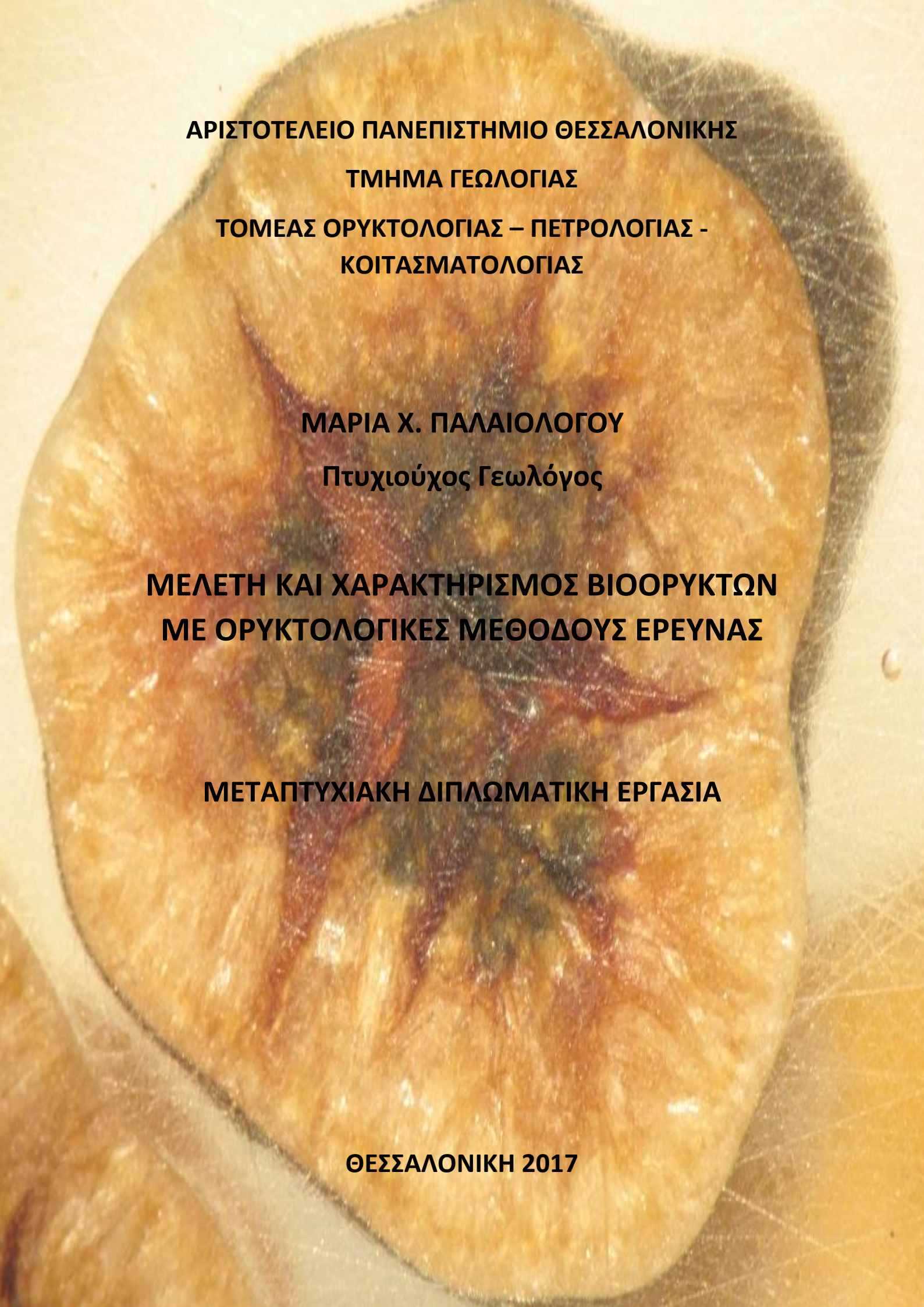


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΑΡΙΑ Χ. ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2017

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΜΑΡΙΑ Χ. ΠΑΛΑΙΟΛΟΓΟΥ

Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία'

Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης:

10.01.2017

Τριμελής Συμβουλευτική και Εξεταστική Επιτροπή

Επίκ. Καθηγήτρια Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Επιβλέπουσα

Αν. Καθηγητής Σολδάτος Τριαντάφυλλος, Μέλος

Επίκ. Καθηγητής Καντηράνης Νικόλαος, Μέλος

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Αριθμός Παραρτήματος Επιστημονικής επετηρίδας Τμήματος Γεωλογίας Ν°

© Μαρία Χ. Παλαιολόγου, 2017

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ 1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 3
1.1. ΙΑΤΡΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ 3
1.2. ΒΙΟΟΡΥΚΤΑ 7
1.2.1. Σύσταση βιοορυκτών 7
1.2.2. Δομή βιοορυκτών 8
1.2.3. Εναποθέσεις ορυκτών στο ανθρώπινο σώμα 10
2. ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗ ΧΟΛΗ 11
2.1. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ 11
2.2. ΣΥΣΤΑΣΗ 11
2.3. ΜΟΡΦΗ 12
2.4. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ 12
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΟΡΥΚΤΩΝ 13
3.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (SEM-EDS) 13
3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR) 15
3.3. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD) 17
4. ΣΚΟΠΟΣ 19
5. ΥΛΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ 21
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 25
6.1. ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ 25
6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM-EDS) 27
6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR) 35
6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD) 43
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 45
ΠΕΡΙΛΗΨΗ 47
SUMMARY 49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 51

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» του κλάδου «Ορυκτοί Πόροι & Περιβάλλον» του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Βιοορυκτά ονομάζονται τα ορυκτά που παράγονται στο ανθρώπινο σώμα. Τα βιοορυκτά ανήκουν σε δύο κατηγορίες: σε αυτά που είναι απαραίτητα για τη λειτουργία του οργανισμού και σε αυτά που δημιουργούνται λόγω παθογένειας. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ορυκτογενείς αποθέσεις στο ήπαρ, στα νεφρά, στη χολή και στους σιελογόνους αδένες. Η επιστήμη που μελετά τα βιοορυκτά είναι η Ιατρική Γεωλογία. Πρόκειται για έναν ανερχόμενο κλάδο που συνδιάζει την επιστήμη της Γεωλογίας, της Ορυκτολογίας και της Βιοϊατρικής για να επιλύσει ένα μεγάλο φάσμα προβλημάτων υγείας στο περιβάλλον και στους ζώντες οργανισμούς.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη των ορυκτών αποθέσεων παθολογικής φύσεως στο ανθρώπινο σώμα, και πιο ειδικά στο όργανο της χολής, με τη χρήση ορυκτολογικών αναλυτικών μεθόδων. Στόχος είναι η παρουσίαση του χρώματος, της υφής, του μεγέθους, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των χολολίθων, στοιχεία που θα μπορούσαν να συμβάλουν στην καλύτερη κατανόηση του βιορυκτού και στη γενικότερη έρευνα της Ιατρικής Επιστήμης.

Η παρούσα εργασία αποτελείται από 7 κεφάλαια. Στο **πρώτο κεφάλαιο** παρατίθενται εισαγωγικές πληροφορίες σχετικά με τον κλάδο της Ιατρικής Γεωλογίας και παρουσιάζεται μια ιστορική διαδρομή της επιστήμης και της εξέλιξής της. Αναφέρονται οι στόχοι των επιστημόνων της Ιατρικής Γεωλογίας και χαρακτηριστικές επιπτώσεις των ορυκτών και των ιχνοστοιχείων στην ανθρώπινη υγεία. Στη συνέχεια, παρατίθεται ο ορισμός του όρου «βιοορυκτά» και διαχωρίζονται σε αυτά που είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό και στα απροσδόκητα και ανεπιθύμητα, όπως παθολογικές ορυκτές αποθέσεις. Τέλος, περιγράφεται η χημική σύσταση, η δομή των βιοορυκτών και οι εμφανίσεις τους στο ανθρώπινο σώμα.

Στο **δεύτερο κεφάλαιο** γίνεται αναφορά στα ορυκτά στη χολή, και πιο συγκεκριμένα στο σχηματισμό τους, τη σύστασή τους, τη μορφή τους και τα συστήματα ταξινόμησης που χρησιμοποιούνται από τους ερευνητές.

Στο **τρίτο κεφάλαιο** περιγράφονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού ορυκτών που χρησιμοποιούνται ευρέως από την επιστημονική κοινότητα: η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS), η Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) και η Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD).

Στο **τέταρτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται ο σκοπός της παρούσας εργασίας.

Στο **πέμπτο κεφάλαιο** παρουσιάζεται το υλικό που μελετάται και αναφέρονται οι μέθοδοι έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δειγμάτων.

Στο **έκτο κεφάλαιο** παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται φωτογραφίες που λήφθηκαν από το στερεοσκόπιο και από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων (EDS), τα φάσματα διαπερατότητας που προέκυψαν από τη μέτρηση δισκίων (FTIR), και τα φάσματα

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

που προέκυψαν από την περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD). Επίσης, παρατίθεται η συζήτηση πάνω στις αναλυτικές μεθόδους έρευνας των δειγμάτων που μελετώνται και η σύγκρισή τους με πρότυπες αναλύσεις και φάσματα διαπερατότητας, καθώς και με σχετική βιβλιογραφία άλλων ερευνητών.

Στο **έβδομο κεφάλαιο** παρατίθενται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εν λόγω μελέτη, καθώς και η σημασία τους στον κλάδο της Ιατρικής Γεωλογίας.

Στη συνέχεια, ακολουθεί περίληψη της παρούσας μελέτης στην ελληνική και στην αγγλική γλώσσα.

Τέλος, παρατίθεται η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για τη συγγραφή της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

Μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής και εξεταστικής επιτροπής ήταν η Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας Παπαδοπούλου Λαμπρινή, η οποία ήταν και η επιβλέπουσα καθηγήτρια, ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Γεωλογίας Σολδάτος Τριαντάφυλλος και ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Γεωλογίας Καντηράνης Νικόλαος.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κ. Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράστασή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Η στήριξη, το ενδιαφέρον και η καθοδήγησή της ήταν ιδιαίτερα πολύτιμες όλο αυτό το διάστημα. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς πρόκειται για ένα πιο ιδιαίτερο ερευνητικό πεδίο, αυτό της Ιατρικής Γεωλογίας. Ακόμα, θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για τη βοήθειά της κατά τη χρήση των αναλυτικών μεθόδων έρευνας και κατά τη διεξαγωγή χημικών αναλύσεων.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κ. Σολδάτο Τριαντάφυλλο, για το ενδιαφέρον του και τη συμμετοχή του στην επιτροπή. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κ. Καντηράνη Νικόλαο, για τη συμμετοχή του στην επιτροπή και τη βοήθειά του στη διεξαγωγή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να απευθύνω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κ. Ζορμπά Τριανταφυλλιά, μέλος ΕΔΙΠ του Τομέα «Φυσική Στερεάς Κατάστασης» του Τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για τη βοήθεια που μου προσέφερε με την παροχή γνώσεων και πληροφοριών στο αντικείμενο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου και με τη διεξαγωγή αναλύσεων στο φασματοσκόπιο FTIR του Τμήματος Φυσικής.

Ακόμα, επιθυμώ να ευχαριστήσω τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Νίκο Κηπουρό και Άρη Σταματιάδη για τον εγκιβωτισμό και τη στίλβωση των δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ασθενή Ε. Δ., που χειρουργήθηκε στο Γενικό Νοσοκομείο «Γεννηματάς», για την παροχή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στην εν λόγω μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΙΑΤΡΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η Ιατρική Γεωλογία είναι η επιστήμη που μελετάει τις επιπτώσεις των γεωλογικών υλικών και διεργασιών στην υγεία ζώων και ανθρώπων. Πρόκειται για έναν δυναμικά ανερχόμενο κλάδο που συνδυάζει την επιστήμη της Γεωλογίας, τη Βιοϊατρική και τον κλάδο της Δημόσιας Υγείας για να επιλύσει ένα μεγάλο φάσμα περιβαλλοντικών προβλημάτων υγείας (Bunnell et al. 2007).

Στη δεκαετία του 1930, ο όρος **Γεωϊατρική** ή **Γεωγραφική Ιατρική** αφορούσε την επιστήμη που χρησιμοποιούσε γεωγραφικές και χαρτογραφικές μεθόδους για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ιατρικής έρευνας. Ο όρος επαναπροσδιορίστηκε το 1990 ως η επιστήμη που ασχολείται με την επίδραση των απλών περιβαλλοντικών παραγόντων στη γεωγραφική κατανομή των προβλημάτων υγείας που μπορούν να εμφανιστούν στον άνθρωπο και στα ζώα (Lag 1990). Ως **Ιατρική Γεωχημεία** ορίζεται η επιστήμη που εξετάζει τις επιπτώσεις των γεωχημικών διεργασιών και γεωλογικών παραγόντων στην υγεία των ανθρώπων και των φυτών. Η **Ιατρική Γεωγραφία** εξετάζει τη γεωγραφική κατανομή της νόσου, χωρίς να επικεντρώνεται στο υποκείμενο γεωλογικό υπόβαθρο. Εξετάζει τη σχέση αιτίας-αποτελέσματος μεταξύ συγκεκριμένων ασθενειών και του φυσικού και κοινωνικού περιβάλλοντος. Από τους παραπάνω ορισμούς προέκυψε η έννοια της **Ιατρικής Γεωλογίας** ως η επιστήμη που μελετά την αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφόρων στοιχείων και ισοτόπων και της υγείας των ανθρώπων και των φυτών (Ila 2006).

Η Περιβαλλοντική Ορυκτολογία, κλάδος της Ιατρικής Γεωλογίας, εφαρμόζεται σε όλα τα συστήματα που λειτουργούν στην επιφάνεια της Γης: στην ατμόσφαιρα, στην υδρόσφαιρα, στη λιθόσφαιρα και στη βιόσφαιρα, καθώς τα ορυκτά είναι βασικά στις δυναμικές διεργασίες σε κάθε μία από αυτές τις ζώνες. Τα ορυκτά είναι, επίσης, σημαντικά σε κάθε ζωντανό οργανισμό που κατοικεί στην επιφάνεια της Γης. Οι άνθρωποι εξαρτώνται από το περιβάλλον όχι μόνο για το χώρο που καταλαμβάνουν, αλλά για όλη την επιβίωσή τους και έτσι αρχίζει να γίνεται κατανοητό το εκτεταμένο φάσμα του ορισμού της λέξης «περιβάλλον» (Skinner 2000b).

Η Ιατρική Γεωλογία απαιτεί τη συνεργασία των γεωεπιστημόνων και των ερευνητών της Βιοϊατρικής για την επίλυση προβλημάτων υγείας που προκαλούνται ή επιδεινώνονται από γεωλογικά υλικά, όπως ιχνοστοιχεία, πετρώματα, ορυκτά, νερό, πετρέλαιο, και γεωλογικές διεργασίες, όπως ηφαιστειακές εκρήξεις, σεισμοί και σκόνη. Ορισμένα από αυτά τα περιβαλλοντικά θέματα υγείας αφορούν την έκθεση σε φυσική σκόνη και σε ραδιενέργεια, την έκθεση σε τοξικά επίπεδα βασικών και μη ιχνοστοιχείων, όπως το αρσενικό και ο υδράργυρος, την έλλειψη θρεπτικών ιχνοστοιχείων, τη φυσική ύπαρξη τοξικών οργανικών και ανόργανων ουσιών στο πόσιμο νερό, την ταυτοποίηση και τις επιπτώσεις των ηφαιστειακών εκπομπών (Bunnell et al. 2007), τη μεταφορά, την τροποποίηση και τη συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων και την έκθεση σε ραδιονουκλίδια, μικρόβια και παθογόνους παράγοντες (Finkelman et al. 2001).

Ο κλάδος της Ιατρικής Γεωλογίας είναι ένας επανεμφανιζόμενος κλάδος. Η σχέση μεταξύ γεωλογικών υλικών, όπως πετρωμάτων και ορυκτών, και της ανθρώπινης υγείας είναι γνωστή εδώ και αιώνες. Αρχαία κινέζικα, αιγυπτιακά, ισλαμικά και ελληνικά κείμενα περιγράφουν μια πληθώρα θεραπευτικών εφαρμογών διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών, αλλά και τα πολλά προβλήματα υγείας που μπορεί αυτά να προκαλούν. Συγκεκριμένα, σε κινέζικα κείμενα 2.000 χρόνων περιγράφονται 46 διαφορετικά ορυκτά τα

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

οποία χρησιμοποιούνταν για ιατρικούς σκοπούς. Ορυκτά με αρσενικό, για παράδειγμα κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) και κόκκινη σανδαράχη (AsS), έχουν μελετηθεί εκτενώς στη φαρμακευτική επιστήμη (*materia medica*) αρχαίων πολιτισμών. Ο Ιπποκράτης (460-377 π.Χ.) περιέγραψε τις επιπτώσεις στην υγεία που προκαλεί η χρήση αυτών των ορυκτών ως «διαβρωτικά, κάψιμο του δέρματος, με έντονο πόνο» (Bunnell et al. 2007). Ο ίδιος, καθώς και άλλοι Έλληνες συγγραφείς, αναγνώρισε ότι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρέασαν τη γεωγραφική κατανομή των ανθρώπινων ασθενειών πριν από 2.400 χρόνια. Ακόμα, στα 300 π.Χ. ο Αριστοτέλης παρατήρησε δηλητηρίαση από μόλυβδο σε εργάτες μεταλλείων. Πετρώματα και ορυκτά έχουν, επίσης, χρησιμοποιηθεί για χιλιάδες χρόνια για τη θεραπεία διαφόρων ασθενειών, όπως η πανούκλα, η ευλογιά και ο πυρετός (Finkelman et al. 2001).

Οι επιπτώσεις των γεωλογικών υλικών στην ανθρώπινη υγεία έχουν αναγνωριστεί εδώ και χιλιάδες χρόνια. Σε επτά χιλιάδων χρόνων διατηρημένα ανθρώπινα μαλλιά στο Αρχαιολογικό χώρο Karluk, στο Kodiak, Alaska μετρήθηκαν τα επίπεδα υδραργύρου, καδμίου και σεληνίου. Οι συνέπειες, όμως, με βάση αυτά τα δεδομένα είναι δύσκολο να προσδιοριστούν εξαιτίας της δυνατότητας προσθήκης ή μείωσης της ποσότητας των ιχνοστοιχείων με την πάροδο του χρόνου. Σε διατηρημένο πνευμονικό ιστό τουλάχιστον 5.000 χρόνων από τον παγωμένο άνθρωπο των Άλπεων (*Tyrolean Iceman*) εντοπίστηκαν σωματίδια αιθάλης. Αυτό το άτομο πιθανόν να υπέφερε από αναπνευστικές παθήσεις, καθώς φαίνεται ότι είχε εισπνεύσει μικροσκοπικούς κρυστάλλους ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων κόκκων χαλαζία (Finkelman et al. 2001).

Στο παρελθόν, γεωεπιστήμονες και επιστήμονες της Βιοϊατρικής έχουν συνεργαστεί σε μια σειρά περιβαλλοντικών προβλημάτων υγείας, όμως αυτές οι μελέτες υποκινούνταν κυρίως από το ατομικό ενδιαφέρον και τον ενθουσιασμό των επιστημόνων (Bunnell et al. 2007). Επιπρόσθετα, πριν από αρκετές δεκαετίες η Ιατρική Γεωλογία υπέστη δυσμενείς κριτικές στις Ηνωμένες Πολιτείες λόγω αντιλήψεων ορισμένων σημαντικών ανθρώπων ότι οι γεωλόγοι υπερβαίνοντας τα όρια της επιστήμης τους εμπλέκονταν επικίνδυνα με την επιδημιολογία (Finkelman et al. 2001). Αντιθέτως, σήμερα η Ιατρική Γεωλογία λαμβάνει θεσμική υποστήριξη από πολλούς οργανισμούς σε όλο τον κόσμο (Bunnell et al. 2007). Μέσα από συνεργασίες, όπως αυτή μεταξύ του Ινστιτούτου Γεωλογικών Ερευνών των ΗΠΑ (*US Geological Survey*) και του Εθνικού Ινστιτούτου Επιστημών Περιβαλλοντικής Υγείας - και επειδή οι φορείς χρηματοδότησης αρχίζουν να αναγνωρίζουν την αξία της διεπιστημονικής έρευνας - το πεδίο ευδοκιμεί. Επί του παρόντος, υπάρχουν πολλές έρευνες συνεργασίας μεταξύ επιστημόνων και ερευνητών της Βιοϊατρικής και της Δημόσιας Υγείας σε όλο τον κόσμο, αγκαλιάζοντας ένα ευρύ φάσμα θεμάτων Ιατρικής Γεωλογίας (Finkelman et al. 2001). Οι γεωεπιστήμονες έχουν, επίσης, αναπτύξει μια σειρά από εργαλεία και βάσεις δεδομένων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από την κοινότητα της περιβαλλοντικής υγείας με σκοπό τη μελέτη μεταδιδόμενων ασθενειών, τη μοντελοποίηση της διασποράς των ρύπων στην επιφάνεια της Γης, στο υπόγειο νερό και στον αέρα και μπορούν να εφαρμοστούν σε προβλήματα υγείας που προκύπτουν από έκθεση σε ορυκτά (Bunnell et al. 2007).

