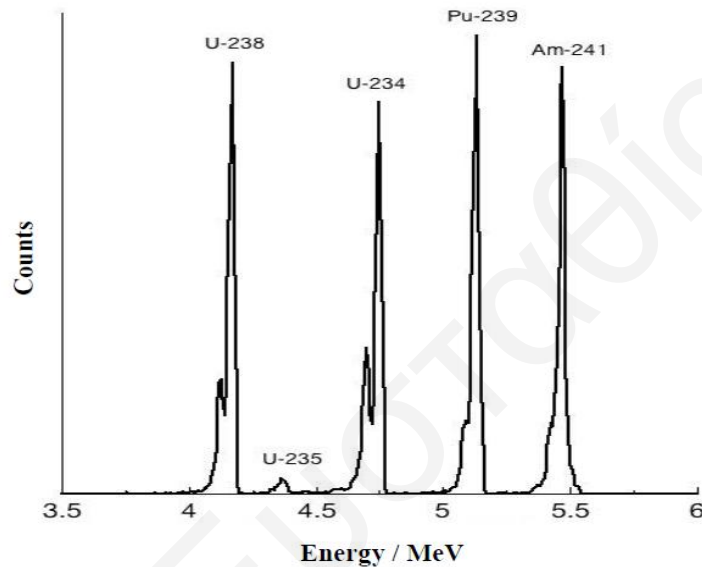
Σχήμα 4.6: Α- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{237}Np



Σχήμα 4.7: Α- φάσμα πρότυπου δείγματος ^{232}U

4.3.5 Ενεργειακή Βαθμονόμηση Α- Φασματογράφου

Η απόδοση του ημιαγωγικού ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος Si που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα ΔΔ προσδιορίστηκε με ενεργειακή βαθμονόμηση, η οποία πραγματοποιήθηκε βασισμένη σε δεδομένα του φάσματος πρότυπης πηγής, το οποίο δίνεται στο Σχήμα 4.8. Σαν πρότυπη πηγή χρησιμοποιήθηκε πλακίδιο με μίγμα ραδιονουκλιδίων ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{239}Pu και ^{241}Am .



Σχήμα 4.8: Α- φάσμα πρότυπης πηγής

Η απόδοση του ανιχνευτή βρέθηκε ίση $\sim 9\%$ ($g_{\text{det}} = 0.09 \pm 0.005$) και η ελάχιστη ανιχνεύσιμη α -ενεργότητα (Minimum Detectable Activity, MDA) υπολογίστηκε ίση με 0.2 mBq (βλ. Παράρτημα, εξίσωση 8.2, σελ. 280) [Currie, 1968], τιμή η οποία έρχεται σε συμφωνία με ανιχνευτικά όρια του οργάνου που αναφέρονται από άλλους ερευνητές [Pashalidis and Tsertos, 2004].

Η συγκέντρωση ενεργότητας και ο αριθμός των απαριθμήσεων ενός α -ραδιονουκλιδίου συσχετίζονται σύμφωνα με την εξίσωση 4.9.

$$A = \frac{R}{g_{\text{det}} \cdot g_{\text{chem}} \cdot g_{\text{ED}}} \quad (4.9)$$

Όπου:

A: συγκέντρωση ενεργότητας α -ραδιονουκλιδίου (Bq)

R: αριθμός απαριθμήσεων (cps)

g_{det} : απόδοση του ανιχνευτή

g_{chem} : απόδοση της χημικής διαδικασίας

g_{ED} : απόδοση της ηλεκτροεναπόθεσης

Ο συνδυασμός των επιμέρους αποδόσεων δίνει τη χημική απόδοση της μεθόδου.

4.3.6 Μελέτη Προσρόφησης Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}

Όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε υδατικά διαλύματα με απιονισμένο νερό κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, στους 25 ± 2 °C. Τα πειράματα γίνονταν σε δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments).

Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης ιχνοποσοτήτων ραδιονουκλιδίων στους υπό μελέτη προσροφητές, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα σύμφωνα με την ακόλουθη πειραματική διαδικασία: σε 4 ml απιονισμένου νερού γινόταν προσθήκη 0.4 g του στερεού προσροφητή. Για τη σταθεροποίηση της τιμής του pH, το σύστημα υγρού/στερεού παρέμενε κλειστό και υπό ανάδευση για τέσσερις ημέρες. Μετά το πέρας των τεσσάρων ημερών, στο φιλτραρισμένο δείγμα, προστίθετο συγκεκριμένη ποσότητα ραδιονουκλιδίου. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ραδιονουκλιδίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίσες με: $[\text{}^{241}\text{Am}] = 8 \cdot 10^{-15}$ M, $[\text{}^{228}\text{Th}] = 3 \cdot 10^{-15}$ M, $[\text{}^{237}\text{Np}] = 6 \cdot 10^{-13}$ M και $[\text{}^{232}\text{U}] = 1 \cdot 10^{-12}$ M. Στη συνέχεια, όσον αφορά τα διαλύματα αμερικού, θορίου και ποσειδωνίου γινόταν απευθείας ηλεκτροεναπόθεσή τους σε μεταλλικό πλακίδιο. Αντίθετα στην περίπτωση του ουρανίου πριν την ηλεκτροεναπόθεση του σε μεταλλικό πλακίδιο γινόταν προσυγκέντρωση και διαχωρισμός του με τη βοήθεια της κατιον-ανταλλαγής με ρητίνη Chelex-100 (βλ. Κεφάλαιο 4.5.2, σελ. 76). Στη συνέχεια γινόταν ραδιομέτρηση των δειγμάτων στον α-φασματογράφο.

Τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν με ακριβώς τον ίδιο τρόπο με τα προκαταρκτικά πειράματα, με τη διαφορά ότι τα ραδιονουκλίδια προστίθεντο αρχικά στο σύστημα υγρού/στερεού, δηλαδή πριν από την ανάδευση του συστήματος. Πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν και με μίγμα ραδιονουκλιδίων και συγκεκριμένα με μίγμα του αμερικού, ποσειδωνίου και ουρανίου.

Από τις απαριθμήσεις των ραδιονουκλιδίων μετά τα πειράματα προσρόφησης και γνωρίζοντας τις αντίστοιχες απαριθμήσεις των προκαταρκτικών πειραμάτων, υπολογιζόταν

κάθε φορά ο συντελεστής κατανομής του μεταλλοϊόντος μεταξύ των δύο φάσεων, σύμφωνα με την εξίσωση 4.10.

$$K_d = \frac{(\{M\}_o - \{M\}_{aq})}{\{M\}_{aq}} \cdot \frac{V}{m} \quad (4.10)$$

Όπου:

$\{M\}_o$: ενεργότητα ραδιονουκλιδίου στο διάλυμα πριν την προσρόφηση (Bq)

$\{M\}_{aq}$: ενεργότητα ραδιονουκλιδίου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση (Bq)

V: όγκος διαλύματος (ml)

m: μάζα στερεού δείγματος (g)

4.4 Προαναλυτικές Διαδικασίες για Προσδιορισμό Ραδιονουκλιδίων σε Στερεά - Αναλύσεις Ρουτίνας

Πέραν από τη μελέτη της προσρόφησης διαφόρων ραδιονουκλιδίων στη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, έχει μελετηθεί και η εκρόφηση των προσροφημένων ραδιονουκλιδίων από τα εν λόγω στερεά. Τα πειράματα εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν για το Am^{3+} , το NpO_2^+ και το UO_2^{2+} . Για μελέτη της εκρόφησης των μεταλλοϊόντων από τα θαλάσσια ιζήματα μελετήθηκαν διάφορες προαναλυτικές διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές ήταν η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση και η μέθοδος της εκχύλισης υγρού-υγρού με τη βοήθεια TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %), μετά από μερική αναδιάλυση των στερεών με νιτρικό οξύ. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, στους 25 ± 2 °C.

4.4.1 Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεση Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO_3

Για μελέτη της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ως προαναλυτική διαδικασία ρουτίνας ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία: Σε 10 ml 8 M HNO_3 , γινόταν προσθήκη 0.1 g στερεού (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) και 50 μl, 50 μl ή 20 μl πρότυπου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης UO_2^{2+} , Am^{3+} και NpO_2^+ , αντίστοιχα. Το σύστημα αναδεύονταν για μια ημέρα και στη συνέχεια γινόταν φυγοκέντριση του δείγματος, εξάτμιση του διαλύματος και αναδιάλυση του υπολείμματος με 10 ml ρυθμιστικού διαλύματος ηλεκτρολύτη $(NH_4)_2SO_4$ 0.15 M (pH 2.5). Στη συνέχεια το δείγμα μεταφερόταν στο δοχείο ηλεκτροεναπόθεσης και ακολουθούσε ηλεκτροεναπόθεση του δείγματος για 2 ώρες. Για

τερματισμό της ηλεκτροεναπόθεσης μετά το πέρας των δύο ωρών προστίθεται στο δείγμα 1 ml NH_3 (25% κ.ο) και μετά από πλύσιμο και ξήρανση το πλακίδιο μεταφερόταν στον α-φασματογράφο για ραδιομέτρηση (15 h). Η μέθοδος αυτή μελετήθηκε και με χρήση 2 M, 1 M και 0.1 M HNO_3 .

4.4.1.1 Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεσης

Σε 10 ml 8 M HNO_3 , γινόταν προσθήκη 0.1 g στερεού (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) και διαφορετικές ποσότητες πρότυπου διαλύματος 1, 5, 10, 50 μl Am^{3+} . Το σύστημα αναδευόταν για μια ημέρα και στη συνέχεια γινόταν απευθείας ηλεκτροεναπόθεση σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 4.4.1, σελ. 72.

4.4.2 Εκχύλιση Υγρού-Υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %) Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO_3

Για μελέτη της εκχύλισης υγρού-υγρού ακολουθήθηκαν οι εξής πειραματικές διαδικασίες:

4.4.2.1 Επίδραση Χρόνου

Σε 10 ml 8 M HNO_3 , γινόταν προσθήκη 0.1 g στερεού (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) και 50 μl και 20 μl πρότυπου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης UO_2^{2+} και NpO_2^+ , αντίστοιχα. Το σύστημα αναδευόταν για τριάντα λεπτά ή δυόμιση ώρες ή μια ημέρα και στη συνέχεια γινόταν εκχύλιση (3x) του δείγματος με 10 ml 30 % TBP σε δωδεκάνιο, κατά την οποία οι ακτινίδες μεταφέρονταν από την υδατική φάση στην οργανική φάση. Ακολούθως, γινόταν εκχύλιση (3x) της οργανικής φάσης με 30 ml απιονισμένου νερού και οι ακτινίδες μεταφέρονταν στην υδατική φάση. Η υδατική φάση στη συνέχεια θερμαινόταν μέχρι ξηρού και το υπόλειμμα αναδιαλύονταν με 10 ml ρυθμιστικού διαλύματος ηλεκτρολύτη $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15 M (pH 2.5). Στη συνέχεια το δείγμα μεταφερόταν στο δοχείο ηλεκτροεναπόθεσης και ακολουθούσε ηλεκτροεναπόθεση του δείγματος για 2 ώρες. Για τερματισμό της ηλεκτροεναπόθεσης μετά το πέρας των δύο ωρών προστίθεται στο δείγμα 1 ml NH_3 (25% κ.ο) και μετά από πλύσιμο και ξήρανση το πλακίδιο μεταφερόταν στον α-φασματογράφο για ραδιομέτρηση (15 h).

4.4.2.2 Επίδραση Οξύτητας

Σε 10 ml 8 M, 2 M, 1 M, 0.1 M HNO₃, γινόταν προσθήκη 0.1 g στερεού (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) και 50 μl ή 20 μl πρότυπου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης UO₂²⁺ και NpO₂⁺, αντίστοιχα. Το σύστημα αναδεύονταν για μια ημέρα και στη συνέχεια ακολουθούσαν δύο διαφορετικά βήματα. Στην μια περίπτωση γινόταν φυγοκέντριση του δείγματος, εξάτμιση του διαλύματος και αναδιάλυση του υπολείμματος με 8 M HNO₃, έπειτα γινόταν εκχύλιση σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 4.4.2.1, σελ. 73. Στην άλλη περίπτωση γινόταν απευθείας η εκχύλιση των δειγμάτων μετά το πέρας της ανάδευσης σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 4.4.2.1, σελ. 73.

4.4.2.3 Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Εκχύλισης Υγρού-Υγρού

Σε 10 ml 8 M HNO₃, γινόταν προσθήκη 0.1 g στερεού (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) και διαφορετικές ποσότητες πρότυπου διαλύματος (1 μl, 5 μl, 10 μl, 50 μl για UO₂²⁺ και 1 μl, 5 μl, 10 μl, 20 μl NpO₂⁺). Το σύστημα αναδεύονταν για μια ημέρα και στη συνέχεια γινόταν εκχύλιση σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 4.4.2.1, σελ. 73.

4.4.3 Εφαρμογή και Προσδιορισμός Ανάκτησης της Εκχύλισης σε Σύνθετα Δείγματα

Για προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των εκροφηθέντων τρισθενών, πεντασθενών και εξασθενών ακτινίδων από τα υπό μελέτη στερεά, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για τη μελέτη προσρόφησης χαμηλών συγκεντρώσεων ακτινίδων (Am³⁺, NpO₂⁺ και UO₂²⁺) στους υπό μελέτη προσροφητές (βλ. Κεφάλαιο 4.3.6, σελ. 71). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με την πειραματική διαδικασία που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4.4.2.1, σελ. 73.

4.4.4 Προσδιορισμός Επιπέδων Ακτινίδων σε Φυσικά Δείγματα

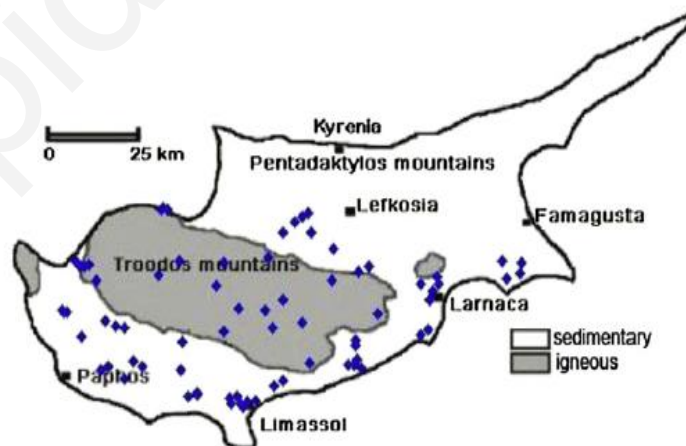
Η προτεινόμενη μέθοδος εκχύλισης υγρού-υγρού (βλ. Κεφάλαιο 4.4.2.1, σελ. 73), εφαρμόστηκε σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου καθώς και σε εδαφικά δείγματα και

βιομηχανικά δείγματα φωσφογύψου μετά από μερική και ολική αναδιάλυση των στερεών, αντίστοιχα.

4.5 Προσδιορισμός Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα

4.5.1 Δειγματοληψία

Όσον αφορά τη δειγματοληψία των υπόγειων νερών, αυτή έγινε σε συνεργασία με το Γενικό Χημείο του Κράτους, μεταξύ Οκτωβρίου και Δεκεμβρίου 2011. Λήφθηκαν δείγματα από 81 υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από διάφορα σημεία της Κύπρου, με διαφορετικό γεωλογικό υπόστρωμα και σύσταση και τα οποία χρησιμοποιούνται για ύδρευση και (κυρίως) για άρδευση. Η δειγματοληψία έγινε σύμφωνα με το πρότυπο WHO, 2006 [WHO, 2006]. Όσον αφορά τα θαλάσσια δείγματα και ένα αντιπροσωπευτικό υπόγειο νερό, αυτά συλλέγονταν κάθε μήνα (αρχές κάθε μήνα) από συγκεκριμένες περιοχές της Λάρνακας. Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά μπουκάλια εμπορίου, τα οποία πριν από τη δειγματοληψία ξεπλένονταν με το προς ανάλυση θαλάσσιο νερό. Στο Σχήμα 4.9 δίνεται ο χάρτης της Κύπρου με τις περιοχές από τις οποίες έγινε η δειγματοληψία των υπόγειων νερών, ενώ οι συντεταγμένες των περιοχών δειγματοληψίας των θαλάσσιων νερών είναι: περιοχή ΚΟΤ Λάρνακας: 34.8750 ° N, 33.6247 ° E και περιοχή Μακένζυ Λάρνακας: 34.8873 ° N, 33.6369 ° E.



Σχήμα 4.9: Χάρτης της Κύπρου με τα σημεία στα οποία έγινε δειγματοληψία υπόγειων νερών

4.5.2 Προσδιορισμός α-Ραδιενέργειας/Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ραδιενέργειας ουρανίου σε θαλάσσια και υπόγεια υδατικά συστήματα έγινε με α -φασματοσκοπία μετά από κατιον-ανταλλακτικό διαχωρισμό του ουρανίου από τα υπό μελέτη υπόγεια και θαλάσσια υδατικά συστήματα με χρήση της ρητίνης Chelex-100. Για το σκοπό αυτό σε σταθερό όγκο του υπό μελέτη δείγματος νερού (500 ml) προστίθετο σταθερή ποσότητα (50 $\mu\text{l} \cong 50 \text{ mBq}$) πρότυπου διαλύματος ^{232}U και στη συνέχεια 1.5 g ρητίνης Chelex-100 και 2.5 g οξικού αμμωνίου. Ακολουθούσε η ρύθμιση του pH στο 4.5, το δείγμα αναδευόταν για 2 ώρες και στη συνέχεια αφηνόταν για λίγο σε κατάσταση ηρεμίας. Έπειτα, γινόταν διήθηση του δείγματος υπό κενό και έκλουση του ουρανίου με 14 ml 2 M HNO_3 . Το έκλουμα θερμαινόταν μέχρι ξηρού και στη συνέχεια το υπόλειμμα αναδιαλύοταν με 10 ml ρυθμιστικού διαλύματος ηλεκτρολύτη $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15 M (pH 2.5). Στη συνέχεια το δείγμα μεταφερόταν στο δοχείο ηλεκτροεναπόθεσης και ακολουθούσε ηλεκτροεναπόθεση του δείγματος για 2 ώρες. Για τερματισμό της ηλεκτροεναπόθεσης μετά το πέρας των δύο ωρών προστίθετο στο δείγμα 1 ml NH_3 (25% κ.ο) και μετά από πλύσιμο και ξήρανση το πλακίδιο μεταφερόταν στον α -φασματογράφο για ραδιομέτρηση (15 h και 96 h για υπόγεια και θαλάσσια υδατικά συστήματα, αντίστοιχα).

4.5.3 Εποχιακές Μετρήσεις Συγκέντρωσης Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα

Οι μετεωρολογικές διακυμάνσεις σε μία περιοχή επιδρούν στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και κατ' επέκταση των ακτινίδων, σε φυσικά υδατικά συστήματα. Η παράμετρος αυτή ελέγχθηκε σε θαλάσσια και υπόγεια νερά της Κύπρου. Για έλεγχο των εποχιακών διακυμάνσεων της συγκέντρωσης ακτινίδων και ειδικότερα του ουρανίου διεξήχθησαν για ένα χρόνο μηνιαίες δειγματοληψίες επιφανειακών θαλάσσιων νερών και υπόγειου νερού και προσδιορίστηκε σε αυτά η συγκέντρωση του ουρανίου και η ισοτοπική του σύσταση με α -φασματοσκοπία μετά από κατιον-ανταλλακτικό διαχωρισμό του ουρανίου από τα δείγματα, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 4.5.2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα δεδομένα που λήφθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Το κεφάλαιο αυτό χωρίζεται σε έξι βασικά υποκεφάλαια. Στα τρία πρώτα υποκεφάλαια γίνεται αναφορά στο χαρακτηρισμό των προσροφητών (φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμος) πριν και μετά την επικάλυψή τους με χουμικά οξέα. Στο τέταρτο υποκεφάλαιο γίνεται περιγραφή και αξιολόγηση των δεδομένων από τα πειράματα προσρόφησης των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων (Nd(III)/Eu(III), U(VI)) σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις στους ατόφιους και με χουμικά οξέα επικαλυμμένους προσροφητές. Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα από την εφαρμογή φασματοσκοπικών τεχνικών για ταυτοποίηση των προσροφημένων ειδών. Επίσης, στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα δεδομένα των πειραμάτων προσρόφησης ακτινίδων (σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις) στα υπό μελέτη στερεά. Στο πέμπτο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα δεδομένα από τα πειράματα εκρόφησης των ακτινίδων από τα υπό μελέτη θαλάσσια ιζήματα. Επίσης, στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται παραδείγματα στα οποία οι προτεινόμενες μεθοδολογίες εκρόφησης/διαλυτοποίησης εφαρμόστηκαν σε εδαφικά και βιομηχανικά δείγματα για προσδιορισμό ουρανίου σε αυτά. Τέλος στο έκτο υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα δεδομένα των μετρήσεων α-ραδιενέργειας/ουρανίου σε θαλάσσια και υπόγεια υδατικά συστήματα της Κύπρου.

5.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

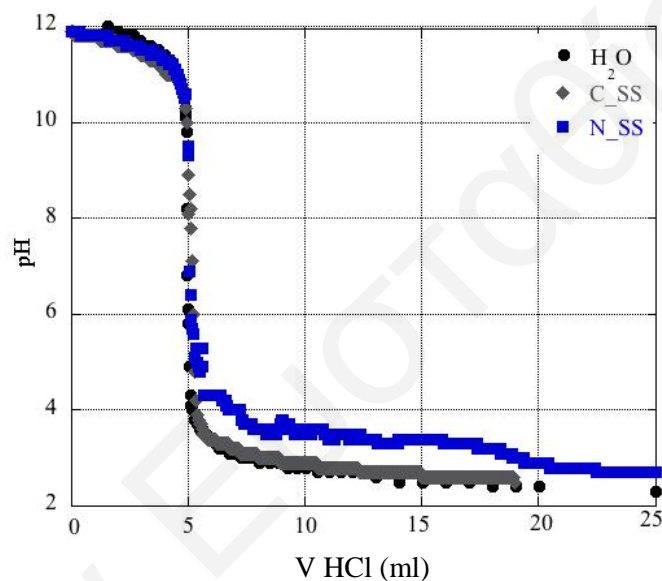
Ο χαρακτηρισμός των στερεών φάσεων περιελάμβανε (α) οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, (β) ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, (γ) φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF), (δ) φασματοσκοπία (μάζας/ατομικής εκπομπής) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES), (ε) περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και (ζ) υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Επίσης για το χαρακτηρισμό των στερεών διεξήχθησαν αναλύσεις με ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDX) και θερμοσταθμικό αναλυτή (TGA).

5.1.1 Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

Για τη μελέτη της οξεοβασικής συμπεριφοράς των δύο προσροφητών, της φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και της εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS), διεξήχθησαν απλές οξεοβασικές τιτλομετρήσεις σε αιωρήματα με διαφορετική ιοντική ισχύ, καθώς επίσης και ξεχωριστές τιτλομετρήσεις για μελέτη της χρονικά εξαρτώμενης συμπεριφοράς του pH στα συστήματα μετά από προσθήκη συγκεκριμένων ποσοτήτων οξέος σε αυτά.

Στο Σχήμα 5.1, φαίνονται αντιπροσωπευτικές καμπύλες τιτλομέτρησης των δύο προσροφητών για αιωρήματα με ιοντική ισχύ $I = 0.0 \text{ M}$ και για σκοπούς σύγκρισης η καμπύλη τιτλομέτρησης απιονισμένου νερού. Οι καμπύλες τιτλομέτρησης για τα υπόλοιπα συστήματα δίνονται στα Σχήματα 8.3 και 8.4, του Παραρτήματος, σελ. 193. Από τις καμπύλες τιτλομέτρησης είναι σαφές ότι τα δύο στερεά παρουσιάζουν πολύ διαφορετική οξεοβασική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, η φυσική θαλάσσια άμμος φαίνεται να συμπεριφέρεται αλκαλικά, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία οξειδίων μετάλλων ή ανθρακικών αλάτων. Ας σημειωθεί ότι η κλιμακωτή «υστέρηση» στις καμπύλες τιτλομέτρησης της φυσικής θαλάσσιας άμμου υποδεικνύει την παρουσία διαφορετικών αλκαλικών φάσεων. Αυτές οι αλκαλικές φάσεις δρουν ρυθμιστικά περιορίζοντας τα αντίστοιχα πειράματα προσρόφησης στην αλκαλική περιοχή ($\text{pH} > 7$). Αντίθετα, οι καμπύλες τιτλομέτρησης της εμπορικά διαθέσιμης άμμου είναι πολύ απλές και σχεδόν πανομοιότυπες με αυτές του απιονισμένου νερού υποδεικνύοντας σαφώς ότι πρόκειται για ένα οξεοβασικά αδρανές υλικό από το οποίο απουσιάζουν οι αλκαλικές φάσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν το φυσικό δείγμα.

Μολονότι από τις καμπύλες τιτλομέτρησης σε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος θα μπορούσε να προσδιοριστεί το pzc των στερεών, αυτό δεν κατέστη εφικτό, επειδή οι καμπύλες που λήφθηκαν για τις διαφορετικές ιοντικές ισχύες δεν τέμνονται μόνο σε ένα σημείο αλλά αλληλεπικαλύπτονται σε ένα εύρος τιμών pH. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη παρουσία περισσότερων αλκαλικών φάσεων στη φυσική θαλάσσια άμμο. Επίσης, από τη διαφορετική μορφή των καμπύλων τιτλομέτρησης της φυσικής θαλάσσιας άμμου στην όξινη περιοχή του pH είναι σαφές ότι η ιοντική ισχύς/αλατότητα του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στην αναδιάλυση των αλκαλικών φάσεων, καθορίζοντας πιθανόν το σχηματισμό διαφορετικών νέων φάσεων, ανάλογα με την αλατότητα του διαλύματος.

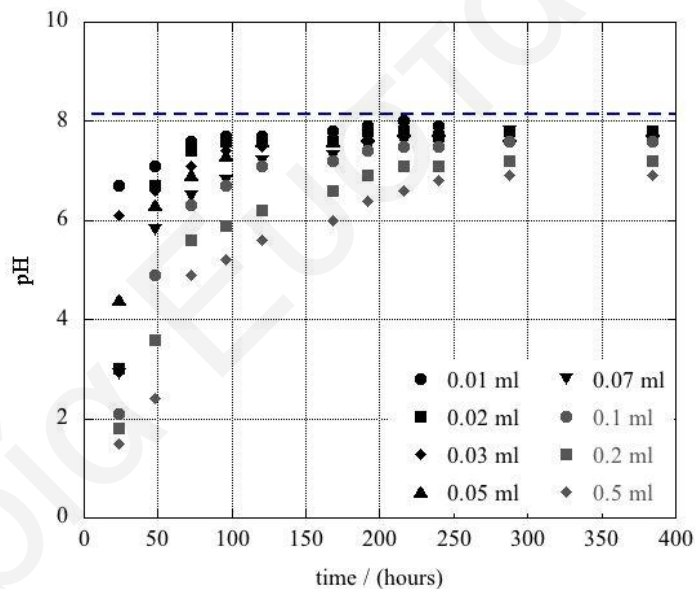


Σχήμα 5.1: Καμπύλες τιτλομέτρησης απιονισμένου νερού, φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

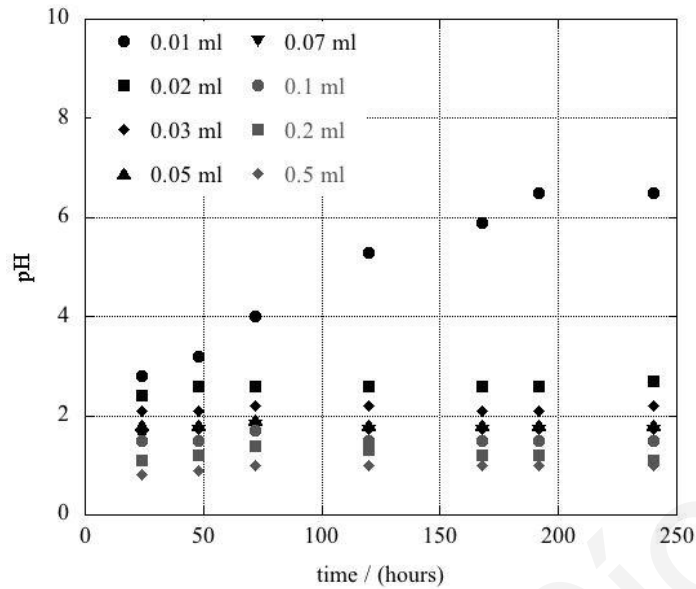
Για προσδιορισμό της ρυθμιστικής ικανότητας των στερεών διεξήχθησαν πειράματα μακράς διάρκειας όπως αυτά περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4.1.1 του Πειραματικού μέρους, σελ. 51. Τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων αυτών συνοψίζονται στους Πίνακες 8.4 μέχρι 8.7, του Παραρτήματος, σελ. 194-195. Οι σχετικές καμπύλες στις οποίες παρουσιάζεται η χρονική μεταβολή του pH για τα συστήματα φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)-απιονισμένο νερό και εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)-απιονισμένο νερό δίνονται στα Σχήματα 5.2 και 5.3, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες καμπύλες για τα συστήματα με θαλάσσιο νερό, παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.5 και 8.6, του Παραρτήματος, σελ. 196. Όσον αφορά την περίπτωση του φυσικού δείγματος, παρατηρείται συστηματική μεταβολή του pH στο αιώρημα με απιονισμένο νερό. Η τιμή του pH αυξάνεται σταδιακά από τις πρώτες ώρες μέχρι και τις 196 ώρες, φθάνοντας σε ουδέτερες έως ελαφρά αλκαλικές τιμές ($7 < \text{pH} < 8$), όπου και παραμένουν

σταθερές και μετά το πέρας 16 ημερών. Η χρονική μεταβολή του pH, οφείλεται στην αργή αναδιάλυση των σωματιδίων, αλλοίωση της επιφάνειας τους με πιθανό σχηματισμό νέων φάσεων. Ο σχηματισμός νέων φάσεων επιβεβαιώνεται και φασματοσκοπικά (βλ. Σχήμα 8.7, του Παραρτήματος, σελ. 197: φάσμα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου πριν και μετά τη προσθήκη νιτρικού οξέος στο στερεό).

Επίσης, από τα πειράματα αυτά γίνεται σαφές ότι η ρυθμιστική ικανότητα του φυσικού δείγματος καταρρέει μετά από προσθήκη 2.5 mmoles οξέος·g⁻¹ στερεού. Μέχρι και την προσθήκη 0.5 mmoles οξέος·g⁻¹ στερεού η αλκαλικότητα του φυσικού δείγματος ρυθμίζει το pH σε σχετικά ψηλές τιμές (pH ~ 8). Για προσθήκη νιτρικού οξέος πάνω από 0.5 mmoles·g⁻¹ στερεού η αλκαλικότητα του φυσικού δείγματος εξουδετερώνεται πλήρως και το pH του συστήματος σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές. Αντίθετα, στο σύστημα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου το pH παραμένει σχεδόν αμετάβλητο σε πολύ χαμηλές τιμές (pH ~ 2).



Σχήμα 5.2: Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml απιονισμένου νερού, 0.4 g φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής

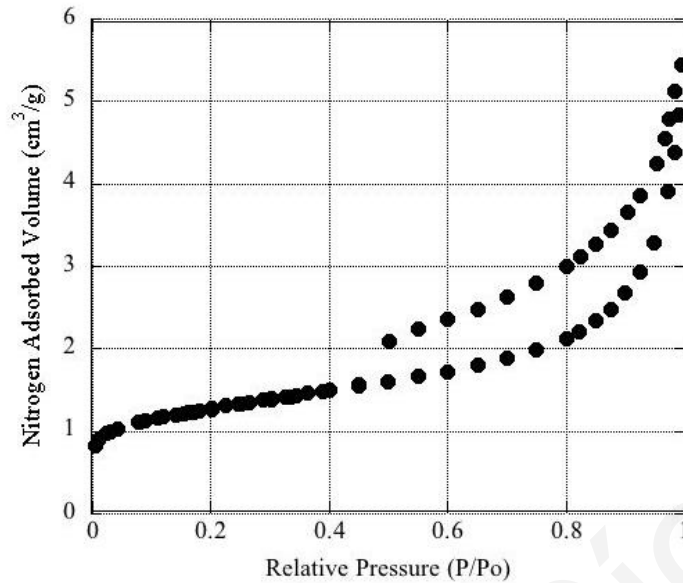


Σχήμα 5.3: Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml απιονισμένου νερού, 0.4 g εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής

Για ακριβέστερο προσδιορισμό της ολικής αλκαλικότητας έγιναν ξεχωριστά πειράματα τα οποία περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4.1.1 του Πειραματικού μέρους, σελ. 51. Από τα σχετικά πειράματα η αλκαλικότητα της φυσικής θαλάσσιας άμμου βρέθηκε ίση με $5.2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, ενώ η αλκαλικότητα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου ίση με $2.5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$. Πανομοιότυπα πειράματα διεξήχθησαν και σε αιωρήματα άμμου με θαλάσσιο νερό και η αλκαλικότητα του φυσικού δείγματος βρέθηκε να ισούται με $6.0 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, ενώ η αλκαλικότητα του εμπορικά διαθέσιμου δείγματος βρέθηκε ίση με $3.5 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$.

5.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων

Στο Σχήμα 5.4 δίνεται η καμπύλη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου του δείγματος φυσικής θαλάσσιας άμμου, ενώ η αντίστοιχη καμπύλη του δείγματος της εμπορικά διαθέσιμης άμμου παρατίθεται στο Σχήμα 8.8, του Παραρτήματος, σελ. 197. Σύμφωνα με το γράφημα (Σχήμα 5.4) η ισόθερμος BET της φυσικής θαλάσσιας άμμου είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H3, χαρακτηριστική για ψευδομεσοπόρους τύπου σχισμής.



Σχήμα 5.4: Καμπύλη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου

Τα δύο στερεά παρουσιάζουν πολύ μικρό εμβαδόν επιφάνειας BET (BET φυσικής θαλάσσιας άμμου $4.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ και BET εμπορικά διαθέσιμης άμμου $0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), υποδεικνύοντας σαφώς ότι τα στερεά αυτά δεν έχουν σχεδόν καθόλου εσωτερική επιφάνεια. Επομένως, η προσρόφηση μεταλλοϊόντων στη φυσική και εμπορικά διαθέσιμη άμμο αναμένεται ότι θα λαμβάνει χώρα εξ' ολοκλήρου στην εξωτερική επιφάνεια. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η τιμή του εμβαδού επιφάνειας διαφόρων θαλάσσιων ίζημάτων με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 200 και 500 μm κυμαίνεται μεταξύ 2 - 8 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Dong et al., 2012; Ordóñez-Regil et al., 2011; Shang et al., 2011; Tang and Johannesson, 2005; Um et al., 2007]. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με την τιμή BET για τη φυσική θαλάσσια άμμο και προφανώς διαφέρουν από την αντίστοιχη τιμή για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο.

5.2 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

5.2.1 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF) και Φασματοσκοπία (Μάζας/Ατομικής Εκπομπής) Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES)

Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και της φασματοσκοπίας (μάζας/ατομικής εκπομπής) επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ICP-OES) πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των υπό μελέτη δειγμάτων. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 5.1, τα δύο στερεά διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά την περιεκτικότητα τους σε Ca, Fe, K και Mn. Τα αποτελέσματα για τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν με τις τεχνικές αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 8.8, του Παραρτήματος, σελ. 198.

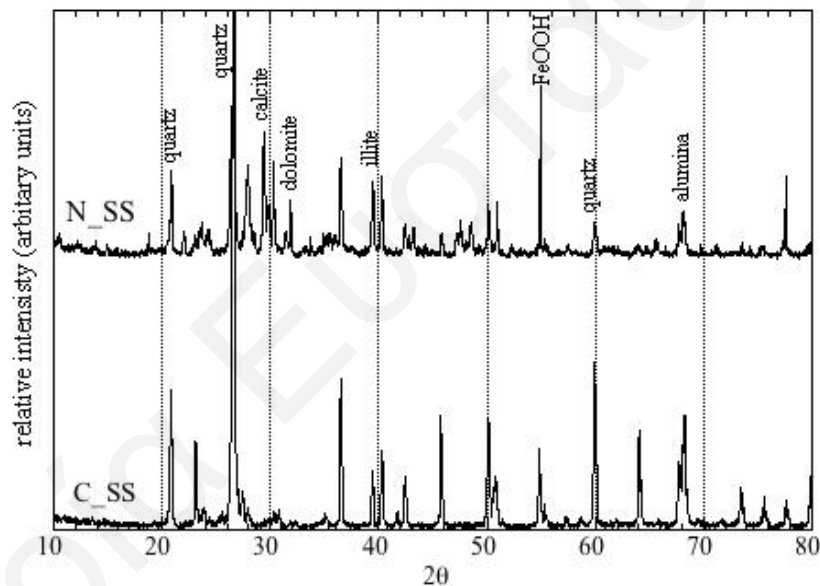
Πίνακας 5.1: Περιεκτικότητα φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ανόργανα συστατικά

Element	N_SS		C_SS	
	ICP-MS/ ICP-OES (mg·kg ⁻¹)	XRF (arbitrary unit)	ICP-MS/ ICP-OES (mg·kg ⁻¹)	XRF (arbitrary unit)
Ca	993	172023	898	1328
Fe	398	21298	41	52
K	737	2352	946	26685
Mn	309	760	42	79

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1, η φυσική θαλάσσια άμμος περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες των Ca, Fe και Mn, από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σύνθεση του γεωλογικού υποστρώματος του νησιού, όπου είναι συνδυασμός πυριγενών και ιζηματογενών/θαλάσσιων ιζημάτων [Georghiou and Pashalidis, 2007]. Επίσης, συγκρίνοντας τα δεδομένα του XRF και των ICP-MS/ICP-OES, προκύπτει ότι το Ca, Fe και Mn, βρίσκονται μάλλον στην επιφάνεια του φυσικού δείγματος. Η παρουσία του σιδήρου στο φυσικό δείγμα ταυτοποιήθηκε και με υδροχημική δοκιμή μετά από μερική διαλυτοποίηση του στερεού και προσθήκη σε αυτό διαλύματος θειοκυανιούχου καλίου KSCN.

5.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Η τεχνική XRD εφαρμόστηκε για ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων στα στερεά δείγματα και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών (\bar{d}_{XRD}). Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν για τα υπό μελέτη στερεά. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.5 τα δύο στερεά παρουσιάζουν διαφορές στα φάσματα περίθλασης τους, γεγονός που επιβεβαιώνει τη διαφορετική ορυκτολογική σύστασή τους. Χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές του ασβεστίτη, δολομίτη και (οξο)υδροξειδίων σιδήρου οι οποίες εμφανίζονται μόνο στο φυσικό δείγμα [Dickinson and McGrath, 2001; García-Rosales et al., 2011; Kumar et al., 2013; Lin et al., 1996; Nayak and Singh, 2007]. Αντίθετα στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο οι περισσότερες κορυφές αντιστοιχούν σε χαλαζία [Danuor et al., 2012].



Σχήμα 5.5: Φάσματα XRD φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Από το Σχήμα 5.5 είναι επίσης φανερό ότι κάποιες κορυφές των φασμάτων είναι οξείες και κάποιες ευρείες. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική κρυσταλλικότητα των διαφόρων φάσεων που περιέχονται στα υπό μελέτη στερεά. Οι κορυφές κυρίως στο φάσμα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου είναι οξείες και μεγάλης έντασης, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη κρυσταλλικότητα του χαλαζία.

Με χρήση της εξίσωσης Debye-Scherrer (εξίσωση 4.3), η οποία παρατίθεται στο Κεφάλαιο 4.2.2, του Πειραματικού μέρους, σελ. 55, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των στερεών, οι τιμές των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλικών ορυκτών φάσεων στη φυσική (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

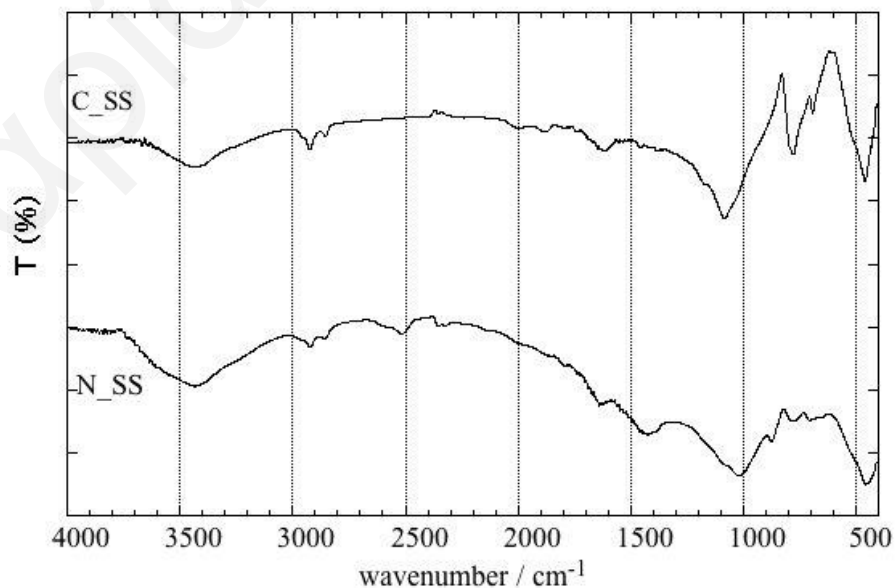
Στερεό	Γωνία (2θ)	FWHM ($=\beta$)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (nm)
N_SS	26.65	0.186	40.5 ± 0.1
C_SS	26.64	0.183	40.8 ± 0.1

Οι τιμές της γωνίας 2θ και του β υπολογίστηκαν στο σημείο όπου $I/I_{max}=100$

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.2, τα δύο υπό μελέτη στερεά παρουσιάζουν παρόμοιο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και η τιμή αυτού έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα στερεά παρουσιάζουν αυξημένη κρυσταλλικότητα, επομένως χαρακτηρίζονται από μεγάλες τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών και συνεπώς μικρή τιμή εμβαδού επιφάνειας BET (βλ. Κεφάλαιο 5.1.2, σελ. 81).

5.2.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Αντιπροσωπευτικά φάσματα υπέρυθρου για τα δύο υπό μελέτη στερεά, τα οποία λήφθηκαν μετά από ξήρανση των στερεών στους 110 °C, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6.



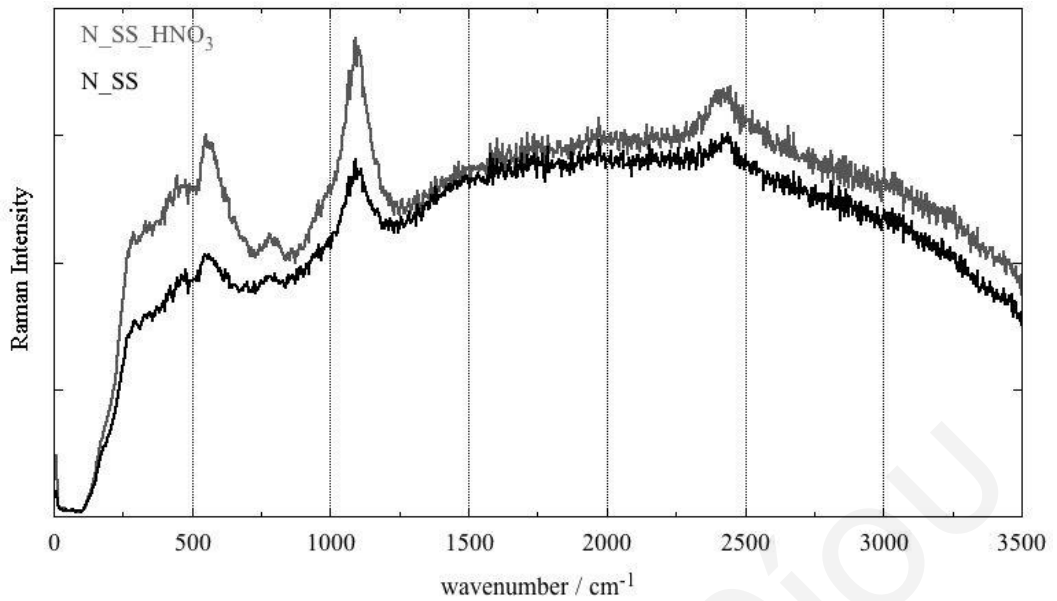
Σχήμα 5.6: Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.6, το φάσμα της φυσικής θαλάσσιας άμμου παρουσιάζει εκτός από τις κορυφές του δεσμού Si-O ($780/1080\text{ cm}^{-1}$) [Sathya et al., 2012; Sivakumar et al., 2012], χαρακτηριστικές κορυφές για το δεσμό Fe-O ($670/1012\text{ cm}^{-1}$) [Namduri and Nasrazadani, 2008; Zhang et al., 2012] και μια κορυφή στους 1420 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε ασβεστίτη [Sathya et al., 2012]. Επίσης, στο φυσικό δείγμα παρατηρούνται και κορυφές στους 2524 cm^{-1} και 2626 cm^{-1} που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε μίγμα δολομίτη-ασβεστίτη και σε καθαρό δολομίτη, αντίστοιχα [Ji et al., 2009]. Η ασθενής κορυφή που παρατηρείται στους 455 cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί, (έστω και με κάποια επιφύλαξη λόγω της πολύπλοκης σύστασης του δείγματος), στην κάμψη του δεσμού Mn-O (MnO_x) ή στην ασύμμετρη κάμψη του δεσμού Si-O [Julien et al., 2004; Sivakumar et al., 2012].

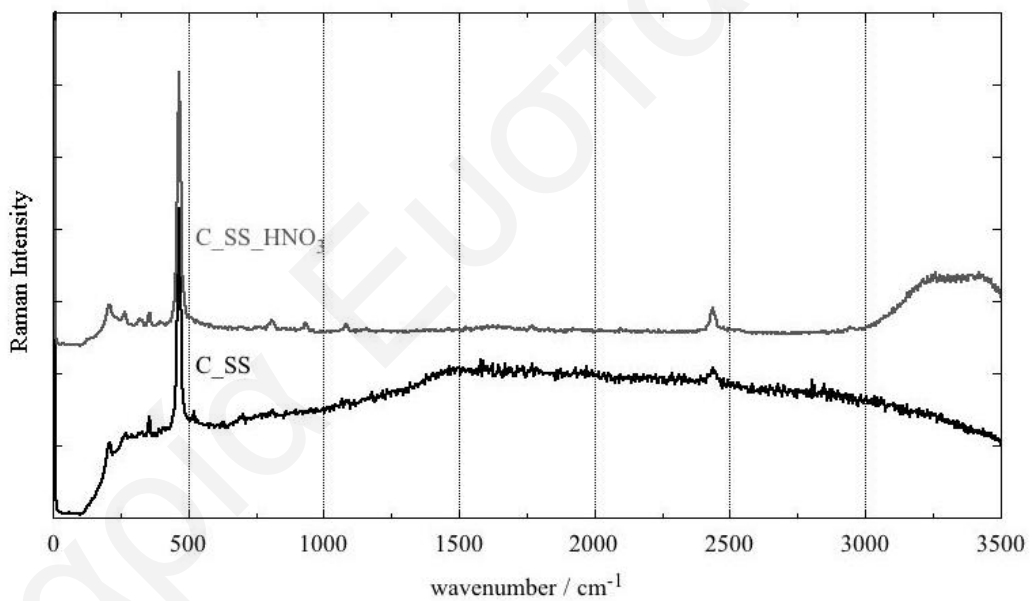
Το υπέρυθρο φάσμα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου χαρακτηρίζεται κυρίως από τις κορυφές του χαλαζία στους $777/795/1081\text{ cm}^{-1}$ [Sathya et al., 2012; Sivakumar et al., 2012]. Η κορυφή στους 694 cm^{-1} οφείλεται μάλλον στην παρουσία ιλλίτη στο δείγμα [Lloyd, 2007]. Συνοψίζοντας τα δεδομένα από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας FTIR είναι προφανές ότι αυτές συμφωνούν με τα αντίστοιχα δεδομένα της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και υποδεικνύουν σαφώς τη διαφορετική σύσταση των δύο δειγμάτων άμμου, που οφείλεται κυρίως στην παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου στη φυσική θαλάσσια άμμο.

5.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Στα Σχήματα 5.7 και 5.8 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα Raman για τα δύο υπό μελέτη στερεά, τα οποία λήφθηκαν πριν και μετά την επεξεργασία τους με νιτρικό οξύ. Η επεξεργασία με νιτρικό οξύ έγινε με σκοπό την όσο καλύτερη προσομοίωση των δειγμάτων με τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης.



Σχήμα 5.7: Φάσματα Raman φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου



Σχήμα 5.8: Φάσματα Raman εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.7 το φάσμα της φυσικής θαλάσσιας άμμου παρουσιάζει κορυφές στους 555 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στα (οξο)υδροξείδια σιδήρου [Jubb and Allen, 2010], στους 779 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην κάμψη του δεσμού Al-O-Si του ιλλίτη [Frost et al., 1993] καθώς και μια μεγάλης έντασης κορυφή στους 1093 cm^{-1} η οποία οφείλεται στον ασβεστίτη [Edwards et al., 2000]. Αντίθετα, το φάσμα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου (Σχήμα 5.8) χαρακτηρίζεται κυρίως από κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στους δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Al ($208/267/352/465/519/533 \text{ cm}^{-1}$) [Legodi and Waal, 2007] καθώς επίσης και

κορυφές στους $805/935 \text{ cm}^{-1}$ οι οποίες οφείλονται στην κάμψη του δεσμού Al-OH [Frost and Rintoul, 1996].

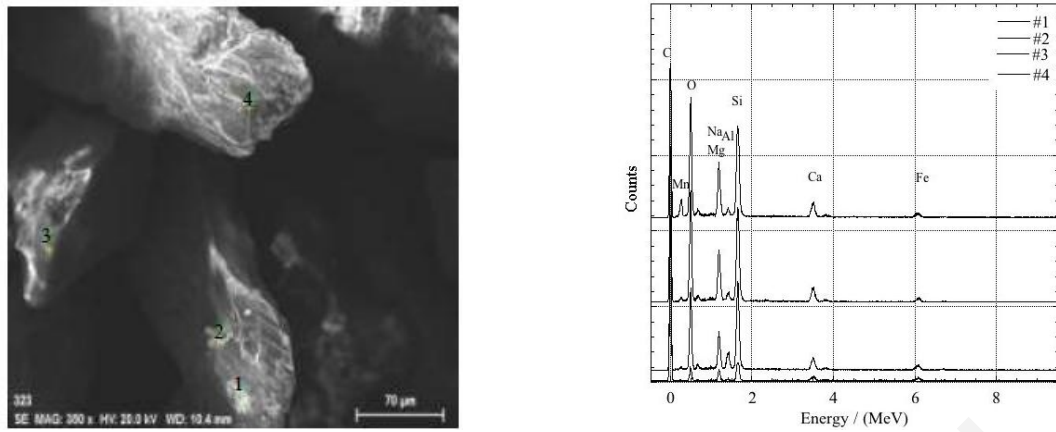
Συνοψίζοντας τα δεδομένα από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας Raman είναι προφανές ότι αυτές συμφωνούν με τα αντίστοιχα δεδομένα φασματοσκοπίας FTIR και της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) υποδεικνύοντας σαφώς τη διαφορετική σύσταση των δύο δειγμάτων άμμου.