Οι επιστήμονες της Ιατρικής Γεωλογίας έχουν πέντε κύριους στόχους (Bunnell et al. 2007):

1) Τον προσδιορισμό χημικών ανωμαλιών στα εδάφη, στα ιζήματα και στο νερό που μπορεί να επηρεάζουν δυσμενώς την υγεία ανθρώπων και ζώων.
2) Τον προσδιορισμό των περιβαλλοντικών αιτιών γνωστών προβλημάτων υγείας και την εύρεση λύσεων για την πρόληψη ή τον περιορισμό τους σε συνεργασία με ερευνητές της Βιοϊατρικής και της Δημόσιας Υγείας.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

3) Την αξιολόγηση των ευεργετικών επιδράσεων στην υγεία που προκαλούνται από γεωλογικά υλικά και γεωλογικές διεργασίες.
4) Την καθησύχαση των πολιτών όταν υπάρχουν μη επιβεβαιωμένες ανησυχίες για την περιβαλλοντική υγεία που συνδέονται με γεωλογικά υλικά ή γεωλογικές διεργασίες.
5) Τη σφυρηλάτηση δεσμών μεταξύ ανεπτυγμένων και αναπτυσσόμενων κρατών με σκοπό την εύρεση λύσεων σε περιβαλλοντικά προβλήματα υγείας.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα που απεικονίζουν τις επιπτώσεις των ορυκτών και των ιχνοστοιχείων στην ανθρώπινη υγεία και επισημαίνουν την συνεισφορά των γεωεπιστημόνων σε αυτόν τον κλάδο (Finkelman et al. 2001).

Η έκθεση σε σκόνη ορυκτών μπορεί να προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα αναπνευστικών προβλημάτων. Η σκόνη μπορεί να δημιουργηθεί από την εξόρυξη πετρωμάτων ή άνθρακα, από αμμοβολή και από τον καπνό πυρκαγιάς ή απλώς από τον άνεμο που διασπείρει τα λεπτόκοκκα ορυκτά από την επιφάνεια της γης. Αυτή η σκόνη φέρει σπόρους του μύκητα *Coccidioides immitis* και είναι υπεύθυνη για τον «πυρετό της κοιλάδας», ένα σοβαρό αναπνευστικό πρόβλημα που μπορεί να οδηγήσει σε κόπωση, βήχα, πυρετό, εξανθήματα και βλάβη στα εσωτερικά όργανα, το δέρμα, τα οστά και τις αρθρώσεις (Finkelman et al. 2001).

Ο αμίαντος είναι μια ομάδα ορυκτών με διάφορες κοινές ιδιότητες, όπως διαχωρισμός σε μεγάλες λεπτές ίνες, θερμική αντίσταση και χημική αδράνεια. Στη δεκαετία του 1980 η ιατρική κοινότητα των Η.Π.Α. αναγνώρισε ότι η έκθεση σε εισπνεύσιμες ίνες αμιάντου μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως μεσοθηλίωμα, καρκίνο του πνεύμονα και αμιάντωση. Έκτοτε, πολλά εμπορικά ορυχεία αμιάντου έκλεισαν και έγινε μια συντονισμένη προσπάθεια για την απομάκρυνση του αμιάντου από τα σχολεία, τους χώρους εργασίας και τα δημόσια κτίρια (Finkelman et al. 2001).

Η ανεπάρκεια ορισμένων ιχνοστοιχείων και η τοξικότητα που προκαλείται από την έκθεση σε αυτά είναι οι αιτίες σοβαρών προβλημάτων υγείας. Η βρογχοκήλη είναι ένα ευρέως διαδεδομένο και δυνητικά σοβαρό πρόβλημα υγείας που προκαλείται από ανεπάρκεια ιωδίου. Σε πολλές περιοχές η ανεπάρκεια οφείλεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ιωδίου στο βραχώδες υπόστρωμα. Ομοίως, η ανεπάρκεια του σεληνίου στο έδαφος έχει αναφερθεί ως η κύρια αιτία νεανικής καρδιομυοπάθειας και μυϊκών ανωμαλιών. Η υπερβολική έκθεση στο αρσενικό είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα προβλήματα της Ιατρικής Γεωλογίας και επηρεάζει περισσότερους από ένα δισεκατομμύριο ανθρώπους στο Μπαγκλαντές, την Ινδία, την Κίνα, την Ευρώπη, την Αφρική και τη Βόρεια και Νότια Αμερική. Η έκθεση σε αρσενικό κατά κύριο λόγο οφείλεται στα υψηλά του επίπεδα στα υπόγεια ύδατα, αλλά και στην καύση του ορυκτού άνθρακα. Η οδοντική και σκελετική φθορίωση έχει, επίσης, επιπτώσεις στην υγεία εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον κόσμο και, όπως το αρσενικό, οφείλεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό και, σε μικρότερο βαθμό, στην καύση του άνθρακα. Μερικά ακόμα θέματα της Ιατρικής Γεωλογίας είναι η γεωφαγία, δηλαδή η σκόπιμη κατάποση του εδάφους, η έκθεση σε ραδόνιο και η κατάποση υψηλών συγκεντρώσεων οργανικών ενώσεων στο πόσιμο νερό. Οι γεωεπιστήμονες και οι ερευνητές της βιοϊατρικής και της δημόσιας υγείας ενώνουν τις δυνάμεις τους για να βοηθήσουν να μετριαστούν αυτά τα προβλήματα υγείας, καθώς και διάφορα μη παραδοσιακά γεωλογικά θέματα, όπως ασθένειες που μεταδίδονται μέσω φορέων (Bunnell et al. 2007).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

Ο εκ νέου αναδυόμενος κλάδος της Ιατρικής Γεωλογίας είναι προβληματισμένος σχετικά με την επίδραση των γεωλογικών υλικών και των γεωλογικών διεργασίων στην υγεία ζώων και ανθρώπων. Οι περισσότερες έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε προβλήματα υγείας που προκαλούνται από περίσσεια ή ανεπάρκεια ιχνοστοιχείων, από έκθεση σε περιβαλλοντική σκόνη και άλλα γεωλογικά προβλήματα που σχετίζονται με την υγεία. Δεν έχει δοθεί σημαίνουσα προσοχή, όμως, στις ευεργετικές για την υγεία επιδράσεις των πετρωμάτων, των ορυκτών και των γεωλογικών διεργασιών. Αυτά τα ευεργετικά αποτελέσματα αναγνωρίστηκαν 2 εκατομμύρια χρόνια πριν (Abrahams 2005) και περιλαμβάνουν συναισθηματικά, ψυχικά και σωματικά οφέλη για την υγεία. Μερικά από τα πρώτα γνωστά φάρμακα προήλθαν από πετρώματα και ορυκτά. Για χιλιάδες χρόνια, διάφοροι άργιλοι χρησιμοποιήθηκαν ως αντίδοτο για δηλητήρια. Φαρμακευτικοί άργιλοι, «*sigillata terra*», ακόμα σε χρήση σήμερα, μπορεί να ήταν το πρώτο κατοχυρωμένο με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας φάρμακο. Πολλά ιχνοστοιχεία, πετρώματα και ορυκτά χρησιμοποιούνται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων υγείας. Υπάρχει, επίσης, ένα ποσοστό της κοινωνίας που πιστεύει στις θεραπευτικές και προληπτικής φύσεως ιδιότητες των κρυστάλλων. Μέταλλα και ιχνοστοιχεία χρησιμοποιούνται σήμερα σε ορισμένες από τις πιο εξελιγμένες ιατρικές εφαρμογές. Άλλα πρόσφατα παραδείγματα των ευεργετικών αποτελεσμάτων των γεωλογικών υλικών και διεργασιών περιλαμβάνουν επιδημιολογικές μελέτες στην Ιαπωνία οι οποίες έχουν προσδιορίσει ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων υγείας (όπως πόνος στους μυς και τις αρθρώσεις, αιμορροΐδες, εγκαύματα, ουρική αρθρίτιδα κλπ.), που μπορούν να θεραπευτούν με έναν ή περισσότερους από τους εννέα χημικά διαφορετικούς τύπους ιαματικών πηγών. Ακόμα ένα παράδειγμα αποτελεί μια μελέτη στην Κίνα, η οποία υποδεικνύει ότι η οικιακή καύση άνθρακα μπορεί να κινητοποιήσει επαρκείς ποσότητες ιωδίου για την πρόληψη της νόσου που προκαλείται από ανεπάρκεια του συγκεκριμένου ιχνοστοιχείου (Wang et al. 2004) και, τέλος,αξίζει να αναφερθούν τα «αμμόλουτρα» στην Πορτογαλία που χρησιμοποιούνται για την αναπλήρωση των βασικών θρεπτικών συστατικών (Bunnell et al. 2007).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

1.2. ΒΙΟΟΡΥΚΤΑ

Τα βιοορυκτά είναι ορυκτά που παράγονται δια μέσου βιολογικής, και ακριβέστερα, κυτταρικής δραστηριότητας. Τα βιοορυκτά μπορεί να έχουν αποτεθεί μέσα στον οργανισμό και μέσα στο άμεσο περιβάλλον του ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού του (Skinner2000b).

Το ανθρώπινο σώμα έχει τη δικιά του οικογένεια ορυκτών. Μπορούν να θεωρηθούν ως ένα ανθρώπινο υποσύνολο των ορυκτών που παράγονται από τα ζωντανά πλάσματα. Τα ορυκτά στο ανθρώπινο σώμα είναι ανάλογα με το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζουν τα κελύφη των μυδιών και των στρειδιών ή με τους φυτόλιθους πυριτίου που βρίσκονται στο γρασίδι (Lowenstam and Weiner 1989). Ανεξάρτητα με τη βιολογική θέση, σύσταση ή μορφή, αυτές οι ορυκτές ύλες είναι γνωστές ως **βιοορυκτά** και ο κλάδος που τα μελετά ονομάζεται **βιοορυκτολογία**.

Τα ανθρώπινα βιοορυκτά μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: 1) σε αυτά που είναι απαραίτητα για τον οργανισμό, τμήμα της αναμενόμενης φυσιολογίας του ανθρώπινου συστήματος, όπως η ορυκτή ύλη που βρίσκεται στα οστά και στα δόντια, και 2) στα απροσδόκητα και ανεπιθύμητα, όπως παθολογικές ορυκτές αποθέσεις. Ορυκτά της δεύτερης κατηγορίας μπορεί να λαμβάνονται με την τροφή ή με την εισπνοή από το περιβάλλον. Τα ορυκτά του αμιάντου αποτελούν το πιο γνωστό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας. Ο οργανισμός αντιδρά, συχνά παράγοντας ορυκτοποιημένους ιστούς γύρω από τους εισβολείς (Skinner et al. 1988). Τα εισπνεόμενα σωματίδια θεωρούνται ορυκτά, ενώ αυτά που προκύπτουν ως προϊόντα της αντίδρασης σε αυτά, μέσα στο ανθρώπινο σώμα, θεωρούνται βιοορυκτά (Skinner 2000b).

Το φωσφορικό ασβέστιο, με μια μορφή που προσομοιάζει τον απατίτη και γι΄αυτό το λόγο ονομάζεται βιοαπατίτης, είναι η κύρια ορυκτή φάση των σπονδύλων. Ο βιοαπατίτης είναι το ορυκτό που βρίσκεται στα οστά και στα δόντια αλλά και σε παθολογικές αποθέσεις που υπάρχουν σε πολλά σημεία και ιστούς του ανθρώπινου σώματος (Skinner 2000b).

1.2.1. Σύσταση βιοορυκτών

Μια ποσοτική ανάλυση σε ορυκτό που έχει εξαχθεί από οστικό ιστό βοοειδούς και σμάλτο δοντιών (Πίν. 1.1) αποδεικνύει ότι το Ca και ο P είναι τα κυρίαρχα στοιχεία με μια μικρή διακύμανση του λόγου Ca/P ανάμεσα στους δύο ιστούς. Επίσης, βρέθηκε ελάχιστο Na (1-10 %) και λιγότερο από 1 % K και Mg, καθώς και Al, Cu και Sr σε ποσότητες έως και 0,1 % κ.β. Σε αυτή τη στοιχειακή ανάλυση το οξυγόνο και το υδρογόνο παραλείπονται, αλλά παρατηρείται ένα ασυνήθιστα ευρύ φάσμα άλλων στοιχείων που αντικατοπτρίζει τη δίαιτα και το μεταβολισμό των βοοειδών. Ακόμη, θα πρέπει να αναμένονται μεταβολές στην ορυκτολογική σύσταση των ιστών από διαφορετικά σημεία και από διαφορετικούς οργανισμούς (Skinner et al. 1972). Εξαιτίας της δυναμικής αντικατάστασης των οστικών ιστών, η ορυκτολογική σύσταση θα ποικίλει ανάλογα με την κυτταρική δραστηριότητα, με το χρόνο και την ηλικία, την τοποθεσία της δειγματοληψίας και την ασθένεια. Από το πλήθος των αναλύσεων που έχουν δημοσιευθεί για τα ορυκτά στα οστά, στην οδοντίνη και στο σμάλτο (Driessens and Verbeeck 1990), συμπεραίνεται ότι ο βιοαπατίτης είναι ένα είδος ορυκτού που συνδυάζει κατάλληλα το ρόλο του δομικού σκληρυντικού μέσου και της πηγής των στοιχείων για το μεταβολισμό των κυττάρων. Ο βιοαπατίτης, εκτός από το γεγονός ότι είναι μία εξαιρετικά αδιάλυτη ένωση (Moreno and Aoba 1991), είναι η απόλυτη αποθήκη ασβεστίου και φωσφόρου και κάθε ιχνοστοιχείου απαραίτητου για τα κύτταρα του μεταβολισμού στην περίπλοκη μορφή της ζωής μας (Skinner 2000a, 2000b).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Πίνακας 1.1: Συστάσεις οστών και αδαμαντίνης. Τα OH, H και H_2O έχουν παραλειφθεί. (Skinner 2000b).

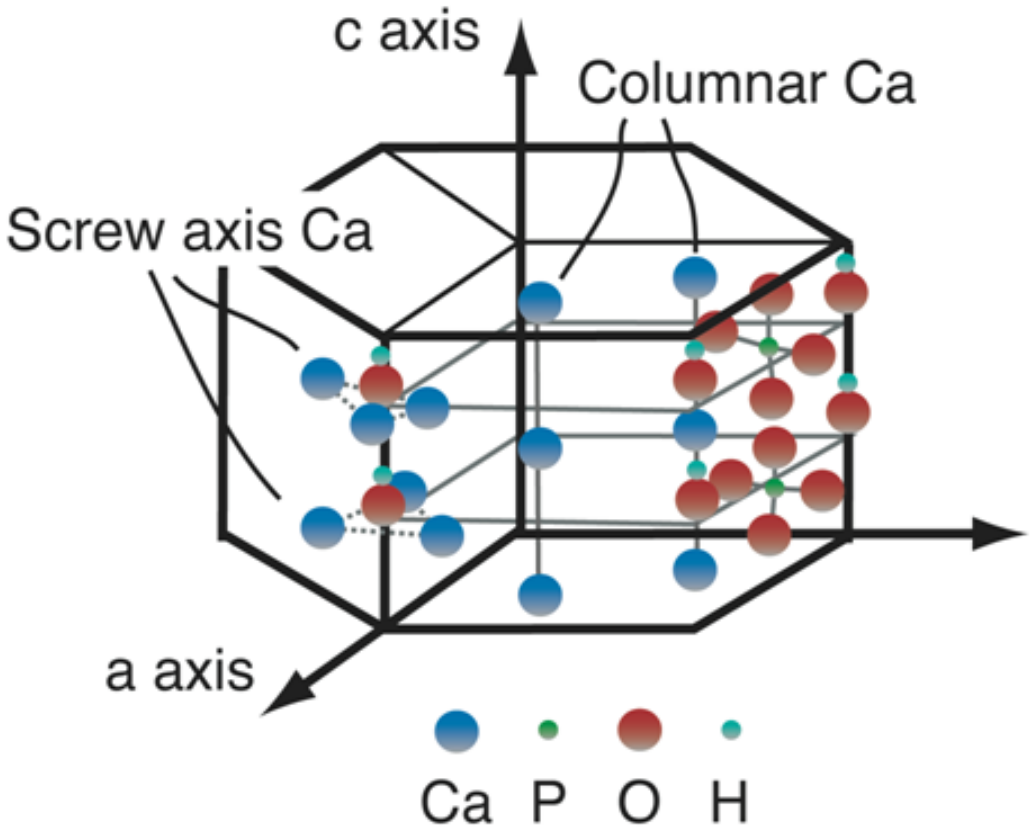
	Οστό (% κ.β.)	**Αδαμαντίνη (% κ.β.)**
Ca	33.50	36.4
P	15.53	17.4
Ca/P	2.15	2.09
Na	1-10	0.66
K	<1	n.d.
Mg	0.1-1.0	0.40
Fe	0.01-0.1	0.003
Cu	0.01-0.1	0.0003
Sr	0.01-0.1	0.016
Al	0.001-0.01	0.005
Ba	0.001-0.01	0.001
Pb	0.001-0.01	0.0025
Sn	0.001-0.01	0.0001
Mn	0.001	0.00006
Si	<0.001	0.014

1.2.2. Δομή βιοορυκτών

Λεπτομερής κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής ορυκτών του απατίτη απέδειξε ότι πολλά στοιχεία μπορούν να υποκαταστήσουν άλλα στο πλέγμα καλά κρυσταλλωμένων δειγμάτων (Elliott 1994). Εκτός από την αναγνωρισμένη μορφή του απατίτη με την εξαγωνική συμμετρία, η οποία είναι κατάλληλη για τον φθοροαπατίτη, η φάση η οποία προσδιορίζεται συνήθως σε βιολογικά δείγματα, ο υδροξυαπατίτης $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Σχ. 1.1), κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (Elliott et al. 1973). Η διάταξη του υδρογόνου του ιόντος $(OH)^-$, το οποίο τοποθετείται σε μια στήλη παράλληλη στον άξονα C, απαιτεί και άλλα ιόντα $(OH)^-$ κατά μήκος της στήλης για να είναι παρόμοια προσανατολισμένα. Η αυστηρή εξαγωνική συμμετρία σε ένα κρύσταλλο μπορεί να επιτευχθεί μόνο αν υπάρχει στατιστική ισορροπία σε όλες τις στήλες. Εναλλακτικά, ο υδροξυαπατίτης μπορεί να περιέχει ανωμαλίες στο πλέγμα, ή εξαιτίας της διάσπασης του $(OH)^-$, να αντικαθιστά Na στη θέση του Ca ή να ενσωματώνει CO_3^{2-}. Αυτές οι μεταβολές αποσταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή και συνεισφέρουν στο χαμηλό επίπεδο κρυστάλλωσης του απατίτη στους βιολογικούς ιστούς. Είναι γνωστό από οδοντιατρικές μελέτες ότι το φθόριο (F^-) μπορεί να αντικαταστήσει το $(OH)^-$ στην επιφάνεια των κρυστάλλων και με την πάροδο του χρόνου μπορεί να διεισδύσει στο πλέγμα. Αυτή η απορρόφηση του F έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνεται αυτό το στοιχείο από τους ορυκτοποιημένους ιστούς, σχηματίζοντας τουλάχιστον έναν μερικώς φθοριωμένο υδροξυαπατίτη. Επιπλέον, καθώς το φθόριο υπεισέρχεται σε υπάρχον υδροξυαπατίτη απολιθωμένων οστών, η τελική πιο σταθερή ασβεστούχα απατιτική φάση, είναι ο φθοροαπατίτης (Wei and Forbes 1968, Jokl and Skinner 1973, Moreno et al. 1974, White et al. 1988).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του υδροξυαπατίτη (http://www.intechopen.com/books/biomimetics-learning-from-nature/biomimetic-fabrication-of-apatite-related-biomaterials).

Η απόθεση του ορυκτού απατίτη είναι πιθανότατα ανάλογη με κάθε άμεση χημική καθίζηση που συμβαίνει στη φύση, μόνο που στην περίπτωση αυτή τη θέση του ρευστού καταλαμβάνει ορός αίματος και τα κύτταρα κατέχουν έναν ενεργό ρόλο: έχουν την ιδιότητα να μεταφέρουν στοιχεία αντίθετα προς την κατεύθυνση ροής. Έχει προταθεί ότι η πραγματική ερώτηση στη βιοορυκτολογία είναι γιατί δεν υπάρχει περισσότερη απόθεση παθολογικού φωσφορικού ασβεστίου στο ανθρώπινο σώμα (Skinner 2000b).