5.2.5 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο

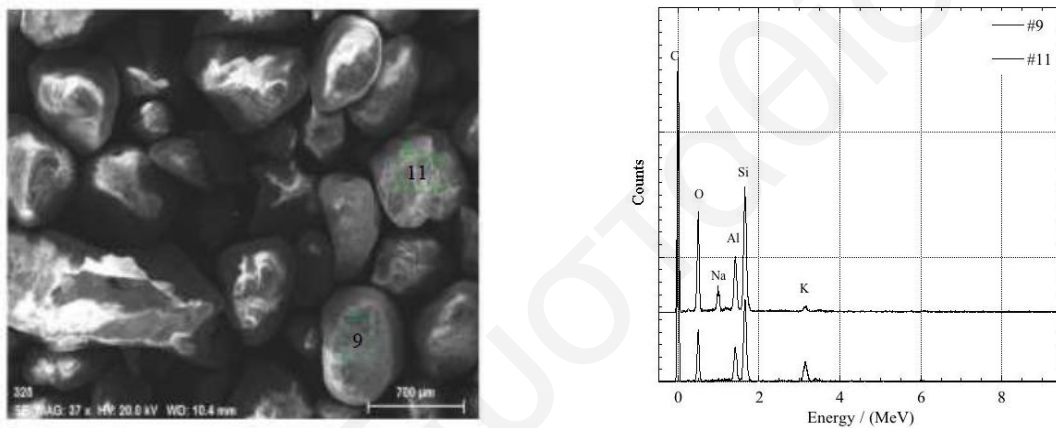
Δείγματα της φυσικής θαλάσσιας και της εμπορικά διαθέσιμης άμμου μελετήθηκαν και με τη βοήθεια ανθρακοπετρογραφικού μικροσκοπίου για επιπρόσθετο χαρακτηρισμό της ορυκτολογικής σύστασης των δύο στερεών. Τα αποτελέσματα της ανθρακοπετρογραφίας αναφορικά με την ορυκτολογική σύσταση των δύο δειγμάτων άμμου συμφωνούν απόλυτα με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις προαναφερθείσες αναλύσεις. Συγκεκριμένα οι αναλύσεις της ανθρακοπετρογραφίας έδειξαν ότι η φυσική θαλάσσια άμμος συνίσταται από χαλαζία, ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτη), αλουμινοπυριτικά ορυκτά (πιθανότατα αστρίους) και συσσωματώματα αργιλικών ορυκτών. Αντιθέτως, η εμπορικά διαθέσιμη άμμος αποτελείται κυρίως από κόκκους χαλαζία.

5.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)

Για μελέτη της μορφολογίας αλλά και της χημικής σύστασης στα υπό μελέτη στερεά, διεξήχθησαν μετρήσεις ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX). Στα Σχήματα 5.9 και 5.10, παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες SEM καθώς και τα αντίστοιχα φάσματα EDX που λήφθηκαν για δείγματα της φυσικής θαλάσσιας και της εμπορικά διαθέσιμης άμμου, αντίστοιχα. Επιπρόσθετες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.9 και 8.10, του Παραρτήματος, σελ. 198.



Σχήμα 5.9: Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)



Σχήμα 5.10: Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)

Από τις φωτογραφίες SEM (Σχήματα 5.9 και 5.10), φαίνεται καθαρά ότι και τα δύο στερεά αποτελούνται από συμπαγή σωματίδια διαφόρων μεγεθών. Η παρουσία συμπαγών σωματιδίων χωρίς πορώδη υφή βρίσκεται σε συμφωνία με τα δεδομένα των μετρήσεων ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (βλ. Κεφάλαιο 5.1.2, σελ. 81). Συγκρίνοντας το μέγεθος, την υφή και το σχήμα των σωματιδίων του φυσικού δείγματος, (όπως αυτά φαίνονται στις φωτογραφίες SEM (Σχήμα 5.9)) με αντίστοιχες φωτογραφίες για χαλαζία, (οξο)υδροξείδια σιδήρου και δολομίτη [García-Rosales et al., 2011; Ji et al., 2009; Um et al., 2007] και λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της μικροανάλυσης EDX, που επιβεβαιώνουν την παρουσία Si, Mg, Ca, Al, Fe και Mn, είναι προφανές ότι (τουλάχιστον) η επιφάνεια της φυσικής θαλάσσιας άμμου συνίσταται από διάφορα αργιλοπυριτικά ορυκτά και οξειδία μετάλλων.

Όσον αφορά την εμπορικά διαθέσιμη άμμο παρατηρείται ότι τα σωματίδια που την αποτελούν είναι πανομοιότυπα με σωματίδια χαλαζία και πυριτικών ιζημάτων [Alomary et al., 2012]. Επίσης, χαρακτηριστική είναι η ομοιογένεια στη μορφολογία και σύσταση των

διαφόρων σωματιδίων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η εμπορικά διαθέσιμη άμμος αποτελείται κυρίως από σωματίδια χαλαζία. Το φάσμα μικροανάλυσης EDX, που λήφθηκε σε διάφορες περιοχές του στερεού αυτού, δείχνει ότι τα σωματίδια της εμπορικά διαθέσιμης άμμου αποτελούνται κυρίως από Si, K, O και Al. Τα δεδομένα της μικροανάλυσης επεξεργάστηκαν περαιτέρω με ειδικό λογισμικό που παρέχει το εν λόγω σύστημα SEM-EDX και εκτιμήθηκε (προσεγγιστικά) η ποσοτική σύσταση των αναλυθέντων δειγμάτων στα διαφορετικά σημεία/περιοχές ανάλυσης. Τα σχετικά δεδομένα συνοψίζονται στους Πίνακες 8.9 και 8.10, του Παραρτήματος, σελ. 199. Από τη σύγκριση των δεδομένων στους Πίνακες 8.9 και 8.10 επιβεβαιώνεται η διαφορετική σύσταση και ανομοιογένεια της επιφάνειας των σωματιδίων της φυσικής θαλάσσιας άμμου, φαινόμενο που χαρακτηρίζει φυσικά δείγματα άμμου [García-Rosales et al., 2011], και η ομοιογένεια της επιφάνειας των σωματιδίων της εμπορικά διαθέσιμης άμμου.

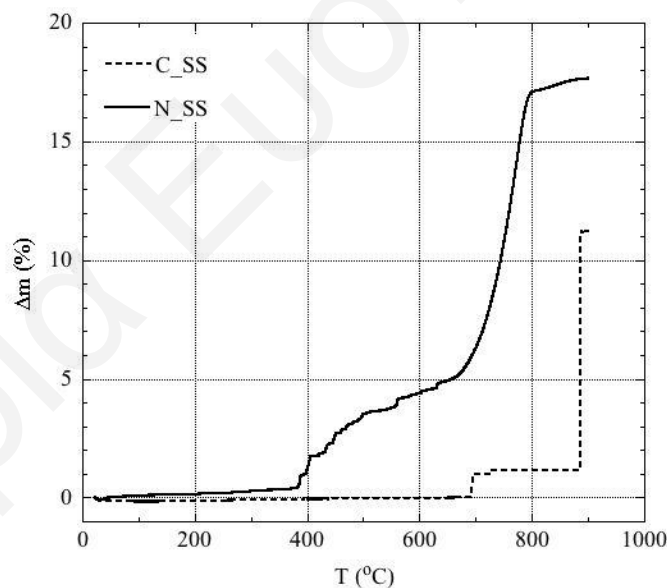
5.2.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Τα θερμογραφήματα που λήφθηκαν για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.11, τα δύο στερεά παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τη θερμοσταθμική ανάλυσή τους γεγονός που επιβεβαιώνει τη διαφορετική σύστασή τους. Στο γράφημα της φυσικής θαλάσσιας άμμου παρατηρούνται δύο στάδια, ενώ στο αντίστοιχο γράφημα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου παρατηρείται μόνο ένα στάδιο απώλειας μάζας με αύξηση της θερμοκρασίας.

Συγκεκριμένα για τη φυσική θαλάσσια άμμο τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης δείχνουν ότι από 0 °C μέχρι ~ 400 °C δεν παρατηρείται απώλεια βάρους, η μάζα του δείγματος παραμένει σταθερή και μόνο πάνω από τους 400 °C και μέχρι ~ 600 °C παρατηρείται απώλεια μάζας, η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Ishikawa and Inouye, 1972; Morris, 1981; Romero et al., 2008] αποδίδεται στη διάσπαση (οξο)υδροξειδίων σιδήρου και μαγγανίου. Επιπρόσθετα, η σταδιακή απώλεια βάρους στην περιοχή αυτή υποδεικνύει μάλλον την παρουσία διαφόρων ορυκτών φάσεων στο στερεό, οι οποίες αποδομούνται στη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών. Από τους 600 °C μέχρι τους 800 °C, η απώλεια βάρους του στερεού είναι απλή και ποσοτικά σημαντικότερη από αυτή που παρατηρείται για τη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 400 °C και 600 °C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Raz et al., 2002; Kojima, 1993] σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή αποδομείται το CaCO₃ σε CaO. Επίσης, η μεγάλη απώλεια μάζας που παρατηρείται σε αυτή

τη θερμοκρασιακή περιοχή, υποδεικνύει ότι μάλλον το CaCO_3 είναι το προεξάρχον ανθρακικό ορυκτό στη φυσική θαλάσσια άμμο. Πάνω από τους $800\text{ }^\circ\text{C}$, δεν παρατηρείται πλέον απώλεια βάρους και η υπόλοιπη μάζα του υλικού θα μπορούσε να αποδοθεί στη πυρίτια που είναι σταθερή στη συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή [Aziz and Soryan, 2009]. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται και από τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν για το φυσικό δείγμα μετά από πύρωση στους $800\text{ }^\circ\text{C}$, στα οποία παρατηρούνται μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν σε πυρίτια (780 cm^{-1}) (βλ. Σχήμα 8.11, του Παραρτήματος, σελ. 200).

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.11 το θερμογράφημα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου είναι πολύ διαφορετικό από το αντίστοιχο θερμογράφημα της φυσικής θαλάσσιας άμμου και παρουσιάζει μόνο μια πολύ μικρή απώλεια βάρους στους $750\text{ }^\circ\text{C}$, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στη παρουσία μικρής ποσότητας ασβεστίστη (CaCO_3) στο δείγμα. Τα δεδομένα της σχετικής απώλειας βάρους κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση και για τους δύο τύπους άμμου συνοψίζονται στον Πίνακα 5.3.



Σχήμα 5.11: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Πίνακας 5.3: Πειραματικά δεδομένα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Είδος απώλειας	Μεταβολή Βάρους (%)	
	N_SS	C_SS
MO _x , MOH _x (M = Fe ή Mn)	4.5	-
CaCO ₃	12.6	1.4
Συνολική απώλεια	17.1	1.4

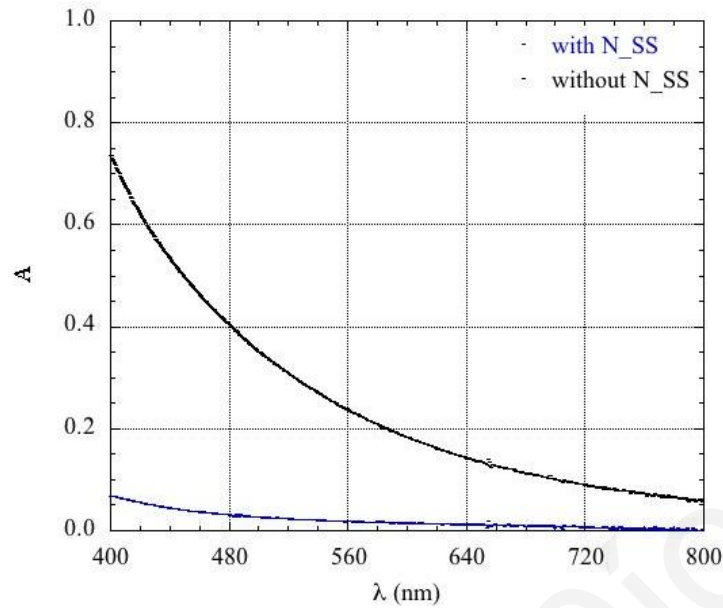
Μαρία Ευσταθίου

5.3 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Επικαλυμμένων με Χουμικά Οξέα Στερεών Φάσεων

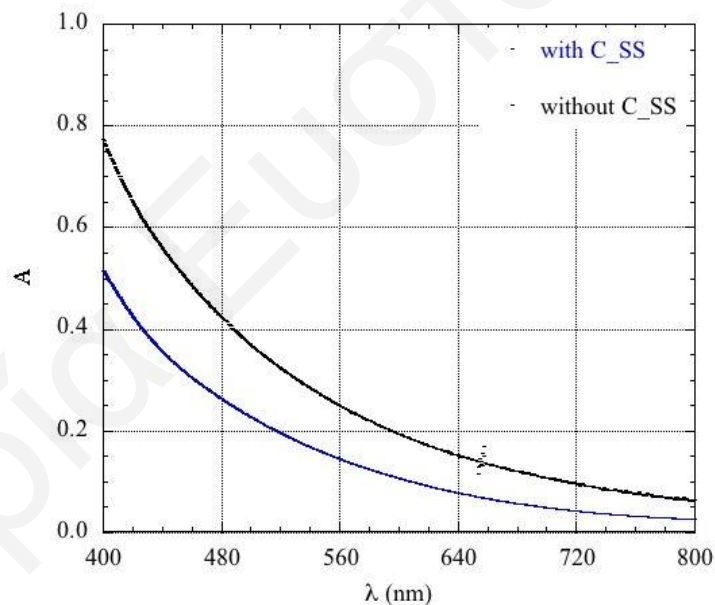
Η επικάλυψη των υπό μελέτη στερεών με χουμικά οξέα είχε σαν στόχο την παρασκευή δειγμάτων άμμου που προσεγγίζουν σε κάποιο βαθμό δείγματα άμμου όπως απαντώνται σε φυσικά θαλάσσια συστήματα παρουσία σχετικά αυξημένων συγκεντρώσεων οργανικής ύλης σε αυτά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία επιφάνειες ορυκτών σε φυσικά συστήματα είναι επικαλυμμένες με οργανική ύλη είτε μετά από προσρόφηση φυσικής οργανικής ύλης (NOM) σε αυτά [Lippold and Lippmann-Pirke, 2009; Liu and Lee, 2007], είτε λόγω σχηματισμού βιοφίλμ μετά από βακτηριακή δραστηριότητα [Al-Mutlaq et al., 2007]. Η επικάλυψη των δειγμάτων άμμου με χουμικά οξέα διεξήχθη μετά από προσρόφηση 0.1 g χουμικών οξέων σε 100 g στερεού και η επιτυχής επικάλυψη ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), αναλύσεις άνθρακα (TOC), ανθρακοπετρογραφική μικροσκοπική ανάλυση και ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX).

5.3.1 Φασματοσκοπία Υπεριώδους Ορατού (UV-Vis)

Η επιτυχής διεξαγωγή της επικάλυψης των δειγμάτων άμμου και η ποσοτική ανάλυση του ποσοστού των χουμικών οξέων που μεταφέρθηκαν από το διάλυμα στην επιφάνεια των σωματιδίων άμμου διεξήχθη με φασματοτοφωτομετρικό προσδιορισμό καθώς επίσης και προσδιορισμό του λόγου των αποσβέσεων E4/E6 των διαλυμάτων χουμικού οξέος πριν και μετά την προσθήκη σε αυτά δειγμάτων άμμου. Στα Σχήματα 5.12 και 5.13, δίνονται τα φάσματα UV-Vis διαλυμάτων χουμικών οξέων πριν και μετά την προσθήκη σε αυτά φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.12: Φάσμα UV-Vis διαλύματος ΗΑ πριν και μετά την προσθήκη φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)



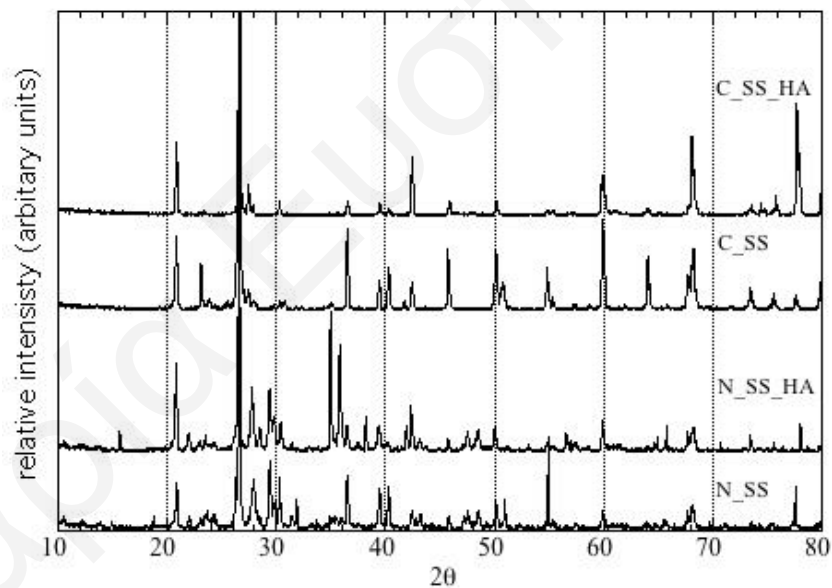
Σχήμα 5.13: Φάσμα UV-Vis διαλύματος ΗΑ πριν και μετά την προσθήκη εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)

Σύμφωνα με τα φάσματα στα Σχήματα 5.12 και 5.13, παρατηρείται ισχυρή προσρόφηση των χουμικών οξέων στη φυσική θαλάσσια άμμο και σχετικά μικρή προσρόφηση στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Ας σημειωθεί ότι στα καθαρά διαλύματα των χουμικών οξέων (πριν την προσρόφηση στα στερεά) ο λόγος E4/E6 βρέθηκε ίσος με 3.7 ± 0.2 και η τιμή αυτή είναι μέσα στο εύρος τιμών ($E4/E6 < 5$ για χουμικά οξέα και $E4/E6 > 6$ για φουλβικά οξέα) που δίνονται στη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο λόγο όσον αφορά τα χουμικά οξέα [Novak et

al., 2001]. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας της προσρόφησης ο λόγος E4/E6 αυξάνεται σε 4.7 ± 0.2 υποδεικνύοντας ότι ευνοείται η προσρόφηση των μεγαλύτερων κολλοειδών σωματιδίων του χουμικού οξέος στην επιφάνεια των σωματιδίων άμμου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο λόγος E4/E6 αυξάνεται με μείωση του μοριακού βάρους των κολλοειδών σωματιδίων του χουμικού οξέος στο διάλυμα [Kim et al., 1990]. Η επικάλυψη των σωματιδίων άμμου με χουμικά οξέα έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στο χρώμα των στερεών, το οποίο γίνεται σκούρο καφέ.

5.3.2 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν για τα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.14 μαζί με τα περιθλασογράμματα των ατόφιων στερεών για σκοπούς σύγκρισης.

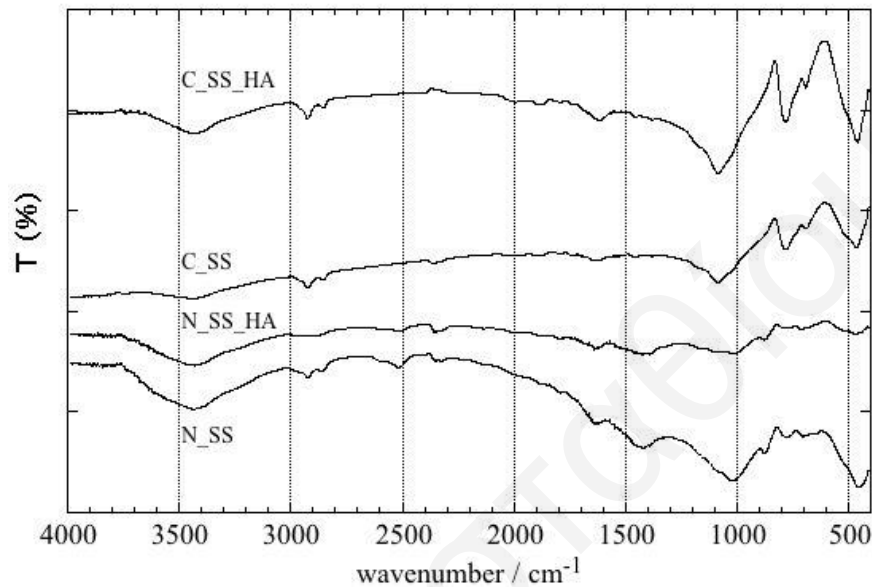


Σχήμα 5.14: Φάσματα XRD επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS_HA και C_SS) άμμου

Σύμφωνα με τα φάσματα του Σχήματος 5.14, υπάρχουν μικρές διαφορές μεταξύ των ατόφιων και επικαλυμμένων με χουμικά οξέα στερεών, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι κρυσταλλικές φάσεις των στερεών δεν αλλοιώνονται σημαντικά παρουσία οργανικής ύλης.

5.3.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Τα υπέρυθρα φάσματα που λήφθηκαν για τα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.15 μαζί με τα υπέρυθρα φάσματα των ατόφιων στερεών για σκοπούς σύγκρισης.

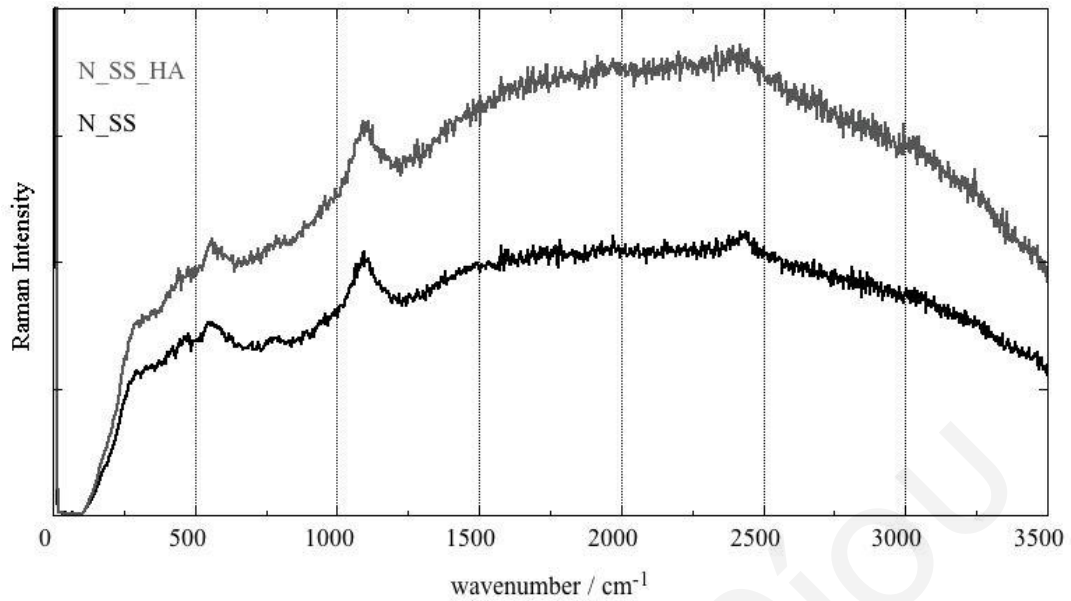


Σχήμα 5.15: Φάσματα FTIR επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS_HA και C_SS) άμμου

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.15, τα φάσματα των στερεών τα οποία επικαλύφθηκαν με χουμικά οξέα είναι πανομοιότυπα με τα φάσματα των μη επικαλυμμένων στερεών, με τη μόνη διαφορά ότι οι εντάσεις κορυφών για τις ανόργανες φάσεις είναι σχετικά ασθενείς. Αυτό υποδεικνύει ότι ουσιαστικά η παρουσία των χουμικών οξέων δεν αλλοιώνει τη χημική σύσταση των στερεών αλλά απλώς επικαλύπτει σε κάποιο βαθμό την επιφάνεια των σωματιδίων άμμου. Επίσης, η απουσία χαρακτηριστικών κορυφών των χουμικών στα φάσματα υποδεικνύει ότι η ποσότητα των χουμικών που προσροφάται στα στερεά είναι μικρή.

5.3.4 Φασματοσκοπία Raman

Το φάσμα Raman που λήφθηκε για την επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια άμμο παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.16 μαζί με τα φάσμα Raman του ατόφιου στερεού για σκοπούς σύγκρισης.



Σχήμα 5.16: Φάσματα Raman επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας (N_SS_HA και N_SS) άμμου

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.16 το φάσμα Raman είναι ίδιο παρουσία και απουσία οργανικής ύλης επιβεβαιώνοντας τις παρατηρήσεις οι οποίες λήφθηκαν από τη φασματοσκοπία FTIR και την περίθλαση ακτίνων-X. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι για την επικαλυμμένη με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμη άμμο δεν λήφθηκαν φάσματα Raman, λόγω του πολύ μικρού ποσοστού προσρόφησης των χουμικών οξέων στο εν λόγω στερεό.

5.3.5 Αναλύσεις Άνθρακα (TOC)

Οι ποσότητες ανόργανου και οργανικού άνθρακα που περιέχονται στα ατόφια και στα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά βρέθηκαν με τη βοήθεια αναλύσεων άνθρακα. Οι ποσότητες ανόργανου άνθρακα στην ατόφια και επικαλυμμένη φυσική θαλάσσια άμμο βρέθηκαν να ισούνται με 4.62 ppm και 3.94 ppm, αντίστοιχα. Ενώ οι αντίστοιχες τιμές για οργανικό άνθρακα είναι 6.91 ppm και 6.54 ppm, αντίστοιχα. Οι ποσότητες οργανικού άνθρακα στη φυσική θαλάσσια άμμο βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες ποσότητες σε θαλάσσια ιζήματα παρόμοιας ορυκτολογικής σύστασης με το υπό μελέτη στερεό [Kumar et al., 2013], ενώ διαφέρουν σημαντικά από τις ποσότητες οργανικού άνθρακα που περιέχονται σε ιζήματα διαφορετικής σύστασης και κυρίως ιζήματα με μικρότερη περιεκτικότητα σε ασβεσίτη [Dong et al., 2005].

Από την άλλη πλευρά οι ποσότητες ανόργανου άνθρακα στην ατόφια και επικαλυμμένη εμπορικά διαθέσιμη άμμο είναι 2.32 ppm και 1.99 ppm, αντίστοιχα. Ενώ οι αντίστοιχες τιμές για οργανικό άνθρακα είναι 3.27 ppm και 3.39 ppm.

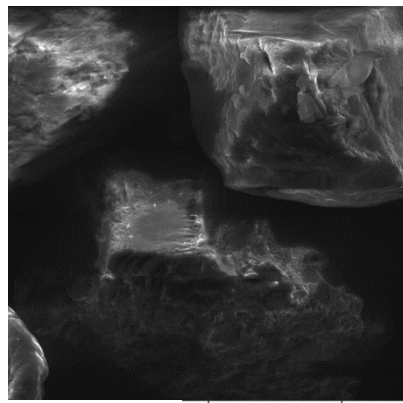
Αν και από τις αναλύσεις άνθρακα θα μπορούσε να εκτιμηθεί εν μέρει η ποσότητα χουμικών οξέων που προσροφήθηκε στα υπό μελέτη στερεά, εντούτοις λόγω του σχετικά μικρού ποσοστού προσρόφησης των χουμικών οξέων στα στερεά δεν κατέσται εφικτή η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των προσροφημένων χουμικών.

5.3.6 Ανθρακοπετρογραφικό Μικροσκόπιο

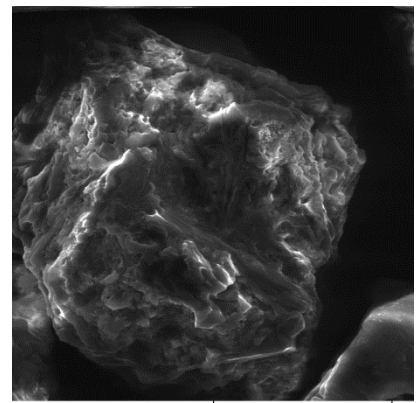
Οι αναλύσεις με το ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο έδειξαν στην περίπτωση της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμης άμμου και συγκεκριμένα σε ορισμένες, ελάχιστες περιπτώσεις πολύ μικρά σωματίδια ($\varnothing < 5 \mu\text{m}$) σχετικά υψηλής ανακλαστικότητας, που πιθανά αντιστοιχούν σε θραύσματα χουμικών οξέων. Αντίθετα, στην περίπτωση της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας άμμου παρατηρήθηκαν σωματίδια οργανικής σύστασης, που αποτελούνται τόσο από χαμηλού μάλλον βαθμού ενανθράκωσης λιγνίτη όσον και άλλων θραυσμάτων του.

5.3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)

Για τη μελέτη της επίδρασης των χουμικών οξέων στην υφή, σχήμα και μέγεθος των σωματιδίων λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX) των επικαλυμμένων με χουμικά οξέα στερεών (Σχήματα 5.17 και 5.18). Λόγω της μικρής ποσότητας χουμικών που προσροφούνται στα στερεά, η ποσοτική τους ανάλυση είναι περιορισμένη. Μετά από πολλές προσπάθειες, επιτεύχθηκε η λήψη φασμάτων EDX μόνο για τα δείγματα επικαλυμμένης φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS_HA), όπου φαίνεται η μεγαλύτερη κατά βάρος αναλογία C προς O από την αντίστοιχη στη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS), κάτι το οποίο προφανώς αποδίδεται στην παρουσία χουμικών. Τα φάσματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.12, του Παραρτήματος, σελ. 200.

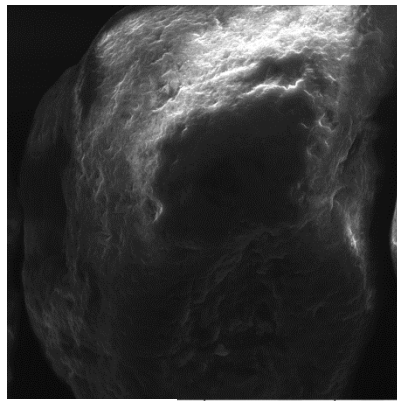


N_SS_HA

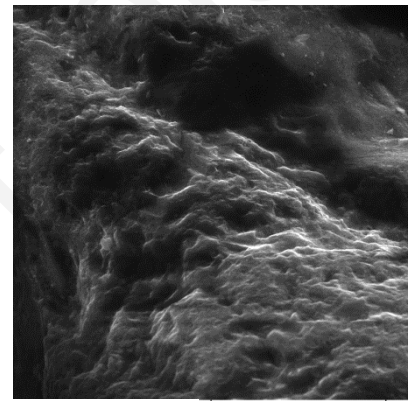


N_SS

Σχήμα 5.17: Φωτογραφίες SEM επικαλυμμένης και μη- φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS_HA και N_SS)



C_SS_HA



C_SS

Σχήμα 5.18: Φωτογραφίες SEM επικαλυμμένης και μη- εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS_HA και C_SS)

Από τις φωτογραφίες SEM των Σχημάτων 5.17 και 5.18, παρατηρείται ότι τόσο η μορφολογία όσο και το μέγεθος των σωματιδίων άμμου δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία χουμικών οξέων.

5.4 Πειράματα Προσρόφησης

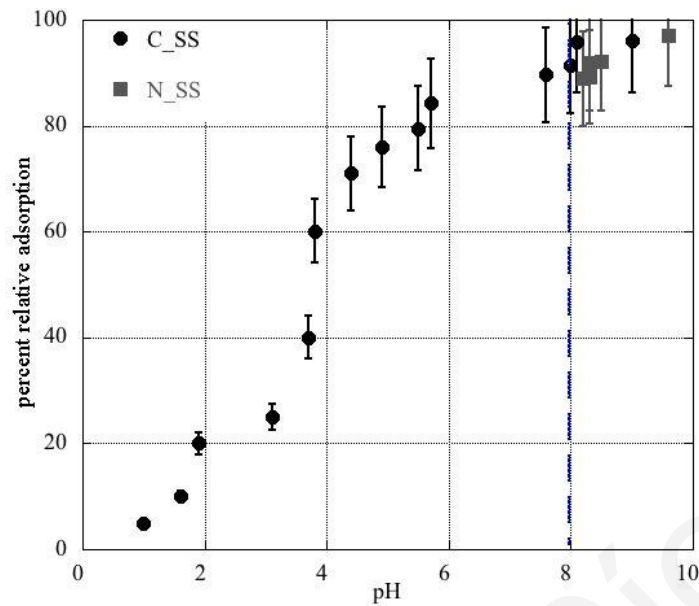
Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης ακτινίδων και αναλόγων τους, σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις (Nd(III)/Eu(III) και U(VI)) σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις ($7 \cdot 10^{-6} \text{ M} \leq [\text{M}] \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) και των ακτινίδων Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^{2+} και UO_2^{2+} σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ($3 \cdot 10^{-15} \text{ M} \leq [\text{M}] \leq 1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$) στα υπό μελέτη δείγματα άμμου. Ας σημειωθεί ότι τα πειράματα σε ψηλές συγκεντρώσεις αποσκοπούν στην εις βάθος κατανόηση και περιγραφή της προσρόφησης στα συγκεκριμένα συστήματα ενώ τα πειράματα προσρόφησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν διεξαχθεί για να κρατηθούν χαμηλά τα επίπεδα ραδιοτοξικότητας των υπό μελέτη ακτινίδων αλλά και επειδή βρίσκονται γενικά πιο κοντά σε πραγματικές συνθήκες ρύπανσης περιβαλλοντικών συστημάτων.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα των μελετών σχετικά με την ανίχνευση και τον ποσοτικό χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών. Οι μελέτες αυτές περιελάμβαναν μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού (LFs), υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φασματοσκοπίας Raman και ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX).

5.4.1 Προσρόφηση Τρισθενών Ακτινίδων/Λανθανίδων (Nd(III), Eu(III))

Επίδραση pH

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση τρισθενών ακτινίδων/λανθανίδων (Nd(III)/Eu(III)) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο. Στο Σχήμα 5.19 απεικονίζεται η επίδραση του pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) στα υπό μελέτη στερεά. Τα πρωτογενή δεδομένα αυτών των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.11, του Παραρτήματος, σελ. 201.

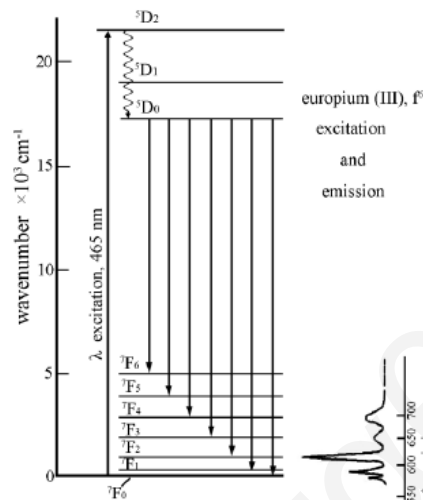


Σχήμα 5.19 : Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.19, η συμπεριφορά του προσροφημένου ευρωπίου στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο μπορεί να διακριθεί σε τρεις διαφορετικές περιοχές. Σε τιμές $\text{pH} < 4$ η (%) σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος είναι πολύ μικρή και οφείλεται σε προσρόφηση του Eu(III) στο οξείδιο πυριτίου και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά (με $\text{pzc} \cong 3 - 4$), που αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό της σύστασης του εμπορικά διαθέσιμου στερεού. Για $4 \leq \text{pH} \leq 8$ η (%) σχετική προσρόφηση παρουσιάζει απότομη αύξηση, υποδεικνύοντας αλλαγή στον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου και επιφάνειας. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η υδρόλυση του Eu(III) μέχρι το pH 8 είναι αμελητέα (βλ. διάγραμμα κατανομής ειδών ευρωπίου, Κεφάλαιο 3.1.5, σελ. 20), αναμένεται το Eu^{3+} να είναι το προεξάρχον είδος στο διάλυμα. Επομένως το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του εμπορικά διαθέσιμου στερεού αναμένεται να αυξάνει ευνοώντας την προσρόφηση των θετικά φορτισμένων ιόντων του Eu(III). Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται για τρισθενείς λανθανίδες και ακτινίδες σε οξείδια μετάλλων, αργιλοπυριτικά ορυκτά, πηλώδη στερεά και φυσική θαλάσσια άμμο [Coppin et al., 2002; Kar et al., 2011; Lee et al., 2011; Lehikoinen et al., 2002; Sinitsyn et al., 2000; Tang and Johannesson, 2005; 2010; Tertre et al., 2008].

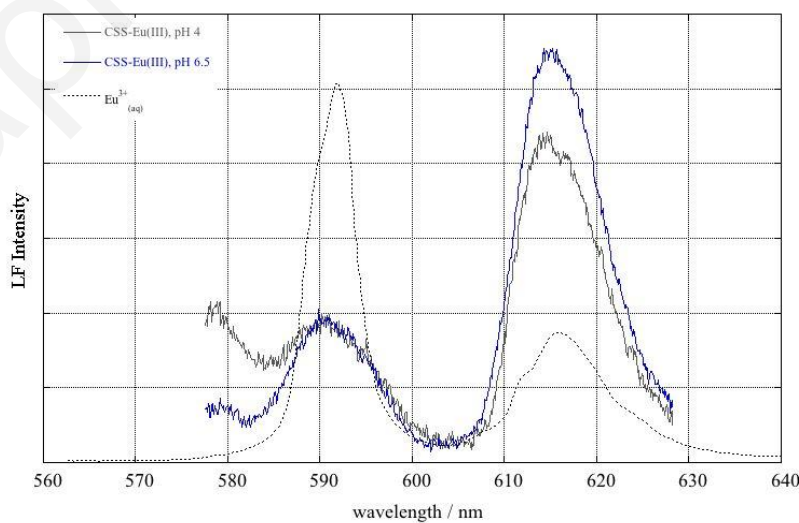
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση του pH στην προσρόφηση ευρωπίου στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο μελετήθηκε και με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φθορισμού (βλ. Σχήμα 5.21).

Στο φάσμα εκπομπής φθορισμού του ευρωπαϊού αναμένονται πέντε κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις της διεγερμένης κατάστασης D, στη βασική κατάσταση F, σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα του ευρωπαϊού. Οι μεταπτώσεις αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.20 [Tan et al., 2010].



Σχήμα 5.20: Ενεργειακό διάγραμμα ευρωπαϊού [Tan et al., 2010]

Από τις κορυφές αυτές, οι χαρακτηριστικές για την προσρόφηση είναι η κορυφή στα 593 nm η οποία αντιστοιχεί στην μετάπτωση ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ και η κορυφή στα 617 nm η οποία αντιστοιχεί στην μετάπτωση ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ και οι οποίες παρουσιάζονται στο φάσμα εκπομπής φθορισμού του ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού στην επιφάνεια της εμπορικά διαθέσιμης άμμου (Σχήμα 5.21).



Σχήμα 5.21: Φάσμα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού σε εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ($I = 0.1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4, 6.5$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda = 395 \text{ nm}$)

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.21 η σχετική ένταση των κορυφών στα 593 nm και 617 nm μεταβάλλεται όταν το ελεύθερο ιόν ευρωπαϊού προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής στα 593 nm και αύξηση της έντασης της κορυφής στα 617 nm, δίνοντας κάποιες ενδείξεις για την προσρόφηση. Ωστόσο ο λόγος των εντάσεων των κορυφών δίνει περαιτέρω πληροφορίες για την προσρόφηση. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.4, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών, I_{593}/I_{617} είναι πολύ μεγαλύτερος στην περίπτωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος, όπου υπάρχουν μόνο μόρια νερού γύρω από το ιόν, σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή στην περίπτωση προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του στερεού.

Πίνακας 5.4: Λόγος εντάσεων κορυφών I_{593}/I_{617} ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού

Σύμπλοκα	I_{593}/I_{617}
Eu^{3+}	2.93
Eu-C_SS_pH 4	0.44
Eu_C_SS_pH 6.5	0.34

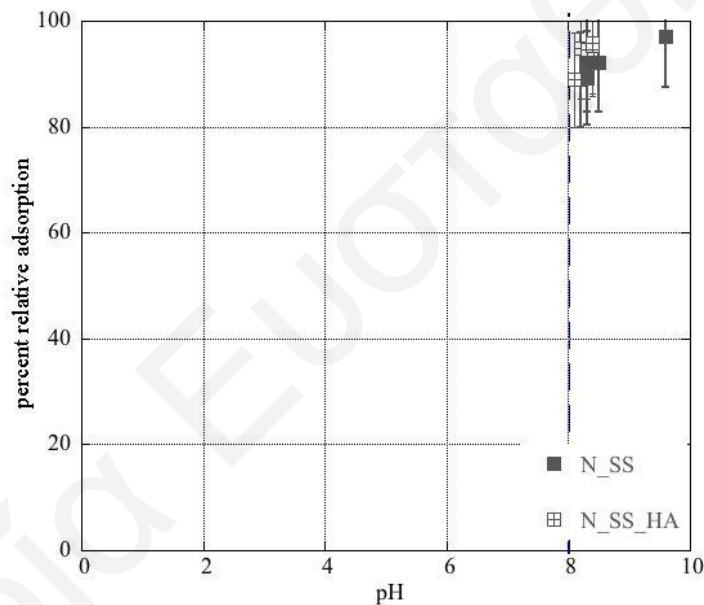
Επιπλέον ένδειξη για την προσρόφηση του ευρωπαϊού στην επιφάνεια της εμπορικά διαθέσιμης άμμου, αποτελεί η εμφάνιση μιας μικρής κορυφής στα 580 nm, η οποία αντιστοιχεί στην μετάπτωση ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Η μετάπτωση αυτή δεν είναι επιτρεπτή σε υδατικά διαλύματα του ευρωπαϊού λόγω της σφαιρικής συμμετρίας του μορίου του με τα μόρια του νερού, γι αυτό και δεν εμφανίζεται στο φάσμα φθορισμού του ελεύθερου ευρωπαϊού [Tan et al., 2010]. Στην περίπτωση προσρόφησης του όμως η μετάπτωση καθίσταται επιτρεπτή και επομένως εμφανίζεται η αντίστοιχη κορυφή.

Όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο, τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά και η προσροφητική ικανότητα του στερεού αυξάνεται σταδιακά από pH 8 μέχρι 10, φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή ίση με ~ 95%. Για $8 \leq \text{pH} \leq 10$ η (%) σχετική προσρόφηση είναι σχεδόν πανομοιότυπη στα δύο στερεά και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε αυτή την περιοχή του pH το μονο-ανθρακικό σύμπλοκο του τρισθενούς ευρωπαϊού (EuCO_3^+) είναι το προεξάρχον είδος στο διάλυμα και προφανώς καθορίζει την προσρόφηση του Eu(III) σχηματίζοντας μάλλον μικτά επιφανειακά σύμπλοκα του τύπου =S-O-EuCO₃ [Tang and Johannesson, 2005; 2010].

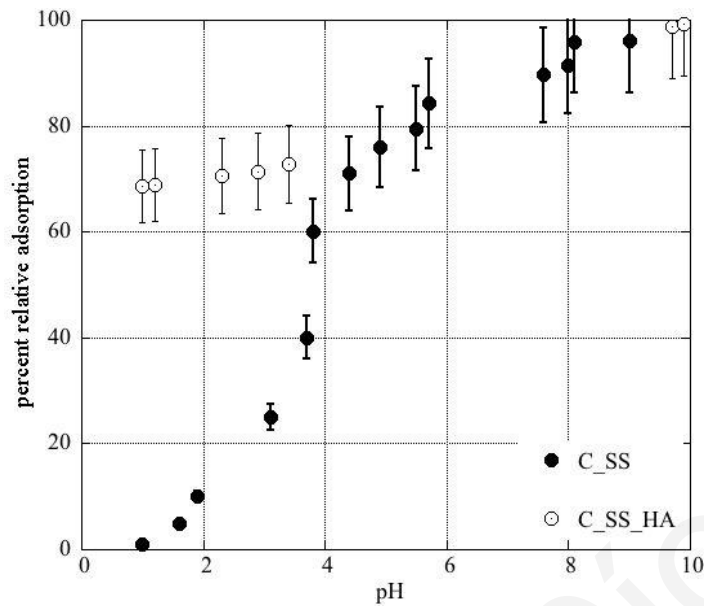
Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν από τη μελέτη επίδρασης pH στην προσρόφηση Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τη συμπεριφορά των τρισθενών μεταλλοϊόντων στα εν λόγω στερεά. Τα πρωτογενή δεδομένα και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων προσρόφησης Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά συνοψίζονται στον Πίνακα 8.13 και Σχήμα 8.13, αντίστοιχα του Παραρτήματος, σελ. 203.

Επίδραση pH παρουσία οργανικής ύλης (HA)

Στα Σχήματα 5.22 και 5.23 παρουσιάζεται η επίδραση του pH παρουσία και μη οργανικής ύλης στην προσρόφηση Eu(III) στη φυσική θαλάσσια (N_SS και N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS και C_SS_HA) άμμο, αντίστοιχα. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.11, του Παραρτήματος, σελ. 201.



Σχήμα 5.22 : Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



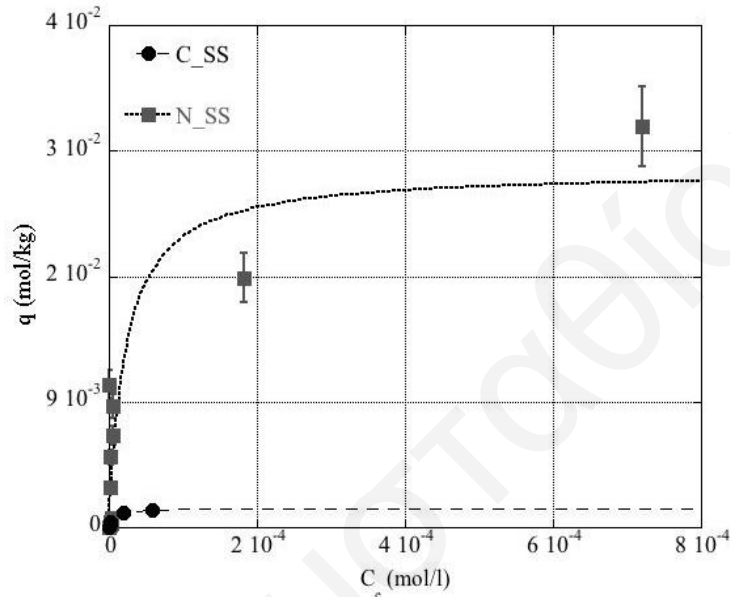
Σχήμα 5.23: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.22 και 5.23, η παρουσία οργανικής ύλης στους υπό μελέτη προσροφητές επηρεάζει την προσροφητική ικανότητά τους για το ευρώπιο μόνο σε χαμηλές τιμές pH έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, λόγω του ότι σε χαμηλότερα pH τα χουμικά οξέα καταβυθίζονται [Davies et al., 2001] και επομένως ευνοείται η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στη στερεά φάση. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προσρόφησης αμερικού σε χαλαζία [Pathak et al., 2007] και καολινίτη [Lee et al., 2011], ευρωπαϊίου σε αλούμινα [Wang et al., 2006] καθώς και ευρωπαϊίου και νεοδυμίου σε καολινίτη, ιλλίτη και μονμορινολίτη [Kornilovich et al., 2000] παρουσία χουμικών οξέων.

Επιπλέον παρατηρείται ότι με αύξηση της τιμής του pH, κατά την παρουσία οργανικής ύλης, αυξάνεται και η (%) σχετική προσρόφηση του μετάλλου στο εμπορικά διαθέσιμο στερεό. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αύξηση του pH οδηγεί στη αποπρωτονίωση των οργανικών ενώσεων και στη διάσταση των καρβοξυλικών οξέων [Tang and Johannesson, 2005].

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου [Eu(III)]₀

Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Eu(III) στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.14, του Παραρτήματος, σελ. 204.



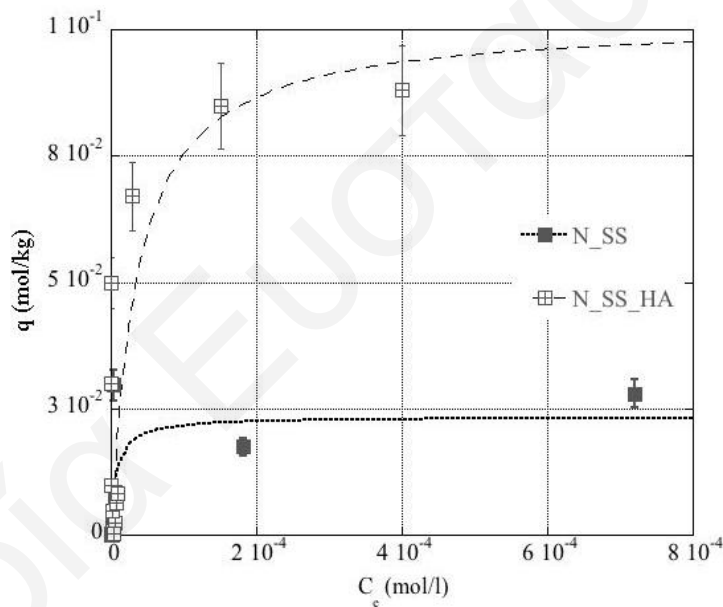
Σχήμα 5.24: Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1$ M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $m = 0.2/2$ g, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η προσροφημένη ποσότητα Eu(III) αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir με πολύ καλά αποτελέσματα ($R^2 = 0.880$ (N_SS-Eu), $R^2 = 0.927$ (C_SS-Eu)), γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των υλικών καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειάς τους. Η q_{\max} της φυσικής θαλάσσιας και της εμπορικά διαθέσιμης άμμου για Eu(III) βρέθηκε ίση με 28.2 mmolEu·kg⁻¹ και 1.3 mmolEu·kg⁻¹, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται η χωρητικότητα της φυσικής θαλάσσιας άμμου είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από της εμπορικά διαθέσιμης άμμου χωρητικότητα, γεγονός το οποίο οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των δύο στερεών. Συγκρίνοντας τη μέγιστη χωρητικότητα των υπό μελέτη στερεών για τρισθενή μεταλλοϊόντα με τις αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η φυσική θαλάσσια άμμος παρουσιάζει παρόμοια χωρητικότητα με τον ιλλίτη (40.0 mmolEu·kg⁻¹) [Bradbury et al., 2005], ενώ η εμπορικά διαθέσιμη άμμος παρουσιάζει παρόμοια χωρητικότητα με το καολινίτη (1.2 mmolEu·kg⁻¹) [Kang and Hahn,

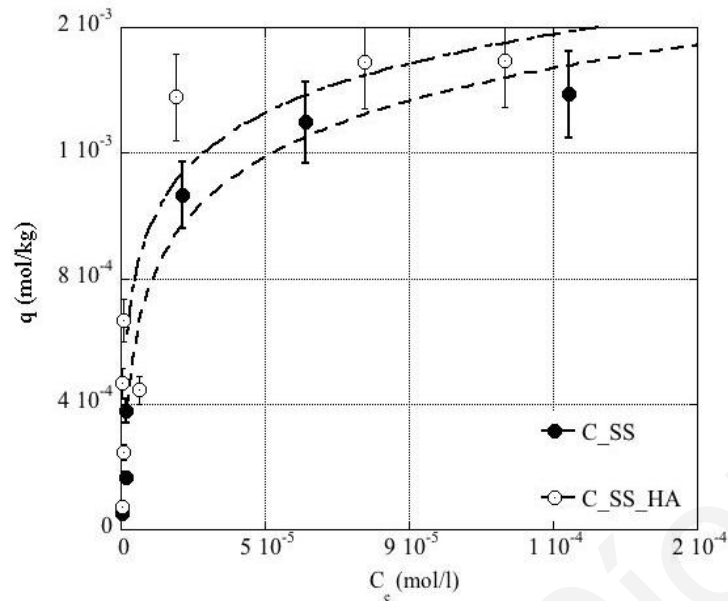
2004] και την αλούμινα ($8.0 \text{ mmolEu} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Wang et al., 2006]. Αντιθέτως και τα δύο υπό μελέτη στερεά παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από την πυρίτια ($0.01 \text{ mmolEu} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Kosmulski, 1997] και μικρότερη από τα οξείδια μαγγανίου και σιδήρου ($296 \cdot 10^3 \text{ mmolEu} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Kong et al., 2014].

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου $[\text{Eu(III)}]_0$ παρουσία οργανικής ύλης (HA)

Στα Σχήματα 5.25 και 5.26 παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Eu(III) στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος παρουσία και μη οργανικής ύλης στη φυσική θαλάσσια (N_{SS} και N_{SS_HA}) και εμπορικά διαθέσιμη (C_{SS} και C_{SS_HA}) άμμο, αντίστοιχα. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.14, του Παραρτήματος, σελ. 204.



Σχήμα 5.25: Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε ατόφια (N_{SS}) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_{SS_HA}) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\text{τος}} = 20 \text{ ml}$, $m = 0.2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



Σχήμα 5.26: Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.25 και 5.26 η προσροφημένη ποσότητα Eu(III) αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir με πολύ καλά αποτελέσματα ($R^2 = 0.920$ (N_SS_HA-Eu), $R^2 = 0.980$ (C_SS_HA-Eu)), γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των υλικών καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειάς τους. Η q_{\max} της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας και της εμπορικά διαθέσιμης άμμου για Eu(III) βρέθηκε ίση με $87.7 \text{ mmolEu} \cdot \text{kg}^{-1}$ και $1.4 \text{ mmolEu} \cdot \text{kg}^{-1}$, αντίστοιχα. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αυτά, προκύπτει ότι η επικάλυψη της φυσικής θαλάσσιας άμμου με οργανική ύλη επιδρά σημαντικά στη μέγιστη χωρητικότητα του στερεού γεγονός το οποίο αποδίδεται στην μεγάλη συμπλοκοποιητική ικανότητα των χουμικών οξέων τα οποία προσροφούνται στο φυσικό δείγμα.

Ανάλογα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με Nd δίνουν παρόμοιες τιμές χωρητικότητας για τα δύο στερεά, επιβεβαιώνοντας έτσι τη χωρητικότητα των εν λόγω στερεών για τρισθενείς λανθανίδες. Τα πρωτογενή δεδομένα και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων προσρόφησης Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά συνοψίζονται στον Πίνακα 8.16 και Σχήμα 8.14, αντίστοιχα του Παραρτήματος, σελ. 206 και 208, αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι τα δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων του Eu(III) προσομοιώθηκαν και με τις ισόθερμους Freundlich και Dubinin-Radushkevich, τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5.

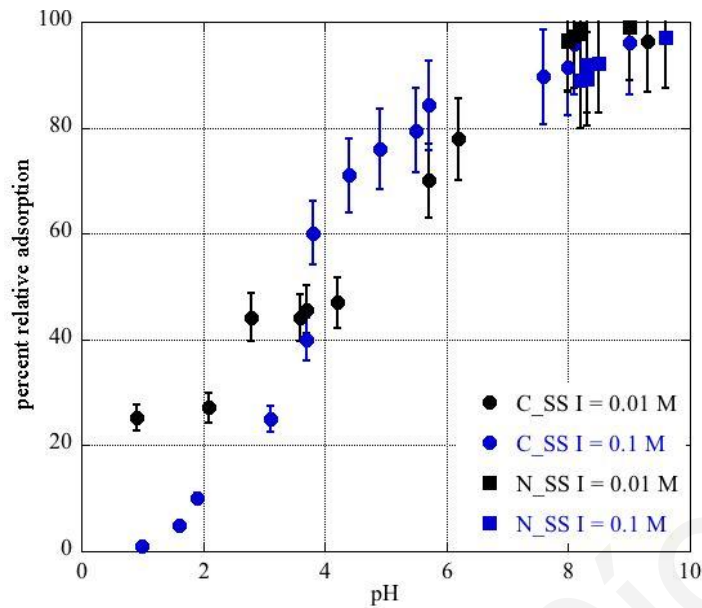
Πίνακας 5.5: Παράμετροι προσομοίωσης και γραμμικότητα για τρεις διαφορετικές ισόθερμους του ευρωπαϊού για τα υπό μελέτη στερεά

Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
q_{\max} (mol·kg ⁻¹)	K_L (x 10 ⁵) (l·kg ⁻¹)	R ²	K_f	n	R ²	q_{\max} (mol·kg ⁻¹)	E (kJ·mol ⁻¹)	R ²
<i>N_SS</i>								
0.028±0.006	1.28±0.97	0.88	0.40±0.2	2.73±0.5	0.64	15.6±1.0	27.1±2.7	0.96
<i>C_SS</i>								
0.001±0.000	1.47±0.36	0.93	0.03±0.0	3.08±0.7	0.90	15.0±1.1	26.1±2.6	0.96
<i>N_SS_HA</i>								
0.09±0.019	0.28±0.18	0.92	2.26±2.0	2.51±0.6	0.64	18.3±1.0	31.0±3.1	0.96
<i>C_SS_HA</i>								
0.001±0.000	2.51±1.64	0.98	0.02±0.0	3.72±0.9	0.80	15.7±1.0	27.3±2.7	0.95

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.5, τα πειραματικά δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος προσομοιώνονται ικανοποιητικά και με τις τρεις ισόθερμους, δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα για τις ισόθερμους Langmuir και Dubinin-Radushkevich. Επιπλέον παρατηρείται ότι η υπολογιζόμενη από την ισόθερμο Dubinin-Radushkevich ενέργεια της προσρόφησης ($E > 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), υποδεικνύει χημειορόφηση του μεταλλοϊόντος σε όλα τα υπό μελέτη στερεά [Atun et al., 1996; Nguyen and Do, 2001].

Επίδραση ιοντικής ισχύος (I)

Στο Σχήμα 5.27 απεικονίζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (*N_SS*) και εμπορικά διαθέσιμη (*C_SS*) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.17, του Παραρτήματος, σελ. 209.



Σχήμα 5.27: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Eu(III)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 0.2/2$ g, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)

Από το Σχήμα 5.27, παρατηρείται ότι σε πολύ χαμηλές τιμές pH η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση του Eu(III) στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο είναι σημαντική, υποδεικνύοντας σαφώς ότι η δέσμευση του Eu(III) στην επιφάνεια του στερεού οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Αντιθέτως σε τιμές $pH > 4$ η επίδραση της ιοντικής ισχύος είναι σχεδόν αμελητέα υποδεικνύοντας ότι η δέσμευση του Eu(III) στην επιφάνεια του στερεού οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις διαφορετικές επιφανειακές ομάδες του στερεού που ρυθμίζουν την προσρόφηση στην όξινη (=SiOH) και ουδέτερη/αλκαλική (=Fe-OH, =Mn-OH) περιοχή του pH. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων ερευνητών τα οποία προέκυψαν από πειράματα προσρόφησης αμερικού σε χαλαζία [Pathak and Choprin, 2007] και ευρωπίου σε πηλώδη στερεά [Tertre et al., 2008].

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται φασματοσκοπικά και από τις μετρήσεις φθορισμού στο εν λόγω στερεό (βλ. Κεφάλαιο 5.4.1, σελ. 100). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.21 (σελ. 102) με αύξηση του pH από 4 σε 6.5, παρατηρείται αύξηση της έντασης της κορυφής στα 617 nm και επομένως μείωση του λόγου των εντάσεων των κορυφών (I_{593}/I_{617}) (βλ. Πίνακα 5.4, σελ. 103), γεγονός το οποίο πιθανό να οφείλεται σε διαφορετικό τρόπο δέσμευσης του ευρωπίου στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο σε χαμηλές τιμές pH [Tan et al., 2010].

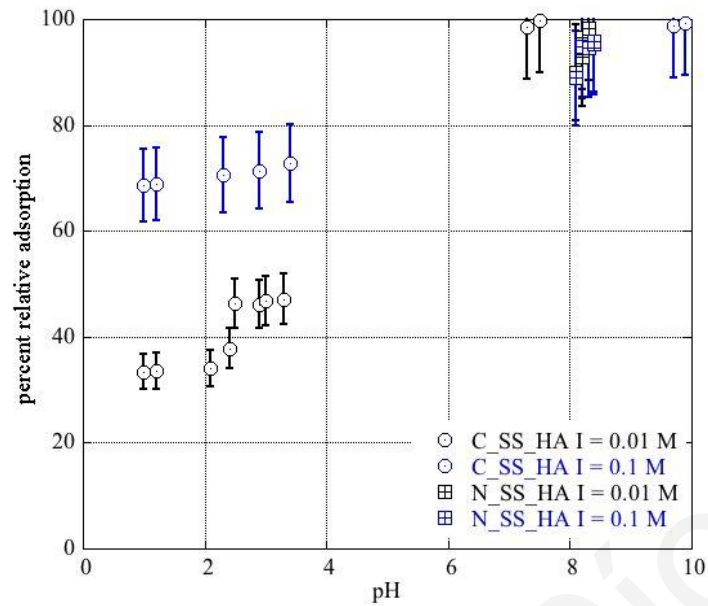
Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα τα οποία εξάχθηκαν κατά την προσρόφηση ευρωπαϊού σε μονομορινολίτη και άλλα ορυκτά [Kowal-Fouchard et al., 2004; Rabung et al., 2005; Tertre et al., 2006].

Όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο, παρατηρείται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση του Eu(III) στο υπό μελέτη στερεό είναι σχεδόν αμελητέα, υποδεικνύοντας σαφώς ότι η δέσμευση του Eu(III) στην επιφάνεια του στερεού οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα εν λόγω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προσρόφησης ευρωπαϊού και αμερικιού σε πηλώδη και πυριτικά ορυκτά [Pathak and Choppin, 2007; Sakuragi et al., 2002; Wang et al., 2001; Wang et al., 2006; Wenming et al., 2001], καθώς και με τα αποτελέσματα προσρόφησης λανθανίδων σε φυσική θαλάσσια άμμο [Tang and Johannesson, 2005; 2010].

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά η οποία πραγματοποιήθηκε στο βέλτιστο pH (pH 8 για τη φυσική θαλάσσια και pH 6 για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο). Τα πρωτογενή δεδομένα και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων προσρόφησης Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά συνοψίζονται στον Πίνακα 8.19 και Σχήμα 8.15, αντίστοιχα του Παραρτήματος, σελ. 213 και 214, αντίστοιχα.

Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) και οργανικής ύλης (HA)

Στο Σχήμα 5.28 απεικονίζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS και N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS και C_SS_HA) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.17, του Παραρτήματος, σελ. 209.



Σχήμα 5.28: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Eu(III) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Eu(III)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 0.2/2$ g, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)

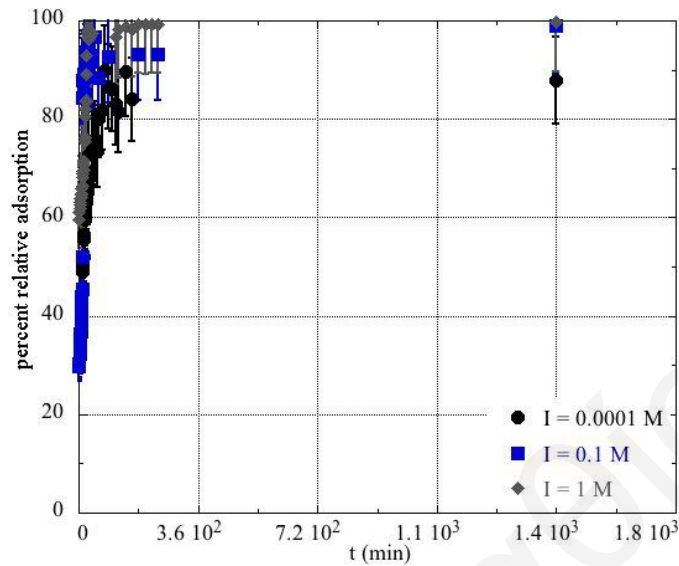
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.28, η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση του Eu(III) στην επικαλυμμένη με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμη άμμο είναι σημαντική μόνο σε χαμηλές τιμές pH υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Από την άλλη η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση του Eu(III) σε υψηλές τιμές pH είναι αμελητέα υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από τα πειράματα προσρόφησης αμερικού και ευρωπαϊίου σε αλούμινα παρουσία οργανικής ύλης [Allard et al., 1989].

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από την επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά. Τα πρωτογενή δεδομένα και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων προσρόφησης Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά συνοψίζονται στον Πίνακα 8.19 και Σχήμα 8.16, αντίστοιχα του Παραρτήματος, σελ. 213 και 214, αντίστοιχα.

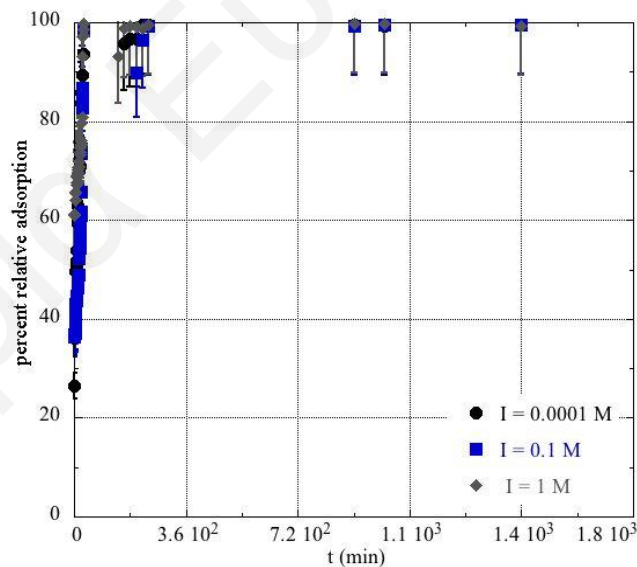
Επίδραση χρόνου επαφής (t)

Στα Σχήματα 5.29 και 5.30 παρουσιάζονται τα γραφήματα της (%) σχετικής προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα ως

συνάρτηση του χρόνου για τρεις ιοντικές ισχύες ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M). Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.20, του Παραρτήματος, σελ. 215.



Σχήμα 5.29: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_{SS}) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[Eu(III)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)



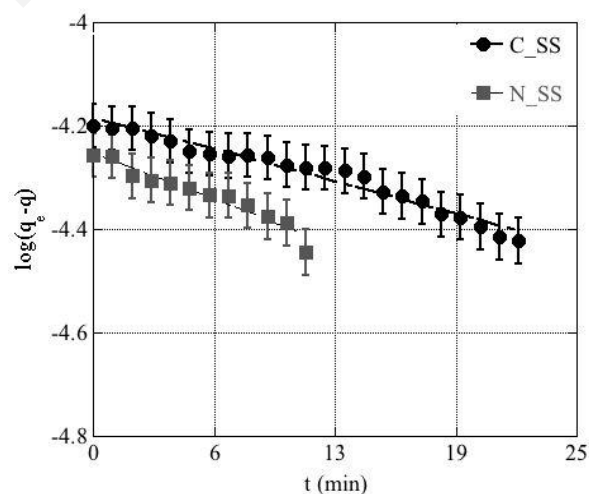
Σχήμα 5.30: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Eu(III) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_{SS}) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[Eu(III)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)

Όπως παρατηρείται από τα Σχήματα 5.29 και 5.30, η προσρόφηση Eu(III) στα υπό μελέτη στερεά είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία με την αποκατάσταση της ισορροπίας να επέρχεται στα πρώτα 30 λεπτά. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι τα υπό μελέτη στερεά είναι μη

πορώδη, παρατήρηση η οποία επιβεβαιώνεται από τη μελέτη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου που διεξήχθηκε (βλ. Κεφάλαιο 5.1.2, σελ. 81). Επομένως δεν πραγματοποιούνται ρυθμορυθμιστικά φαινόμενα διάχυσης στους πόρους των στερεών και έτσι η προσρόφηση ευρωπίου στα στερεά λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνειά τους. Επίσης τα πειραματικά δεδομένα σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με μελέτες επίδρασης του χρόνου επαφής κατά την προσρόφηση ευρωπίου και άλλων λανθανίδων σε φυσική θαλάσσια άμμο [Tang and Johannesson, 2005].

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από την επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά. Τα πρωτογενή δεδομένα και τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων προσρόφησης Nd(III) στα υπό μελέτη στερεά συνοψίζονται στον Πίνακα 8.22 και Σχήματα 8.17 και 8.18, αντίστοιχα του Παραρτήματος, σελ. 221 και 225/226.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής της προσρόφησης ευρωπίου σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, προσομοιώθηκαν με πρώτης τάξης κινητική και συγκεκριμένα με την κινητική κατά Lagergren, (βλ. πρωτογενή δεδομένα και ορισμό κινητικής Lagergren στον Πίνακα 8.23 του Παραρτήματος, σελ. 226 και σελ. 246, αντίστοιχα) [Demetriou and Pashalidis, 2011; Ho, 2004; Lagergren, 1898]. Με χρήση της εξίσωσης αυτής, παρασκευάστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 5.31.

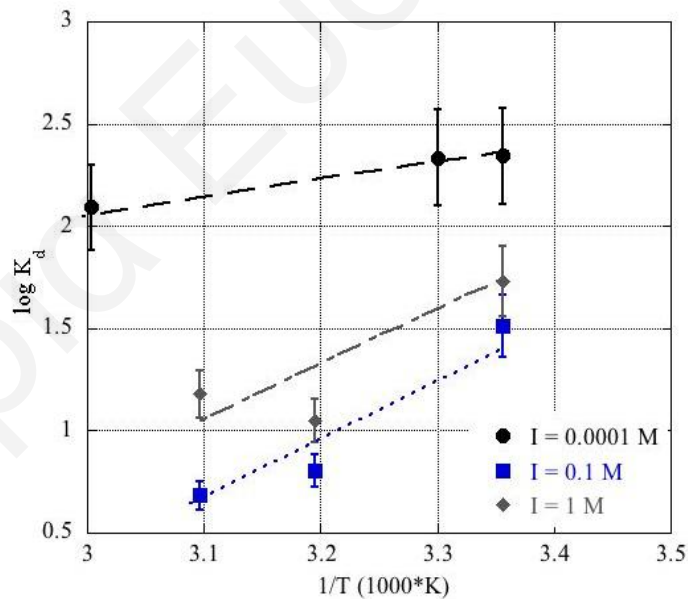


Σχήμα 5.31: Διάγραμμα Lagergren της προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

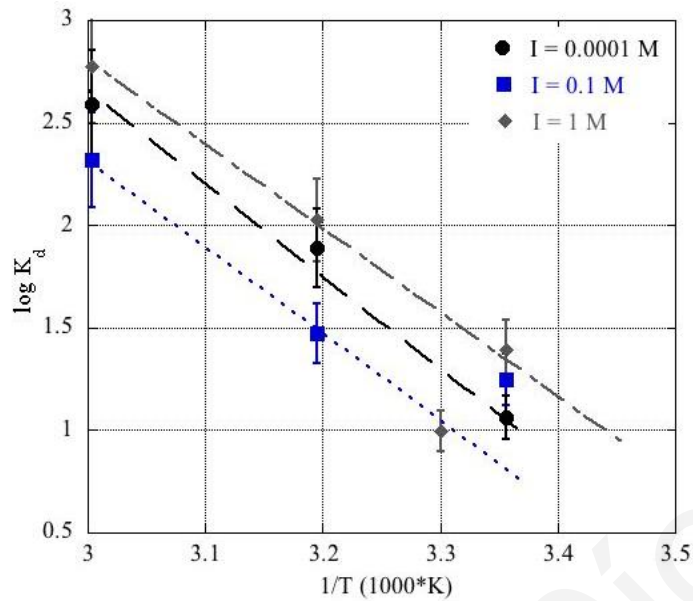
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.31, υπάρχει ένα στάδιο αντίδρασης το οποίο οδηγεί τα επιφανειακά είδη του ευρωπίου στα επιφανειακά σωματίδια. Οι κινητικές σταθερές (k_{ad}) της προσρόφησης ευρωπίου στη φυσική θάλασσα και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, στους 25 °C και στο βέλτιστο pH, βρέθηκαν ίσες με $k_{adN_SS} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ και $k_{adC_SS} = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, αντίστοιχα. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η τιμή των σταθερών αυτών είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες οι οποίες αφορούν προσρόφηση ευρωπίου σε διάφορα ορυκτά [Konstantinou and Pashalidis, 2008; 2010].

Επίδραση θερμοκρασίας (T)

Στα Σχήματα 5.32 και 5.33 παρουσιάζονται τα γραφήματα του λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής (K_d) της προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θάλασσα (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα, ως προς τη θερμοκρασία ($1/T$), σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.25, του Παραρτήματος, σελ. 229.



Σχήμα 5.32: Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Eu(III) σε φυσική θάλασσα (N_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2 \text{ g}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



Σχήμα 5.33: Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Eu(III) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο (I = 0.0001 M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau_{05}} = 20$ ml, $[Eu(III)]_0 = 10^{-5}$ M, m = 2 g, t = 1 ημέρα)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.32 και 5.33, με αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος προσρόφησης η τιμή του παράγοντα K_d μειώνεται στη φυσική θαλάσσια και αυξάνεται στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο, δείχνοντας ότι η ποσότητα του ευρωπίου η οποία προσροφάται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών μειώνεται και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 5.6, παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών ΔH° , ΔS° και ΔG° , οι οποίες εξάγονται από τα δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων με τα υπό μελέτη στερεά.

Πίνακας 5.6: Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης Eu(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

298 K	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
N_SS			
I = 0.0001 M	-14.0	-3.00	-0.91
I = 0.1 M	-63.0	-185	-55.1
I = 1.0 M	-44.0	-118	-35.2
C_SS			
I = 0.0001 M	88.8	299	-89.0
I = 0.1 M	58.9	220	-65.5
I = 1.0 M	88.9	320	-95.3

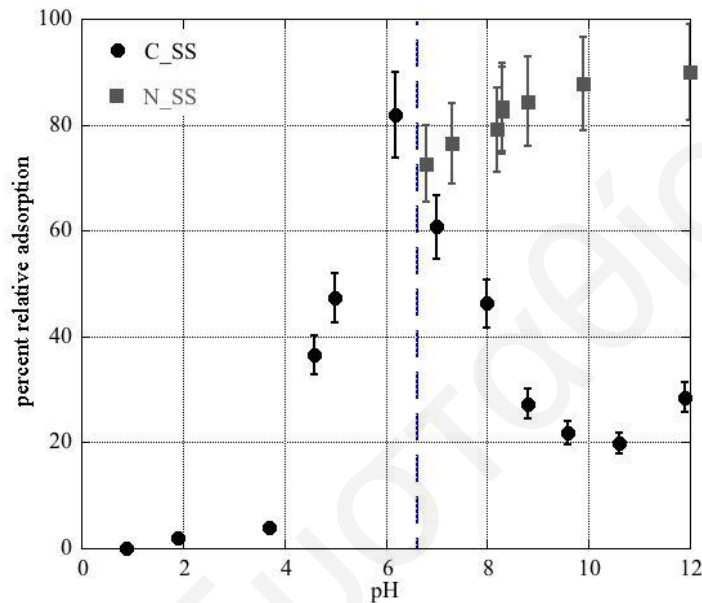
Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 5.6, για την περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των θερμοδυναμικών σταθερών των διαλυμάτων με υψηλές ιοντικές ισχύες ($I = 0.1 \text{ M}$ και $I = 1.0 \text{ M}$) και των αντίστοιχων τιμών για τα διαλύματα με πολύ χαμηλή ιοντική ισχύ ($I = 0.0001 \text{ M}$). Το φαινόμενο αυτό πιθανό να οφείλεται στο σχηματισμό διαφορετικών φάσεων σε υψηλές ιοντικές ισχύες, παρά στο σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Από την άλλη πλευρά αυτό δεν συμβαίνει για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο μάλλον λόγω της απλούστερης σύστασής της.

Επιπλέον παρατηρείται ότι στη φυσική θαλάσσια άμμο η αντίδραση προσρόφησης είναι εξώθερμη ενώ στην εμπορικά διαθέσιμη ενδόθερμη. Παρόλο όμως των θετικών τιμών του ενθαλπικού παράγοντα στην περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου η προσρόφηση ευρωπίου και στα δυο υπό μελέτη στερεά είναι αυθόρμητη διαδικασία ($\Delta G < 0$).

5.4.2 Προσρόφηση Εξασθενών Ακτινιδών (U(VI))

Επίδραση pH

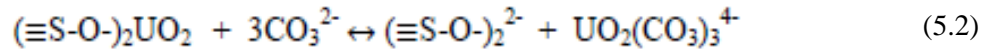
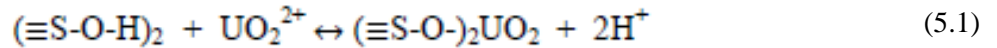
Στο Σχήμα 5.34 απεικονίζεται η επίδραση του pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα αυτών των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.12, του Παραρτήματος, σελ. 202.



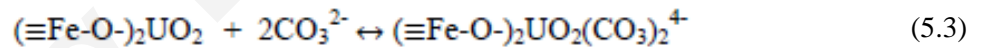
Σχήμα 5.34: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.34, το βέλτιστο pH προσρόφησης του U(VI) στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο είναι το pH 6 ($80 \pm 10 \%$). Σε τιμές pH > 6 η (%) σχετική προσρόφηση μειώνεται με αύξηση του pH και φθάνει σε μια ελάχιστη τιμή ($20 \pm 10 \%$) για pH~12. Σε τιμές pH < 6 η (%) σχετική προσρόφηση μειώνεται με τη μείωση του pH και φθάνει σε μια ελάχιστη τιμή ($10 \pm 10 \%$) για pH~1. Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται για την προσρόφηση ουρανίου στην επιφάνεια καολινίτη, δουνίτη και γκιψίτη [Barger and Koretsky, 2011; Hongxia et al., 2005; Konstantinou et al., 2007]. Στην όξινη περιοχή pH κυρίαρχα είδη του ουρανίου είναι το UO_2^{2+} και UO_2OH^+ (βλ. διάγραμμα κατανομής ειδών ουρανίου, Κεφάλαιο 3.2, σελ. 24). Για το λόγο αυτό σε χαμηλές τιμές pH (pH < 6), παρατηρείται μείωση της προσρόφησης των θετικά φορτισμένων ειδών ουρανίου στην επιφάνεια του προσροφητή, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης πρωτονίων στο διάλυμα, η οποία οδηγεί σε σταδιακή πρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων και αποσταθεροποίηση των προσροφημένων ειδών. Αντιθέτως στην αλκαλική περιοχή (pH > 7),

η προσρόφηση μειώνεται εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης των ανθρακικών, τα οποία σχηματίζουν ανθρακικά σύμπλοκα ουρανίου, σταθεροποιώντας το ουράνιο στο διάλυμα. Οι αντίστοιχες αντιδράσεις περιγράφονται από τις εξισώσεις 5.1 και 5.2, αντίστοιχα.



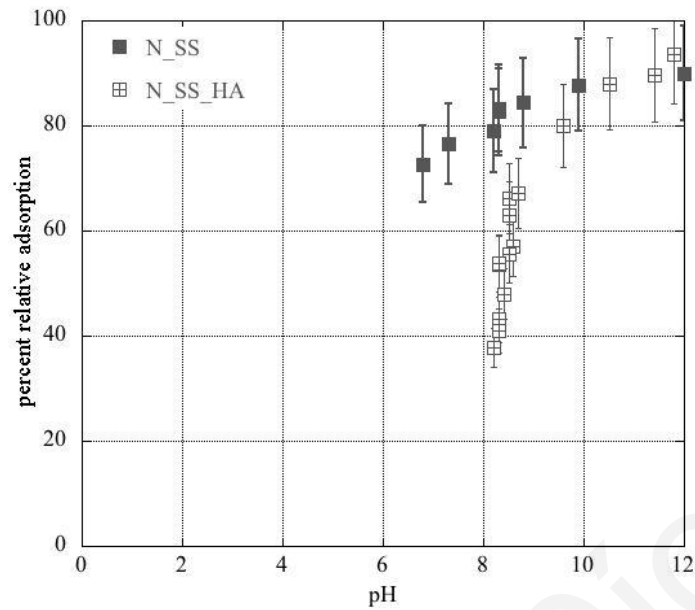
Όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο, τα αποτελέσματα είναι πολύ διαφορετικά από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.34, στη φυσική θαλάσσια άμμο η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται σταδιακά από pH 7 μέχρι 10, φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή ίση με $90 \pm 10 \%$, όπου και παραμένει σταθερή μέχρι pH 12. Παραδόξως ο σχηματισμός των υδατικών ανθρακικών συμπλόκων του ουρανίου σε αυτές τις τιμές pH δεν επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος, υποδεικνύοντας προφανώς το σχηματισμό μικτών επιφανειακών συμπλόκων στην επιφάνεια των (οξο)υδροξειδίων του σιδήρου της φυσικής θαλάσσιας άμμου, τα οποία ανταγωνίζονται αποτελεσματικά τα υδατικά σύμπλοκα (εξίσωση 5.3). Ο σχηματισμός μικτών επιφανειακών συμπλόκων έχει παρατηρηθεί με φασματοσκοπικές τεχνικές FTIR και EXAFS [Bargar et al., 2000; Ulrich et al., 2006].



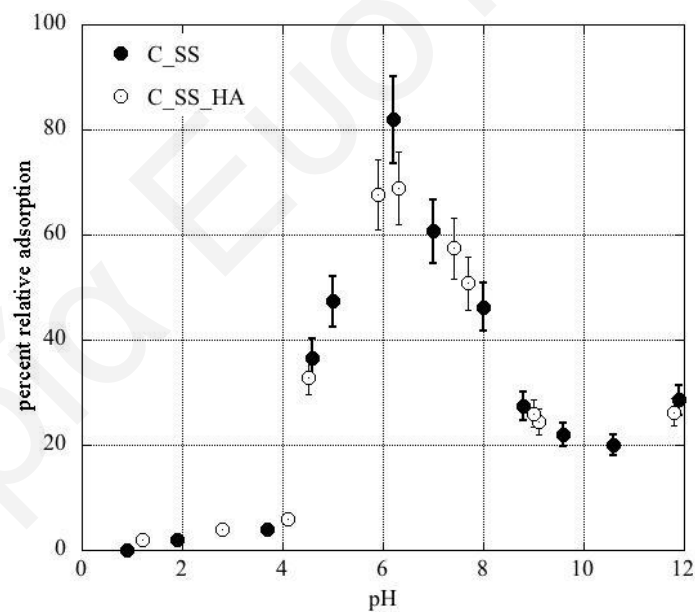
Η αυξημένη προσροφητική ικανότητα της φυσικής θαλάσσιας άμμου θα μπορούσε να αποδοθεί επίσης στην παρουσία ασβεστίτη και οξειδίων μαγγανίου στο εν λόγω στερεό. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά την προσρόφηση ουρανίου στις φάσεις αυτές παρουσιάζονται ειδικές αλληλεπιδράσεις [Elzinga et al., 2004; Wang et al., 2013], οι οποίες οδηγούν σε αυξημένη προσροφητική ικανότητα των στερεών φάσεων.

Επίδραση pH παρουσία οργανικής ύλης (HA)

Στα Σχήματα 5.35 και 5.36 παρουσιάζεται η επίδραση του pH παρουσία και μη οργανικής ύλης στην προσρόφηση του U(VI) στη φυσική θαλάσσια (N_SS και N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS και C_SS_HA) άμμο, αντίστοιχα. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.12, του Παραρτήματος, σελ. 202.



Σχήμα 5.35: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



Σχήμα 5.36: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)

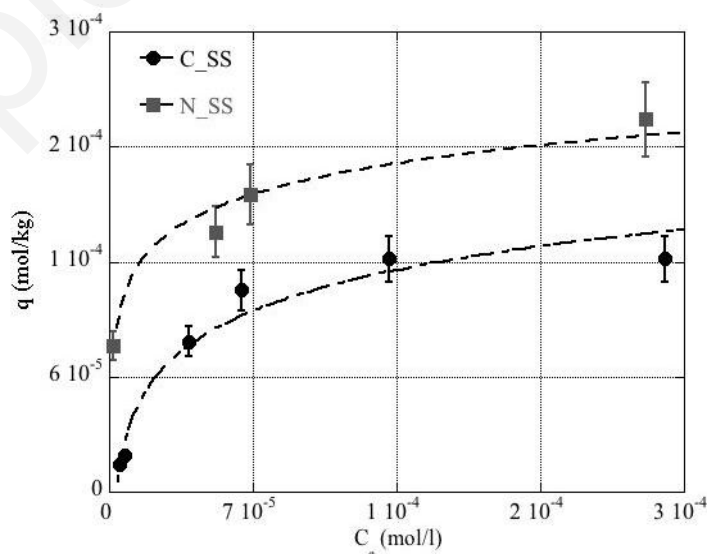
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.35, όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο, η επικάλυψη με οργανική ύλη των επιφανειακών ομάδων του στερεού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του στερεού για το ουράνιο, για τιμές pH μέχρι 9. Το φαινόμενο αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των υδατικών χουμικών συμπλόκων

του ουρανίου σε αυτές τις τιμές pH επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος, υποδεικνύοντας έτσι το γεγονός ότι ο σχηματισμός των υδατικών συμπλόκων υπερισχύει έναντι του σχηματισμού των μικτών επιφανειακών συμπλόκων στην επιφάνεια του επικαλυμμένου με χουμικά οξέα φυσικού δείγματος. Από την άλλη από pH 9 μέχρι 12, εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης ανθρακικών στο σύστημα, τα επιφανειακά σύμπλοκα σταθεροποιούνται περισσότερο έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προσρόφησης ουρανίου σε καολινίτη παρουσία χουμικών και φουλβικών οξέων [Barger and Koretsky, 2011; Sachs and Bernhard, 2008].

Αντιθέτως όσον αφορά την επικαλυμμένη με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμη άμμο (Σχήμα 5.36), το στερεό αυτό παρουσιάζει παρόμοια προσροφητική ικανότητα με το ατόφιο στερεό, με βέλτιστο pH προσρόφησης του U(VI) το pH 6 ($70 \pm 10 \%$). Αυτό πιθανό να οφείλεται στη μικρή ποσότητα χουμικών οξέων που προσροφήθηκε στο εν λόγω στερεό.

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου $[U(VI)]_0$

Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζεται η επίδραση αρχικής συγκέντρωσης U(VI) σε (%) σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.15, του Παραρτήματος, σελ. 205.

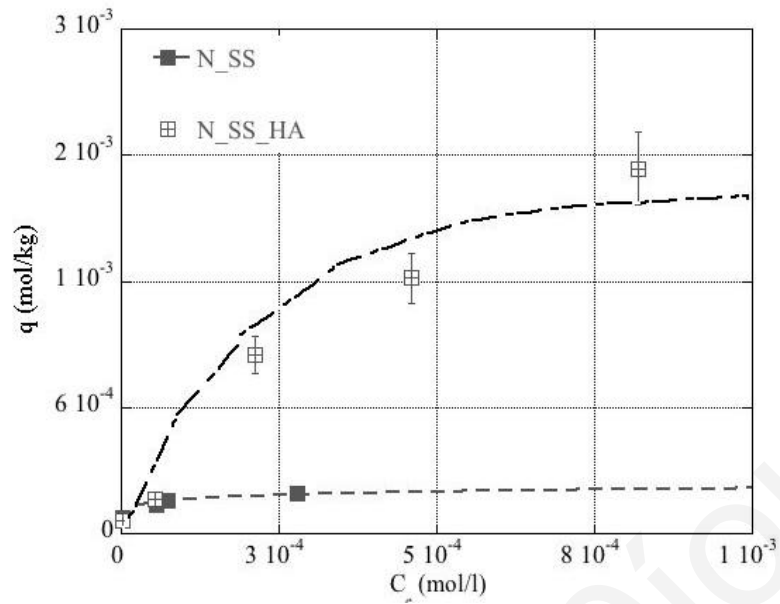


Σχήμα 5.37: Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau_{05}} = 20 \text{ ml}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

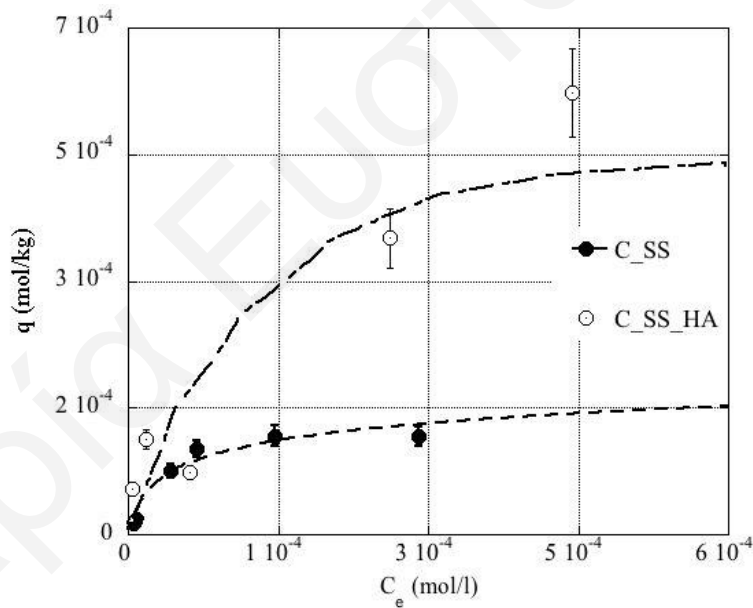
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.37, η προσροφημένη ποσότητα ουρανίου αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο προσομοιώνονται ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir, με πολύ καλά αποτελέσματα ($R^2 = 0.959$ (N_SS-U) και $R^2 = 0.997$ (C_SS-U)) γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των υλικών καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας τους. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου για U(VI) βρέθηκε ίση με $0.2 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$ και $0.1 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$, αντίστοιχα. Ας σημειωθεί ότι σε τιμές pH οι οποίες είναι σημαντικές για το θαλάσσιο περιβάλλον, δηλαδή $\text{pH} \sim 8$, η φυσική θαλάσσια άμμος παρουσιάζει σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη χωρητικότητα από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο λόγω της διαφορετικής σύστασης των δύο στερεών. Συγκρίνοντας τη μέγιστη χωρητικότητα των υπό μελέτη στερεών για εξασθενή μεταλλοϊόντα με τις αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι και τα δύο υπό μελέτη στερεά παρουσιάζουν παρόμοια χωρητικότητα με τον ασβεστίτη ($0.10 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$) και την πυρίτια ($0.40 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Dong et al., 2005; Hongxia and Zuyi, 2002]. Αντιθέτως τα στερεά αυτά παρουσιάζουν πολύ μικρότερη χωρητικότητα από τον γκαιτίτη ($607.00 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Yusan and Erenturk, 2011] και μεγαλύτερη από θαλάσσια ιζήματα διαφόρων περιοχών ($0.007 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$ και $\sim 0.002 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Kumar et al., 2013; Um et al., 2007].

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου [U(VI)]₀ παρουσία οργανικής ύλης (HA)

Στα Σχήματα 5.38 και 5.39 παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης U(VI) στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος παρουσία και μη οργανικής ύλης στη φυσική θαλάσσια (N_SS και N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS και C_SS_HA) άμμο, αντίστοιχα. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.15, του Παραρτήματος, σελ. 205.



Σχήμα 5.38: Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



Σχήμα 5.39: Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.38 και 5.39 η προσροφημένη ποσότητα ουρανίου αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης U(VI) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο προσομοιώνονται ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir, με πολύ καλά αποτελέσματα ($R^2 = 0.929$ (N_SS_HA-U) και $R^2 = 0.981$ (C_SS_HA-U)) γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των υλικών καθορίζεται από τον

αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας τους. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου για U(VI) βρέθηκε ίση με $8.5 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$ και $0.9 \text{ mmolU} \cdot \text{kg}^{-1}$, αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται η χωρητικότητα της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας άμμου είναι μεγαλύτερη από της επικαλυμμένης με χουμικά οξέα εμπορικά διαθέσιμης άμμου χωρητικότητα. Επίσης παρατηρείται ότι η χωρητικότητα των επικαλυμμένων με χουμικά οξέα στερεών είναι μεγαλύτερη από τη χωρητικότητα των ατόφιων στερεών, γεγονός το οποίο οφείλεται στην παρουσία της οργανικής ύλης, κυρίως στην περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου.

Ας σημειωθεί ότι τα δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων του U(VI) προσομοιώθηκαν και με τις ισόθερμους Freundlich και Dubinin-Radushkevich, τα αποτελέσματα των οποίων απεικονίζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Παράμετροι προσομοίωσης και γραμμικότητα για τρεις διαφορετικές ισόθερμους του ουρανίου για τα υπό μελέτη στερεά

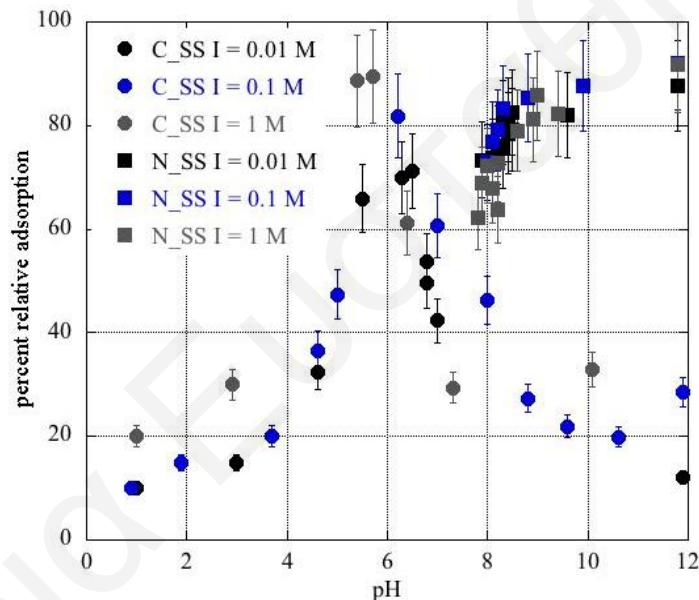
Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
q_{\max} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$K_L (x 10^5)$ ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R^2	K_f	n	R^2	q_{\max} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
<i>N_SS</i>								
0.0002±0.000	3.57±2.5	0.96	0.005±0.00	2.31±1.2	0.54	131±3.0	101±10	0.58
<i>C_SS</i>								
0.0001±0.000	0.33±0.2	1.00	0.32±0.2	1.30±0.2	0.96	93.6±2.1	106±11	0.80
<i>N_SS_HA</i>								
0.008±0.11	0.008±0.11	0.93	0.03±0.0	1.95±0.2	0.98	785±1.5	237±24	0.74
<i>C_SS_HA</i>								
0.0009±0.000	0.0009±0.000	0.98	0.25±0.2	1.26±0.2	0.96	295±2.2	176±18	0.54

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.7, τα πειραματικά δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος προσομοιώνονται ικανοποιητικά και με τις τρεις ισόθερμους, δίνοντας όμως καλύτερα αποτελέσματα στην προσομοίωση με την ισόθερμο Langmuir και Freundlich.

Επιπλέον παρατηρείται ότι η υπολογιζόμενη από την ισόθερμο Dubinin-Radushkevich ενέργεια της προσρόφησης ($E > 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), υποδεικνύει χημιορόφηση του μεταλλοϊόντος σε όλα τα υπό μελέτη στερεά [Atun et al., 1996; Nguyen and Do, 2001].

Επίδραση ιοντικής ισχύος (I)

Στο Σχήμα 5.40 απεικονίζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα αυτών των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.18, του Παραρτήματος, σελ. 211.

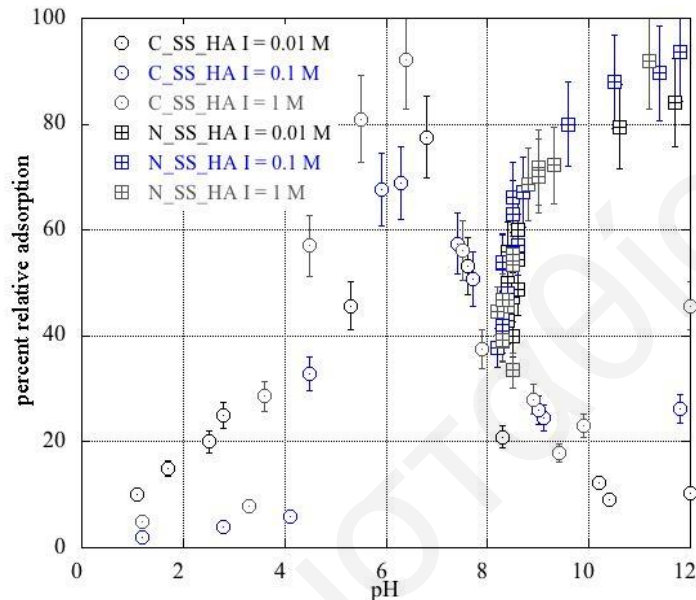


Σχήμα 5.40: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

Από το Σχήμα 5.40 παρατηρείται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) στους υπό μελέτη προσροφητές είναι σχεδόν αμελητέα, υποδεικνύοντας σαφώς ότι η δέσμευση του U(VI) στις επιφάνειες των στερεών οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες σε διάφορα ορυκτά, όπως γκαϊτίτη, αλούμινα, (οξο)υδροξείδια σιδήρου [Guo et al., 2009; Konstantinou et al., 2006; Konstantinou et al., 2007; Latta et al., 2014], ιδίως όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο.

Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) παρουσία οργανικής ύλης (HA)

Στο Σχήμα 5.41 απεικονίζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε ατόφια και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS και N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS και C_SS_HA) άμμο. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.18, του Παραρτήματος, σελ. 211.

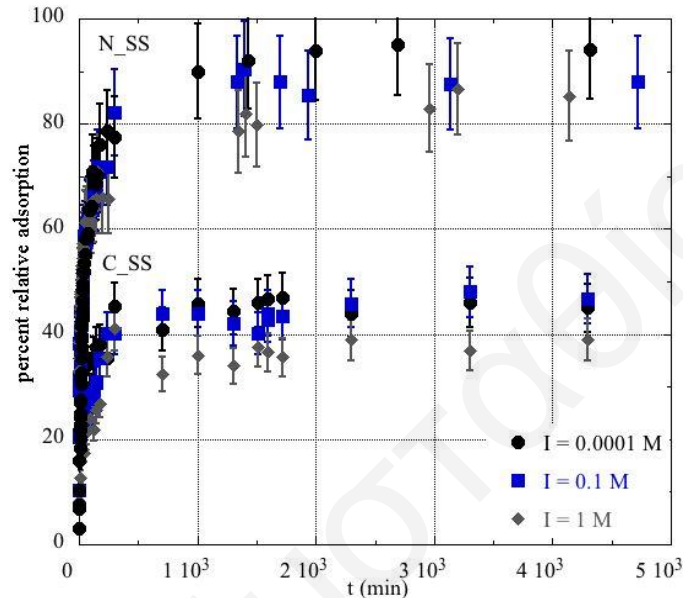


Σχήμα 5.41: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[U(VI)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 2$ g, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)

Από το Σχήμα 5.41 παρατηρείται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) στους επικαλυμμένους με χουμικά οξέα προσροφητές είναι σχεδόν αμελητέα, υποδεικνύοντας σαφώς ότι η δέσμευση του U(VI) στις επιφάνειες των στερεών αυτών οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες [Konstantinou et al., 2006; Konstantinou et al., 2007], ιδίως όσον αφορά τη φυσική θαλάσσια άμμο.

Επίδραση χρόνου επαφής (t)

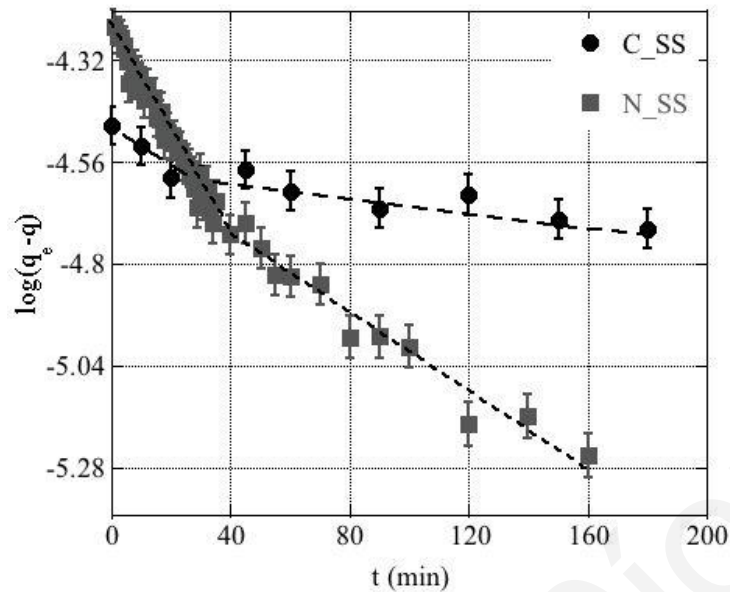
Στο Σχήμα 5.42 παρουσιάζονται τα γραφήματα της (%) σχετικής προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ως συνάρτηση του χρόνου για τρεις ιοντικές ισχύες ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M). Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.21, του Παραρτήματος, σελ. 218.



Σχήμα 5.42: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5.42, η προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών. Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά υποδεικνύοντας σαφώς το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, προσομοιώθηκε με πρώτης τάξης κινητική και συγκεκριμένα με την κινητική κατά Lagergren (βλ. πρωτογενή δεδομένα κινητικής Lagergren στον Πίνακα 8.24 Παράρτημα, σελ. 227). Με χρήση της εξίσωσης αυτής, παρασκευάστηκε το διάγραμμα του Σχήματος 5.43.