Η ορυκτή ύλη στο βιολογικό περιβάλλον ονομάζεται απατιτική και οι έρευνες πάνω σε αυτόν τον κλάδο συνεχίζονται με καινούριες και πιο ακριβείς μεθόδους. Από έρευνες που έχουν ήδη γίνει σε οστά και δόντια συμπεραίνεται ότι κάθε κρύσταλλος μπορεί να έχει μια διαφορετική ανθρακική-απατιτική σύσταση και μπορεί να υπάρχουν παραπάνω από μία στερεές φάσεις, ειδικά όταν πρόκειται για συσσώρευση παθολογικών ορυκτών κατά την οποία τα κυτταρικά συστήματα και πιθανόν οι ορυκτές φάσεις είναι διαφορετικές. Παθολογικοί και μη απατίτες διαφέρουν ανάλογα με τη θέση και το χρόνο. Η σύσταση και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτήρας των αποθέσεων απατίτη παραμένουν μια ενεργή περιοχή μελέτης και έρευνας και ένα αίνιγμα για το ανθρώπινο σώμα. Οι βιοαπατίτες είναι ταυτόχρονα ευεργετικοί και επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία (Skinner 2000b).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

1.2.3. Εναποθέσεις ορυκτών στο ανθρώπινο σώμα

Αποθέσεις παθολογικής φύσεως στο ανθρώπινο σώμα βρίσκονται σε διάφορα όργανα, όπως το ήπαρ, τα νεφρά, τη χολή, τους σιελογόνους αδένες κ.ά. Η ύπαρξή τους είναι συνυφασμένη με ασθένειες όπως «πέτρα» στο ήπαρ, στα νεφρά, στη χολή (χολολιθίαση) και στους σιελογόνους αδένες, αντίστοιχα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

2. ΟΡΥΚΤΑ ΣΤΗ ΧΟΛΗ

Στο όργανο της χολής, και πιο συγκεκριμένα στη χοληδόχο κύστη, παρατηρούνται συχνά αποθέσεις παθολογικής φύσεως που προέρχονται από το σχηματισμό ορυκτών.

Ο σχηματισμός ορυκτών στη χοληδόχο κύστη, γνωστότερος ως χολολιθίαση, είναι μία από τις πιο διαδεδομένες γαστρεντερικές παθήσεις που προκαλούν τεράστια οικονομική επιβάρυνση στα συστήματα υγειονομικής περίθαλψης (Iordanidis et al. 2013). Η συχνότητα εμφάνισης των χολολίθων σε άτομα είναι 15 % στην Αμερική, 5.9-21.9 % στην Ευρώπη, 4-15 % στην Ασία και 3-11 % στην Κίνα (Qiao et al. 2013).

Η παθογένεση των χολολίθων είναι πολύπλοκη και δεν είναι πλήρως κατανοητή. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη σύνθεση των χολολίθων διαφόρων τύπων και διαφόρων παθολογικών συνθηκών (Iordanidis et al. 2013). Ακόμα ένας λόγος που καθιστά απαραίτητη την ταυτοποίηση των συστατικών των χολολίθων είναι η παροχή πληροφοριών που θα μπορούσαν να είναι χρήσιμες για την ανακάλυψη της αιτίας δημιουργίας των χολολίθων και τον τρόπο αντιμετώπισής τους με κάποια θεραπεία ή χειρουργικά μέσα (Channa et al. 2008).

2.1. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

Οι πέτρες της χοληδόχου κύστης σχηματίζονται όταν η συγκέντρωση χοληστερόλης ή χολερυθρίνης υπερβαίνει τη διαλυτότητα των χολικών αλάτων στην πλούσια σε φωσφολιπίδια χολή και μπορεί να αναπτύξει μία ενιαία, συχνά μεγάλη, πέτρα ή πολλές μικρότερες, ακόμα και αρκετές χιλιάδες (Channa et al. 2008). Ο υπερκορεσμός της χοληστερόλης πιστεύεται ότι οφείλεται σε ανώμαλη παραγωγή χολής από το ήπαρ. Η έννοια του υπερκορεσμού της χοληστερόλης, ως η βάση για το σχηματισμό χολολίθων, δικαιολογείται για πέτρες που αποτελούνται κυρίως από χοληστερόλη. Σχετικά με τη δημιουργία χολολίθων σε άτομα θηλυκού γένους ο Rains (1964) υποστήριξε ότι η συγκέντρωση των χολικών αλάτων στη χολή μειώνεται από τα οιστρογόνα καθιστώντας τη λιθογενή. Ο Horn (1965) υπέθεσε ότι υπό την επήρεια γυναικείων ορμονών, ο μυς μπορεί να χαλαρώσει, η χολική δίοδος (*biliary passage*) διαστέλλεται και το περιεχόμενο της έκκρισης του παγκρέατος του δωδεκαδακτύλου ανάγεται στη χοληδόχο κύστη και ευνοεί τις συνθήκες σχηματισμού της πέτρας στη χολή. Τα άτομα θηλυκού γένους έχουν ακόμα μεγαλύτερο κίνδυνο της νόσου των χολολίθων αν χρησιμοποιούν από του στόματος αντισύλληψη ή έχουν τέσσερα ή περισσότερα παιδιά (Moore 1984). Το υψηλό επίπεδο της χοληστερόλης στους συγκεκριμένους λίθους σχετίζεται με διατροφή υψηλή σε υδατάνθρακες (Chandran et al. 2007).

2.2. ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι λίθοι του ουροποιητικού γενικά αποτελούνται από οργανικά υλικά και ανόργανους κρυστάλλους, κυρίως του ασβεστίου, του φωσφόρου, του μαγνησίου, αλάτων, οξαλικών, και/ή ουρικού οξέος (Channa et al. 2008). Σύμφωνα με τους Chandran et al. (2007) χημικές αναλύσεις σε χολόλιθους έδειξαν ότι αποτελούνται από χοληστερόλη, χολερυθρίνη, χολικά οξέα, λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια, φωσφορικά λιπίδια και διαλυτές πρωτεΐνες. Επίσης, αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα, όπως νάτριο, κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, χαλκός, σίδηρος, ανόργανα φωσφορικά οξέα, οξαλικά οξέα και χλωριούχα οξέα. Οι πέτρες στη χολή είναι πλούσιες σε εστεροποιημένα λιπαρά οξέα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

2.3. ΜΟΡΦΗ

Οι ανθρώπινοι χολόλιθοι συναντώνται σε μια ποικιλία σχημάτων, μεγεθών (από μερικά χιλιοστά έως 5 εκατοστά) και κρυσταλλικών έως άμορφων δομών και κυμαίνονται στο χρώμα από κρεμώδες λευκό και κίτρινο εώς μαύρο και καφέ (Channa et al. 2008). Το χρώμα των λίθων θα μπορούσε να αποδοθεί στο χρώμα της χολερυθρίνης. Σε αυτούς σχηματίζεται άλας με ασβέστιο για να σχηματιστεί ασβεστιτική χολερυθρίνη. Είναι γνωστό ότι η β-γλυκουρονιδάση βακτηριακής προέλευσης υδρολύει συζευγμένη χολερυθρίνη σε ελεύθερη χολερυθρίνη και με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται άλας με ασβέστιο ως ασβεστιτική χολερυθρίνη (Chandran et al. 2007).

2.4. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Η έρευνα σχετικά με τη συστηματική ταξινόμηση των λίθων της χοληδόχου κύστης μπορεί να βοηθήσει στην αποκάλυψη του μηχανισμού σχηματισμού των διαφόρων τύπων των χολολίθων.

Το παραδοσιακό σύστημα ταξινόμησης διαχωρίζει τις πέτρες στη χολή σε 3 κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χοληστερόλη και συμπεριλαμβάνει τους λίθους χοληστερόλης (*cholesterol stone*) (περιεκτικότητα σε χοληστερόλη ≥70 %), τους χρωστικούς λίθους (*pigment stone*) (περιεκτικότητα σε χοληστερόλη ≤30 %) και τους μικτούς λίθους (*mixed stone*) (περιεκτικότητα σε χοληστερόλη 30 – 70 %) (Jayalakshmi et al. 2009, Ravnborg et al. 1990).

Οι Grunhage and Lammert (2006) ταξινομούν τους χολόλιθους σύμφωνα με το χρώμα σε κίτρινους λίθους καθαρής χοληστερόλης, μαύρους χρωστικούς λίθους και καστανούς χρωστικούς λίθους.

Οι Fu et al. (1984) διαίρεσαν τους χολόλιθους σε 8 τύπους ανάλογα με τη δομή της τομής τους και τα χημικά τους συστατικά. Αυτοί περιλαμβάνουν τους ακτινωτούς (*radial*), τους ακτινωτούς με μορφή δακτυλίου (*radial annual ring-like*), τους στρωματόμορφους (*strata-like stromatolite*), τους άμορφους (*cast amorphous*), τους αμμώδεις στρωματόμορφους (*sand bed-like stromatolite*), τους λασπώδεις (*silt-like*), τους μαύρους (*black*) και τους σύνθετους λίθους (*complex stones*). Μεταξύ αυτών, οι ακτινωτοί, οι ακτινωτοί με μορφή δακτυλίου και οι στρωματόμορφοι ήταν λίθοι χοληστερόλης, και οι άμορφοι, οι αμμώδεις στρωματόμορφοι και οι λασπώδεις ήταν χρωστικοί λίθοι.

Με την εφαρμογή της υπέρυθρης φασματοσκοπίας τα τελευταία χρόνια οι χολόλιθοι έχουν ταξινομηθεί σε λίθους χοληστερόλης, χρωστικούς λίθους, μικτούς λίθους και άλλες σπάνιες κατηγορίες λίθων (συμπεριλαμβανομένων ανθρακικού ασβεστίου, φωσφορικού ασβεστίου και ασβεστίου λιπαρών οξέων) (Qiao et al. 2013).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΟΡΥΚΤΩΝ

3.1. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ (SEM-EDS)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ικανό να παράγει υψηλής διακριτικής ικανότητας εικόνες της επιφάνειας ενός δείγματος (Σχ. 3.1). Λόγω του τρόπου δημιουργίας της εικόνας, οι εικόνες SEM έχουν μια χαρακτηριστική τρισδιάστατη εμφάνιση και είναι χρήσιμες στην αναγνώριση της επιφανειακής δομής ενός δείγματος (Δήμου 2013).

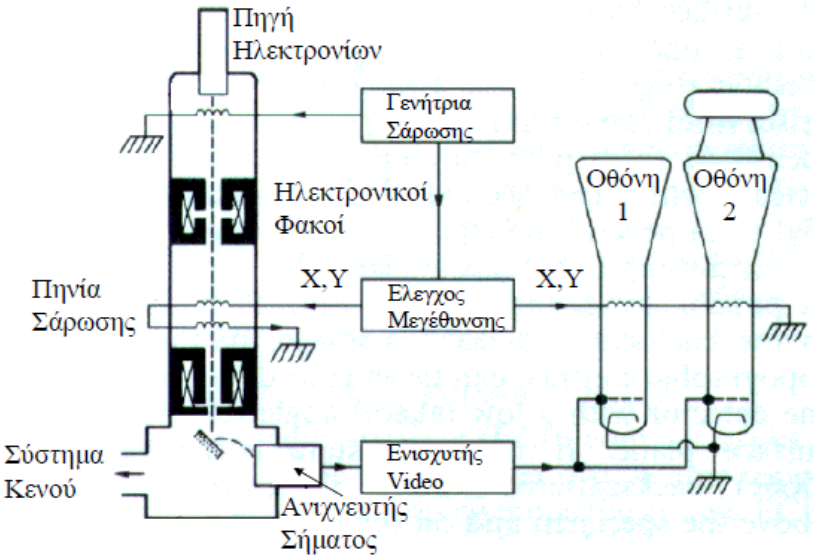
Όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας προσπίπτουν στην επιφάνεια στερεών σωμάτων στο κενό, τότε από την επιφάνεια του σώματος 'ανακλώνται' πρωτογενή ή 'εκπέμπονται' δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτογενή ηλεκτρόνια τα οποία υποβλήθηκαν σε ελαστική κρούση μικρής ενεργού διατομής ή και μετωπικής φύσης με τους πυρήνες των ατόμων. Τα εκπεμπόμενα ή, όπως καλύτερα λέγονται, δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρότερης ενέργειας σε σχέση με τα ανακλώμενα, προέρχονται από το εσωτερικό του δείγματος μετά τη διείσδυση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και είναι αποτέλεσμα ιονισμού των ατόμων του δείγματος. Αυτά τα ανακλώμενα ή δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούμε να ανιχνεύσουμε κατάλληλα, να ενισχύσουμε το σήμα τους και να πάρουμε μία εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η συμβολή του SEM στη μελέτη της επιφάνειας ανόργανων και οργανικών σωμάτων είναι μοναδική (Κυριακίδης και Μπίνας 2014).

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) είναι ένα μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές όσον αφορά τη χρήση ηλεκτρονίων για τη μελέτη δειγμάτων (Κυριακίδης και Μπίνας 2014). Σε ένα τυπικό SEM τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται με θερμιονική εκπομπή από νήμα βολφραμίου. Η δέσμη των ηλεκτρονίων, η οποία έχει τυπικά ένα εύρος ενέργειας από μερικές εκατοντάδες eV έως 100 keV, συγκεντρώνεται από έναν ή δύο συμπυκνωτές φακούς σε μια πολύ λεπτή δέσμη της τάξεως των νανομέτρων. Η δέσμη διαπερνάει δυο αντικειμενικούς φακούς, οι οποίοι αποκλίνουν τη δέσμη οριζόντια και κάθετα, έτσι ώστε να σαρώσει μια μεγάλη ορθογώνια περιοχή του δείγματος. Όταν η αρχική δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα, τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από την επαναλαμβανόμενη σκέδαση και απορρόφηση μέσα στον όγκο αλληλεπίδρασης του δείγματος, ο οποίος εκτείνεται από λιγότερο από 100 nm μέχρι περίπου 5 μm μέσα στην επιφάνεια. Η ανταλλαγή ενέργειας μεταξύ της δέσμης των ηλεκτρονίων και του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να ανιχνεύεται από έναν ανιχνευτή και να μεταφράζεται σε εικόνα.

Εκτός από την εκπομπή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση της δέσμης στο δείγμα έχουμε και εκπομπή ακτίνων-Χ, οι οποίες οφείλονται στη σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Οι ακτίνες-Χ, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων του δείγματος, συλλέγονται από τους ανιχνευτές Ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersive Spectroscope - EDS) (Δήμου 2013).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γε
Α.Π



Σχήμα 3.1: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Κυριακίδης και Μπίνας 2014).

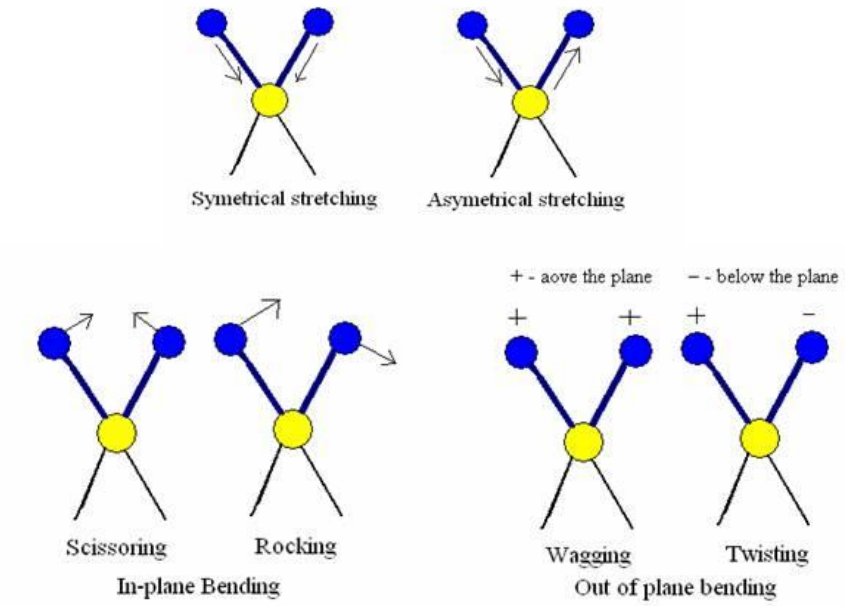
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

3.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR)

Μία από τις πιο βασικές τεχνικές ελέγχου και στοιχειομετρικής ανάλυσης σε μοριακό επίπεδο άμορφων και κρυσταλλικών υλικών που χρησιμοποιούνται διεθνώς σε βιοϊατρικές αλλά και γενικότερες τεχνολογικές εφαρμογές, είναι οι τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR). Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται από τις πιο σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους (http://pmchemistry.blogspot.gr/2009/03/ir.html). Η FTIR φασματοσκοπία μελετά την αλληλεπίδραση του υπέρυθρου φωτός με τα μόρια και είναι μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές, γιατί σχεδόν όλα τα είδη απορροφούν IR ακτινοβολία.

Η περιοχή του υπερύθρου στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εκτείνεται πέρα από το ορατό και φθάνει μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή από τα 12800 μέχρι τα 10 cm^{-1} και διαιρείται σε τρία τμήματα, το κοντινό υπέρυθρο (NIR), το μεσαίο υπέρυθρο (MIR) και το μακρινό υπέρυθρο (FIR). Η περιοχή του MIR (400-5000 cm^{-1}) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη για τον χαρακτηρισμό των υλικών (Δήμου 2013).



Σχήμα 3.2: Οι δονήσεις που πραγματοποιούνται στα μόρια χωρίζονται σε δονήσεις τάσης και δονήσεις κάμψης. Πιο αναλυτικά, υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (*wagging*), κλυδωνίζεται (*rocking*), στρεβλώνεται (*twisting*), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (*scissoring*) κλπ.

Τα άτομα των μορίων, ακόμη και όταν βρίσκονται στη βασική ενεργειακή τους κατάσταση, δεν παραμένουν ποτέ ακίνητα, αλλά εκτελούν κινήσεις δόνησης και περιστροφής. Όταν μια ποσότητα ύλης ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα ποσοστό από τα μόρια που δέχονται την ακτινοβολία διεγείρονται, αυξάνοντας την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Για να λάβει χώρα απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπέσει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

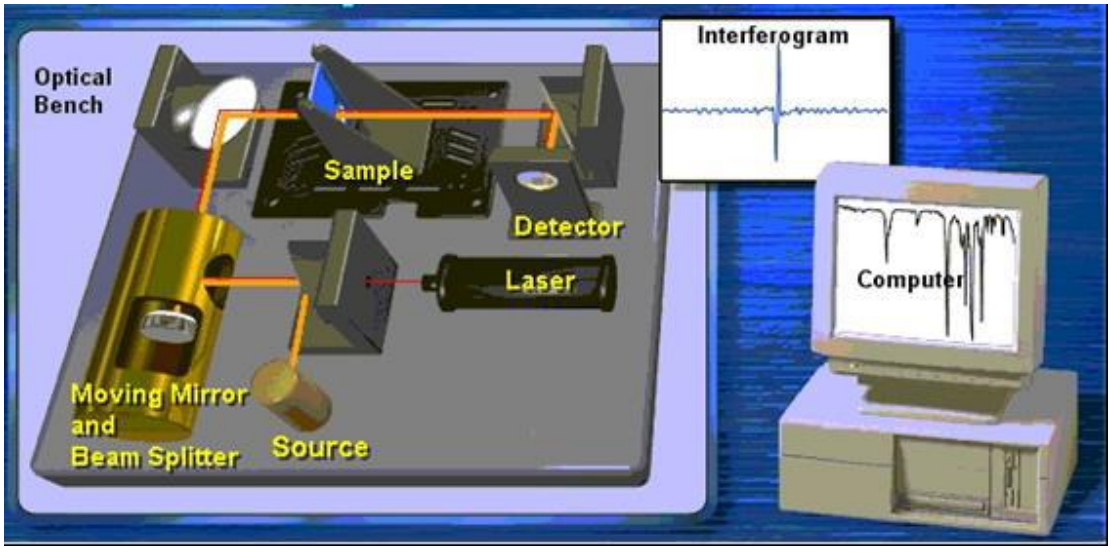
δεσμού. Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στα μόρια εξαρτώνται μόνο από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Αν ένα μόριο είναι συμμετρικό δεν παρατηρείται απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα μόριο θα απορροφήσει στο IR μόνο εφόσον μεταβάλλεται η διπολική ροπή του κατά τη διάρκεια της δόνησης. Διαφορετικά, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο IR. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση. Οι δονήσεις που πραγματοποιούνται στα μόρια, κατά την πρόσπτωση του υπέρυθρου φωτός, διακρίνονται σε δονήσεις τάσης (συμμετρικές – αντισυμμετρικές), κατά τις οποίες τα άτομα του δεσμού διαδοχικά πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα κατά μήκος του δεσμού, και δονήσεις κάμψης, κατά τις οποίες τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται έτσι ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών (http://pmchemistry.blogspot.gr/2009/03/ir.html) (Σχ. 3.2).