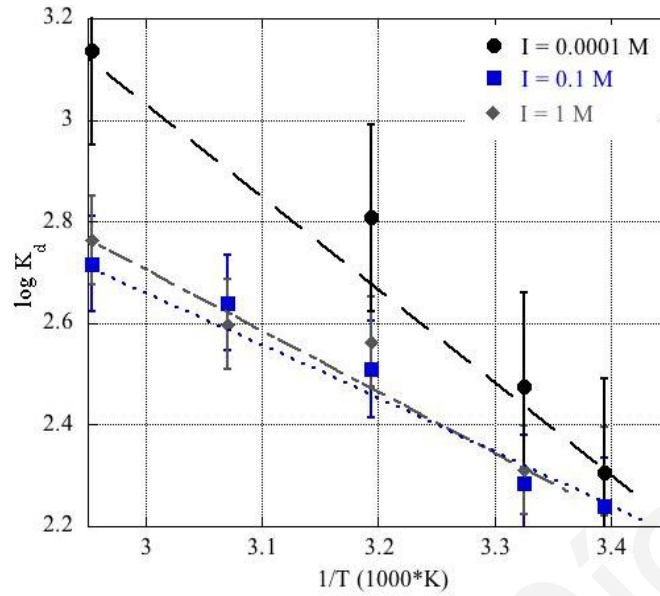


Σχήμα 5.43: Διάγραμμα Lagergen της προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

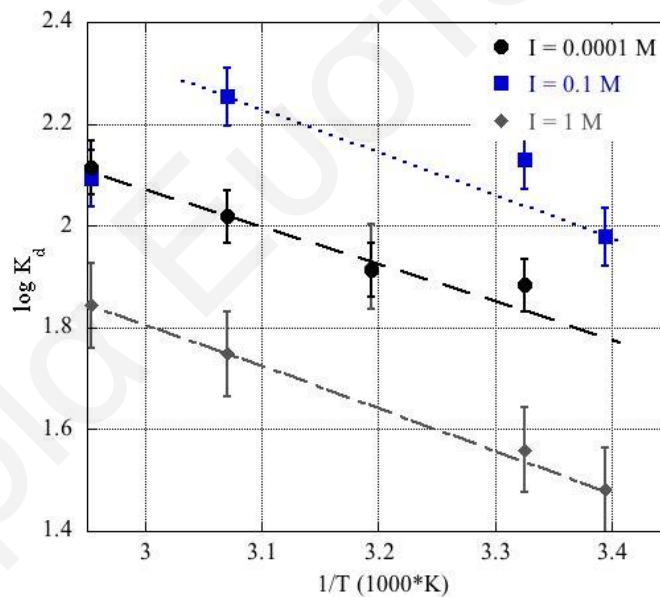
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.43, υπάρχουν δύο στάδια αντίδρασης (π.χ. μια γρήγορη και μια αργή αντίδραση) τα οποία οδηγούν τα επιφανειακά είδη του U(VI) στα επιφανειακά σωματίδια. Οι αντίστοιχες τιμές k_{ad} για τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, στους 25 °C και στο βέλτιστο pH, βρέθηκαν ίσες με $k_{ad1} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και $k_{ad2} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, και $k_{ad1} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ και $k_{ad2} = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, αντίστοιχα. Λόγω του ότι οι επιφάνειες των στερεών είναι μη πορώδεις και επομένως δεν διαθέτουν εξωτερική επιφάνεια, τα δύο στάδια αντίδρασης μπορούν να περιγράψουν το σχηματισμό δύο διαφορετικών επιφανειακών ειδών. Το πρώτο στάδιο, το οποίο είναι σχετικά γρήγορο έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του λιγότερο σταθερού επιφανειακού είδους το οποίο τελικά μετατρέπεται στο δεύτερο στάδιο στο περισσότερο σταθερό επιφανειακό είδος U(VI). Ο σχηματισμός των διαφορετικών ειδών U(VI) μπορεί να ταυτοποιηθεί με φασματοσκοπικές τεχνικές [Bargar et al., 2000; Elzinga et al., 2004; Ulrich et al., 2006; Wang et al., 2013].

Επίδραση θερμοκρασίας

Στα Σχήματα 5.44 και 5.45 παρουσιάζονται τα γραφήματα του λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής (K_d) της προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα, ως προς τη θερμοκρασία ($1/T$), σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.26, του Παραρτήματος, σελ. 230.



Σχήμα 5.44: Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $t = 4 \text{ ημέρες}$)



Σχήμα 5.45: Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[U(VI)]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 2 \text{ g}$, $t = 1 \text{ ημέρα}$)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 5.44 και 5.45, με αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος προσρόφησης η τιμή του παράγοντα K_d αυξάνεται, δείχνοντας ότι η ποσότητα του ουρανίου η οποία προσροφάται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Στον Πίνακα 5.8, παρουσιάζονται συνοπτικά οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών ΔH° , ΔS° και ΔG° , οι οποίες εξάγονται από τα δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων στα υπό μελέτη στερεά.

Πίνακας 5.8: Θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης U(VI) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

298 K	ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
N_SS			
I = 0.0001 M	44	191	-56.8
I = 0.1 M	27	133	-39.5
I = 1.0 M	25	126	-37.6
C_SS			
I = 0.0001 M	15	84	-25.1
I = 0.1 M	18	97	-28.8
I = 1.0 M	18	91	-27.0

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.8, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των θερμοδυναμικών σταθερών των διαλυμάτων με διαφορετική ιοντική ισχύ, επομένως οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών είναι παρόμοιες και σχετίζονται με σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

Επιπλέον παρά τις θετικές τιμές του ενθαλπικού παράγοντα σε όλες τις περιπτώσεις, η προσρόφηση ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά βρέθηκε να είναι αυθόρμητη διαδικασία ($\Delta G < 0$) με τον εντροπικό παράγοντα να καθορίζει τις προσροφήσεις. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με πειράματα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη [Konstantinou et al., 2007].

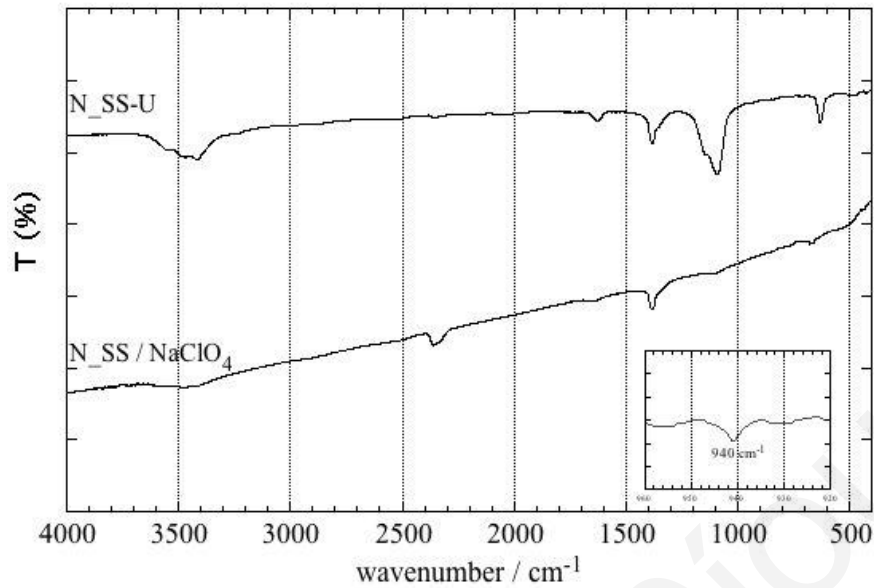
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά μελετήθηκε φασματοσκοπικά και μικροσκοπικά με μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φασματοσκοπίας Raman και ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX). Στο επόμενο υποκεφάλαιο γίνεται αναφορά στις εν λόγω μελέτες.

5.4.2.1 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Προσροφημένου Ουρανίου στα Υπό Μελέτη Στερεά

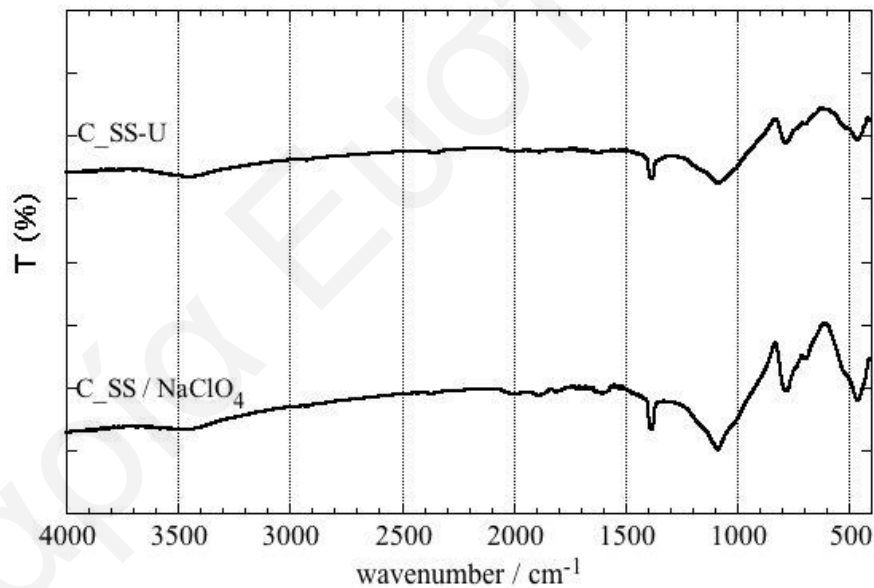
Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η παρουσία ουρανίου στους προσροφητές μπορεί να επιβεβαιωθεί με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, επειδή η αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού O=U=O είναι ενεργή στην υπέρυθρη περιοχή και εμφανίζεται στην περιοχή $950\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ [Duff et al., 2002; Yu and Hansen, 1988]. Με σκοπό την ταυτοποίηση της κορυφής αυτής, μελετήθηκαν και τα δύο στερεά μετά από την προσρόφηση ουρανίου σε αυτά. Έγιναν πολλές πειραματικές προσπάθειες σε όλα τα δείγματα με σκοπό την ταυτοποίηση της ζητούμενης κορυφής και εύρεση της επαναληψιμότητας, όσον αφορά την εμφάνιση της συγκεκριμένης κορυφής, σε διάφορες περιοχές των δειγμάτων λόγω της ανομοιογένειάς κυρίως του φυσικού δείγματος. Ο προσδιορισμός της κορυφής του ουρανίου κατέσται εφικτός στην περίπτωση του δείγματος φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) σε pH 8, $I = 0.1\text{ M}$ και $[U(VI)] = 10^{-5}\text{ M}$. Ενώ για τα δείγματα εμπορικά διαθέσιμης άμμου με ουράνιο (C_SS-U), pH 6, $I = 0.1\text{ M}$ και $[U(VI)] = 10^{-5}\text{ M}$ δεν έγινε εφικτός ο προσδιορισμός της συγκεκριμένης κορυφής. Τα υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) και εμπορικά διαθέσιμης άμμου με ουράνιο (C_SS-U), παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.46 και 5.47, αντίστοιχα. Τα επαναλήψιμα φάσματα όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν, παρατίθενται στα Σχήματα 8.19 και 8.20, του Παραρτήματος, σελ. 231.

Για ακριβέστερη σύγκριση της σύστασης των στερεών φάσεων πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου, παρασκευάστηκαν δείγματα των υπό μελέτη στερεών με ακριβώς τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα των πειραμάτων προσρόφησης (βλ. Κεφάλαιο 4.3.3, σελ. 64) με τη διαφορά ότι σε αυτά δεν προστέθηκε ουράνιο.



Σχήμα 5.46: Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου πριν (N_SS/ NaClO₄) και μετά (N_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου



Σχήμα 5.47: Φάσματα FTIR εμπορικά διαθέσιμης άμμου πριν (C_SS/ NaClO₄) και μετά (C_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου

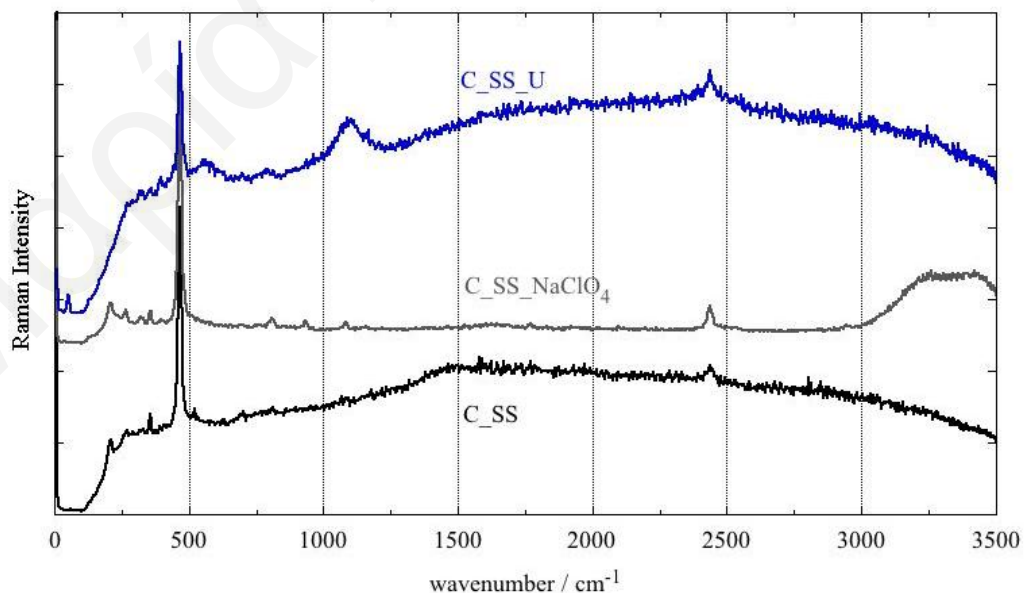
Σύμφωνα με τα φάσματα του Σχήματος 5.46 και στις δυο περιπτώσεις (πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου), είναι ενδεικτικές οι κορυφές που αποδίδονται στον ασβεστίτη (1420 cm^{-1} - αντισυμμετρική δόνηση τάσης δεσμού CO) [Sathya et al., 2012] και στο δεσμό Fe-O (626 cm^{-1}) [Namduri and Nasrazadani, 2008]. Στο φάσμα της φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) είναι εμφανής η κορυφή που οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του UO_2^{2+} στους 940 cm^{-1} [Duff et al., 2002; Yu and Hansen, 1988]. Αξιοσημείωτη

είναι επίσης η παρουσία πρόσθετης κορυφής στο φάσμα αυτό, στους 1376 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην παρουσία μικτών επιφανειακών συμπλόκων ουρανίου. Συγκεκριμένα η κορυφή αυτή αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης των ανθρακικών (CO_3^{2-}) των ανθρακικών συμπλόκου ουρανίου ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) τα οποία συνδέονται με τα οξείδια σιδήρου του δείγματος μετά την προσρόφηση του ουρανίου σε αυτά. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνει τον τρόπο δέσμευσης του ουρανίου στη φυσική θαλάσσια άμμο (βλ. Κεφάλαιο 5.4.2.1, σελ. 131). Η κορυφή αυτή έχει παρατηρηθεί σε δείγματα (οξο)υδροξειδίων σιδήρου μετά την προσρόφηση ουρανίου σε αυτά [Ulrich et al., 2006].

Συγκρίνοντας τα φάσματα του Σχήματος 5.47 με το αντίστοιχο φάσμα για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (βλ. Σχήμα 5.6, Κεφάλαιο 5.2.3, σελ. 85), παρατηρείται ότι τα φάσματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία ηλεκτρολύτη δεν επηρεάζει τη χημική σύσταση του δείγματος και η ποσότητα ουρανίου που προσροφάται είναι πολύ χαμηλή για να παρατηρηθεί με υπέρυθη φασματοσκοπία.

Φασματοσκοπία Raman

Στο Σχήμα 5.48 παρουσιάζεται το φάσμα Raman της εμπορικά διαθέσιμης άμμου πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου σε αυτή.

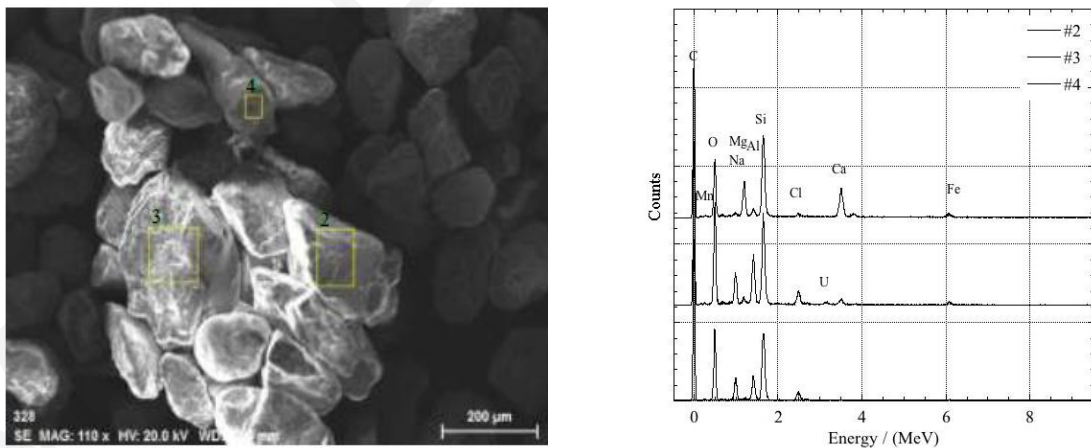


Σχήμα 5.48: Φάσματα Raman εμπορικά διαθέσιμης άμμου πριν (C_SS) και μετά (C_SS-U) την προσρόφηση ουρανίου

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.48 στο φάσμα της εμπορικά διαθέσιμης άμμου μετά την προσρόφηση ουρανίου, δεν είναι δυνατή η εύρεση κορυφής η οποία να αντιστοιχεί στο UO_2^{2+} , αλλά εμφανίζεται μόνο μια νέα κορυφή στους 1099 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στον ασβεστίτη [Edwards et al., 2000].

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDX)

Στο Σχήμα 5.49, απεικονίζονται τα δεδομένα που προκύπτουν από την τεχνική SEM-EDX σε επιλεγμένο τμήμα σωματιδίων της φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U). Συγκρίνοντας τη μικροφωτογραφία SEM της φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) και της φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) (στη ίδια κλίμακα-200 μm βλ. Σχήμα 8.21, του Παραρτήματος, σελ. 232) παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων του στερεού μετά την προσρόφηση ουρανίου. Στο φάσμα EDX, φαίνεται η αντίστοιχη κορυφή ουρανίου, που επιβεβαιώνει την παρουσία του στο σύστημα. Η μικροανάλυση, έδειξε ακόμη ότι η σύσταση των σωματιδίων του στερεού εξαρτάται από την περιοχή που επιλέγεται για μικροανάλυση, γεγονός που υποδηλώνει την ανομοιογένεια στη σύσταση του στερεού.



Σχήμα 5.49: Φωτογραφία SEM και φάσμα EDX φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U)

Σημαντικό είναι το γεγονός ότι με τη βοήθεια της μικροανάλυσης EDX, ήταν εφικτή μόνο η ποιοτική ανίχνευση του ουρανίου και όχι η ποσοτική ανάλυση του στο εν λόγω στερεό λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων του στο δείγμα ($< 10^{-5} \text{ M}$). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9: Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) φυσικής θαλάσσιας άμμου με ουράνιο (N_SS-U) σε ανόργανα συστατικά

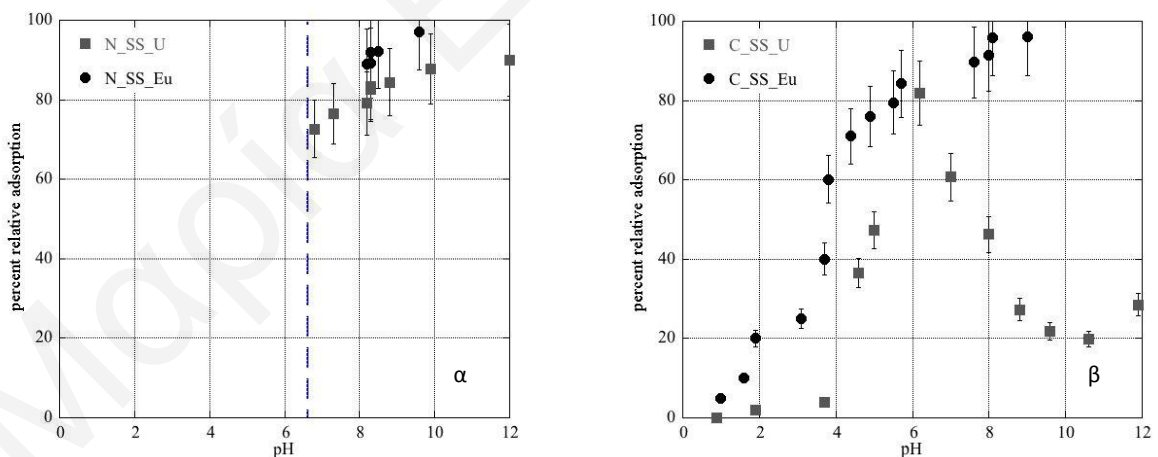
Στοιχείο	Περιοχή 2	Περιοχή 3	Περιοχή 4
Si	21	39	180
Mg	-	3	10
Ca	-	5	13
Al	18	21	12
Fe	-	6	4
Na	11	16	2
Cl	14	19	-
O	56	-	52

5.4.3 Σύγκριση Προσρόφησης Τρισθενών (Nd(III)/Eu(III)) και Εξασθενών (U(VI)) Ακτινιδών/Λανθανιδών

Στο παρόν υποκεφάλαιο γίνεται σύγκριση μεταξύ της προσρόφησης των τρισθενών και εξασθενών ακτινιδών/λανθανιδών:

Επίδραση pH

Οι τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες/λανθανίδες παρουσιάζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά στην προσρόφησης τους στην ατόφια φυσική θαλάσσια άμμο (Σχήμα 5.50 α). Από pH 8 μέχρι 10 η (%) σχετική προσρόφηση του ευρωπίου και ουρανίου στο εν λόγω στερεό αυξάνεται φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή, πιθανό λόγω σχηματισμού των συμπλόκων $\equiv\text{S-O-Eu-CO}_3$ και $(\equiv\text{S-O})_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$, αντίστοιχα. Αντιθέτως όσον αφορά την ατόφια εμπορικά διαθέσιμη άμμο οι τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες παρουσιάζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά μέχρι pH 6. Σε τιμές pH > 6 η (%) σχετική προσρόφηση του ευρωπίου στο εν λόγω στερεό αυξάνεται, πιθανό λόγω σχηματισμού του συμπλόκου $\equiv\text{S-O-Eu-CO}_3$, ενώ σε αυτές τις συνθήκες η (%) σχετική προσρόφηση του ουρανίου στο εν λόγω στερεό μειώνεται λόγω σχηματισμού του υδατικού συμπλόκου $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Σχήμα 5.50 β).

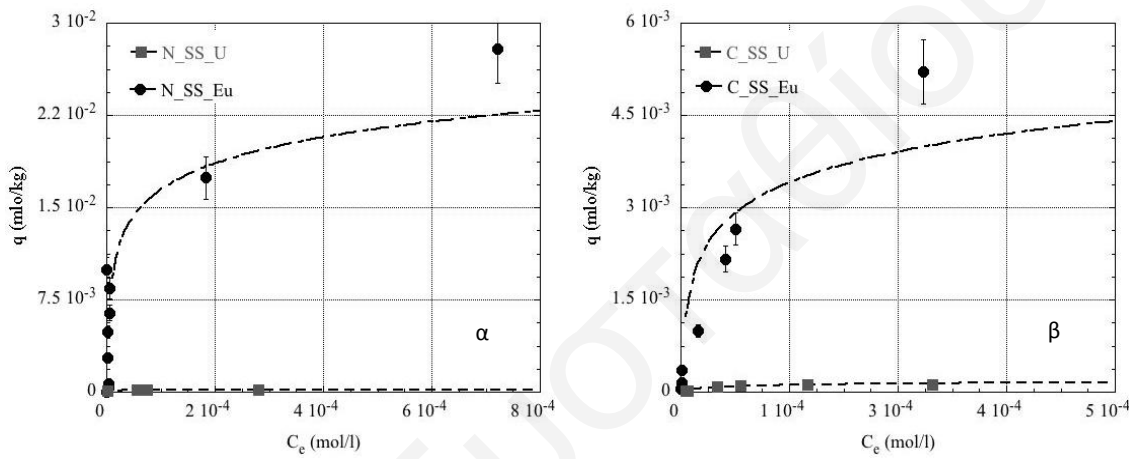


Σχήμα 5.50: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Σχετικά με τα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά οι τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες παρουσιάζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά στο φυσικό δείγμα για τιμές pH 8 μέχρι 10, ενώ στο εμπορικά διαθέσιμο στερεό η συμπεριφορά τους είναι παρόμοια μόνο μέχρι pH 6.

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος

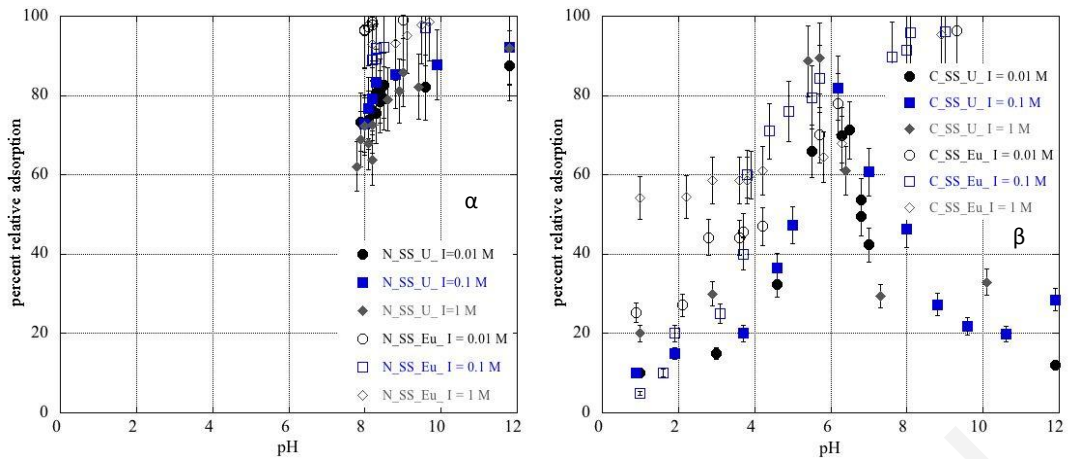
Τα υπό μελέτη στερεά, ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα για τις τρισθενείς ακτινίδες/λανθανίδες έναντι των εξασθενών ακτινίδων και η διαφορά αυτή είναι περισσότερο εμφανής στην περίπτωση του φυσικού δείγματος (Σχήμα 5.51 α). Η παρατήρηση αυτή πιθανό να οφείλεται στο σχηματισμό των ουδέτερων επιφανειακών συμπλόκων των τρισθενών μεταλλοϊόντων εν αντιθέσει με το σχηματισμό των αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων των εξασθενών μεταλλοϊόντων, για pH 8.



Σχήμα 5.51: Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Επίδραση ιοντικής ισχύος

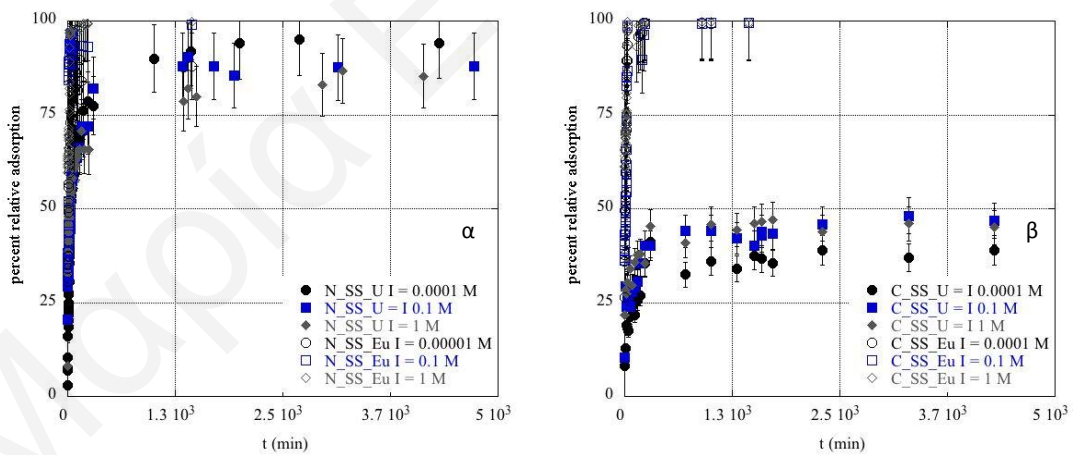
Όσον αφορά την προσρόφηση των τρισθενών ακτινίδων/λανθανίδων στα υπό μελέτη στερεά παρατηρείται επίδραση της ιοντικής ισχύος μόνο σε χαμηλές τιμές pH. Αντιθέτως η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των εξασθενών ακτινίδων στα υπό μελέτη στερεά είναι σχεδόν αμελητέα σε οποιαδήποτε τιμή pH (Σχήμα 5.52).



Σχήμα 5.52: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Επίδραση χρόνου επαφής

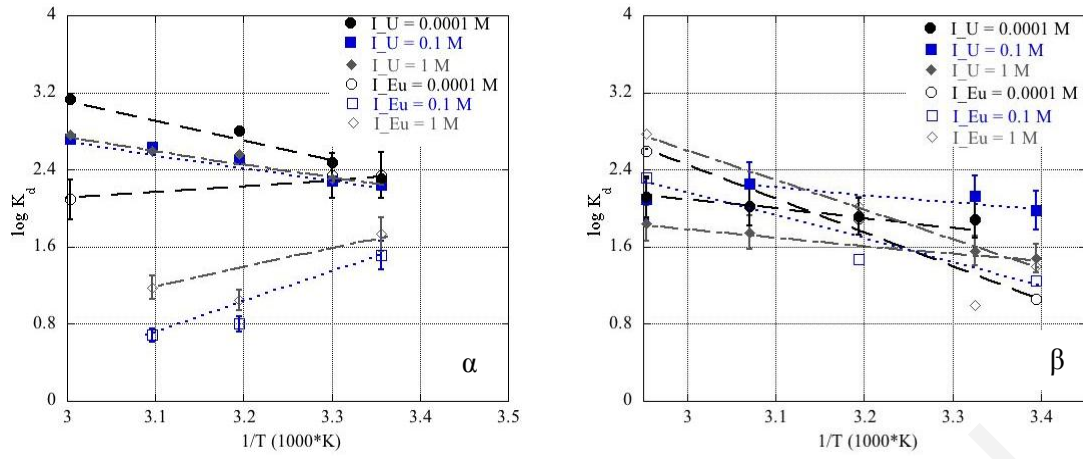
Η προσρόφηση τόσο των τρισθενών ακτινιδών/λανθανιδών όσο και των εξασθενών ακτινιδών στα υπό μελέτη στερεά είναι γρήγορη διαδικασία, με την αποκατάσταση της ισορροπίας να πραγματοποιείται στα πρώτα 50 λεπτά περίπου (Σχήμα 5.53).



Σχήμα 5.53: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Επίδραση θερμοκρασίας

Σε όλες τις περιπτώσεις, η προσρόφηση τρισθενών και εξασθενών ακτινιδών στα υπό μελέτη στερεά βρέθηκε να είναι αυθόρμητη διαδικασία ($\Delta G < 0$) (Σχήμα 5.54).



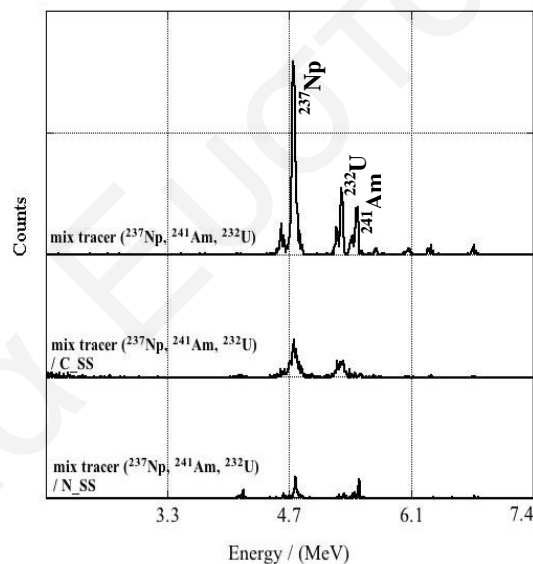
Σχήμα 5.54: Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) και Eu(III) σε (α) φυσική θαλάσσια (N_SS) και (β) εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Μαρία Ευσταθίου

5.4.4 Προσρόφηση Ιχνοποσοτήτων Ραδιονουκλιδίων

Τα πειράματα προσρόφησης χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων (βλ. Κεφάλαιο 4.3.6, σελ. 71) διεξήχθησαν με σκοπό τη θεωρητικά τεκμηριωμένη και ορθή εκτίμηση της κατανομής των ρύπων σε πραγματικές συνθήκες ρύπανσης μεταξύ στερεάς (θαλάσσιο ίζημα) και υγρής φάσης (θαλάσσιο νερό) στο θαλάσσιο περιβάλλον, αλλά και για την ορθή διεξαγωγή των πειραμάτων έκπλυσης και προσυγκέντρωσης ακτινίδων από θαλάσσια ιζήματα. Επιπλέον στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν και η μελέτη της προσρόφησης του τετρασθενούς θορίου σε θαλάσσια ιζήματα, μελέτη η οποία δεν καθίσταται δυνατή σε υψηλές συγκεντρώσεις του εν λόγω μεταλλοϊόντος λόγω φαινομένων καταβύθισης.

Στο Σχήμα 5.55 παρουσιάζονται τα α- φάσματα του μίγματος των ισοτόπων ^{241}Am , ^{237}Np και ^{232}U πριν και μετά την προσρόφησή τους στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο.



Σχήμα 5.55: Α- φάσμα ισοτόπων ^{237}Np , ^{241}Am και ^{232}U πριν και μετά την προσρόφηση σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εν λόγω πειραμάτων, όλα τα υπό μελέτη ραδιονουκλίδια (Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}) προσροφούνται σε υψηλά ποσοστά (~99.7 %) στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, υποδεικνύοντας έτσι ότι στο θαλάσσιο σύστημα οι ρύποι, όπως είναι τα βαρέα και ραδιενεργά μέταλλα, βρίσκονται κυρίως στο θαλάσσιο ίζημα και όχι στο θαλάσσιο νερό. Επιπλέον από τα πειράματα αυτά παρατηρείται διαφορά στην προσροφητική ικανότητα των δύο υπό μελέτη στερεών (Σχήμα 5.55), λόγω κυρίως της διαφορετικής σύστασής τους, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει τις

παρατηρήσεις οι οποίες λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλοϊόντων.

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή κατανομής K_d για το αμερίκιο, θόριο, ποσειδώνιο και ουράνιο στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο.

Πίνακας 5.10: Συντελεστής κατανομής K_d ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$) αμερικίου, θορίου, ποσειδωνίου και ουρανίου για φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Ραδιονουκλίδιο	K_d ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$)-N_SS	K_d ($\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$)-C_SS
Am^{3+}	9.4	10.0
Th^{4+}	9.6	9.5
NpO_2^+	9.6	9.0
UO_2^{2+}	10.0	9.8

Οι τιμές του συντελεστή κατανομής K_d οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10 βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα προσρόφησης χαμηλών συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ραδιονουκλιδίων σε θαλάσσια ιζήματα/άμμο διαφόρων περιοχών και διαφόρων συστάσεων [EPA, 1999; 2004].

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι με τη βοήθεια της α -φασματοσκοπίας είναι εφικτός ο προσδιορισμός πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων ραδιονουκλιδίων, συγκεντρώσεων μικρότερων των 10^{-12} M. Ως εκ τούτου με τη βοήθεια της τεχνικής αυτής υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης ιχνοποσοτήτων ραδιονουκλιδίων.

5.5 Προαναλυτικές Διαδικασίες για Προσδιορισμό Ραδιονουκλιδίων σε Στερεά - Αναλύσεις Ρουτίνας

Αφού πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης διαφόρων ραδιονουκλιδίων στη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, μελετήθηκε και η εκρόφηση των προσροφημένων ραδιονουκλιδίων από τα εν λόγω στερεά. Τα πειράματα εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν για το Am^{3+} , το NpO_2^+ και το UO_2^{2+} . Για μελέτη της εκρόφησης των ραδιονουκλιδίων από τα θαλάσσια ιζήματα μελετήθηκαν διάφορες προαναλυτικές διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές ήταν η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση και η μέθοδος της εκχύλισης υγρού-υγρού με τη βοήθεια TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %), μετά από μερική αναδιάλυση των στερεών με νιτρικό οξύ.

5.5.1 Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεση Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO_3

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος στην απόδοση της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.11, στην περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου, οι αποδόσεις της μεθόδου μετά από κατεργασία των δειγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος, είναι μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο και για τις τρεις ακτινίδες. Επιπλέον παρατηρείται ότι όσο η συγκέντρωση οξέος του δείγματος αυξάνεται, η απόδοση της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης στο εν λόγω στερεό μειώνεται. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στη διαφορετική σύσταση των δειγμάτων και κυρίως στην πολυπλοκότητα του φυσικού δείγματος, το οποίο όπως προαναφέρθηκε (βλ. Κεφάλαιο 5.2, σελ. 83) περιλαμβάνει μεταξύ άλλων οξειδία σιδήρου, μαγγανίου και ασβεστίου. Τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στους Πίνακες 8.27 μέχρι 8.32, του Παραρτήματος, σελ. 232-235.

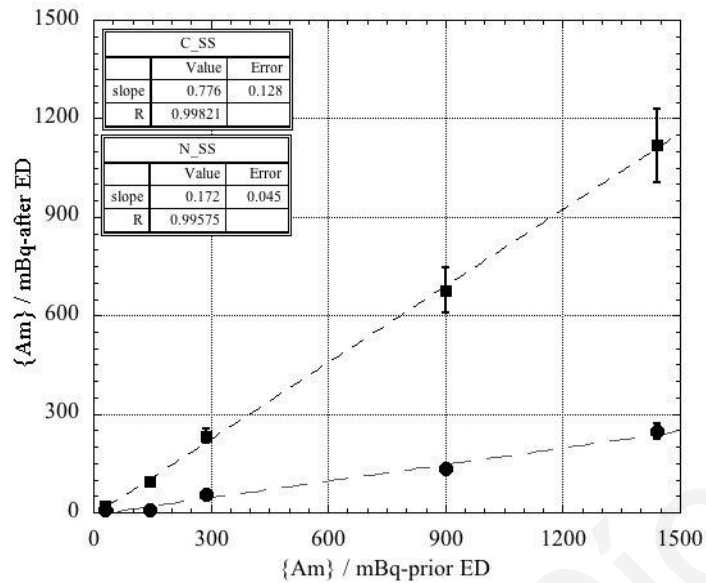
Πίνακας 5.11: Αποδόσεις απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης αμερικού (Am^{3+}), ποσειδωνίου (NpO_2^+) και ουρανίου (UO_2^{2+}) σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος

Αναδιάλυση [HNO ₃]	Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεση					
	Am		Np		U	
	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS
8 M	17 ± 5%	78 ± 12%	18 ± 7%	43 ± 10%	2 ± 1%	80 ± 2%
2 M	15 ± 3%	20 ± 10%	43 ± 10%	32 ± 7%	9 ± 1%	88 ± 2%
1 M	21 ± 5%	21 ± 8%	100%	29 ± 10%	9 ± 1%	89 ± 3%
0.1 M	39 ± 8%	41 ± 12%	100%	29 ± 5%	9 ± 1%	93 ± 1%

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.11, η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση παρουσιάζει μικρότερες αποδόσεις για το ουράνιο και ποσειδώνιο στην περίπτωση αναδιάλυσής τους από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για το αμερικό. Για το λόγο αυτό για προσδιορισμό του ουρανίου και ποσειδωνίου αναπτύχθηκε η εκχύλιση υγρού-υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %). Επομένως η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση είναι η «βέλτιστη» (απόδοση γύρω στο 20% και 80% για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα) και η πιο οικονομική μέθοδος για γρήγορη ανίχνευση και προσδιορισμό του αμερικού σε θαλάσσια ιζήματα τα οποία αποτελούνται κυρίως από πυρίτια και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [Šťastná et al., 2010].

5.5.1.1 Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Απευθείας Ηλεκτροεναπόθεσης

Στο Σχήμα 5.56 παρουσιάζεται η συγκέντρωση ενεργότητας του αμερικού στο διάλυμα μετά την ηλεκτροεναπόθεση σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση πριν την ηλεκτροεναπόθεση. Η κλίση της καμπύλης αντιστοιχεί στην απόδοση της μεθόδου και είναι ίση με 17 ± 5% και 78 ± 12%, για τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.33, του Παραρτήματος, σελ. 235.



Σχήμα 5.56: Συσχέτιση συγκεντρώσεων ενεργότητας αμερικού (Am^{3+}) στο διάλυμα πριν και μετά την απευθείας ηλεκτροεναπόθεση για προσδιορισμό της απόδοσης της μεθόδου στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

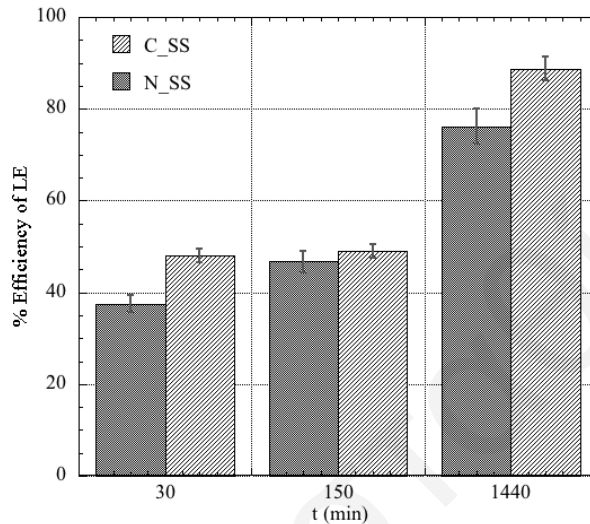
Από το Σχήμα 5.56 είναι επίσης δυνατός ο προσδιορισμός και της ελάχιστης ανιχνεύσιμης α-ενεργότητας της μεθόδου για το αμερίκιο στα εν λόγω στερεά. Όπως φαίνεται η ελάχιστη ανιχνεύσιμη α-ενεργότητα του αμερικού για τη φυσική θαλάσσια άμμο είναι υψηλότερη και ίση με $3.0 \text{ mBq} \cdot 0.1 \text{ g}^{-1}$ από την αντίστοιχη για την περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου η οποία ισούται με $0.6 \text{ mBq} \cdot 0.1 \text{ g}^{-1}$.

5.5.2 Εκχύλιση Υγρού-Υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %) Μετά από Μερική Αναδιάλυση του Στερεού με HNO_3

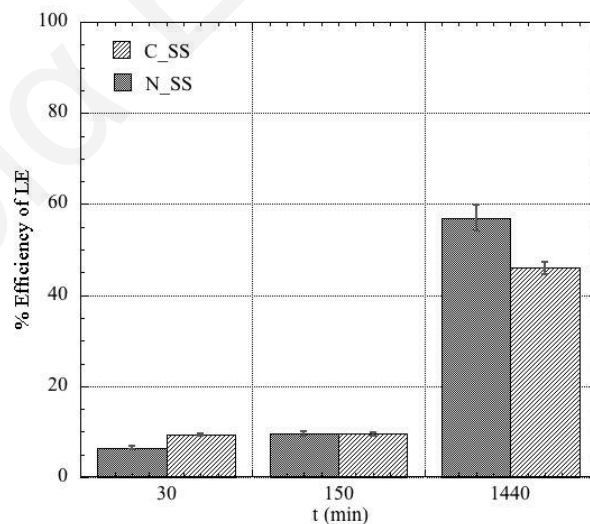
Για αύξηση της εκλεκτικότητας, μείωση των ανιχνευτικών ορίων και αύξηση της απόδοσης σε σύγκριση με την απευθείας ηλεκτροεναπόθεση, αναπτύχθηκε η εκχύλιση υγρού-υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %), μετά από μερική αναδιάλυση των στερεών με νιτρικό οξύ. Με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την απόδοσή της. Οι παράμετροι αυτές ήταν ο χρόνος ανάδευσης και η οξύτητα του δείγματος.

5.5.2.1 Επίδραση Χρόνου

Στα Σχήματα 5.57 και 5.58 παρουσιάζεται η μεταβολή της απόδοσης της μεθόδου της εκχύλισης υγρού-υγρού σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης των δειγμάτων για ουράνιο και ποσειδώνιο, αντίστοιχα. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στους Πίνακες 8.34 και 8.44, του Παραρτήματος, σελ. 236 και 239, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.57: Επίδραση χρόνου ανάδευσης στην απόδοση της εκχύλισης ουρανιίου (UO_2^{2+}) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο



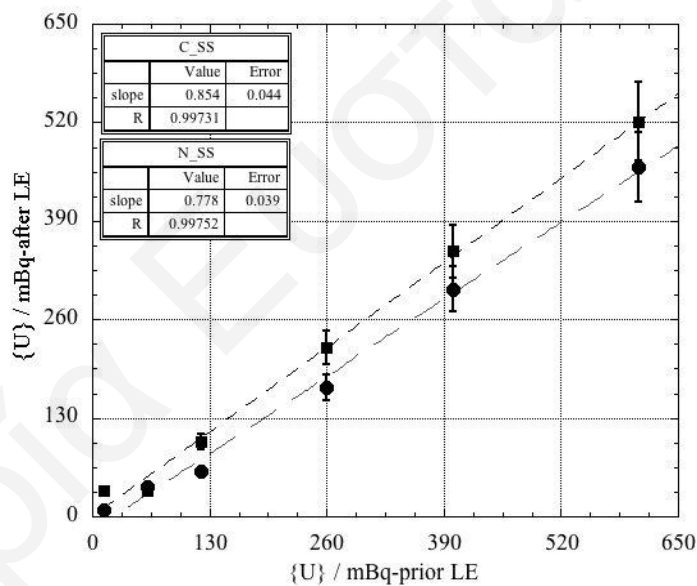
Σχήμα 5.58: Επίδραση χρόνου ανάδευσης στην απόδοση της εκχύλισης ποσειδωνίου (NpO_2^+) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.57 και 5.58 η απόδοση της μεθόδου αυξάνεται αισθητά με την αύξηση του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων και για τα δύο στερεά. Το γεγονός αυτό

οφείλεται στην αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα και συνεπώς σαν βέλτιστος χρόνος ανάδευσης των δειγμάτων επιλέχθηκε η μια ημέρα.

5.5.2.2 Προσδιορισμός Κατώτατου Ορίου Ανιχνευσιμότητας και Απόδοσης της Εκχύλισης Υγρού-Υγρού

Στο Σχήμα 5.59 παρουσιάζεται η συγκέντρωση ενεργότητας του ουρανιίου στο διάλυμα μετά την εκχύλιση σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση πριν την εκχύλιση. Η κλίση της καμπύλης αντιστοιχεί στην απόδοση της εκχύλισης και είναι ίση με $78 \pm 4\%$ και $85 \pm 5\%$, για τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 8.35, του Παραρτήματος, σελ. 236.

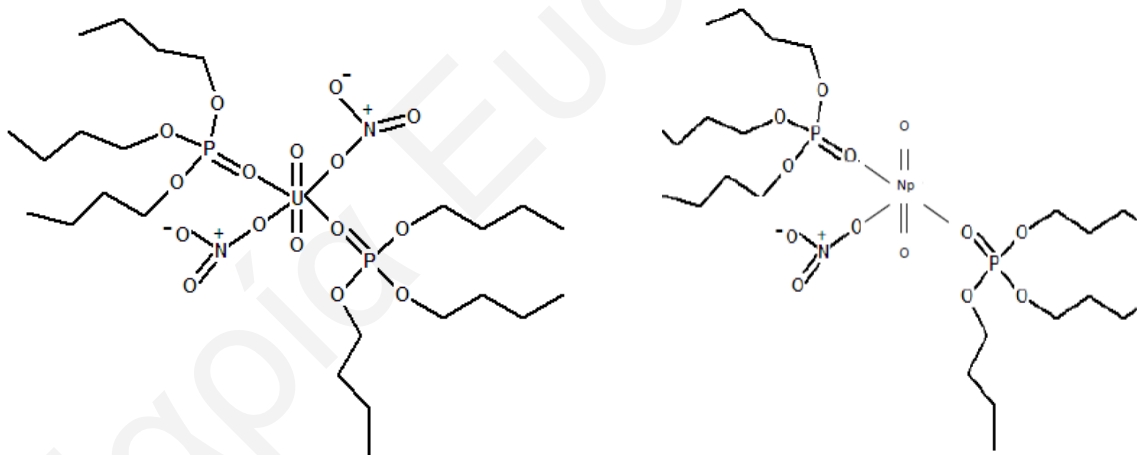


Σχήμα 5.59: Συσχέτιση συγκεντρώσεων ενεργότητας ουρανιίου (UO_2^{2+}) στο διάλυμα πριν και μετά την εκχύλιση για προσδιορισμό της απόδοσης της μεθόδου στη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο

Από το Σχήμα 5.59 είναι επίσης δυνατός ο προσδιορισμός και της ελάχιστης ανιχνεύσιμης α-ενεργότητας της μεθόδου για το ουράνιο στα εν λόγω στερεά. Όπως φαίνεται η ελάχιστη ανιχνεύσιμη α-ενεργότητα του ουρανίου για τη φυσική θαλάσσια άμμο είναι χαμηλότερη και ίση με $0.7 \text{ mBq} \cdot 0.1 \text{ g}^{-1}$, από την αντίστοιχη για την περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου η οποία ισούται με $1.0 \text{ mBq} \cdot 0.1 \text{ g}^{-1}$. Για την περίπτωση του ποσειδωνίου η απόδοση

της μεθόδου βρέθηκε ίση με $57 \pm 12\%$ και $46 \pm 6\%$ για τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα.

Όπως έχει προαναφερθεί (βλ. Κεφάλαιο 2.2, σελ. 10) το αμερίκιο δεν μπορεί να αναλυθεί με εκχύλιση υγρού-υγρού χωρίς την παρουσία χηλικού μορίου λόγω των ασταθών συμπλόκων τα οποία σχηματίζει με το οργανικό εκχυλιστικό μέσο. Λόγω αυτού δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της απόδοσης της αναπτυσσόμενης εκχύλισης υγρού-υγρού για το αμερίκιο (πολύ χαμηλή απόδοση). Οι διαφορές στην απόδοση της μεθόδου για το ουράνιο και ποσειδώνιο, οφείλονται στις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις και στο διαφορετικό ενεργό φορτίο των ακτινίδων. Εντούτοις, επειδή η εκχύλιση λαμβάνει χώρα σε ισχυρά όξινο μέσο και δεν παρατηρούνται φαινόμενα υδρόλυσης, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη σταθερότητα των συμπλόκων ακτινίδας-TBP, η οποία αυξάνεται με αύξηση του κατιοντικού βαθμού των ακτινίδων, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στο σχηματισμό των συμπλόκων [Mazzilli et al., 2000; Pashalidis and Tsertos, 2004; Singhal et al., 2011]. Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα ουρανίου-TBP και ποσειδωνίου-TBP, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.60.



Σχήμα 5.60: Σχηματιζόμενα σύμπλοκα $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ και $NpO_2(NO_3) \cdot TBP$

5.5.2.3 Επίδραση Οξύτητας

Στον Πίνακα 5.12 παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος στην απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού του ουρανίου. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.12, στην περίπτωση απευθείας εκχύλισης των δειγμάτων, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης της μεθόδου με αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στα δείγματα. Το γεγονός αυτό μάλλον οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο διάλυμα και επομένως στην πιο

αποτελεσματική μεταφορά του ουρανίου στην οργανική φάση. Στην περίπτωση εξάτμισης και αναδιάλυσης του δείγματος με 8 M HNO₃, πριν από την εκχύλιση παρατηρείται σημαντική μείωση στις αποδόσεις σε σύγκριση με την απευθείας εκχύλιση, κάτι που πιθανό να οφείλεται σε απώλειες κατά την εξάτμιση και αναδιάλυση του δείγματος. Τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στους Πίνακες 8.36 μέχρι 8.43, του Παραρτήματος, σελ. 236-239.

Πίνακας 5.12: Αποδόσεις απευθείας εκχύλισης, εξάτμισης και εκχύλισης και απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ουρανίου σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος

Αναδιάλυση [HNO ₃]	Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS
8 M	78 ± 4%	85 ± 5%	67 ± 5%	29 ± 3%	2 ± 1%	80 ± 2%
2 M	65 ± 5%	91 ± 3%	59 ± 5%	33 ± 6%	9 ± 1%	88 ± 2%
1 M	63 ± 6%	75 ± 6%	59 ± 1%	23 ± 3%	9 ± 1%	89 ± 3%
0.1 M	60 ± 5%	70 ± 1%	44 ± 3%	33 ± 5%	9 ± 1%	93 ± 1%

Επιπρόσθετα, για την περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου, οι αποδόσεις της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ουρανίου για διαφορετικής οξύτητας δείγματα, είναι πολύ μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές από την απευθείας εκχύλιση και από την εξάτμιση και εκχύλιση. Η διαφορά αυτή είναι περισσότερο εμφανής μετά από αναδιάλυση του δείγματος με 8 M HNO₃. Αντίθετα, για την περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου παρατηρείται ότι οι αποδόσεις της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ουρανίου για διαφορετικής οξύτητας δείγματα είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές από την απευθείας εκχύλιση (για 0.1 M και 1 M HNO₃) και από την εξάτμιση και εκχύλιση. Επιπλέον παρατηρείται ότι όσο η συγκέντρωση οξέος του δείγματος αυξάνεται, η απόδοση της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ουρανίου μειώνεται. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στη διαφορετική σύσταση των δειγμάτων.

Στον Πίνακα 5.13 παρουσιάζεται συνοπτικά η επίδραση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος στην απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού του ποσειδωνίου. Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.13, στην περίπτωση απευθείας εκχύλισης των δειγμάτων, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης της μεθόδου με αύξηση της συγκέντρωσης οξέος στα δείγματα. Το γεγονός αυτό μάλλον

οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο διάλυμα και επομένως στην πιο αποτελεσματική μεταφορά του ποσειδωνίου στην οργανική φάση. Στην περίπτωση εξάτμισης και αναδιάλυσης του δείγματος με 8 M HNO₃, πριν από την εκχύλιση παρατηρείται αύξηση στις αποδόσεις σε σύγκριση με την απευθείας εκχύλιση. Επιπλέον παρατηρείται αύξηση της απόδοσης με μείωση της συγκέντρωσης οξέος στα δείγματα, κυρίως στην περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου. Το φαινόμενο αυτό πιθανό να οφείλεται στο οξειδοαναγωγικά ασταθές ποσειδώνιο. Επομένως η συμπεριφορά του ποσειδωνίου κατά τη διάρκεια της εκχύλισης δεν μπορεί να είναι απόλυτα ελεγχόμενη. Το TBP μπορεί να εκχυλίσει ταυτόχρονα το τετρασθενές και εξασθενές ποσειδώνιο με το σχηματισμό του Np(NO₃)₄(TBP)₂ και του NpO₂(NO₃)₂(TBP)₂, αντίστοιχα [Thakur and Mulholland, 2012]. Τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στους Πίνακες 8.45 μέχρι 8.52, του Παραρτήματος, σελ. 239-242.

Πίνακας 5.13: Αποδόσεις απευθείας εκχύλισης, εξάτμισης και εκχύλισης και απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ποσειδωνίου σε σχέση με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέος

Αναδιάλυση [HNO ₃]	Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS	N_SS	C_SS
8 M	57 ± 12%	46 ± 6%	50 ± 12%	32 ± 14%	18 ± 7%	43 ± 10%
2 M	47 ± 8%	46 ± 18%	57 ± 12%	50 ± 20%	13 ± 10%	32 ± 7%
1 M	14 ± 2%	25 ± 14%	100%	54 ± 14%	100%	29 ± 10%
0.1 M	17 ± 7%	21 ± 8%	100%	57 ± 15%	100%	29 ± 5%

Επίσης, στην περίπτωση της φυσικής θαλάσσιας άμμου, οι αποδόσεις της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ποσειδωνίου για διαφορετικής οξύτητας δείγματα, είναι μικρότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές από την απευθείας εκχύλιση και από την εξάτμιση και εκχύλιση. Η διαφορά αυτή είναι περισσότερο εμφανής μετά από αναδιάλυση του δείγματος με 8 M HNO₃. Αντίθετα, για την περίπτωση της εμπορικά διαθέσιμης άμμου παρατηρείται ότι οι αποδόσεις της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ποσειδωνίου για διαφορετικής οξύτητας δείγματα είναι παρόμοιες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές από την απευθείας εκχύλιση και από την εξάτμιση και εκχύλιση (για 2 M και 8 M HNO₃). Επιπλέον στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο παρατηρείται ότι όσο η συγκέντρωση οξέος του δείγματος αυξάνεται, αυξάνεται και η απόδοση της απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης ποσειδωνίου. Οι παρατηρήσεις

αυτές πιθανό να αποδίδονται στη διαφορετική σύσταση των δειγμάτων. Ας σημειωθεί ότι μετά από αναδιάλυση του φυσικού δείγματος με 1.0 M και 0.1 M HNO₃ πριν από την εξάτμιση και εκχύλιση καθώς και πριν από την απευθείας ηλεκτροεναπόθεση, η απόδοση της μεθόδου βρέθηκε περίπου ίση με 100 %, τιμή πολύ μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες αποδόσεις για το εμπορικά διαθέσιμο στερεό. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται σε παρεμβολές από τη ραδιενέργεια φυσικών ακτινίδων (π.χ. ²²⁹Th, ²³⁰Th) κατά τη μέτρηση της ραδιενέργειας του υπο μελέτη ραδιοπυρήνα.

5.5.2.4 Εφαρμογή και Προσδιορισμός Ανάκτησης της Εκχύλισης σε Σύνθετα δείγματα

Με σκοπό την ορθή και πειραματικά τεκμηριωμένη απόδοση της υπό μελέτη μεθόδου πραγματοποιήθηκε εφαρμογή της (βλ. Κεφάλαιο 4.4.3, σελ. 74) σε «επιρρυπασμένα» με περισσότερα από ένα ραδιονουκλίδια δείγματα φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου. Ας σημειωθεί ότι στα εν λόγω πειράματα χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα από 50 μl αμερικίου λόγω του ότι με τη μικρή αυτή ποσότητα δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της απόδοσης της εκχύλισης υγρού-υγρού για αμερίκιο (βλ. Κεφάλαιο 5.5.2.2, σελ. 146).

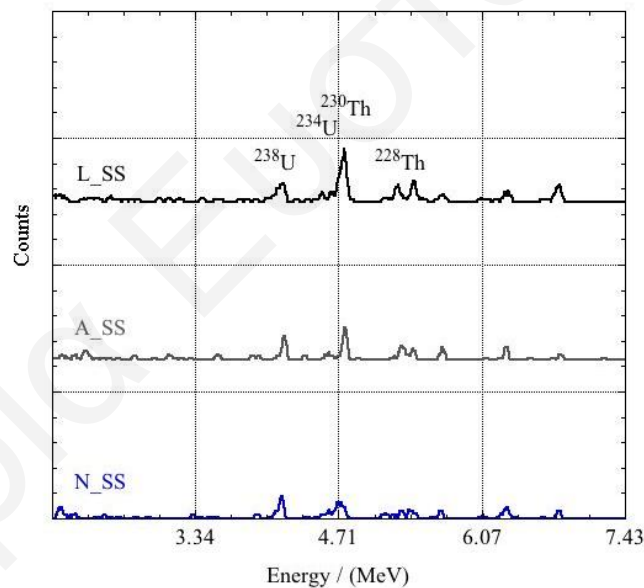
Σύμφωνα με τα πειραματικά αυτά δεδομένα, η απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %), μετά από εφαρμογή της σε δείγματα με περισσότερα από ένα ραδιονουκλίδια βρέθηκε ίση με 9 %-²⁴¹Am, 19 %-²³⁷Np, 70 %-²³²U και 16 %-²⁴¹Am, 17 %-²³⁷Np και 62 %-²³²U για τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με τις προαναφερθείσες αποδόσεις της μεθόδου για το ουράνιο, ενώ είναι μικρότερες για το ποσειδώνιο (βλ. Κεφάλαιο 5.5.2.3, σελ. 147). Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι η υπό μελέτη μέθοδος χαρακτηρίζεται ως μέθοδος με σχετικά καλή απόδοση για ποσοτικό προσδιορισμό πεντασθενών και εξασθενών ακτινίδων, ενώ θεωρείται μια γρήγορη μέθοδος ανίχνευσης τρισθενών ακτινίδων (σε ποσότητες μεγαλύτερες από 50 μl).

5.5.3 Εφαρμογή Εκχύλισης Υγρού-Υγρού σε Φυσικά Δείγματα

5.5.3.1 Προσδιορισμός Επιπέδων Ακτινίδων σε Θαλάσσια Ιζήματα

Μετά από τη μελέτη και τη βελτίωση της εκχύλισης υγρού-υγρού, η οποία αποτελεί μια σχετικά «ήπια» και οικονομική μέθοδο διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης U(VI) και Np(V) για προσδιορισμό τους σε θαλάσσια ιζήματα, η μέθοδος εφαρμόστηκε σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου αλλά και σε εδαφικά και βιομηχανικά δείγματα.

Στο Σχήμα 5.61 παρουσιάζονται τα α- φάσματα των θαλάσσιων ιζημάτων τα οποία συλλέχθηκαν από Αγία Νάπα (A_SS), Λεμεσό (L_SS) και Λάρνακα (N_SS), μετά από μερική αναδιάλυσή τους με 8 M HNO₃ και εφαρμογή της εκχύλισης υγρού-υγρού. Στον Πίνακα 5.14, δίνονται οι συγκεντρώσεις ενεργότητας ²³⁸U οι οποίες προσδιορίστηκαν στα δείγματα αυτά. Ας σημειωθεί ότι το ²³⁷Np δεν προσδιορίστηκε στα δείγματα λόγω του ότι το περιβάλλον της Κύπρου δεν είναι επιρρυπασμένο με το ραδιοϊσότοπο αυτό.



Σχήμα 5.61: Α- φάσματα θαλάσσιων ιζημάτων από Αγία Νάπα (A_SS), Λεμεσό (L_SS) και Λάρνακα (N_SS)

Πίνακας 5.14: Συγκέντρωση α-ραδιενέργειας ^{238}U σε θαλάσσια ιζήματα από Αγία Νάπα (A_SS), Λεμεσό (L_SS) και Λάρνακα (N_SS)

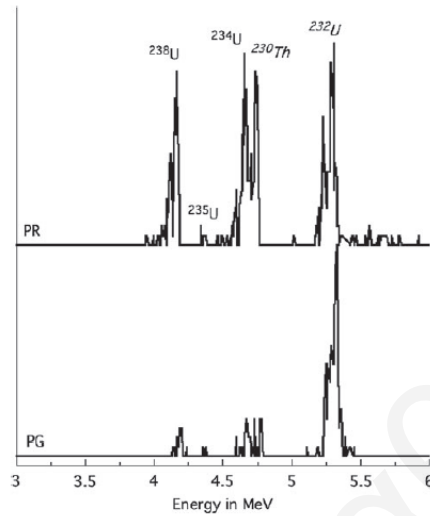
Περιοχή	^{238}U / (mBq)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
Αγία Νάπα (A_SS)	0.3	1.1
Λεμεσός (L_SS)	0.3	1.4
Λάρνακα (N_SS)	0.4	1.4

Σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 5.14, τα επίπεδα ραδιενέργειας στις επιφάνειες των θαλάσσιων ιζημάτων της Κύπρου είναι πολύ χαμηλά. Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές σε επιφάνειες θαλάσσιων ιζημάτων από το Βόσπορο (^{238}U 16 Bq) και την Πάτρα (^{238}U 22 Bq) [Kilic and Cotuk, 2011], καθώς και σε ιζήματα της Κασπίας (^{238}U 61 Bq) και Ερυθράς θάλασσας (^{238}U 334 Bq) [Din and Vesterbacka, 2010]. Οι μεγάλες αυτές διαφορές μεταξύ των θαλάσσιων ιζημάτων της Κύπρου και των ιζημάτων άλλων περιοχών οφείλονται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι το θαλάσσιο περιβάλλον της Κύπρου δεν έχει επηρεαστεί ραδιολογικά από ανθρώπινες δραστηριότητες. Επίσης όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.14, η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ είναι περίπου ίση με τη μονάδα γεγονός το οποίο υποδηλώνει τη φυσική προέλευση του ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά. Ως εκ τούτου τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρωματικές μετρήσεις με σκοπό την ορθή εκτίμηση μελλοντικής επιρρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος της Κύπρου.

5.5.3.2 Προσδιορισμός Ουρανίου σε Εδαφικά και Βιομηχανικά Δείγματα

Ο προσδιορισμός του ουρανίου σε στερεά φωσφορικά δείγματα και δείγματα φωσφογύψου έγινε μετά από πλήρη διαλυτοποίηση των δειγμάτων σε πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (8 M HNO_3) και εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου εκχύλισης με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %). Η χρήση ιχνηθέτη στα εν λόγω πειράματα καθιστά δυνατό τον ακριβή και αξιόπιστο προσδιορισμό του ουρανίου, ενώ παράλληλα επιτυγχάνεται σωστή εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της προτεινόμενης μεθόδου για διάφορα στερεά δείγματα, αφού η ποσότητα του ιχνηθέτη που προστίθεται είναι γνωστή και σταθερή (50 mBq). Με βάση αυτό η απόδοση της εκχύλισης με TBP/Δωδεκάνιο (30 - 70 %) για στερεά φωσφορικά δείγματα

και δείγματα φωσφογύψου βρέθηκε ίση με 75 ± 20 %. Ένα αντιπροσωπευτικό α - φάσμα, στερεού φωσφορικού δείγματος (PR) και δείγματος φωσφογύψου (PG), παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.62.



Σχήμα 5.62: Αντιπροσωπευτικό α - φάσμα στερεού φωσφορικού δείγματος (PR) και δείγματος φωσφογύψου (PG)

Στο φάσμα του Σχήματος 5.62 απεικονίζονται καθαρά τα ισότοπα ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U και το ^{230}Th , υποδεικνύοντας τη φυσική προέλευση των υπό μελέτη δειγμάτων. Επίσης, από το Σχήμα 5.62 φαίνεται ότι η ποσότητα ουρανίου που περιέχεται στο στερεό φωσφορικό δείγμα είναι μεγαλύτερη (~ 10 %) από την ποσότητα ουρανίου που περιέχεται στο δείγμα φωσφογύψου. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής παραγωγής φωσφορικού οξέος, το μεγαλύτερο μέρος του ουρανίου το οποίο βρίσκεται στα φωσφορικά πετρώματα καταλήγει στο φωσφορικό οξύ [Rutherford et al., 1996]. Ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα του ουρανίου στο φωσφογύψο είναι σχετικά χαμηλή.

5.6 Ανάλυση Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα

Εκτός από τη μελέτη των θαλάσσιων ιζημάτων αλλά και εδαφικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε και συστηματική α -ραδιομετρία σε θαλάσσια και υπόγεια υδατικά συστήματα με τη βοήθεια της κατιον-ανταλλαγής με ρητίνη Chelex-100. Συγκεκριμένα, για εκτίμηση της ραδιολογικής ρύπανσης των θαλάσσιων και υπόγειων υδροφορέων της Κύπρου, προσδιορίστηκαν τα επίπεδα ουρανίου, η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ καθώς και η αντίστοιχη ραδιολογική δόση σε περίπτωση χρήσης των υπόγειων νερών ως πόσιμα. Επιπλέον μελετήθηκε η χημική συμπεριφορά του ουρανίου στα εν λόγω υδατικά συστήματα για κατανόηση των μηχανισμών διαλυτοποίησης και χημικής συμπεριφοράς του ραδιονουκλιδίου στο υδατικό περιβάλλον.

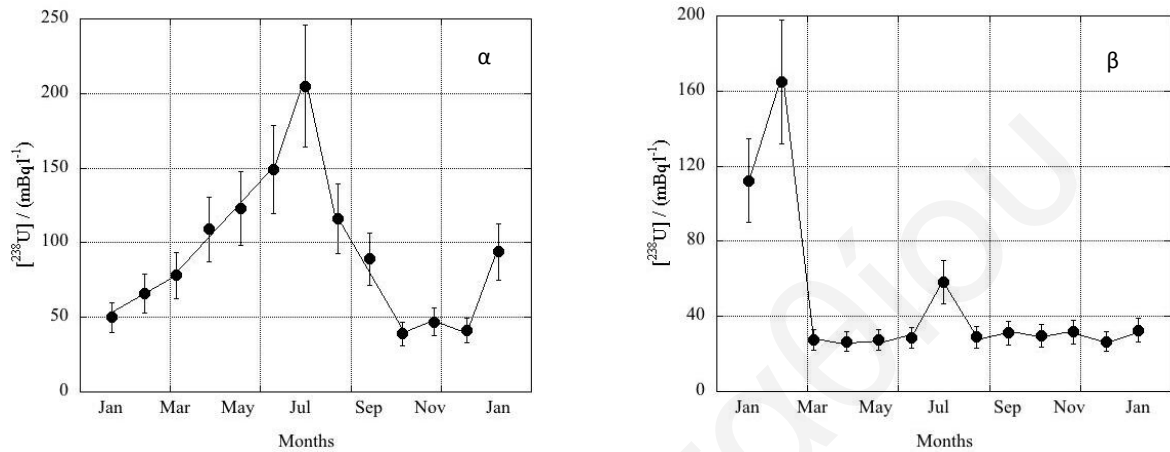
5.6.1 Εποχιακές Μετρήσεις α -Ραδιενέργειας/Ουρανίου σε Θαλάσσια και Υπόγεια Υδατικά Συστήματα

5.6.1.1 Θαλάσσια Υδατικά Συστήματα

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η α -ραδιενέργεια μη επιρριπασμένων θαλάσσιων υδάτων αντιστοιχεί κυρίως στην ενεργότητα του ουρανίου λόγω της χημικής συμπεριφοράς του στα θαλάσσια υδατικά συστήματα. Στο Σχήμα 5.63 α παρουσιάζονται οι εποχιακές διακυμάνσεις της α -ραδιενέργειας όπως αυτές προέκυψαν κατά την εφαρμογή της κατιον-ανταλλαγής με Chelex-100, στο θαλάσσιο νερό από την περιοχή Μακένζυ Λάρνακας. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.53, του Παραρτήματος, σελ. 242.

Με βάση το γεγονός ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής (E_H) στα επιφανειακά θαλάσσια υδατικά συστήματα είναι ~ 500 mV, προκύπτει ότι το UO_2^{2+} αποτελεί το κυρίαρχο είδος στα συστήματα αυτά [Tsiaili et al., 2011] (βλ. διάγραμμα Pourbaix ουρανίου, Σχήμα 8.22, του Παραρτήματος, σελ. 245). Από την άλλη πλευρά η διαλυτότητα του οξυγόνου και η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή της οξεοβασικής συμπεριφοράς των επιφανειακών θαλάσσιων νερών και επομένως τη σταθεροποίησή τους σε αλκαλικό pH (pH 8.2). Αν και τα ανθρακικά ιόντα είναι σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις ($[\text{HCO}_3^-] \approx 220 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), εντούτοις επηρεάζουν σημαντικά τη χημεία του ουρανίου έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των ανθρακικών συμπλόκων του $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})$ τα οποία αποτελούν και το κυρίαρχο είδος του ουρανίου στα θαλάσσια ύδατα [Pashalidis et al., 1997].

Ο σχηματισμός των ανθρακικών αυτών συμπλόκων σταθεροποιεί το ουράνιο στα θαλάσσια υδατικά συστήματα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, τιμές οι οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες από τις προσδιορισθήσες στο υπό μελέτη θαλάσσιο νερό ($10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), υποδεικνύοντας έτσι ότι τα ανθρακικά σύμπλοκα του ουρανίου επηρεάζουν τη χημική συμπεριφορά του στα συστήματα αυτά.

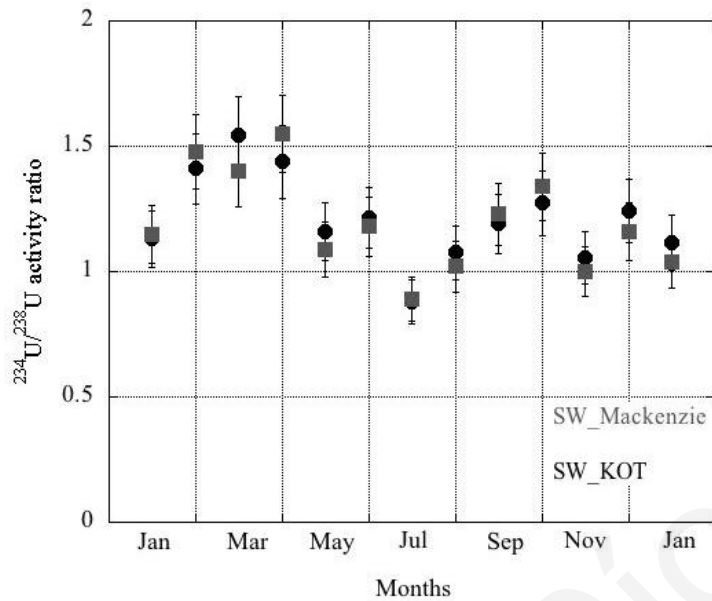


Σχήμα 5.63: (α) Εποχιακές διακυμάνσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσιο υδατικό σύστημα περιοχής Μακένζυ, Λάρνακα (β) Εποχιακές διακυμάνσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσιο υδατικό σύστημα περιοχής ΚΟΤ, Λάρνακα

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.63 α, η α-ραδιενέργεια στο υπό μελέτη θαλάσσιο νερό από την περιοχή Μακένζυ Λάρνακας, παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ διαφορετικών χρονικών περιόδων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές καιρικές/μετεωρολογικές συνθήκες (ηλιοφάνεια, άνεμοι, βροχοπτώσεις, κ.α.) οι οποίες επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Γενικά παρατηρείται μείωση στην α-ραδιενέργεια κατά τη χειμερινή περίοδο ($80 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$) ενώ την περίοδο της άνοιξης σημειώνεται σημαντική αύξηση φθάνοντας στη μέγιστη συγκέντρωση το καλοκαίρι ($200 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$). Η σημαντική μείωση που παρατηρείται τη χειμερινή περίοδο, οφείλεται στην αραίωση που συμβαίνει λόγω της βροχόπτωσης στα θαλάσσια υδατικά συστήματα. Αντίθετα την περίοδο του καλοκαιριού λόγω της μειωμένης βροχόπτωσης, αλλά και της εξάτμισης αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών και ως εκ τούτου καταγράφεται αύξηση στη συγκέντρωση του ουρανίου. Αυξημένες συγκεντρώσεις ουρανίου σε υδατικά συστήματα λόγω εξάτμισης κατά τους καλοκαιρινούς μήνες έχουν παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [Kehagia et al., 2007, Tsiaili et al., 2011]. Οι εν λόγω διακυμάνσεις θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την εκτίμηση των σχετικών ραδιολογικών επιπτώσεων.

Όπως έχει προαναφερθεί στο Πειραματικό Μέρος (βλ. Κεφάλαιο 4.5.1, σελ. 75), εποχιακές διακυμάνσεις α-ραδιενέργειας μελετήθηκαν επίσης και σε θαλάσσιο υδατικό σύστημα κοντά στην περιοχή ΚΟΤ Λάρνακας, που αποτελεί μια σχετικά κλειστή θαλάσσια περιοχή και στην οποία καταλήγουν περιοδικά κατεργασμένα αστικά λύματα. Στο Σχήμα 5.63 β παρουσιάζονται οι εποχιακές διακυμάνσεις όπως αυτές προέκυψαν από α--φασματοσκοπικές μετρήσεις μετά από κατιονανταλλαγή με Chelex-100, για προσδιορισμό των επιπέδων ουρανίου στο συγκεκριμένο θαλάσσιο νερό. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.53 του Παραρτήματος, σελ. 242. Σύμφωνα με το Σχήμα 5.63 β, παρατηρούνται γενικά μειωμένες συγκεντρώσεις α-ραδιενέργειας ($60 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$), σε σύγκριση με τις αντίστοιχες οι οποίες προσδιορίστηκαν στο θαλάσσιο υδατικό σύστημα από την περιοχή Μακένζυ (Σχήμα 5.63 α), αλλά και από άλλους ερευνητές [Kehagia et al., 2007; Tsiaili et al., 2011]. Συγκεκριμένα οι προσδιορισθήσεις συγκεντρώσεις για τους μήνες Ιούνιο μέχρι Σεπτέμβριο είναι κατά τέσσερις φορές μικρότερες από τις αντίστοιχες οι οποίες προσδιορίστηκαν στο θαλάσσιο υδατικό σύστημα από την περιοχή Μακένζυ αλλά και παλαιότερα σε άλλο θαλάσσιο υδατικό σύστημα της Κύπρου [Tsiaili et al., 2011]. Το γεγονός αυτό αποτελεί εξαιρετική περίπτωση και μπορεί να αποδοθεί στην απόρριψη κατεργασμένων λυμάτων στην εν λόγω περιοχή. Συγκεκριμένα η μείωση των επιπέδων ουρανίου σχετίζεται με την ανάμιξη «γλυκού» και αλμυρού νερού που οδηγεί σε φαινόμενα (συγ)καταβύθισης ή και κροκίδωσης κολλοειδών σωματιδίων και συνεπώς στην απομάκρυνση του ουρανίου από την υδατική φάση, με αποτέλεσμα τα χαμηλά επίπεδα του στοιχείου αυτού στο υπό μελέτη δείγμα [Olsen et al., 1982].

Επίσης στο Σχήμα 5.64, παρουσιάζονται οι εποχιακές διακυμάνσεις της ισοτοπικής αναλογίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ στα υπό μελέτη θαλάσσια νερά, οι οποία κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.5, υποδεικνύοντας την παρουσία μόνο φυσικού ουρανίου στα υπό μελέτη δείγματα.



Σχήμα 5.64: Εποχιακές διακυμάνσεις ισοτοπικής αναλογίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε θαλάσσια υδατικά συστήματα της Κύπρου

5.6.1.2 Υπόγεια Υδατικά Συστήματα

Στον Πίνακα 5.15 δίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων ουρανίου και του pH για τα υπόγεια υδατικά συστήματα που μελετήθηκαν, τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.54 στο Παράρτημα, σελ. 243.

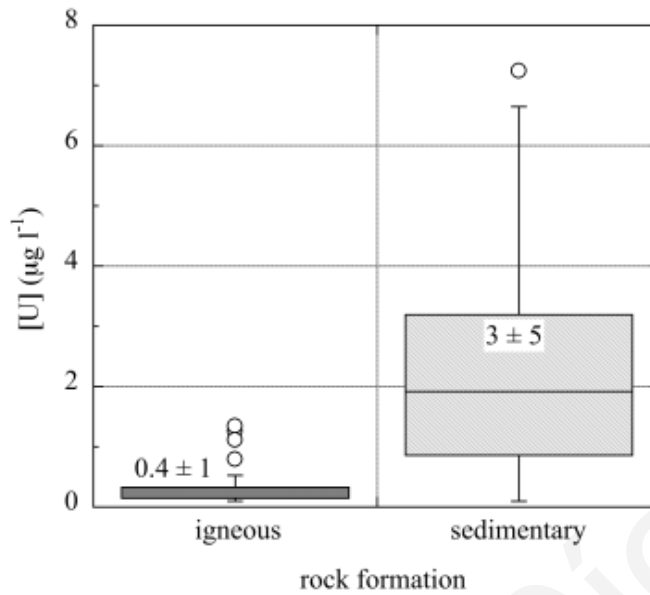
Πίνακας 5.15: Μέσος όρος συγκεντρώσεων ουρανίου και pH για τα υπό μελέτη υπόγεια υδατικά συστήματα

Είδος πετρώματος	Αριθμός δειγμάτων	Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστη τιμή	Μέση τιμή	Μέγιστη τιμή
^{238}U ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)						
Πυριγενή	21	0.4	0.4	<LOD	0.2	1.3
Ιζηματογενή	60	3	5	<LOD	1.9	39.2
pH						
Πυριγενή	21	7.9	0.3	7.2	7.9	8.4
Ιζηματογενή	60	7.5	0.4	6.6	7.5	8.7

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που εξάχθηκαν από τις μετρήσεις αυτές, η συγκέντρωση ουρανίου στα υπό μελέτη υπόγεια υδατικά συστήματα κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 40 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου να αντιστοιχούν σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα. Αυτό οφείλεται στις αυξημένες συγκεντρώσεις ουρανίου που παρατηρούνται στα ιζηματογενή πετρώματα [Tzortzis et al., 2003a] λόγω της θαλάσσιας προελεύσεως του ραδιονουκλιδίου στα εν λόγω πετρώματα [Georghiou and Pashalidis, 2007]. Ας σημειωθεί ότι οι προσδιορισθήσες συγκεντρώσεις ουρανίου στα υπό μελέτη υπόγεια ύδατα είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στα θαλάσσια ύδατα (βλ. Πίνακα 8.53, Παράρτημα, σελ. 242), με εξαίρεση μόνο ένα δείγμα το οποίο παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση ουρανίου από τα υπό μελέτη θαλάσσια ύδατα. Η θαλάσσια προέλευση του ουρανίου επιβεβαιώνεται και από τη χημική ανάλυση που διεξάχθηκε σε υπόγειο υδατικό σύστημα το οποίο προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα. Στον Πίνακα 5.16 παρουσιάζονται τα κυριότερα χημικά είδη σε υπόγειο, Κυπριακό υπόγειο και θαλάσσιο νερό για σκοπούς σύγκρισης. Η αυξημένη συγκέντρωση βορίου στο υπόγειο νερό της Κύπρου επιβεβαιώνει τη θαλάσσια προέλευση του ουρανίου στα υπόγεια νερά [Georghiou and Pashalidis, 2007]. Στο Σχήμα 5.65 δίνονται γραφικά οι συγκεντρώσεις ουρανίου στα υπόγεια νερά τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα.

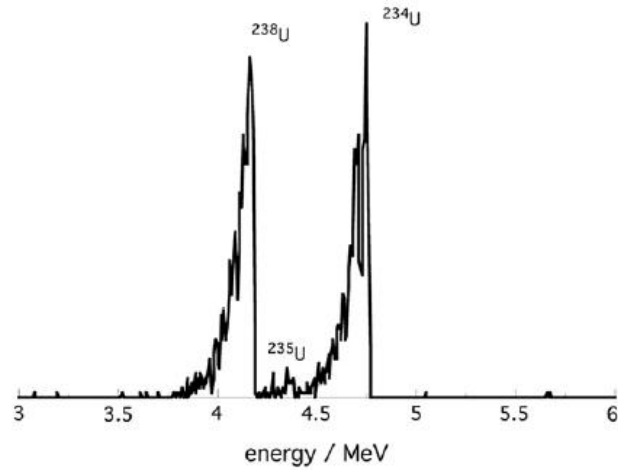
Πίνακας 5.16: Κυριότερα χημικά είδη σε υπόγειο, Κυπριακό υπόγειο και θαλάσσιο νερό για σκοπούς σύγκρισης

Χημικό είδος	Υπόγειο νερό ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Κυπριακό υπόγειο νερό ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Θαλάσσιο νερό ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
Cl^-	20	490±325	19000
SO_4^{2-}	30	260±235	2700
HCO_3^-	200	408±155	142
Na^+	30	355±250	10500
Mg^{2+}	7	75±40	1350
Ca^{2+}	50	105±85	410
K^+	3	10±8	390
B	0.3	0.6±0.5	4.7
pH	7	7-8	8.2



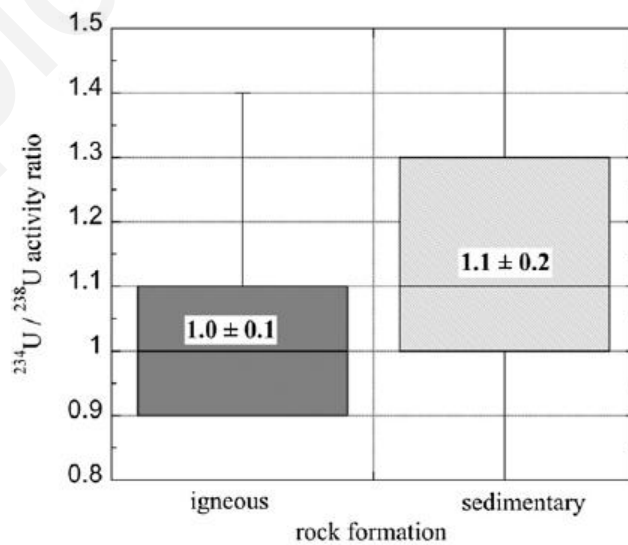
Σχήμα 5.65: Συγκέντρωση U ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα

Ο καθορισμός του λόγου $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ έχει ιδιαίτερη σημασία για την κατανόηση των υδρολογικών, γεωχημικών και χημικών διεργασιών σε γεωλογικές μελέτες. Λόγω της ραδιενεργού ισορροπίας η τιμή του λόγου $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ θα πρέπει να είναι κοντά στο 1. Ωστόσο, ο λόγος $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε φυσικά συστήματα έχει βρεθεί να ποικίλει σημαντικά, λόγω εκλεκτικών εκπλύσεων του ^{234}U σε σύγκριση με το ^{238}U από τη γεωλογική μήτρα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών στα οποία γίνεται αδιάσπαση του ^{238}U [Ivanovich and Alexander, 1987]. Επίσης οφείλεται στο ότι το σχετικά αδιάλυτο τετρασθενές $^{234}\text{U}(\text{IV})$ οξειδώνεται προς το ευδιάλυτο εξασθενές $^{234}\text{U}(\text{VI})$, με αποτέλεσμα την διατάραξη του λόγου $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Σε ένα κλειστό υδατικό σύστημα με «παλαιά» νερά ο λόγος $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ πλησιάζει το 1, αφού τα δύο ισότοπα έχουν φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας ενώ σε ένα σύστημα με «φρέσκα» νερά ο λόγος αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος από τη μονάδα [Ivanovich and Alexander, 1987]. Στο Σχήμα 5.66 απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό α-φάσμα δείγματος υπόγειου νερού.



Σχήμα 5.66: Α- φάσμα υπόγειου υδατικού συστήματος της Κύπρου

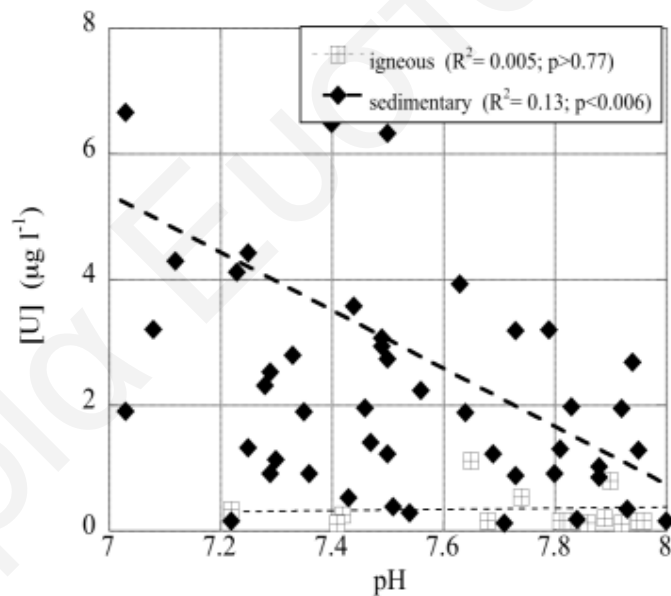
Σύμφωνα με το Σχήμα 5.67 η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, η οποία λήφθηκε από όλα τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.3, υποδεικνύοντας την παρουσία μόνο φυσικού ουρανίου και ότι τα νερά είναι σχετικά «παλιά» στα υπό μελέτη δείγματα. Από ραδιολογικής απόψεως, κανένα από τα υπό μελέτη υπόγεια νερά δεν ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια που θέτει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας [WHO, 2006] για α- ραδιενέργεια σε πόσιμα νερά ($0.5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$). Ωστόσο όσον αφορά τη χημική τοξικότητα, υπάρχει μόνο ένα δείγμα με συγκέντρωση ουρανίου η οποία είναι υψηλότερη από τα όρια που θέτει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας για πόσιμο νερό ($15\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ φυσικού ουρανίου) [WHO, 2006]. Επομένως δεν συνίσταται η χρήση του εν λόγω υπόγειου υδατικού συστήματος για άρδευση και ύδρευση.



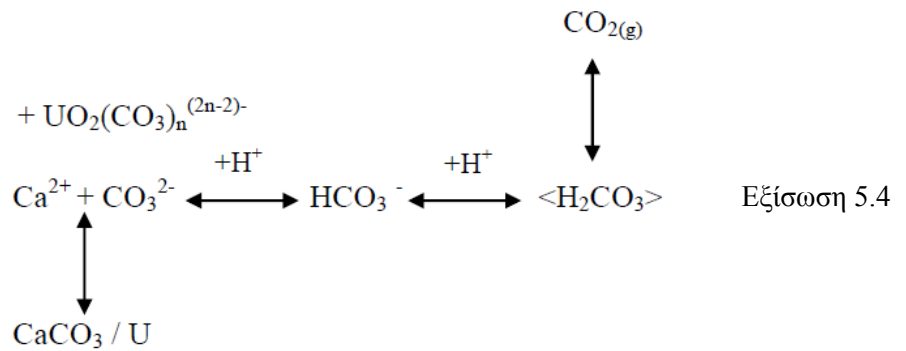
Σχήμα 5.67: Ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα

Οι συγκεντρώσεις ουρανίου οι οποίες προσδιορίστηκαν στα υπό μελέτη υπόγεια ύδατα έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές περιοχών οι οποίες δεν είναι ραδιολογικά επιρρυπασμένες [Almeida et al., 2004; Arabi et al., 2013; Babu et al., 2008]. Εντούτοις είναι πολύ χαμηλότερες από τις αντίστοιχες σε υπόγεια ύδατα περιοχών που βρίσκονται κοντά σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [Odintsov et al., 2005; Zoriy et al., 2005].

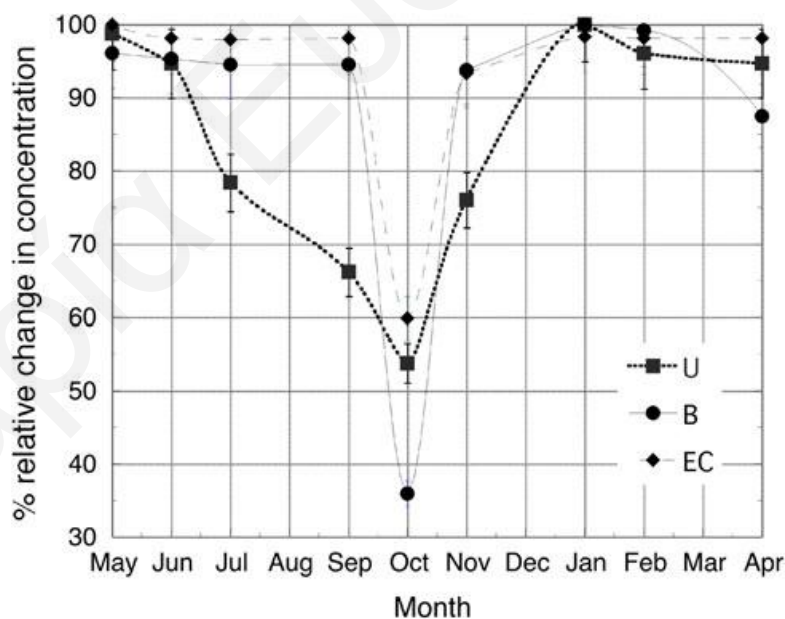
Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι στα υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης ουρανίου με μείωση της τιμής του pH ($7 < \text{pH} < 8$). Η παρατήρηση αυτή δίνεται παραστατικά στο Σχήμα 5.68. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές pH παρατηρείται μερική διαλυτοποίηση των ορυκτών εδάφους [Bruno et al., 1992] καθώς και του ουρανίου το οποίο είτε είναι προσροφημένο είτε σχηματίζει στερεό διάλυμα με το γεωλογικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να υπεισέρχεται στην υδατική φάση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση 5.4.



Σχήμα 5.68: Συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης U ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) και τιμής pH του διαλύματος σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή και πυριγενή πετρώματα



Κατά τη διάρκεια της παρούσας ΔΔ, διεξάχθηκαν και εποχιακές μετρήσεις α-ραδιενέργειας σε ένα από τα υπό μελέτη υπόγεια ύδατα με σκοπό να διαφανεί κατά πόσο υπάρχουν διακυμάνσεις στη συγκέντρωση ουρανίου και πως αυτές σχετίζονται με την παρουσία άλλων στοιχείων καθώς και την αλατότητα των δειγμάτων. Στο Σχήμα 5.69 παρουσιάζεται η σχετική εποχιακή διακύμανση του ουρανίου (U), βορίου (B) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) των υπό μελέτη συστημάτων. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.55, του Παραρτήματος, σελ. 245.

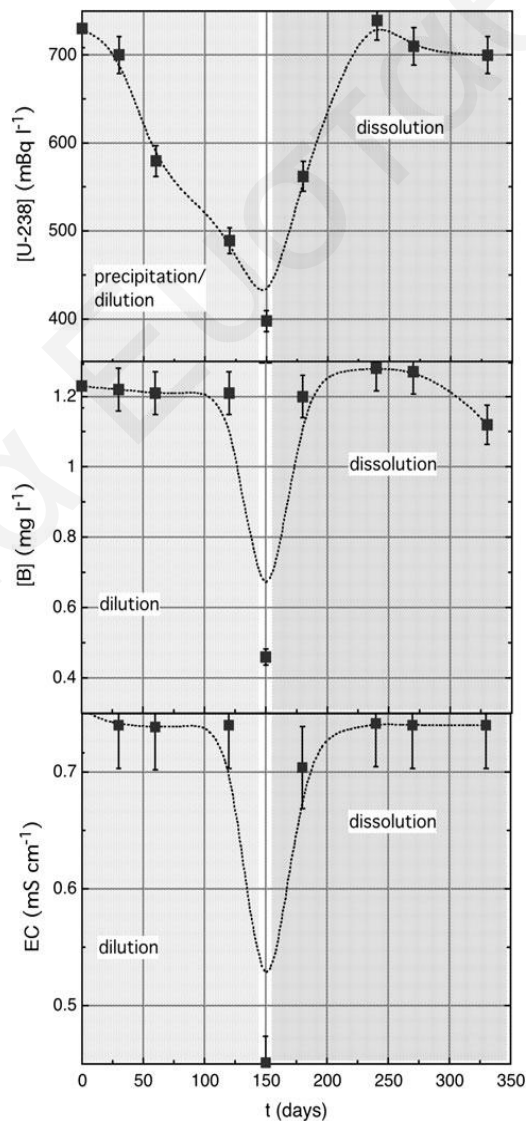


Σχήμα 5.69: Σχετική εποχιακή διακύμανση ουρανίου, βορίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου το οποίο προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.69 και οι τρεις παραμέτροι παρουσιάζουν ελάχιστη τιμή τον Οκτώβριο. Όσον αφορά το βόριο και την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το γεγονός αυτό πιθανόν να αποδίδεται σε φαινόμενα αραίωσης λόγω των βροχοπτώσεων εκείνης της περιόδου.

Ωστόσο όσον αφορά το ουράνιο η μείωση αυτή παρατηρείται μερικώς μήνες νωρίτερα, προφανώς κάποια άλλα φαινόμενα, όπως για παράδειγμα προσρόφηση ή καταβύθιση, να επηρεάζουν τη χημική συμπεριφορά του ραδιονουκλιδίου στο υπό μελέτη σύστημα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι μετά τον Οκτώβριο και οι τρεις παράμετροι παρουσιάζουν σταθερή αύξηση φθάνοντας σε μια μέγιστη τιμή για ένα μήνα για το βόριο και την ηλεκτρική αγωγιμότητα και για τρεις μήνες για το ουράνιο. Οι ασυνήθιστες αυτές εποχιακές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης ουρανίου μπορούν να γίνουν κατανοητές μόνο όταν ληφθούν υπόψη οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις τις οποίες υφίσταται το στοιχείο στο υπό μελέτη υπόγειο νερό. Στο Σχήμα 5.70 παρουσιάζονται οι εποχιακές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης ουρανίου, βορίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο (ημέρες).



Σχήμα 5.70: Εποχιακές διακυμάνσεις συγκέντρωσης ουρανίου, βορίου και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου το οποίο προέρχεται από ιζηματογενή πετρώματα

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.70 η συμπεριφορά του ουρανίου στο υπό μελέτη σύστημα διαφέρει από την αντίστοιχη του βορίου και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υποδεικνύοντας το γεγονός ότι πέραν από την αναδιάλυση, υπάρχουν και άλλες διεργασίες οι οποίες καθορίζουν τη χημική συμπεριφορά του ουρανίου. Οι διεργασίες αυτές πιθανόν να είναι η αναγωγή του εξασθενούς ουρανίου σε τετρασθενές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, έχοντας ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του $U(OH)_4/UO_2$ και στη συνέχεια η αναδιάλυση του λόγω οξείδωσης του τετρασθενούς ουρανίου σε εξασθενές παρουσία οξικού περιβάλλοντος (βροχόπτωση κατά τους χειμερινούς μήνες).

Μαρία Ευσταθίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα ΔΔ:

Από τις οξεοβασικές τιτλομετρήσεις βρέθηκε ότι τα δύο στερεά παρουσιάζουν πολύ διαφορετική οξεοβασική συμπεριφορά με τη φυσική θαλάσσια άμμο να παρουσιάζει σημαντική αλκαλικότητα. Η ολική αλκαλικότητα του στερεού, η οποία σταθεροποιεί το pH σε ουδέτερο και ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον ($7 < \text{pH} < 8$) υπολογίστηκε ίση με $5.2 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται σε αξιοσημείωτο βαθμό στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Η ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου έδειξε ότι τα δύο στερεά παρουσιάζουν πολύ μικρό εμβαδόν επιφάνειας BET ($< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) και οι μετρήσεις με XRF και ICP-MS/ICP-OES έδειξαν ότι τα δύο στερεά διαφέρουν σημαντικά όσον αφορά την περιεκτικότητα τους σε Ca, Fe, K και Mn. Με την τεχνική XRD ταυτοποιήθηκε και επιβεβαιώθηκε η διαφορετική ορυκτολογική σύσταση των στερεών. Επίσης με μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR και Raman επιβεβαιώθηκε η διαφορετική σύσταση των δύο δειγμάτων άμμου και ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές που οφείλονται στην παρουσία ανθρακικού ασβεστίου και οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου στη φυσική θαλάσσια άμμο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της ανθρακοπετρογραφίας και της θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα δύο στερεά επιβεβαιώνουν τη διαφορετική σύστασή τους. Οι αναλύσεις ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDX) έδειξαν ότι τα δύο στερεά αποτελούνται από συμπαγή σωματίδια διαφόρων μεγεθών με διαφορετική σύσταση και ανομοιογένεια όσον αφορά τη σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων της φυσικής θαλάσσιας άμμου και σημαντική ομοιογένεια όσον αφορά τη σύσταση της επιφάνειας των σωματιδίων της εμπορικά διαθέσιμης άμμου.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις UV-Vis η προσρόφηση και επικάλυψη των στερεών με χουμικά οξέα, ήταν ποσοτική στη φυσική θαλάσσια και σχετικά περιορισμένη στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Εντούτοις και στις δύο περιπτώσεις, όπως έδειξαν οι φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές μετρήσεις, η παρουσία οργανικής ύλης δεν επιδρά σημαντικά στην κρυσταλλικότητα και σύσταση των στερεών.

Όσον αφορά την προσρόφηση και συγκεκριμένα την επίδραση του pH, οι τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες παρουσιάζουν παρόμοια προσροφητική συμπεριφορά στη φυσική θαλάσσια άμμο ($8 < \text{pH} < 10$). Τα πιθανά κυρίαρχα επιφανειακά είδη είναι τα σύμπλοκα $\equiv \text{S-O}$

M-CO₃, (όπου M = Nd³⁺ ή Eu³⁺) και (≡S-O)₂UO₂(CO₃)₂⁴⁻ για τις τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες, αντίστοιχα. Όσον αφορά την εμπορικά διαθέσιμη άμμο οι τρισθενείς και εξασθενείς ακτινίδες παρουσιάζουν παρόμοια προσροφητική συμπεριφορά μόνο μέχρι pH 6. Για υψηλότερα pH η (%) σχετική προσρόφηση των τρισθενών λανθανίδων αυξάνεται, πιθανόν λόγω σχηματισμού του συμπλόκου ≡S-O-M-CO₃, (όπου M = Nd³⁺ ή Eu³⁺), ενώ η (%) σχετική προσρόφηση του ουρανίου μειώνεται προφανώς λόγω σχηματισμού του υδατικού συμπλόκου UO₂(CO₃)₃⁴⁻. Για τα επικαλυμμένα με χουμικά στερεά η προσροφητική συμπεριφορά των τρισθενών και εξασθενών μεταλλοϊόντων είναι ανάλογη των ατόφιων στερεών.