Έτσι, μόρια όπως το H_2, Cl_2, F_2, He, Ne, Ar κλπ έχουν μηδενική διπολική ροπή και, επομένως, είναι διαφανή στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Με εξαίρεση την παραπάνω ομάδα μορίων, όλα τα μόρια όπως HCl, NaCl κλπ. που μεταβάλλουν τη διπολική τους ροπή κατά τη δόνηση ή την περιστροφή τους, απορροφούν σε συγκεκριμένες συχνότητες στο υπέρυθρο, που είναι χαρακτηριστικές των ατόμων του μορίου και του τρόπου δόνησής τους.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR είναι μια ταχύτατη και μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού φάσματος υλικών (μια πλήρης σάρωση διαρκεί λίγα δευτερόλεπτα). Η φασματοσκοπία FTIR είναι εξαιρετικά ευαίσθητη και μπορεί να ανιχνεύσει και να χαρακτηρίσει τόσο υλικά μεγάλου όγκου όσο και υπέρλεπτα υμένια. Επιπλέον, ο λόγος του σήματος προς τον θόρυβο είναι μεγάλος, παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα μήκους κύματος, ισχυρό σήμα εξόδου και μεγάλη ανάλυση (<0.1 cm^{-1}). Επιπλέον, δεν παρουσιάζεται δέσμη διασποράς.

Στη φασματοσκοπία υπερύθρου η απορρόφηση της ακτινοβολίας μετράται και παριστάνεται γραφικά ως συνάρτηση του κυματάριθμου (1/λ) σε cm^{-1}. Η συχνότητα στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατανόηση των χαρακτηριστικών του δεσμού (ποιοτική μελέτη). Το μέγεθος των κορυφών ενός φάσματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον υπολογισμό της ποσότητας ενός συστατικού που υπάρχει (νόμος του Beer, ποσοτική μελέτη) (Δήμου 2013).

Η σχηματική απεικόνιση του οργάνου φαίνεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση του φασματοσκοπίου FTIR (Δήμου 2013).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

3.3. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Η Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις διαστάσεις της κυψελίδας των φάσεων αυτών (http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html). Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην παρατήρηση της έντασης της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μιας δέσμης ακτίνων-Χ που προσπίπτει σε ένα δείγμα σε συνάρτηση με τη γωνία σκέδασης, την πόλωση και το μήκος κύματος.

Για να εισαχθεί στο περιθλασίμετρο σκόνης, το παρασκεύασμα είναι απαραίτητο να έχει τη μορφή επίπεδου στρώματος σκόνης μικρού πάχους, τοποθετημένο πάνω σε ειδικά πλακίδια. Σε αυτά τα πλακίδια, που ονομάζονται φορείς, το δείγμα συμπιέζεται με αντικειμενοφόρο πλάκα για να γίνει επίπεδο. Για να παραχθούν ακτίνες-Χ, η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός μετάλλου με μεγάλο ατομικό αριθμό, που αποτελεί τον στόχο. Οι ακτίνες-Χ που απελευθερώνονται προσπίπτουν στα δικτυωτά επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των ορυκτών που υπάρχουν σε ένα δείγμα και, αφού περιθλαστούν, καταγράφονται, αναλύονται και δίνουν πληροφορίες για τη δομή των ορυκτών. Οι κόκκοι του εξεταζόμενου υλικού είναι τυχαία προσανατολισμένοι στο δείγμα, με αποτέλεσμα τα περιθλώμενα κύματα να δημιουργούν ένα μέγιστο (κορυφή) συμβολής, συμμετρικό της κατανομής των ατόμων. Οι θέσεις και οι εντάσεις των μεγίστων χρησιμοποιούνται στην αναγνώριση της δομής (ή φάσης) του υλικού. Για παράδειγμα, οι γραμμές περίθλασης του γραφίτη θα είναι διαφορετικές από αυτές του διαμαντιού, παρόλο που και τα δύο αποτελούνται από άτομα άνθρακα. Κατά συνέπεια, με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ (XRD) μπορεί να γίνει ποιοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος, καθώς και ποσοτικοποίηση αυτής, χρησιμοποιώντας τις κύριες ανακλάσεις των ορυκτών που ταυτοποιήθηκαν.

Τα όργανα της τεχνικής αυτής αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία: μία πηγή ακτίνων-Χ (λυχνία), ένα θάλαμο μέτρησης και έναν ανιχνευτή ακτίνων-Χ. Οι ακτίνες-Χ δημιουργούνται στη λυχνία με θέρμανση ενός νήματος για να παραχθούν ηλεκτρόνια, επιταχύνοντας τα ηλεκτρόνια προς ένα υλικό-στόχο με την εφαρμογή μιας τάσης και βομβαρδίζοντας το στόχο με ηλεκτρόνια. Όταν τα ηλεκτρόνια έχουν επαρκή ενέργεια για να αποσπάσουν ηλεκτρόνια του εσωτερικού κελύφους του υλικού-στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων-Χ. Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από πολλές συνιστώσες, οι πιο κοινές είναι οι *Κα* και *Κβ*. Η *Κα* αποτελείται, εν μέρει, από *Κα1* και *Κα2*. Η *Κα1* έχει ελαφρώς μικρότερο μήκος κύματος και δύο φορές την ένταση της *Κα2*. Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού-στόχου (Cu, Fe, Mo, Cr). Το φιλτράρισμα, από φύλλα ή μονοχρωματιστές, είναι απαραίτητο για να παραχθούν οι μονοχρωματικές ακτίνες-Χ που απαιτούνται για την περίθλαση. Οι *Κα1* και *Κα2* είναι αρκετά κοντά στο μήκος κύματος, έτσι ώστε να χρησιμοποιείται ένας σταθμισμένος μέσος όρος αυτών των δύο. Ο χαλκός είναι το πιο κοινό υλικό-στόχος για μονοκρυσταλλική περίθλαση, με ακτινοβολία CuKa=1,5418 A. Αυτές οι ακτίνες-Χ είναι ευθυγραμμισμένες και κατευθύνονται πάνω στο δείγμα. Καθώς δείγμα και ανιχνευτής περιστρέφονται, η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων-Χ καταγράφεται. Όταν η γεωμετρία των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν στο δείγμα ικανοποιεί την εξίσωση Bragg $n\lambda=2d\eta\mu\vartheta$, εμφανίζεται μια κορυφή στην ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει αυτό το σήμα των ακτίνων-Χ και το μετατρέπει σε ποσότητα που μπορεί να καταμετρηθεί, το οποίο στη συνέχεια αναπαράγεται σε μια συσκευή, όπως έναν

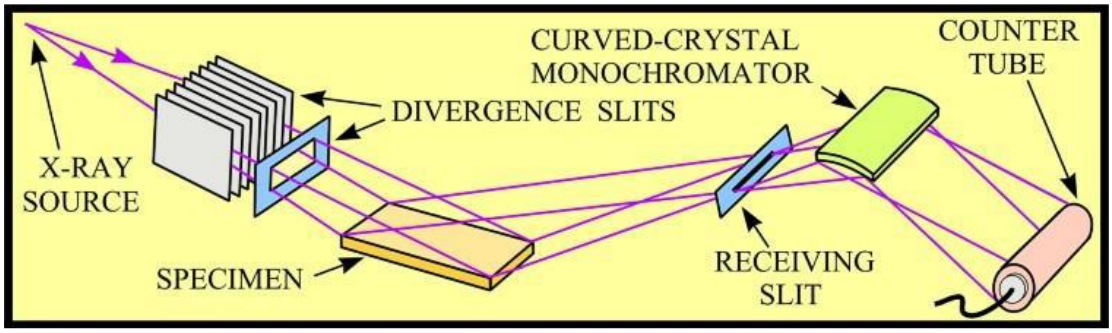
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

εκτυπωτή ή μια οθόνη υπολογιστή. Η γεωμετρία ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ είναι τέτοια ώστε το δείγμα περιστρέφεται στη διαδρομή της παράλληλης δέσμης ακτίνων-Χ με γωνία ϑ, ενώ ο ανιχνευτής ακτίνων-Χ είναι τοποθετημένος σε ένα βραχίονα, για να συλλέξει τις ακτίνες-Χ που έχουν περιθλαστεί, και περιστρέφεται με γωνία 2ϑ. Το όργανο που χρησιμοποιείται για να διατηρήσει τη γωνία και να περιστρέψει το δείγμα ονομάζεται γωνιόμετρο. Για τα τυπικά μοντέλα, τα δεδομένα συλλέγονται σε γωνία 2ϑ από 5° έως 70°, γωνίες που είναι προκαθορισμένες στην σάρωση ακτίνων-Χ (http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).

Κάποια από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η γρήγορη ταυτοποίηση των υλικών, η εύκολη προετοιμασία των δειγμάτων και η μεγάλη βάση δεδομένων γνωστών κρυσταλλικών ενώσεων (Δήμου 2013).

Η λειτουργία του οργάνου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Οπτική τοποθέτηση ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ (https://www.spec2000.net/09-xrd.htm).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

4. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των βιοορυκτών στη χολή με τέσσερις διαφορετικές μεθόδους έρευνας: το Στερεοσκόπιο, την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS), τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) και την Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD), προκειμένου να διερευνηθεί το χρώμα, η υφή, το μέγεθος, η εσωτερική και η εξωτερική μορφολογία, οι φάσεις διαφοροποίησης και η χημική σύσταση των χολολίθων.

Με το στερεοσκόπιο σκοπός είναι να αξιολογηθεί το χρώμα και το μέγεθος των χολολίθων, καθώς επίσης και η μορφολογία τους ως ολόκληροι λίθοι (εξωτερική μορφολογία) και ως τομές (εσωτερική μορφολογία). Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (SEM-EDS) σκοπός είναι να μελετηθούν οι φάσεις διαφοροποίησης, η χημική σύσταση της κάθε φάσης των δειγμάτων όσον αφορά στα ανόργανα χημικά συστατικά και η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων. Με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) σκοπός είναι να διερευνηθεί η συμμετοχή των ανόργανων και των οργανικών ενώσεων στα δείγματα. Τέλος, με την Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD) σκοπός είναι να ταυτοποιηθεί το κρυσταλλικό υλικό των δειγμάτων και να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τις υπόλοιπες μεθόδους.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

5. ΥΛΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα δείγματα παραχωρήθηκαν από ασθενή γένους θηλυκού που υποβλήθηκε σε χειρουργική επέμβαση αφαίρεσης χολολίθων στο Γενικό Νοσοκομείο «Γεννηματάς» Θεσσαλονίκης. Πρόκειται για περίπου 50 χολόλιθους, διαφόρων διαστάσεων που κυμαίνονται από 1 mm έως 5 mm περίπου και με μια διακύμανση στο χρώμα από κρεμώδες λευκό έως σκούρο καστανοκόκκινο.

Το Στερεοσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης είναι το ZEISS STEMI 2000-C, το οποίο βρίσκεται στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με Ηλεκτρονικό Σαρωτικό Μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, SEM) τύπου JEOL JSM-840A συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) INCA 300. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 20 kV
- Ρεύμα δέσμης: 0.4 mA
- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: ≈1 μm

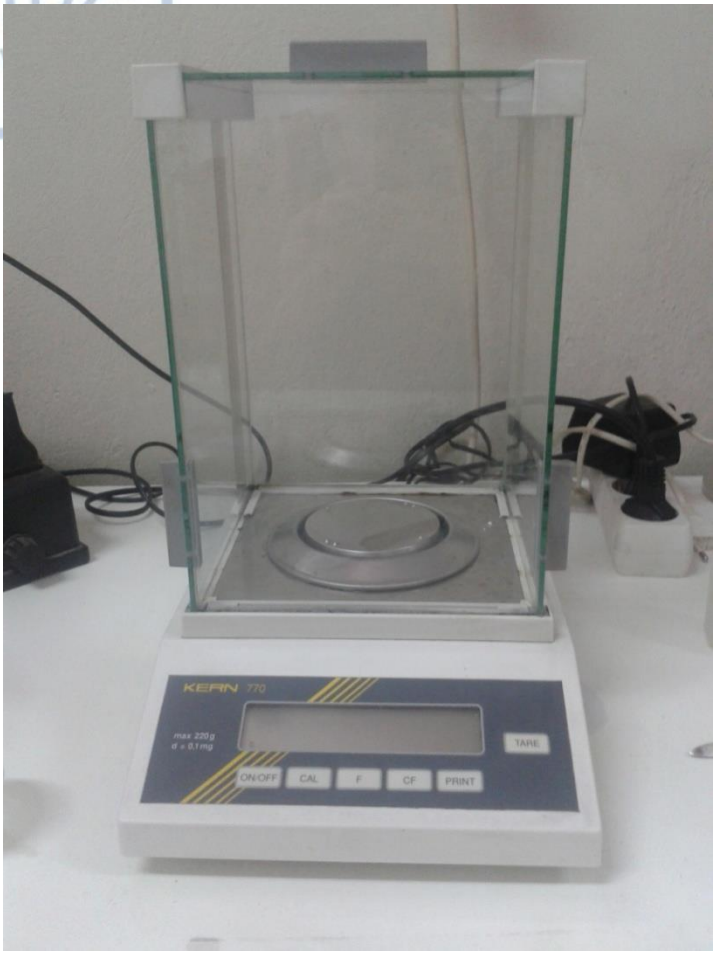
Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και γι’ αυτό γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγώγιμου υλικού -που στην περίπτωση αυτή είναι άνθρακας- από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 200 Å ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα, χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού.

Μετρήσεις έγιναν, επίσης, με το Φασματοσκόπιο FTIR Spectrum 1000 Perkin Elmer του Εργαστηρίου Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή του μεσαίου υπερύθρου (MIR) 4000–400 cm^{-1} (1/λ). Για κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκαν 32 σαρώσεις (scan) με διακριτική ικανότητα (resolution) 4 cm^{-1}. Η τεχνική προετοιμασίας των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή των δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr pellets). Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε δισκίο καθαρού KBr. Από το σύνολο των δειγμάτων χολολίθων επιλέχθηκαν για την παρασκευή δισκίων ένα με κρεμώδες λευκό χρώμα (1Y), ένα με σκούρο καστανοκόκκινο χρώμα (2B) και ένα ενδιάμεσου χρώματος (gal).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία των δισκίων αυτών είναι η εξής: Αρχικά, ζυγίστηκαν ≈2 mg από το εξεταζόμενο υλικό και προστέθηκαν 200 mg KBr, έτσι ώστε το ποσοστό του υλικού στο χάπι να είναι 1 % (Σχ. 5.1).

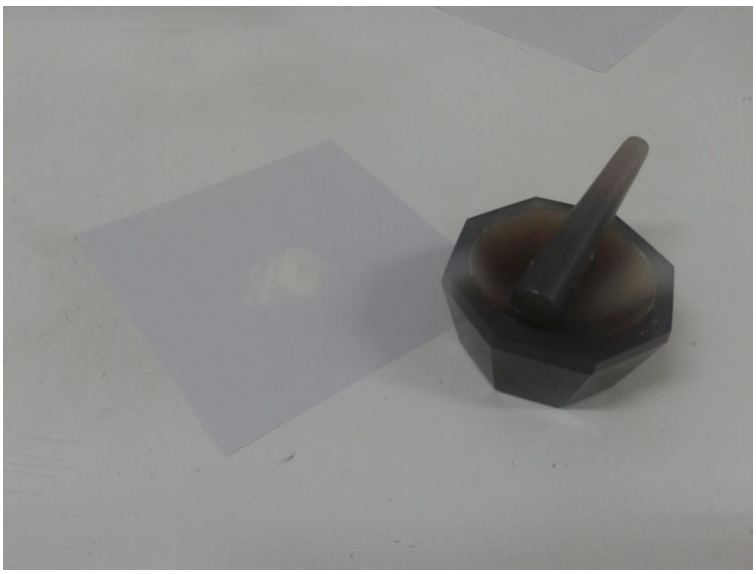
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλο
Α.Π.Θ



Σχήμα 5.1: Ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της μάζας των υλικών.

Στη συνέχεια, το μείγμα μεταφέρθηκε σε γουδί από αχάτη, όπου θρυμματίστηκε και ομογενοποιήθηκε μέχρι να πάρει τη μορφή λεπτής σκόνης (Σχ. 5.2).



Σχήμα 5.2: Κονιορτοποίηση και ομογενοποίηση του μίγματος που προετοιμάστηκε για κάθε δείγμα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

Η σκόνη μεταφέρθηκε από το γουδί στο έμβολο/μήτρα (die) του συστήματος δημιουργίας δισκίου (Σχ. 5.3), το οποίο τοποθετήθηκε στην πρέσσα όπου του ασκήθηκε πίεση 7 tons (Σχ. 5.4). Με τη βοήθεια της πρέσας το δισκίο -διαμέτρου 13 mm- αφαιρέθηκε από τη μήτρα.

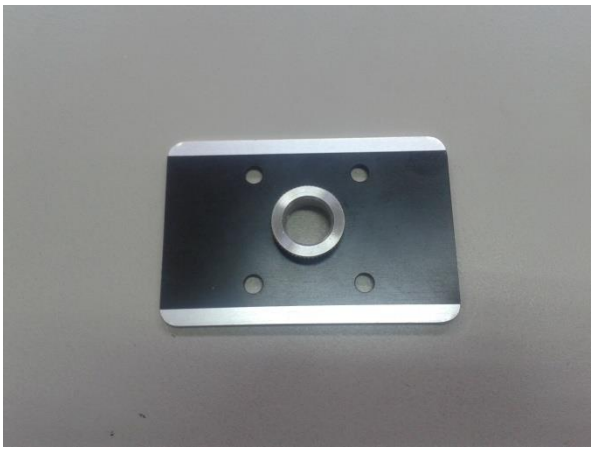
Σχήμα 5.3: Η μήτρα (die) του συστήματος δημιουργίας δισκίου.

Σχήμα 5.4: Η πρέσα που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία δημιουργίας δισκίου.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Α.Π.Θ

Προκειμένου να ληφθούν τα φάσματα διαπερατότητας, τα δισκία τοποθετήθηκαν διαδοχικά στο δειγματοφορέα του φασματοσκοπίου FTIR (Σχ. 5.5).



Σχήμα 5.5: Ο δειγματοφορέας του φασματοσκοπίου FTIR.

Τέλος, για τη μελέτη με τη μέθοδο Περιθλασιμετρίας Ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1820/00 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν 35 kV και 25 mA χρησιμοποιώντας ακτινοβολία χαλκού (CuKα) και φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η περιοχή σάρωσης της γωνίας 2ϑ ήταν 3° έως 63° και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^o$/min. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα P.C.-A.P.D. (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή. Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε από τη βάση δεδομένων I.C.D.D.P.D.F. data. Από το δείγμα προετοιμάστηκε παρασκεύασμα κόνεως τυχαίου προσανατολισμού.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Το Στερεοσκόπιο χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να γίνει μία αρχική εκτίμηση των λίθων. Λήφθηκαν εικόνες των χολολίθων μακροσκοπικά αλλά και σε τομές, οι οποίες αξιολογήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί το χρώμα, η υφή, το μέγεθος, η εξωτερική μορφολογία και η εσωτερική μορφολογία.

Στερεοσκοπικές φωτογραφίες των εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1, στο οποίο φαίνεται καθαρά το μέγεθος και το χρώμα των χολολίθων. Το μέγεθος των δειγμάτων που απεικονίζονται κυμαίνεται μεταξύ 2 και 4 mm και το χρώμα τους είναι από ανοιχτό πορτοκαλί εώς σκούρο καστανοκόκκινο. Όσον αφορά την υφή και την εξωτερική μορφολογία, τα δείγματα φαίνονται λεία και αποστρογγυλεμένα.

(α)

(β)

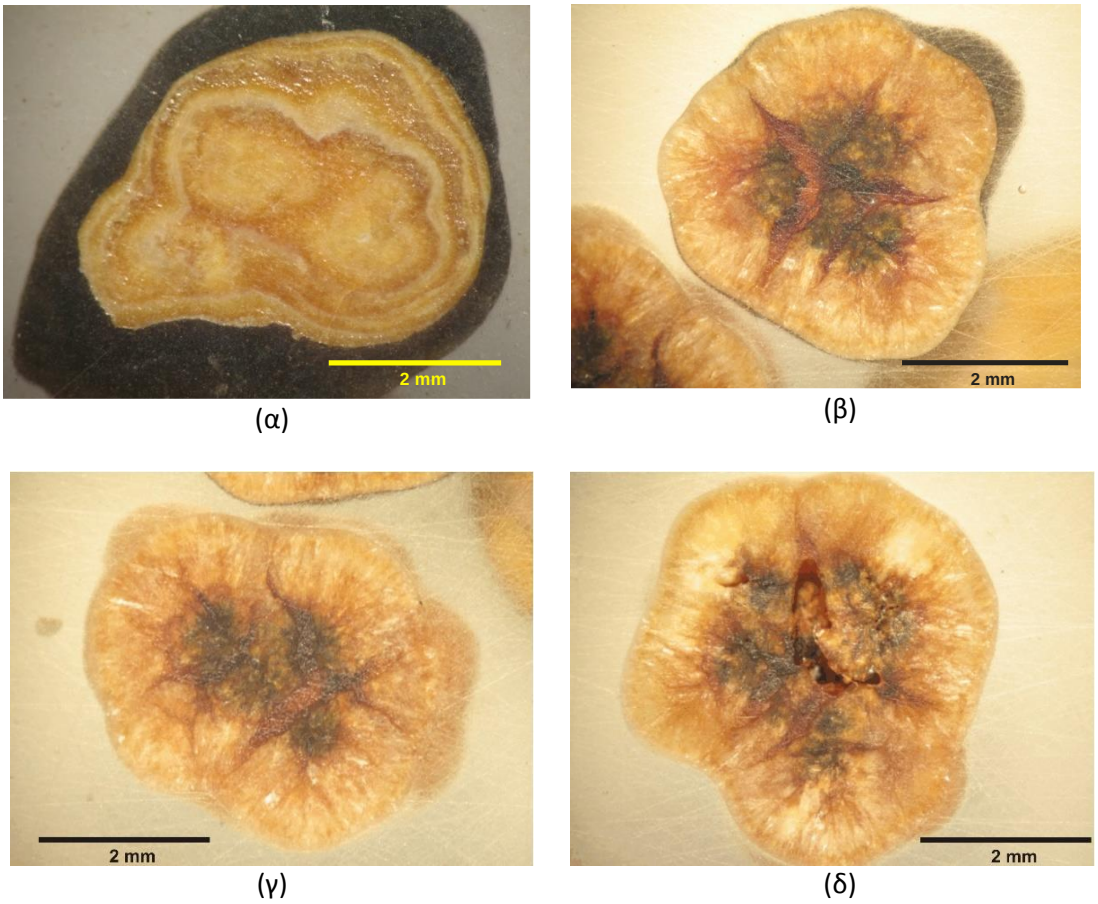
(γ)

Σχήμα 6.1:Στερεοσκοπικές φωτογραφίες των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

Από τα δείγματα αυτά επιλέχθηκαν τέσσερα μεσαίου μεγέθους, κόπηκαν και εμποτίστηκαν σε ρητίνη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 από τις τομές των χολολίθων προκύπτουν δύο κατηγορίες: ο χολόλιθος με τη συγκεντρική συμμετρία (α) και οι χολόλιθοι με την ακτινωτή συμμετρία (β, γ, δ). Τα χρώματα στο δείγμα α είναι πιο ανοιχτά, από κιτρινόλευκο έως ανοιχτό πορτοκαλί, ενώ στα δείγματα β, γ και δ ο πυρήνας παρουσιάζει καστανά έως καστανοκόκκινα χρώματα και η περιφέρεια κίτρινα έως ανοιχτά πορτοκαλί χρώματα.



(α) (β) (γ) (δ)

Σχήμα 6.2: Τομές των τεσσάρων δειγμάτων χολολίθων. Φωτογραφίες από το στερεοσκόπιο.

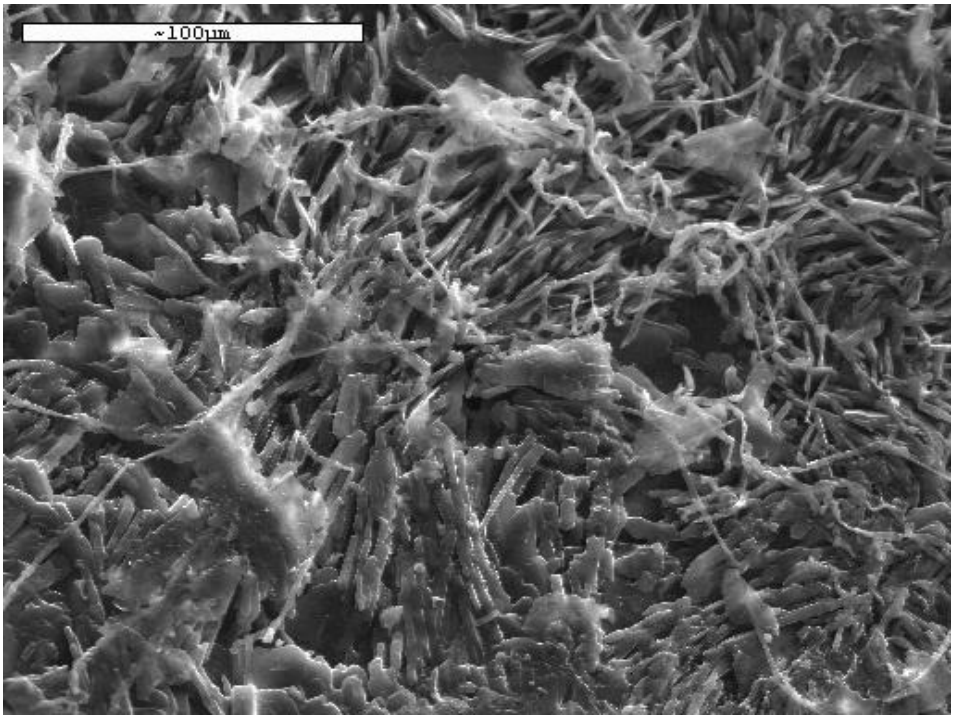
Τα ευρήματα μας αυτά φαίνεται να παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με τη σύγχρονη μελέτη των Parviainen et al. (2016) σε λίθους καθαρής χοληστερόλης, αφενός στο μέγεθος και αφετέρου στο χρώμα και στη μορφή. Όσον αφορά το μέγεθος οι Parviainen et al. (2016) αναφέρουν μεγέθη χολολίθων πολύ μεγαλύτερα από αυτά της παρούσας μελέτης (από λίγα mm εώς 4 cm). Όσον αφορά το χρώμα, είναι πιο ανοιχτό, από λευκό εώς ανοιχτό κίτρινο, και με ένα δείγμα να παρουσιάζει πρασινωπό χρώμα. Διαφορά βρέθηκε και στην επιφάνεια των χολολίθων μακροσκοπικά. Η επιφάνεια είναι τραχιά και ατρακτοειδής, σε αντίθεση με τη λεία επιφάνεια της παρούσης μελέτης. Αντίθετα, δεν υπάρχουν διαφορές στο σχήμα των χολολίθων, το οποίο βρέθηκε να είναι στρόγγυλο εώς οβάλ και στις 2 μελέτες.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (SEM-EDS)

Με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) αξιολογήθηκαν οι επιφάνειες των τομών των δειγμάτων και οι φάσεις διαφοροποίησης που παρουσιάζονται σε αυτά. Με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS) διερευνήθηκε η χημική σύσταση των δειγμάτων και η περιεκτικότητά τους σε ανόργανες ενώσεις. Προέκυψε ότι τα 3 όμοιας συμμετρίας (ακτινωτή) δείγματα που παρατηρήθηκαν με το Στερεοσκόπιο, αλλά και το δείγμα με τη συγκεντρική συμμετρία εμφανίζουν 3 φάσεις διαφοροποίησης όπως αυτές διακρίνονται στις οπισθοσκεδαζόμενες εικόνες: μία σκούρου γκρι, μία ανοιχτού γκρι και μια λευκού χρώματος. Ακόμη, αποδόθηκε η εικόνα της επιφανειακής μορφολογίας των εξεταζόμενων δειγμάτων (Σχ. 6.3), η οποία χαρακτηρίζεται ινώδης και με ακτινωτούς κρυστάλλους. Παρακάτω μελετώνται αναλυτικά οι φάσεις διαφοροποίησης και η χημική σύσταση αυτών σε κάθε δείγμα.



Σχήμα 6.3: Εικόνα από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) όπου φαίνεται η επιφανειακή μορφολογία των χολολίθων.

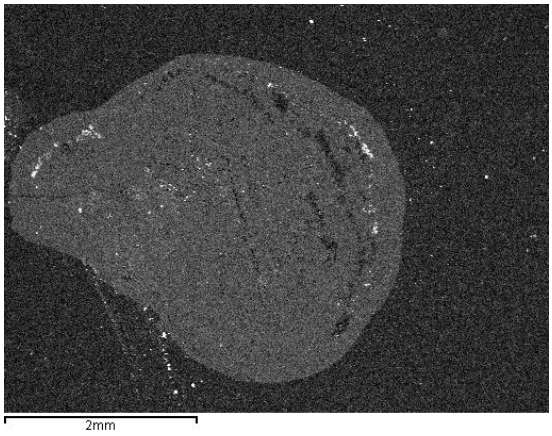
ΔΕΙΓΜΑ Α

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται φωτογραφίες του δείγματος Α από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο Σχήμα 6.4α φαίνεται ολόκληρο το δείγμα και μπορεί να γίνει ελαφρώς αντιληπτή η συγκεντρική συμμετρία, καθώς και οι 3 διαφορετικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν. Στο Σχήμα 6.4β εμφανίζεται σε μεγέθυνση μια μικρότερη περιοχή του δείγματος, όπου φαίνονται πιο λεπτομερώς οι φάσεις αυτές. Έχουν γίνει μετρήσεις της χημικής σύστασης της κάθε φάσης. Οι γκρίζες φάσεις δεν έδωσαν αναλύσεις και πιθανόν να πρόκειται για περιοχές με οργανικό υλικό. Στο Σχήμα 6.4γ εμφανίζεται σε μεγέθυνση μια δεύτερη περιοχή του δείγματος στην οποία εμφανίζονται ξεκάθαρα μόνο οι δύο φάσεις και

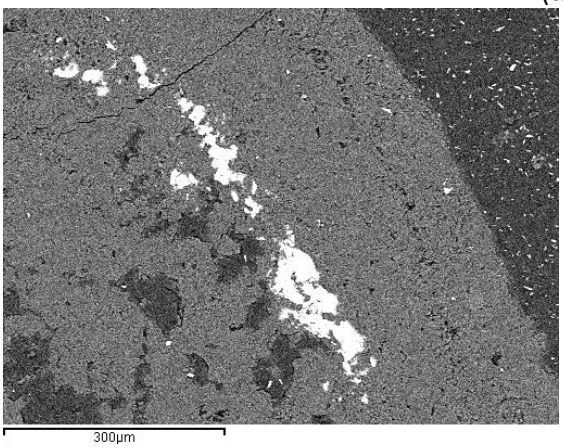
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

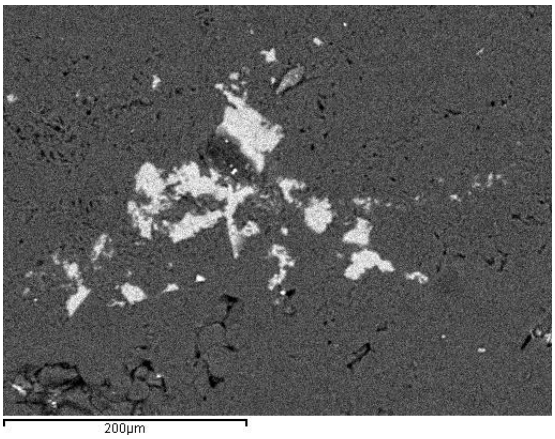
μετράται η χημική σύσταση της μίας φάσης με το λευκό χρώμα σε δύο διαφορετικά σημεία (Πίν. 6.1). Παρατηρείται ότι το στοιχείο που επικρατεί είναι το Ca με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 96,89 έως 97,91 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) κυμαίνεται από 42,73 έως 125,83.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 6.4: Φωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος Α. Γίνονται αντιληπτές οι 3 διαφορετικές φάσεις με τρία διαφορετικά χρώματα (σκούρο γκρι, ανοιχτό γκρι, λευκό).

Πίνακας 6.1: Μικροαναλύσεις των λευκών φάσεων του δείγματος Α.

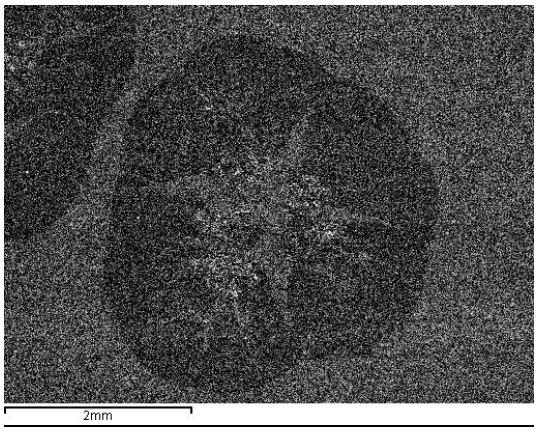
	1 **% κ.β.**	**2** **% κ.β.**	**3** **% κ.β.**	**4** **% κ.β.**	**Μέση τιμή** **% κ.β.**
P	2,27	1,17	1,98	0,77	1,55
Ca	96,89	97,77	97,91	97,13	97,43
Cl	0,84	0,22	-	0,56	0,54
F	-	0,83	0,11	1,53	0,82
Σύνολο	100	99,99	100	99,99	-
Ca/P	42,73	83,63	49,46	125,83	75,41

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

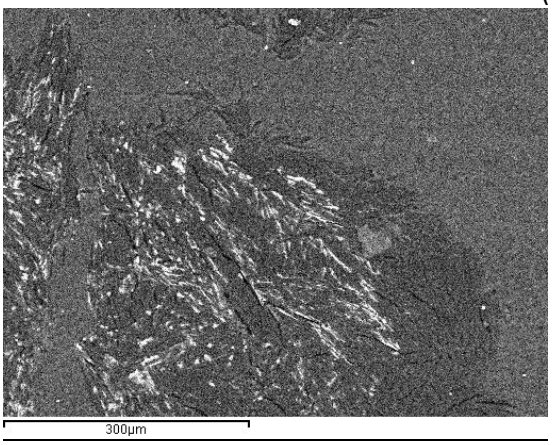
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

ΔΕΙΓΜΑ Β

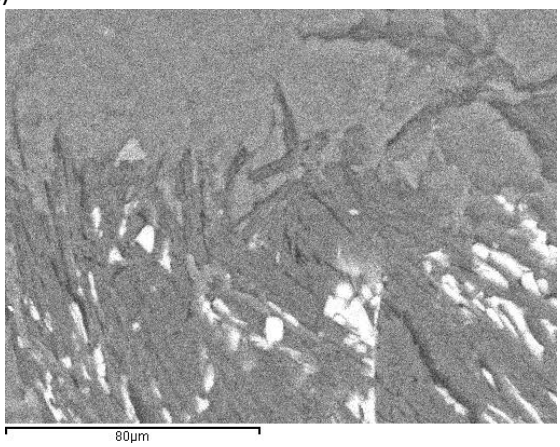
Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων του δείγματος Β με την ακτινωτή συμμετρία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο Σχήμα 6.5α απεικονίζεται συνολικά η τομή του δείγματος Β και στο 6.5β παρατηρούνται ακτινωτοί κρύσταλλοι με λευκό χρώμα στο κέντρο του δείγματος. Στα Σχήματα 6.5γ,δ,ε εμφανίζονται σε μεγέθυνση μικρότερες περιοχές του δείγματος, όπου φαίνονται πιο λεπτομερώς οι 3 διαφορετικές φάσεις.



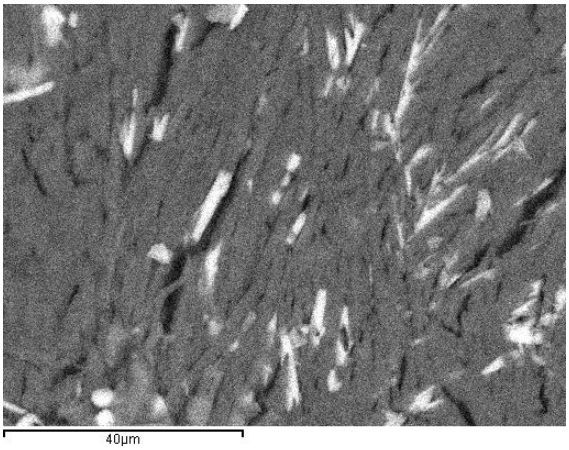
(α)



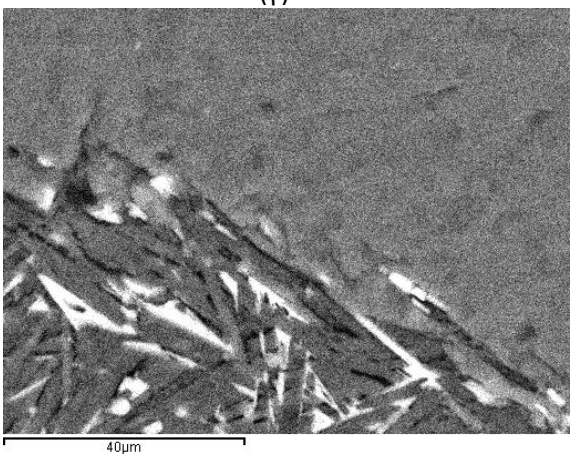
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 6.5: Φωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος Β. Γίνονται αντιληπτές οι 3 διαφορετικές φάσεις με τρία διαφορετικά χρώματα (σκούρο γκρι, ανοιχτό γκρι, λευκό).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Έχουν γίνει μετρήσεις της χημικής σύστασης της λευκής φάσης (Πίν. 6.2). Η περιεκτικότητα σε P κυμαίνεται από 41,50 εώς 49,22 % κ.β. και σε Ca από 49,84 εώς 54,98 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) κυμαίνεται από 1,01 έως 1,33.

Πίνακας 6.2: Μικροαναλύσεις των λευκών φάσεων του δείγματος Β.

	1 **% κ.β.**	**2** **% κ.β.**	**3** **% κ.β.**	**4** **% κ.β.**	**5** **% κ.β.**	**6** **% κ.β.**	**Μέση τιμή** **% κ.β.**
P	44,88	49,22	45,67	44,82	44,07	41,50	45,03
Ca	54,23	49,84	53,40	52,80	54,59	54,98	53,31
Cl	0,88	0,94	0,93	1,22	1,00	1,27	1,04
F	-	-	-	1,16	0,34	2,25	1,25
Σύνολο	99,99	100	100	100	100	100	-
Ca/P	1,21	1,01	1,17	1,18	1,24	1,33	1,19

ΔΕΙΓΜΑ Γ

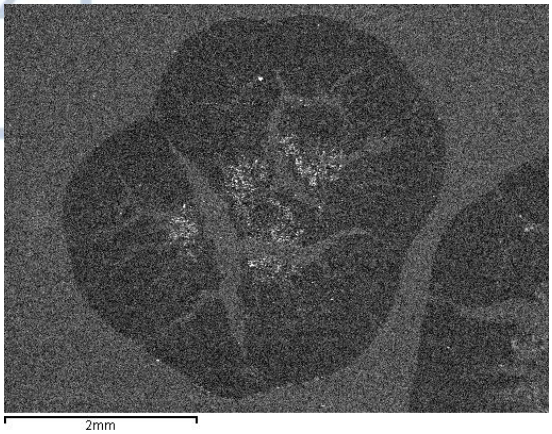
Στο Σχήμα 6.6 δίνονται φωτογραφίες του δείγματος Γ με την ακτινωτή συμμετρία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στο Σχήμα 6.6α παρουσιάζεται συνολικά η τομή του δείγματος Γ και στα 6.6β και γ εμφανίζεται σε μεγέθυνση η επιφάνεια του δείγματος καλυμμένη από ακτινωτούς κρυστάλλους, καθώς και οι 3 διαφορετικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν. Έχουν γίνει μετρήσεις της χημικής σύστασης της φάσης με το λευκό χρώμα του Σχήματος 6.6γ (Πίν. 6.3). Η περιεκτικότητα σε P κυμαίνεται από 43,56 εώς 46,52 % κ.β. και σε Ca από 51,40 εώς 53,17 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) κυμαίνεται από 1,10 έως 1,22. Τέλος, στα Σχήματα 6.6δ και ε παρατηρείται η διαφορετική μορφολογία της εσωτερικής «ακτίνας» του δείγματος και της υπόλοιπης επιφάνειας.

Πίνακας 6.3: Μικροαναλύσεις των λευκών φάσεων του δείγματος Γ.