Γενικά η προσροφημένη ποσότητα μεταλλοϊόντος αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται σε όλες τις περιπτώσεις ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir. Τα επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σύγκριση με τα ατόφια στερεά και για τρισθενείς ($q_{\max\text{Eu-N}_{\text{SS_HA}}} = 87.7 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-N}_{\text{SS}}} = 28.2 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $q_{\max\text{Eu-C}_{\text{SS_HA}}} = 1.4 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{Eu-C}_{\text{SS}}} = 1.3 \text{ mmolEu}\cdot\text{kg}^{-1}$) και για εξασθενείς ($q_{\max\text{U-N}_{\text{SS_HA}}} = 8.5 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-N}_{\text{SS}}} = 0.2 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$ και $q_{\max\text{U-C}_{\text{SS_HA}}} = 0.9 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$, $q_{\max\text{U-C}_{\text{SS}}} = 0.1 \text{ mmolU}\cdot\text{kg}^{-1}$) ακτινίδες. Τα ατόφια και επικαλυμμένα με χουμικά οξέα στερεά, παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερη χωρητικότητα για τις τρισθενείς ακτινίδες/λανθανίδες έναντι των εξασθενών ακτινίδων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό των ουδέτερων επιφανειακών συμπλόκων των τρισθενών μεταλλοϊόντων σε αντίθεση με το σχηματισμό των αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων του εξασθενούς ουρανίου για pH 8.

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των τρισθενών ακτινίδων/λανθανίδων είναι σημαντική μόνο σε χαμηλές τιμές pH (pH<4), υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τη φασματοσκοπία φθορισμού. Αντιθέτα, η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των εξασθενών ακτινίδων είναι αμελητέα στο εύρος των τιμών pH που μελετήθηκε (3<pH<12).

Η προσρόφηση τόσο των τρισθενών λανθανίδων όσο και του εξασθενούς ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά είναι μια σχετικά γρήγορη διαδικασία και η αποκατάσταση της ισορροπίας επιτυγχάνεται σε περίπου 50 λεπτά. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης Eu(III) και U(VI) στα υπό μελέτη στερεά, προσομοιώνονται επιτυχώς με κινητική ψευδοπρώτης τάξης (κινητική Lagergen).

Όσον αφορά την προσρόφηση τρισθενών ακτινίδων/λανθανίδων στα υπό μελέτη στερεά βρέθηκε ότι η ποσότητα του ευρωπίου η οποία προσροφάται στην επιφάνεια της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου μειώνεται και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, αντίστοιχα (pH 8 και pH 6 για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα). Αντιθέτως, στην περίπτωση προσρόφησης εξασθενών ακτινίδων βρέθηκε ότι η ποσότητα του ουρανίου, η οποία προσροφάται στην επιφάνεια και των δύο υπό μελέτη στερεών, αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Η προσρόφηση ευρωπίου στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού. Ενώ η προσρόφηση ουρανίου στη φυσική θαλάσσια άμμο επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FTIR καθώς και της μικροσκοπίας SEM-EDX.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (3 - 1000 fmol) όλα τα υπό μελέτη ραδιονουκλίδια (Am^{3+} , Th^{4+} , NpO_2^+ και UO_2^{2+}) προσροφούνται σε σχετικά υψηλά ποσοστά (> 99%) τόσο στη φυσική θαλάσσια όσο και στην εμπορικά διαθέσιμη άμμο. Όμως, παρατηρείται σημαντική διαφορά στην προσροφητική ικανότητα των δύο διαφορετικών τύπων θαλάσσιας άμμου, προφανώς λόγω της διαφορετικής τους σύστασης.

Όσον αφορά τις προαναλυτικές διαδικασίες, οι οποίες αναπτύχθηκαν στην παρούσα ΔΔ, η απευθείας ηλεκτροεναπόθεση είναι η βέλτιστη και η πιο οικονομική μέθοδος για γρήγορη ανίχνευση και προσδιορισμό αμερικίου σε θαλάσσια ιζήματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από πυρίτια και αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού για το ουράνιο βρέθηκε ίση με $78 \pm 4\%$ και $85 \pm 5\%$, για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα, ενώ για τις πεντασθενείς ακτινίδες η απόδοση της μεθόδου βρέθηκε ίση με $57 \pm 12\%$ και $46 \pm 6\%$ για τη φυσική θαλάσσια και εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα. Η απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού επηρεάζεται από την οξύτητα του δείγματος. Η μέθοδος παρουσιάζει διαφορετική απόδοση για τα δύο υπό μελέτη στερεά γεγονός το οποίο πιθανό να αποδίδεται στη διαφορετική σύσταση των δειγμάτων.

Σύμφωνα με τα δεδομένα των πειραμάτων εφαρμογής της υπό ανάπτυξη μεθόδου σε «επιρρυπασμένα» δείγματα, βρέθηκε ότι η απόδοση της εκχύλισης υγρού-υγρού με TBP/Δωδεκάνιο (30 – 70 %) για το ^{241}Am , ^{237}Np και ^{232}U είναι ίση με 9%, 19% και 70% για τη φυσική θαλάσσια και 6%, 17% και 62% για την εμπορικά διαθέσιμη άμμο, αντίστοιχα. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως μέθοδος με σχετικά καλή απόδοση για ποσοτικό προσδιορισμό πεντασθενών και εξασθενών

ακτινίδων, ενώ θεωρείται μια γρήγορη μέθοδος ανίχνευσης τρισθενών ακτινίδων σε επιρρυπασμένα με ραδιενέργεια δείγματα.

Μετά την εφαρμογή της εκχύλισης υγρού-υγρού σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου μετά από μερική αναδιαλύσή τους με νιτρικό οξύ, βρέθηκε ότι τα επίπεδα ραδιενέργειας στα εν λόγω θαλάσσια ιζήματα είναι πολύ χαμηλά. Τα επίπεδα ραδιενέργειας στα εν λόγω στερεά βρέθηκαν περίπου ίσα με $3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, τιμές μεγαλύτερες από αυτές αποτελούν πιθανή ένδειξη μελλοντικής ραδιολογικής ρύπανσης του περιβάλλοντός μας. Επιπλέον η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε με επιτυχία (απόδοση $75 \pm 20\%$) σε στερεά φωσφορικά δείγματα και δείγματα φωσφογύψου μετά από πλήρη αναδιάλυσή τους με νιτρικό οξύ. Από τις μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός ουρανίου στα δείγματα. Έτσι προέκυψε ότι η ποσότητα ουρανίου που περιέχεται στο στερεό φωσφορικό δείγμα είναι μεγαλύτερη ($\sim 10\%$) από την ποσότητα ουρανίου που περιέχεται στο δείγμα φωσφογύψου.

Όσον αφορά τις εποχιακές μετρήσεις α -ραδιενέργειας/ουρανίου σε θαλάσσια υδατικά συστήματα βρέθηκαν σημαντικές εποχιακές διακυμάνσεις ($80 - 200 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$) στην ενεργότητα ουρανίου στο θαλάσσιο νερό από την περιοχή Μακένζυ Λάρνακας, λόγω των διαφορετικών καιρικών συνθηκών. Αντιθέτως για το θαλάσσιο νερό από την περιοχή ΚΟΤ Λάρνακας βρέθηκαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου από τις αναμενόμενες γεγονός το οποίο οφείλεται μάλλον στην παρουσία «γλυκού» νερού ή και κολλοειδών σωματιδίων στην κλειστή θαλάσσια περιοχή που μελετήθηκε και επομένως στην αραίωση του ουρανίου και τη σταθεροποίηση του σε χαμηλά επίπεδα. Η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, η οποία λήφθηκε από όλα τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.5, υποδεικνύοντας την παρουσία μόνο φυσικού ουρανίου στα υπό μελέτη δείγματα.

Τέλος, από τις μετρήσεις α -ραδιενέργειας/ουρανίου σε υπόγεια υδατικά συστήματα προέκυψε ότι η συγκέντρωση ουρανίου στα υπό μελέτη υπόγεια υδατικά συστήματα κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και $40 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου να αντιστοιχούν σε υπόγεια υδατικά συστήματα τα οποία προέρχονται από ιζηματογενή πετρώματα. Η ισοτοπική αναλογία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, η οποία λήφθηκε από όλα τα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 0.9 και 1.3, υποδεικνύοντας την παρουσία μόνο φυσικού ουρανίου στα υπό μελέτη δείγματα. Από ραδιολογικής απόψεως, κανένα από τα υπό μελέτη υπόγεια νερά δεν ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια που θέτει ο ΠΟΥ για α -ραδιενέργεια σε πόσιμα νερά ($0.5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$). Ωστόσο, όσο αφορά τη χημική τοξικότητα, υπάρχει ένα δείγμα με συγκέντρωση ουρανίου η οποία είναι υψηλότερη από τα όρια που θέτει ο ΠΟΥ για πόσιμο νερό ($15 \text{ } \mu\text{g}$ φυσικού ουρανίου $\cdot \text{l}^{-1}$). Επομένως, δε συνίσταται η χρήση του εν λόγω υπόγειου υδατικού συστήματος για ύδρευση.

Αναφορικά με τις εποχιακές μετρήσεις α-ραδιενέργειας/ουρανίου στα εν λόγω συστήματα βρέθηκε ότι η συμπεριφορά του ουρανίου στο υπό μελέτη σύστημα είναι περισσότερο σύνθετη από την αντίστοιχη του βορίου και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας λόγω του ότι είναι οξειδοαναγωγικά ευαίσθητο στοιχείο.

Μαρία Ευσταθίου

6.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για συμπλήρωση καθώς και για επέκταση της ερευνητικής αυτής εργασίας θα μπορούσε να μελετηθεί:

- Η προσρόφηση άλλων μεταλλοϊόντων, ίδιας ή διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης, στην επιφάνεια της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου.
- Αντιδράσεις ανταγωνισμού άλλων ή ίδιων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια της φυσικής θαλάσσιας και εμπορικά διαθέσιμης άμμου, στις οποίες θα γίνεται παράλληλη μέτρηση της συγκέντρωσης και των δύο μεταλλοϊόντων για σκοπούς σύγκρισης.
- Η προσρόφηση ίδιων ή άλλων μεταλλοϊόντων, ίδιας ή διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης στην επιφάνεια φυσικής θαλάσσιας άμμου από διαφορετική περιοχή της Κύπρου ή άμμου από διαφορετικό βάθος εξόρυξης.
- Μετρήσεις EXAFS, TRLSFS στη μελέτη όλων των παραμέτρων προσρόφησης.
- Ανάπτυξη εκχύλισης υγρού-υγρού με χηλικά μόρια και TBP για προσδιορισμό αμερικίου σε θαλάσσια ιζήματα.
- Συστηματική μελέτη για προσδιορισμό και καταγραφή των επιπέδων ουρανίου και άλλων ακτινίδων σε θαλάσσια ιζήματα της Κύπρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adams F, Vertes A (1990) Inorganic mass spectrometry of solid samples. *Fresenius J Analytical Chemistry* 337:638-647

Adams JA, Osmond JK, Rogers JJW (1959) *Physics and Chemistry of the Earth*, Pergamon Press, New York

Afonin M, Simonoff M, Donard O, Michel H, Ardisson G (2003) Pu and Am determination in the environment-method development. *Czechoslovak J of Physics* 53:A15-A23

Allard B, Moulin V, Basso L, Tran MT, Stammose D (1989) Americium adsorption on alumina in the presence of humic materials. *Geoderma* 44:181-187

Almeida RMR, Lauria DC, Ferreira AC, Sracek O (2004) Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. *J Environmental Radioactivity* 73:323-334

Al-Mutlaq K, Rushdi AI, Simoneit BRT (2007) Organic compound tracers of fine soil and sand particles during summer in the metropolitan area of Riyadh, Saudi Arabia. *Environmental Geology* 52:559-571

Alomary A, Belhadj J, Obeidat S, Al-Momania I, Attiyat A (2012) A comparison of SEM-EDS with ICP-OES for the quantitative elemental determination of algerian mediterranean sea sediments. *J Jordan Chemistry* 4:383-391

Antoniou S, Costa C, Pashalidis I (2006) Alpha-radiometry of seawater by liquid scintillation counting. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 270:593-596

Antoniou S, Tsiaili A, Pashalidis I (2008) Alpha radiometry of uranium in surface and groundwaters by liquid scintillation counting after separation of the radionuclide by cation exchange. *Radiation Measurements* 43:1294-1298

APHA, AWWA, WEF (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. Washington, D.C: APHA-AWWA-WEF (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation)

- Arabi SA, Funtua II, Dewu BBM, Alagbe SA, Kwaya MY, Garba ML, Baloga AD (2013) Activity concentration of uranium in groundwater from uranium mineralized areas and its neighborhood. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295:135-142
- Artinger R, Buckau G, Geyer S, Fritz P, Wolf M, Kim JI (2000) Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry* 15:97-116
- Atun G, Bilgin B, Mardinli A (1996) Sorption of cesium on montmorillonite and effects of salt concentration. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 211:435-442
- Atzei D, Ferri T, Sangiorgio P, Caminiti R (2000) Structural characterization of complex between iminodiacetate blocker on styrene-divinylbenzene matrix (Chelex 100 Resin) and Fe(III), Cr(III) and Zr(II) in solid phase by energy - dispersive X-ray diffraction. *J American Chemical Society* 123:2552-2558
- Aziz RA, Sopyan I (2009) Synthesis of SiO₂-TiO₂ powder and thin film photocatalysts by sol-gel method. *Indian J of Chemistry* 48:951-957
- Babu MNS, Somashekar RK, Kumar SA, Shivanna K, Krishnamurthy V, Eappen KP (2008) Concentration of uranium levels in groundwater. *J Environmental Sciences Technololy* 5:263-266
- Baeyens B, Bradbury MH (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J Contaminant Hydrology* 27:199-222
- Bargar JR, Reitmeyer R, Lenhart JJ, Davis JA (2000) Characterization of U(VI)-carbonate ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:2737-2749
- Barger M, Koretsky CM (2011) The influence of citric acid, EDTA and fulvic acid on U(VI) sorption onto kaolinite. *J Applied Geochemistry* 26:S158-S161
- Bradbury MH, Baeyens B, Geckeis H, Rabung Th (2005) Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:5403-5412

- Bruno J, Wersin P, Stumm W (1992) On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of $\text{FeCO}_3(\text{s})$ at 25 °C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:1149-1155
- Cantrell KJ, Riley RG (2008) A review of subsurface behavior of plutonium and americium at the 200-PW-1/3/6 operable units. United States Department of Energy
- Choppin GR (2006) Actinide speciation in aquatic systems. *J Marine Chemistry* 99:83-92
- Choppin GR, Liljenzin J, Rydberg O (2002) Radiochemistry and nuclear chemistry, 3rd Edition, United States
- Choppin GR, Rydberg J (1980) Nuclear Chemistry, Theory and Applications, Pergamon Press, Oxford
- Choppin GR, Wong PJ (1998) The chemistry of actinide behavior in marine systems. *Aquatic Geochemistry* 4:77-101
- Cooper LW, Kelley JM, Bond LA, Orlandini KA, Grebmeier JM (2000) Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments. *Marine Chemistry* 69:253-276
- Coppin F, Berger G, Bauer A, Castet S, Loubet M (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182:57-68
- Cuculic V, Cukrov N, Barišić D, Mlakar M (2006) Uranium in sediments, mussels (*Mytilus* sp.) and seawater of the Krka river estuary. *J Environmental Radioactivity* 85:59-70
- Currie LA (1968) Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Analytical Chemistry* 40:586-593
- Dacheux N, Aupiais J (1997) Determination of uranium, thorium, plutonium, americium and curium ultratracés by photon/electron rejecting alpha liquid scintillation. *Analytical Chimica Acta* 363:279-294
- Dähn R, Scheidegger AM, Manceau A, Schlegel ML, Baeyens B, Bradbury MH, Chateigner D (2003) Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: a polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67:1-15

- Danuor SK, Dzirasah W, Peck JE (2012) Determination of the Source and Depositional Environment of Sediments of Lake Bosumtwi using XRay Diffraction (XRD) Techniques. *International Research J Geology and Mining* 7:186-198
- Davies G, Ghabbour EA, Steelink C (2001) Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *J Chemical Education* 78:1609-1614
- De AK, Khopkar SM, Chalmers RA (1970) Solvent Extraction of Metals, Van Nostrand Reinhold, London
- Demetriou A, Pashalidis I (2011) Adsorption of hexavalent chromium on dunite. *Water Sciences Technology* 63:818-824
- Dickinson SR, McGrath KM (2001) Quantitative determination of binary and tertiary calcium carbonate mixtures using powder X-ray diffraction. *Analyst* 126:1118-1121
- Din KS, Vesterbacka P (2010) Spatial distribution of U isotopes in sea-water sediments, Red Sea, Egypt. *J Environmental Radioactivity* 101:165-169
- Dong W, Ball WP, Liu C, Wang Z, Stone AT, Bai J, Zachara JM (2005) Influence of Calcite and Dissolved Calcium on Uranium(VI) Sorption to a Hanford Subsurface Sediment. *Environmental Science Technology* 39:7949-7955
- Dong W, Tokunaga TK, Davis JA, Wan J (2012) Uranium (VI) Adsorption and Surface Complexation Modeling onto Background Sediments from the F-Area Savannah River Site. *J Environmental Sciences and Technology* 46:1565-1571
- Duff MC, Coughlin JU, Hunter DB (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 20:3533-3547
- Edwards HGM, Newton EM, Russ J (2000) Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *J Molecular Structure* 245:550-551
- El-Afifi E, Hilal MA, Attallah MF, EL-Reefy SA (2009) Characterization of phosphogypsum wastes associated with phosphoric acid and fertilizers production. *J Environmental Radioactivity* 100:407-412

- Elzinga EJ, Tait CD, Reeder RJ, Rector KD, Donohoe RJ, Morris DE (2004) Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite–water interface. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68:2437-2448
- EPA (1987) Standards for Remedial Actions at Inactive Uranium Processing Sites; Proposed Rule. In: Federal Register. *United States Environmental Protection Agency* EPA 52:3600-36009
- EPA (1999) Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , values - Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium. *United States Environmental Protection Agency* EPA 402-R-99-004B
- EPA (2004) Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , values - Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium. *United States Environmental Protection Agency* EPA 402-R-04-002C
- Förestner U, Wittmann GTW (1983) Metal pollution in the aquatic environment (2nd edn). Springer-Verlag, Berlin
- Frost RL, Fredericks PM, Bartlett JR (1993) Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite clays. *Spectrochimica Acta* 49:667-674
- Frost RL, Rintoul L (1996) Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. *Applied Clay Science* 11:171-183
- García-Rosales G, Ordoñez-Regil E, Ramírez Torres JJ, López Monroy J, Machain-Castillo ML, Longoria-Gańdara LC (2011) Characterization of marine sediments using analytical techniques. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289:407-415
- Gazs Ö LG (2001) The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from the environment. *CEJOEM* 7:178-185
- Georghiou G, Pashalidis I (2007) Boron in ground waters of Nicosia (Cyprus) and its treatment by reverse osmosis. *Desalination* 215:104-110

- Goldberg S, Criscenti LJ (2008) Modeling adsorption of metals and metalloids by soil components. In: Violante A, Huang PM and Gadd GM (eds.) Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments, Hoboken: Wiley, New York
- Gowd SS, Govil PK (2008) Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 136:197-207
- Guo Z, Li Y, Wu W (2009) Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes* 67:996-1000
- Gwiazda RH, Squibb K, McDiarmid M, Smith D (2004) Detection of Depleted Uranium (DU) in urines of Gulf War veterans. *J Health Physics* 86:12-18
- Hathaway LR, James GW (1975) Use of Chelating Ion-Exchange Resin in the Determination of Uranium in Ground Water by X-ray Fluorescence. *Analytical Chemistry* 47:2035-2037
- Hirose K, Amano H, Baxter MS, Chaykovskaya E, Chumichev VB, Hong GH, Isogai K, Kim CK, Kim SH, Miyao T, Morimoto T, Nikitin A, Oda K, Pettersson HBL, Povinec PP, Seto Y, Tkalin A, Togawa O, Veletova NK (1999) Anthropogenic radionuclides in seawater in the East Sea/Japan Sea: results of the first-stage Japanese-Korean-Russian expedition. *J Environmental Radioactivity* 43:1-13
- Ho Y-S (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59:171-177
- Hongxia Z, Yongxin X, Zuyi T (2005) Sorption of uranyl ions on gibbsite: effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and anion of electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252:1-5
- Hongxia Z, Zuyi T (2002) Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254:103-107
- Hu QH, Weng JQ, Wang JS (2010) Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: a review. *J Environmental Radioactivity* 101:426-437
- Ishikawa SI, Suyama K, Arihara K, Itoh M (2002) Selective recovery of uranium and thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers. *Biological Trace Element Research* 86:227-236

- Ishikawa T, Inouye K (1972) The Structural Transformation of Ferric Oxyhydroxides and Their Activity to Sulfur Dioxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 45:2350-2354
- Ivanovich M, Alexander J (1987) Application of uranium-series disequilibrium to studies of groundwater mixing in the Harwell region. *U.K. Chemical Geology* 66:279-291
- Jacoby M (2012) Extraction uranium from seawater, ACS meeting news: Massive marine supply of metal drives researchers to design selective, durable sorbents. *Chemical & Engineering News* 60-63
- Ji J, Ge Y, Balsam W, Damuth JE, Chen J (2009) Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology* 258:60-68
- Jubb AM, Allen HC (2010) Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2:2804-2812
- Julien CM, Massot M, Poinignon C (2004) Lattice vibrations of manganese oxides - part 1. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A* 60:689-700
- Kang MJ, Hahn PS (2004) Adsorption Behavior of Aqueous Europium on Kaolinite under Various Disposal Conditions. *Korean J Chemical Engineering* 21:419-424
- Kar AS, Tomar BS, Godbole SV, Manchanda VK (2011) Time resolved fluorescence spectroscopy and modeling of Eu(III) sorption by silica in presence and absence of alpha hydroxy isobutyric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 378:44-49
- Katz JJ, Seaborg GT, Morss LR (1986) The chemistry of the actinide elements, 2nd edn, vol 1. Chapman and Hall, New York
- Kehagia K, Koukoulidou V, Bratakos S, Seferlis S, Tzoumerkas F, Potiriadis C (2007) Radioactivity monitoring in drinking water of Attika, Greece. *Desalination* 213:98-103
- Khan MH, Warwick P, Evans N (2006) Spectrophotometric Determination of Uranium with Arsenazo-III in Perchloric Acid. *Chemosphere* 63:1165-1169

- Kiliari T, Pashalidis I (2010) Simplified alpha-spectroscopic analysis of uranium in natural waters after its separation by cation-exchange. *J Radiation Measurements* 45:966-968
- Kiliari T, Tsiaili A, Pashalidis I (2010) Lithological and seasonal variations in radon concentrations in Cypriot groundwaters. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284:553-556
- Kılıc Ö, Cotuk Y (2011) Radioactivity concentrations in sediment and mussel of Bosphorus and Golden Horn. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289:627-635
- Kim G, Burnett WC, Horwitz EP (2000) Efficient Preconcentration and Separation of Actinide Elements from Large Soil and Sediment Samples. *J Analytical Chemistry* 72:4882-4887
- Kim JI (1993) The Chemical Behavior of Transuranium Elements and Barrier Functions in Natural Aquifer Systems. *Materials Research Society Symposium* 294:3-21
- Kim JI (2006) Significance of actinide chemistry for the long-term safety of waste disposal. *Nuclear Engineering and Technology* 38:459-482
- Kim JI, Buckau G, Li GH, Duschner H, Psarros N (1990) Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius J Analytical Chemistry* 338:245-252
- Kim JI, Zeh P, Delakowitz B (1992) Chemical Interactions of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben. *Radiochimica Acta* 58:147-154
- Kojima Y, Kawanobe A, Yasue T, Arai Y (1993) Synthesis of amorphous calcium carbonate and its crystallization. *J the Ceramic Society of Japan* 101:1145-1152
- Kong F, Liao JL, Ding SD, Yang YY, Huang H, Yang JJ, Tang J, Liu N (2013) Extraction and thermodynamic behavior of U(VI) and Th(IV) from nitric acid solution with tri-isoamyl phosphate. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 298:651-656
- Kong S, Wang Y, Zhan H, Yuan S, Yu M, Liu M (2014) Adsorption/Oxidation of arsenic in groundwater by nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded on zeolite. *Water Environment Research* 86:147-155
- Konstantinou M, Demetriou A, Pashalidis I (2007) Adsorption of hexavalent uranium on dunite. *J Global NEST* 9:229-236

- Konstantinou M, Kassetta G, Pashalidis I (2006) Boron adsorption on alumina (Al_2O_3) and magnesia (MgO) in aqueous solutions: a comparative study. *International J Environmental Technology and Management* 6:466-479
- Konstantinou M, Pashalidis I (2004) Speciation and spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterranean Marine Science* 5:55-60
- Konstantinou M, Pashalidis I (2008) Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on TiO_2 in aqueous solutions-A potentiometric study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324:217-221
- Konstantinou M, Pashalidis I (2010) Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on dunite in aqueous solutions: a potentiometric study. *International J Environmental Technology and Management* 12:322-332
- Kornilovich B, Pshinko G, Spasenova L, Kovalchuk I (2000) Influence of Humic Substances on the Sorption Interactions between Lanthanide and Actinide Ions and Clay Minerals. *J Adsorption Science and Technology* 18:873-880
- Kosmulski M (1997) Adsorption of Trivalent Cations on Silica. *J Colloid and Interface Science* 195:395-403
- Kowal-Fouchard A, Drot R, Simoni E, Marmier N, Fromage F, Ehrhardt JJ (2004) Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New J Chemistry* 28:864-869
- Kumar A, Singhal RK, Rout S, Narayanan U, Karpe R, Ravi PM (2013) Adsorption and kinetic behavior of uranium and thorium in seawater-sediment system. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295:649-656
- Lagergren S (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. *Handlingar* 24:1-39
- Latta DE, Mishra B, Cook RE, Kemner KM, Boyanov MI (2014) Stable U(IV) Complexes Form at High-Affinity Mineral Surface Sites. *J Environmental Sciences and Technology* 48:1683-1691

- Lee HM, Jung EC, Song K, Han YH, Shin HS (2011) The influence of humic acid on the pH-dependent sorption of americium(III) onto kaolinite. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 287:639-645
- Lee SH, La Rosa J, Gastaud J, Povinec PP (2005) The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263:419-425
- Legodi MA, Waal D (2007) Raman spectroscopy study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A* 66:135-142
- Lehikoinen J, Olin M, Puukko E, Hakanen M (2002) Adsorption of europium and americium on kaolinite. Adsorption of europium on alumina and quartz. Working Report, VTT Chemical Technology, University of Helsinki
- Lin R, Spicer RL, Tungate FL, Davis BH (1996) A study of the oxidation of ferrous hydroxide in slightly basic solution to produce γ -FeOOH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 113:79-96
- Lindahl P, K-Roach M, Worsfold P, Choi MS, Shin HS, Lee SH (2010) Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Analytica Chimica Acta* 671:61-69
- Lippold H, Lippmann-Pipke J (2009) Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model. *J Contaminant Hydrology* 109:40-48
- Liu Z, Lee C (2007) The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Marine Chemistry* 105:240-257
- Lloyd KH (2007) Clay Mineralogy and Organic Carbon Association in Two Adjacent Watersheds, New Zealand. MSc Thesis, North Carolina
- Lu YW, Laurent G, Pereira H (2004) A novel methodology for evaluation of formation constants of complexes: example of lanthanide-Arsenazo III complexes. *Talanta* 62:959-970
- Lysandrou M, Pashalidis I (2008) Uranium chemistry in stack solutions and leachates of phosphogypsum disposed at a coastal area in Cyprus. *J Environmental Radioactivity* 99:359-366

- MacKenzie AB (2000) Environmental Radioactivity: Experience from the 20th century - trends and issues for the 21st century. *J The Science of the Total Environment* 249:313-329
- Martin LR, Mincher JB, Schmitt NC (2009) Extraction of americium(VI) by a neutral phosphonate ligand. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 282:523-526
- Mazzilli B, Palmiro V, Saueia C, Nisti MB (2000) Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. *J Environmental Radioactivity* 49:113-122
- McMillan E, Abelson P (1940) Radioactive Element 93. *Physical Review* 57:1185-1186
- Mitchell PI, Condren OM, Vintró LL, McMahon CA (1999) Trends in plutonium, americium and radiocaesium accumulation and long-term bioavailability in the western Irish Sea mud basin. *J Environmental Radioactivity* 44:223-251
- Morris RV (1981) Stability of Goethite (α -FeOOH) and Lepidocrocite (γ -FeOOH) to Dehydration by UV Radiation: Implications for Their Occurrence on the Martian Surface. *J Geophysical Research* 1:10893-10899
- Morrison GH, Freiser H (1957) Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York
- Moulin C, Amekraz B, Hubert S, Moulin V (2001) Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 441:269-279
- Namduri H, Nasrazadani S (2008) Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science* 50:2493-2497
- Nash K, Fried S, Friedman AM, Sullivan JC (1981) Redox Behavior, Complexing, and Adsorption of Hexavalent Actinides by Humic Acid and Selected Clays. *Environmental Science and Technology* 15:834-837
- Nayak PS, Singh BK, (2007) Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bulletin of Material Science* 30:235-238
- Nguyen C, Do DD (2001) The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon* 39:1327-1336
- Nobel A (2000) Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA 94547

Norman RE (1993) Uranium production in Eastern Europe and its environmental impact: A literature survey, ORNL/TM-12240, Oak Ridge, Tennessee

Novak J, Kozler J, Janos P, Cezikova J, Tokarova V, Madronova L (2001) Humic acids from coals of the north-Bohemian coal field, I. Preparation and Characterization. *Reactive & Functional Polymers* 47:101-109

Odintsov AA, Pazukhin EM, Khan VE (2005) Procedure for Simultaneous Determination of Uranium and Transuranium Elements in Groundwater and Liquid Radioactive Wastes from the Shelter. *Radiochemistry* 47:510-515 (Translated from *Radiokhimiya* 47:467-471)

Olsen CR, Cutshall NH, Larsen IL (1982) Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. *J Marine Chemistry* 11:501-533

Ordóñez-Regil E, García-Rosales G, Gutiérrez-Muñiz OE (2011) Analysis of lanthanides and actinides in sea sediments from the Gulf of Tehuantepec. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289:197-201

Örgün Y, Altınsoy N, Gültekin AH, Karahan G, Celebi N (2005) Natural radioactivity levels in granitic plutons and groundwaters in Southeast part of Eskisehir, Turkey. *Applied Radiation and Isotopes* 63:267-275

Pashalidis I, Czerwinski KR, Fanghaenel Th, Kim JI (1997) A study of solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. *Radiochimica Acta* 76:55-62.

Pashalidis I, Tsertos H (2004) Radiometric Determination of Uranium in Natural Waters after Enrichment and Separation by Cation-Exchange and Extraction Techniques. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260:439-442

Pathak PN, Choppin GR (2007) Sorption of Am³⁺ cations on suspended silicate: Effects of pH, ionic strength, complexing anions, humic acid and metal ions. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 274:517-523

Perkins RW, Thomas CW (1980) Transuranic Elements in the Environment. In: Hanson W.C. (Ed.), Technical Information Center, Washington

Pretorius PJ, Linder PW (2001) The adsorption characteristics of δ-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Applied Geochemistry* 16:1067-1082

- Rabung Th, Pierret MC, Bauer A, Geckeis H, Bradbury MH, Baeyens B (2005) Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:5393-5402
- Rao PRV (2008) Extraction of actinides by trialkyl phosphates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal* 18:309-331
- Rao TP, Metilda P, Gladis JM (2006) Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview. *Talanta* 68:1047-1064
- Ray D (2013) Accumulation and Mobility of Radionuclides in the Sellafield Near-Shore. University of Manchester, MSc Thesis, Manchester
- Raz S, Testeniere O, Hecker A, Weiner S, Luquet G (2002) Stable Amorphous Calcium Carbonate Is the Main Component of the Calcium Storage Structures of the Crustacean *Orchestia cavimana*. *Biological Bulletin* 203:269-274
- Ritcey GM, Ashbrook AW (1984) Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I, Elsevier Science Publishers
- Romero M, Andrés A, Alonso R, Viguri J, Rincón JM (2008) Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments. *Ceramics International* 34:1917-1924
- Runde W (2000) The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. *Los Alamos Science* 26:392-411
- Runde W, Neu MP (2010) Actinides in the geosphere. In: The chemistry of the Actinide and Transactinide elements, Springer, New York
- Rutherford PM, Dudas MJ, Arocena JM (1996) Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *Science Total Environment* 180:201-209
- Sachs S, Bernhard G (2008) Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate. *Chemosphere* 72:1441-1447
- Sahoo TK, Srinivasan TG (2009) Effect of temperature on the extraction of uranium by TiAP/n-Δωδεκάνιο. *Desalination and Water Treatment* 12:40-44

- Sakuragi T, Sato S, Kozaki T (2002) Sorption of Eu(III) on kaolinite in the presence of humic acid: effects of ionic strength. *Chemistry Letters* 656-657
- Sathya P, Velraj G, Meyvel S (2012) Fourier transform infrared spectroscopic study of ancient brick samples from Salavankuppam Region, Tamilnadu, India. *Advances in Applied Science Research* 2:776-779
- Savvin SB (1961) Analytical use of Arsenazo III. *Talanta* 8:673-685
- Seaborg GT (1993) Overview of the Actinide and Lanthanide (the f) Elements. *J Radiochimica Acta* 61:115-122
- Seaborg GT, Loveland WD (1990) *The Elements Beyond Uranium*, Wiley, New York
- Shang J, Liu C, Wang Z, Zachara JM (2011) Effect of Grain Size on Uranium (VI) Surface Complexation Kinetics and Adsorption Additivity. *J Environmental Sciences and Technology* 45:6025-6031
- Shen CC, Edwards RL, Hai Cheng H, Dorale JA, Thomas RB, Moran SB, Weinstein SE, Edmonds HN (2002) Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* 185:165-178
- Shumillin EN, Anikief VV, Goryachev NA, Kassatkina AP, Fazlullin SM (1993) Estimation of the role of biogeochemical barriers in trace metal migration in the river-sea system. *Marine Chemistry* 43:217-224
- Singhal RK, Sharma PK, Bassan MKT, Basu H, Reddy AVR (2011) Comparative determination of uranium in rock phosphates and columbite by ICP-OES, alpha and gamma spectrometry. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 288:149-156
- Sinitsyn VA, Aja SU, Kulik DA, Wood SA (2000) Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:185-194
- Sivakumar S, Ravisankar R, Raghu Y, Chandrasekaran A, Chandramohan J (2012) FTIR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from Cuddalore District, Tamilnadu, India. *Indian J Advances in Chemical Science* 1:40-46

- Štastná K, Fiala V, John J (2010) Preparation of samples for alpha-spectrometry by direct evaporation of extracted species. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286:735-739
- Stewart B, Emayes M, Dorf S (2010) Impact of Uranyl-Calcium-Carbonato Complexes on Uranium (VI) Adsorption to Synthetic and Natural Sediments. *J Environmental Sciences Technology* 44:928-934
- Strumińska-Parulska DI, Skwarzec B (2010) Plutonium isotopes ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios in the southern Baltic Sea ecosystem. *Oceanologia* 52:499-512
- Takata H, Aono T, Tagami K, Uchida S (2011) Determination of naturally occurring uranium concentrations in seawater, sediment, and marine organisms in Japanese estuarine areas. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 287:795-799
- Tan X, Fang M, Wang X (2010) Sorption Speciation of Lanthanides/Actinides on Minerals by TRLFS, EXAFS and DFT Studies: A Review. *Molecules* 15:8431-8468
- Tang J, Johannesson KH (2005) Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:5247-5261
- Tang J, Johannesson KH (2010) Rare earth elements adsorption onto Carrizo sand: influence of strong solution complexation. *Chemical Geology* 279:120-133
- Tao Z, Taiwei C, Jinzhou D, XiongXin D, Yingjie G (2000) Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Applied Geochemistry* 15:133-139
- Tertre E, Berger G, Simoni E, Castet S, Giffaut E, Loubet M, Catalette H (2006) Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:4563-4578
- Tertre E, Hofmann A, Berger G (2008) Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:1043-1056
- Thakur P, Mulholland GP (2012) Determination of ^{237}Np in environmental and nuclear samples: A review of the analytical method. *Applied Radiation and Isotopes* 70:1747-1778

- Theocharis CR (1993) The measurement of mesoporosity. *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids* 400:3-18
- Ting BG, Pappas RS, Paschal DC (2003) Rapid analysis for plutonium-239 in urine by magnetic sector inductively coupled plasma-mass spectrometry using Aridus desolvation introduction system. *J Analytical Atomic Spectrometry* 18:795-797
- Tsiaili A, Kiliari T, Pashalidis I (2011) Seasonal variation of the alpha-radioactivity concentration in natural water systems in Cyprus. *Radiation Measurements* 46:145-148
- Tsiaili A, Pashalidis I (2009) Seasonal variation of total alpha and U-238/234 radioactivity concentration of groundwaters in Cyprus. *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Sciences and Technology* B961-B965
- Tzortzis M, Tsertos H (2004) Determination of thorium, uranium and potassium elemental concentrations in surfase soils in Cyprus. *J Environmental Radioactivity* 77:325-338
- Tzortzis M, Tsertos H, Christofides S, Christodoulides G (2003a) Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. *Radiation Measurements* 37:221-229
- Tzortzis M, Tsertos H, Christofides S, Christodoulides G (2003b) Gamma radiation measurements and dose rates in commercially-used natural tiling rocks (granites). *J Environmental Radioactivity* 70:223-235
- Ulrich K, Rossberg A, Foerstendorf H, Zänker H Scheinost AC (2006) Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:5469-5487
- Um W, Serne RJ, Brown CF, Last GV (2007) U(VI) adsorption on aquifer sediments at the Hanford Site. *J Contaminant Hydrology* 93:225-269
- Vajda N, Kim CK (2010) Determination of ²⁴¹Am isotope: a review of analytical methodology. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 284:341-366
- Wang X, Wenming D, Yingchun G, Changhui W, Zuyi T (2001) Sorption characteristics of radioeuropium on bentonite and kaolinite. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250:267-270

- Wang X, Xu D, Chen L, Tan X, Zhou X, Ren A, Chen Ch (2006) Sorption and complexation of Eu(III) on alumina: effects pH, ionic strength, humic acid and chelating resin on kinetic dissociation study. *Applied Radiation and Isotopes* 64:414-421
- Wang Z, Lee S-W, Catalano JG, Lezama-Pacheco JS, Bargar JR, Tebo BM, Giammar DE (2013) Adsorption of uranium(VI) to manganese oxides: X-ray absorption spectroscopy and surface complexation modeling. *Environmental Sciences Technology* 47:850-858
- Wenming D, Xiangke W, Xiaoyan B, Aixia W, Jingzhou D, Zuyi T (2001) Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red earth: effects of pH, ionic strength, fulvic acid, and iron oxides in red earth. *Applied Radiation and Isotopes* 54:603-610
- WHO (World Health Organization) (2006) Guidelines for Drinking Water Quality, First Addendum to Third Edition. In: Recommendations, World Health Organization, Geneva
- Wolf SF (2011) Trace analysis of actinides in geological, environmental and biological matrices. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* 30:3273-3338
- Yoshida Z, Johnson SG, Kimura T, Krsul JR (2011) Neptunium, Chapter Six, In: The Chemistry of the Actinides and Transactinides, Ed. L.R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger, Springer, 2006, Springer, New York
- Yu BZ, Hansen WN (1988) The FTIR Study of Uranium Oxides by the Method of Light Pipe Reflection Spectroscopy. *Mikrochimica Acta [Wien]* I:189-194
- Yusan SD, Erenturk SA (2011) Sorption behaviors of uranium (VI) ions on α -FeOOH. *Desalination* 269:58-66
- Zhang P, Guo J, Wang C (2012) Magnetic CMP microspheres: multifunctional poly(phenylene ethynylene) frameworks with covalently built-in Fe₃O₄ nanocrystals exhibiting pronounced sensitivity for acetaminophen microdetection. *J Materials Chemistry* 22:214-226
- Zheng J, Tagami K, Homma-Takedaa S, Buab W (2013) The key role of atomic spectrometry in radiation protection. *J Analytical Atomic Spectrometry* 28:1676-1699

Zheng J, Yamada M (2006) Determination of Pu isotopes in sediment cores in the Sea of Okhotsk and the NW Pacific by sector field ICP-MS. *J Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 267:73-83

Zheng J, Yamada M, Wang Z, Aono T, Kusakabe M (2004) Determination of plutonium and its isotopic ratio in marine sediment samples using quadrupole ICP-MS with the shield torch system under normal plasma conditions. *J Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379:532-539

Zoriy MV, Ostapczuk P, Halicz L, Hille R, Beckera JS (2005) Determination of ⁹⁰Sr and Pu isotopes in contaminated groundwater samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *International J Mass Spectrometry* 242:203-209

Zuyi T, Taiwei C, Jinzhou D, XiongXin D, Yingjie G (2000) Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Applied Geochemistry* 15:133-139

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αναγνωστόπουλος ΑΚ (1989) Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία. Εισαγωγή, Τόμος Α, Δεύτερη έκδοση

Μανουσάκη ΓΕ (1994) Γενική και Ανόργανη Χημεία. Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη

Μπακέα Ε, Ευσταθίου Κ (2008) Εισαγωγή στους Αναλυτικούς Διαχωρισμούς, Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα «ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ Ι»

Πασχαλίδης Ι (2008) Σημειώσεις Μαθήματος «Υδατική Χημεία Βαρέων Μετάλλων»

Πασχαλίδης Ι (2009) Περιβαλλοντικές πτυχές της πυρηνικής ενέργειας. *Φαινόμενον* 7:6-8

Σακελλαρίδη ΠΟ, Λοϊζίδου Μ, Χαραλάμπους Α, Μαλλιού Ε (1992) Μελέτη της ρύπανσης στην περιοχή εκβολής του κεντρικού αποχετευτικού αγωγού. Ακαδημία Αθηνών

Υπηρεσία Ελέγχου και Επιθεώρησης για Ακτινοβολίες (2010) Μετρήσεις Ραδιενέργειας στο Περιβάλλον της Κύπρου, 2004-2009. *Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας, Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων* 1-92

Χατζιωάννου ΘΠ, Ευσταθίου ΚΗ, Νικολέλη ΔΠ (1992) Προβλήματα Αναλυτικής Χημείας. Εκδόσεις Μαυρομάτη, Αθήνα

Ehmann WD, Vance DE (1998) Ραδιοχημεία και Πυρηνικές Μέθοδοι Αναλύσεως. Μακεδονικές Εκδόσεις

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

w₁ http://eps.mq.edu.au/USRG/bilder/decay_chains.gif

w₂ <http://www.wise-uranium.org/rup.html#USERIES>

w₃ <http://www.geo.auth.gr/106/theory/radioactivity.htm>

w₄ <http://en.wikipedia.org/wiki/Thorium>

w₅ <http://en.wikipedia.org/wiki/Americium>

w₆ <http://en.wikipedia.org/wiki/Europium>

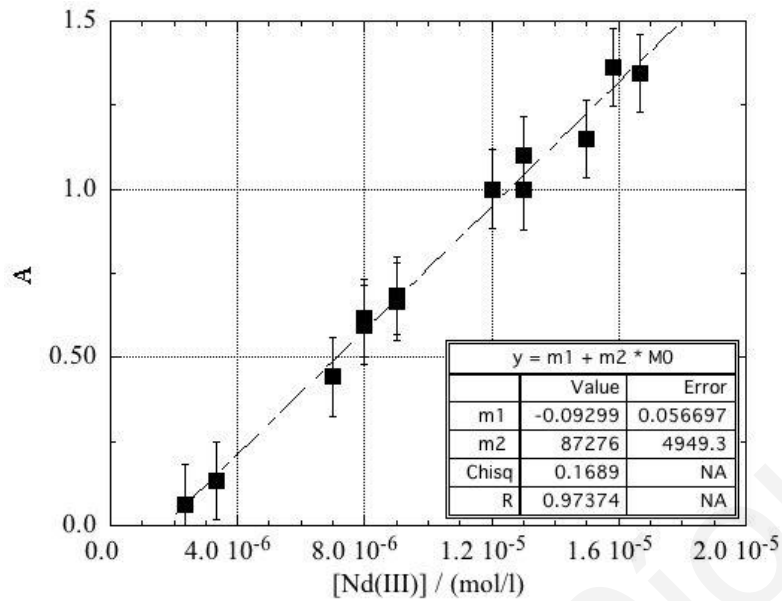
w₇ <http://soils.stanford.edu>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

8.1 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα Πειραματικού Μέρους

Πίνακας 8.1: Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Nd

Cδ (mol·Γ ⁻¹)	Vδ (ml)	Vκ (ml)	Cκ (mol·Γ ⁻¹)	ΔΑ
1.0·10 ⁻⁴	0.5	3.0	1.67·10 ⁻⁵	1.35·10 ⁰
2.1·10 ⁻⁴	0.1	3.0	3.00·10 ⁻⁷	4.83·10 ⁻¹
2.4·10 ⁻⁴	0.1	3.0	8.00·10 ⁻⁶	6.17·10 ⁻¹
2.7·10 ⁻⁴	0.1	3.0	9.00·10 ⁻⁶	6.84·10 ⁻¹
3.0·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.00·10 ⁻⁵	8.86·10 ⁻¹
3.6·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.20·10 ⁻⁵	1.00·10 ⁰
3.9·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.30·10 ⁻⁵	1.10·10 ⁰
5.0·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.67·10 ⁻⁵	1.49·10 ⁰
1.0·10 ⁻⁵	1.0	3.0	3.33·10 ⁻⁶	1.33·10 ⁻¹
3.0·10 ⁻⁵	1.0	3.0	1.00·10 ⁻⁵	9.95·10 ⁻¹
4.2·10 ⁻⁵	0.5	3.0	7.00·10 ⁻⁶	4.43·10 ⁻¹
4.8·10 ⁻⁵	0.5	3.0	8.00·10 ⁻⁶	5.96·10 ⁻¹
5.0·10 ⁻⁵	1.0	3.0	1.67·10 ⁻⁵	1.19·10 ⁰
5.4·10 ⁻⁵	0.5	3.0	9.00·10 ⁻⁶	6.66·10 ⁻¹
9.0·10 ⁻⁵	0.5	3.0	1.50·10 ⁻⁵	1.15·10 ⁰
9.5·10 ⁻⁵	0.5	3.0	1.58·10 ⁻⁵	1.36·10 ⁰
7.2·10 ⁻⁵	0.5	3.0	1.20·10 ⁻⁵	7.82·10 ⁻¹
7.8·10 ⁻⁵	0.5	3.0	1.30·10 ⁻⁵	9.97·10 ⁻¹
5.0·10 ⁻⁶	1.0	3.0	1.67·10 ⁻⁶	1.16·10 ⁻¹



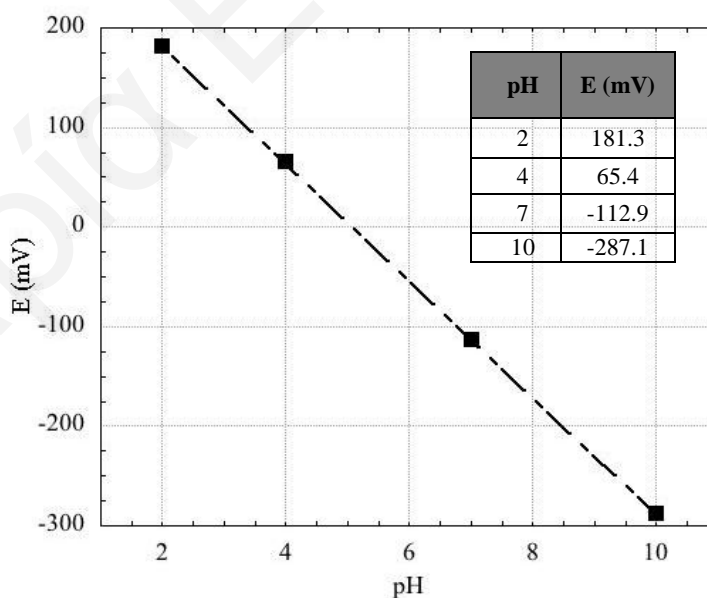
Σχήμα 8.1: Καμπύλη βαθμονόμησης συμπλόκου Nd(III)-arsenazoIII

Πίνακας 8.2: Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Eu

Cδ (mol·l ⁻¹)	Vδ (ml)	Vκ (ml)	Cκ (mol·l ⁻¹)	ΔA
1.0·10 ⁻⁴	0.1	3.0	3.33·10 ⁻⁶	2.29·10 ⁻¹
3.0·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.00·10 ⁻⁵	9.28·10 ⁻¹
5.0·10 ⁻⁴	0.1	3.0	1.67·10 ⁻⁵	1.61·10 ⁰
1.0·10 ⁻⁵	1.0	3.0	3.33·10 ⁻⁶	9.48·10 ⁻²
3.0·10 ⁻⁵	0.5	3.0	5.00·10 ⁻⁶	1.51·10 ⁰
5.0·10 ⁻⁵	1.0	3.0	1.67·10 ⁻⁵	1.32·10 ⁰
7.0·10 ⁻⁵	0.5	3.0	1.17·10 ⁻⁵	1.09·10 ⁰
9.0·10 ⁻⁵	0.05	3.0	1.50·10 ⁻⁶	6.41·10 ⁻²
1.0·10 ⁻⁶	1.0	3.0	3.33·10 ⁻⁷	4.99·10 ⁻²
3.0·10 ⁻⁶	1.0	3.0	1.00·10 ⁻⁶	8.03·10 ⁻¹
5.0·10 ⁻⁶	1.0	3.0	1.67·10 ⁻⁶	1.34·10 ⁻¹
7.0·10 ⁻⁶	1.0	3.0	2.33·10 ⁻⁶	3.31·10 ⁻²
9.0·10 ⁻⁶	0.1	3.0	3.00·10 ⁻⁷	1.96·10 ⁻¹
1.0·10 ⁻⁷	1.0	3.0	3.33·10 ⁻⁸	4.07·10 ⁻²

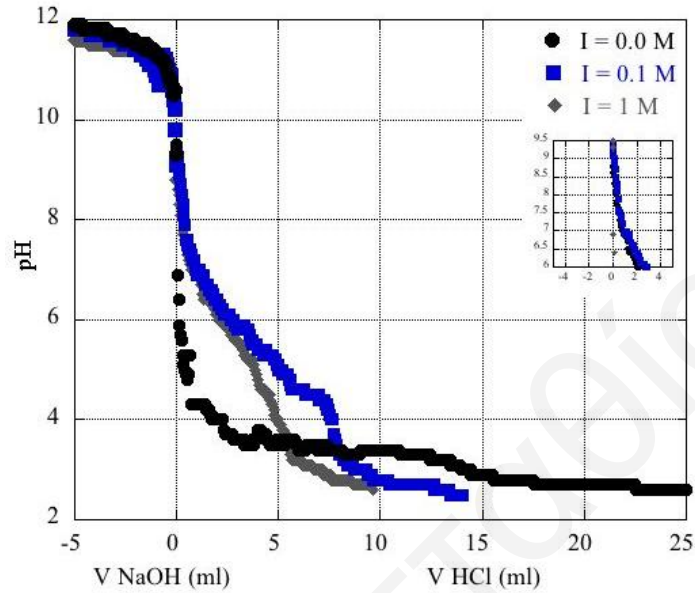
Πίνακας 8.3: Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης U