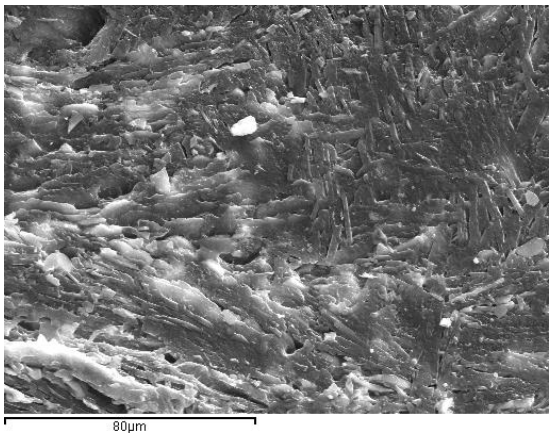
	1 **% κ.β.**	**2** **% κ.β.**	**3** **% κ.β.**	**Μέση τιμή** **% κ.β.**
P	43,56	46,52	45,60	45,23
Ca	53,17	51,40	52,99	52,52
Cl	1,07	1,31	1,01	1,13
F	2,20	0,76	0,39	1,12
Σύνολο	100	99,99	99,99	-
Ca/P	1,22	1,10	1,16	1,16

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

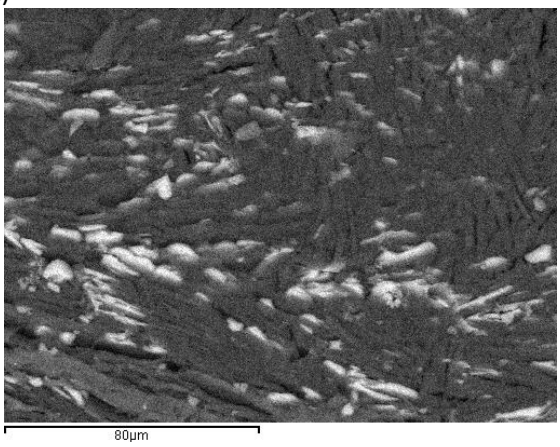
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ



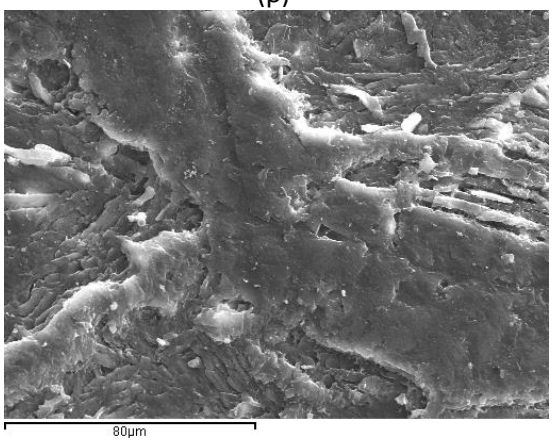
(α)



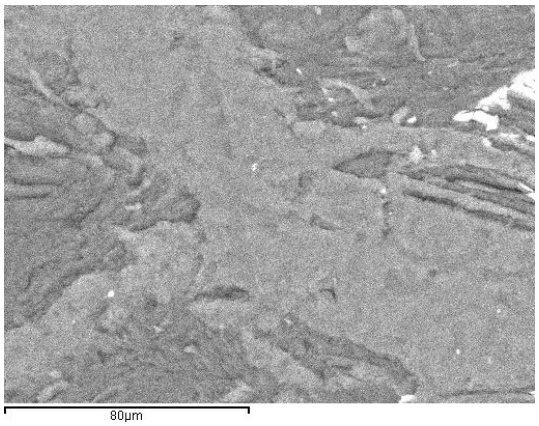
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

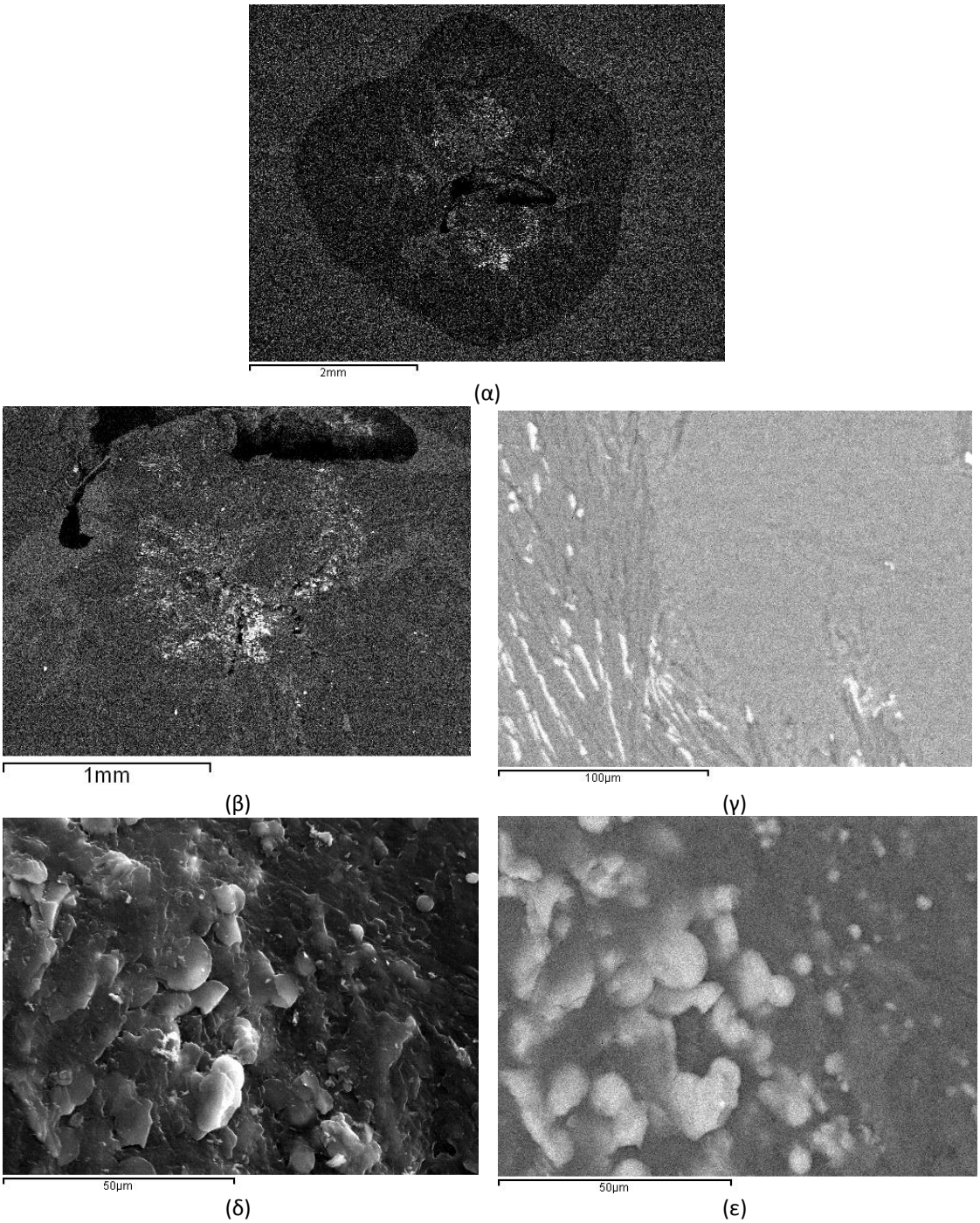
Σχήμα 6.6: Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος Γ. (α) η οπισθοσκεδαζόμενη εικόνα του συνολικού δείγματος, (β) και (δ) εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων και (γ) και (ε) οι αντίστοιχες εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Γίνονται αντιληπτές οι 3 διαφορετικές φάσεις με τρία διαφορετικά χρώματα (σκούρο γκρι, ανοιχτό γκρι, λευκό).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας

ΔΕΙΓΜΑ Δ

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται φωτογραφίες του δείγματος Δ με την ακτινωτή συμμετρία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.



Σχήμα 6.7: Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του δείγματος Δ. (δ) εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων και (ε) η αντίστοιχη με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Γίνονται αντιληπτές οι 3 διαφορετικές φάσεις με τρία διαφορετικά χρώματα (σκούρο γκρι, ανοιχτό γκρι, λευκό).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

Στο Σχήμα 6.7α παρουσιάζεται συνολικά η τομή του δείγματος Δ και στο 6.7β εμφανίζεται σε μεγέθυνση μια μικρότερη περιοχή του δείγματος, όπου φαίνονται πιο λεπτομερώς οι 3 διαφορετικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν. Στο Σχήμα 6.7γ παρατηρούνται ακτινωτοί κρύσταλλοι με λευκό χρώμα και στα Σχήματα 6.7δ και ε η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος με δευτερογενή (δ) και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (ε). Έχουν γίνει μετρήσεις της χημικής σύστασης της κάθε φάσης (Πίν. 6.4). Η περιεκτικότητα σε P κυμαίνεται από 42,96 εώς 48,89 % κ.β. και σε Ca από 48,66 εώς 57,02 % κ.β. Ο λόγος ασβεστίου – φωσφόρου (Ca/P) κυμαίνεται από 1,02 έως 1,33.

Πίνακας 6.4: Μικροαναλύσεις των λευκών φάσεων του δείγματος Δ.

	1 **% κ.β.**	**2** **% κ.β.**	**3** **% κ.β.**	**4** **% κ.β.**	**5** **% κ.β.**	**Μέση τιμή** **% κ.β.**
P	42,96	47,37	47,66	43,09	48,89	45,99
Ca	57,02	48,66	51,62	56,23	49,92	52,69
Cl	0,02	0,8	0,72	0,68	1,18	0,68
F	-	3,17	-	-	-	3,17
Σύνολο	100	100	100	100	99,99	-
Ca/P	1,33	1,03	1,08	1,30	1,02	1,15

Συμπερασματικά, όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων, το δείγμα Α εμφανίζει συγκεντρική συμμετρία, ενώ τα δείγματα Β, Γ και Δ ακτινωτή συμμετρία εμφανίζοντας στο κέντρο του δείγματος κρυστάλλους που έχουν βελονοειδή μορφή χωρίς κάποιο προσανατολισμό. Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS) με τη βοήθεια των οπισθοσκεδαζόμενων εικόνων αναγνωρίστηκαν τρεις διαφορετικές φάσεις σε κάθε δείγμα: μια λευκού χρώματος, μία ανοιχτού γκρι και μία σκούρου γκρι. Έγιναν μετρήσεις της χημικής σύστασης της κάθε φάσης και παρατηρήθηκε ότι σύμφωνα με τις αναλύσεις της λευκής φάσης στα δείγματα Β, Γ και Δ, η μέση περιεκτικότητα σε P κυμαίνεται μεταξύ 45,03 και 45,99 % κ.β. και σε Ca μεταξύ 52,52 και 53,31 % κ.β. Στα τρία δείγματα Β, Γ και Δ ο λόγος ασβεστίου - φωσφόρου κυμαίνεται μεταξύ 1,01 και 1,33, συνεπώς η φάση αυτή χαρακτηρίζεται ως ασβεστοφωσφορική. Η ασβεστοφωσφορική φάση βρέθηκε στα δείγματα με την ακτινωτή συμμετρία, και συγκεκριμένα στο κέντρο αυτών. Οι δύο γκρίζες φάσεις δεν έδωσαν αναλύσεις και εκτιμάται ότι πρόκειται για οργανικής σύστασης. Στο δείγμα Α μετρήθηκε κυρίως Ca με μέση τιμή περιεκτικότητας 97,43 % κ.β. Η φάση αυτή είναι λευκή και πιθανότητα πρόκειται για ασβεστίτη $CaCO_3$ ή βεβελίτη $CaC_2O_4.H_2O$ (οξαλικό ασβέστιο). Το τελευταίο είναι συνηθισμένο ορυκτό που αναπτύσσεται στον ανθρώπινο οργανισμό (Stephens 2012). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρουσιάζουν ομοιότητες με αυτά των Parviainen et al. (2016) σε λίθους καθαρής χοληστερόλης, καθώς καταλήγουν ότι στα δείγματα παρουσιάζεται μία ασβεστοφωσφορική φάση και μία κατά βάση ασβεστούχα.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

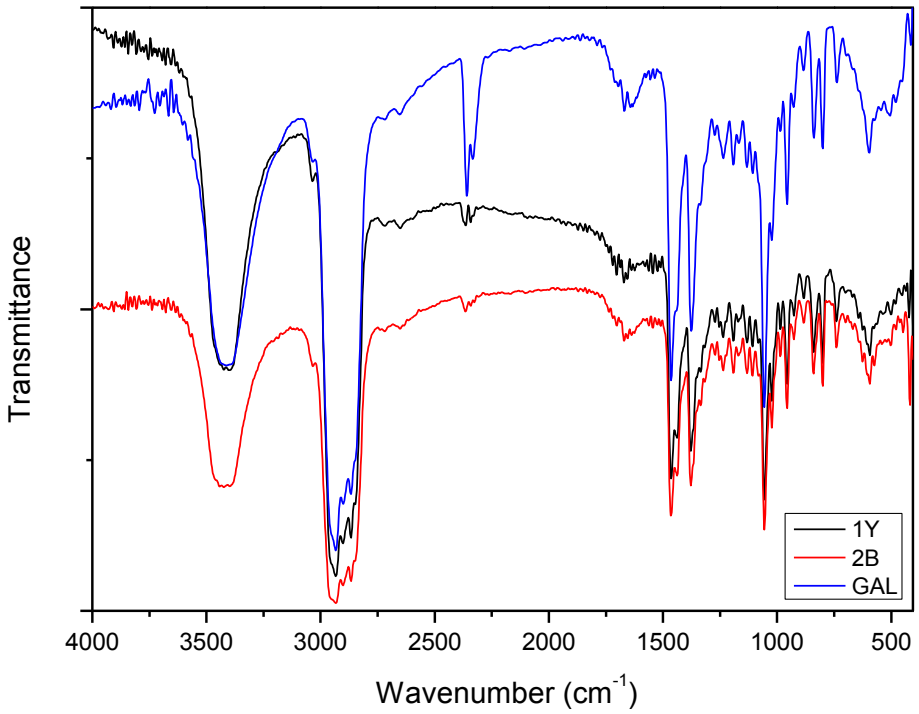
Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FTIR)

Το Φασματοσκόπιο Υπερύθρου (FTIR) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ανόργανων και των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα δείγματα. Λήφθηκαν φάσματα υπερύθρου με την μέθοδο της διαπερατότητας. Συγκεκριμένα, το φασματοσκόπιο ρυθμίστηκε σύμφωνα με τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν παραπάνω και αρχικά λήφθηκε το φάσμα αναφοράς από το δισκίο του καθαρού KBr. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των δισκίων με κωδικούς 1Y (yellow), 2B (brown) και gal και λήφθηκαν τα φάσματα διαπερατότητας των εξεταζόμενων υλικών (Σχ. 6.8).



Σχήμα 6.8: Φάσματα διαπερατότητας FTIR των εξεταζόμενων δισκίων 1Y, 2B και gal.

Από το Σχήμα 6.8 προκύπτει ότι τα τρία φάσματα διαπερατότητας, 1Y, 2B και gal, είναι σχεδόν πανομοιότυπα. Κατά συνέπεια, μελετώνται αναλυτικά οι κορυφές του ενός φάσματος. Οι κορυφές τους παρατίθενται στον Πίνακα 6.5 και διαχωρίζονται σε ισχυρές (strong-s), ενδιάμεσες (medium-m) και ασθενείς (weak-w).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

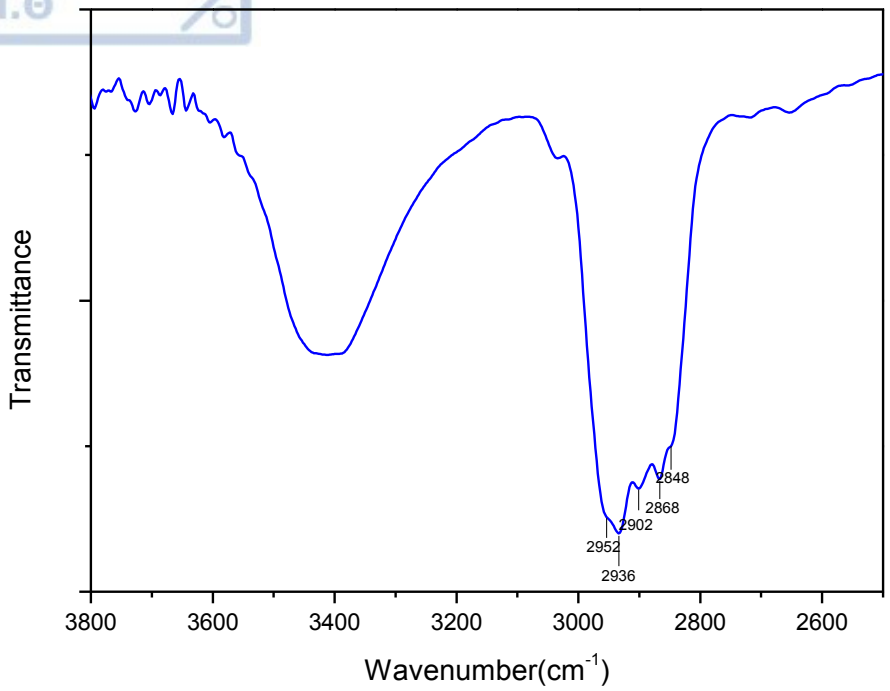
Πίνακας 6.5: Κυματάριθμοι των κορυφών διαπερατότητας των δειγμάτων 1Υ, 2Β και gal.

Κορυφές σε cm^{-1}	
2952 (s)	1166 (w)
2936 (s)	1132 (w)
2900 (s)	1108 (w)
2868 (s)	1056 (s)
2848 (s)	1024 (m)
1464 (s)	986 (w)
1440 (s)	956 (m)
1376 (s)	928 (w)
1336 (m)	884 (w)
1312 (w)	838 (m)
1274 (w)	800 (m)
1236 (w)	738 (w)
1192 (w)	596 (m)

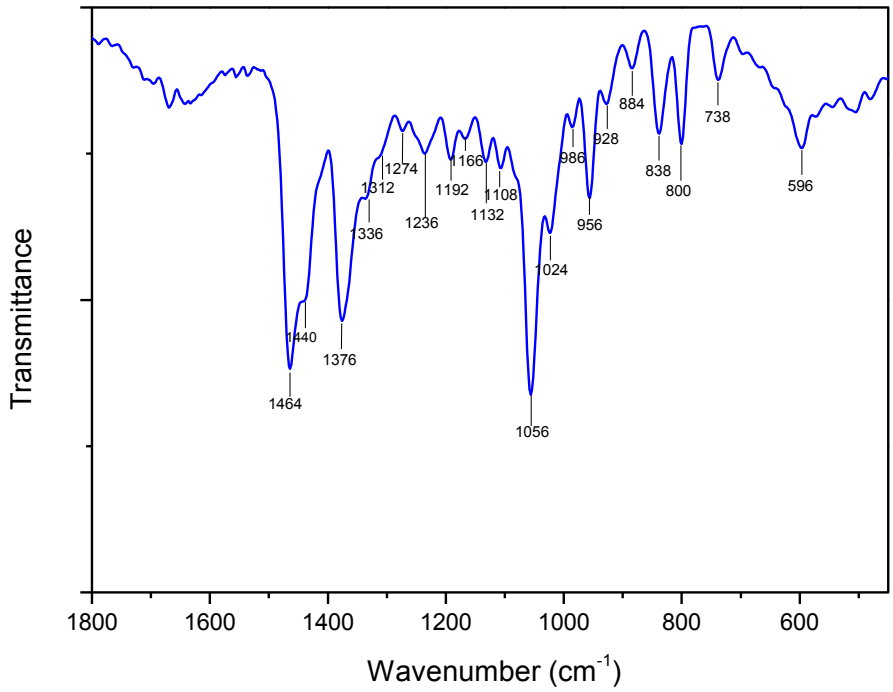
Για να μελετηθεί καλύτερα το φάσμα διαπερατότητας και οι κορυφές του, προβάλλεται σε δυο επιμέρους φάσματα, τα οποία αποτελούν επιλεγμένες μεγεθυμένες περιοχές του αρχικού. Στο Σχήμα 6.9 προβάλλεται το φάσμα από 3800 έως 2500 cm^{-1} και στο Σχήμα 6.10 το φάσμα από 1800 έως 450 cm^{-1}. Οι κύριες κορυφές που προκύπτουν είναι αυτές στην περιοχή 2952 έως 2848 cm^{-1}, η κορυφή στα 1464, στα 1440 (*shoulder peak*), στα 1376 και στα 1056 cm^{-1}.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ



Σχήμα 6.9: Φάσμα διαπερατότητας του δείγματος gal από 3800 έως 2500 cm^{-1}. Αναγράφονται οι κορυφές που μελετώνται.

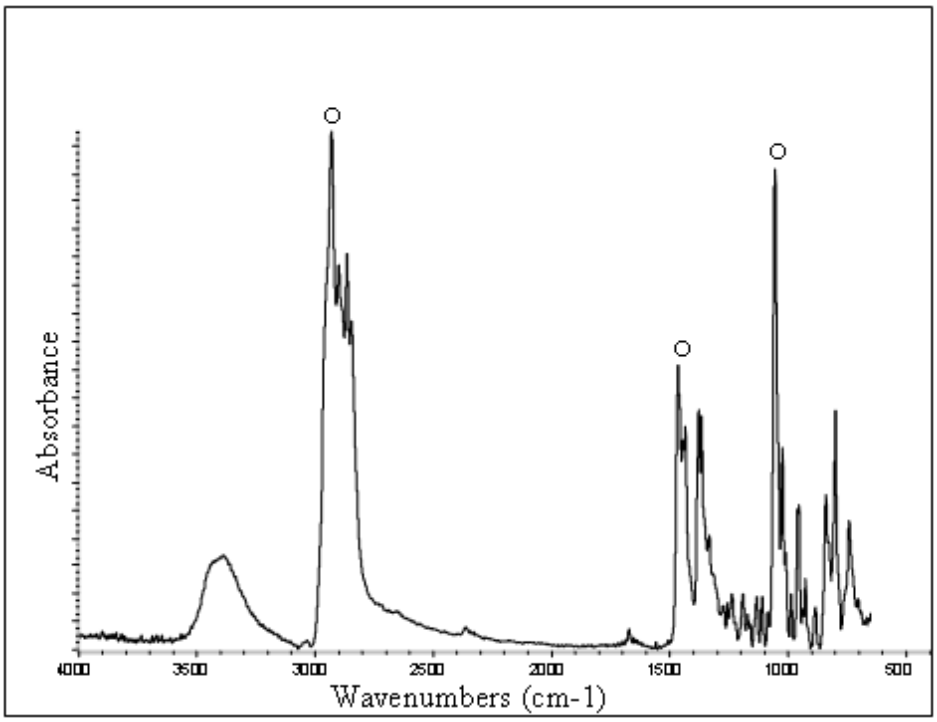


Σχήμα 6.10: Φάσμα διαπερατότητας του δείγματος gal από 1800 έως 450 cm^{-1}. Αναγράφονται οι κορυφές που μελετώνται.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"

Η ερμηνεία του φάσματος διαπερατότητας που προέκυψε με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR) έγινε με τη χρήση πρότυπων φασμάτων διαπερατότητας καθαρής χοληστερόλης (Σχ. 6.11), χολερυθρίνης (Σχ. 6.12), ανθρακικού ασβεστίου και υδροξυαπατίτη (Σχ. 6.13), τα οποία παραθέτονται και χρησιμοποιούνται για σύγκριση και ταυτοποίηση των ανωτέρω χημικών ενώσεων με αυτές που βρέθηκαν στο εξεταζόμενο φάσμα. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν χαρακτηριστικές κορυφές (Πίν. 6.6) των φασμάτων διαπερατότητας χολολίθων που βρέθηκαν σε εργασίες άλλων ερευνητών (Zhou et al. 1997, Channa et al. 2008, Raman and Selvaraju 2008, Athanasiadou et al. 2013, Parviainen et al. 2016) και η αντιστοιχία τους με τις παραπάνω χημικές ενώσεις, προκειμένου να γίνει μία σύγκριση των αποτελεσμάτων τους σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

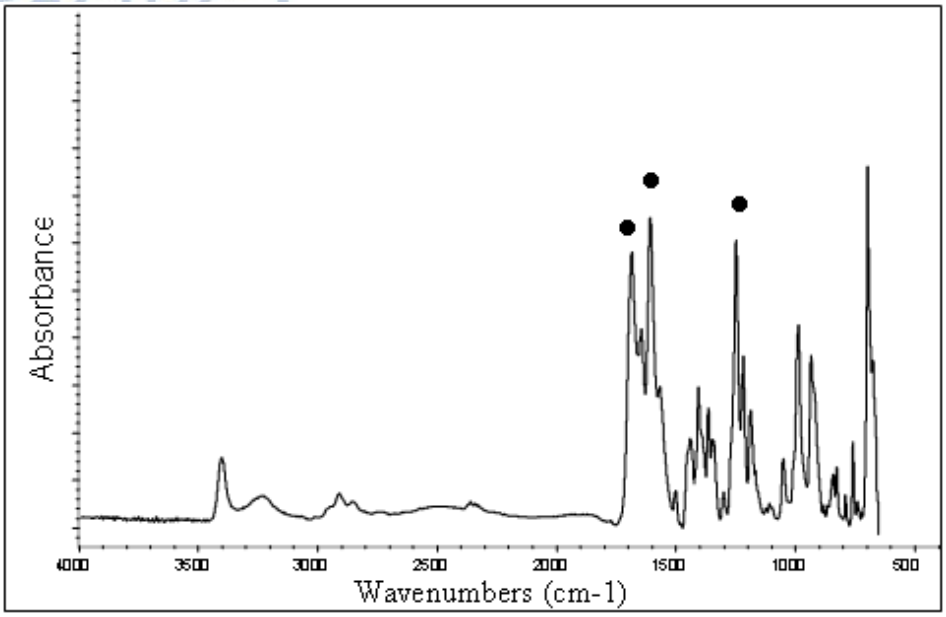


- Διαγνωστικές κορυφές για χοληστερόλη

Σχήμα 6.11: Τυπικό φάσμα FTIR για καθαρή χοληστερόλη (Channa et al. 2008).

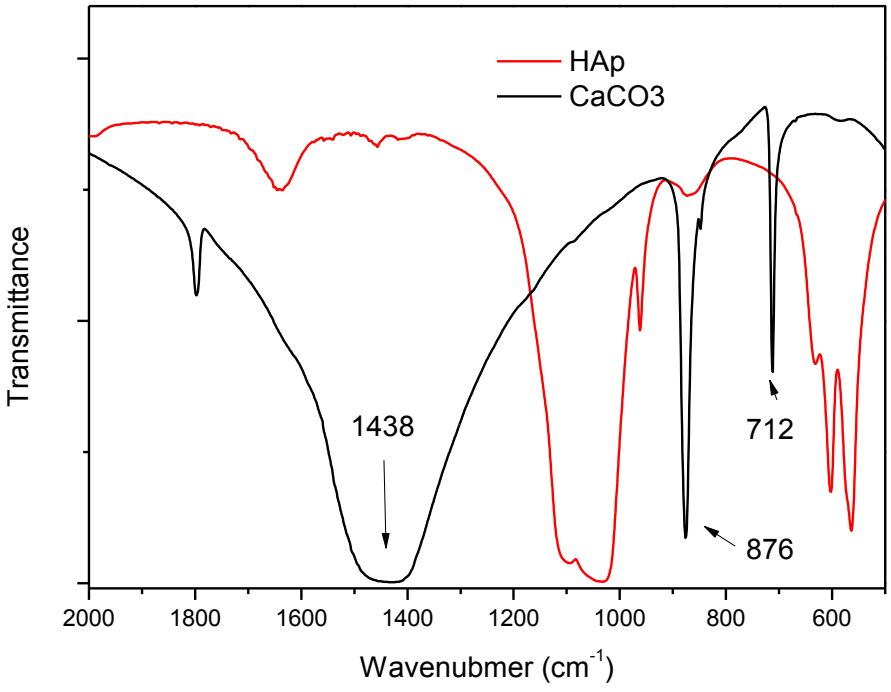
Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα
Α



- Διαγνωστικές κορυφές για χολερυθρίνη

Σχήμα 6.12: Τυπικό φάσμα FTIR για καθαρή χολερυθρίνη (Channa et al. 2008).



Σχήμα 6.13: Τυπικό φάσμα FTIR για καθαρό $CaCO_3$ και υδροξυαπατίτη (Farmer 1974).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

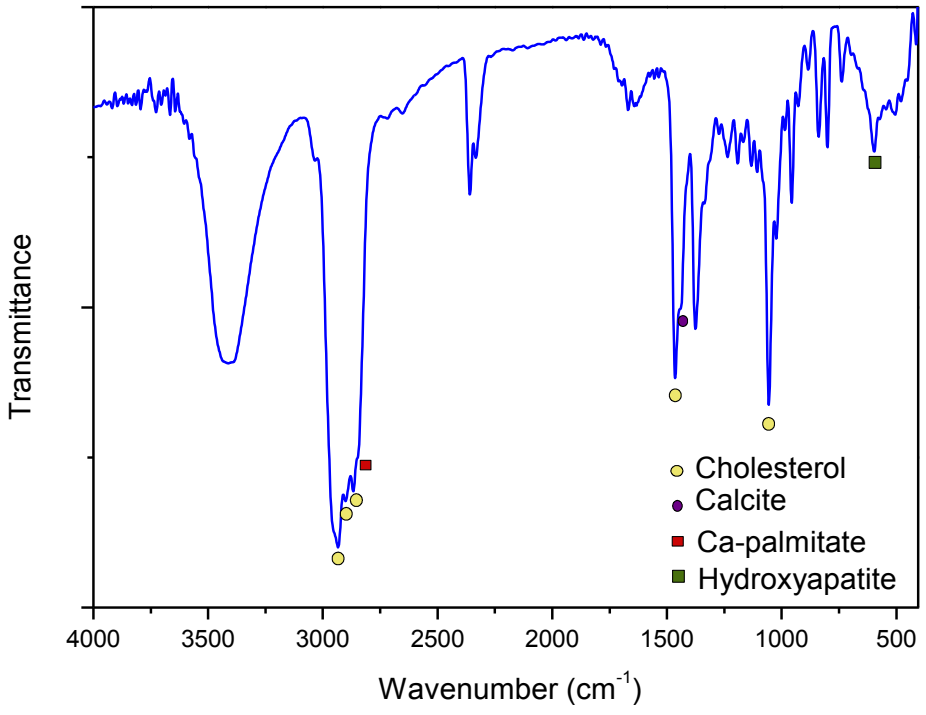
Πίνακας 6.6: Διαγνωστικές κορυφές (σε cm^{-1}) σε φάσματα διαπερατότητας χολολίθων σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές.

Zhou et al. 1997		**Channa et al. 2008**		**Raman and Selvaraju 2008**		**Athanasiadou et al. 2013**		**Parviainen et al. 2016**	
2925, 2860, 1460, 1050	Χοληστερόλη	Έντονες κορυφές: 2929, 1463, 1054, άλλες: 2899, 2865	Χοληστερόλη	Χαρακτηριστικές κορυφές: 3398, 2934, 1466, 1056, έντονες: 2901, ζεύγη: 1378, 1365, αδύναμες : 3398	Χοληστερόλη	3400, 2932, 1466, 1365, 1056	Χοληστερόλη	2935, 2899, 2866, 1467, 1376, 1057, 953, 838, 799	Χοληστερόλη
1670, 1640, 1575	Χολερυθρίνη	1683, 1607, 1246	Χολερυθρίνη	1614-->1624	Χολερυθρίνη			3400, 2949, 2924, 2847, 1707, 1666, 1630, 1570, 1247	Χολερυθρίνη
3410, 1380	Ασβεστιτική Χολερυθρίνη	3390, 1660, 1435	Ασβεστιτική Χολερυθρίνη	1254	Ασβεστιτική Χολερυθρίνη				
1481, 855	$CaCO_3$	Αμιγές: 1338, άλλες: 1028, 854	$CaCO_3$	1453 (Ασβεστίτης), 1085, 699 (Αραγωνίτης), 741 (Βατερίτης)	$CaCO_3$				
				3421-->3398	Χολερυθρίνη + Ca, Cu				
		3000-2800	Χοληστερόλη σε μικτές θέσεις	605, 957, 606, Παλμιτικό Ca: 2849, 1700 (καστανό), 1577 (μαύρο), 1412, PO2: 1247	$Ca_3(PO_4)_2$				
				1236, 799	MgO				

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
ΑΠΘ

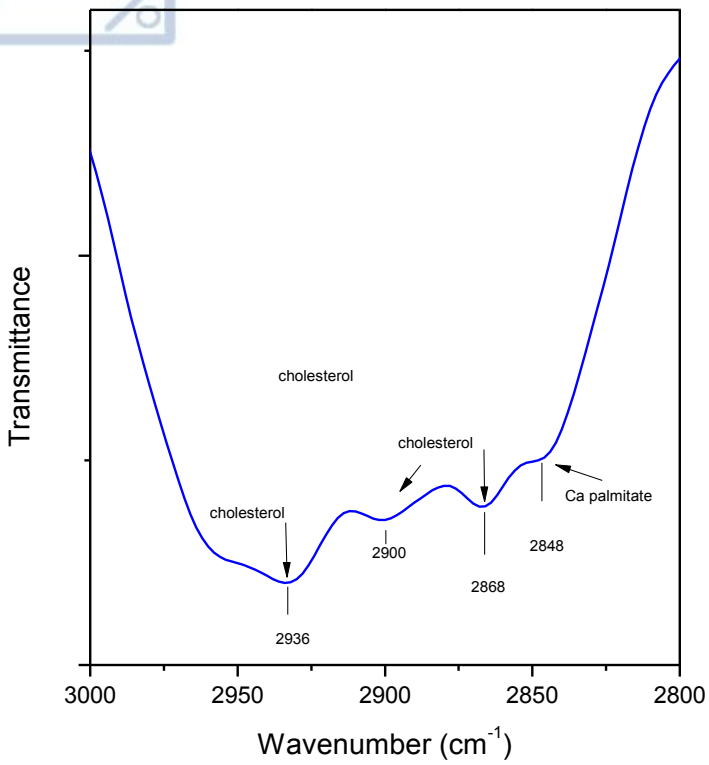
Από τη σύγκριση του φάσματος διαπερατότητας των δειγμάτων που μελετώνται στην παρούσα εργασία, των βιβλιογραφικών αναφορών και των πρότυπων φασμάτων καθαρών χημικών ενώσεων προκύπτει (Σχ. 6.14) ότι στα φάσματα κυριαρχούν οι κορυφές της χοληστερόλης με κύριες αυτές που βρίσκονται στα 2936, 2900, 2868, 1464, 1056 cm^{-1}, ενώ οι κορυφές της χολερυθρίνης εμφανίζονται αδύναμες στα ≈1236 cm^{-1}, ένδειξη ότι έχουμε πολύ μικρή συμμετοχή. Το ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) χαρακτηρίζεται πιθανότερα ως ασβεστίτης (κορυφή 1440, 884 cm^{-1}) με πολύ μικρή συμμετοχή. Η κορυφή στα 2848 cm^{-1} υποδεικνύει την ύπαρξη οργανικού άλατος και συγκεκριμένα παλμιτικού ασβεστίου (Ca-palmitate), το οποίο βρίσκεται σε ίχνη (Σχ. 6.15). Τέλος, η κορυφή στην περιοχή 596 cm^{-1} είναι ένδειξη πρόδρομης φάσης υδροξυαπατίτη, ο οποίος εμφανίζει κορυφή σε αυτήν την περιοχή. Η άλλη ευρεία κορυφή η οποία εμφανίζει ο υδροξυαπατίτης (1150-990 cm^{-1}) δεν είναι ιδιαίτερα διακριτή παρά μόνο σαν ένδειξη, λόγω της ισχυρής κορυφής σε αυτήν την περιοχή που αποδίδεται στη χοληστερόλη. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο λόγος Ca/P του υδροξυαπατίτη είναι 1,67 (Barrere et al. 2006), ο λόγος οστικού ιστού βοοειδούς είναι 2,15 και ο λόγος σμάλτου δοντιών είναι 2,09. Ο λόγος Ca/P των μετρήσεων στα δείγματα Β, Γ και Δ κυμαίνεται από 1,01 έως 1,33, γεγονός που υποδηλώνει, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο με το FTIR, ότι πρόκειται για πρόδρομη φάση υδροξυαπατίτη (LeGeros 1991).



Σχήμα 6.14: Ερμηνεία των κορυφών του φάσματος διαπερατότητας του εξεταζόμενου δείγματος.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ



Σχήμα 6.15: Η κορυφή του παλμιτικού ασβεστίου στα 2848 cm^{-1}. Μεγέθυνση από το Σχήμα 5.14.

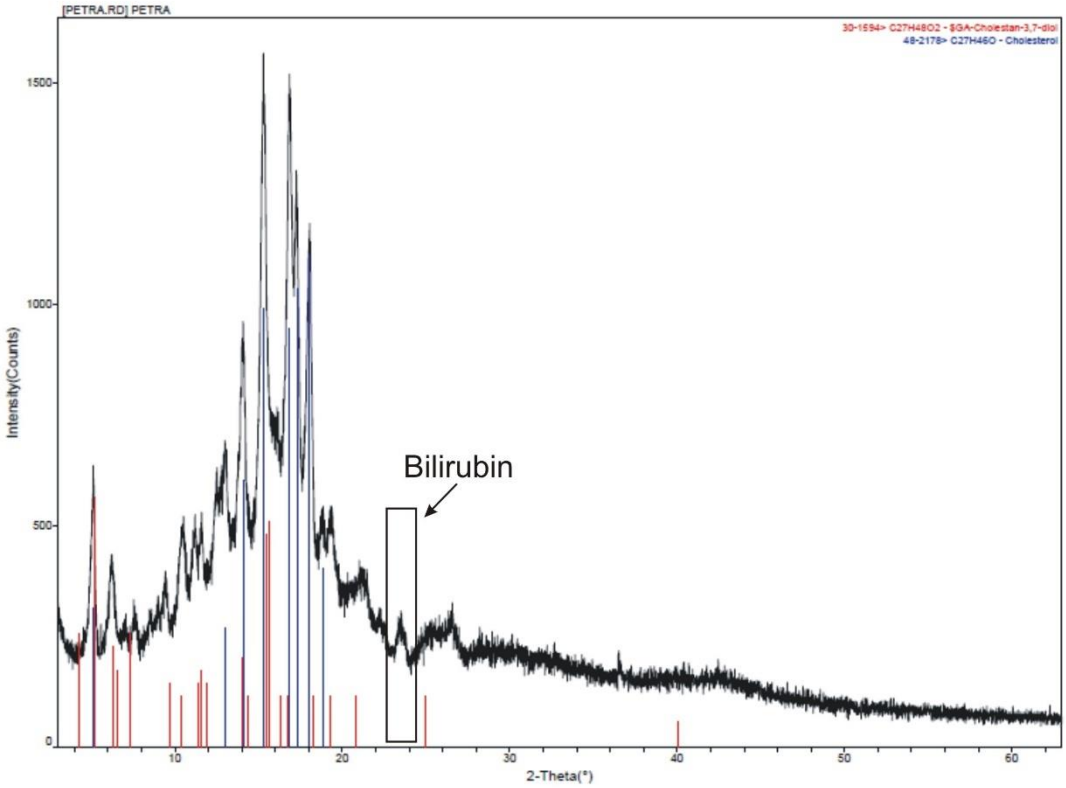
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το Φασματοσκόπιο Υπερύθρου (FTIR) βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών (Πίν. 6.6). Οι Parviainen et al. (2016) και οι Athanasiadou et al. (2013) στα φάσματα απορρόφησης που προέκυψαν από ανάλυση FTIR σε λίθους καθαρής χοληστερόλης παραθέτουν κοινούς κυματάριθμους κορυφών με αυτούς της παρούσας μελέτης. Επίσης, οι Channa et al. (2008) ανέλυσαν λίθους χοληστερόλης με τη μέθοδο του FTIR και το φάσμα απορρόφησης που προέκυψε παρουσιάζει όμοιες κορυφές με το φάσμα διαπερατότητας που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

6.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική μελέτη των κρυσταλλικών ουσιών των δειγμάτων που εξετάζεται. Το περιθλασιόγραμμα που λήφθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.16. Οι κορυφές που σημειώνονται με κόκκινη και μπλε γραμμή αντιστοιχούν σε χοληστερόλη. Μία μικρή κορυφή στο σημειωμένο πεδίο υποδεικνύει ίχνη χολερυθρίνης.