$C\delta$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	$V\delta$ (ml)	$V\kappa$ (ml)	$C\kappa$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	ΔA
$1.0\cdot 10^{-4}$	0.5	3.0	$1.67\cdot 10^{-5}$	$8.04\cdot 10^{-1}$
$3.0\cdot 10^{-4}$	0.1	3.0	$1.00\cdot 10^{-5}$	$7.27\cdot 10^{-1}$
$5.0\cdot 10^{-4}$	0.1	3.0	$1.67\cdot 10^{-5}$	$8.29\cdot 10^{-1}$
$1.0\cdot 10^{-5}$	1.0	3.0	$3.33\cdot 10^{-6}$	$1.45\cdot 10^{-1}$
$3.0\cdot 10^{-5}$	1.0	3.0	$1.00\cdot 10^{-5}$	$3.58\cdot 10^{-1}$
$5.0\cdot 10^{-5}$	1.0	3.0	$1.67\cdot 10^{-5}$	$7.79\cdot 10^{-1}$
$7.0\cdot 10^{-5}$	0.5	3.0	$1.67\cdot 10^{-5}$	$5.28\cdot 10^{-1}$
$9.0\cdot 10^{-5}$	0.5	3.0	$1.50\cdot 10^{-5}$	$7.23\cdot 10^{-1}$
$1.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$3.33\cdot 10^{-7}$	$1.07\cdot 10^{-1}$
$3.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$1.00\cdot 10^{-6}$	$3.41\cdot 10^{-2}$
$5.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$1.67\cdot 10^{-6}$	$9.54\cdot 10^{-2}$
$7.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$2.33\cdot 10^{-6}$	$9.45\cdot 10^{-2}$
$8.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$2.67\cdot 10^{-6}$	$6.50\cdot 10^{-2}$
$9.0\cdot 10^{-6}$	1.0	3.0	$3.00\cdot 10^{-6}$	$1.13\cdot 10^{-1}$

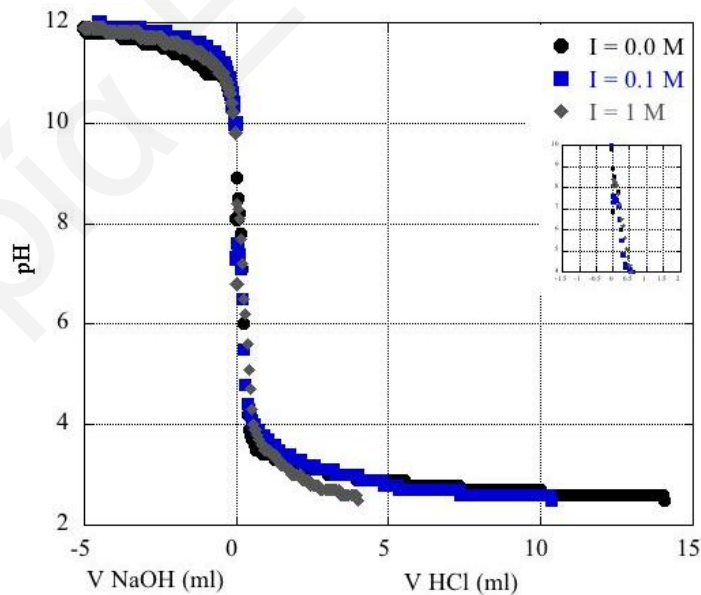
**Σχήμα 8.2:** Πρωτογενή δεδομένα και καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

8.2 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα - Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων



Σχήμα 8.3: Καμπύλες τιτλομέτρησης φυσικής θαλάσσιας (N_SS) άμμου σε ιοντική ισχύ I = 0 M, 0.1 M και 1 M



Σχήμα 8.4: Καμπύλες τιτλομέτρησης εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ιοντική ισχύ I = 0 M, 0.1 M και 1 M

Πίνακας 8.4: Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος απιονισμένου νερού φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής

t (hours)	pH 0.01 ml HNO ₃	pH 0.02 ml HNO ₃	pH 0.03 ml HNO ₃	pH 0.05 ml HNO ₃	pH 0.07 ml HNO ₃	pH 0.1 ml HNO ₃	pH 0.2 ml HNO ₃	pH 0.5 ml HNO ₃
24	6.7	3	6.1	4.4	2.9	2.1	1.8	1.5
48	7.1	6.7	6.6	6.3	5.8	4.9	3.6	2.4
72	7.6	7.4	7.1	6.9	6.5	6.3	5.6	4.9
96	7.7	7.6	7.4	7.3	6.8	6.7	5.9	5.2
120	7.7	7.6	7.5	7.6	7.2	7.1	6.2	5.6
168	7.8	7.6	7.6	7.6	7.3	7.2	6.6	6
192	7.9	7.8	7.7	7.7	7.5	7.4	6.9	6.4
216	8	7.8	7.7	7.8	7.6	7.5	7.1	6.6
240	7.9	7.7	7.7	7.8	7.6	7.5	7.1	6.8

Πίνακας 8.5: Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος απιονισμένου νερού εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής

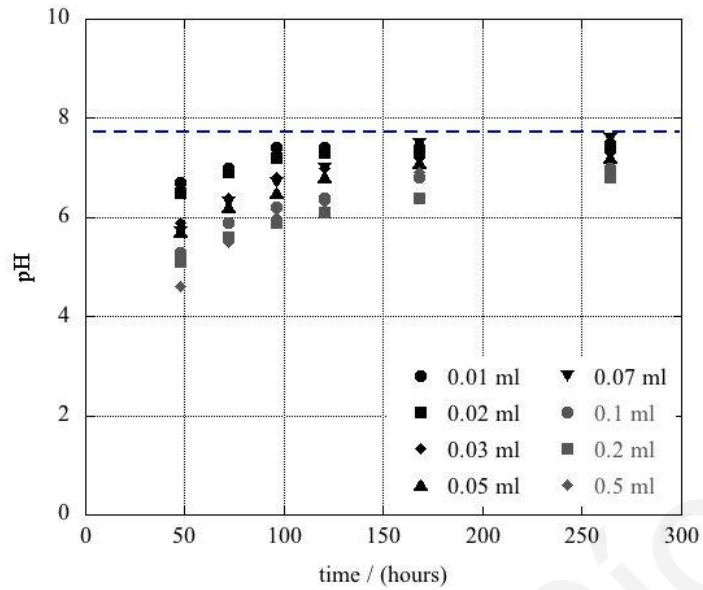
t (hours)	pH 0.01 ml HNO ₃	pH 0.02 ml HNO ₃	pH 0.03 ml HNO ₃	pH 0.05 ml HNO ₃	pH 0.07 ml HNO ₃	pH 0.1 ml HNO ₃	pH 0.2 ml HNO ₃	pH 0.5 ml HNO ₃
24	2.8	2.4	2.1	1.8	1.6	1.5	1.1	0.8
48	3.2	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	0.9
72	4.0	2.6	2.2	1.9	1.8	1.7	1.4	1.0
120	5.3	2.6	2.2	1.8	1.7	1.5	1.3	1.0
168	5.9	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	1.0
192	6.5	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	1.0
240	6.5	2.7	2.2	1.8	1.7	1.5	1.1	1.0

Πίνακας 8.6: Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος θαλάσσιου νερού φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής

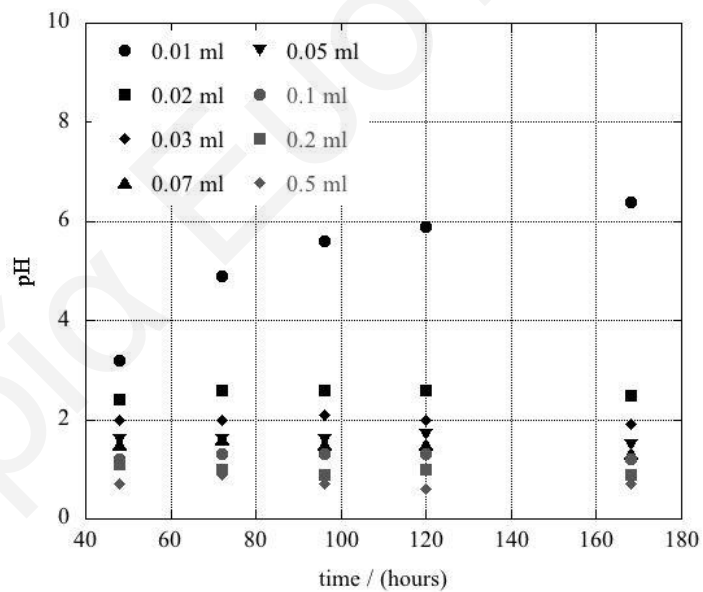
t (hours)	pH 0.01 ml HNO ₃	pH 0.02 ml HNO ₃	pH 0.03 ml HNO ₃	pH 0.05 ml HNO ₃	pH 0.07 ml HNO ₃	pH 0.1 ml HNO ₃	pH 0.2 ml HNO ₃	pH 0.5 ml HNO ₃
48	6.7	6.5	5.9	5.7	5.7	5.3	5.1	4.6
72	7.0	6.9	6.4	6.2	6.3	5.9	5.6	5.5
96	7.4	7.2	6.8	6.5	6.7	6.2	5.9	6.0
120	7.4	7.3	7.0	6.8	7.0	6.4	6.1	6.3
168	7.4	7.3	7.2	7.1	7.5	6.8	6.4	6.9
264	7.5	7.4	7.3	7.2	7.6	7.0	6.8	7.0

Πίνακας 8.7: Πρωτογενή δεδομένα μεταβολής της τιμής pH του συστήματος θαλάσσιου νερού εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) και νιτρικού οξέος συναρτήσει του χρόνου επαφής

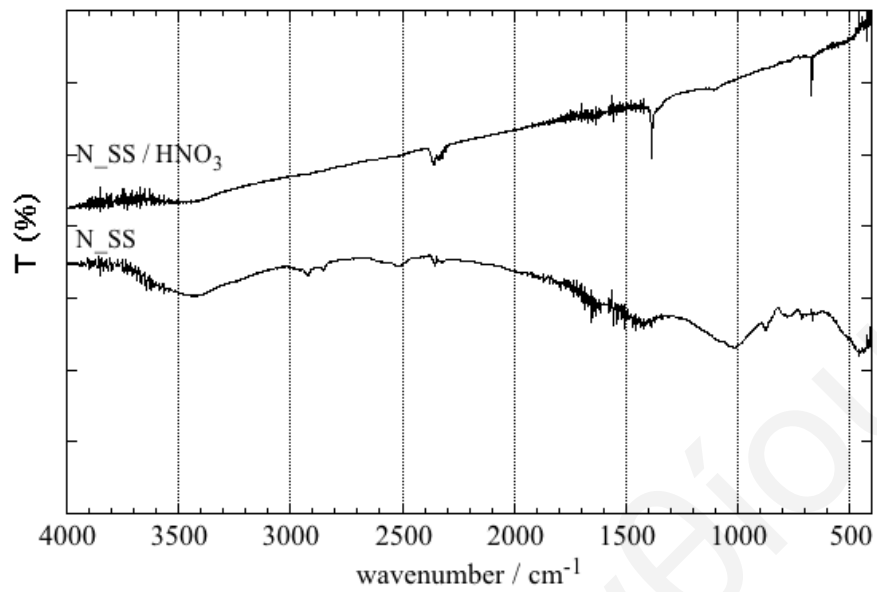
t (hours)	pH 0.01 ml HNO ₃	pH 0.02 ml HNO ₃	pH 0.03 ml HNO ₃	pH 0.05 ml HNO ₃	pH 0.07 ml HNO ₃	pH 0.1 ml HNO ₃	pH 0.2 ml HNO ₃	pH 0.5 ml HNO ₃
24	2.8	2.4	2.1	1.8	1.6	1.5	1.1	0.8
48	3.2	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	0.9
72	4.0	2.6	2.2	1.9	1.8	1.7	1.4	1.0
120	5.3	2.6	2.2	1.8	1.7	1.5	1.3	1.0
168	5.9	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	1.0
192	6.5	2.6	2.1	1.8	1.7	1.5	1.2	1.0
240	6.5	2.7	2.2	1.8	1.7	1.5	1.1	1.0



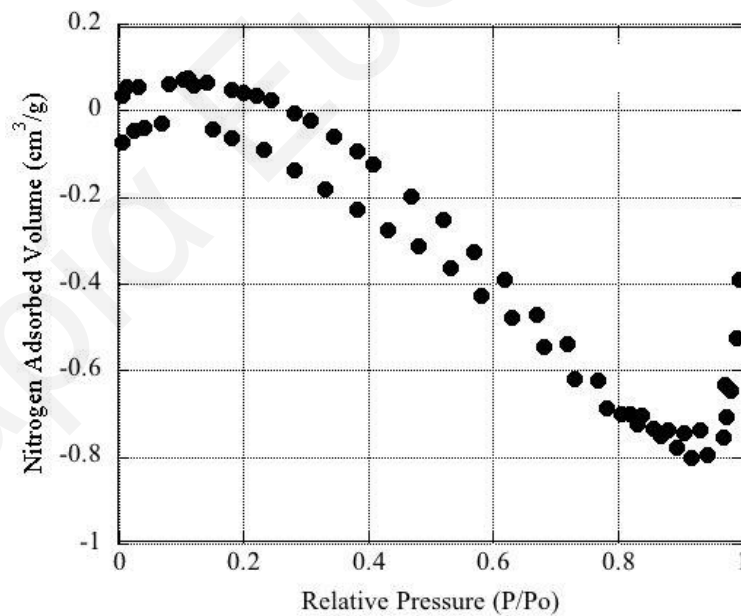
Σχήμα 8.5: Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml θαλάσσιου νερού, 0.4 g φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής



Σχήμα 8.6: Μεταβολές της τιμής pH του συστήματος 4 ml θαλάσσιου νερού, 0.4 g εμπορικά διαθέσιμη άμμου (C_SS) και 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5 ml 2 M νιτρικού οξέος, συναρτήσει του χρόνου επαφής

Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

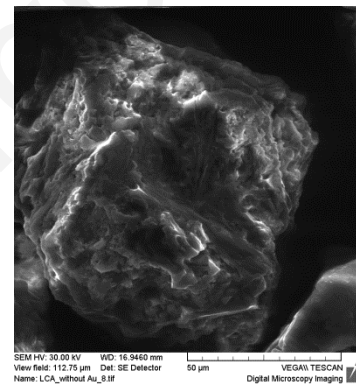
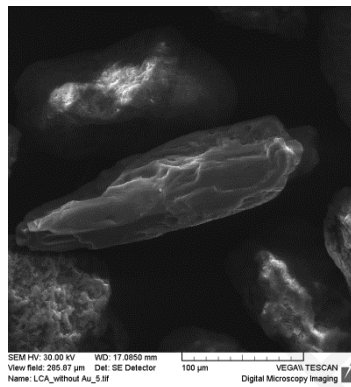
Σχήμα 8.7: Φάσμα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) πριν και μετά την προσθήκη νιτρικού οξέος στο στερεό



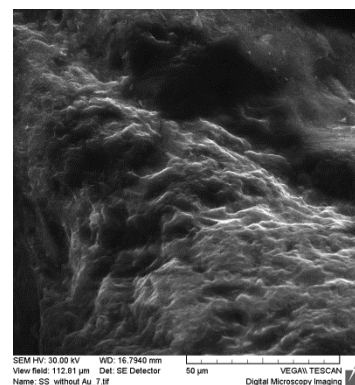
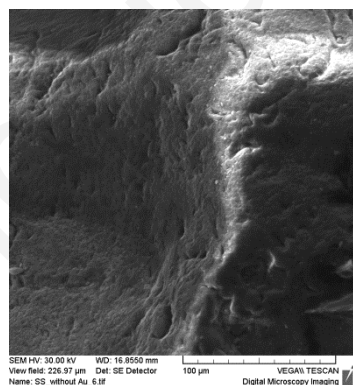
Σχήμα 8.8: Καμπύλη ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου

Πίνακας 8.8: Περιεκτικότητα φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμης (C_SS) άμμου σε ιχνοστοιχεία

Element	N_SS		C_SS	
	ICP-MS/ ICP-OES (mg·kg ⁻¹)	XRF (a.u)	ICP-MS/ ICP-OES (mg·kg ⁻¹)	XRF (a.u)
Al	1544	-	1669	-
Ti	383	1153	11	139
Cr	30	236	<LOD	<LOD
Na	-	2229	76	-



Σχήμα 8.9: Φωτογραφίες SEM φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS)



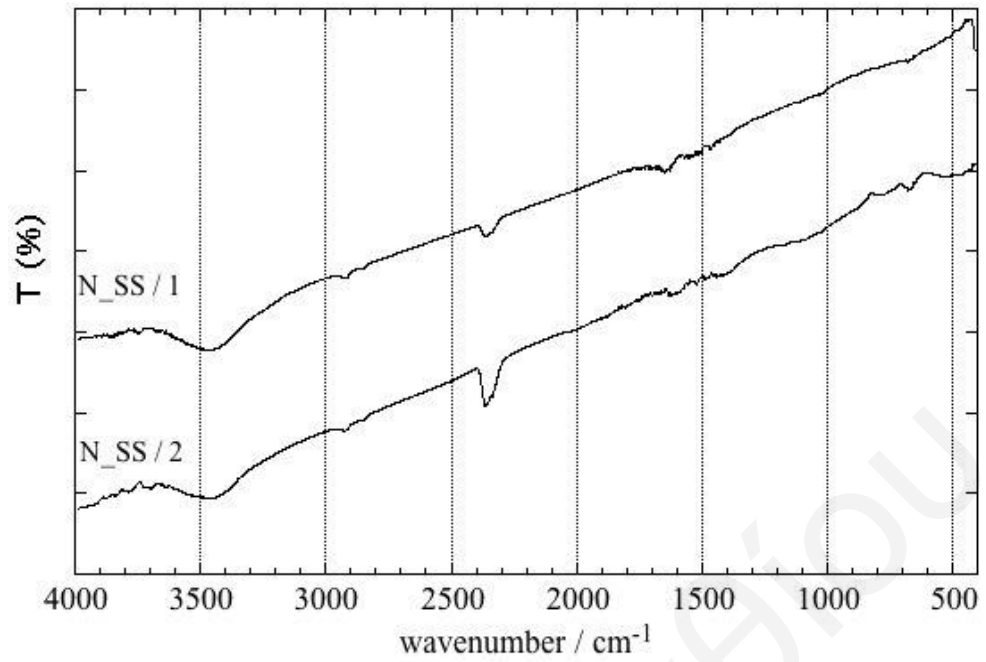
Σχήμα 8.10: Φωτογραφίες SEM εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS)

Πίνακας 8.9: Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) σε ανόργανα συστατικά

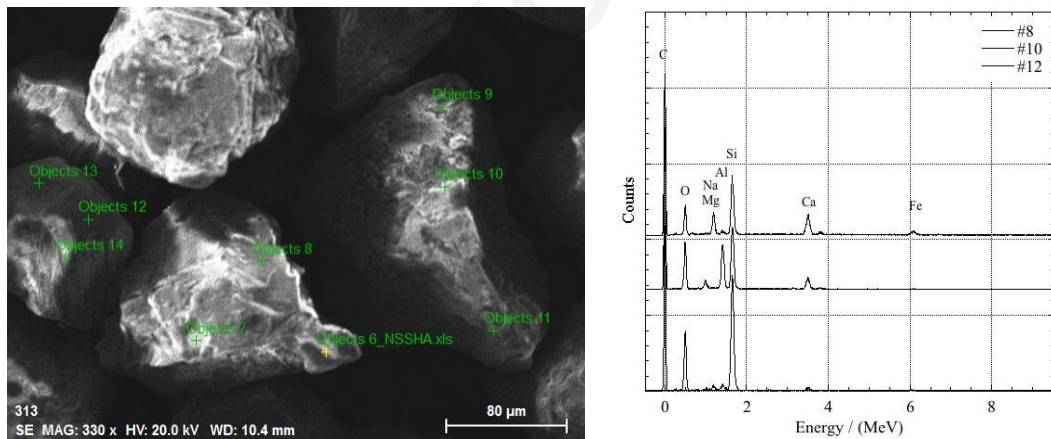
Στοιχείο	Περιοχή 1	Περιοχή 2	Περιοχή 3	Περιοχή 4
Si	46	57	35	46
Mg	25	-	22	19
Ca	14	20	16	13
Al	5	6	12	10
Fe	8	14	24	13
Na	2	4	-	-
Mn	-	-	2	-

Πίνακας 8.10: Περιεκτικότητα (% κ.β αναλογία) εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS) σε ανόργανα συστατικά

Στοιχείο	Περιοχή 1	Περιοχή 2
Si	24	24
N	2	-
K	2	10
Al	12	11
O	55	55
Na	7	-
Si	24	24



Σχήμα 8.11: Φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS) μετά από πύρωση στους 800 °C



Σχήμα 8.12: Φωτογραφίες SEM και φάσματα EDX επικαλυμμένης με χουμικά οξέα φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS_HA)

8.3 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα - Προσρόφιση

Πίνακας 8.11: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφισης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

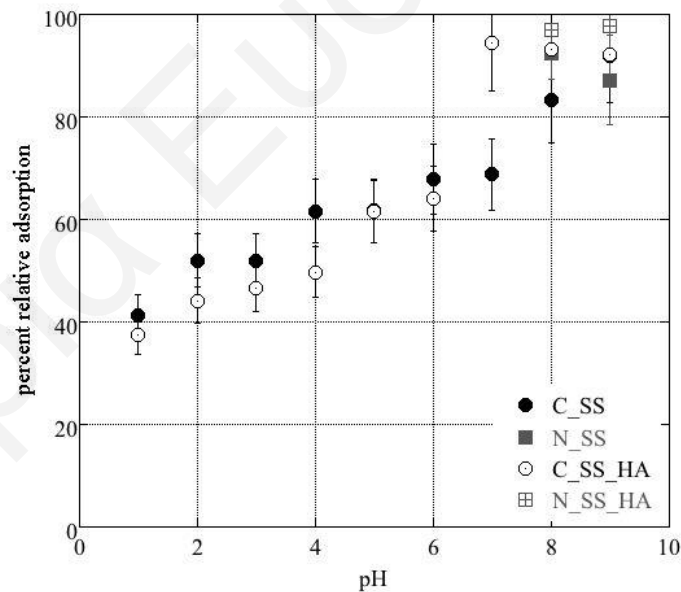
N_SS			N_SS_HA		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
8.2	0.0486	88.9	8.1	0.0484	88.9
8.2	0.0486	88.9	8.2	0.0225	94.9
8.3	0.0472	89.2	8.3	0.0231	94.7
8.3	0.0348	92.0	8.4	0.0205	95.3
8.5	0.0344	92.1	8.4	0.0181	95.9
9.6	0.0124	97.2			
C_SS			C_SS_HA		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
1.0	0.6881	1.0	1.0	0.1377	68.5
1.6	0.9924	5.0	1.2	0.1365	68.8
1.9	0.6568	10.0	2.3	0.1285	70.6
3.1	0.7979	25.0	2.9	0.1249	71.5
3.7	0.2623	40.1	3.4	0.1190	72.8
3.8	0.1308	60.1	9.7	0.0053	98.8
4.4	0.1270	71.0	9.9	0.0029	99.3
4.9	0.1048	76.0			
5.5	0.0895	79.6			
5.7	0.0688	84.3			
8.0	0.0372	91.5			
8.1	0.0177	96.0			
9.0	0.2103	96.0			

Πίνακας 8.12: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και I = 0.1 M NaClO₄

N_SS			N_SS_HA		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
6.8	0.0505	72.7	8.2	0.1151	37.8
7.3	0.0435	76.5	8.3	0.1051	43.2
8.2	0.0387	79.1	8.3	0.0857	55.6
8.3	0.032	82.7	8.3	0.0852	53.9
8.3	0.0426	77.0	8.3	0.1091	41.0
8.8	0.0289	84.4	8.4	0.0961	48.0
9.9	0.0227	87.8	8.5	0.0821	55.6
12.0	0.0220	90.0	8.5	0.0684	63.0
			8.6	0.0792	57.2
			8.7	0.0607	67.2
			9.6	0.0100	80.0
			10.5	0.0189	88.0
			11.4	0.0191	89.7
			11.8	0.0118	93.6
C_SS			C_SS_HA		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
0.9	0.2928	0.0	1.2	0.2273	2.0
1.9	0.3281	2.0	2.8	0.2855	4.0
3.7	0.1924	4.0	4.1	0.2638	6.0
4.6	0.1172	36.6	4.5	0.1189	32.8
5.0	0.0974	47.3	5.9	0.0598	67.7
6.2	0.0335	81.9	6.3	0.0575	68.9
7.0	0.0727	60.7	7.7	0.091	50.8
8.0	0.0994	46.2	9.0	0.1368	26.0
8.8	0.1344	27.3	9.1	0.1395	24.6
9.6	0.1444	21.9	11.8	0.1345	26.2
10.6	0.1481	19.9			
11.9	0.1321	28.6			

Πίνακας 8.13: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του pH και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

pH	N_SS		C_SS		N_SS_HA		C_SS_HA	
	ΔA	% relat. ads.	ΔA	% relat. ads.	ΔA	% relat. ads.	ΔA	% relat. ads.
1	-	-	0.1711	41.2	-	-	0.1821	37.4
2	-	-	0.1398	51.9	-	-	0.1625	44.1
3	-	-	0.1399	51.9	-	-	0.1554	46.6
4	-	-	0.1117	61.6	-	-	0.1464	49.7
5	-	-	0.1113	61.7	-	-	0.1118	61.6
6	-	-	0.0934	67.9	-	-	0.1046	64.0
7	-	-	0.0908	68.8	-	-	0.0159	94.5
8	0.0218	92.5	0.0484	83.4	0.0088	97.0	0.0198	93.2
9	0.0373	87.2	0.0232	92.0	0.0066	97.7	0.023	92.1



Σχήμα 8.13: Επίδραση pH στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια και σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

Πίνακας 8.14: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

N_SS					
[Eu](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
1.0·10 ⁻³	1.0515	7.2·10 ⁻⁴	2.8·10 ⁻²	1.4·10 ⁺³	36
1.0·10 ⁻⁴	0.0122	2.8·10 ⁻⁷	9.9·10 ⁻³	3.6·10 ⁺⁶	100
3.0·10 ⁻⁴	0.1583	3.6·10 ⁻⁶	2.9·10 ⁻²	2.8·10 ⁺⁵	34
5.0·10 ⁻⁴	0.2664	1.8·10 ⁻⁴	1.7·10 ⁻²	5.5·10 ⁺³	31
1.0·10 ⁻⁵	0.0048	3.3·10 ⁻⁶	6.7·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁺⁵	1491
3.0·10 ⁻⁵	0.0032	2.2·10 ⁻⁶	2.8·10 ⁻³	4.6·10 ⁺⁵	360
5.0·10 ⁻⁵	0.0154	1.1·10 ⁻⁶	4.9·10 ⁻³	9.5·10 ⁺⁵	204
7.0·10 ⁻⁵	0.0414	5.7·10 ⁻⁶	6.4·10 ⁻³	1.8·10 ⁺⁵	155
9.0·10 ⁻⁵	0.0165	5.6·10 ⁻⁶	8.4·10 ⁻³	1.8·10 ⁺⁵	119
1.0·10 ⁻⁶	0.0054	7.4·10 ⁻⁷	2.6·10 ⁻⁵	1.4·10 ⁺⁶	38495
3.0·10 ⁻⁶	0.0140	9.6·10 ⁻⁷	2.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁺⁶	4901
5.0·10 ⁻⁶	0.0194	1.3·10 ⁻⁶	3.7·10 ⁻⁴	7.5·10 ⁺⁵	2724
7.0·10 ⁻⁶	0.0108	3.7·10 ⁻⁶	3.3·10 ⁻⁴	2.7·10 ⁺⁵	3031
C_SS					
[Eu](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
3.0·10 ⁻⁵	0.2819	1.9·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻³	5.2·10 ⁺⁴	936
7.0·10 ⁻⁵	0.4219	5.8·10 ⁻⁵	1.2·10 ⁻³	1.7·10 ⁺⁴	822
1.0·10 ⁻⁶	0.0039	5.4·10 ⁻⁷	4.6·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁺⁶	21487
3.0·10 ⁻⁶	0.0211	1.4·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁴	6.9·10 ⁺⁵	6436
5.0·10 ⁻⁶	0.0214	1.5·10 ⁻⁶	3.5·10 ⁻⁴	6.8·10 ⁺⁵	2830
N_SS_HA					
[Eu](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
1.0·10 ⁻³	0.2193	1.5·10 ⁻⁴	8.5·10 ⁻²	6.6·10 ⁺³	12
1.0·10 ⁻⁴	0.0250	5.7·10 ⁻⁷	9.9·10 ⁻³	1.8·10 ⁺⁶	100
3.0·10 ⁻⁴	0.0043	9.8·10 ⁻⁸	3.0·10 ⁻²	1.0·10 ⁺⁷	33
5.0·10 ⁻⁴	0.0133	3.0·10 ⁻⁷	5.0·10 ⁻²	3.3·10 ⁺⁶	20
7.0·10 ⁻⁴	0.0431	3.0·10 ⁻⁵	6.7·10 ⁻²	3.4·10 ⁺⁴	15
2.5·10 ⁻³	0.5409	3.7·10 ⁻⁴	8.8·10 ⁻²	2.7·10 ⁺³	114
1.0·10 ⁻⁵	0.0021	1.4·10 ⁻⁶	8.6·10 ⁻⁴	7.0·10 ⁺⁵	1168
3.0·10 ⁻⁵	0.0077	5.3·10 ⁻⁶	2.5·10 ⁻³	1.9·10 ⁺⁵	404

$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.0279	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{+5}$	208
$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.0512	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{+5}$	159
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.0247	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{+5}$	123
$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0069	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$5.4 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{+6}$	184647
$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.0061	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{+6}$	3873
$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.0186	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{+5}$	2684
$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.0102	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{+5}$	2853
C_SS_HA					
[Eu](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0373	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{+4}$	134
$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.3853	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{+3}$	278
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.0080	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{+5}$	14
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0085	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{+5}$	2396
$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.2492	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{+4}$	774
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.5547	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{+4}$	716
$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0046	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{+6}$	14604
$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.0102	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{+6}$	4346
$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.0089	$6.1 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{+6}$	22788
$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.0022	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{+6}$	1601

Πίνακας 8.15: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

N_SS					
[U](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.2226	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{+3}$	4942
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0497	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{+5}$	12630
$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.0889	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{+4}$	7075
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.1175	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{+4}$	6187
C_SS					
[U](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.4890	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{+3}$	7902
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.1915	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{+5}$	50572
$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.3328	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{+4}$	12235

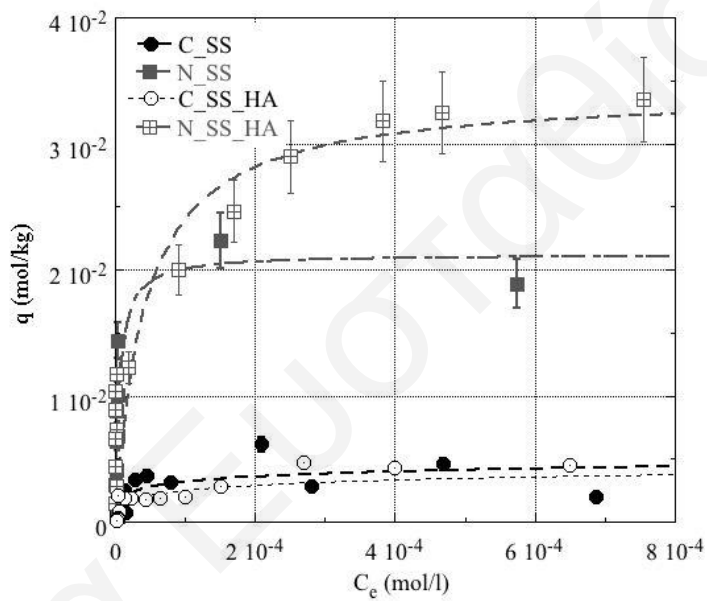
$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.2348	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{+4}$	9107
$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.0088	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{+5}$	68025
N_SS_HA					
[U](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.6519	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{+3}$	553
$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.1682	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{+3}$	1129
$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.365	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{+3}$	2423
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.493	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{+4}$	147
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0777	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{+5}$	14826
$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.4184	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{+4}$	5742
C_SS_HA					
[U](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.2084	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{+3}$	2626
$5.0 \cdot 10^{-4}$	0.3527	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{+3}$	1763
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0984	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{+5}$	17014
$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.424	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{+4}$	8172
$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.4937	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{+4}$	12576

Πίνακας 8.16: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της $C_{αρχ}$ και $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

N_SS					
[Nd](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.4405	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{+3}$	45
$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0586	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{+5}$	70
$7.0 \cdot 10^{-5}$	0.0424	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{+5}$	99
$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.0206	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$7.1 \cdot 10^{+5}$	114
$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.0628	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{+5}$	146
$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.0392	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{+5}$	158
$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.0707	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{+5}$	242
$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.0156	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{+6}$	342
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0467	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{+5}$	794
$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.0468	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{+5}$	1237
$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.0405	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{+5}$	1848

C_SS					
[Nd](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
5.0·10 ⁻⁴	1.063	4.7·10 ⁻⁴	4.6·10 ⁻³	2.1·10 ⁺³	217
3.0·10 ⁻⁴	0.804	2.8·10 ⁻⁴	2.9·10 ⁻³	3.6·10 ⁺³	350
2.5·10 ⁻⁴	0.600	2.1·10 ⁻⁴	6.1·10 ⁻³	4.8·10 ⁺³	163
1.0·10 ⁻⁴	0.914	7.9·10 ⁻⁵	3.1·10 ⁻³	1.3·10 ⁺³	320
7.0·10 ⁻⁵	0.699	4.5·10 ⁻⁵	3.7·10 ⁻³	2.2·10 ⁺⁴	269
5.0·10 ⁻⁵	0.562	2.8·10 ⁻⁵	3.4·10 ⁻³	3.6·10 ⁺⁴	298
3.0·10 ⁻⁵	0.500	1.3·10 ⁻⁵	2.5·10 ⁻³	7.5·10 ⁺⁴	400
2.0·10 ⁻⁵	0.534	1.5·10 ⁻⁵	7.1·10 ⁻⁴	6.6·10 ⁺⁴	1407
1.0·10 ⁻⁵	0.187	4.2·10 ⁻⁶	8.6·10 ⁻⁴	2.4·10 ⁺⁵	1158
7.0·10 ⁻⁶	0.160	2.5·10 ⁻⁶	6.8·10 ⁻⁴	4.1·10 ⁺⁵	1469
5.0·10 ⁻⁶	0.165	1.4·10 ⁻⁶	5.4·10 ⁻⁴	7.1·10 ⁺⁵	1853
N_SS_HA					
[Nd](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
1.0·10 ⁻³	1.0973	7.5·10 ⁻⁴	3.4·10 ⁻²	1.3·10 ⁺³	27
7.0·10 ⁻⁴	0.6789	4.7·10 ⁻⁴	3.2·10 ⁻²	2.1·10 ⁺³	29
6.0·10 ⁻⁴	0.5548	3.8·10 ⁻⁴	3.2·10 ⁻²	2.6·10 ⁺³	30
1.0·10 ⁻⁴	0.0264	1.8·10 ⁻⁵	1.2·10 ⁻²	5.5·10 ⁺⁴	81
8.0·10 ⁻⁵	0.0266	1.8·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻²	5.5·10 ⁺⁵	85
7.0·10 ⁻⁵	0.0083	5.7·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻²	1.8·10 ⁺⁶	96
6.0·10 ⁻⁵	0.0100	6.9·10 ⁻⁷	8.9·10 ⁻³	1.4·10 ⁺⁶	112
5.0·10 ⁻⁵	0.0189	1.3·10 ⁻⁶	7.3·10 ⁻³	7.7·10 ⁺⁵	137
4.5·10 ⁻⁵	0.0094	6.5·10 ⁻⁷	6.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁺⁶	150
3.0·10 ⁻⁵	0.0131	4.5·10 ⁻⁷	4.4·10 ⁻³	2.2·10 ⁺⁶	226
2.0·10 ⁻⁵	0.0304	1.0·10 ⁻⁶	2.8·10 ⁻³	9.6·10 ⁺⁵	352
1.0·10 ⁻⁵	0.0050	1.7·10 ⁻⁷	1.5·10 ⁻³	5.8·10 ⁺⁶	678
7.0·10 ⁻⁶	0.0130	4.5·10 ⁻⁶	3.8·10 ⁻⁴	2.2·10 ⁺⁵	2634
5.0·10 ⁻⁶	0.0151	5.2·10 ⁻⁶	2.9·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁺⁵	35008
C_SS_HA					
[Nd](mol·l ⁻¹)	ΔA	Ce (mol·l ⁻¹)	q (mol·kg ⁻¹)	1/Ce (l·mol ⁻¹)	1/qe (kg·mol ⁻¹)
3.0·10 ⁻⁴	0.3904	2.7·10 ⁻⁴	4.7·10 ⁻³	3.7·10 ⁺³	211
2.5·10 ⁻⁴	1.3456	1.5·10 ⁻⁴	2.8·10 ⁻³	6.7·10 ⁺³	357
7.0·10 ⁻⁵	0.9450	6.5·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻³	1.5·10 ⁺⁴	1324

$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.6284	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{+4}$	980
$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.6748	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{+4}$	980
$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.3746	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{+4}$	936
$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0861	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{+5}$	947
$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.0163	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{+5}$	1962
$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.0138	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{+5}$	2954
$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.0114	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{+5}$	6165
$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.0070	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{+5}$	11226



Σχήμα 8.14: Ισόθερμος προσρόφησης Nd(III) σε ατόφια (N_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (N_SS_HA) φυσική θαλάσσια και σε ατόφια (C_SS) και επικαλυμμένη με χουμικά οξέα (C_SS_HA) εμπορικά διαθέσιμη άμμο ($I = 0.1 \text{ M}$, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20 \text{ ml}$, $m = 0.2/2 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ημέρες/1 ημέρα}$)

Πίνακας 8.17: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I

N_SS					
I = 0.01 M			I = 0.1 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
8.0	0.0162	96.3	8.2	0.0486	88.9
8.0	0.0150	96.6	8.2	0.0486	88.9
8.1	0.0118	97.3	8.3	0.0472	89.2
8.2	0.0099	97.7	8.3	0.0348	92.0
8.2	0.0061	98.6	8.5	0.0344	92.1
9.0	0.0062	99.0	9.6	0.0124	97.2
C_SS					
I = 0.01 M			I = 0.1 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
0.9	0.3272	25.2	1.0	0.6881	1.0
2.1	0.3190	27.1	1.6	0.9924	5.0
2.8	0.2440	44.2	1.9	0.6568	10.0
3.4	0.1634	62.7	3.1	0.7979	25.0
3.6	0.2446	44.1	3.7	0.2623	40.1
3.7	0.2377	45.7	3.8	0.1308	60.1
4.2	0.2321	47.0	4.4	0.1270	71.0
5.7	0.1311	70.0	4.9	0.1048	76.0
6.2	0.0969	77.9	5.5	0.0895	79.6
9.3	0.0158	96.4	5.7	0.0688	84.3
			8.0	0.0372	91.5
			8.1	0.0177	96.0
			9.0	0.2103	96.0
N_SS_HA					
I = 0.01 M			I = 0.1 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.

8.1	0.0438	90.0	8.1	0.0484	88.9
8.2	0.0313	92.8	8.2	0.0225	94.9
8.2	0.024	94.5	8.3	0.0231	94.7
8.2	0.0153	96.5	8.4	0.0205	95.3
8.3	0.0071	98.4	8.4	0.0181	95.9
C_SS_HA					
I = 0.01 M			I = 0.1 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
1	0.2914	33.42	1.0	0.1377	68.5
1.2	0.2907	33.6	1.2	0.1365	68.8
2.1	0.2883	34.1	2.3	0.1285	70.6
2.4	0.2721	37.8	2.9	0.1249	71.5
2.5	0.2345	46.4	3.4	0.1190	72.8
2.9	0.2354	46.2	9.7	0.0053	98.8
3	0.2327	46.8	9.9	0.0029	99.3
3.3	0.2311	47.2			
7.3	0.0062	98.6			
7.5	0.0006	99.9			

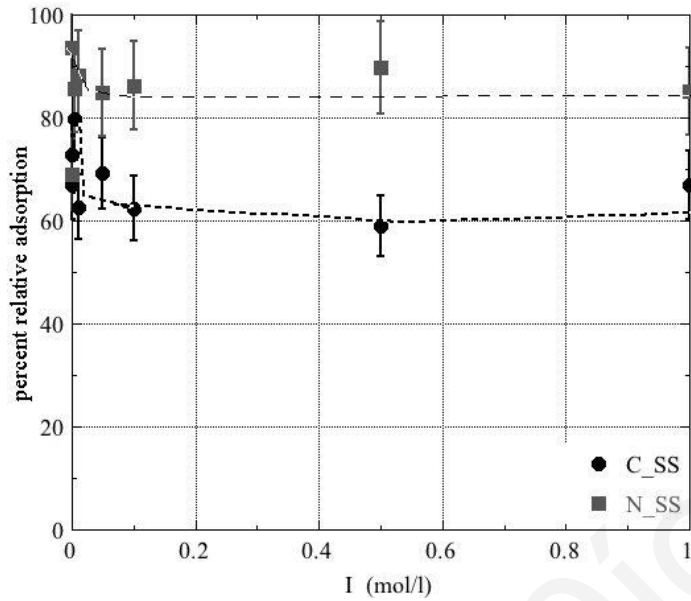
Πίνακας 8.18: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I

N_SS								
I = 0.01 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
7.9	0.0493	73.3	6.8	0.0505	72.7	7.8	0.0700	62.2
8.1	0.0483	73.9	7.3	0.0435	76.5	8.6	0.0388	79.0
8.2	0.0441	76.2	8.2	0.0387	79.1	8.1	0.0592	68.0
8.3	0.0358	80.6	8.3	0.0320	82.7	8	0.0514	72.2
8.5	0.0323	82.5	8.3	0.0426	77.0	8.9	0.0349	81.1
8.5	0.0384	79.2	8.8	0.0289	84.4	8.2	0.0670	63.8
8.3	0.0452	75.6	9.9	0.0227	87.8	7.9	0.0573	69.0
8.4	0.0399	78.4	12.0	0.0220	90.0	9	0.0263	85.8
8.4	0.0350	81.1				8.2	0.0505	72.7
9.6	0.0627	82.1				9.4	0.0329	82.2
11.8	0.0230	87.6				11.8	0.0151	91.8
C_SS								
I = 0.01 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
1.0	0.2776	10.0	0.9	0.2928	0.0	1.0	0.2416	20.0
3.0	0.4725	15.0	1.9	0.3281	2.0	2.9	0.2264	30.0
4.6	0.1251	32.4	3.7	0.1924	4.0	5.4	0.0210	88.6
5.5	0.0631	65.9	4.6	0.1172	36.6	5.7	0.0195	89.4
6.3	0.0556	69.9	5.0	0.0974	47.3	6.4	0.0719	61.1
6.5	0.0532	71.2	6.2	0.0335	81.9	7.3	0.1305	29.4
6.8	0.0857	53.7	7.0	0.0727	60.7	10.1	0.1241	32.9
6.8	0.0932	49.6	8.0	0.0994	46.2			
7.0	0.1067	42.3	8.8	0.1344	27.3			
11.9	0.1626	12.1	9.6	0.1444	21.9			
			10.6	0.1481	19.9			
			11.9	0.1321	28.6			
N_SS_HA								

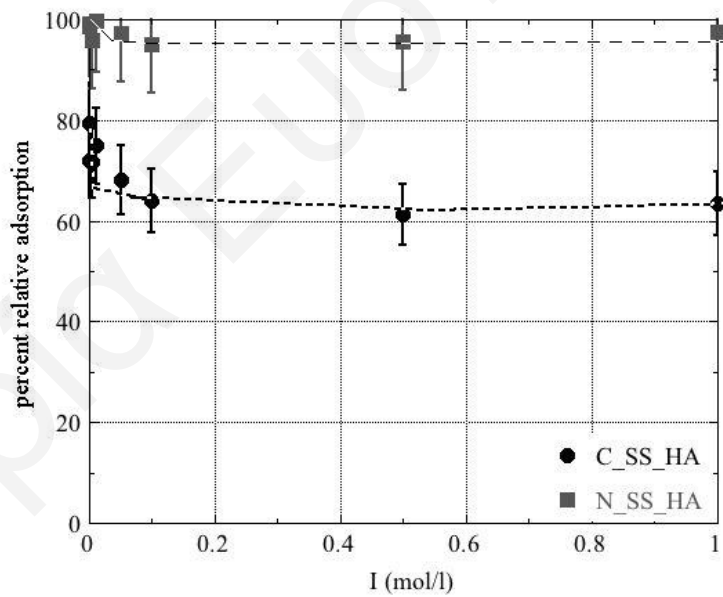
I = 0.01 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
8.4	0.6098	0.0	8.2	0.1151	37.8	8.2	0.1022	44.7
8.5	0.1110	40.0	8.3	0.1051	43.2	8.3	0.0981	47.0
8.4	0.0814	56.0	8.3	0.0857	55.6	8.3	0.1129	39.0
8.4	0.1058	42.8	8.3	0.0852	53.9	8.3	0.1125	39.2
8.4	0.0923	50.1	8.3	0.1091	41.0	8.4	0.1007	45.6
8.5	0.0847	54.2	8.4	0.0961	48.0	8.5	0.0862	53.4
8.5	0.0974	47.3	8.5	0.0821	55.6	8.5	0.0824	55.4
8.6	0.0738	60.1	8.5	0.0684	63.0	8.5	0.1229	33.5
8.6	0.0842	54.5	8.5	0.0624	66.3	8.8	0.0579	68.7
8.6	0.0946	48.8	8.6	0.0792	57.2	9.0	0.0552	70.2
10.6	0.1082	79.5	8.7	0.0607	67.2	9.0	0.0521	71.8
11.7	0.0480	84.0	9.6	0.0100	80.0	9.3	0.0512	72.3
			10.5	0.0189	88.0	11.2	0.0149	91.9
			11.4	0.0191	89.7	12.1	0.0177	90.4
			11.8	0.0118	93.6			
C_SS_HA								
I = 0.01 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.	pH	ΔA	% relat. ads.
1.1	0.2448	10.0	1.2	0.2273	2.0	1.2	0.2151	5.0
1.7	0.3484	15.0	2.8	0.2855	4.0	3.3	0.1703	7.9
2.5	0.4519	20.0	4.1	0.2638	6.0	5.5	0.0351	81.0
2.8	0.4025	25.0	4.5	0.1189	32.8	6.4	0.0146	92.1
5.3	0.1005	45.7	5.9	0.0598	67.7	7.5	0.0810	56.2
6.8	0.0416	77.5	6.3	0.0575	68.9	8.9	0.1331	28.0
7.6	0.0866	53.2	7.7	0.0910	50.8	9.9	0.1423	23.1
8.3	0.1463	20.9	9.0	0.1368	26.0	11.9	0.1005	45.7
10.2	0.1622	12.3	9.1	0.1395	24.6	12.0	0.1006	45.7
10.4	0.1680	9.2	11.8	0.1345	26.2			
12.0	0.1658	10.4						

Πίνακας 8.19: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της I

N_SS			N_SS_HA		
I (M)	ΔA	% relat. ads.	I (M)	ΔA	% relat. ads.
$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0186	93.6	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0024	99.2
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.0900	69.1	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.004	98.6
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.0417	85.7	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.012	95.9
$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.0345	88.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.001	99.7
$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.0439	84.9	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.008	97.2
$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.0399	86.3	$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.0147	95.0
$5.0 \cdot 10^{-1}$	0.0295	89.9	$5.0 \cdot 10^{-1}$	0.0128	95.6
$1.0 \cdot 10^1$	0.0431	85.2	$1.0 \cdot 10^1$	0.007	97.6
C_SS			C_SS_HA		
I (M)	ΔA	% relat.ads.	I (M)	ΔA	% relat. ads.
$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0793	72.7	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.0811	72.1
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.0965	66.8	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.0596	79.5
$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.0592	79.6	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.0819	71.9
$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.1086	62.7	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.0729	74.9
$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.0894	69.3	$5.0 \cdot 10^{-2}$	0.0927	68.1
$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.1094	62.4	$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.1046	64.0
$5.0 \cdot 10^{-1}$	0.1191	59.1	$5.0 \cdot 10^{-1}$	0.1128	61.2
$1.0 \cdot 10^1$	0.0963	66.9	$1.0 \cdot 10^1$	0.1060	63.6



Σχήμα 8.15: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Nd(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Nd(III)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 0.2/2$ g, $pH = 8/6$, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)



Σχήμα 8.16: Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) στη (%) εκατοστιαία προσρόφηση Nd(III) σε επικαλυμμένη με χουμικά οξέα φυσική θαλάσσια (N_SS_HA) και εμπορικά διαθέσιμη (C_SS_HA) άμμο ($V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 20$ ml, $[Nd(III)]_0 = 10^{-5}$ M, $m = 0.2/2$ g, $pH = 8/6$, $T = 25 \pm 2$ °C, $t = 4$ ημέρες/1 ημέρα)

Πίνακας 8.20: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής

N_SS								
I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.3041	30.5	0	0.2051	29.7	0	0.1766	59.6
1	0.3036	30.6	1	0.2036	30.2	1	0.1703	61.1
2	0.2995	31.6	2	0.1954	33.0	2	0.1673	61.8
3	0.2946	32.7	3	0.1917	34.3	3	0.1630	62.8
4	0.1926	34.0	4	0.1896	35.0	4	0.1608	63.3
5	0.2843	35.0	5	0.1855	36.4	5	0.1578	63.9
6	0.2799	36.0	6	0.1799	38.3	6	0.1566	64.2
7	0.2751	37.1	7	0.1791	38.6	7	0.1550	64.6
8	0.2736	37.5	8	0.1718	41.1	8	0.1536	64.9
9	0.2560	41.5	9	0.1637	43.9	9	0.1492	65.9
10	0.1490	48.9	10	0.1509	45.6	10	0.1474	66.3
11	0.2232	49.0	11	0.1328	52.1	11	0.1394	68.2
12	0.2174	50.3	12	0.0458	84.3	12	0.1356	69.0
13	0.2120	51.6	13	0.0089	87.8	13	0.1332	69.6
14	0.2095	52.1	14	0.0108	85.2	14	0.1326	69.7
15	0.1941	55.6	15	0.0084	88.5	15	0.1283	70.7
16	0.1897	56.7	16	0.0079	89.2	16	0.1252	71.4
17	0.1767	59.6	17	0.0065	91.1	17	0.1070	75.6
18	0.1732	60.4	18	0.0083	88.6	18	0.1038	76.3
19	0.1683	61.5	19	0.0059	91.9	19	0.0855	80.5
20	0.1675	61.7	20	0.0050	93.1	20	0.0789	82.0
21	0.1614	63.1	21	0.0047	93.6	21	0.0713	83.7
22	0.1618	63.0	22	0.0071	90.3	22	0.0707	83.8
23	0.1602	63.4	23	0.0068	93.7	23	0.0472	89.2
24	0.1571	64.1	24	0.0045	93.8	24	0.0310	92.9
25	0.1528	65.1	25	0.0070	93.4	25	0.0102	97.7
26	0.1485	66.1	26	0.0052	92.9	26	0.0142	96.8

27	0.1458	66.7	27	0.0044	94.0	27	0.0123	97.2
28	0.1399	68.0	28	0.0038	94.8	28	0.0121	97.2
29	0.1347	69.2	29	0.0050	93.1	29	0.0038	96.1
30	0.1188	72.8	30	0.0026	96.4	30	0.1387	96.3
40	0.1133	74.1	35	0.0052	92.9	35	0.1365	96.8
45	0.1085	75.2	40	0.0061	91.6	40	0.1332	97.6
50	0.1050	76.0	45	0.0024	96.7	110	0.0144	96.7
55	0.2031	73.6	50	0.0024	96.7	120	0.0072	98.4
60	0.1744	80.2	60	0.0085	88.3	140	0.0050	98.8
70	0.1671	81.8	90	0.0053	92.7	160	0.0071	98.4
80	0.1317	89.9	180	0.0071	93.3	180	0.0027	99.4
90	0.1459	86.7	240	0.0065	93.1	200	0.0037	99.2
100	0.1480	86.2	1440	0.0045	99.0	220	0.0031	99.3
110	0.1613	83.1	5760	0.0023	99.5	240	0.0031	99.3
120	0.1684	81.5				1440	0.0014	99.7
140	0.1769	89.6				5760	0.0035	99.2
160	0.2013	84.0						
1440	0.0528	87.9						
5760	0.0061	98.6						

C_SS

I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.3219	26.4	0	0.2787	36.3	0	0.1704	61.1
1	0.2798	36.1	1	0.2763	36.9	1	0.1692	61.3
2	0.2729	37.6	2	0.2756	37.0	2	0.1573	64.1
3	0.2585	40.9	3	0.2673	38.9	3	0.1511	65.5
4	0.2486	43.2	4	0.2604	40.5	4	0.1506	65.6
5	0.2205	49.6	5	0.2489	43.1	5	0.1502	65.7
6	0.2205	49.6	6	0.2462	43.8	6	0.1441	67.1
7	0.2155	50.8	7	0.2441	44.2	7	0.1421	67.5
8	0.2106	51.9	8	0.2448	44.1	8	0.1367	68.8
9	0.2021	53.8	9	0.2424	44.6	9	0.1354	69.1

10	0.1777	59.4	10	0.2347	46.4	10	0.1337	69.4
11	0.1751	60.0	11	0.2321	47.0	11	0.1319	69.9
12	0.1624	62.9	12	0.2317	47.1	12	0.1304	70.2
13	0.1509	65.5	13	0.2284	47.8	13	0.1280	70.8
14	0.1487	66.0	14	0.2229	49.1	14	0.1274	70.9
15	0.1483	66.1	15	0.2086	52.3	15	0.1282	70.7
16	0.1318	69.9	16	0.2046	53.2	16	0.1230	71.9
17	0.1272	70.9	17	0.1996	54.4	17	0.1171	73.2
18	0.1167	73.3	18	0.1889	56.8	18	0.1146	73.8
19	0.1167	73.3	19	0.1864	57.4	19	0.1148	73.8
20	0.1137	74.0	20	0.1788	59.2	20	0.1102	74.8
21	0.1090	75.1	21	0.1709	61.0	21	0.1088	75.1
22	0.1084	75.2	22	0.1678	61.7	22	0.1072	75.5
23	0.0713	83.7	23	0.1502	65.7	23	0.1045	76.1
24	0.0623	85.8	24	0.1158	73.5	24	0.0894	79.6
25	0.0466	89.4	25	0.0751	82.8	25	0.0842	80.8
26	0.0466	89.4	26	0.0656	85.0	26	0.0299	93.2
27	0.0462	89.4	27	0.0583	86.7	27	0.0125	97.1
28	0.0283	93.5	28	0.0071	98.4	28	0.0117	97.3
160	0.0185	95.8	29	0.0051	98.8	29	0.0059	98.6
180	0.0147	96.6	30	0.0048	98.9	30	0.0010	99.8
200	0.0143	96.7	200	0.0448	89.8	140	0.0303	93.1
220	0.0017	99.6	220	0.0159	96.4	160	0.0052	98.8
240	0.0016	99.6	240	0.0033	99.2	180	0.0034	99.2
900	0.0021	99.6	900	0.0022	99.4	200	0.0043	99.0
1000	0.0021	99.4	1000	0.0022	99.6	220	0.0047	98.9
1440	0.0021	99.5	1440	0.0022	99.5	240	0.0018	99.6
						900	0.0025	99.9
						1000	0.0025	99.9
						1440	0.0025	99.4

Πίνακας 8.21: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής

N_SS								
I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.2075	0.0	0	0.2091	0.0	0	0.1699	8.1
1	0.1794	3.0	1	0.1472	20.4	1	0.1238	33.1
2	0.1721	6.9	2	0.1305	29.4	2	0.1243	32.8
3	0.1709	7.6	3	0.1141	38.3	3	0.1136	38.6
4	0.1657	10.4	4	0.1262	31.8	4	0.1194	35.4
5	0.1554	16.0	5	0.1275	31.1	5	0.1137	38.5
6	0.1426	22.9	6	0.1230	33.5	6	0.1092	41.0
7	0.1446	21.8	7	0.1261	31.8	7	0.1073	42.0
8	0.1509	18.4	8	0.1194	35.4	8	0.1041	43.7
9	0.1475	20.2	9	0.1212	34.5	9	0.1068	42.2
10	0.139	24.8	10	0.116	37.3	10	0.1019	44.9
11	0.1341	27.5	11	0.1027	44.5	11	0.0959	48.1
12	0.1403	24.1	12	0.1123	39.3	12	0.1008	45.5
13	0.1345	27.3	13	0.1124	39.2	13	0.0976	47.2
14	0.1349	27.1	14	0.1119	39.5	14	0.0979	47.1
15	0.1257	32.0	15	0.1087	41.2	15	0.0966	47.8
16	0.1244	32.7	16	0.1037	43.9	16	0.0996	46.1
17	0.1283	30.6	17	0.1064	42.5	17	0.0939	49.2
18	0.1159	37.3	18	0.1001	45.9	18	0.0968	47.7
19	0.1193	35.5	19	0.0972	47.4	19	0.0930	49.7
20	0.1153	37.6	20	0.1076	41.8	20	0.0936	49.4
21	0.1160	37.3	21	0.0980	47.0	21	0.0868	53.1
22	0.1129	39.0	22	0.0971	47.5	22	0.0919	50.3
23	0.1116	39.6	23	0.1014	45.2	23	0.0917	50.4
24	0.1080	41.6	24	0.0988	46.6	24	0.0895	51.6
25	0.1067	42.3	25	0.1078	41.7	25	0.0882	52.3
26	0.1054	43.0	26	0.0955	48.4	26	0.0802	56.6

27	0.1026	44.5	27	0.1024	44.6	27	0.0853	53.9
28	0.0989	46.5	28	0.0993	46.3	28	0.0806	56.4
29	0.0932	49.6	29	0.0934	49.5	29	0.0806	56.4
30	0.1034	44.1	30	0.0909	50.8	30	0.0901	51.3
31	0.0953	48.5	31	0.0975	47.3	31	0.0865	53.2
32	0.0993	46.3	32	0.0991	46.4	32	0.0841	54.5
33	0.0933	49.6	33	0.0984	46.8	33	0.0805	56.5
34	0.0890	51.9	34	0.0938	49.3	34	0.0788	57.4
35	0.0950	48.6	35	0.0894	51.7	35	0.0840	54.6
40	0.0861	53.4	40	0.0809	56.2	40	0.0826	55.3
45	0.0890	51.9	45	0.0763	58.7	45	0.0817	55.8
50	0.0829	55.2	50	0.0751	59.4	50	0.0774	58.2
55	0.0774	58.2	55	0.0789	57.3	55	0.0715	61.3
60	0.0772	58.2	60	0.0721	61.0	60	0.0706	61.8
70	0.0757	59.1	70	0.0685	63.0	70	0.0675	63.5
80	0.0671	63.7	80	0.0688	62.8	80	0.0730	60.5
90	0.0672	63.7	90	0.0684	63.0	90	0.0689	62.7
100	0.0658	64.4	100	0.0673	63.6	100	0.0711	61.6
110	0.0538	70.9	110	0.0673	63.6	110	0.0641	65.3
120	0.0575	68.9	120	0.0623	66.3	120	0.0667	63.9
140	0.0582	68.5	140	0.0622	66.4	140	0.0633	65.8
160	0.0551	70.2	160	0.0521	71.8	160	0.0540	70.8
180	0.0442	76.1	180	0.0536	71.0	195	0.0631	65.9
240	0.0395	78.6	240	0.0521	71.8	248	0.0634	65.7
300	0.0417	77.4	300	0.0331	82.1	1343	0.0450	78.6
1000	0.0484	900	1339	0.0222	88.0	1403	0.0471	82.0
2000	0.0506	94.0	1399	0.0177	90.4	1500	0.0455	79.9
1430	0.0495	92.0	1699	0.0223	87.9	2959	0.0480	83.0
2689	0.0092	95.0	1939	0.0269	85.4	3199	0.0479	86.7
4320	0.0182	94.2	3139	0.0229	87.6	4136	0.0544	85.3
			4720	0.0223	87.9	8640	0.0251	86.4
			5760	0.0269	85.4			
			10080	0.0077	95.8			

C_SS								
I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.1699	8.1	0	0.1659	10.3	0	0.145	21.6
10	0.1614	12.7	10	0.1305	29.4	10	0.1323	28.5
20	0.1499	19.0	20	0.1409	23.8	20	0.1345	27.3
30	0.1514	18.1	30	0.1373	25.8	30	0.1289	30.3
45	0.1527	17.4	45	0.1364	26.2	45	0.1184	36.0
60	0.1456	21.3	60	0.1408	23.9	60	0.1219	34.1
90	0.1407	23.9	90	0.1335	27.8	90	0.1304	29.5
120	0.1446	21.8	120	0.1312	29.1	120	0.1187	35.8
150	0.1377	25.5	150	0.1282	30.7	150	0.1153	37.6
180	0.1353	26.8	180	0.1193	35.5	180	0.1147	38.0
240	0.1191	35.6	240	0.1106	40.2	240	0.1195	35.4
300	0.1090	41.1	300	0.1106	40.2	300	0.1012	45.3
700	0.0861	32.4	700	0.1210	44.0	700	0.0916	41.0
1000	0.0955	36.0	1000	0.1210	44.0	1000	0.1026	45.9
1300	0.0902	34.0	1300	0.1158	42.1	1300	0.0990	44.3
1508	0.1138	37.5	1508	0.1107	40.1	1508	0.1233	46.0
1590	0.1228	36.6	1590	0.1277	44.0	1590	0.1394	46.6
1721	0.0895	35.6	1595	0.1242	42.8	1721	0.1036	47.0
2300	0.0978	38.9	1721	0.1256	43.3	2300	0.0968	43.9
3300	0.0927	36.9	2300	0.1330	45.9	3300	0.1014	46.0
4300	0.0980	39.0	3300	0.1394	48.1	4300	0.0992	45.0
			4300	0.1356	46.8			

Πίνακας 8.22: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Nd στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής

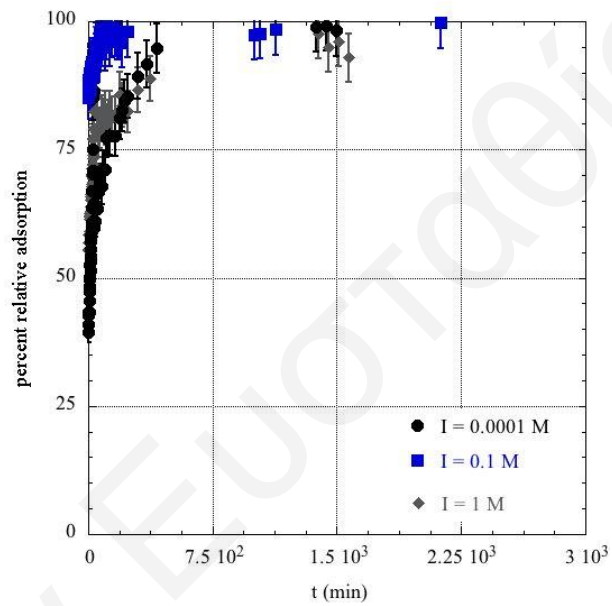
N_SS								
I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.1765	39.3	0	0.0430	85.2	0	0.1207	58.5
1	0.1651	43.2	1	0.0379	87.0	1	0.1299	55.3
2	0.1665	42.8	2	0.0354	87.8	2	0.1295	55.5
3	0.1716	41.0	3	0.0329	88.7	3	0.1251	57.0
4	0.1649	43.3	4	0.0357	87.7	4	0.1118	61.6
5	0.1535	47.2	5	0.0380	86.9	5	0.1100	62.2
6	0.1584	45.6	6	0.0308	89.4	6	0.1088	62.6
7	0.1453	50.0	7	0.0390	86.6	7	0.1107	61.9
8	0.1501	48.4	8	0.0293	89.9	8	0.1192	59.0
9	0.1378	52.6	9	0.0301	89.6	9	0.1118	61.6
10	0.1466	49.6	10	0.0356	87.8	10	0.1100	62.2
11	0.1416	51.3	11	0.0388	86.7	11	0.1053	63.8
12	0.1333	54.2	12	0.0316	89.1	12	0.1101	62.2
13	0.1415	51.43	13	0.0257	91.2	13	0.1091	62.5
14	0.1249	57.1	14	0.0372	87.2	14	0.1078	62.9
15	0.1362	53.2	15	0.0275	90.5	15	0.1009	65.3
16	0.1293	55.6	16	0.0269	90.8	16	0.0979	66.3
17	0.1217	58.2	17	0.0276	90.5	17	0.0990	66.0
18	0.1163	60.0	18	0.0292	90.0	18	0.0994	65.8
19	0.1154	60.3	19	0.0162	91.8	19	0.0873	70.0
20	0.1188	59.2	20	0.0249	91.4	20	0.0921	68.3
21	0.1149	60.5	21	0.0286	90.2	21	0.0935	67.9
22	0.1141	60.8	22	0.0230	92.1	22	0.0877	69.8
23	0.0964	66.9	23	0.0210	90.4	23	0.0866	70.2
24	0.1057	63.7	24	0.0296	89.8	24	0.0833	71.4
25	0.0868	70.2	25	0.0261	91.0	25	0.0810	72.2
26	0.0846	70.9	26	0.0247	91.5	26	0.0815	72.0

27	0.0846	70.9	27	0.0317	89.1	27	0.0663	77.2
28	0.0727	75.0	28	0.0240	91.8	28	0.0778	73.2
29	0.0727	75.0	29	0.0273	90.6	29	0.0757	74.0
30	0.0435	85.0	30	0.0173	90.1	30	0.0665	77.1
31	0.0397	86.4	31	0.0310	89.3	31	0.0602	79.3
32	0.1125	61.3	32	0.0259	91.1	32	0.0608	79.1
33	0.1172	59.7	33	0.0265	90.9	33	0.0605	79.2
34	0.1054	63.8	34	0.0280	90.4	34	0.0509	82.5
35	0.1032	64.5	35	0.0284	90.2	35	0.0425	85.4
40	0.1135	61.0	40	0.0254	91.3	40	0.0387	86.7
45	0.1065	63.4	45	0.0206	92.9	45	0.0171	94.1
50	0.1064	63.4	50	0.0144	95.0	50	0.0102	96.5
55	0.1063	63.5	55	0.0130	95.5	55	0.0520	82.1
60	0.0967	66.8	60	0.0118	95.9	60	0.0660	77.3
70	0.0908	68.8	70	0.0065	97.8	70	0.0605	79.2
80	0.0937	67.8	80	0.0114	96.1	80	0.0536	81.6
90	0.0835	71.3	90	0.0073	97.5	90	0.0554	81.0
100	0.0839	71.2	100	0.0139	95.2	100	0.0517	82.2
110	0.0659	77.3	110	0.0073	97.5	110	0.0585	79.9
120	0.0651	77.6	120	0.0033	98.9	120	0.0560	80.8
130	0.0647	77.8	130	0.0115	96.0	130	0.0514	82.3
160	0.0650	77.6	140	0.0060	97.9	140	0.0544	81.3
190	0.0547	81.2	160	0.0049	98.1	160	0.0542	81.4
205	0.0500	82.8	175	0.0076	97.4	190	0.0412	85.8
220	0.0451	84.5	190	0.0073	97.5	205	0.0474	83.7
235	0.0424	85.4	205	0.0118	95.9	220	0.0455	84.4
295	0.0309	89.4	235	0.0059	98.0	235	0.0512	82.4
355	0.0239	91.8	1005	0.0073	97.5	295	0.0388	86.7
415	0.0152	94.8	1035	0.0071	97.6	371	0.0325	88.8
1375	0.0030	99.0	1130	0.0045	98.4	1391	0.0070	97.6
1435	0.0023	99.2	2130	0.0008	99.7	1451	0.0148	94.9
1495	0.0053	98.2	3130	0.0085	97.1	1511	0.0113	96.1
			4130	0.0024	99.2	1571	0.0206	92.9

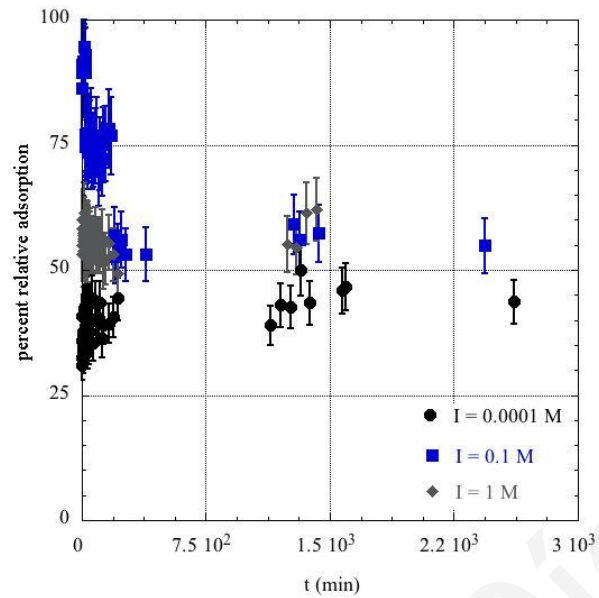
			6130	0.0066	97.7			
			8130	0.0037	98.7			
			9030	0.0067	97.7			
C_SS								
I = 0.0001 M			I = 0.1 M			I = 1.0 M		
t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.	t (min)	ΔA	% relat. ads.
0	0.2006	31.0	0	0.0309	89.4	0	0.1366	53.0
1	0.1719	40.9	1	0.0396	86.4	1	0.1160	60.
2	0.1961	32.6	2	0.0274	90.6	2	0.1215	58.2
3	0.1864	35.9	3	0.0263	91.0	3	0.1312	54.9
4	0.1938	33.4	4	0.0293	89.9	4	0.1271	56.3
5	0.1902	34.6	5	0.0273	90.6	5	0.1344	53.8
6	0.1936	33.4	6	0.0292	90.0	6	0.1363	53.1
7	0.1823	37.3	7	0.0253	91.3	7	0.1242	57.3
8	0.1820	37.4	8	0.0266	90.8	8	0.1250	57.0
9	0.1961	32.6	9	0.0287	90.1	9	0.1283	55.9
10	0.1813	37.7	10	0.0240	91.8	10	0.1206	58.5
11	0.1933	33.6	11	0.0254	91.3	11	0.1202	58.7
12	0.1867	35.8	12	0.0303	89.6	12	0.1334	54.1
13	0.1673	42.5	13	0.0285	90.2	13	0.1355	53.4
14	0.1896	34.8	14	0.0267	90.8	14	0.1348	53.7
15	0.1737	40.3	15	0.0261	91.0	15	0.1124	61.4
16	0.1878	35.4	16	0.0309	89.4	16	0.1282	55.9
17	0.1921	34.0	17	0.0158	94.6	17	0.1282	55.9
18	0.1811	37.7	18	0.0205	93.0	18	0.1345	53.8
19	0.1829	37.1	19	0.0213	92.7	19	0.1347	53.7
20	0.1666	42.7	20	0.0304	89.6	20	0.1243	57.3
21	0.1844	36.6	21	0.0237	91.	21	0.1223	58.0
22	0.1844	36.6	22	0.0227	922	22	0.1279	56.0
23	0.1778	38.9	23	0.0734	74.8	23	0.1302	55.2
24	0.1886	35.2	24	0.0665	77.1	24	0.1254	56.9

25	0.1621	44.3	25	0.0692	76.2	25	0.1322	54.6
26	0.1856	36.2	26	0.0711	75.6	26	0.1314	54.8
27	0.1756	39.6	27	0.0738	74.6	27	0.1304	55.2
28	0.1835	36.9	28	0.0681	76.6	28	0.1235	57.5
29	0.1781	38.8	29	0.0716	75.4	29	0.1303	55.2
30	0.1865	35.9	30	0.0681	76.6	30	0.1221	58.0
31	0.1835	36.9	31	0.0663	77.2	31	0.1313	54.9
32	0.1854	36.3	32	0.0720	75.2	32	0.1370	52.9
33	0.1933	33.6	33	0.0658	77.4	33	0.1224	57.9
34	0.1596	45.1	34	0.0770	73.5	34	0.1242	57.3
35	0.1789	38.5	35	0.0730	74.9	35	0.1255	56.9
40	0.1898	34.8	40	0.0700	75.9	40	0.1305	55.1
45	0.1650	43.3	45	0.0672	76.9	45	0.1262	56.6
50	0.1811	37.7	50	0.0692	76.2	50	0.1276	56.1
55	0.1743	40.1	55	0.0628	78.4	55	0.1301	55.3
60	0.1617	44.4	60	0.0769	73.6	60	0.1302	55.2
70	0.1877	35.5	70	0.0755	74.0	70	0.1313	54.9
80	0.1644	43.5	80	0.0731	74.9	80	0.1253	56.9
90	0.1745	40.0	90	0.0671	76.9	90	0.1313	54.9
100	0.1733	40.4	100	0.0838	69.7	100	0.1306	55.1
110	0.1643	43.5	110	0.0779	73.2	110	0.1318	54.7
120	0.1855	36.2	120	0.0811	72.1	120	0.1268	56.4
130	0.1773	39.0	130	0.0724	75.1	130	0.1417	51.3
160	0.1765	39.3	140	0.0722	75.2	140	0.1388	52.3
190	0.1728	40.6	160	0.0634	78.2	160	0.1295	55.5
220	0.1616	44.4	175	0.0674	76.8	191	0.1366	53.0
1143	0.1777	38.9	197	0.1255	56.9	220	0.1475	49.3
1203	0.1659	43.0	205	0.1379	52.6	1240	0.1304	55.2
1263	0.1672	42.5	220	0.1341	53.9	1300	0.1322	54.6
1323	0.1457	49.9	235	0.1279	56.0	1360	0.1124	61.4
1377	0.1646	43.4	265	0.1365	53.1	1420	0.1103	62.1

1576	0.1572	46.0	385	0.1363	53.1			
1593	0.1553	46.6	1285	0.1190	59.1			
2613	0.1639	43.7	1315	0.1279	56.0			
			1435	0.1240	57.4			
			2435	0.1311	54.9			
			3435	0.1302	55.2			
			4435	0.1401	51.8			



Σχήμα 8.17: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε φυσική θαλάσσια (N_SS) άμμο ($I = 0.0001$ M, 0.1 M και 1 M, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$ ml, $[Nd(III)]_o = 10^{-5}$ M, $T = 25 \pm 2$ °C, $m = 10$ g)



Σχήμα 8.18: Επίδραση χρόνου επαφής στη (%) σχετική προσρόφηση Nd(III) σε εμπορικά διαθέσιμη (C_SS) άμμο ($I = 0.0001 \text{ M}$, 0.1 M και 1 M , $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100 \text{ ml}$, $[\text{Nd(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $m = 10 \text{ g}$)

Πίνακας 8.23: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής - Κινητική Lagergren

N_SS		C_SS	
t (min)	log (q _e -q)	t (min)	log (q _e -q)
2	-4.3	0	-4.2
3	-4.3	1	-4.2
4	-4.3	2	-4.2
5	-4.3	3	-4.2
6	-4.3	4	-4.2
7	-4.3	5	-4.2
8	-4.4	6	-4.2
9	-4.4	7	-4.2
10	-4.4	8	-4.2
11	-4.4	9	-4.3
12	-4.9	10	-4.3
13	-4.9	11	-4.3
14	-4.8	12	-4.3

15	-5.0	13	-4.3
16	-5.0	14	-4.3
17	-5.1	15	-4.3
18	-5.0	16	-4.3
19	-5.1	17	-4.3
20	-5.2	18	-4.4
21	-5.2	19	-4.4
22	-5.0	20	-4.4
23	-5.0	21	-4.4
24	-5.2	22	-4.4
25	-5.0	23	-4.5
26	-5.2	35	-4.6
27	-5.2	40	-4.7
28	-5.3	45	-4.7
29	-5.2	50	-4.7
30	-5.5	55	-4.7
40	-5.1	60	-4.7
60	-5.0	70	-4.7
		80	-4.7
		90	-4.7
		100	-4.8
		110	-4.8

Πίνακας 8.24: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής - Κινητική Lagergren

N_SS		C_SS	
t (min)	log (q _e -q)	t (min)	log (q _e -q)
0	-4.2	0	-4.5
1	-4.2	10	-4.5
2	-4.3	20	-4.6
3	-4.3	30	-4.6
4	-4.3	45	-4.6

5	-4.3	60	-4.6
6	-4.4	90	-4.7
7	-4.4	120	-4.6
8	-4.3	150	-4.7
9	-4.4	180	-4.7
10	-4.4		
11	-4.4		
12	-4.4		
13	-4.4		
14	-4.4		
15	-4.4		
16	-4.5		
17	-4.4		
18	-4.5		
19	-4.5		
20	-4.5		
21	-4.5		
22	-4.5		
23	-4.5		
24	-4.6		
25	-4.6		
26	-4.6		
27	-4.6		
28	-4.6		
29	-4.7		
30	-4.6		
31	-4.6		
32	-4.6		
33	-4.7		
34	-4.7		
35	-4.6		
40	-4.7		
45	-4.7		

50	-4.8		
55	-4.8		
60	-4.8		
70	-4.8		
80	-5.0		
90	-5.0		
100	-5.0		
120	-5.2		
140	-5.2		
160	-5.2		

Πίνακας 8.25: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης Eu στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

N_SS						
1/T (1000*K)	I = 0.0001 M		I = 0.1 M		I = 1.0 M	
	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$
3.4	0.0100	2.2	0.0486	1.5	0.0308	1.7
3.4	0.0061	2.4	0.0472	1.5	0.0298	1.7
3.3	0.0071	2.3	-	-	-	-
3.3	0.0089	2.4	-	-	-	-
3.2	-	-	0.1690	0.8	0.1147	1.0
3.2	-	-	0.1700	0.8	0.1154	1.0
3.1	-	-	0.1990	0.7	0.0900	1.2
3.1	-	-	0.1978	0.7	0.0933	1.2
3.0	0.0071	2.3	-	-	-	-
3.0	0.0089	2.4	-	-	-	-
C_SS						
1/T (1000*K)	I = 0.0001 M		I = 0.1 M		I = 1.0 M	
	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$
3.4	0.1311	1.0	0.0940	1.2	0.1053	1.3
3.4	0.0969	1.1	0.0688	1.3	0.1210	1.5

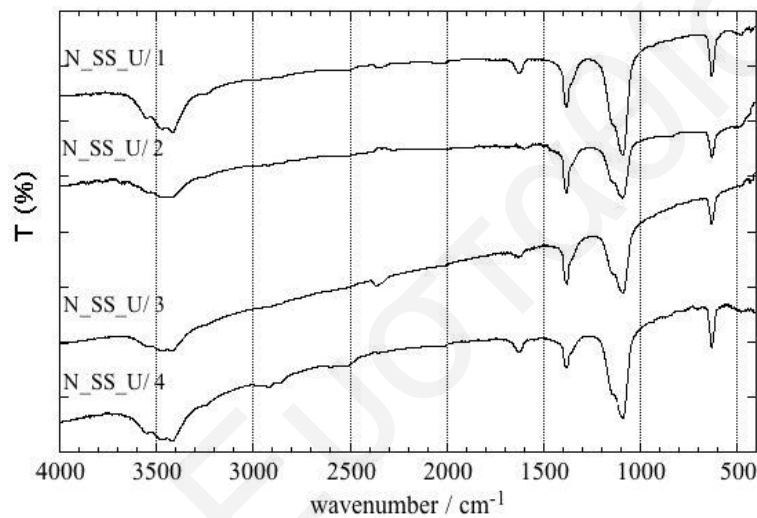
3.3	-	-	-	-	0.3740	1.0
3.3	-	-	-	-	0.4190	1.0
3.2	0.0203	1.9	0.0522	1.5	0.0170	2.0
3.2	0.0227	1.9	0.0521	1.5	0.0148	2.0
3.0	0.0137	2.1	0.0099	2.2	0.0039	2.6
3.0	0.0137	2.1	0.0069	2.4	0.0022	2.9

Πίνακας 8.26: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης U στα στερεά που μελετήθηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

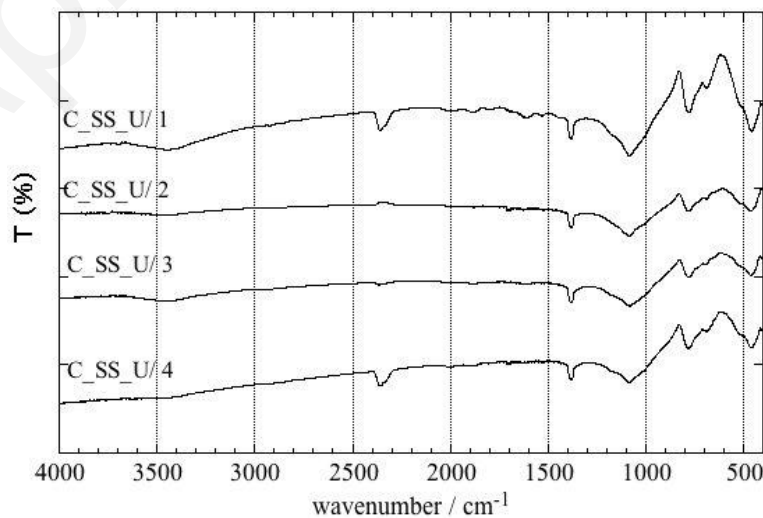
N_SS						
1/T (1000*K)	I = 0.0001 M		I = 0.1 M		I = 1.0 M	
	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$
3.4	0.0298	2.0	0.0309	2.3	0.0263	2.4
3.4	0.0297	2.0	0.0387	2.2	0.0349	2.2
3.3	0.0298	2.0	0.0291	2.3	0.0337	2.2
3.3	0.0297	2.0	0.0346	2.2	0.0271	2.4
3.2	0.0112	3.0	0.019	2.5	0.0171	2.6
3.2	0.0111	3.0	0.0218	2.5	0.0194	2.5
3.1	-	-	0.0163	2.6	0.0171	2.6
3.1	-	-	0.0148	2.7	0.0168	2.6
3.0	0.0048	3.0	0.0151	2.6	0.0115	2.8
3.0	0.0048	3.0	0.0115	2.8	0.0124	2.7
C_SS						
1/T (1000*K)	I = 0.0001 M		I = 0.1 M		I = 1.0 M	
	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$	ΔA	$\log K_d$
3.4	-	-	0.0335	2.2	0.0719	1.8
3.4	-	-	0.0821	1.7	0.1355	1.2
3.3	0.0707	1.8	0.0541	2.0	0.1869	1.6
3.3	0.0568	2.0	0.0325	2.3	0.1869	1.6
3.2	0.061	1.9	-	-	0.0378	2.2
3.2	0.0602	1.9	-	-	0.0875	1.6

3.1	0.0450	2.1	0.0524	2.0	0.0901	1.6
3.1	0.0581	1.9	0.0207	2.5	0.0646	1.9
3.0	0.0523	2.0	0.0468	2.1	0.0474	2.1
3.0	0.0357	2.2	0.0435	2.1	0.0902	1.6

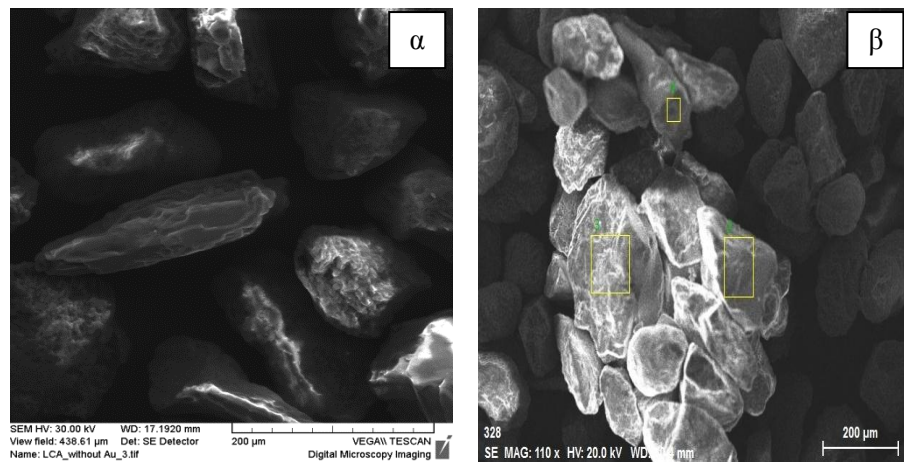
8.4 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων και Γραφήματα - Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων Μετά την Προσρόφηση



Σχήμα 8.19: Επαναληπτικά φάσματα FTIR φυσικής θαλάσσιας άμμου (N_SS-U) μετά την προσρόφηση ουρανίου



Σχήμα 8.20: Επαναληπτικά φάσματα FTIR εμπορικά διαθέσιμης άμμου (C_SS-U) μετά την προσρόφηση ουρανίου



Σχήμα 8.21: Φωτογραφίες SEM (α) φυσικής θαλάσσιας (N_SS) και (β) φυσικής θαλάσσιας άμμου μετά την προσρόφηση ουρανίου (N_SS-U)

8.5 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων - Προαναλυτικές Διαδικασίες - Αναλύσεις Ρουτίνας

Πίνακας 8.27: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
85	196.8	85	196.8
120	277.8	88	203.7
103	238.4	109	252.3
99	229.2	78	180.6
96	222.2		
1 M HNO ₃		0.1 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
127	294.0	238	550.9
168	388.9	208	481.5
103	238.4	313	724.5
125	289.3	210	486.1

Πίνακας 8.28: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
523	1210.6	11120	229.8
553	1280.1	24398	504.2
426	986.1	10092	208.6
373	863.4	9998	206.6
543	1256.9		
1 M HNO ₃		0.1 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
19783	408.9	16310	337.1
9944	205.5	31502	651.1
9592	198.2	30987	640.4
18978	392.2	35494	733.6

Πίνακας 8.29: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Np - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2	0.5	4	0.9
1	0.2	3	0.7
1	0.2	3	0.7
1	0.2	2	0.5

Πίνακας 8.30: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Np - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
3	0.7	2	0.5
3	0.7	2	0.5
3	0.7	3	0.7
3	0.7	2	0.5
1 M HNO ₃		0.1 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2	0.5	2	0.5
1	0.2	1	0.2
2	0.5	2	0.5
3	0.7	3	0.7

Πίνακας 8.31: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης U - φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
62	14.4	233	53.9
61	14.1	260	60.2
61	14.1	257	59.5
61	14.1	248	57.4
1 M HNO ₃		0.1 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
267	61.8	245	56.7
240	55.6	252	58.3
255	59.0	266	61.6
243	56.2	240	55.6

Πίνακας 8.32: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης U - εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS)

8 M HNO ₃		2 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1998	462.5	2333	540.0
2097	485.4	2320	537.0
2122	491.2	2245	519.7
2097	485.4	2320	537.0
1 M HNO ₃		0.1 M HNO ₃	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2235	517.4	2435	517.4
2401	555.8	2429	555.8
2323	537.7	2398	537.7
2298	531.9	2419	531.9

Πίνακας 8.33: Πρωτογενή δεδομένα απευθείας ηλεκτροεναπόθεσης Am από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (καμπύλη βαθμονόμησης)

Αρχική Ενεργότητα Am (mBq)	N_SS - Ενεργότητα Am (mBq)	C_SS - Ενεργότητα Am (mBq)
1442.00	248.02	1119.44
900.00	132.00	677.00
288.40	56.33	234.00
144.20	7.72	96.88
28.84	8.49	19.61

Πίνακας 8.34: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης

Χρόνος ανάδευσης t (min)	N_SS - Απόδοση εκχύλισης	C_SS - Απόδοση εκχύλισης
30	37.5	47.98
150	46.79	48.98
1440	76.24	88.81

Πίνακας 8.35: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (καμπύλη βαθμονόμησης)

Αρχική Ενεργότητα DU (mBq)	N_SS - Ενεργότητα DU (mBq)	C_SS - Ενεργότητα DU (mBq)
605.45	461.57	521.3
400.89	300.00	350.00
260.05	170.34	223.29
121.09	59.18	98.81
60.54	39.01	34.19
12.11	9.03	33.91

Πίνακας 8.36: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 8 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1890	437.5	277	442.1	62	14.4
2220	513.9	234	411.1	61	14.1
1900	439.8	256	406.7	61	14.1
1925	445.6	304	383.3	61	14.1
1987	459.9				
2314	535.6				

Πίνακας 8.37: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 2 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1765	408.6	1367	316.4	233	53.9
1659	384.0	1523	352.5	260	60.2
1598	369.9	1532	354.6	257	59.5
1523	352.5	1707	395.1	248	57.4
1851	428.5				

Πίνακας 8.38: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1657	383.6	1532	354.6	267	61.8
1709	395.6	1501	347.4	240	55.6
1775	410.9	1545	357.6	255	59.0
1397	323.4	1515	350.7	243	56.2

Πίνακας 8.39: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 0.1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1764	408.3	1190	275.5	245	56.7
1435	332.2	1145	265.0	252	58.3
1523	352.5	1029	238.2	266	61.6
1587	367.4	1212	280.6	240	55.6

Πίνακας 8.40: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 8 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2015	466.4	659	152.5	1998	462.5
2237	517.8	756	175.0	2097	485.4
2254	521.8	800	185.2	2122	491.2
2220	513.9	787	182.2	2097	485.4
2345	542.8				
2298	531.9				

Πίνακας 8.41: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 2 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2440	564.8	659	188.6	2333	540.0
2462	569.9	756	172.0	2320	537.0
2363	547.0	800	231.0	2245	519.7
2285	528.9	787	228.5	2320	537.0

Πίνακας 8.42: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
2087	483.1	815	188.6	2235	517.4
1997	462.3	743	172.0	2401	555.8
1959	453.5	998	231.0	2323	537.7
1897	439.1	987	228.5	2298	531.9
1833	424.3				

Πίνακας 8.43: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης U από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 0.1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1827	422.9	776	179.6	2435	517.4
1870	432.9	634	146.8	2429	555.8
1843	426.6	475	109.9	2398	537.7
1881	435.4	534	123.6	2419	531.9

Πίνακας 8.44: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Np από τη φυσική θαλάσσια (N_SS) και εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης

Χρόνος ανάδευσης t (min)	N_SS - Απόδοση εκχύλισης	C_SS - Απόδοση εκχύλισης
30	6.5	9.4
150	9.6	9.5
1440	57.0	15.2

Πίνακας 8.45: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Np από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 8 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
3	0.7	3	0.7	2	0.5
4	0.9	4	0.9	1	0.2
4	0.9	4	0.9	1	0.2
5	1.2	3	0.7	1	0.2

Πίνακας 8.46: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 2 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
3	0.7	5	1.2	4	0.9
3	0.9	3	0.7	3	0.7
4	0.7	4	0.9	3	0.7
3	0.7	4	0.9	2	0.5

Πίνακας 8.47: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 1 M)

Απευθείας εκχύλιση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1	0.2
1	0.2
1	0.2
1	0.2

Πίνακας 8.48: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από τη φυσική θαλάσσια άμμο (N_SS) (HNO₃ 0.1 M)

Απευθείας εκχύλιση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1	0.2
1	0.2
2	0.5
1	0.2

Πίνακας 8.49: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 8 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
3	0.7	2	0.5	3	0.7
4	0.9	3	0.7	3	0.7
3	0.7	1	0.2	3	0.7
3	0.7	3	0.7	3	0.7
3	0.7				

Πίνακας 8.50: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 2 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
5	1.2	4	0.9	2	0.5
3	0.7	3	0.7	2	0.5
3	0.7	2	0.5	3	0.7
2	0.5	5	1.2	2	0.5

Πίνακας 8.51: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1	0.2	3	0.7	2	0.5
1	0.2	5	1.2	1	0.2
2	0.5	4	0.9	2	0.5
3	0.7	3	0.7	3	0.7

Πίνακας 8.52: Πρωτογενή δεδομένα εκχύλισης Nr από την εμπορικά διαθέσιμη άμμο (C_SS) (HNO₃ 0.1 M)

Απευθείας εκχύλιση		Εξάτμιση και εκχύλιση		Απευθείας ηλεκτροεναπόθεση	
Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα (mBq)
1	0.2	5	1.2	2	0.5
2	0.5	5	1.2	1	0.2
2	0.5	3	0.7	2	0.5
1	0.2	3	0.7	3	0.7

8.6 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων - Αναλύσεις Ουρανίου σε Φυσικά Υδατικά Συστήματα

Πίνακας 8.53: Εποχιακές μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε θαλάσσια υδατικά συστήματα της Κύπρου

Μήνας	Θαλάσσιο Νερό_Μακένζυ		Θαλάσσιο Νερό_ΚΟΤ	
	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα ²³⁸ U (mBq·l ⁻¹)	Απαριθμήσεις ²³⁸ U (counts)	Ενεργότητα ²³⁸ U (mBq·l ⁻¹)
Ιανουάριος	1328	49.9	43	27.3
Φλεβάρης	1753	66.4	553	46.9
Μάρτιος	2071	78.1	44	27.5
Απρίλιος	2895	109.6	313	26.5
Μάιος	3266	123.0	385	27.4
Ιούνιος	3957	148.9	445	28.6
Ιούλιος	5444	205.3	143	58.4
Αύγουστος	3080	116.2	589	29.0
Σεπτέμβριος	2364	88.9	279	31.3
Οκτώβριος	1036	39.6	700	29.8
Νοέμβριος	1248	47.1	395	31.7
Δεκέμβριος	1089	41.1	716	26.6
Ιανουάριος	2496	94.8	336	32.7

Πίνακας 8.54: Μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε υπόγεια υδατικά συστήματα της Κύπρου

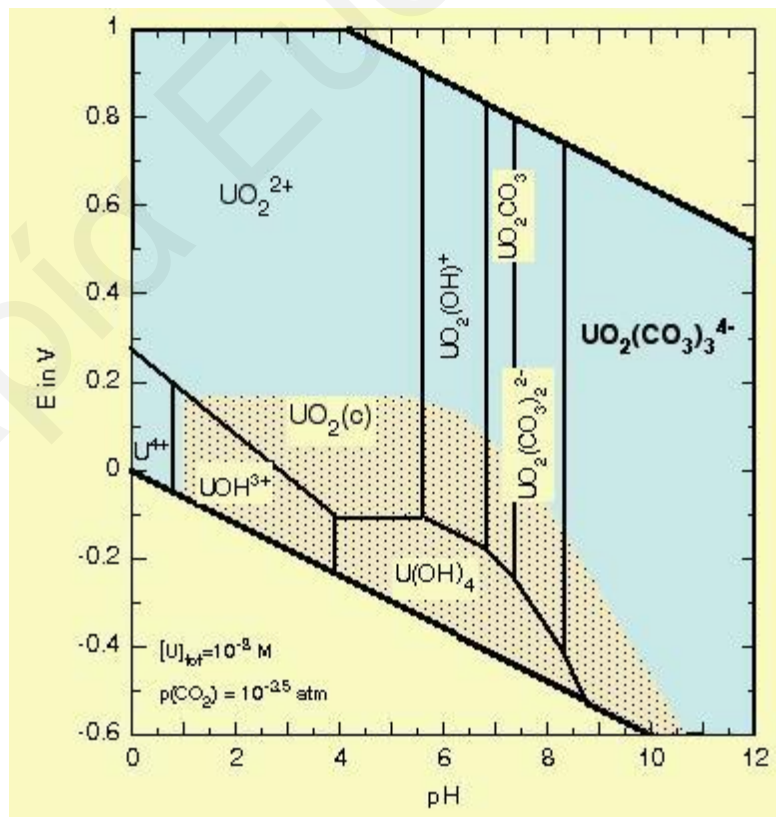
Υπόγεια Ύδατα από Ιζηματογενή Πετρώματα		
Συγκέντρωση ²³⁸U (μg·l⁻¹)	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS·cm⁻¹)
1.28	7.95	1.946
6.65	7.03	4.200
0.91	7.36	2.970
1.89	7.35	1.525
0.85	7.88	0.910
3.06	7.49	1.713
3.57	7.44	1.643
1.22	7.69	0.995
1.97	7.83	1.144
2.23	7.56	1.469
0.82	8.01	0.802
0.87	7.73	0.887
2.78	6.64	3.190
3.77	6.83	1.750
4.42	7.25	2.940
2.09	6.88	3.030
0.12	7.71	1.252
0.10	8.06	0.765
0.18	7.84	1.196
0.72	8.23	1.092
0.37	8.19	0.954
2.79	7.33	2.900
0.28	7.54	1.031
1.02	7.88	2.230
3.19	7.79	1.523
1.32	7.25	3.300
3.18	7.73	0.840
4.29	7.12	5.220
7.24	6.95	1.843
4.47	6.92	44.000
3.20	7.08	1.921
0.91	7.80	0.892
1.30	7.81	1.601
11.28	6.88	3.870
1.90	7.03	0.841
1.22	7.50	1.278
0.34	7.93	1.603
2.31	7.28	0.793

2.73	7.5	1.160
0.15	8.0	0.377
6.32	7.5	2.060
1.40	7.47	1.429
6.62	6.88	23.200
1.13	7.30	16.610
1.94	7.92	1.862
2.68	7.94	2.140
6.48	7.40	3.010
3.92	7.63	1.715
4.11	7.23	1.856
1.88	7.64	1.246
0.38	7.51	1.008
39.16	7.06	6.270
2.93	7.49	4.160
0.62	8.74	0.947
0.15	8.20	1.013
2.52	7.29	4.310
0.52	7.43	1.030
0.91	7.29	1.043
1.95	7.46	1.336
0.15	7.22	2.880
Υπόγεια Ύδατα από Πυριγενή Πετρώματα		
Συγκέντρωση ²³⁸U (μg·l⁻¹)	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (mS·cm⁻¹)
0.25	7.42	1.185
0.23	8.21	0.836
0.15	7.81	1.272
1.26	8.15	0.750
1.34	8.04	1.024
0.11	7.41	0.426
0.10	8.27	0.542
1.11	7.65	1.823
0.11	7.92	0.591
0.12	7.86	1.044
0.20	7.89	0.326
0.53	7.74	0.928
0.79	7.90	2.460
0.30	8.44	1.350
0.33	7.22	0.745
0.15	8.21	0.296
0.15	7.68	1.786
0.15	7.95	0.591

0.15	7.83	0.436
0.15	7.96	0.810
0.15	7.96	0.873

Πίνακας 8.55: Εποχιακές μετρήσεις ενεργότητας ουρανίου σε υπόγειο υδατικό σύστημα της Κύπρου

Μήνας	% διακύμανση ²³⁸ U	% διακύμανση B	% διακύμανση EC
Μάιος	98.8	96.1	100.0
Ιούνιος	94.7	95.3	98.1
Ιούλιος	78.4	94.5	98.0
Σεπτέμβριος	66.2	94.5	98.1
Οκτώβριος	53.8	35.9	59.8
Νοέβριος	76.0	93.8	93.3
Ιανουάριος	100.0	100.0	98.3
Φεβρουάριος	96.1	99.2	98.1
Απρίλιος	94.7	87.5	98.1



Σχήμα 8.22: Διάγραμμα Roubaix ($E_h=f(pH)$) για τα διάφορα είδη U που σχηματίζονται στα φυσικά υδατικά συστήματα ($[U]_{tot} = 10^{-8} M$ και $p(CO_2) = 10^{-3.5} atm$)

8.7 Ορισμοί σταθερών

Κινητική Lagergen: Μοντέλο περιγραφής της τάξης της αντίδρασης σε συστήματα προσρόφησης, Η πρώτης τάξης εξίσωση είναι γνωστή ως κινητική Lagergen και δίνεται από την εξίσωση 8.1.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - k_{ad}t/2.303 \quad (8.1)$$

Όπου:

q: προσροφούμεμη ποσότητα μετάλλου ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

q_e : προσροφούμεμη ποσότητα μετάλλου σε κατάσταση ισορροπίας ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

k_{ad} : κινητική σταθερά προσρόφησης (min^{-1})

Εξίσωση Curie:

$$\text{MDA} = \frac{2.71 + 4.65 \sqrt{B_0 \cdot t_0}}{t_s \cdot f \cdot V_s} \quad (8.2)$$

Όπου:

MDA: Ελάχιστη ανιχνεύσιμη α-ενεργότητα ($\text{mBq} \cdot \text{l}^{-1}$)

B_0 : απαριθμήσεις τυφλού δείγματος (cps)

t_0 : χρόνος μέτρησης τυφλού δείγματος (s)

t_s : χρόνος μέτρησης δείγματος (s)

f: ολική απόδοση

V_s : όγκος δείγματος (l)

8.8 Προσδιορισμός σφαλμάτων

Τα σφάλματα στην παρούσα $\Delta\Delta$ δίνονται είτε ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις, σύμφωνα με την εξίσωση 8.3, είτε είναι σφάλματα που συνοδεύουν τις γραμμικές παλλινδρομήσεις και υπολογίζονται από εξειδικευμένα λογισμικά (kaleidagraph).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (8.3)$$

Τα σφάλματα συνδυασμένων μεγεθών υπόλογίζονται από τα σφάλματα των παραμέτρων που προκύπτουν από τους τύπους μετάδοσης σφαλμάτων.