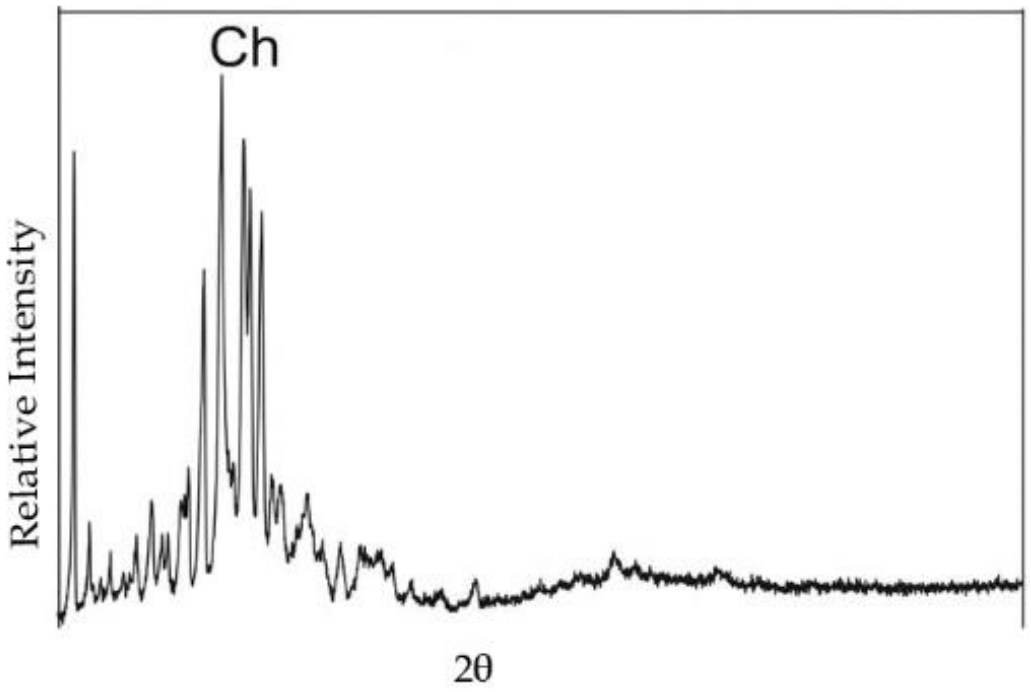


Σχήμα 6.16: Περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου δείγματος.

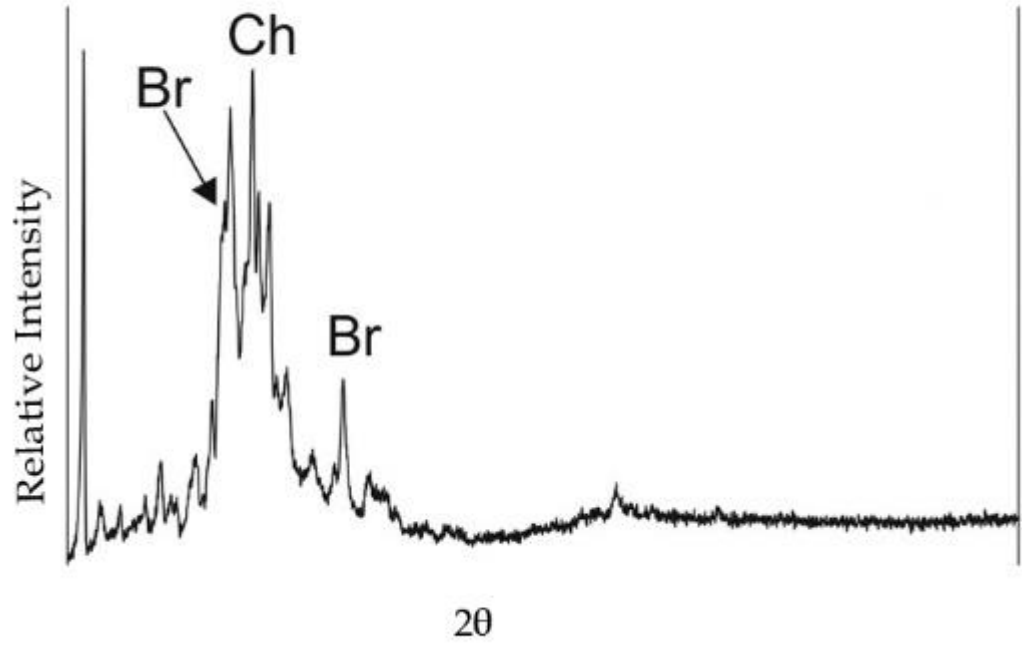
Τα αποτελέσματα της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα της εξέτασης των δειγμάτων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR). Συγκεκριμένα, επιβεβαίωσαν την ύπαρξη χοληστερόλης ως κύρια φάση, όπως επίσης, και τη συμμετοχή χολερυθρίνης σε ίχνη. Επίσης, τα αποτελέσματα από τα περιθλασιογράμματα της μελέτης των Parviainen et al. (2016) σε χολόλιθους καθαρής χοληστερόλης (Σχ. 6.17) και χοληστερόλης+χολερυθρίνης (Σχ. 6.18) συμφωνούν με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, καθώς παρουσιάζουν κοινές κορυφές με το εξεταζόμενο περιθλασιόγραμμα (Σχ. 6.16).

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"



Σχήμα 6.17: Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων χολολίθων πλούσιων σε χοληστερόλη (Parviainen et al. 2016). Ch = χοληστερόλη.



Σχήμα 6.18: Περιθλασιόγραμμα δειγμάτων χολολίθων πλούσιων σε χοληστερόλη+χολερυθρίνη (Parviainen et al. 2016). Ch = χοληστερόλη, Br= χολερυθρίνη.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη αφορά αρχικά μία ανασκόπηση σχετικά με τη σύσταση και τη δομή των βιοορυκτών, καθώς και των κλάδων των Επιστημών που αναπτύχθηκαν για τη συστηματική μελέτη τους. Αφορά, στη συνέχεια, τη μελέτη και το χαρακτηρισμό βιοορυκτών που σχηματίστηκαν στη χολή με τέσσερις μεθόδους έρευνας: με το Στερεοσκόπιο, το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS), τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) και την Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD). Χρησιμοποιήθηκαν βιοορυκτά που δημιουργήθηκαν στη χολή και τα οποία προήλθαν από μία ασθενή θηλυκού γένους που χειρουργήθηκε στο Γενικό Νοσοκομείο «Γεννηματάς» Θεσσαλονίκης.

Συμπερασματικά, σύμφωνα με τις ανωτέρω αναλύσεις που προέκυψαν και με τις τέσσερις μεθόδους έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν, τα δείγματα που μελετήθηκαν μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία των λίθων χοληστερόλης σύμφωνα με τη γενικότερη ταξινόμηση των χολολίθων. Η κύρια οργανική ένωση των δειγμάτων αποδείχθηκε ότι είναι η χοληστερόλη και οι ανόργανες φάσεις που βρίσκονται στα δείγματα είναι η ασβεστούχα και η ασβεστοφωσφορική. Η ασβεστούχα φάση που αναγνωρίστηκε είναι πιθανόν ασβεστίτης, ενώ η ασβεστοφωσφορική φάση είναι πιθανόν πρόδρομη φάση υδροξυαπατίτη.

Σημειώνεται ότι οι μετρήσεις από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM-EDS), τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR) και την Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD) συμφωνούν και επαληθεύουν η μία την άλλη.

Με τη μελέτη αυτή τονίζεται η σημασία της χρήσης των τεσσάρων αυτών ορυκτολογικών μεθόδων έρευνας για την καλύτερη κατανόηση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών μίας ομάδας βιοορυκτών, των χολολίθων. Δεν είναι συνήθεις τέτοιες βιοχημικές αναλυτικές έρευνες σε χολόλιθους στην Ελλάδα και αυτό το γεγονός καθιστά τη συγκεκριμένη μελέτη σημαντική, καθώς παγκοσμίως χρησιμοποιούνται ευρέως καταστροφικές και μη καταστροφικές αναλυτικές μεθοδολογίες.

Η αναπτυσσόμενη, σήμερα, Επιστήμη της Ιατρικής Γεωλογίας, σε συνδυασμό με τις σύγχρονες τεχνολογικές εξελίξεις, ανοίγει νέους ορίζοντες στη μελέτη των βιοορυκτών. Η αξιολόγηση με διαφορετικές μεθοδολογίες έρευνας μπορεί να παρέχει υψηλής αξιοπιστίας πληροφορίες και δεδομένα για το σχηματισμό και τη σύσταση των χολολίθων. Ακόμη, μπορεί να συμβάλλει και να αποτελέσει ένα πολύτιμο εργαλείο στα χέρια των ιατρών για την πρόληψη ή τη θεραπεία τέτοιων παθήσεων. Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα για επιβεβαίωση και επαλήθευση των αποτελεσμάτων, καθώς και μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων προς μελέτη, ωστε να μπορέσουν τα αποτελέσματα να αναδειχθούν και να χρησιμοποιηθούν από την Ιατρική Επιστήμη με περισσότερη αξιοπιστία.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ορυκτά είναι σημαντικά σε κάθε ζωντανό οργανισμό που κατοικεί στην επιφάνεια της Γης. Κατ' επέκταση, το ανθρώπινο σώμα έχει τη δικιά του οικογένεια ορυκτών που ονομάζονται βιοορυκτά και χωρίζονται σε δύο τύπους: σε αυτά που είναι απαραίτητα για τον οργανισμό και σε αυτά που προκαλούνται από παθολογικές παθήσεις. Αποθέσεις παθολογικής φύσεως στο ανθρώπινο σώμα βρίσκονται σε διάφορα όργανα, όπως το ήπαρ, τα νεφρά, τη χολή, τους σιελογόνους αδένες κ.ά. Η Ιατρική Γεωλογία είναι η επιστήμη που μελετάει τα βιοορυκτά και τις επιπτώσεις τους στην υγεία των ανθρώπων και απαιτεί τη συνεργασία των γεωεπιστημόνων και των ερευνητών της Βιοϊατρικής για την επίλυση προβλημάτων υγείας που προκαλούνται ή επιδεινώνονται από αυτά. Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία αφορά τις ορυκτές αποθέσεις στη χολή και τη μελέτη τους με μεθόδους εφαρμοσμένης ορυκτολογίας.

Τα επιλεγμένα δείγματα μελετήθηκαν μακροσκοπικά, στερεοσκοπικά, μικροσκοπικά με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), φασματοσκοπικά με τη μέθοδο ενεργειακής διασποράς (EDS) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) και ορυκτολογικά με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD).

Συνολικά, μελετήθηκαν περίπου 50 δείγματα χολολίθων διαφόρων διαστάσεων που κυμαίνονται από 1 έως 5 mm περίπου και με μια διακύμανση στο χρώμα από κιτρινόλευκο έως σκούρο καστανοκόκκινο. Τρία από τα δείγματα που μελετήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) εμφάνισαν ακτινωτή συμμετρία και οι μικροαναλύσεις της λευκής φάσης έδειξαν μέση περιεκτικότητα σε P από 45,03 έως 45,99 % κ.β. και σε Ca από 52,52 έως 53,31 % κ.β. Το τέταρτο μελετόμενο δείγμα εμφάνισε συγκεντρική συμμετρία και περιείχε κυρίως Ca με μέσο όρο περιεκτικότητας 97,43 % κ.β. Η μελέτη των δειγμάτων με το φασματοσκόπιο υπερύθρου (FTIR) αποκάλυψε τη συμμετοχή της χοληστερόλης ως κύρια φάση, καθώς επίσης και ίχνη χολερυθρίνης, ασβεστίτη, παλμιτικού ασβεστίου και υδροξυαπατίτη. Η μελέτη με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) επιβεβαίωσε την ύπαρξη κυρίως χοληστερόλης και την ύπαρξη χολερυθρίνης σε ίχνη.

Τα δείγματα μπορούν να ταξινομηθούν στην κατηγορία των λίθων χοληστερόλης.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

SUMMARY

Minerals are essential to every living organism on the Earth's surface. Consequently, the human body has its own family of minerals, called biominerals, divided into two different types: those which are essential to the organism, and those caused by pathological conditions. In the human body, deposits of pathological nature can be encountered in various organs, like the liver, the kidneys, the gall, the salivary glands, and etcetera. Medical Geology refers to the particular scientific field which studies these biominerals and their effect on humans' health. In addition, the cooperation of geoscientists and biomedical researchers is required, in order to deal with health issues generated or exacerbated by geological materials. The present specialization thesis refers to mineral deposits in the gall and their study with the use of mineralogical research methods.

The selected samples have been macroscopically, stereoscopically and microscopically studied, with the use of a Scanning Electron Microscope (SEM). They have also undergone spectroscopic study, using the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) method, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) method and the X-Ray Diffraction (XRD) method.

In total, a number of approximately 50 samples of various size gallstones have been studied, ranging in size from 1 to about 5 mm length, and with a fluctuation in colour ranging from creamy white to dark maroon. Three of the samples studied under the Scanning Electron Microscope (SEM) revealed ciliary symmetry, whereas the white phase microanalysis procedures yielded a P content from 45,03 to 45,99 % w/w and a Ca content from 52,52 to 53,31 % w/w. The fourth sample under study revealed mostly concentric symmetry, while the average content of Ca, which was the element mainly examined, was 97,43 % w/w. The use of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) method to study the samples revealed the participation of cholesterol as the major phase, in addition to traces of bilirubin, calcite, Ca-palmitate and hydroxyapatite. Finally, the use of the X-Ray Diffraction (XRD) method confirmed the presence of mainly cholesterol, as well as traces of bilirubin.

The samples are eligible for classification in the category of cholesterol stones.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Δήμου, Ε. Κ., 2013. Σύνθεση και μελέτη του ρυθμού βιοαποικοδόμησης ασβεστοπυριτικών ημικρυσταλλικών υλικών. *Πτυχιακή εργασία.* Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, 33-39.

Κυριακίδης, Γ. και Μπίνας, Β., 2014. Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Ηράκλειο, 40.

Abrahams, P. W., 2005. Geophagy and the involuntary ingestion of soil. In: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (eds.). *Essentials of Medical Geology.* Amsterdam, Elsevier, 435-458.

Athanasiadou, D., Godelitsas, A., Sokaras, D., Karydas, A. G., Dotsika, E., Potamitis, C., Zervou, M., Xanthos, S., Chatzitheodoridis, E., Gooi, H. C. and Becker U., 2013. New insights into the chemical and isotopic composition of human-body biominerals. I: Cholesterol gallstones from England and Greece. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 27, 79–84.

Barrere, F., van Blitterswijk, C. A. and de Groot, K., 2006. Bone regeneration: molecular and cellular interactions with calcium phosphate ceramics. *International Journal of Nanomedicine*, 1(3), 317–332.

Bunnell, J.E., Finkelman, R.B., Centeno, J.A. and Selinus O., 2007. Medical Geology: a globally emerging discipline, *Geologica Acta*, 5(3), 273-281.

Chandran, P., Kuchhal, N. K., Garg, P. and Pundir, C. S., 2007. An extended chemical analysis of gallstone*. Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 22 (2) 145-150.

Channa, N. A., Khand, F. D., and Bhanger, M. I., 2008. Analysis of human gallstones by FTIR. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12(3), 552–560.

Driessens, F. C. M. and Verbeeck, R. M. H., 1990. Biominerals. *Boca Raton (Fla.):* CRC Press.

Elliott, J. C., 1994. Structure and chemistry of the apatites and other calcium phosphates. *Amsterdam: Elsevier,* Vol. 18*.*

Elliott, J. C., Mackie, P. E. and Young, R. A., 1973. Monoclinic hydroxyapatite. *Science,* 180, 1055-1057.

Farmer, V. C., 1974. The infrared spectra of minerals. Chapter 12: The carbonate minerals, p.227. Chapter 17: Phosphates and other Oxy-anions of Group V, p. 383. *Mineralogical Society, Monograph 4*. London.

Finkelman,R. B., Skinner, H. C. W., Plumlee, G. S. and Bunnell, J. E., 2001. Medical Geology, *Geotimes*.

Fu, P., Zhang, S., Dai, K., Zheng, K. and Zhang, C., 1984. Gallstone classified based on sectional structure and chemical composition. *Chinese Journal of Surgery*, 22(5), 258–260.

Grunhage, F. and Lammert, F., 2006. Pathogenesis of gallstones: a genetic perspective. *Best Practice and Research Clinical Gastroenterology,* 20(6), 997–1015.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ

Horn, G., 1965. Observations on the aetiology of cholelithiasis. *British Medical Journal,* 2, 732.

Ila, P., 2006. Medical Geology/Geochemistry: An Exposure. *Credit Course, Session 1*, Cambridge, MA 02139.

Iordanidis, A., Garcia-Guinea, J., Giousef, C., Angelopoulos, A., Doulgerakis, M. and Papadopoulou, L., 2013. Characterization of gallbladder stones from cholelithiasis patients of Northern Greece, using complementary techniques. *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 46:4, 301-306.

Jayalakshmi, K., Sonkar, K., Behari, A., Kapoor, V. K. and Sinha, N., 2009. Solidstate 13C NMR analysis of human gallstones from cancer and benign gall bladder diseases. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* 36, 60–65.

Jokl, P. and Skinner, H. C. W., 1973. Fluoride induced changes in ashed mineral of growing sheep. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 55A, 761-770

Lag,J. 1990. Geomedicine, *Boca Raton*, CRC Press, Boston.

LeGeros, R. Z., 1991. Monographs in Oral Science, Vol. 15: *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, 1st edn, p. 68. Karger S.,Basel, Switzerland.

Lowenstam, H. A. and Weiner, S., 1989. On biomineralization. *Oxford University Press*, New York.

Moore, E. W., 1984. The role of calcium in the pathogenesis of gallstones. *Hepatology*, 4, 228-243.

Moreno, E. C. and Aoba, T. 1991. Comparative solubility of carbonate fluorapatite. *Calcified Tissue International*, 49, 6-13.

Moreno, E. C., Kresak, M. and Zahradnik, R. J., 1974. Fluorated hydroxyapatite solubility and caries formation. *Nature*, 247, 64-65.

Parviainen, A., Suarez-Grau, J. M., Perez-Lopez, R., Nieto, J. M., Garrido, C. J. and Cobo-Cardenas, G., 2016. Combined microstructural and mineralogical phase characterization of gallstones in a patient - based study in SW Spain - Implications for environmental contamination in their formation. *Science of the Total Environment*, 573, 433–443.

Qiao, T., Ma, R., Luo, X., Yang, L., Luo, Z. and Zheng, P., 2013. The Systematic Classification of Gallbladder Stones. *Public Library of Science ONE,* 8(10).

Rains, A. J. H., 1964. Gallstones. *Heinemann Monography*. Ist ed.

Raman, R. G. and Selvaraju, R., 2008. FTIR Spectroscopic analysis of human gallstones. *Romanian Journal of Biophysics*, Vol. 18, No. 4, P. 309-316, Bucharest.

Ravnborg, L., Teilum, D. and Pedersen, L. R., 1990. Gallbladder stones classified by chemical analysis of cholesterol content. *Scandinavian Journal of Gastroenterology,* 25(2), 720–721.

Skinner, H. C. W., 2000a. In praise of phosphate or why vertebrates chose apatite to mineralize their skeletons. *International Geology Review*, 42, 232-240.

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Ψηφιακή συλλογή
Βιβλιοθήκη
"ΘΕΟΦΡΑΣΤΟΣ"
Τμήμα Γεωλογίας
Α.Π.Θ.

Skinner, H. C. W., 2000b. Minerals and human health. *EMU Notes in Mineralogy*, v. 2, 383-412.

Skinner, H. C. W., Kemper, E. and Pak, C. Y. C., 1972. Preparation of the mineral phase of bone using ethylene diamine extraction. *Calcified Tissue International*, 10, 257-268.

Skinner, H. C. W., Ross, M. and Frondel, C., 1988. Asbestos and other fibrous materials: mineralogy, crystal chemistry and health effects. *Oxford University Press*, New York.

Stephens, W. E., 2012. Whewellite and its key role in living systems. *The Geologists' Association & The Geological Society of London*, Geology Today, Vol. 28, No. 5, September–October.

Wang, B., Finkelman, R. B., Belkin, H. E. and Palmer, C. A., 2004. A possible health benefit of coal combustion. *21st Annual Meeting of the Society for Organic Petrology*, Abstracts, 21, 196-198.

Wei, S. H. Y. and Forbes, W., 1968. X-ray diffraction analysis of the reaction between intact and powdered enamel and several fluoride solutions. *Journal of Dental Research*, 47, 471-477.

White, D. J., Bowman, W. D., Faller, R. V., Mobley, M. J., Wolfgang, R. A. and Yesinowski, J. P., 1988. ^{19}F MAS-NMR and solution chemical characterization of the reactions of fluoride with hydroxyapatite and powdered enamel. *Acta Odontologica Scandinavica,* 46, 375-389.

Zhou, X. S., Shen, G. R. and Wu, J. G. 1997. A spectroscopic study of pigment gallstones in China. *Biospectroscopy,* 3, 371-380.

http://pmchemistry.blogspot.gr/2009/03/ir.html

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

https://www.spec2000.net/09-xrd.htm

http://www.intechopen.com/books/biomimetics-learning-from-nature/biomimetic-fabrication-of-apatite-related-biomaterials

Ψηφιακή βιβλιοθήκη Θεόφραστος – Τμήμα Γεωλογίας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης