



ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ (PLATE TEST) ΚΑΙ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΓΕΡΟΝΙΚΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ

Εξεταστική επιτροπή:

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Επιβλέπων
Δρ. Παγώνα Μακρή, (ΕΔΙΠ)
Δρ. Αθανάσιος Καράλης, Imerys



ΙΟΥΝΙΟΣ 2024
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΧΑΝΙΑ

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γεώργιου Χρηστίδη. Με αυτήν την εργασία, φτάνουν στο τέλος τους οι σπουδές μου στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την εμπιστοσύνη και το ενδιαφέρον που έδειξε, καθώς και για τη συμπαράσταση και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην κ. Παγώνα Μακρή για τη βοήθειά της στην υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και στον κ. Αντώνιο Στρατάκη για την υποστήριξή του στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω για ακόμη μία φορά την κ. Παγώνα Μακρή και τον κ. Αθανάσιο Καραλή, που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τον Θεό και την οικογένειά μου για την απaráμιλλη στήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και τους φίλους που γνώρισα στα ακαδημαϊκά μου χρόνια και έκαναν αυτό το ταξίδι μοναδικό. Όλους αυτούς τους ανθρώπους και φίλους που με τον έναν ή τον άλλον τρόπο στήριξαν την σταδιοδρομία αυτή.

Περίληψη

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με μεγάλη ικανότητα διόγκωσης και προσροφητικές ιδιότητες οι οποίες αποδίδονται κυρίως στην υψηλή περιεκτικότητά του σε σμεκτίτη. Ο σμεκτίτης, που μπορεί να είναι νατριούχος ή ασβεστούχος, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μπεντονίτη. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση και η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και της προσροφητικής ικανότητας για νερό και κυανό του μεθυλενίου, δειγμάτων μπεντονίτη από διάφορες περιοχές, όπως η Μήλος, η Ινδία, Βουλγαρία και Κίμωλος.

Αρχικά, 16 δείγματα τα οποία είχαν ήδη υποβληθεί σε θραύση και στη συνέχεια σε ξήρανση και κονιοποίηση, αναλύθηκαν ορυκτολογικά μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD). Πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αργιλικών ορυκτών, αποκαλύπτοντας την παρουσία πολλών διαφορετικών ορυκτών. Ο σμεκτίτης (μοντμοριλλονίτης) κυριαρχεί στα δείγματα με περιεκτικότητα από 71,4 % έως 91,2 %.

Η προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων σε νερό αξιολογήθηκε μέσω της μεθόδου της πορώδους κεραμικής πλάκας, ενώ η ικανότητα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου εξετάστηκε για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της προσροφητικής ικανότητας. Τα νατριούχα δείγματα είχαν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης νερού σε σχέση με τα ασβεστούχα. Δείγματα τα οποία δεν ήταν πλήρως ενεργοποιημένα ενεργοποιήθηκαν μέσω της προσθήκης νερού και στη συνέχεια συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα δείγματα που δεν είχαν υποστεί ενεργοποίηση ως προς την τιμή της κεραμικής πλάκας.

Η μελέτη επιβεβαίωσε τη σημαντική επίδραση της ορυκτολογικής σύστασης στην προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων μπεντονίτη, συμβάλλοντας στην κατανόηση της συμπεριφοράς αυτού του σημαντικού υλικού σε διάφορες βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Abstract

Bentonite is a clay rock with a significant swelling capacity and absorption properties mainly attributed to the high smectite content. Smectite, which can be either sodium or calcium-rich, largely determines the physicochemical properties of bentonite. The objective of this Diploma Thesis is to examine and study the mineralogical composition and adsorption capacity of bentonite samples from various regions, such as Milos and Kimolos Islands Greece, India and Bulgaria.

Initially, 16 samples were subjected to crushing and subsequently to drying and grinding. The samples were subsequently analyzed mineralogically using X-ray diffraction (XRD). Qualitative and quantitative analyses of the clay minerals were conducted, revealing the presence of many different minerals. Smectite (montmorillonite) dominated the samples with a content ranging from 71.4% to 91.2%.

The adsorption capacity of the samples for water was evaluated using the porous ceramic plate method, while the methylene blue adsorption capacity was examined to determine the cation exchange capacity. The results showed a significant positive correlation between the smectite content and the adsorption capacity. Sodium-based samples had higher water adsorption capacity compared to calcium-based samples. Samples that were unsuccessfully activated were reactivated by adding water and were subsequently compared with the corresponding non-activated samples in terms of the ceramic plate values.

The study confirmed the significant impact of the mineralogical composition on the adsorption capacity of bentonite samples, contributing to the understanding of the behavior of this important material in various industrial and environmental applications.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract	3
Κεφάλαιο 1 Μπεντονίτες – Σμεκτίτες	11
1.1 Ορισμός Μπεντονίτη	11
1.2 Χρήσεις Μπεντονίτη	11
1.2.1 Χυτήρια	11
1.2.2 Σφαιροποίηση	12
1.2.3 Γεωτρήσεις πετρελαίου:	13
1.2.4 Διαχείριση αποβλήτων	13
1.2.5 Τεχνικά έργα	16
1.2.6 Γεωτεχνική Σταθεροποίηση	16
1.2.7 Καθαρισμός υδάτων	17
1.2.8 Γεωργία	17
1.2.9 Ιατρική και Βιομηχανία των καλλυντικών:	17
1.2.10 Προϊόντα οικιακής χρήσης	18
1.2.11 Βιομηχανία χρωμάτων	18
1.3 Ιδιότητες μπεντονίτη- μοντμοριλλονίτη-σμεκτίτη	18
1.3.1 Προσροφητική ικανότητα	20
1.3.2 Η ιοντοανταλακτική ικανότητα	21
1.3.3 Διόγκωση, ενυδάτωση	22
1.3.4 Συνδεδετική ικανότητα	23
1.3.5 Διασπορά – Αιώρηση – Κροκίδωση	23
1.3.6 Κολλοειδής - Ρεολογικές ιδιότητες και θιξοτροπία	23
1.4 Δομή σμεκτιτών	24
1.5 Ταξινόμηση μπεντονιτών	25
Κεφάλαιο 2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X – XRD	27
2.1 Εισαγωγή	27
2.2 Ιδιότητες ακτίνων-X	27
2.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και εξίσωση Bragg	28
Κεφάλαιο 3 Μέθοδος Rietveld	31

3.1 Ορισμός μεθόδου Rietveld	31
3.2 Περιγραφή μεθόδου	31
3.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της μεθόδου	34
Κεφάλαιο 4 Κυανό του Μεθυλενίου	35
4.1 Ορισμός Κυανού του Μεθυλενίου	35
4.2 Εφαρμογές και χρήσεις Κυανού του Μεθυλενίου	36
4.3 Συσσωματώματα Κυανού του Μεθυλενίου	37
4.3.1 Η-συσσωματώματα	37
4.3.2 J-συσσωματώματα	37
4.4 Κυανό του Μεθυλενίου και Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής	38
Κεφάλαιο 5 Πειραματική Διαδικασία	39
5.1 Εισαγωγή	39
5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)	41
5.2.1 Εισαγωγή	41
5.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων	41
5.2.3 Ποιοτική ανάλυση	43
5.2.4 Ποσοτική ανάλυση	44
5.3 Μέθοδος προσρόφησης νερού κεραμικής πλάκας – Plate test	47
5.3.1 Προετοιμασία κεραμικής πλάκας	47
5.3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων	49
5.3.3 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα	54
5.3.4 Επεξεργασία μετρήσεων και υπολογισμοί	55
5.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου	59
5.4.1 Εισαγωγή	59
5.4.2 Πειραματική διαδικασία	59
Κεφάλαιο 6 Σχολιασμός και συμπεράσματα	65
6.1 Αποτελέσματα δοκιμής της κεραμικής πλάκας	65
6.1.1 Σύγκριση και σχολιασμός όλων των δειγμάτων	65
6.1.2 Σύγκριση και σχολιασμός ενεργοποιημένων και μερικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων	69
6.1.3 Συμπεράσματα	71
6.1.4 Σχολιασμός/παρατήρηση για την ενεργοποίηση των δειγμάτων	72
6.2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της προσρόφησης Κυανού του μεθυλενίου	79

6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων Κεραμικής Πλάκας και Κυανού του Μεθυλενίου _____	81
6.4 Γενικά Συμπεράσματα _____	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ _____	84
Παράρτημα 1 _____	84
Παράρτημα 2 _____	92
Παράρτημα 3 _____	101
Βιβλιογραφία _____	103

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση πεταλίων μπεντονίτη τα οποία συγκολλούν τους κόκκους ορυκτών μεταξύ τους στα pellet (Eisele & Kawatra, 2003).	12
Εικόνα 2 Εγκατάσταση δοχείου με υψηλά ραδιενεργά απόβλητα πάνω σε κομμάτια συμπιεσμένα προσχεδιασμένου μπεντονίτη (NAGRA, 1985).	14
Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση αποβολής υψηλού ραδιενεργού αποβλήτου σύμφωνα με το project "Gewahr" (NAGRA, 1985)	15
Εικόνα 4 Δομή του κρυστάλλου σμεκτίτη. Κάθε φυλλάριο σμεκτίτη αποτελείται από τρεις στιβάδες. Τα φυλλάρια συνδέονται χαλαρά μεταξύ τους με ενυδατωμένα κατίοντα (τυπικά Na^+ ή Ca^{2+}) που βρίσκονται ανάμεσά τους. (Sivrikaya & Arol, 2010)	19
Εικόνα 5 Ενδοκρυσταλλική διόγκωση μοντοριλλονίτη (Komine, 2008)	22
Εικόνα 6 Κρυσταλλική δομή μοντοριλλονίτη	24
Εικόνα 7 Κατίοντα ασβεστίου και νατρίου υπο ανταλλάξιμη μορφή και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια σμεκτίτη (Bellingham, 2009).	25
Εικόνα 8 Σκέδαση ακτίνων-X και αποτύπωμα κρυστάλλου (Young, 1994).	29
Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων. (Λιτσαρδάκης, 2004)	30
Εικόνα 10 Σύγκριση θεωρητικού με πειραματικού μοντέλου (Bish & Howard, 1988)	32
Εικόνα 11 Χημική δομή κυανού του μεθυλενίου (Zhang, Zhang, Lei, & Pan, 2011).	35
Εικόνα 12 Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού του εξιτονίου και της ηλεκτρονιακής κατάστασης των συσσωματωμάτων της χρωστικής ανάλογα με την γωνία θ των μορίων της χρωστικής ουσίας. Στις $54,7^\circ$ μοίρες ισχύει ότι η ενέργεια διαχωρισμού του εξιτονίου είναι ίδια με αυτή στην κατάσταση του μονομερούς μορίου. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του εξιτονίου δεν είναι αρκετά μεγάλη για να υπερβεί το όριο της απαγορευμένης ζώνης, η οποία αντιπροσωπεύεται από τη γκρι γραμμή. (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018)	38
Εικόνα 13 Απεικόνιση δειγμάτων μπεντονίτη της παρούσας διπλωματικής	40
Εικόνα 14 Διαδικασία προετοιμασίας δείγματος για XRD	41
Εικόνα 15 Δείγματα έτοιμα για XRD	42
Εικόνα 16 Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) Bruker AXSD8 ADVANCE	42
Εικόνα 17 Ακτινογράφημα δείγματος B4.	43
Εικόνα 18 Φύλλο εργασίας και επιλογή/εισαγωγή ορυκτών στο πρόγραμμα AutoQuan για το δείγμα Imerys B5.	44
Εικόνα 19 Διάγραμμα τύπου πίτας δείγματος B4.	45
Εικόνα 20 Ακτινογράφημα δείγματος B4.	45
Εικόνα 21 Διάγραμμα profile fitting δείγματος B4 στο πρόγραμμα Auto-Quan.	46
Εικόνα 22 Απόσταση της επιφάνειας της πλάκας με την επιφάνεια του απιονισμένου νερού.	48
Εικόνα 23 Ζύγιση 2,5gr CaBen FLB LOT 201 milled	49
Εικόνα 24 Δείγματα στον φούρνο στους 105°C και μεταφορά με ξηραντήρα	50
Εικόνα 25 Δείγμα IMERYS B4 1,9240 gr και προσθήκη 0,08 gr Na_2CO_3	50
Εικόνα 26 Δείγματα μετά την ξήρανση 24 ωρών και λειοτρίβηση αυτών σε γουδί από αχάτη.	51
Εικόνα 27 Ηθμός Whatman 50, κυκλικός δακτύλιος και δείγμα στον ηθμό με κυκλικό δακτύλιο.	52

Εικόνα 28 Δοκιμή κεραμικής πλάκας. Δύο ηθμοί για κάθε δείγμα και ένα τυφλό στο κέντρο της πλάκας.	53
Εικόνα 29 Δείγμα πριν και μετά το πέρας των 4 ωρών	54
Εικόνα 30 Διάλυμα θεικού οξέος 5M	59
Εικόνα 31 Διαδικασία παρασκευής διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.	60
Εικόνα 32 Διάλυμα Κυανού του μεθυλενίου	61
Εικόνα 33 Ανάδευση δείγματος Imerys B5 και προσθήκη H ₂ SO ₄ 5M.	62
Εικόνα 34 Προσθήκη σταγόνας του κυανού του μεθυλενίου και ανάδευση του αιωρήματος με υάλινη ράβδο.	63
Εικόνα 35 Ηθμός με το δείγμα B3 και εμφάνιση του κυανής άλω στα 27 ml.	64
Εικόνα 36 Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων με d=15,14 Å	72
Εικόνα 37 Ακτινοδιάγραμμα B.150369/05 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.	73
Εικόνα 38 Ακτινοδιάγραμμα B.13636/3 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.	74
Εικόνα 39 Ακτινοδιάγραμμα B.13636/2 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.	75
Εικόνα 40 Ακτινοδιάγραμμα B.15201/3 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.	76
Εικόνα 41 Ακτινοδιάγραμμα B.03112/1 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.	77

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Δείγματα μπεντονίτη και προέλευση δειγμάτων	39
Πίνακας 2 Ποσοστό σμεκτίτη % δειγμάτων.	46
Πίνακας 3 . Ποσοστό ενεργοποίησης και βάρος δείγματος-ανθρακικού νατρίου	56
Πίνακας 4 Test κεραμικής πλάκας μερικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων χωρίς προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού	58
Πίνακας 5 Βάρος δειγμάτων και ο όγκος του προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.	64
Πίνακας 6 Τιμή κεραμικής πλάκας - Ποσοστό σμεκτίτη	65
Πίνακας 7 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα χωρίς την προσθήκη 10ml απιονισμένου νερού.	69
Πίνακας 8 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα με την προσθήκη 10ml απιονισμένου νερού.	69
Πίνακας 9 Ποσοστό αύξησης μετά την ενεργοποίηση	70
Πίνακας 10 Πίνακας Αποτελεσμάτων Κεραμικής Πλάκας-Κυανού του μεθυλενίου	81
Πίνακας 11 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων και επεξεργασίας Κεραμικής Πλάκας	101
Πίνακας 12 Διαβρεγμένο Βάρος Τυφλού για κάθε σετ μετρήσεων	102
Πίνακας 13 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων κεραμικής πλάκας μερικώς ενεργοποιημένων χωρίς την προσθήκη νερού 10 ml.	102

Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1 Ποσοστό Σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας.....	66
Γράφημα 2 Ποσοστό νατριούχου σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας.....	67
Γράφημα 3 Ποσοστό ασβεστούχου σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας.....	68
Γράφημα 4 Διαφοράς τιμών % κεραμικής πλάκας μεταξύ των δύο ομάδων.	70
Γράφημα 5 Ποσοστιαία αύξηση μετά την ενεργοποίηση για κάθε δείγμα.	71
Γράφημα 6 Σμεκτίτης % - Όγκο Προσροφούμενου Κυανού του Μεθυλενίου.	80
Γράφημα 7 Σύγκριση αποτελεσμάτων Κυανού του Μεθυλενίου-Κεραμικής Πλάκας	82

Κεφάλαιο 1 Μπεντονίτες – Σμεκτίτες

1.1 Ορισμός Μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες είναι άργιλοι πλούσιοι στο ορυκτό σμεκτίτη ανεξάρτητα από τον τρόπο γένεσης ή τον τρόπο εμφάνισής τους ενώ αποκαλούνται και άργιλοι με τις χίλιες χρήσεις λόγω των πολλών εφαρμογών τους (Christidis G. , 2012). Ονομάζεται έτσι λόγω του μέρους από το οποίο ανακαλύφθηκε και εξορύσσεται το Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α (Wright, 1968). Έκτοτε, ο μπεντονίτης έχει βρεθεί σε πολλές άλλες τοποθεσίες, συμπεριλαμβανομένης της Κίνας και της Ελλάδας (κοίτασμα μπεντονίτη του ηφαιστειογενούς νησιού της Μήλου στο Αιγαίο Πέλαγος).

Πιο αναλυτικά ο μπεντονίτης είναι ένας απορροφητικός διογκούμενος πηλός που αποτελείται κυρίως από το αργιλικό ορυκτό μοντμοριλλονίτη, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, της ομάδας του σμεκτίτη (ορυκτό δομής 2:1). Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον ενδοστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού διεισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλώντας την απομάκρυνση αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά στο ιξώδες αιώρημα (Τσακίρης, 2009). Οι μπεντονίτες μπορούν επίσης να διακριθούν σε νατριούχους ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες είτε σε ασβεστούχους ή μη διογκούμενους καλιο-μπεντονίτες. Ο νατριούχος μπεντονίτης έχει μια σημαντικά μεγαλύτερη ικανότητα διόγκωσης σε σχέση με τον ασβεστούχο. Το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί και ως «μπεντονιτική άργιλος» όταν η περιεκτικότητα του μοντμοριλλονίτη είναι 60-80%.

1.2 Χρήσεις Μπεντονίτη

Οι μπεντονίτες βρίσκουν εφαρμογές στις γεωτρήσεις πετρελαίου (λίπανση του γεωτρήπανου, στεγανοποίηση τοιχωμάτων γεώτρησης, μεταφορά τεμαχίων γεώτρησης) στα χυτήρια (σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων, κατασκευή καλουπιών χύτευσης) στις κατασκευές (παρασκευή ειδικού σκυροδέματος, στεγανοποίηση εδαφών, κατασκευή φραγμάτων κλπ), ως προσροφητικά υλικά, στην προστασία του περιβάλλοντος κλπ (Christidis G. , 2012).

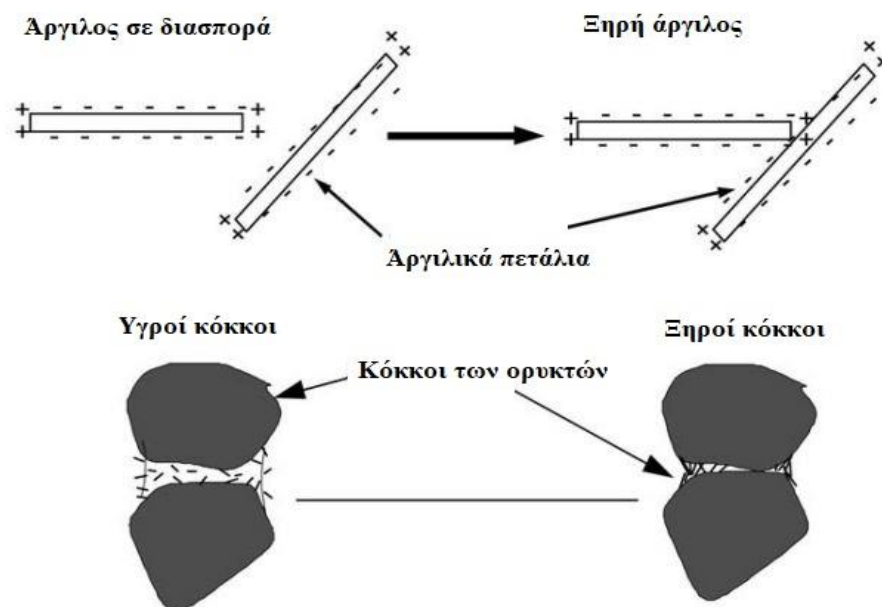
1.2.1 Χυτήρια

Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για τη χύτευση των μετάλλων. Ο μπεντονίτης αποτελεί σημαντικό συστατικό σε μείγματα που περιλαμβάνουν άνθρακα και άλλες πρόσθετες ύλες, λειτουργώντας ως συνδετικό υλικό για την άμμο κατά την κατασκευή. Η συνδετική του δράση επιτυγχάνεται όταν αναμιγνύεται με χαλαζιακή άμμο και νερό, δημιουργώντας καλούπια τύπου χυτεύσεως. Αυτό επιτρέπει το πλάσιμο γύρω από ένα πρότυπο, καθώς και ικανοποιητική αντοχή και μεγάλη αεροδιαπερατότητα. Η σύνθεση του μπεντονίτη και του νερού λειτουργεί ως

λειαντικό, μειώνοντας την τριβή μεταξύ των κόκκων άμμου. Οι ιδιότητες των μπεντονιτών έχουν καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία χύτευσης των μετάλλων, περιλαμβάνοντας την υγρή και ξηρή αντοχή σε συμπίεση, την υγρή αντοχή σε εφελκυσμό, την αντοχή σε συμπίεση σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και τη ρευστότητα του μίγματος αργίλου-άμμου-νερού. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις που ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη είναι απαραίτητο να πληροί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα ώστε να προσδώσει την αντίστοιχη πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων.

1.2.2 Σφαιροποίηση

Η προσθήκη μπεντονίτη ως κρίσιμου συστατικού στη διαδικασία σφαιροποίησης του κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος και άλλων λεπτόκοκκων υλικών αντιπροσωπεύει μια σημαντική πτυχή. Κατά την επεξεργασία των λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων για εμπλουτισμό, είναι αναγκαίο να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων προκειμένου να επιτευχθεί η απομάκρυνση των προσμίξεων. Η παρουσία του μπεντονίτη στη συνέχεια επιτρέπει τη διαδικασία της σφαιροποίησης. Τα παραγόμενα σφαιρίδια αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή χάλυβα, ενώ η προτίμηση δίνεται συχνά σε νατριούχους μπεντονίτες, λόγω της ικανότητάς τους να δημιουργούν ανθεκτικά σφαιρίδια με την απαιτούμενη υγρή και ξηρή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα η διεργασία της σφαιροποίησης διεξάγεται με υψηλότερα ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας, απ' ό,τι με σκέτη τροφοδοσία (μεταλλεύματος). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον γρήγορο σχηματισμό σφαιριδίων ικανοποιητικού μεγέθους στη συσκευή συσφαίρωσης.



Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση πεταλίων μπεντονίτη τα οποία συγκολλούν τους κόκκους ορυκτών μεταξύ τους στα pellet (Eisele & Kawatra, 2003).

Σε γενικές γραμμές η περίσσεια μπεντονίτη αποφεύγεται διότι μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αδύναμων πλαστικών σφαιριδίων λόγω της μεγάλης πλαστικότητας του. Κατά τη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων ο μπεντονίτης δρα συνδεδετικά είτε προσκολλώντας στην επιφάνεια του μαγνητίτη είτε γεφυρώνοντας τα κενά μεταξύ κόκκων του μαγνητίτη (στη σιδηρομεταλλουργία είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση μπεντονίτη σε ποσοστά 0,5-1%). Όταν χρησιμοποιείται ως συνδεδετικό υλικό, γίνεται έψηση των νωπών σφαιριδίων σε ειδικές κλίβανους φτάνοντας σε θερμοκρασίες έως 1300 °C και κατά τη διεργασία αυτή υπόκεινται τα σφαιρίδια με μέγεθος 9-16 mm ώστε να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις τροφοδοσίας των καμίνων παραγωγής σιδήρου – χυτοσιδήρου (Forsmo, Apelqvist, Björkman, & Samskog, 2006).

1.2.3 Γεωτρήσεις πετρελαίου:

Ο μπεντονίτης αναδεικνύεται ως κρίσιμος παράγοντας στην πετρελαιοβιομηχανία, συμβάλλοντας σε διάφορους τομείς της εξόρυξης, επεξεργασίας και χρήσης των πετρελαιοφόρων στρωμάτων. Οι κυριότεροι τρόποι συμβολής του μπεντονίτη στην πετρελαιοβιομηχανία είναι στη εξαγωγή υδρογονανθράκων από γεωλογικά στρώματα (fracking/ hydraulic fracturing) και η εκχύλιση πετρελαίου (Chen, Jia, Ye, Chen, & Cui, 2016). Το fracking αντιπροσωπεύει ένα κρίσιμο στάδιο στην εξόρυξη πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε αυτήν την τεχνική για τη δημιουργία σωματιδίων που εισχωρούν στα πετρελαιοφόρα στρώματα. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει την απελευθέρωση και την απομάκρυνση πετρελαίου και φυσικού αερίου από τα γεωλογικά στρώματα που χωρίς αυτήν την τεχνική θα ήταν δυσπρόσιτα. Επιπλέον, ο μπεντονίτης συμβάλλει στο καθαρισμό, στη διήθηση, τη διύλιση και αποχρωματισμό του πετρελαίου. Συγκεκριμένα δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα που δρά σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανώνει τα τοιχώματά της γεώτρησης. Αρκετά βοηθητικό για τη συμβολή του μπεντονίτη στη γεώτρηση πετρελαίου είναι και το γεγονός ότι ο νατριούχος μπεντονίτης αποτελείται κατά 70-90% από υλικό με διάμετρο κόκκων των 0,5 μm ή και μικρότερη (Murray, 2006). Με αυτό τον τρόπο έχουμε απομάκρυνση των θραυσμάτων, τη λείανση και ψύξη της κεφαλής του γεωτρήσανου καθώς επίσης και τη στεγανοποίηση των τοιχωμάτων της γεώτρησης.

1.2.4 Διαχείριση αποβλήτων

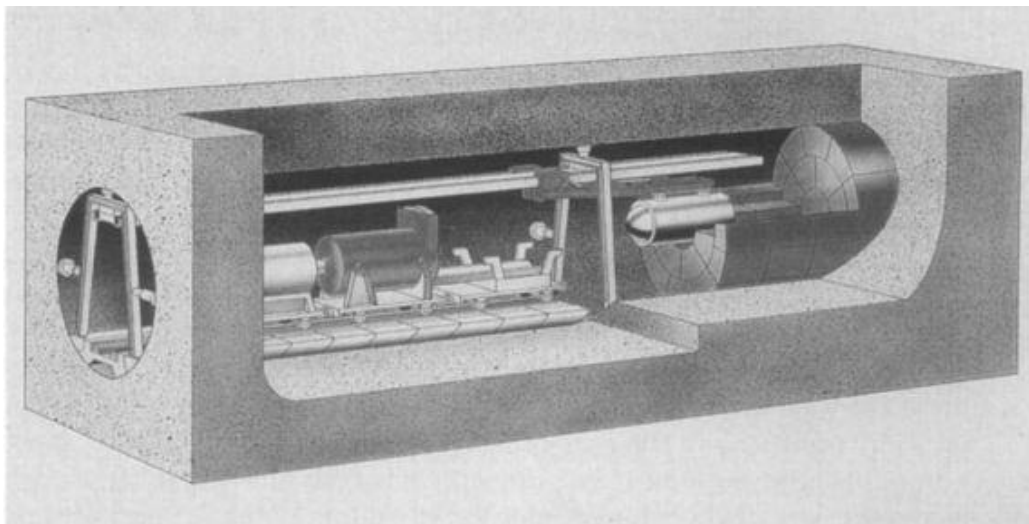
Σε πρώτη φάση, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στη βιομηχανία των πετρελαιοειδών. Κατά τη διαδικασία της εξόρυξης πετρελαίου, ο μπεντονίτης είναι ικανός να προσροφήσει και να απομακρύνει τα υδρογονάνθρακες και άλλους ρυπαντές από το νερό και τα υγρά απόβλητα, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα των υδάτων. Επιπλέον χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση βλαβερών ουσιών και τοξικών χημικών από τα απόβλητα. Η ιδιότητα του να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και να μπορεί να προσροφά ποικίλες ουσίες τον καθιστά αποτελεσματικό σε αυτό το πεδίο.

Το 75% περίπου των υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται για την διαχείριση των αποβλήτων είναι άργιλοι και ειδικότερα μπεντονιτικές άργιλοι. Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη στη διάθεση στερεών αποβλήτων, οφείλεται, κύρια, στη μεγάλη προσροφητική του ικανότητα, την υψηλή πλαστικότητα, τη δυνατότητα ιοντοανταλλαγής, την υψηλή διογκωσιμότητα, την θιξοτροπία κτλ. Αυτές οι ιδιότητες οφείλονται κύρια, στο μοντμοριλλονίτη αλλά και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (Περράκη & Ορφανουδάκη, 1999).

Από το 1930 ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται, ευρέως, στη διύλιση, διήθηση, καθαρισμό και αποχρωματισμό του πετρελαίου, στην κατασκευή στεγανοποιητικών ταπήτων στις χωματερές κ.λ.π. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην υγιεινή ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων, δεδομένου, ότι με μπεντονίτη κατασκευάζεται ένα προστατευτικό περίβλημα, γύρω από το χαλύβδινο δοχείο, το οποίο περιέχει τα ραδιενεργά απόβλητα.

Η χρήση του μπεντονίτη οφείλεται στις ιδιότητες που ακολουθούν και είναι οι εξής:

- Υψηλή πλαστική του παραμόρφωση, εμποδίζει τη μετάδοση υπερβολικών πιέσεων από τα περιβάλλοντα πετρώματα στο χαλύβδινο δοχείο, το οποίο περιέχει τα ραδιενεργά απόβλητα.



Εικόνα 2 Εγκατάσταση δοχείου με υψηλά ραδιενεργά απόβλητα πάνω σε κομμάτια συμπιεσμένα προσχεδιασμένου μπεντονίτη (NAGRA, 1985).

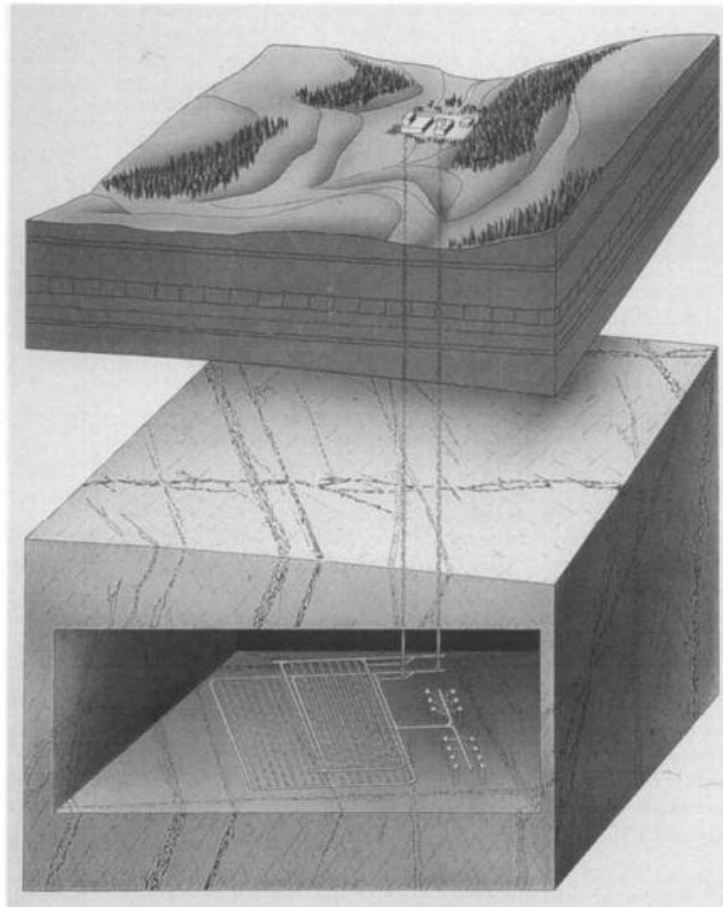
- Λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, αυξάνεται ο χρόνος ο οποίος απαιτείται, ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη που περιβάλλει τα χαλύβδινα δοχεία, από 10^4 έως 10^6 χρόνια. Μετά την παρέλευση του χρόνου αυτού, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων έχει μειωθεί σε τιμές ίσες με εκείνες των φυσικών ουρανιούχων κοιτασμάτων.
- Λόγω της υδατοστεγανότητας του μπεντονίτη, περιορίζεται η προσβολή των δοχείων από το νερό, του υδροφόρου ορίζοντα, για τουλάχιστον 1000 χρόνια (χρονικό διάστημα μέσα

στο οποίο η τοξικότητα των αποβλήτων(ακτινίδες) ελαττώνεται στο 1% της αρχικής τους τιμής) (Bucher & Müller-Vonmoos, 1989).

- Η υψηλή διογκωσιμότητα του μπεντονίτη εξασφαλίζει την πλήρωση των πιθανών ρωγματώσεων, που μπορεί να υποστεί, με αποτέλεσμα την καλύτερη υδατοστεγανότητα του.

Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιείται στη διάθεση των στερεών αποβλήτων, θα πρέπει να είναι έντονα συμπαγής και να είναι νατριούχος. Η προτίμηση στο νατριούχο μπεντονίτη οφείλεται στο γεγονός, ότι έχει καλύτερη πλαστικότητα, όπως και υψηλότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα, υδατοστεγανότητα, διογκωσιμότητα, κτλ. σε σχέση με τον ασβεστούχο μπεντονίτη (Περράκη & Ορφανουδάκη, 1999).

Συνολικά, ο μπεντονίτης συμβάλλει στη μείωση του ανθρώπινου αποτυπώματος στο περιβάλλον και στη βελτίωση της διαχείρισης αποβλήτων σε διάφορους τομείς όπως και φάνηκε σε ένα project εν ονόματι «Gewahr 1985» το οποίο αναπτύχθηκε από τη NAGRA (Γαλλική Εθνική Συνεταιριστική Εταιρεία για τη Διάθεση Ραδιενεργών Αποβλήτων) ενόψει προβλημάτων που προκύπτουν από τη διάθεση αποβλήτων υψηλής ραδιενέργειας. Σε αυτό το project παρουσιάστηκε η ικανότητα του μπεντονίτη να χρησιμοποιηθεί ως φράγμα συγκράτησης αποβλήτων υψηλής ραδιενέργειας. (Bucher & Müller-Vonmoos, 1989)



Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση αποβολής υψηλού ραδιενεργού αποβλήτου σύμφωνα με το project "Gewahr" (NAGRA, 1985)

1.2.5 Τεχνικά έργα

Ο μπεντονίτης είναι ένα αναγκαίο συστατικό σε ποικίλες εφαρμογές, λόγω των διαφορετικών του ιδιοτήτων σε διάφορους τομείς. Χρησιμοποιείται ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφράγματα και θεμελιώσεις σε σήραγγες, καθώς και κατά την διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην κατασκευή ρευστοκονιάματος για τη συγκόλληση ρωγμών και ασυνεχειών σε πετρώματα και εδάφη.

Στον τομέα των κατασκευών, αποτελεί ένα απαραίτητο υλικό στεγανοποίησης σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) και χρησιμοποιείται ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των ΧΥΤΑ. Επιπλέον, συμβάλλει στις κονίες γρήγορης πήξης στον τομέα των οικοδομικών υλικών, αποτρέποντας την ανεπιθύμητη πήξη του κονιάματος στην μπετονιέρα και διευκολύνοντας τη μεταφορά έτοιμου τσιμέντου. Οι εφαρμογές αυτές ανταποκρίνονται σε θέματα συνδεσιμότητας, πλήρωσης, θιξοτροπίας, ιξώδους, στεγανότητας και ελαστικότητας, αποδεικνύοντας την πολυχρηστικότητα του.

1.2.6 Γεωτεχνική Σταθεροποίηση

Η γεωτεχνική σταθεροποίηση με τη χρήση του μπεντονίτη αντιπροσωπεύει έναν καινοτόμο τομέα εφαρμογής αυτού του ορυκτού στη βελτίωση της σταθερότητας του εδάφους. Ο μπεντονίτης, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται σε γεωτεχνικές εφαρμογές για τη μείωση των κινδύνων από γεωλογικά φαινόμενα όπως οι ολισθήσεις ή οι κατολισθήσεις.

Ένας τρόπος που ο μπεντονίτης συμβάλλει στη γεωτεχνική σταθεροποίηση είναι μέσω της ικανότητάς του να διατηρεί την υγρασία στο έδαφος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της συνοχής του εδάφους, μειώνοντας την πιθανότητα εμφάνισης ολισθήσεων. Επιπλέον, ο μπεντονίτης μπορεί να απορροφά τα νερά που θα μπορούσαν να προκαλέσουν απώλεια της σταθερότητας, καθιστώντας το εδαφικό υπόβαθρο πιο ανθεκτικό σε εξωτερικές επιδράσεις.

Σε περιοχές με υψηλό κίνδυνο ορυκτής διάβρωσης ή υδατοφυλάκια (υδάτινες δεξαμενές ή αποθήκες νερού, όπως λίμνες, ποτάμια, φράγματα και άλλες φυσικές ή τεχνητές κατασκευές που συγκρατούν νερό), ο μπεντονίτης εφαρμόζεται ως επιφανειακή επίστρωση για να ενισχύσει την ανθεκτικότητα του εδάφους. Η παρουσία του δημιουργεί ένα ορυκτό φράγμα, εμποδίζοντας την προσρόφιση υγρών και προστατεύοντας τη γη από την υπερβολική υγρασία που θα μπορούσε να προκαλέσει αστάθεια.

Συνοπτικά, η γεωτεχνική σταθεροποίηση με μπεντονίτη αναδεικνύει τον ορυκτό αυτόν πόρο ως πολύτιμο εργαλείο για τη διατήρηση της σταθερότητας του εδάφους σε διάφορες συνθήκες.

1.2.7 Καθαρισμός υδάτων

Η προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα του μπεντονίτη τον καθιστά ιδανικό μέσο αποσκλήρυνσης του νερού. Σε συνεργασία με το θεικό αργίλιο, συμβάλλει στη διαύγαση του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων. Το θεικό αργίλιο αλληλεπιδρά με τον μπεντονίτη, κροκιδώνοντάς τον και ενισχύοντας την προσρόφηση τοξικών και κολλοειδών ενώσεων, οι οποίες δεν θα είχαν απομακρυνθεί με άλλον τρόπο.

Επιπλέον, μπορεί να μειώσει περίπου κατά 50% την περιεκτικότητα φθορίου στο πόσιμο νερό. Εμφανίζει ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα ως ιζηματοποιητής, βοηθώντας στην απομάκρυνση μικροβίων, βακτηρίων και ιών από την υδατική φάση. Ειδικά οι νατριούχοι μπεντονίτες προτιμώνται για τον καθαρισμό υδάτων που περιέχουν διάφορους τύπους βιομηχανικών ελαίων και οργανικών ρυπαντών.

Η συνεργασία αυτών των συστατικών διασφαλίζει την αποτελεσματική επεξεργασία του νερού, προσφέροντας ασφαλές και καθαρό πόσιμο νερό για κατανάλωση και χρήση.

1.2.8 Γεωργία

Ένας από τους τομείς εφαρμογής του μπεντονίτη στη γεωργία είναι η βελτίωση του εδαφικού περιβάλλοντος και η αύξηση της απόδοσης των καλλιεργειών. Ο μπεντονίτης λειτουργεί ως άριστος προσροφητής και φορέας θρεπτικών στοιχείων, όπως άζωτο και φωσφόρος, παρέχοντας στα φυτά τα αναγκαία θρεπτικά συστατικά. Επιπλέον, η ικανότητά του να διατηρεί την υγρασία στο έδαφος συμβάλλει στην αντιμετώπιση της ξηρασίας και της ανομοιομορφίας στην υδατοδότηση των φυτών. Αυτό επιφέρει ενίσχυση της καλλιέργειας, αντιμετωπίζοντας προβλήματα όπως η υπερβολική υγρασία ή η ανεπαρκής διατήρηση της υγρασίας, και βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα της παραγωγής.

Η εφαρμογή του μπεντονίτη στη γεωργία αποτελεί καινοτόμο τρόπο αξιοποίησης ενός φυσικού ορυκτού προς όφελος της βιώσιμης γεωργίας. Οι γεωργοί, ακολουθώντας αυτήν την προσέγγιση, μπορούν να επωφεληθούν από τις πολύπλευρες επιδράσεις του μπεντονίτη στον αγροτικό χώρο.

1.2.9 Ιατρική και Βιομηχανία των καλλυντικών:

Στην βιομηχανία των καλλυντικών, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται όχι μόνο για την απορρόφηση ακαθαρσιών αλλά και για την προστασία και την αναζωογόνηση του δέρματος. Η φυσική του προέλευση και η δυνατότητα αποτοξίνωσης τον καθιστούν προτιμώμενη επιλογή σε προϊόντα φροντίδας προσώπου. Επιπλέον, η συμμετοχή του σε φαρμακευτικές εφαρμογές, όπως η δημιουργία масκών για τη θεραπεία δερματικών προβλημάτων, ενισχύει τη θέση του ως πολυδιάστατου φυσικού προϊόντος που ελέγχεται κυρίως από την πολύ υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, υψηλή ειδική επιφάνεια, υψηλή ικανότητα διόγκωσης, υψηλή ικανότητα

διασποράς στο νερό, υψηλή ικανότητα προσρόφησης και έλλειψη τοξικότητας. (Dardir, Mohamed, Abukhadra, Ahmed, & Soliman, 2018)

1.2.10 Προϊόντα οικιακής χρήσης

Ο μπεντονίτης αποτελεί βασικό συστατικό σε διάφορα προϊόντα οικιακής χρήσης και τα τελευταία χρόνια αναδεικνύεται ως προτιμώμενο υλικό σε σχέση με άλλες προσροφητικές ουσίες. Κυρίως χρησιμοποιείται ως άμμος υγιεινής για κατοικίδια ζώα, εκμεταλλευόμενο το σημαντικό πλεονέκτημά του να προσροφά τις απεκκρίσεις και να δημιουργεί εύκολα απομακρύνσιμους σβώλους. Αυτό επιτρέπει την αποδοτική επαναχρησιμοποίηση του υλικού (Mutay, 2006). Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε άλλες εφαρμογές προϊόντων οικιακής χρήσης, όπως η σταθεροποίηση γαλακτωμάτων σε καλλυντικά, η παρασκευή κρεμών, αλοιφών, καθώς και η χρήση του ως μαλακτικού σε απορρυπαντικά κ.ά.

1.2.11 Βιομηχανία χρωμάτων

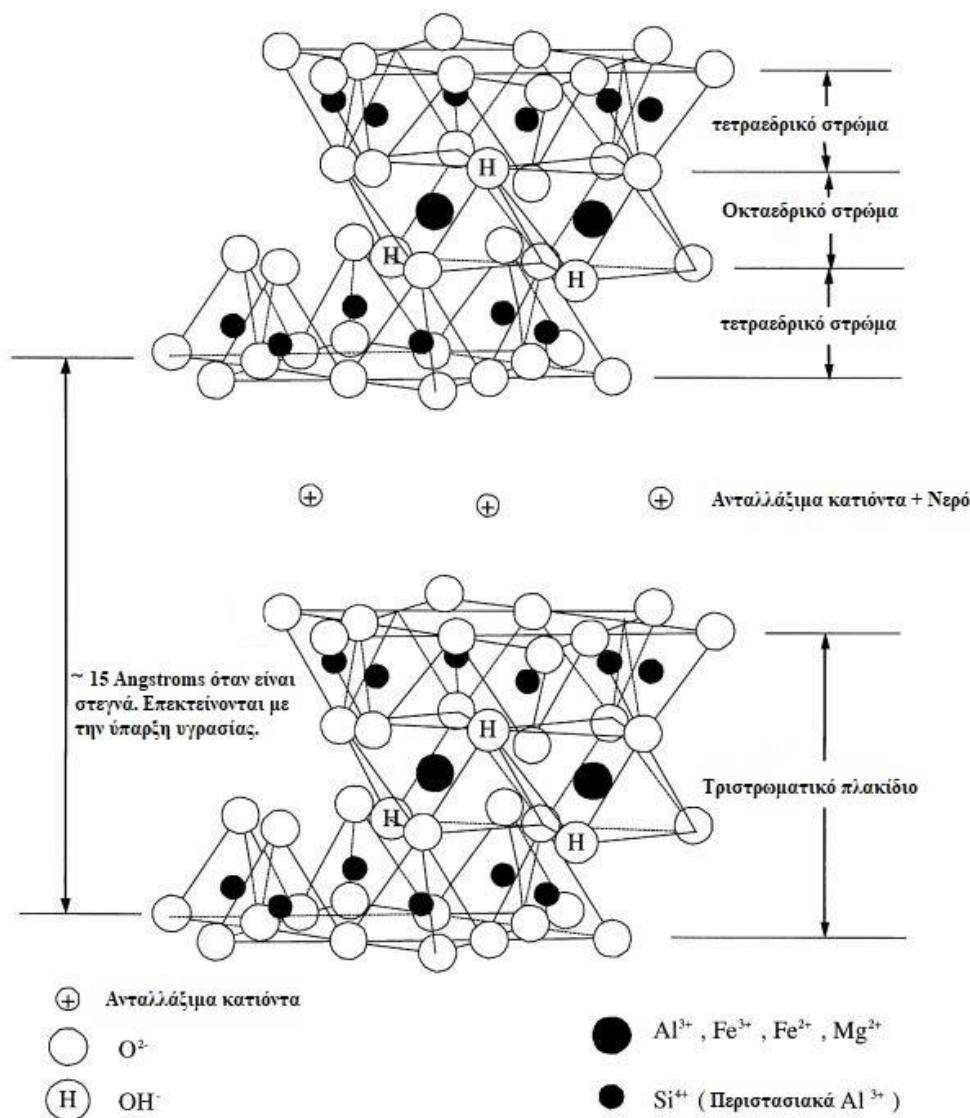
Οι μπεντονίτες επιδρούν ως φορείς αιώρησης και διόγκωσης, δημιουργώντας πηκτώματα τα οποία βελτιώνουν την ομοιόμορφη κατανομή του χρώματος σε διάφορες επιφάνειες. Παράλληλα, περιορίζουν την εισχώρηση του χρώματος σε πορώδεις επιφάνειες. Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες, οι οποίοι υποστέγονται σε επεξεργασία με αλκυλαμίνες, εκδηλώνουν υδρόφοβες ιδιότητες και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή εξειδικευμένων, ανθεκτικών χρωμάτων και βερνικιών. Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται γενικά για τη μεταβολή του ιξώδους των χρωμάτων, καθώς είναι πιο οικονομικοί και φιλικόι προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τους πυκνωτικούς παράγοντες που βασίζονται σε πολυμερή. (Karakas, Pyrgiotakis, Celik, & Moudgil, 2011)

1.3 Ιδιότητες μπεντονίτη- μοντιμοριλλονίτη-σμεκτίτη

Οι μπεντονίτες αποτελούν πρωταρχικά προϊόντα που προκύπτουν από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων, προσφέροντας ένα ευρύ φάσμα χρήσεων σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους. Αποτελούνται κυρίως από σμεκτίτη, σε συνδυασμό με άλλες ορυκτές προσμίξεις, δημιουργώντας ένα πολύπλοκο προϊόν. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των μπεντονιτών είναι η εξαιρετική τους προσροφητική ικανότητα όπως και προαναφέρθηκε, η οποία τους επιτρέπει να προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού γεγονός που τους καθιστά απαραίτητους σε πολλές εφαρμογές, ιδιαίτερα όταν απαιτείται ρύθμιση της υγρασίας ή προσρόφηση περιττών υγρών.

Εκτός από την υψηλή προσροφητική ικανότητα, οι μπεντονίτες διακρίνονται επίσης για τη ικανότητα ιοντοεναλλαγής, καθιστώντας τους κατάλληλους για ποικίλες εφαρμογές στον τομέα της επεξεργασίας υδάτων και της αποσκλήρυνσης. Επιπλέον, η υψηλή πλαστικότητά τους τους

επιτρέπει να προσαρμόζονται εύκολα σε διαφορετικά περιβάλλοντα και συνθήκες χρήσης, ενώ η ικανότητά τους να δρουν σαν συνδετικό υλικό τους καθιστά ακόμα πιο πολύπλευρους σε εφαρμογές που απαιτούν στεγανοποίηση ή συγκόλληση υλικών. Εφόσον ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από μοντομοριλλονίτη καθώς και άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών οι ιδιότητες του οφείλονται στους σμεκτίτες. Γενικά ο σμεκτίτης ανήκει στην κατηγορία των αργιλικών ορυκτών και πιο συγκεκριμένα στα 2:1 φυλλοπυριτικά αργιλικά ορυκτά. Δηλαδή, η κρυσταλλική τους δομή περιλαμβάνει μία οκταεδρική στιβάδα αργιλίου, η οποία βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικές στιβάδες πυριτίου, σχηματίζοντας τη δομή 2:1 (Brigatti, Galan, & Theng, 2006).



Εικόνα 4 Δομή του κρυστάλλου σμεκτίτη. Κάθε φυλλάριο σμεκτίτη αποτελείται από τρεις στιβάδες. Τα φυλλάρια συνδέονται χαλαρά μεταξύ τους με ενυδατωμένα κατιόντα (τυπικά Na^+ ή Ca^{2+}) που βρίσκονται ανάμεσά τους. (Sivrikaya & Arol, 2010)

1.3.1 Προσοφητική ικανότητα

Κάθε 2:1 δομική μονάδα σμεκτίτη εμφανίζει μια επιφάνεια με σημαντική προσοφητική ικανότητα. Η εν λόγω επιφάνεια προσροφά εκλεκτικά μικρά πολικά μόρια, είτε στο εξωτερικό τμήμα (εξωτερική επιφάνεια), είτε στο εσωτερικό της τμήμα (εσωτερική επιφάνεια). Συγκεκριμένα, τα μη πολικά μόρια προσροφούνται μόνο από την εξωτερική επιφάνεια. Η ικανότητα προσρόφησης νερού αποτελεί κοινό χαρακτηριστικό για πολλά αργιλικά ορυκτά, που συμβαίνει σε ορυκτά είτε με πόρους κατάλληλους για την είσοδο των μορίων νερού (όπως οι ζεόλιθοι), είτε με δυνατότητα διογκώσεως προσροφώντας νερό (όπως ο σμεκτίτης).

Η ικανότητα προσρόφησης νερού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της ειδικής επιφάνειας και της φυσικοχημικής κατάστασης του υλικού. Ο σμεκτίτης, λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του και, συνακόλουθα, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, εκδηλώνει υψηλή προσοφητικότητα, επιτρέποντας την προσρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού.

Το ποσοστό προσροφούμενου νερού είναι υψηλό, εξαιτίας των ασθενών δεσμών μεταξύ των στρωμάτων, εξαρτώμενων από τον τύπο, το μέγεθος και το φορτίο του ανταλλάξιμου κατιόντος που δεσμεύεται στον ενδοστρωματικό χώρο. Η τετραεδρική υποκατάσταση πυριτίου από αργίλιο και η οκταεδρική υποκατάσταση αργιλίου από μαγνήσιο, προκαλεί η αρνητική φόρτιση του σμεκτίτη, ενισχύοντας την προσοφητική ικανότητα. Οι δεσμοί Van der Waals ή ο κορεσμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια της στερεής φάσης παίζουν καίριο ρόλο στην συγκράτηση των μορίων στην επιφάνεια.

Η διαδικασία της προσρόφησης νερού συμβαίνει τόσο στην εξωτερική επιφάνεια όσο και εντός του ενδοστρωματικού χώρου (εσωτερική επιφάνεια) του σμεκτίτη, δημιουργώντας ένα σύνθετο δίκτυο προσρόφησης και αλληλεπίδρασης. Οι μόρια του νερού εισχωρούν ανάμεσα στα φυλλάρια του σμεκτίτη, προκαλώντας έτσι διόγκωση. Η πυκνή δομή των υδάτινων στρωμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα από το νερό που συνδέεται με την εξωτερική επιφάνεια, ενώ απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για να απελευθερωθεί.

Η προσρόφηση νερού στον σμεκτίτη είναι αποτέλεσμα ποικίλων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του αρνητικού φορτίου στον ενδοστρωματικό χώρο, του είδους των ανταλλάξιμων κατιόντων και της αλληλεπίδρασης των μορίων νερού με την επιφάνεια του ενδοστρωματικού χώρου του ορυκτού (MacEwan & Wilson, 1980).

Τρεις παράγοντες επιδρούν στην προσρόφηση μορίων του νερού από τους σμεκτίτες

- Το μέγεθος του αρνητικού φορτίου (τετραεδρικό και οκταεδρικό) στον ενδοστρωματικό χώρο είναι κρίσιμο για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης των ανταλλάξιμων κατιόντων με τα στρώματα. Η θέση και το μέγεθός του επηρεάζουν τις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων στην επιφάνεια των στρωμάτων. Αντίθετα το οκταεδρικό φορτίο κατανέμεται τυχαία στα οξυγόνα της επιφάνειας.
- Τα ανταλλάξιμα κατιόντα παίζουν κύριο ρόλο στην εξισορρόπηση της συνολικού αρνητικού φορτίου της επιφάνεια του στρώματος. Ο τύπος αυτών των κατιόντων

επηρεάζει το βαθμό διόγκωσης του ορυκτού και τον προσανατολισμό των στρωμάτων νερού.

- Την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα ανταλλάξιμα κατιόντα και την επιφάνεια του διαστρωματικού χώρου του ορυκτού. Κατά την αλληλεπίδραση με πολυσθενή κατιόντα είναι σημαντικό να εξεταστεί ότι είναι ιόντα που έχουν περισσότερα από ένα θετικά φορτία (π.χ., Ca^{2+} , Mg^{2+}). Επιπλέον βοηθούν τα μόρια του νερού να σχηματίσουν μία λεπτή στρώση στην επιφάνεια του ορυκτού. Ωστόσο, αν συνεχίσουν να προσροφούνται περισσότερα μόρια νερού, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε δομική αταξία, δηλαδή η διάταξη των μορίων γίνεται πιο χαοτική.

Τα πολυσθενή κατιόντα κάνουν το προσροφημένο νερό πιο ρευστό. Αλληλεπίδραση με Σε αντίθεση με τα πολυσθενή κατιόντα τα μονοσθενή κατιόντα είναι ιόντα με ένα θετικό φορτίο (π.χ., Na^+ , Li^+). Αυτά τα κατιόντα ενισχύουν τη στερεή δομή των στρωμάτων του νερού. Δηλαδή, κάνουν τα στρώματα νερού πιο σταθερά και δομημένα. Αυτό πιθανώς συμβαίνει γιατί τα μονοσθενή κατιόντα διαχωρίζονται από την επιφάνεια των στρωμάτων και διαλύονται μέσα στη δομή του νερού. Εξαιτίας αυτής της διάλυσης, τα μονοσθενή κατιόντα δεν διαταράσσουν την ημικρυσταλλική δομή του νερού τόσο πολύ όσο τα πολυσθενή κατιόντα.

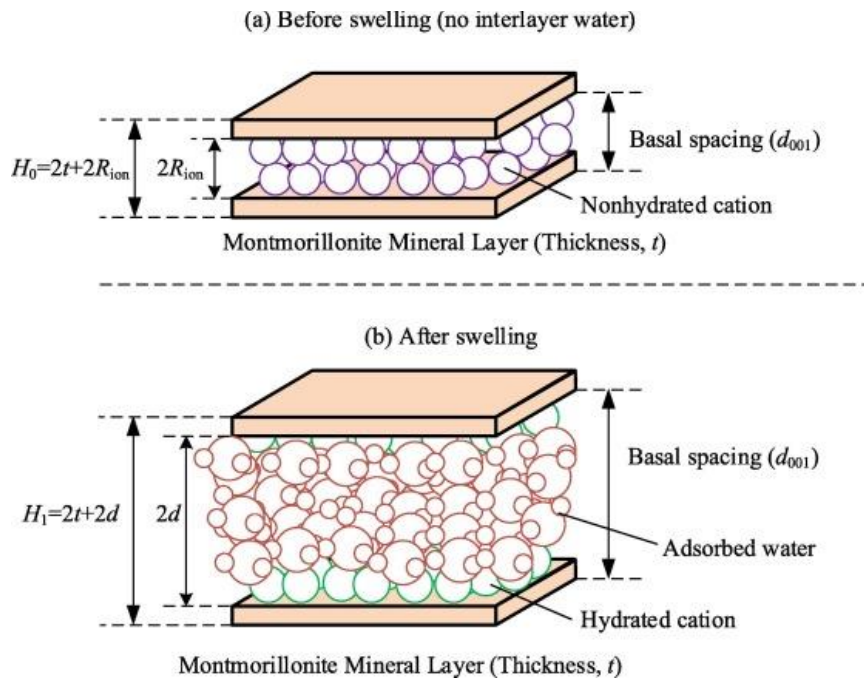
1.3.2 Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity, CEC) είναι η ικανότητα των σμεκτιτών και άλλων αργιλικών ορυκτών να προσροφούν και να συγκρατούν ορισμένα ιόντα και να τα ανταλλάσσουν με ιόντα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο ή στην εξωτερική επιφάνεια. Ανάλογα αν η ανταλλαγή του ιόντος είναι κατιόν ή ανιόν έχουμε και αντιστοίχως την κατιοντοανταλλακτική ή ανιοντοανταλλακτική ικανότητα. Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο είναι ίσως η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτών (Odom I. , 1984). Το Ca, το Mg, το Na, και το H είναι τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ένα εύρος τιμών από 70 – 150 meq/100g σε καθαρούς σμεκτίτες χωρίς προσμίξεις (Odom I. , 1984). Το μητρικό πέτρωμα και η χημική του σύσταση καθορίζουν το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων, αν η γένεση οφείλεται σε εξαλλοίωση, και συγκέντρωση των ιόντων στο νερό των πόρων αν η γένεση οφείλεται σε ιζηματογένεση. Η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από υποκαταστάσεις στο πλέγμα και κατά 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων (Weaver & Pollard, 2011). Όσον αφορά τον μοντιμοριλλονίτη η CEC κυμαίνεται από 80 – 150 meq/100g.

1.3.3 Διόγκωση, ενυδάτωση

Όταν το νερό εισέρχεται στον ενδοστρωματικό χώρο μπορεί να προκαλέσει τον πλήρη αποχωρισμό των φυλλαρίων του σμεκτίτη. Αποτέλεσμα της ενυδάτωσης είναι η διόγκωση των σμεκτιτών. Η αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με τα κατιόντα του ενδοστρωματικού χώρου, το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων που εξισορροπούν το ολικό αρνητικό φορτίο και το μέγεθος του αρνητικού φορτίου του ενδοστρωματικού χώρου καθορίζουν την ενυδάτωση των ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (MacEwan & Wilson, 1980).

Οι σμεκτίτες, ιδιαίτερα οι νατριούχοι σμεκτίτες έχουν την τάση να διογκώνονται όταν βρεθούν σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Οι κρύσταλλοι του σμεκτίτη τείνουν να αποχωρίζονται προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c , ανάλογα πάντα με την ποσότητα νερού (H_2O) που βρίσκεται μεταξύ των 2:1 φύλλων. Οι περισσότερο διογκούμενοι μπεντονίτες είναι οι νατριούχοι και οι λιθιούχοι. Οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι σμεκτίτες δεν διογκώνονται. Παρόλα αυτά, με την ενεργοποίηση με τη προσθήκη ανθρακικού νατρίου μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους. Η αλκαλική ενεργοποίηση αντικαθιστά τα ανταλλάξιμα κατιόντα του ασβεστίου και του μαγνησίου με κατιόντα νατρίου και βελτιώνει τις ιδιότητες των μπεντονιτών. Οι ανταλλάξιμοι νατριούχοι μπεντονίτες συνήθως αναπτύσσουν υποδεέστερες φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες. Σε περίπτωση ξήρανσης παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή συρρίκνωση στη διεύθυνση του άξονα c (Odom I. E., 1984).



Εικόνα 5 Ενδοκρυσταλλική διόγκωση μοντοριλλονίτη (Komine, 2008)

1.3.4 Συνδεδετική ικανότητα

Η συνδεδετική ικανότητα αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του σμεκτίτη και δημιουργεί συνοχή κατά τη συμπίεση και την ενυδάτωση. Συγκεκριμένα μεγάλες ποσότητες μπεντονίτη χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων για την κατασκευή καλουπιών και στην παρασκευή σφαιροποιημένων προϊόντων (ζωοτροφές). Οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν μεγάλη αντοχή σε συμπίεση κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του υλικού, και μικρή αντοχή κατά την ξήρανση. Αντιθέτως, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες έχουν μέτρια αντοχή σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση και πολύ υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ξήρανση (Μακρή, 2011).

1.3.5 Διασπορά – Αιώρηση – Κροκίδωση

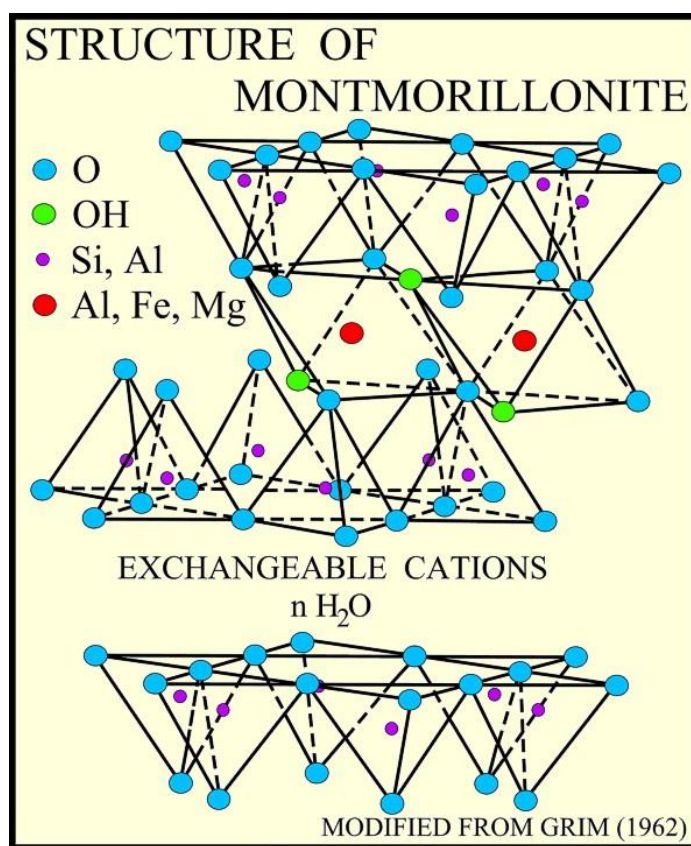
Εξ' αιτίας του μικρού μεγέθους των τεμαχιδίων των σμεκτιτών καθώς και του ηλεκτρικού φορτίου τους δημιουργούνται αιωρήματα και πηκτώματα, διαδικασία που ερμηνεύεται ως ικανότητα διασποράς. Τα σωματίδια έχουν την ικανότητα να παραμένουν σε αιώρηση και να μην καταβυθίζονται λόγω του ομώνυμου ηλεκτρικού φορτίου που αναπτύσσεται μεταξύ τους (Olphen, 1977). Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται άμεσα με την κολλοειδή συμπεριφορά τους, η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων.

1.3.6 Κολλοειδής - Ρεολογικές ιδιότητες και θιξοτροπία

Η ενυδάτωση και οι χημικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων προκαλούν διαχωρισμό και διασπορά των κρυσταλλιτών του σμεκτίτη. Επιπλέον η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών έχει ως αποτέλεσμα την απώθησή τους και τη δυνατότητα αιώρησής τους στο υγρό, δημιουργώντας έτσι ένα κολλοειδές σύστημα. Η προσθήκη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ορυκτών της ομάδας του σμεκτίτη (5-6%) είναι δυνατόν να δημιουργήσουν ένα ρευστό που αντιστέκεται στη ροή όταν αφαιρεθεί η διατμητική τάση. Επιπλέον ορισμένα μπεντονιτικά ρευστά μπορεί να εμφανίσουν χρονικώς εξαρτημένα φαινόμενα όπως θιξοτροπική ή ρεοπηκτική συμπεριφορά (Luckham & Rossi, 1999). Συγκεκριμένα αν αναμιχθεί σμεκτιτική άργιλος με περίσσεια νερού, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένα αιώρημα που μετά από ένα χρονικό διάστημα πήζει δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει ούτε υπό κλίση ωστόσο εάν ανακινηθεί θα μετατραπεί πάλι σε αιώρημα. Αυτή η μετατροπή από την υγρή σε στερεή κατάσταση μπορεί να επαναληφθεί απεριόριστα. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται θιξοτροπία. Σε αυτήν τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια δημιουργούν σταδιακά ένα σκελετό στα κενά του οποίου εγκλωβίζονται τα μόρια του νερού έχοντας ως αποτέλεσμα το αιώρημα άργιλου-νερού να μην ρέει. Λόγω της θιξοτροπίας του ο μπεντονίτης βρίσκει εφαρμογή σε στεγανοποιητικούς τάπητες χωματερών, για καθαρισμό γεωτρήσεων κλπ. Θιξοτροπία σε μικρό βαθμό είναι δυνατόν να αναπτύξουν και μερικοί καολινίτες, ιζηματογενούς προέλευσης μετά όμως από επεξεργασία με Na_2CO_3 (Περράκη & Ορφανουδάκη, 1999).

1.4 Δομή σμεκτιτών

Ο μπεντονίτης έχει ως κύριο συστατικό τους σμεκτίτες (κυρίως μοντμοριλλονίτη), οι οποίοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, με κρυσταλλικό πλέγμα που αποτελείται από εναλλασσόμενες βασικές δομικές στοιβάδες τετραέδρων πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου σε σχέση 2:1 (Hofmann, Endell, & Wilm, 1933). Το προτεινόμενο μοντέλο δομής αποτελείται από δύο στιβάδες τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, μεταξύ των οποίων εμπεριέχεται οκταεδρική στιβάδα με Al^{3+} καθώς και τα κατιόντα Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Li^+ (ανάλογα με την προέλευση του μπεντονίτη) σε οκταεδρική διάταξη. Το Al αντικαθιστά το Si στα τετραεδρικές θέσεις και τα Fe και Mg αντικαθιστούν το Al στις οκταεδρικές θέσεις. Επίσης υπάρχουν ιόντα K^+ , Na^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} που περιβάλλονται από μόρια H_2O στον ενδοστρωματικό χώρο.



Εικόνα 6 Κρυσταλλική δομή μοντμοριλλονίτη

1.5 Ταξινόμηση μπεντονιτών

Με βάση το βαθμό διόγκωσης οι μπεντονίτες ταξινομούνται σε :

- Οι διογκούμενοι ή Νατριούχοι (τύπος Wyoming)

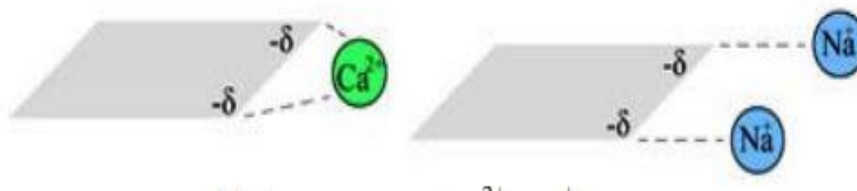
Οι μπεντονίτες αυτοί, έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους το Na^+ . Χαρακτηριστικό τους είναι ότι διογκώνονται σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με τον αρχικό τους ξηρό όγκο. Επίσης, όταν έρθουν σε επαφή με περίσσεια νερού, σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (Gel).

- Οι μη διογκούμενοι ή Ασβεστούχοι: Οι μπεντονίτες αυτοί έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους το Ca^{2+} . Σε σχέση με τους νατριούχους μπεντονίτες, διογκώνονται σε πολύ μικρότερο βαθμό και παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης. Σε περίσσεια νερού, καθιζάνουν γρήγορα (Κωστάκης, 2003)

Γενικά, οι μπεντονίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο νάτριο εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε πολλές εφαρμογές σε σύγκριση με αυτούς που περιέχουν ανταλλάξιμο ασβέστιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα Na^+ , επειδή είναι μονοσθενή, δεσμεύουν μόνο ένα από τα διαθέσιμα αρνητικά φορτία στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη. Αντίθετα, τα κατιόντα Ca^{2+} , είναι δισθενή, και δεσμεύουν δύο αρνητικά φορτία, συνήθως σε διαφορετικά φύλλα. Επομένως, τα κατιόντα Na, δεδομένου ότι είναι προσδεμένα σε ένα μόνο φύλλο, επιτρέπουν μεγαλύτερη ελευθερία κίνησης των αργιλικών σωματιδίων, οδηγώντας σε βελτιωμένη διασπορά και ιξώδες. Αντίστοιχη επίδραση με τα κατιόντα Ca^{2+} έχουν και τα κατιόντα Mg^{2+} . Οι μπεντονίτες με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και μαγνήσιο χαρακτηρίζονται ως "μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας" (Hassan & Abdel-Khalek, 1998).

Προκειμένου οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι μπεντονίτες να αποκτήσουν καλύτερη διογκωσιμότητα, όπως επίσης και διάφορες άλλες χρήσιμες ιδιότητες, είναι απαραίτητη η ενεργοποίησή τους η μετατροπή τους δηλαδή σε νατριούχους σύμφωνα με τις αντιδράσεις :

- $\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na-μπεντονίτης}$
- $\text{Mg-μπεντονίτης} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{Na-μπεντονίτης}$



Εικόνα 7 Κατιόντα ασβεστίου και νατρίου υπο ανταλλάξιμη μορφή και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια σμεκτίτη (Bellingham, 2009).

Ως προς τη γένεσή τους χωρίζονται ως εξής:

- Κοιτάσματα μπεντονίτη τα οποία προέρχονται από διαγενετική μετατροπή της ηφαιστειακής υάλου.
- Κοιτάσματα μπεντονίτη τα οποία προέρχονται από υδροθερμική εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υάλου.
- Ιζήματα πλούσια σε σμεκτίτες, σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha, συνήθως από τη διάλυση των κλαστικών κόκκων αργιλοπυριτικών ορυκτών. Αυτή η τελευταία διαδικασία δεν απαιτεί υποχρεωτικά αρχικά πυροκλαστικά ή ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και παρατηρείται σε ξηρά κλίματα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτη και στιβενσίτη) σε μικρές περιεκτικότητες, με αποτέλεσμα η ποιότητα τους να είναι συνήθως χαμηλή καθώς και σεπιόλιθο και/ή πολυγορσκή (Christidis & Huff, 2009).

Κεφάλαιο 2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X – XRD

2.1 Εισαγωγή

Η Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) επιτρέπει την ακριβή ταυτοποίηση των διαφόρων αργιλικών και μη αργιλικών ορυκτών που υπάρχουν στα δείγματα και αποτελεί τη καλύτερη διαθέσιμη τεχνική για την ταυτοποίηση καθώς και τον ποσοτικό προσδιορισμό όλων των ορυκτών που υπάρχουν σε αργιλικά πετρώματα. Σε γενικές γραμμές, η αξιοποίηση των οπτικών και φυσικών χαρακτηριστικών ενός ορυκτού είναι σημαντική για την αναγνώριση της δομής ενός κρυστάλλου ή την ανάλυση των ορυκτών του φάσεων, αντίστοιχα. Οι τεχνικές, που εκμεταλλεύονται τις αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με την ύλη, όπως η περίθλαση, η απορρόφηση και η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας, αποτελούν ένα κύριο εργαλείο για τους ερευνητές που μελετούν τη δομή των υλικών (ASM Handbook, 1998). Αυτή η τεχνική προσφέρει τη δυνατότητα ακριβούς μέτρησης των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και της πλεγματικής δομής σε περίπλοκους κρυστάλλους. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των επιμέρους φάσεων του δείγματος, από τα πρώτα στάδια μέχρι το τελικό προϊόν, και να παρέχει πληροφορίες για τη φυσική κατάσταση του υλικού, όπως το μέγεθος κόκκων. Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτόπου, (*in situ*), βοηθώντας έτσι στην άμεση παρακολούθηση και ανάλυση των υλικών.

Μετρήσεις μπορούν να ληφθούν από κρυστάλλους μερικών μικρών μέχρι σύνολα από κρυστάλλους, παρόλο που το μέγεθος της περιοχής του δείγματος που θα εξετασθεί σπάνια υπερβαίνει 1cm^2 (Χρυσάνθου, 2010).

2.2 Ιδιότητες ακτίνων-X

Ιδιότητες των ακτίνων X είναι οι εξής (Χρυσάνθου, 2010) :

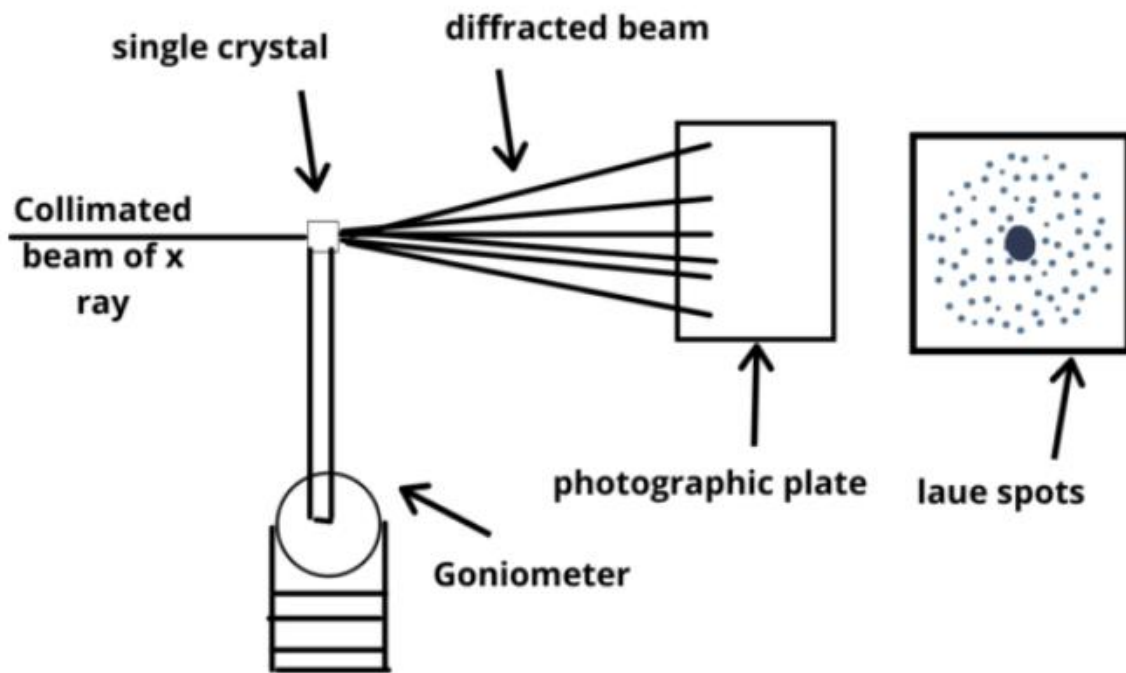
- Εκπέμπονται με συνεχές φάσμα, με το μικρό όριο μήκους κύματος να προσδιορίζεται από το δυναμικό του σωλήνα παραγωγής. Επίσης, παράγουν γραμμικό φάσμα χαρακτηριστικό των χημικών στοιχείων της πηγής.
- Εκπέμπονται σε ευθείες γραμμές ταχύτητας $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, παρόμοια με το φως.
- Απορροφώνται διαφορετικά κατά τη διέλευσή τους μέσα από ουσίες διαφορετικής σύστασης, πυκνότητας ή πάχους.
- Έχουν τη δυνατότητα να ιονίζουν αέρια.
- Επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών και υγρών υλικών.
- Έχουν την ικανότητα να αμαυρώνουν μια φωτογραφική πλάκα.
- Είναι ικανές να ελευθερώνουν φωτοηλεκτρόνια και να προκαλούν ανάκρουση ηλεκτρονίων.

- Μπορούν να προκαλέσουν βιολογικές αντιδράσεις, όπως την καταστροφή ζωντανών κυττάρων και την παραγωγή γενετικών μεταλλάξεων.
- Είναι αόρατες για το ανθρώπινο μάτι.
- Παραμένουν ανεπηρέαστες από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία.

2.3 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και εξίσωση Bragg

Η περίθλαση, περιγράφεται στη φυσική, ως το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και θα πρέπει να ισχύει ο περιορισμός $d \leq \lambda$. Ο Max von Laue πρότεινε ότι θα ήταν δυνατό ένας φυσικός κρύσταλλος να αποτελέσει ένα είδος τρισδιάστατου φράγματος περίθλασης των ακτίνων X αφού η διάταξη των ατόμων στον κρύσταλλο μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία ισαπέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å. Ως συνέπεια αυτού, μια δέσμη ακτίνων X θα μπορούσε να υποστεί σκέδαση, να απορροφηθεί και να εκπεμφθεί εκ νέου, από μεμονωμένα άτομα του κρυστάλλου (Young, 1994). Κατά την πρόσκρουση των ακτίνων-X στην κρυσταλλική επιφάνεια, παρατηρείται ότι ένα μέρος αυτών σκεδάζεται από τα άτομα που ανήκουν στο πρώτο επίπεδο της κρυσταλλικής δομής. Αντίστοιχα, ένα άλλο μέρος των ακτίνων σκεδάζεται από τα άτομα του δεύτερου επιπέδου, ενώ ένα μικρότερο μέρος σκεδάζεται από τα άτομα του τρίτου επιπέδου και ούτω καθεξής. Τέλος, ένα σημαντικό ποσοστό των ακτίνων απορροφάται από τον ίδιο τον κρύσταλλο.

Η διάταξη των ατόμων στο πλέγμα επιφέρει ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ των σκεδαζόμενων ακτίνων-X. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης λόγω αλληλο-εξουδετέρωσης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δεν παρατηρείται απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενισχυτική συμβολή από τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα του κρυστάλλου. Για να συμβάλουν οι διάφορες ανακλάσεις θα πρέπει οι διαφορές στις πορείες να είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους λ των ακτίνων-X. (Bragg & Bragg, 1913).



Εικόνα 8 Σκέδαση ακτίνων-Χ και αποτύπωμα κρυστάλλου (Young, 1994).

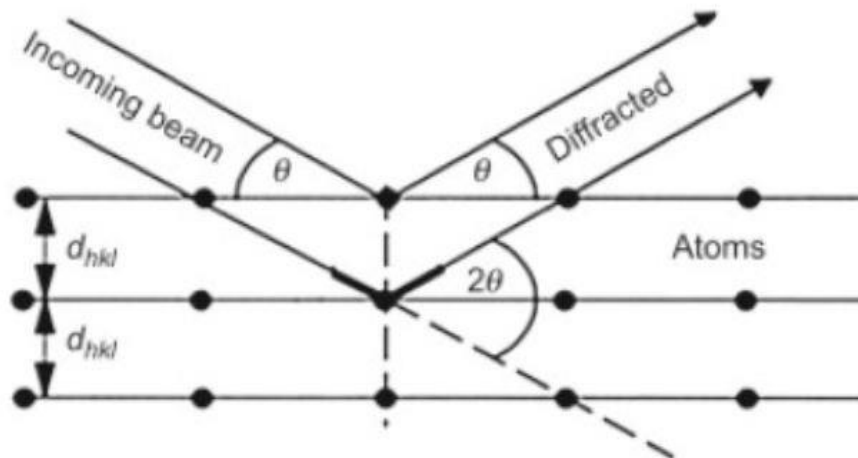
Όπως παρατηρείται και στην παραπάνω εικόνα οι περισσότερες ακτίνες Χ διέρχονται διαμέσου ενός μονοκρυστάλλου (single crystal) χωρίς να σκεδαστούν. Ορισμένες όμως υφίστανται σκέδαση, και έρχονται σε κατάσταση συμβολής. Με τον τρόπο αυτόν η φωτογραφική πλάκα (photographic plate) εκτίθεται σε ένα διαμόρφωμα που σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, το οποίο και αποτυπώνει (Young, 1994).

Γενικά η τεχνική χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής. Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου της σκέδασης ή συνθήκη του Bragg, που συνδέει το μήκος κύματος, λ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης, θ , και την πλεγματική απόσταση (interplanar distance), d μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο. Ο νόμος του Bragg περιγράφεται από την εξίσωση:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (n=0,1,2,3\dots)$$

- n είναι μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα.
- λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας
- d η απόσταση μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ η γωνία πρόσπτωσης (ή ανάκλασης) στο κρυσταλλικό επίπεδο.

Η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση, ωστόσο είναι γνωστή και μετράται απευθείας μετά την διεξαγωγή του πειράματος. Το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι και αυτό γνωστό και εξαρτάται από το υλικό της καθόδου που εκπέμπει την ακτινοβολία. Το μόνο μέγεθος που μένει να υπολογιστεί είναι η απόσταση των πλεγματικών επιπέδων d .



Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων. (Λιτσαρδάκης, 2004)

Κεφάλαιο 3 Μέθοδος Rietveld

3.1 Ορισμός μεθόδου Rietveld

Η μέθοδος Rietveld είναι μία μέθοδος XRD για ημι-ποσοτικό προσδιορισμό των φάσεων σε ένα υλικό. Η προέλευση του ονόματος προέρχεται από τον Ολλανδό επιστήμονα Rietveld, ο οποίος πρωτοεισήγαγε τη μέθοδο το 1967 και την πραγματοποίησε το 1969. Είναι γενική για όλους τους τύπους των υλικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επικαλυπτόμενες ανακλάσεις. Έτσι κατέστη δυνατή η ποσοτική ανάλυση υλικών που δεν σχηματίζουν μονοκρυστάλλους, ακόμα και όταν είναι πολύπλοκα με χαμηλή συμμετρία.

3.2 Περιγραφή μεθόδου

Η βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι η ελαχιστοποίηση της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών ακτινοδιαγραμμάτων, με τη ρύθμιση διάφορων παραμέτρων. Αυτές οι παράμετροι περιλαμβάνουν τις ποσότητες των φάσεων, τους παράγοντες κλίμακας, τους παράγοντες σχήματος και άλλες παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τη δομή του υλικού.

Η διαδικασία βελτιστοποίησης περιλαμβάνει την επίλυση ενός μη γραμμικού προβλήματος βελτιστοποίησης. Κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης της μεθόδου Rietveld, το πειραματικό ακτινοδιάγραμμα προσαρμόζεται σε ένα θεωρητικό μοντέλο, προσαρμόζοντας τις παραμέτρους του μοντέλου προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ τους. Αυτή η διαδικασία δίνει τη δυνατότητα για την ποσοτικοποίηση των φάσεων και την ανάκτηση πληροφοριών σχετικά με τη δομή του υλικού. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η προσαρμογή χρησιμοποιείται ένα σύνολο παραμέτρων. Έτσι πραγματοποιείται η λύση ενός μη γραμμικού προβλήματος βελτιστοποίησης:

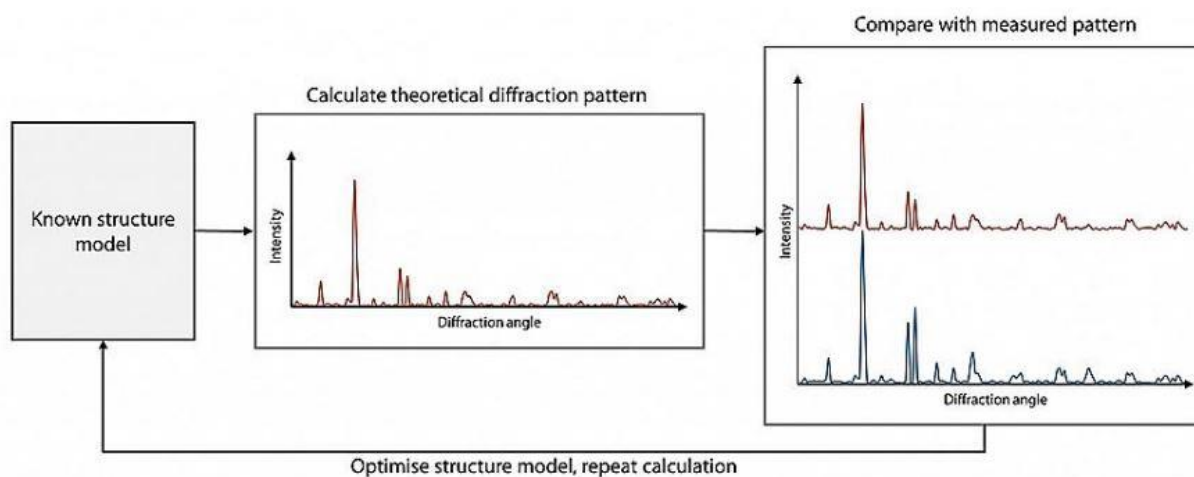
$$S = \sum_i^L w_i (y_i - y'_i)^2$$

όπου :

- W_i : Η περιεκτικότητα μιας φάσης i του δείγματος
- Y_i : Η πειραματική ένταση σε counts του σημείου αυτού i
- Y'_i : Η υπολογισμένη ένταση σε counts του σημείου i με το κρυσταλλογραφικό μοντέλο
- L : Ο συνολικός αριθμός των φάσεων του δείγματος

Η ελαχιστοποίηση γίνεται με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων Newton-Raphson.

Χάρης τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων, γίνεται υπολογισμός της έντασης σε κάθε σημείο $\Delta 2\theta$. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βελτιστοποίησης των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κρυσταλλική δομή, τον θόρυβο και το σχήμα της ανάκλασης. Η βελτιστοποίηση αυτή εκτελείται μέχρι το θεωρητικό μοντέλο XRD, το οποίο βασίζεται σε ένα δομικό μοντέλο, να είναι πλήρως συμβατό με το πειραματικό ακτινοδιάγραμμα, σε μια διαδικασία γνωστή ως «profile fitting». Είναι σημαντικό να είναι γνωστές όλες οι φάσεις του δείγματος, καθώς το αποτέλεσμα καλύπτει το σύνολο του δείγματος, είναι εκφρασμένο σε ποσοστά και απαιτεί πλήρη ταύτιση με το πειραματικό ακτινοδιάγραμμα (Doebelin & Kleeberg, 2015).



Εικόνα 10 Σύγκριση θεωρητικού με πειραματικού μοντέλου (Bish & Howard, 1988)

Για να εφαρμοστεί η παραπάνω μέθοδος με επιτυχία, είναι ζωτικής σημασίας να περιοριστούν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ένταση των κορυφών στο ελάχιστο. Για να επιτευχθεί αυτός ο στόχος, τα δείγματα, όπως οι άργιλοι και επομένως ο μπεντονίτης, λειοτριβούνται κάτω από τα 10 μm . Αυτό γίνεται με σκοπό να περιοριστεί η ανομοιογένεια στο μέγεθος των κόκκων, η μικροαπορρόφηση, και οι επιφάνειες των κόκκων που μπορεί να οδηγήσουν σε "εκλεκτικό προσανατολισμό".

Επιπλέον, για τη μείωση του «εκλεκτικού προσανατολισμού», επιλέγεται η κατασκευή δειγματοφορέων που επιτρέπουν την πλήρωση από το πλάι (side loading). Η βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$) αποτελεί ένα ανεξάρτητο σημείο παρατήρησης. Αυτή η υπόθεση δεν επηρεάζεται από τυχόν παρεμβολές, δηλαδή από περιπτώσεις όπου διάφορες φάσεις έχουν κοινές κορυφές, δημιουργώντας συμβολή στα σημεία αυτά (Doebelin & Kleeberg, 2015). Η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του ακτινογραφήματος περιλαμβάνει τις εντάσεις όλων των πιθανών ανακλάσεων μιας ή περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος μας στο συγκεκριμένο σημείο ($\Delta 2\theta$) και την ένταση του θορύβου (background). Η σχέση που δίνει την ένταση Y_i σε κάθε σημείο του ακτινογραφήματος ($\Delta 2\theta$) δίνεται παρακάτω :

$$Y_i(c) = S * \sum hkl L_{hkl} * |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) * P_{hkl} * A * p_{hkl} + Y_{bi}$$

όπου

- S= Συντελεστής προσαρμογής
- $2\theta_i$ είναι η γωνία που σχηματίζει το επίπεδο του δείγματος με τον απαριθμητή.
- $2\theta(hkl)$ είναι η γωνία Bragg, η οποία συνδέεται με την ενδοπλεγματική απόσταση d σύμφωνα με τη σχέση του Bragg, $2d \cdot \sin(\theta(hkl)) = \lambda$ όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X.
- $L(hkl)$ = Συντελεστής Lorentz και polarization factor, με $L(hkl) = \frac{1 + MC \cdot \cos^2(2\theta(hkl))}{2 \sin^2 \theta(hkl) \cdot \cos(\theta(hkl))}$ και MC είναι μια παράμετρος διόρθωσης της έντασης λόγω του μονοχρωμάτορα.
- $F(hkl)$ = Παράγων δομής $= F(hkl) = \sum_{j=1}^n f(j) * e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) - k}$
- $f(j)$ = Ατομικός παράγων σκέδασης και x_j, y_j, z_j = συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα
- $P(hkl)$ = Συντελεστής προσανατολισμού
- $P(hkl)$ = Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης
- A= συντελεστής απορρόφησης
- Y_{bi} = Ένταση θορύβου (background) στη θέση i
- Φ = Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Με (hkl) συμβολίζουμε τους δείκτες Miller της οικογένειας των επιπέδων που δημιουργούν την ανάκλαση k. Οι δείκτες και οι σταθερές (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*) του αντιστρόφου πλέγματος συνδέονται με τη σχέση:

$$\frac{1}{d^2} = A * h^2 + B * k^2 + C * l^2 + D * k * l + E * h * l + F * h * k$$

όπου:

- $A = (a^*)^2$
- $B = (b^*)^2$
- $C = (c^*)^2$
- $D = 2b^*c^* \cos(\alpha^*)$
- $E = 2a^*c^* \cos(\beta^*)$
- $F = 2a^*b^* \cos(\gamma^*)$

3.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της μεθόδου

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Rietveld εντοπίζονται στις απλές, συμβατικές βελτιστοποιήσεις δομής κοινών προτύπων περίθλασης. Αυτό επιτυγχάνεται όταν :

- Έχουμε να κάνουμε με ουσίες σε μονή φάση (μονοφασικές ουσίες).
- Είναι διαθέσιμο το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής που εξετάζεται.
- Το υπόβαθρο είναι απλό και εύκολο να περιγραφεί με μαθηματική συνάρτηση.
- Η συνάρτηση προφίλ (profile function) είναι γνωστή.
- Ο τύπος, οι διαστάσεις και η συμμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας των φάσεων είναι γνωστές σε ένα βαθμό (Will, 2006).

Ένας σημαντικός περιορισμός της μεθόδου είναι πάντα η αναγκαιότητα ύπαρξης ενός μοντέλου δομής για κάθε φάση. Συνεπώς, η ανάλυση δεν είναι εφικτή εάν δεν υπάρχει το αντίστοιχο θεωρητικό μοντέλο για τη συγκεκριμένη φάση.

Η ποσοτικοποίηση δεν είναι εφικτή όταν τμήματα της κρυσταλλικής δομής μιας ή περισσότερων φάσεων έχουν υποστεί καταστροφή. Έτσι, οποιαδήποτε χημική επεξεργασία του δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές ή καταστροφή μέρους της κρυσταλλικής δομής, μειώνοντας την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων.

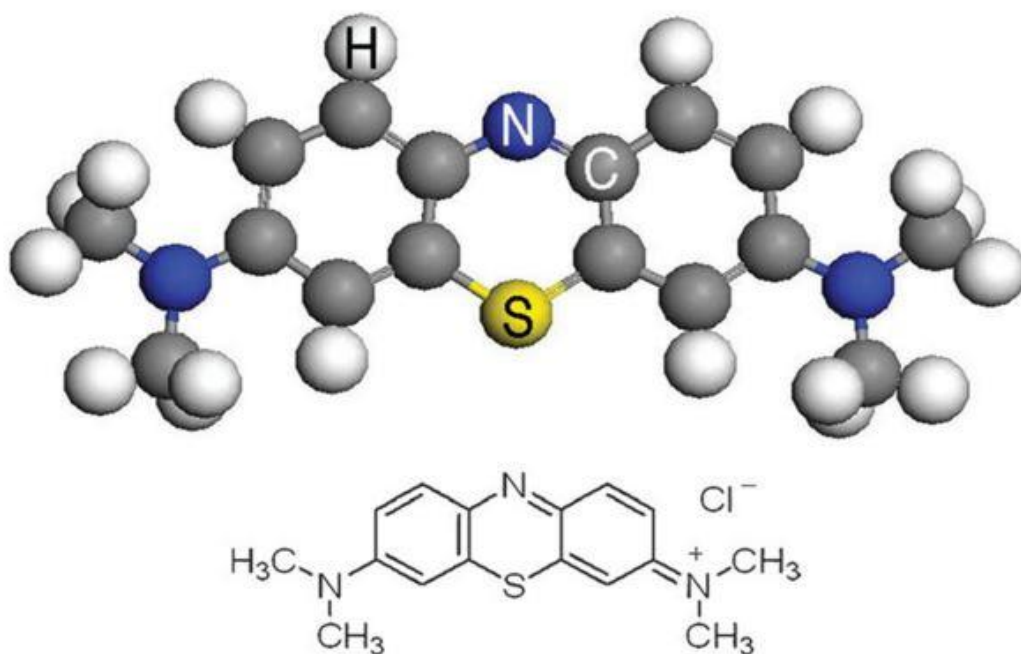
Η ποσοτικοποίηση της άμορφης φάσης επιτυγχάνεται μόνο με την εισαγωγή ενός εσωτερικού προτύπου, υποθέτοντας ότι η διαφορά από το 100% οφείλεται στην άμορφη φάση. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του μπεντονίτη, η υπολογιστική ακρίβεια της πραγματικής άμορφης φάσης είναι δύσκολη λόγω της υγρασίας και του φαινομένου της «τουρμποστατικής αταξίας» (turbostratic disorder), τα οποία μπορούν να εκληφθούν ως άμορφα (Wang, Ufer, & Kleeberg, 2018). Η «τουρμποστατική αταξία» είναι μια έννοια που σχετίζεται με την μη κανονική κατανομή των σωματιδίων σε ένα σύστημα, όπου οι σωματίδια εμφανίζουν τυχαίες κατευθύνσεις. Είναι συνήθως συνδεδεμένη με την τυχαιότητα και την απουσία καθοδήγησης στην κίνηση των σωματιδίων.

Η παρουσία θορύβου επικαλύπτει τις εξαιρετικά «μικρές κορυφές» ορυκτών που υπάρχουν σε εξαιρετικά χαμηλές περιεκτικότητες στο δείγμα. Επομένως, λογικό είναι να μην είναι δυνατό να μπορούν να υπολογιστούν αυτές οι κορυφές με τη χρήση της μεθόδου.

Κεφάλαιο 4 Κυανό του Μεθυλενίου

4.1 Ορισμός Κυανού του Μεθυλενίου

Το κυανό του μεθυλενίου (methylene blue, MB) αποτελεί μια ετεροαρωματική, υδατοδιαλυτή χρωστική ουσία που ανήκει στην κατηγορία των βασικών χρωστικών. Αυτή η κατηγορία χαρακτηρίζεται από τις κατιονικές της ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου ή θείου στη χημική της δομή. Έχει διεθνή ονομασία methylthioninium chloride με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3S$. Η MB έχει μοριακό βάρος 319,85 g/mol και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στο ορατό φάσμα στα 663 nm. (Sahu, Pahi, Sahu, Sahu, & Patel, 2020). Το χημικό όνομα του κυανού του μεθυλενίου (methylene blue) σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) είναι: 3,7-Δις(διμεθυλαμινο)-5-φαινοθειαζινίου χλωρίδιο με δείκτη χρώματος (CI) 52015 (Albayati, Sabri, & Alazawi, 2016). Η εμφάνιση του είναι ως μία σκοτεινή πράσινη στερεή ουσία που διαλύεται στο νερό για να δώσει ένα μπλε διάλυμα. Το μοντέλο και η δομή του MB παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 11 Χημική δομή κυανού του μεθυλενίου (Zhang, Zhang, Lei, & Pan, 2011).

4.2 Εφαρμογές και χρήσεις Κυανού του Μεθυλενίου

Το κυανό του μεθυλενίου (Methylene Blue, MB) είναι μια πολύπλευρη χημική ουσία με πολλές εφαρμογές και χρήσεις σε διάφορους τομείς, όπως η ιατρική, η βιοχημεία, η βιολογία, και η χημεία. Ορισμένες από τις κύριες εφαρμογές του MB περιλαμβάνουν:

- **Ιατρικές Εφαρμογές:** Το MB έχει πολλές χρήσιμες ιδιότητες που επεκτείνονται σε βιοϊατρικές εφαρμογές και χρησιμοποιείται ως αποτελεσματικός θεραπευτικός παράγοντας για τη θεραπεία της αναιμίας, της ελονοσίας και του οισοφάγου Barrett ενώ έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στην ανθρώπινη και κτηνιατρική ιατρική για διάφορες διαγνωστικές και θεραπευτικές διαδικασίες ενώ έχει επιδειχθεί ότι έχει θετική επίδραση σε καταστάσεις όπως οι νευροπάθειες και η νευροδερματίτιδα (Dao, Whang, Shankar, & Wang, 2020).
- **Βιοχημικές Εφαρμογές:** Μέσα από τον τομέα της ανάλυσης DNA χρησιμοποιείται στη βιοχημεία ως μέσο για την αξιολόγηση και την ανάλυση διαφόρων γονιδιωματικών μηχανισμών (Vardevanyan, Antonyan, Parsadanyan, Shahinyan, & Hambardzumyan, 2013).
- **Χρήση στη Χημεία και τη Βιολογία:** Χρησιμοποιείται ως δείκτης σε χημικές αναλύσεις και δοκιμές. Επιπλέον χρησιμοποιείται για την ανάλυση και την εξέταση της δομής και λειτουργίας των κυττάρων, καθώς είναι ικανό να διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες και να προκαλεί αλλαγή στο χρώμα του σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα. (Tuite & Kelly, 1993)
- **Ιοντοανταλλαγή με Αργιλικά Ορυκτά:** Η χρησιμότητα του κυανού του μεθυλενίου στη βιομηχανία και την έρευνα οφείλεται στην ικανότητά του να απορροφά και να δεσμεύει κατιόντα στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών, όπως ο σμεκτίτης, μέσω της διαδικασίας ιοντοανταλλαγής. Σε αυτή τη διαδικασία, τα κατιόντα στην επιφάνεια του ορυκτού αντικαθίστανται από τα κατιόντα του MB στο περιβάλλον. Η προσρόφηση του MB προκαλεί την αλλαγή του χρώματος του αργιλικού ορυκτού σε μπλε, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της χημικής αλληλεπίδρασης και της πρόσδεσης της χρωστικής. Αρχικά, η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια των μοντιμοριλλονιτών, όπου η MB συσσωματώνεται και στη συνέχεια μεταναστεύει στην ενδοστρωματική περιοχή τους. Αυτή η διαδικασία επηρεάζεται από τη δομή του σμεκτίτη, το μέγεθος των σωματιδίων του και την κατανομή του φορτίου ανάμεσα στα φύλλα. Η ικανότητα του σμεκτίτη να ανταλλάσσει ιόντα με το MB καθιστά αυτή την αλληλεπίδραση ιδιαίτερα χρήσιμη στην ανάλυση των ιοντικών ικανοτήτων των αργιλικών ορυκτών. (Lagaly, Bergaya, & Vayer, 2006)

4.3 Συσσωματώματα Κυανού του Μεθυλενίου

Οι χρωστικές ουσίες εμφανίζουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα όταν παρουσιάζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ένα φαινόμενο που επηρεάζεται και από την ίδια τη φύση της καθαρής χρωστικής (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018). Αυτά τα συσσωματώματα μπορεί να είναι διμερή, τριμερή ή ακόμα και μεγαλύτερα πολυμερή (Madejoná, Bujdák, Janek, & Komadel, 1998). Η δημιουργία αυτών των συσσωματωμάτων εξαρτάται κυρίως από την υδροφοβικότητα των μορίων της χρωστικής ουσίας και τις δυνάμεις Van der Waals που δρουν μεταξύ τους (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018).

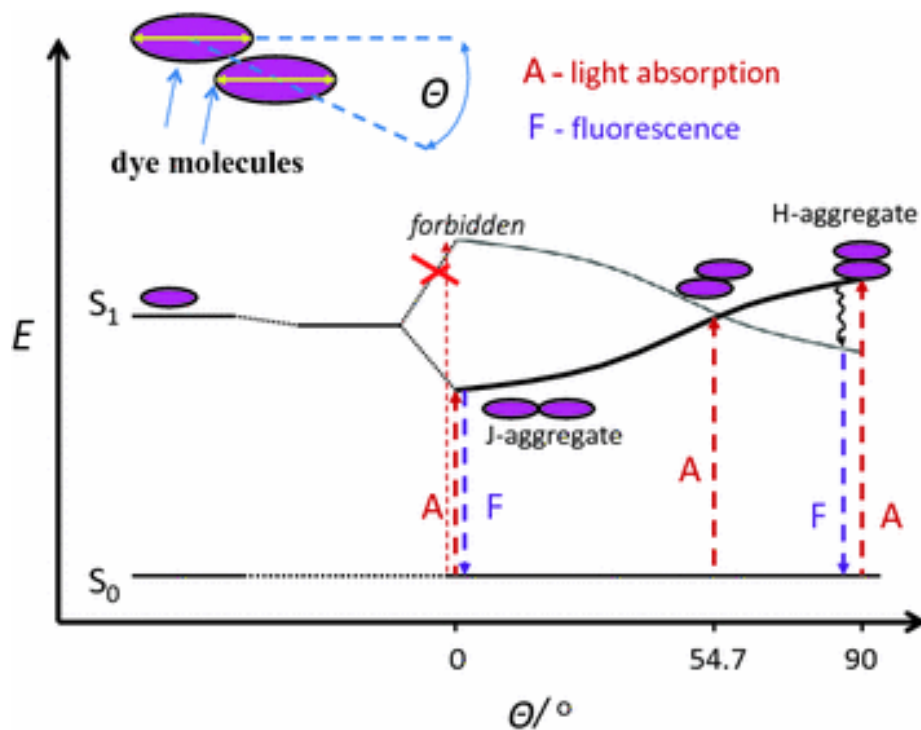
Επιπλέον, η έρευνα έχει δείξει ότι η διάταξη των μορίων της χρωστικής στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως το φυσικοχημικό περιβάλλον του ορυκτού, την κατανομή του μεγέθους σωματιδίων, τη φύση του ανταλλάξιμου κατιόντος, τον βαθμό διόγκωσης της αργίλου στο νερό, καθώς και την ίδια τη χημική δομή και τον προσανατολισμό της χρωστικής σε σχέση με την επιφάνεια του ορυκτού (π.χ. παρουσία ή απουσία μορίων νερού). Τα συσσωματώματα επηρεάζουν την διαλυτότητα, τις οπτικές ιδιότητες και τη βιολογική δραστηριότητα του κυανού του μεθυλενίου. (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018). Τα δύο είδη συσσωματωμάτων του κυανού του μεθυλενίου είναι τα H-συσσωματώματα και τα J-συσσωματώματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από τη γωνία θ που σχηματίζουν τα γειτονικά μόρια μεταξύ τους (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018).

4.3.1 H-συσσωματώματα

- Στα H-συσσωματώματα (ή Head-to-tail συσσωματώματα), οι γειτονικές χρωστικές μονάδες σχηματίζουν γωνία θ περίπου 180° .
- Τα H-συσσωματώματα είναι πιο σταθερά και αποτελούνται συνήθως από μεγαλύτερο αριθμό μονομερών χρωστικών μονάδων που συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις παραγοντικής φορτίωσης και ιοντικής σχέσης.

4.3.2 J-συσσωματώματα

- Τα J-συσσωματώματα (ή Head-to-head συσσωματώματα) χαρακτηρίζονται από γωνία θ γύρω από 0° ή πολύ κοντά σε αυτό, συνεπώς οι γειτονικές χρωστικές μονάδες είναι πιο κοντά μεταξύ τους.
- Αυτό το είδος συσσωματωμάτων είναι λιγότερο σταθερό σε σχέση με τα H-συσσωματώματα και μπορεί να παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση στη δομή του, εξαρτώμενη από το περιβάλλον (όπως θερμοκρασία, pH, ιοντική δύναμη κλπ.).



Εικόνα 12 Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού του εξιτονίου και της ηλεκτρονιακής κατάστασης των συσσωματωμάτων της χρωστικής ανάλογα με την γωνία θ των μορίων της χρωστικής ουσίας. Στις $54,7^\circ$ μοίρες ισχύει ότι η ενέργεια διαχωρισμού του εξιτονίου είναι ίδια με αυτή στην κατάσταση του μονομερούς μορίου. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια του εξιτονίου δεν είναι αρκετά μεγάλη για να υπερβεί το όριο της απαγορευμένης ζώνης, η οποία αντιπροσωπεύεται από τη γκρι γραμμή. (Kawamata, Suzuki, & Tominaga, 2018)

4.4 Κυανό του Μεθυλενίου και Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής

Η συσσωμάτωση του κυανού του μεθυλενίου στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των γειτονικών κατιόντων της προσροφημένης χρωστικής ουσίας, η οποία σχετίζεται με την κατανομή του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια των αργιλικών στρωμάτων. Εκτός από την επίδραση του ηλεκτρικού φορτίου, η αναλογία τετραεδρικού και οκταεδρικού φορτίου επηρεάζει σημαντικά τη συσσωμάτωση του MB στα αργιλικά ορυκτά. (Madejova, Bujdák, Janek, & Komadel, 1998)

Μελέτες έχουν δείξει ότι το φορτίο της κρυσταλλικής δομής επηρεάζει το φάσμα απορρόφησης και φθορισμού του MB σε αραιά υδατικά αιωρήματα αργιλικών ορυκτών. Σε μοντομιλλονίτες με τεχνητά μειωμένο φορτίο, οι σμεκτίτες με υψηλό ΦΚΔ που προσροφούν μεγάλες ποσότητες κατιόντων MB ευνοούν τον σχηματισμό H-συσσωματωμάτων. Όταν η πυκνότητα του φορτίου μειώνεται, η ποσότητα των H-συσσωματωμάτων μειώνεται, ενώ αυξάνεται η αντίστοιχη ποσότητα των μονομερών. Σμεκτίτες με υψηλό ΦΚΔ ευνοούν τον σχηματισμό H και J-συσσωματωμάτων, ενώ σε σμεκτίτες με χαμηλό φορτίο επικρατούν μονομερή της χρωστικής. Αυτή η διαφοροποίηση επιτρέπει τη χρήση της φασματομετρίας του MB για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του ΦΚΔ στους σμεκτίτες. (Schoonheydt & Johnston, 2011).

Κεφάλαιο 5 Πειραματική Διαδικασία

5.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 16 δείγματα μπεντονίτη. Η προέλευση αυτών των δειγμάτων ήταν από την Ελλάδα (Μήλος και Κίμωλος) Ινδία, Βουλγαρία, και Κίνα. Η πλειοψηφία των δειγμάτων ήταν ασβεστούχα ενώ τέσσερα από αυτά ήταν μερικώς ενεργοποιημένα.

Πίνακας 1 Δείγματα μπεντονίτη και προέλευση δειγμάτων

A/A	Δείγματα	Προέλευση
1	CaBen FLB LOT.368 milled	Βουλγαρία
2	B.15369/05	Άγνωστη προέλευση
3	Bentonite BCAR O milled	Βουλγαρία
4	CaBen FLB LOT.201 milled	Βουλγαρία
5	B.15201/3 (Μερικώς Ενεργοποιημένο)	Μήλος
6	B.03086/8	Μήλος
7	B.13636/2 (Μερικώς Ενεργοποιημένο)	Μήλος
8	B.13636/3 (Μερικώς Ενεργοποιημένο)	Μήλος
9	B.03112/1 (Μερικώς Ενεργοποιημένο)	Μήλος
10	B5 (IMERYS)	Ινδία
11	B4 (IMERYS)	Ινδία
12	B2 (IMERYS)	Ινδία
13	KINEZIKOS MIPENTONITHS	Κίνα
14	B4	Κίμωλος
15	B3	Κίμωλος
16	B7	Κίμωλος



Εικόνα 13 Απεικόνιση δειγμάτων μπεντονίτη της παρούσας διπλωματικής

Τα δείγματα μπεντονίτη εξετάστηκαν με τις παρακάτω πειραματικές μεθόδους:

- Περιθλασιμετρία ακτινών-X
- Μέθοδος προσρόφησης νερού κεραμικής πλάκας – Plate test
- Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου

5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

5.2.1 Εισαγωγή

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) αποτελεί ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών σε δείγματα, προσφέροντας αξιόπιστα αποτελέσματα. Η περιθλασιμετρία ακτίνων X επιλέχθηκε για την εξέταση των 16 δειγμάτων μπεντονιτών, παρέχοντας λεπτομερή αναφορά σχετικά με τη σύσταση των αργιλικών πετρωμάτων. Η μεθοδολογία είναι ουσιαστικά μια αναβαθμισμένη εκδοχή της μεθόδου που προτείνουν οι (Brown & Brindley, 1980) και (Moore & Reynolds, 1997)), παρέχοντας πιο σύγχρονα εργαλεία για την επεξεργασία και ανάλυση των δεδομένων.

5.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

1. Αρχικά τα δείγματα λειοτριβήθηκαν ώστε να μειωθεί το μέγεθος κόκκων ($<10\mu\text{m}$) για ακριβείς μετρήσεις.
2. Το λειοτριβημένο εισήχθη σταδιακά στο έγκοιλο ενός δειγματοφορέα ώστε να δημιουργηθεί μια επίπεδη επιφάνεια με τη βοήθεια μιας μεταλλικής σπάτουλας και ενός υάλου όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 14 Διαδικασία προετοιμασίας δείγματος για XRD

3. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Κατά την εισαγωγή των δειγμάτων στον δειγματοφορέα το δείγμα «αφέθηκε» απλά να πέσει με τη σπάτουλα μέσα ώστε να επιτευχθεί τυχαίος προσανατολισμός.



Εικόνα 15 Δείγματα έτοιμα για XRD

4. Στη συνέχεια τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων-X (Τύπου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker). Το περιθλασίμετρο περιλαμβάνει διάφορες βασικές μονάδες, συμπεριλαμβανομένων της λυχνίας ακτίνων-X, της μονάδας παραγωγής υψηλής τάσης, του απαριθμητή ακτίνων-X, του γωνιόμετρου, της ηλεκτρονικής μονάδας επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων, και της μονάδας του υπολογιστή.



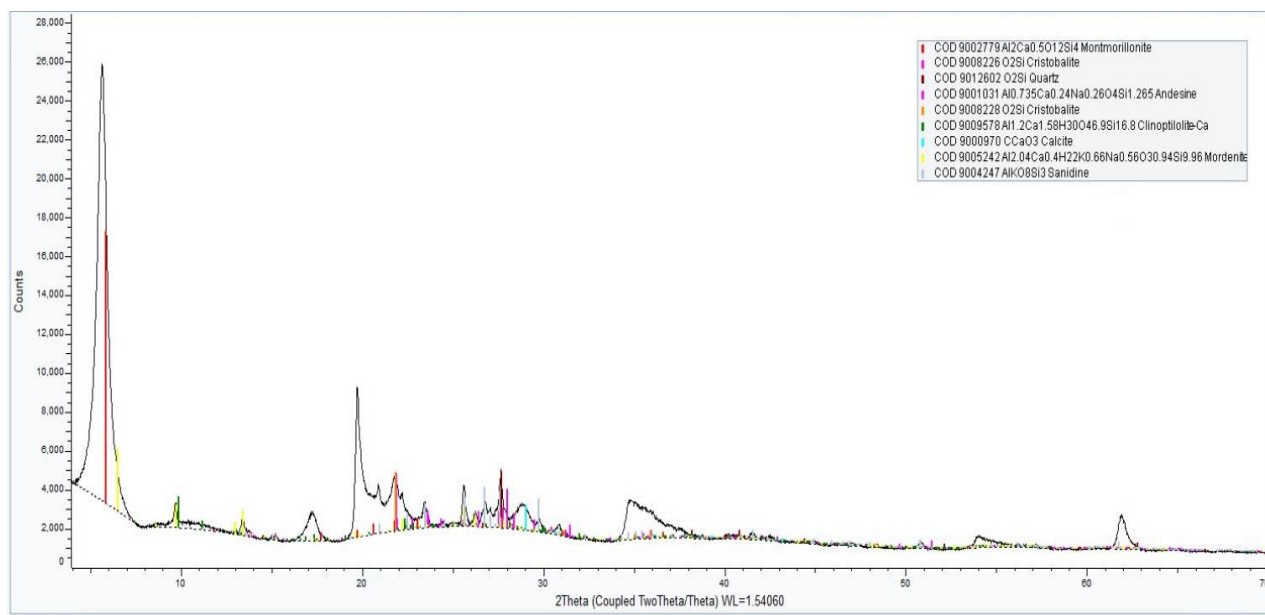
Εικόνα 16 Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) Bruker AXSD8 ADVANCE

5.2.3 Ποιοτική ανάλυση

Η ανάλυση των ακτινογραφημάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση λογισμικού EVA DiffracPlus. Με τη χρήση του λογισμικού ταυτοποιούνται τα διάφορα ορυκτά που υπάρχουν σε κάθε δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται όταν:

- Γνωρίζουμε ότι στο δείγμα που εξετάζεται ποια ορυκτά μπορούμε να περιμένουμε. Στον μπεντονίτη που εξετάζεται στη παρούσα διπλωματική αναμένεται η ύπαρξη σμεκτίτη, χαλαζία κλπ
- Γνωρίζουμε το αντίστοιχο d (απόσταση πλεγματικών επιπέδων) κάθε ορυκτού. Για παράδειγμα το d_{001} του σμεκτίτη όπως και προαναφέρθηκε στο θεωρητικό υπόβαθρο, είναι $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$ για τους ασβεστούχους και $12,6 \text{ \AA}$ για τους νατριούχους σμεκτίτες.

Έτσι σε ένα ακτινογράφημα, το οποίο είναι ένα διάγραμμα στο οποίο ο κατακόρυφος άξονας αναφέρεται στην ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας ενώ ο οριζόντιος άξονας αναφέρεται στην τιμή της γωνίας του γωνιόμετρου του μηχανήματος (2θ), παρατηρούνται πολλές κορυφές (peaks) τα οποία είναι ανακλάσεις που ανήκουν σε διάφορα ορυκτά. Κάθε ανάκλαση είναι και ένα διαφορετικό ορυκτό. Για παράδειγμα στο παρακάτω δείγμα (B4) η πρώτη ανάκλαση αντιστοιχεί στον μοντμοριλλονίτη-(smectite $1\text{Na}/2\text{Ca}$). Οι ανακλάσεις των άλλων ορυκτών αντιστοιχούν στις άλλες χρωματιστές γραμμές που και επιβεβαιώνουν με αυτόν τον τρόπο την ύπαρξη των αντίστοιχων ορυκτών. Σε κάθε διάγραμμα καταγράφονται στην πάνω δεξιά πλευρά τα παρόντα ορυκτά και το χρώμα κάθε γραμμής που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή και αναδεικνύει το ανάλογο ορυκτό αντίστοιχα.



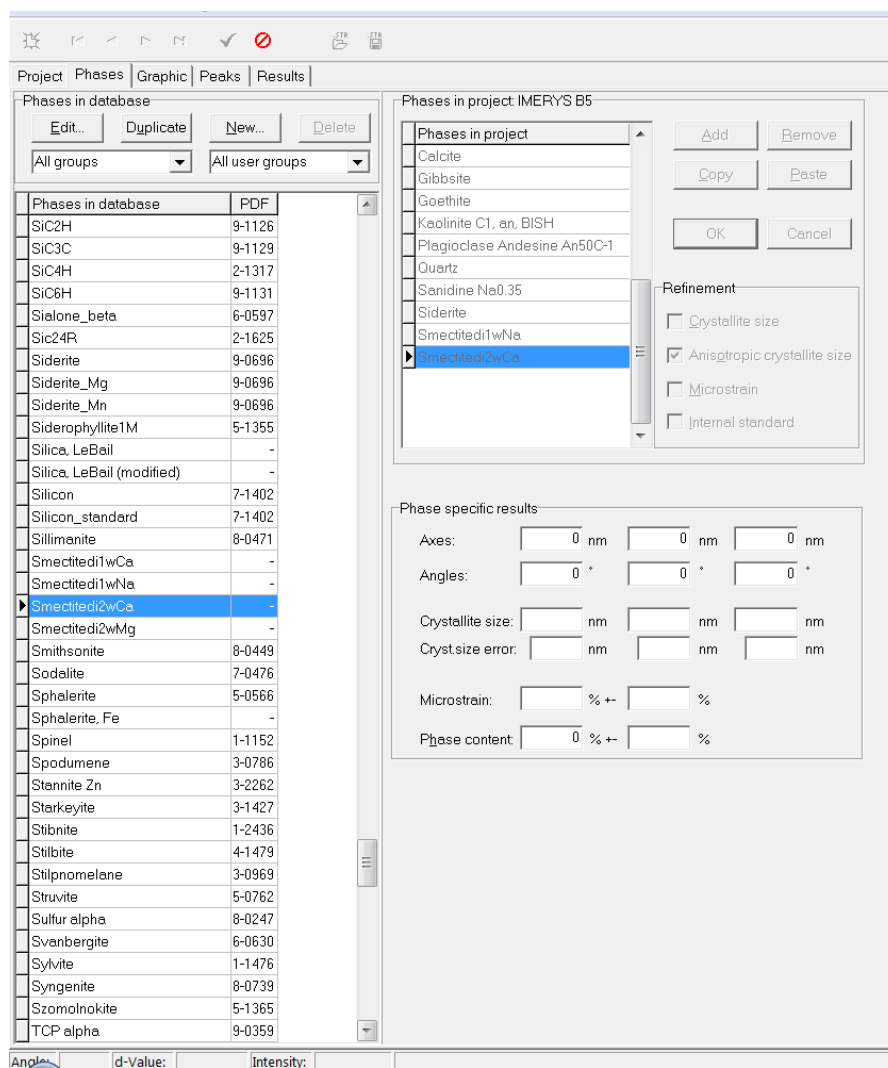
Εικόνα 17 Ακτινογράφημα δείγματος B4.

5.2.4 Ποσοτική ανάλυση

Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα AutoQuan, το οποίο χρησιμοποιεί τον κώδικα BGMN και προσδιορίζει τις περιεκτικότητες των ορυκτών που περιλαμβάνονται στα δείγματα.

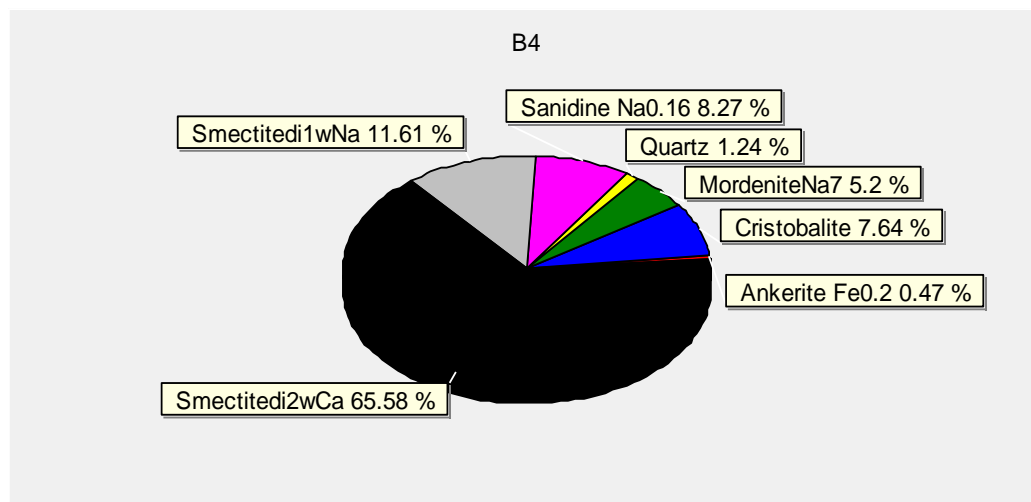
Πιο συγκεκριμένα:

1. Αφού ολοκληρωθεί η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων (ποιοτική ανάλυση) εισάγεται το αρχείο του ακτινογραφήματος στο πρόγραμμα AutoQuan και σταδιακά γίνεται η προσθήκη των ορυκτών φάσεων που έχουν προσδιοριστεί ποιοτικά όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα :

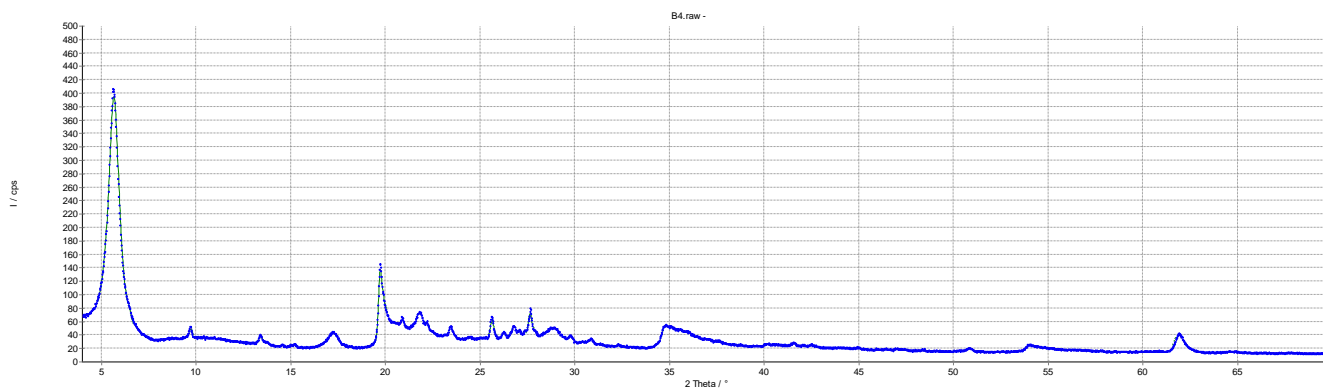


Εικόνα 18 Φύλλο εργασίας και επιλογή/εισαγωγή ορυκτών στο πρόγραμμα AutoQuan για το δείγμα Imerys B5.

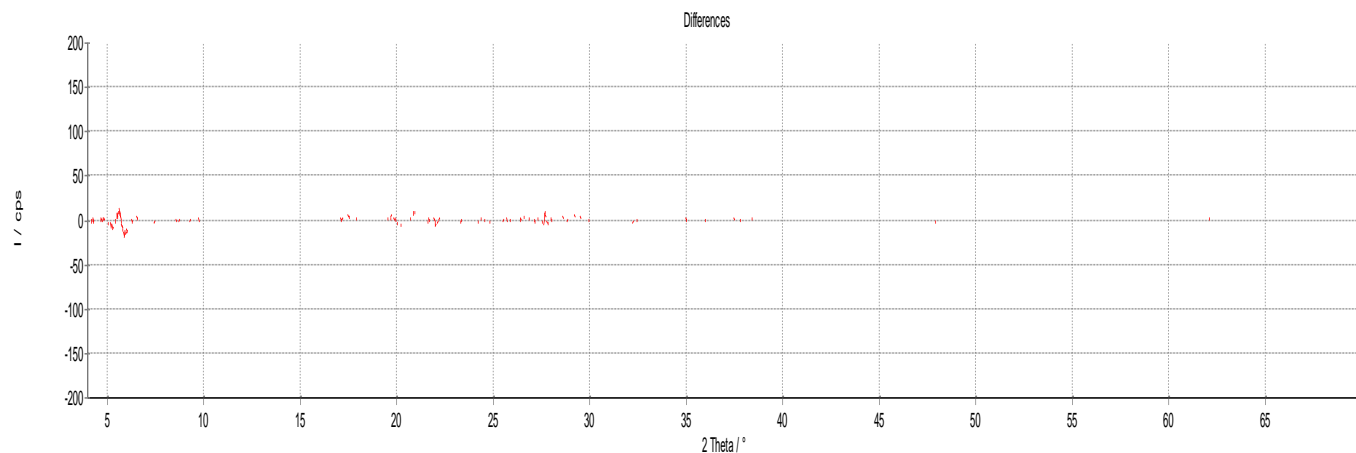
2. Μετά την ολοκλήρωση της ανάλυσης προκύπτουν τρία διαγράμματα. Το πρώτο είναι διάγραμμα τύπου «πίτας» με τα ποσοστά των διαφόρων ορυκτών στο δείγμα. Το δεύτερο παρουσιάζει μαζί το μοντέλο ακτινογραφήματος που προσομοιάζει το θεωρητικό ακτινογράφημα και το πειραματικό ακτινογράφημα και το τρίτο παρουσιάζει τις αποκλίσεις μεταξύ του πειραματικού και του θεωρητικού ακτινογραφήματος (μοντέλου). Ιδανικά και για τέλειο profile fitting η διαφορά των δύο ακτινογραφημάτων πρέπει να πλησιάζει στο 0.



Εικόνα 19 Διάγραμμα τύπου πίτας δείγματος B4.



Εικόνα 20 Ακτινογράφημα δείγματος B4.



Εικόνα 21 Διάγραμμα profile fitting δείγματος B4 στο πρόγραμμα Auto-Quan.

Ο σμεκτίτης είναι το πιο σημαντικό ορυκτό των δειγμάτων μπεντονίτη. Το ποσοστό του σμεκτίτη στα διάφορα δείγματα με τη βοήθεια του προγράμματος αναφέρεται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2 Ποσοστό σμεκτίτη % δειγμάτων.

A/A	Δείγμα	Σμεκτίτης
1	B4	77,2%
2	B3	81,9%
3	B7	85,4%
4	B.03086-8	66,8%
5	B13636/2	75,2%
6	B13636/3	71,4%
7	B.15369/05	90,8%
8	B03112-1	89,3%
9	BCAR-O-MILLED	77,9%
10	IMERYS B2	91,2%
11	IMERYS B4	87,1%
12	IMERYS B5	86,1%
13	ΚΙΝΕΖΙΚΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	73,9%
14	LOT 368	86,4%
15	Lot 201 milled	88,1%
16	B.15201/3	90,3%

5.3 Μέθοδος προσρόφησης νερού κεραμικής πλάκας – Plate test

Με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας γνωστή ως και plate test προσδιορίζεται η ικανότητα των δειγμάτων να προσροφούν νερό.

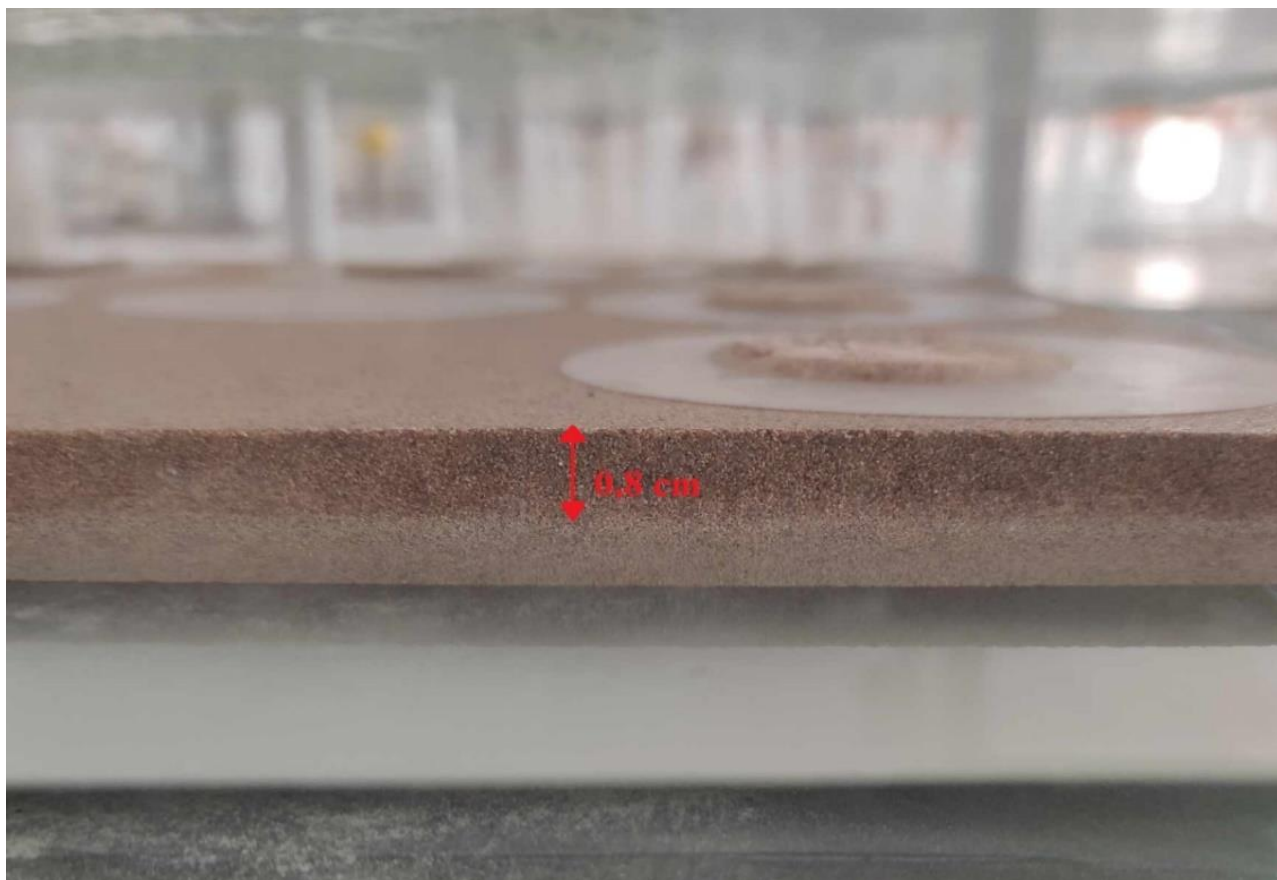
Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν δεκαέξι δείγματα μπεντονίτη εκ των οποίων τα τέσσερα από αυτά ήταν μερικώς ενεργοποιημένα. Όλα τα δείγματα ήταν ήδη λειοτριβημένα ενώ στα τέσσερα δείγματα που ήταν μερικώς ενεργοποιημένα χρειάστηκε να λειοτριβηθούν στο χέρι σε γουδί από αχάτη διαδικασία η οποία θα αναφερθεί παρακάτω για τα συγκεκριμένα δείγματα.

Τα δείγματα του ασβεστούχου μπεντονίτη που δεν είχαν ενεργοποιηθεί σε πρώτο χρόνο ενεργοποιήθηκαν με ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και στη συνέχεια μετρήθηκε η ικανότητα προσρόφησης τους σε νερό με την μέθοδο. Στα μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα η πειραματική διαδικασία προστέθηκε απλά νερό και επαναλήφθηκε η διαδικασία.

5.3.1 Προετοιμασία κεραμικής πλάκας

Η κεραμική πλάκα που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της προσρόφησης νερού από τα δείγματα τοποθετήθηκε στο κέντρο μιας τετράγωνης γυάλινης λεκάνης που είχε γεμίσει με απιονισμένο νερό.

Η επιφάνεια του απιονισμένου νερού πρέπει να έχει 0,8 cm απόσταση από την άνω οριζόντια επιφάνεια της κεραμικής πλάκας όπως παρατηρείται και στην παρακάτω εικόνα 19. Αν για οποιοδήποτε λόγο η απόσταση αυτή είναι μικρότερη (ανεπαρκής ποσότητα νερού) ή μεγαλύτερη (πλεόνασμα νερού) τότε συμπληρώνεται ή αφαιρείται νερό αντίστοιχα.



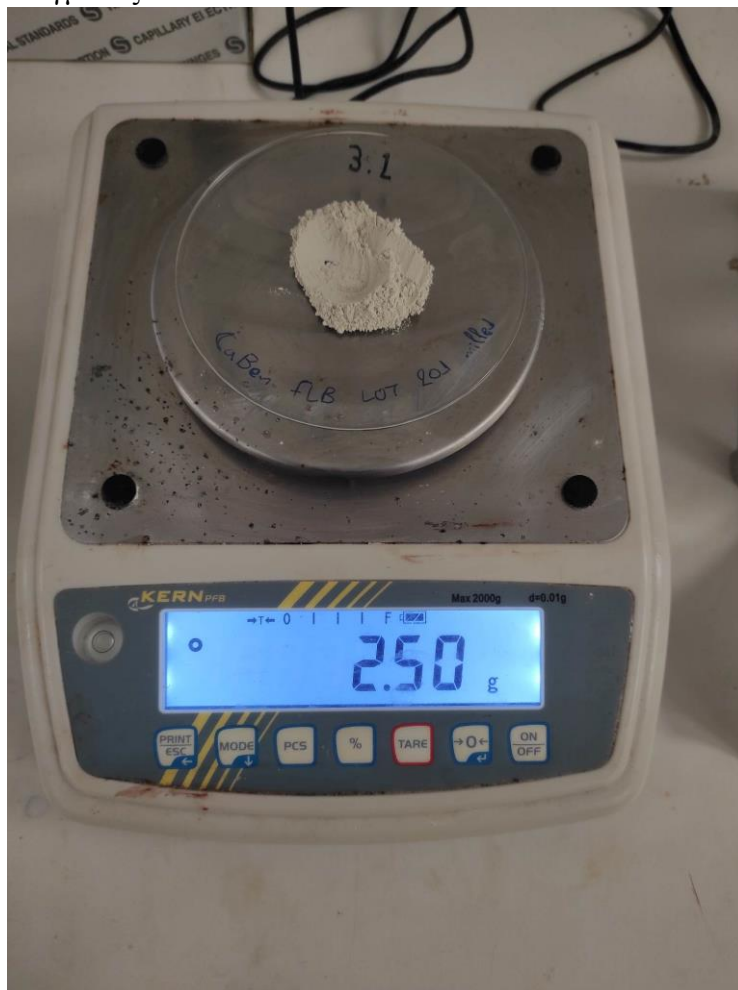
Εικόνα 22 Απόσταση της επιφάνειας της πλάκας με την επιφάνεια του απιονισμένου νερού.

Σε γενικές γραμμές πριν από κάθε τοποθέτηση δειγμάτων η στάθμη του νερού ελέγχεται 24 ώρες πριν, δηλαδή με την προσθήκη ή αφαίρεση του νερού αντίστοιχα, ώστε να πραγματοποιηθεί ο κορεσμός της πλάκας με νερό και τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα.

5.3.2 Προετοιμασία των δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων είναι η εξής :

1. Αρχικά ζυγίστηκαν όλα τα δείγματα. Τα δείγματα στα οποία έπρεπε να γίνει η προσθήκη Na_2CO_3 , έγινε η ζυγίστηκαν 2,5 gr. Στα δείγματα τα οποία ήταν μερικώς ενεργοποιημένα ζυγίστηκαν 2 gr δειγματος.



Εικόνα 23 Ζύγιση 2,5gr CaBen FLB LOT 201 milled

2. Στη συνέχεια τα εισάχθηκαν στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Μετά την ξήρανση τα δείγματα μεταφέρθηκαν με ξηραντήρα για ζύγιση σε ζυγό ακριβείας ($\pm 0,0001\text{ gr}$).



Εικόνα 24 Δείγματα στον φούρνο στους 105 °C και μεταφορά με ξηραντήρα

4. Στη συνέχεια προστέθηκε ανθρακικό νάτριο (1-4 %) σε κάθε ένα ξεχωριστά εκτός από τα μερικώς ενεργοποιημένα των οποίων η διαδικασία θα αναφερθεί παρακάτω.

Έτσι για παράδειγμα αν ένα δείγμα χρειάζεται 4% ανθρακικό νάτριο για πλήρη ενεργοποίηση τότε σε 2gr δειγματος προστίθεται 0,08 gr Na_2CO_3 , έχουμε δηλαδή 1,92 gr δειγματος και 0,08 gr Na_2CO_3 .



Εικόνα 25 Δείγμα IMERYS B4 1,9240 gr και προσθήκη 0,08 gr Na_2CO_3

5. Ακολούθως, προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου νερού στα δείγματα, τα οποία αναμειγνύονται διεξοδικά, ώστε το ανθρακικό νάτριο να διασκορπιστεί ομοιόμορφα σε κάθε δείγμα. Δημιουργήθηκε μία «πάστα» και το δείγμα αφέθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
6. Το ίδιο συνέβη και στα μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα στα οποία προστέθηκαν μόνο 10 ml απιονισμένου νερού, χωρίς ανθρακικό νάτριο.
7. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105 °C.
8. Ακολούθησε λειοτρίβηση σε γουδί από αχάτη και τοποθέτηση στον φούρνο ξήρανσης. Τα δείγματα πριν κάθε ζύγιση είναι σημαντικό να υποβάλλονται σε ξήρανση για την αφαίρεση της υγρασίας.
9. Τα δείγματα στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στην κεραμική πλάκα. Σε κάθε δοκιμή κάθε δείγμα χωρίζεται σε δύο τμήματα των 0,5 gr το καθένα με ζύγιση σε ζυγό ακριβείας, τα οποία τοποθετούνται στο κέντρο ενός χάρτινου κυκλικού ηθμού διαμέτρου 9 cm (Ηθμός Whatman, grade 50 hardened low ash grade) με τη βοήθεια ενός κυκλικού δακτυλίου 4 cm.



Εικόνα 26 Δείγματα μετά την ξήρανση 24 ωρών και λειοτρίβηση αυτών σε γουδί από αχάτη.



Εικόνα 27 Ηθμός Whatman 50, κυκλικός δακτύλιος και δείγμα στον ηθμό με κυκλικό δακτύλιο.

10. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα τοποθετείται προσεκτικά επάνω στην κεραμική πλάκα ενώ τυχόν φυσαλίδες αέρα μεταξύ ηθμού και πλάκας απομακρύνονται. Η κεραμική πλάκα μπορεί να χωρέσει συνολικά 9 δείγματα σε κάθε μέτρηση εκ των οποίων το ένα είναι τυφλό

(είναι δηλαδή ένας ηθμός μόνος του, συνήθως στο κέντρο της πλάκας). Η πλάκα σκεπάζεται με κάλυμμα και τα δείγματα αφήνονται να προσροφήσουν νερό για 4 ώρες.



Εικόνα 28 Δοκιμή κεραμικής πλάκας. Δύο ηθμοί για κάθε δείγμα και ένα τυφλό στο κέντρο της πλάκας.

11. Τέλος μετά το πέρας των 4 ωρών τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τη κεραμική πλάκα με τη βοήθεια σπάτουλας και ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας το συντομότερο δυνατόν για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.



Εικόνα 29 Δείγμα πριν και μετά το πέρας των 4 ωρών

5.3.3 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα

Η αναγνώριση των μερικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων έγινε ως εξής: Τα δείγματα αναλύθηκαν με XRD και προέκυψαν τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων. Στα ακτινογραφήματα οι τιμές του σμεκτίτη που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι τα δείγματα υπό εξέταση είναι ασβεστούχα, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12.5 \AA τα δείγματα είναι νατριούχα. Αν μετά την ενεργοποίηση η κορυφή 001 δεν έχει μετατοπιστεί στα 12.5 \AA αλλά βρίσκεται μεταξύ 15 και 12.5 \AA , τότε η ενεργοποίηση δεν έχει ολοκληρωθεί.

Η πειραματική διαδικασία για τα τέσσερα δείγματα τα οποία ήταν μερικώς ενεργοποιημένα ήταν η εξής:

1. 2 gr δείγματος τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105°C .
2. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου νερού για τον σχηματισμό «πάστας» για βέλτιστη διασπορά του Na_2CO_3 που υπήρχε στο δείγμα, αλλά δεν είχε ενεργοποιήσει τον μπεντονίτη.
3. Το δείγμα αφέθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον φούρνο ξήρανσης για 24 ώρες στους 105°C .
5. Το δείγμα αφαιρέθηκε από τον φούρνο και χωρίστηκε σε δύο τμήματα των 0,5gr με τη βοήθεια ζυγού ακριβείας.
6. Τα δύο δείγματα τοποθετήθηκαν στη κεραμική πλάκα για 4 ώρες.
7. Μετά από 4 ώρες τα δείγματα αφαιρέθηκαν προσεκτικά ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και καταγράφηκε το τελικό τους βάρος σε gr.

Σε δεύτερο χρόνο πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία χωρίς προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού. Συγκεκριμένα 2 gr δείγματος τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης, και ελήφθησαν 2 δείγματα των 0,5 gr. Ακολούθησε το τεστ της κεραμικής πλάκας και η συλλογή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Ο λόγος που την δεύτερη φορά δεν προστέθηκε νερό ήταν για να γίνει σύγκριση των μετρήσεων του τεστ της κεραμικής πλάκας χωρίς την προσθήκη απιονισμένου νερού και με την προσθήκη απιονισμένου νερού.

Έτσι με αυτό τον τρόπο τα δείγματα τα οποία έχουν πλέον «ενεργοποιηθεί» αναμένεται να έχουν και μεγαλύτερη τιμή Plate test από τα μερικώς ενεργοποιημένα.

5.3.4 Επεξεργασία μετρήσεων και υπολογισμοί

Όπως και έχει προαναφερθεί για την διεξαγωγή του πειράματος της κεραμικής πλάκας κάθε φορά λαμβάνονταν μετρήσεις για το :

- Βάρος του ηθμού πριν και μετά τη πειραματική διαδικασία, δηλαδή το βάρος του ξηρού ηθμού και το βάρος του διαβρεγμένου τυφλού ηθμού.
- Το βάρος του δείγματος του ξηρού μπεντονίτη (0,5 gr).
- Το βάρος των δειγμάτων μετά το πείραμα της κεραμικής πλάκας το οποίο περιλαμβάνει τον διαβρεγμένο μπεντονίτη και ηθμό.

Η τιμή του test της κεραμικής πλάκας προκύπτει από τον ακόλουθο τύπο ως εξής :

$$\text{Τιμή plate test (\%)} = \frac{B_{\text{ολικό}} - B_{\text{ηθμού}} - B_{\text{ξηρό}}}{B_{\text{ξηρό}}} * 100$$

Όπου :

- $B_{\text{ολικό}}$ = Το βάρος του ηθμού με το διαβρεγμένο δείγμα μπεντονίτη (gr)
- $B_{\text{ξηρό}}$ = Το βάρος του ξηρού δείγματος μπεντονίτη (gr)
- $B_{\text{ηθμού}}$ = Μέσος όρος των ηθμών που έχουν διαβραχεί (Το τυφλό) (gr)

5.3.5 Πίνακες αποτελεσμάτων

Σε κάθε δείγμα, εκτός των μερικώς ενεργοποιημένων που θα εξεταστούν παρακάτω ξεχωριστά, προστέθηκε ανθρακικού νατρίου Na_2CO_3 με σκοπό την ενεργοποίηση των δειγμάτων. Συγκεκριμένα το βάρος κάθε δείγματος πριν εκείνο εισαχθεί στον φούρνο ήταν 2,5 gr έτσι όταν υποστεί ξήρανση και μειωθεί να υπάρχει περίσσεια δείγματος.

Το ποσοστό Na_2CO_3 που προστέθηκε διέφερε από δείγμα σε δείγμα. Για παράδειγμα αν για ένα δείγμα προστέθηκε 1% wt Na_2CO_3 τότε χρησιμοποιήθηκε $1,98 \pm 0,0001$ gr δειγματος και $0,02 \pm 0,0001$ gr Na_2CO_3 . Παρακάτω παρατηρείται ένας πίνακας των δειγμάτων καθώς και του ποσοστού Na_2CO_3 που προστέθηκε για την ενεργοποίηση του καθενός ξεχωριστά.

Πίνακας 3 . Ποσοστό ενεργοποίησης και βάρος δείγματος-ανθρακικού νατρίου

A/A	Δείγματα	Ποσοστό % (%wt)	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος Na_2CO_3 (gr)
1	CaBen FLB LOT.368 milled	4	1,9202	0,0787
2	B.15369/05	4	1,9256	0,0748
3	Bentonite BCAR O milled	4	1,9221	0,0778
4	CaBen FLB LOT.201 milled	4	1,9218	0,0783
5	B.15201/3	Μερικώς Ενεργοποιημένο	-	-
6	B.03086/8	1	1,9814	0,0187
7	B.13636/2	Μερικώς Ενεργοποιημένο	-	-
8	B.13636/3	Μερικώς Ενεργοποιημένο	-	-
9	B.03112/1	Μερικώς Ενεργοποιημένο	-	-
10	B5 (IMERYS)	4	1,9227	0,0784
11	B4 (IMERYS)	4	1,924	0,077
12	B2 (IMERYS)	4	1,9228	0,0791
13	ΚΙΝΕΖΙΚΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	3,5	1,9332	0,0684
14	B4	3	1,9476	0,0569
15	B3	4	1,9208	0,0793
16	B7	4	1,9241	0,0759

Στον παρακάτω πίνακα αναγράφεται η τιμή κεραμικής πλάκας που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα (wt %).

A/A	Δείγματα	M.O. τιμή plate (%)
1	B.13636/2	689,6
2	B.03086/8	943,5
3	CaBen FLB LOT.201 milled	561,9
4	B.13636/3	547,4
5	Bentonite BCAR O milled	403,8
6	B2 (IMERYS)	775,8
7	CaBen FLB LOT.368 milled	376,4
8	B5 (IMERYS)	699,6
9	B7	488,3
10	B4 (IMERYS)	795,3
11	B3	452,4
12	ΚΙΝΕΖΙΚΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	901,2
13	B.03112/1	692,1
14	B.15369/05	320,0
15	B.15201/3	974,1
16	B4	239,5

Ακολουθεί ο πίνακας τις τιμές κεραμικής πλάκας για τα μερικώς ενεργοποιημένα στα οποία **δεν** έχει γίνει η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.

Πίνακας 4 Test κεραμικής πλάκας μερικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων χωρίς προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού

A/A	Δείγματα	Τιμή κεραμικής πλάκας(%)
1	B.13636/2	581,8
2	B.13636/3	389,7
3	B.03112/1	631,1
4	B.15201/3	937,3

Όπως και παρατηρείται παραπάνω οι τιμές κεραμικής πλάκας στα μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη απιονισμένου νερού ώστε να ενεργοποιηθούν είναι μικρότερη σε σύγκριση με αυτά τα οποία έχει γίνει η προσθήκη. Ωστόσο ο λόγος που παρατηρείται αυτό θα αναλυθεί περισσότερο παρακάτω ενώ στα παραρτήματα θα παρατίθενται οι πίνακες των δοκιμών κεραμικής πλάκας με πιο αναλυτικές μετρήσεις.

5.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου

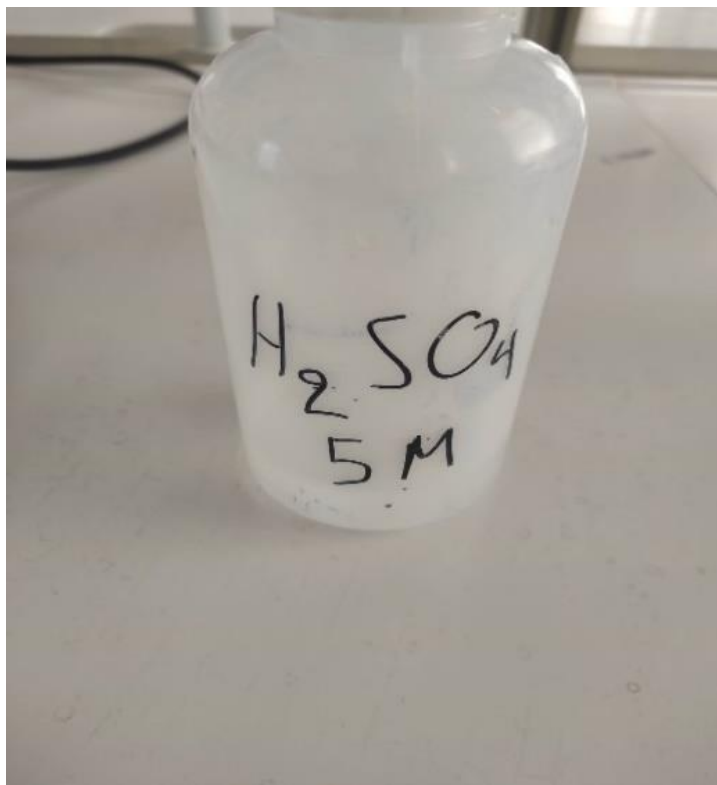
5.4.1 Εισαγωγή

Με τη μέθοδο του κυανού του μεθυλενίου γίνεται μια εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του μπεντονίτη. Κατά τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία σε ένα δείγμα μπεντονίτη, που έχει διασκορπιστεί καλά, προστίθεται σταδιακά διάλυμα κυανού του μεθυλενίου έως ότου να φτάσει στο σημείο κορεσμού κατά το οποίο εμφανίζεται ένα «μπλε στεφάνι» ή αλλιώς μια κυανή άλως γύρω από τη προστεθειμένη σταγόνα πάνω σε διηθητικό χαρτί.

5.4.2 Πειραματική διαδικασία

5.4.2.1 Παρασκευή διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 5M.



Εικόνα 30 Διάλυμα θεικού οξέος 5M

Στη συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα κυανού του μεθυλενίου ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) ως εξής:

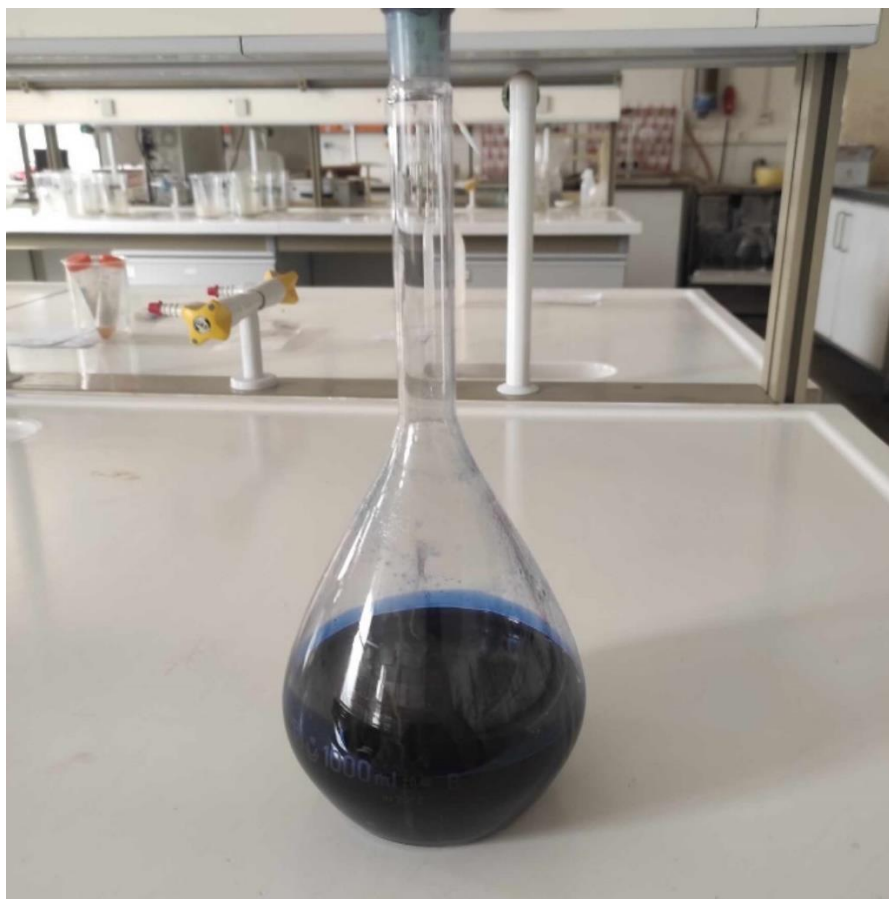
1. Ζυγίζονται 5 gr σκόνης κυανού του μεθυλενίου σε ζυγό ακριβείας.
2. Προσθήκη αυτής της ποσότητας σε 600 ml θερμού απιονισμένου νερού.
3. Ανάδευση διαλύματος με μαγνητικό αναδευτήρα για 40 λεπτά ώστε να διαλυθούν τυχόν στερεά υπολείμματα της σκόνης.



Εικόνα 31 Διαδικασία παρασκευής διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.

4. Το διάλυμα αφήνεται για 24 ώρες σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία δωματίου.
5. Μετά το πέρας των 24 ωρών γίνεται επανέλεγχος για τυχόν υπολείμματα και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml.
6. Συμπληρώνονται 400 ml απιονισμένου νερού έως ότου δηλαδή ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι συνολικά στα 1000 ml και αναδεύεται μέχρι να επιτευχθεί ομοιογένεια.

Το διάλυμα φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου σε σκιερό μέρος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χρονικό διάστημα εντός 30 ημερών.



Εικόνα 32 Διάλυμα Κυανού του μεθυλενίου

5.4.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Η διαδικασία για όλα τα δείγματα μπεντονίτη είχε ως εξής :

1. Τα δείγματα μπεντονίτη ξηράνθηκαν στους 105 °C για 24 ώρες
2. Έπειτα ζυγίστηκαν 0,5000 gr \pm 0,0001 gr αλεσμένου μπεντονίτη.
3. Κάθε δείγμα προστέθηκε σε μία κωνική φιάλη των 100ml γεμάτη με 50 ml απιονισμένο νερό και ανάδευτηκε για 3 λεπτά με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα ενώ παράλληλα υπό συνεχή ανάδευση αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 90°C.
4. Το υπό εξέταση αιώρημα αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου ενώ προστέθηκαν 2 ml διαλύματος H_2SO_4 5M και αναδεύτηκε για 30s.



Εικόνα 33 Ανάδευση δείγματος Imerys B5 και προσθήκη H_2SO_4 5M.

5.4.2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

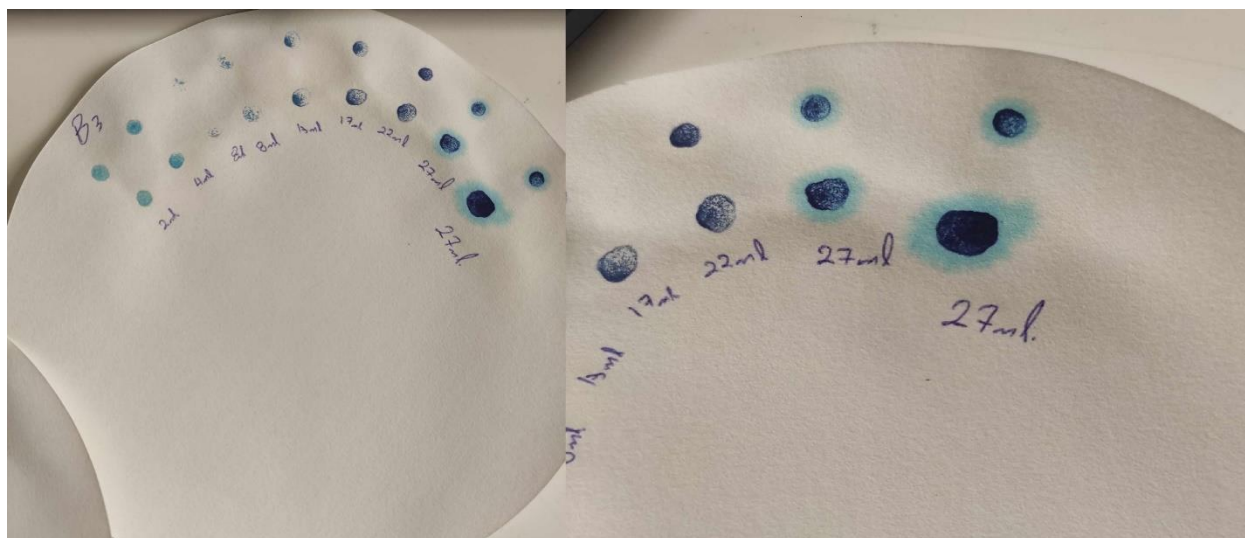
Με ίδιο τρόπο έγινε η προετοιμασία κάθε δείγματος ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η σταδιακή προσθήκη διαλύματος του κυανού του μεθυλενίου μέχρι να εμφανιστεί μία χαρακτηριστική μπλέ άλως, όπως απεικονίζεται και στις παρακάτω εικόνες, που σημάνει και το τέλος της διαδικασίας. Πιο αναλυτικά :

1. Στο προς εξέταση δείγμα προστίθεται διάλυμα κυανού του μεθυλενίου αρχικά ανά 2 ml ενώ στη συνέχεια, όσο πλησιάζουμε το σημείο κορεσμού, ανά 1 ml, με χρήση προχοϊδας.
2. Μετά από κάθε προσθήκη το αιώρημα αναδεύεται για περίπου 1 λεπτό με τη βοήθεια υάλινης ράβδου ανάδευσης.
3. Με τη χρήση της ίδιας υάλινης ράβδου μεταφέρεται μία σταγόνα από το αιώρημα σε διηθητικό χαρτί τύπου Whatman No 1 125 mm.



Εικόνα 34 Προσθήκη σταγόνων του κυανού του μεθυλενίου και ανάδευση του αιωρήματος με υάλινη ράβδο.

1. Η διαδικασία προσθήκης σταγόνων και ανάδευσης επαναλαμβάνεται διαρκώς όπως και προαναφέρθηκε και όταν παρατηρηθεί η πρώτη εμφάνιση της κυανής άλω έχει επιτευχθεί κορεσμός.
Σημαντικό σε αυτό το σημείο είναι ότι μετά την πρώτη εμφάνιση της κυανής άλω το αιώρημα αναδεύεται ξανά και επανατοποθετείται η σταγόνα για δεύτερη φορά στο διηθητικό χαρτί χωρίς περαιτέρω προσθήκη κυανού του μεθυλενίου. Αν και αυτή τη δεύτερη φορά παρατηρηθεί η άλως τότε έχει επιτευχθεί κορεσμός. Ο λόγος που επαναλαμβάνουμε την διαδικασία είναι ως προς επαλήθευση του αποτελέσματος.
2. Στην περίπτωση που την δεύτερη φορά η σταγόνα δεν σχηματίσει μπλε άλω τότε γίνεται προσθήκη ακόμη 1 ml (ή και 0,5 ml για μεγαλύτερη ακρίβεια) κυανού του μεθυλενίου και το προηγούμενο βήμα επαναλαμβάνεται.



Εικόνα 35 Ηθμός με το δείγμα B3 και εμφάνιση του κυανής άλω στα 27 ml.

Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με τα 16 δείγματα, το βάρος τους και ο όγκος του προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου για το κάθε ένα αντιστοίχως:

Πίνακας 5 Βάρος δειγμάτων και ο όγκος του προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.

A/A	Δείγματα	Βάρος δείγματος (gr/50 ml)	Όγκος προσροφημένου MB (ml)
1	IMERYS B5	0,5021	32
2	B3	0,5001	27
3	CaBen FLB LOT 368 milled	0,506	25
4	IMERYS B2	0,5019	34
5	B.13636/2	0,5014	28
6	B.03086/8	0,5016	32
7	B7	0,5018	20
8	B.15201/3	0,5031	36
9	B4	0,5002	24
10	B.03112/1	0,5049	34
11	IMERYS B4	0,502	32
12	B.13636/3	0,5031	26
13	KINEZIKOS MΠENTONITHΣ	0,5003	31
14	CaBen FLB LOT 201 milled	0,531	25
15	Bentonite Bcar O milled	0,501	26
16	B.15369/05	0,5009	22

Κεφάλαιο 6 Σχολιασμός και συμπεράσματα

6.1 Αποτελέσματα δοκιμής της κεραμικής πλάκας

6.1.1 Σύγκριση και σχολιασμός όλων των δειγμάτων

Όπως προαναφέρθηκε, με την μέθοδο της κεραμικής πλάκας εξετάστηκε η ικανότητα των δειγμάτων να προσροφούν νερό ενώ με τη μέθοδο ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD), μέσα από τα προγράμματα EVA DIFFRAC και AutoQuan (Ποσοτική και ποιοτική ανάλυση), γνωρίζουμε για το ποσοστό του σμεκτίτη που εμπεριέχεται σε κάθε δείγμα καθώς και τα ορυκτές προσμίξεις.

Έτσι με το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων προκύπτει ο εξής πίνακας:

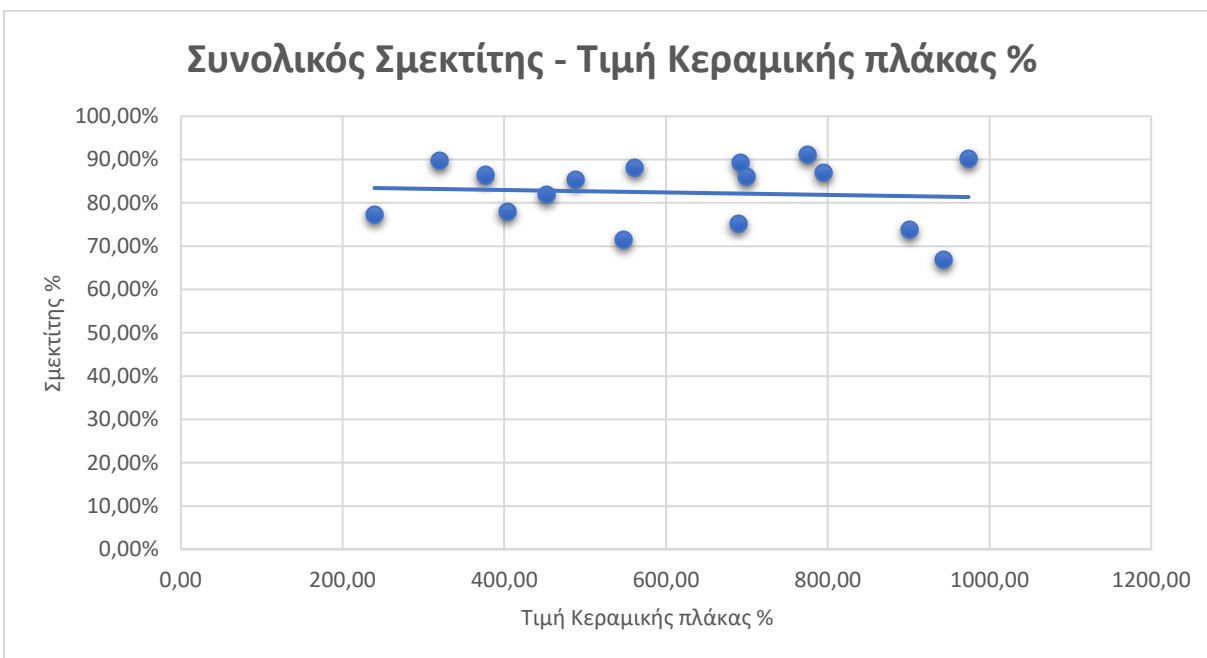
Πίνακας 6 Τιμή κεραμικής πλάκας - Ποσοστό σμεκτίτη

A/A	Δείγματα	Plate test (%)	Σμεκτίτης %	Σμεκτίτης % Ασβεστούχος	Σμεκτίτης % Νατριούχος
1	B.13636/2	689,6%	75,20%	20,00%	55,20%
2	B.03086/8	943,5%	66,78%	11,07%	55,71%
3	CaBen FLB LOT.201 milled	561,9%	88,10%	67,70%	20,40%
4	B.13636/3	547,4%	71,40%	36,00%	35,40%
5	Bentonite BCAR O milled	403,8%	77,90%	27,50%	50,40%
6	B2 (IMERYS)	775,8%	91,20%	21,40%	69,80%
7	CaBen FLB LOT.368 milled	376,4%	86,40%	70,40%	16,00%
8	B5 (IMERYS)	699,6%	86,10%	15,80%	70,30%
9	B7	488,3%	85,40%	67,76%	17,64%
10	B4 (IMERYS)	795,3%	87,07%	16,57%	70,50%
11	B3	452,4%	81,93%	67,50%	14,43%
12	KINEZIKOS MΠIENTONITHΣ	901,2%	73,90%	25,00%	48,90%
13	B.03112/1	692,1%	89,30%	33,60%	55,70%
14	B.15369/05	320,0%	89,62%	62,97%	26,65%
15	B.15201/3	974,1%	90,31%	5,29%	85,02%
16	B4	239,5%	77,19%	65,58%	11,61%

Παρατηρούμε ότι αν και σε ένα δείγμα το ποσοστό του σμεκτίτη είναι αρκετά υψηλό αυτό δεν έχει ως αποτέλεσμα απαραίτητα ότι και η ποσοστιαία τιμή της κεραμικής πλάκας θα είναι αντίστοιχα υψηλή.

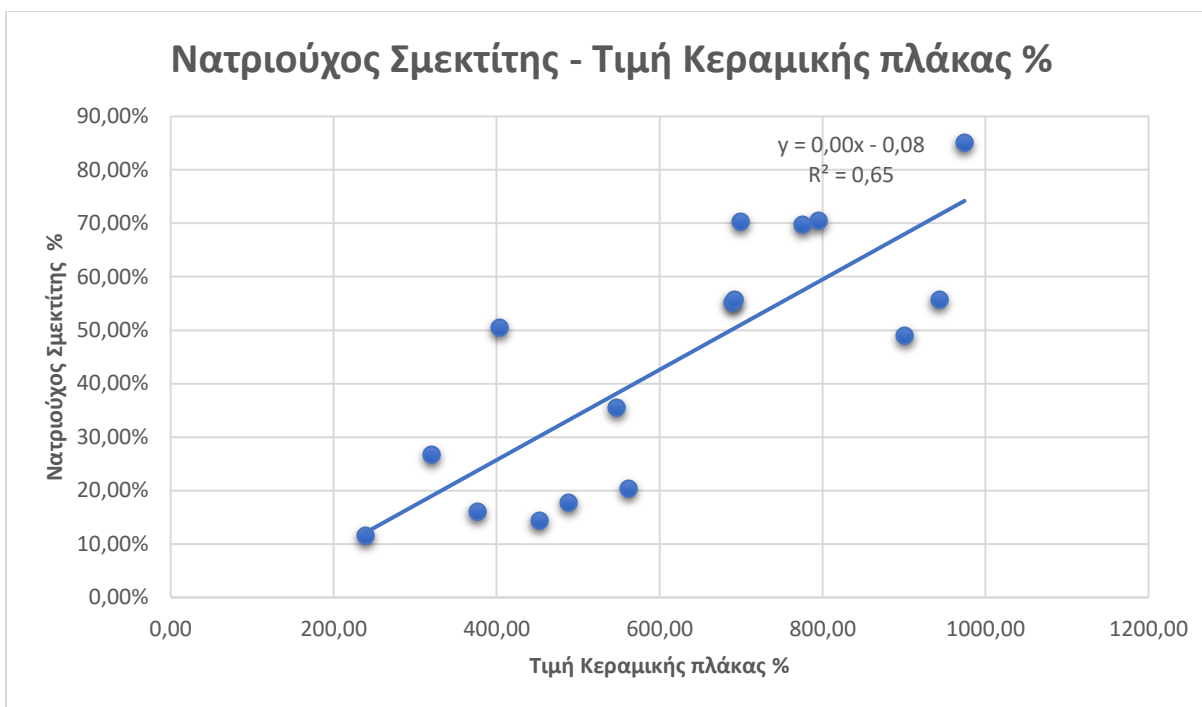
- Για παράδειγμα το δείγμα B.03086/8 έχει τιμή plate test = 943,5% με ποσοστό σμεκτίτη = 66,78%. Η τιμή του plate test είναι πολύ υψηλή ενώ η τιμή της περιεκτικότητας του σμεκτίτη είναι συγκριτικά χαμηλότερη σε σύγκριση με άλλα δείγματα τα οποία ενώ έχουν μεγαλύτερο ποσοστό σμεκτίτη έχουν μικρότερη τιμή plate test.
- Το δείγμα B.15201/3 έχει τιμή plate test = 974,1% με ποσοστό σμεκτίτη = 90,31%. Η τιμή του plate test είναι η πιο υψηλή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα ενώ η τιμή της περιεκτικότητας του σμεκτίτη είναι αντίστοιχα αρκετά υψηλή συγκριτικά με τις υπόλοιπες τιμές των δειγμάτων.

Παρακάτω ακολουθεί γράφημα μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας σε σμεκτίτη - ποσοστιαίας τιμής Κεραμικής πλάκας για όλα τα δείγματα.



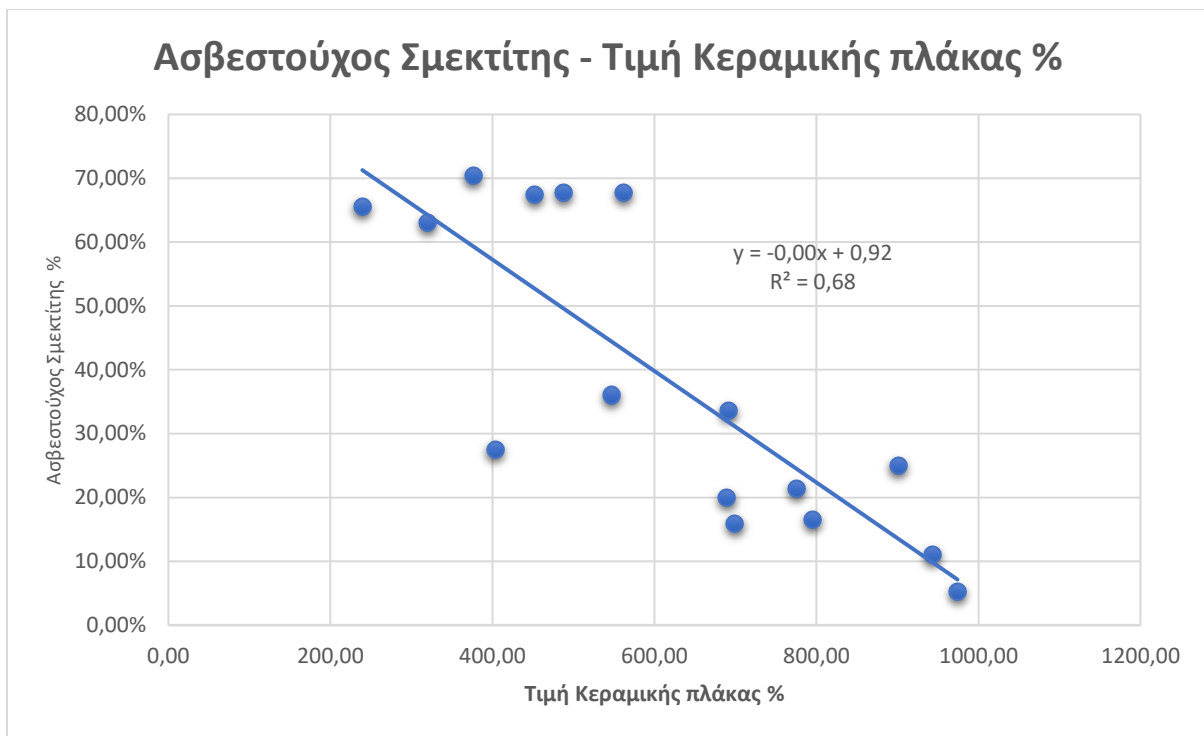
Γράφημα 1 Ποσοστό Σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας

- Η γραμμή τάσης στο γράφημα του συνολικού σμεκτίτη με την τιμή κεραμικής πλάκας παραμένει σχεδόν παράλληλη με τον άξονα x, γεγονός που δείχνει έλλειψη συσχέτισης μεταξύ των δύο παραμέτρων.
Ωστόσο στο ακριβώς παρακάτω γράφημα νατριούχου σμεκτίτη % με την τιμή κεραμικής πλάκας % παρατηρείται κάτι διαφορετικό.



Γράφημα 2 Ποσοστό νατριούχου σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας

- Με την αύξηση του ποσοστού του νατριούχου σμεκτίτη αυξάνεται και η τιμή της κεραμικής πλάκας όπως και παρατηρείται από την γραμμή τάσης, ενώ το αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται στο γράφημα του ποσοστού του ασβεστούχου σμεκτίτη με την τιμή της κεραμικής πλάκας.



Γράφημα 3 Ποσοστό ασβεστούχου σμεκτίτη - Τιμή κεραμικής πλάκας

6.1.2 Σύγκριση και σχολιασμός ενεργοποιημένων και μερικώς ενεργοποιημένων δειγμάτων

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση των τιμών κεραμικής πλάκας μεταξύ δυο ομάδων δειγμάτων. Η πρώτη ομάδα αναφέρεται στα δείγματα τα οποία ήταν μερικώς ενεργοποιημένα ενώ η δεύτερη ομάδα αναφέρεται στα ακριβώς ίδια δείγματα στα οποία πριν πραγματοποιηθεί η δοκιμή της κεραμικής πλάκας προστέθηκαν 10 ml απιονισμένου νερού.

Παρακάτω παρατηρούνται δύο πίνακες, ο πίνακας 7 για τα μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα και ο πίνακας 8 για τα ίδια δείγματα με τη προσθήκη του απιονισμένου νερού:

Πίνακας 7 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα χωρίς την προσθήκη 10ml απιονισμένου νερού.

Δείγματα	Βάρος πριν (gr)		Βάρος μετά (gr)		Τιμή plate test %
	1η μέτρηση	2η μέτρηση	1η μέτρηση	2η μέτρηση	
B.13636/2	0,5045	0,5075	4,8675	4,9541	581,8
B.13636/3	0,5008	0,5008	4,0034	3,8249	389,8
B.03112/1	0,5065	0,5033	5,1408	5,1637	631,1
B.15201/3	0,5009	0,5063	6,7902	6,5792	937,3

Πίνακας 8 Μερικώς ενεργοποιημένα δείγματα με την προσθήκη 10ml απιονισμένου νερού.

Δείγματα	Βάρος πριν (gr)		Βάρος μετά (gr)		Τιμή plate test %
	1η μέτρηση	2η μέτρηση	1η μέτρηση	2η μέτρηση	
B.13636/2	0,5031	0,5031	5,3759	5,4223	689,6
B.13636/3	0,5062	0,5033	4,6406	4,76	547,4
B.03112/1	0,503	0,5028	5,4378	5,4271	692,1
B.15201/3	0,5011	0,5064	6,8561	6,8631	974,1



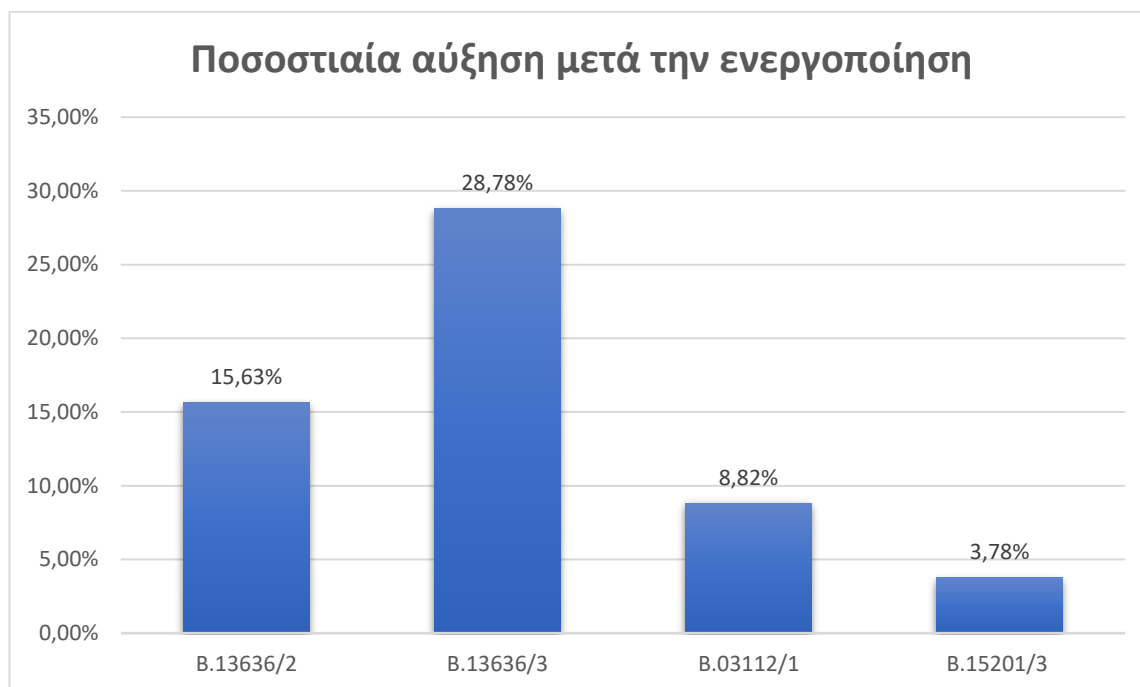
Γράφημα 4 Διαφοράς τιμών % κεραμικής πλάκας μεταξύ των δύο ομάδων.

- Όπως παρατηρείται οι ποσοστιαίες τιμές κεραμικής πλάκας των δειγμάτων που έχει προστεθεί νερό είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες χωρίς προσθήκη νερού. Αυτό μπορεί να εκληφθεί ως το ότι με τη προσθήκη νερού έγινε η ενεργοποίηση των δειγμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας ενδεικτικός του ποσοστού της διαφοράς σε αύξηση μετά την ενεργοποίηση μεταξύ των δύο ομάδων.

Πίνακας 9 Ποσοστό αύξησης μετά την ενεργοποίηση

Δείγματα	Πριν την ενεργοποίηση	Μετά την ενεργοποίηση	Αύξηση μετά την ενεργοποίηση %
B.13636/2	581,8	689,6	15,63%
B.13636/3	389,8	547,4	28,78%
B.03112/1	631,1	692,1	8,82%
B.15201/3	937,3	974,1	3,78%



Γράφημα 5 Ποσοστιαία αύξηση μετά την ενεργοποίηση για κάθε δείγμα.

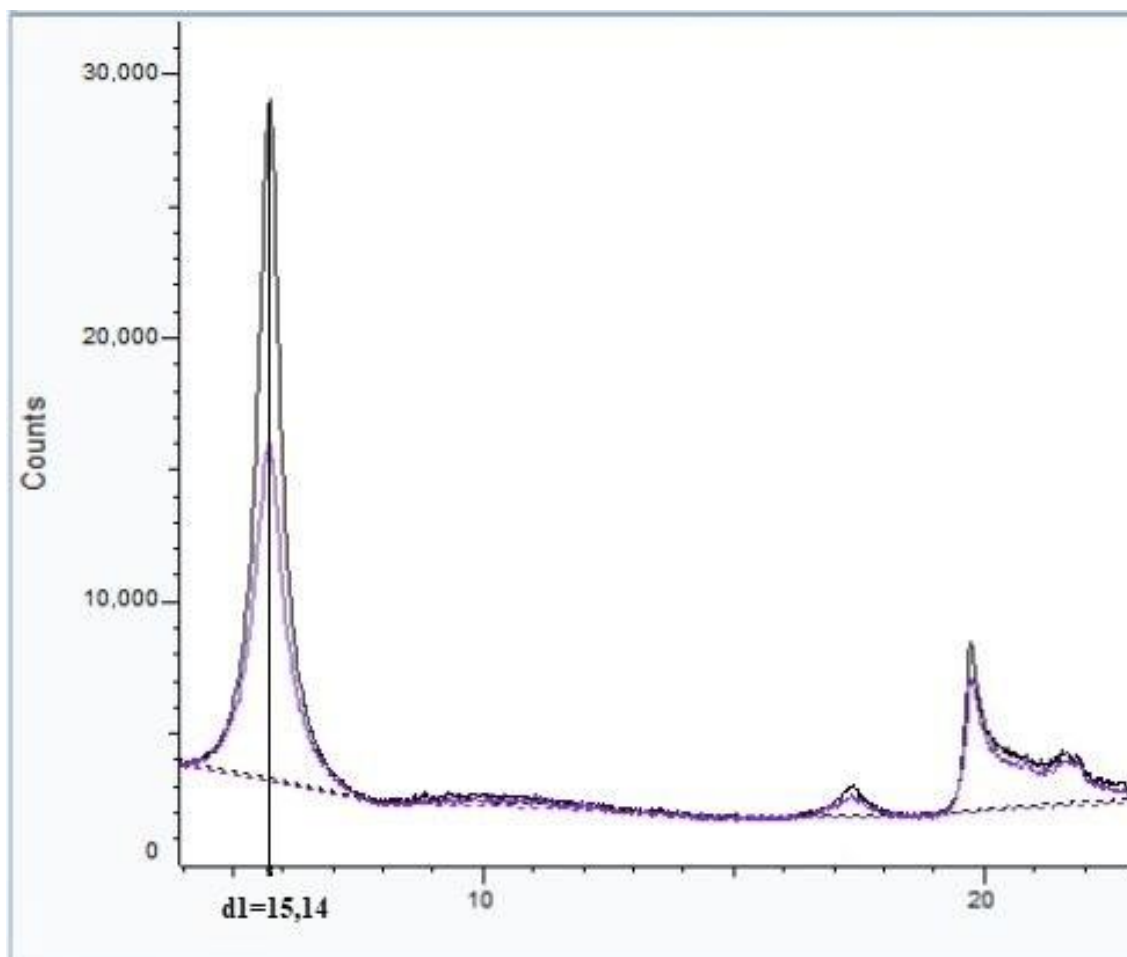
- Όλα τα δείγματα μετά την ενεργοποίηση είχαν αυξημένη τιμή κεραμικής πλάκας με μικρότερη αύξηση για το B.15201/3 (αύξηση 3,78%) και μεγαλύτερη για το B.13636/3 (αύξηση 28,78%).

6.1.3 Συμπεράσματα

- Όλα τα δείγματα μετά την ενεργοποίηση εμφάνισαν αύξηση στην τιμή κεραμικής πλάκας. Το δείγμα το B.15201/3 έχει το μικρότερο ποσοστό ενεργοποίησης το οποίο είναι της τάξης του 3,78% λόγω πιθανής ενεργοποίησης πριν το τεστ κεραμικής πλάκας.
- Η τιμή της κεραμικής πλάκας αυξάνεται όσο αυξάνεται και το ποσοστό του νατριούχου σμεκτίτη σε κάθε δείγμα.

6.1.4 Σχολιασμός/παρατήρηση για την ενεργοποίηση των δειγμάτων

1. Το δείγμα B.150369/05 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο.
2. Έτσι η πρώτη προσέγγιση ως προς την ενεργοποίηση αυτού ήταν η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.
3. Το δείγμα αναλύθηκε με XRD ενώ παράλληλα ένα ίδιο δείγμα στο οποίο δεν προστέθηκε νερό αναλύθηκε και αυτό με XRD.
4. Τα αποτελέσματα διακρίνονται στο παρακάτω ακτινογράφημα (Εικόνα 36) όπου και μπορεί να παρατηρηθεί αν έγινε η ενεργοποίηση του δείγματος με την προσθήκη νερού από τυχόν μεταβολές στο ακτινογράφημα μετά την προσθήκη νερού.



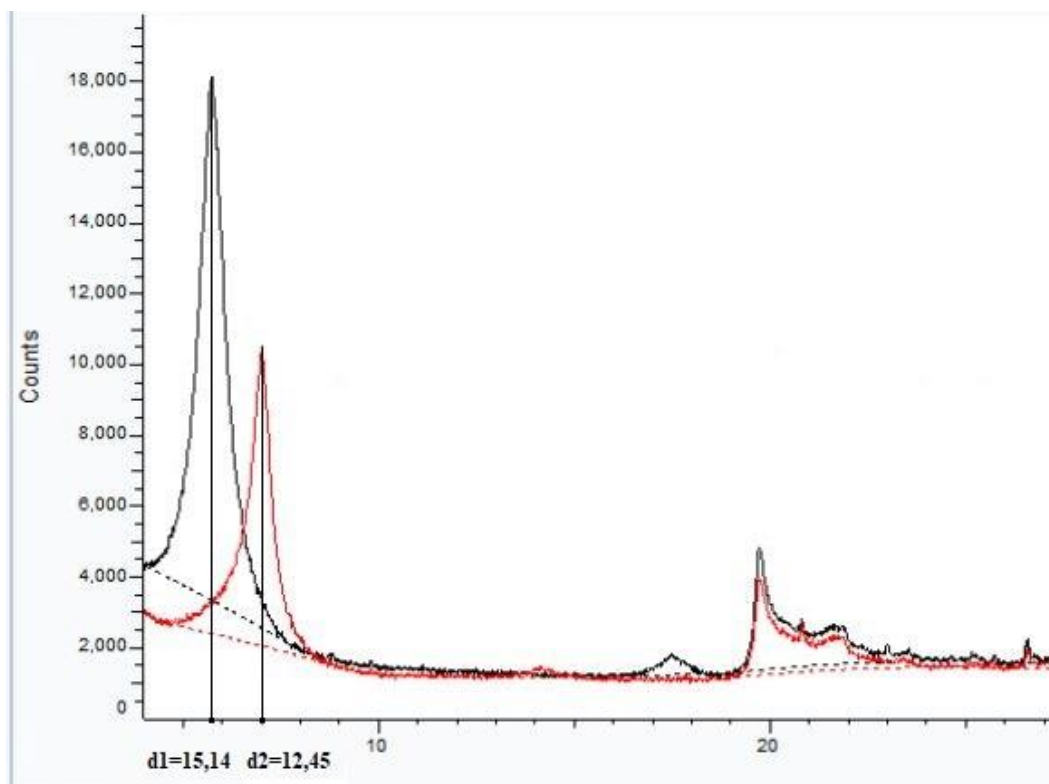
Εικόνα 36 Ακτινοδιάγραμμα δειγμάτων με $d=15,14 \text{ \AA}$

Στο παραπάνω ακτινοδιάγραμμα με μαύρο χρώμα συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς προσθήκη νερού ενώ με μώβ το ίδιο δείγμα με την προσθήκη νερού.

- Όπως παρατηρείται οι κορυφές των δύο δειγμάτων συμπίπτουν ακριβώς γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη νερού δεν έχει πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση. Σε αυτή τη φάση είναι σημαντικό να τονιστεί ότι αν είχε γίνει η ενεργοποίηση του δείγματος τότε το μώβ διάγραμμα θα έπρεπε να είχε μετακινηθεί ως προς τα δεξιά έτσι ώστε η τιμή του d αυτού να είχε μεταβληθεί από $\sim 15 \text{ \AA}$ σε $\sim 12,5 \text{ \AA}$.
- Η τιμές που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι το δείγμα υπό εξέταση είναι ασβεστούχο, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12 \AA το δείγμα είναι νατριούχο επομένως μετά την προσθήκη του νερού το συγκεκριμένο δείγμα παρέμεινε αμετάβλητο δηλαδή ακόμη ασβεστούχο.

Για να παρατηρηθεί ωστόσο η ενεργοποίηση στο συγκεκριμένο δείγμα έγινε η προσθήκη 4% ανθρακικού νατρίου σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία έχει αναφερθεί παραπάνω.

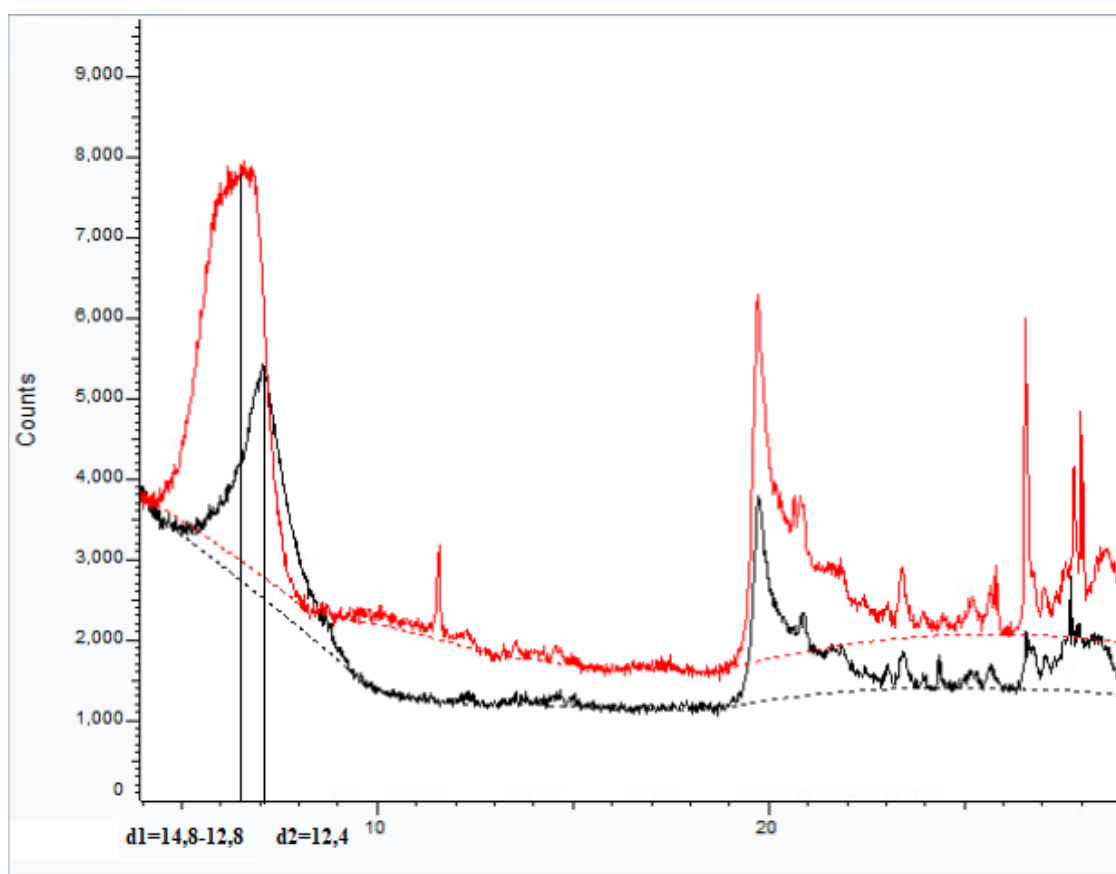
Έτσι προέκυψε το παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Εικόνα 37).



Εικόνα 37 Ακτινοδιάγραμμα B.150369/05 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Με μαύρη γραμμή συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς καμία επεξεργασία ενώ με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το δείγμα με την προσθήκη 4% ανθρακικού νατρίου.

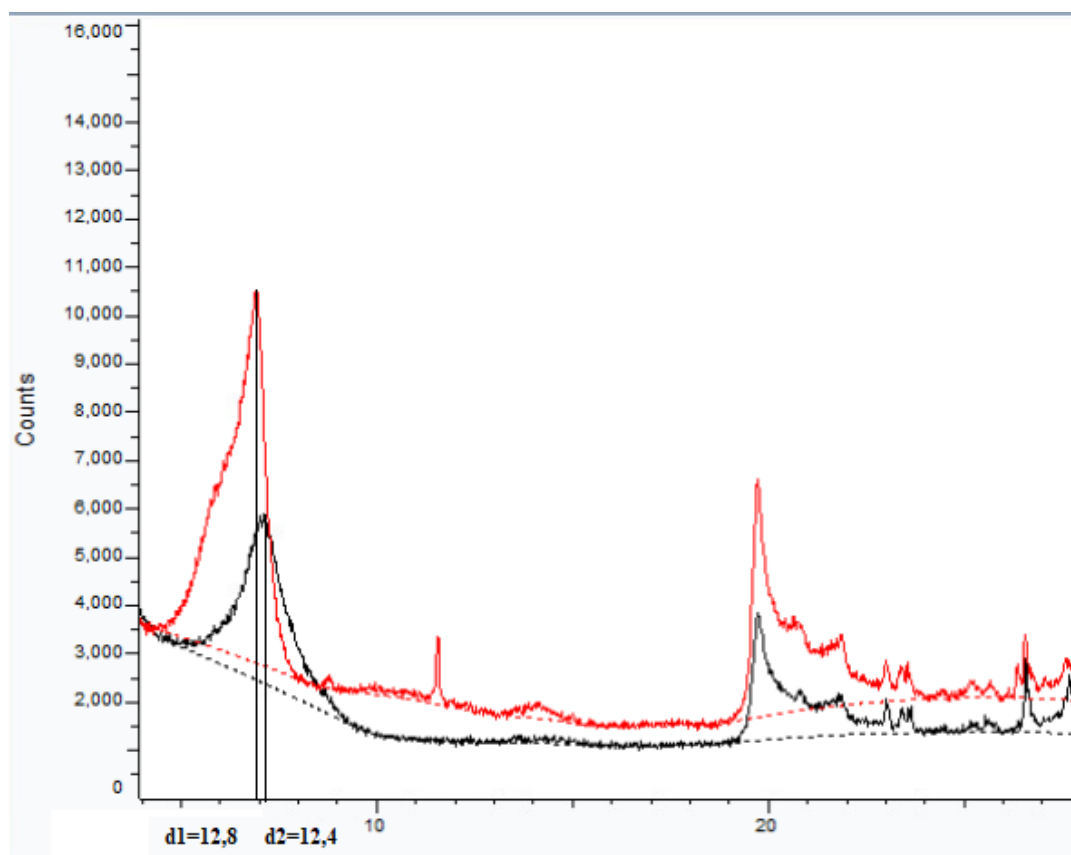
- Είναι εμφανή η μετατόπιση της ανάκλασης 001 από $d=15,14 \text{ \AA}$ σε $d=12,45 \text{ \AA}$ που είναι ενδεικτική της ενεργοποίησης του δείγματος, εφόσον η ανάκλαση στα $12,45 \text{ \AA}$ είναι ενδεικτική του νατριούχου σμεκτίτη. Συνεπώς στο δείγμα έγινε επιτυχής ενεργοποίηση.
1. Το δείγμα B.13636/3 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο.
 2. Έτσι η πρώτη προσέγγιση ως προς την ενεργοποίηση αυτού ήταν η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.
 3. Τα αποτελέσματα διακρίνονται στο παρακάτω ακτινογράφημα (Εικόνα 38) όπου και μπορεί να παρατηρηθεί αν έγινε η ενεργοποίηση του δείγματος με την προσθήκη νερού από τυχόν μεταβολές στο ακτινογράφημα μετά την προσθήκη νερού.



Εικόνα 38 Ακτινοδιάγραμμα B.13636/3 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς καμία επεξεργασία ενώ με μαύρη γραμμή συμβολίζεται το δείγμα με την προσθήκη 10 ml νερού.

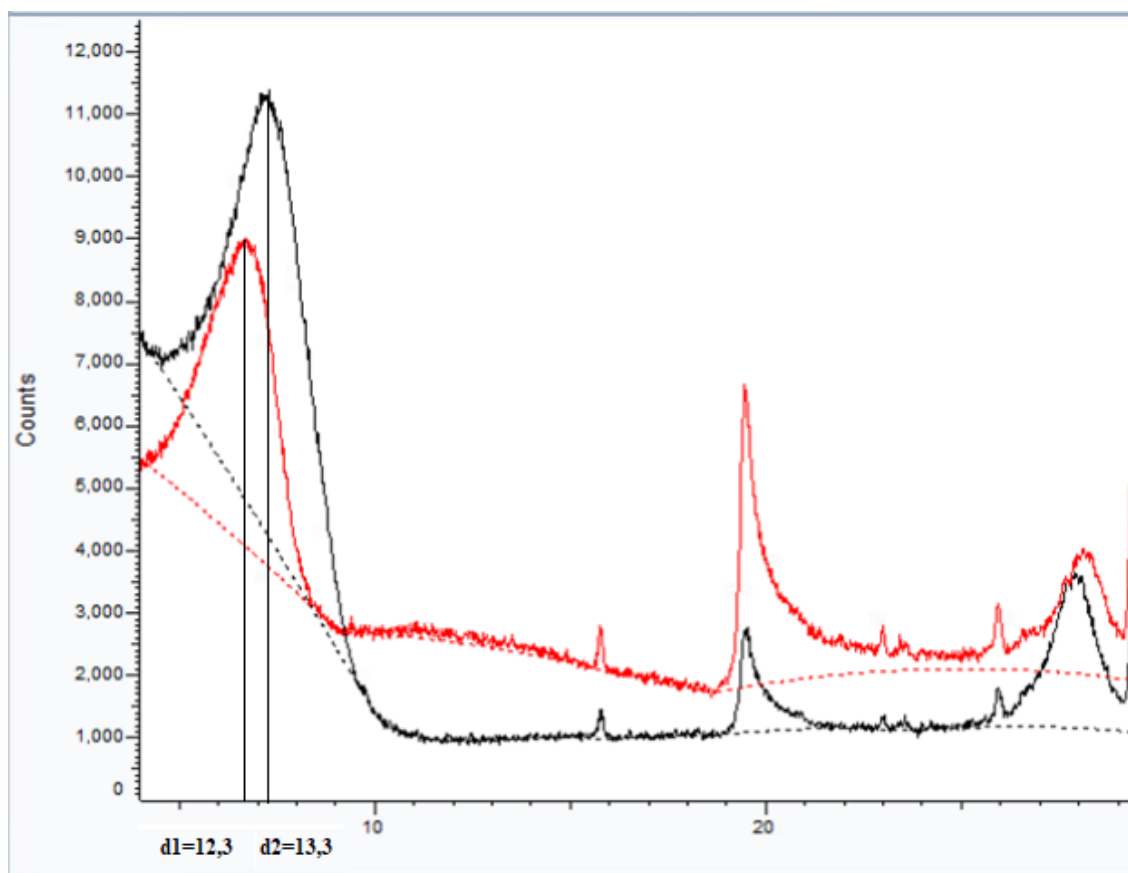
- Όπως παρατηρείται οι κορυφές των δύο δειγμάτων δεν συμπίπτουν ακριβώς αλλά αντιθέτως υπάρχει μία μετακίνηση γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη νερού έχει πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση.
 - Η τιμές που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι το δείγμα υπό εξέταση είναι ασβεστούχο, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12 \AA το δείγμα είναι νατριούχο. Επομένως μετά την προσθήκη του νερού το συγκεκριμένο δείγμα του οποίου η κορυφή αντιστοιχεί σε μία περιοχή τιμών από $d=12,8-14,8 \text{ \AA}$ μετακινήθηκε σε $d=12,4 \text{ \AA}$. που είναι ενδεικτική του νατριούχου σμεκτίτη. Συνεπώς στο δείγμα έγινε επιτυχής ενεργοποίηση.
1. Το δείγμα B.13636/2 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο.
 2. Έτσι η πρώτη προσέγγιση ως προς την ενεργοποίηση αυτού ήταν η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.
 3. Τα αποτελέσματα διακρίνονται στο παρακάτω ακτινογράφημα (Εικόνα 39) όπου και μπορεί να παρατηρηθεί αν έγινε η ενεργοποίηση του δείγματος με την προσθήκη νερού από τυχόν μεταβολές στο ακτινογράφημα μετά την προσθήκη νερού.



Εικόνα 39 Ακτινοδιάγραμμα B.13636/2 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς καμία επεξεργασία ενώ με μαύρη γραμμή συμβολίζεται το δείγμα με την προσθήκη 10 ml νερού.

- Όπως παρατηρείται οι κορυφές των δύο δειγμάτων δεν συμπίπτουν ακριβώς αλλά αντιθέτως υπάρχει μία μετακίνηση γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη νερού έχει πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση.
 - Η τιμές που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι το δείγμα υπό εξέταση είναι ασβεστούχο, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12 \AA το δείγμα είναι νατριούχο. Επομένως μετά την προσθήκη του νερού το συγκεκριμένο δείγμα του οποίου η κορυφή αντιστοιχεί σε $d=12,8 \text{ \AA}$ μετακινήθηκε σε $d=12,4 \text{ \AA}$. που είναι ενδεικτική του νατριούχου σμεκτίτη. Συνεπώς στο δείγμα έγινε επιτυχής ενεργοποίηση.
1. Το δείγμα B.15201/3 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο.
 2. Έτσι η πρώτη προσέγγιση ως προς την ενεργοποίηση αυτού ήταν η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.
 3. Τα αποτελέσματα διακρίνονται στο παρακάτω ακτινογράφημα (Εικόνα 40) όπου και μπορεί να παρατηρηθεί αν έγινε η ενεργοποίηση του δείγματος με την προσθήκη νερού από τυχόν μεταβολές στο ακτινογράφημα μετά την προσθήκη νερού.

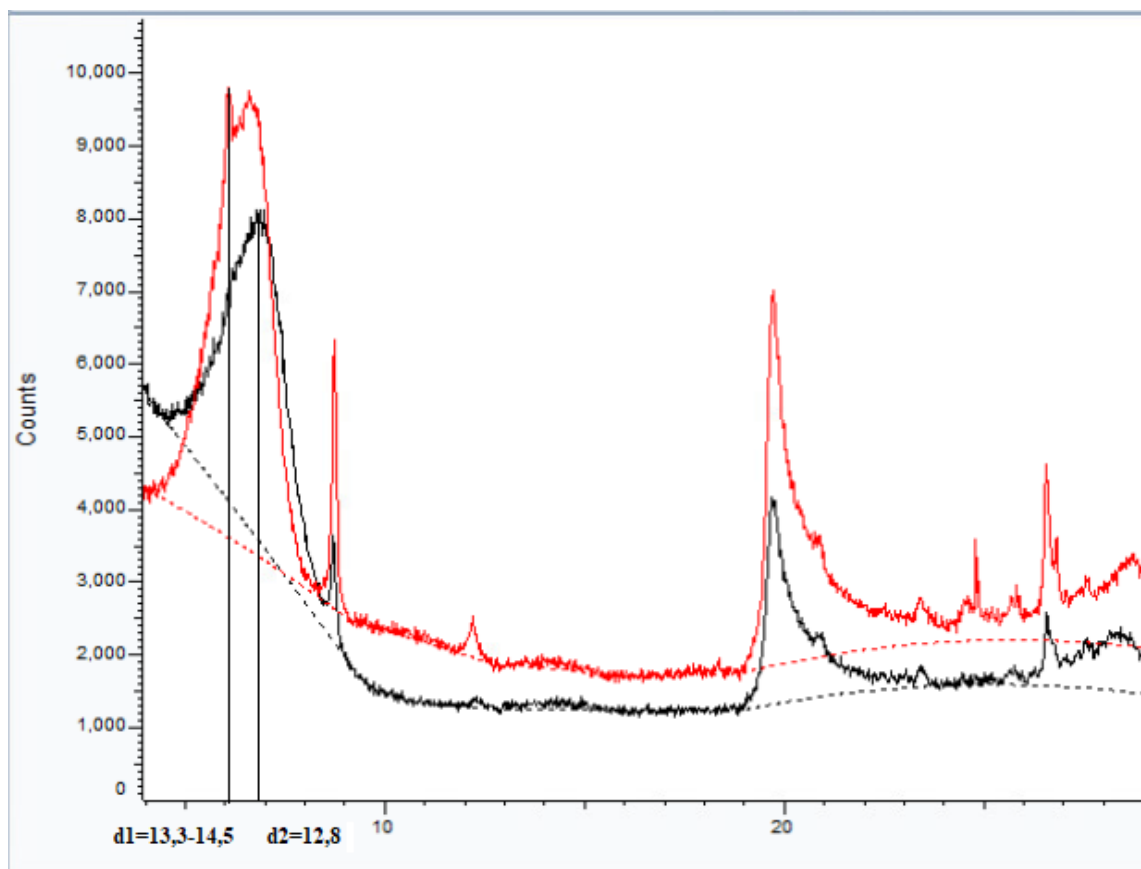


Εικόνα 40 Ακτινοδιάγραμμα B.15201/3 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς καμία επεξεργασία ενώ με μαύρη γραμμή συμβολίζεται το δείγμα με την προσθήκη 10 ml νερού.

- Όπως παρατηρείται οι κορυφές των δύο δειγμάτων δεν συμπίπτουν ακριβώς αλλά αντιθέτως υπάρχει μία μετακίνηση γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη νερού έχει πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση.
- Η τιμές που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι το δείγμα υπό εξέταση είναι ασβεστούχο, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12 \AA το δείγμα είναι νατριούχο. Επομένως μετά την προσθήκη του νερού το συγκεκριμένο δείγμα του οποίου η κορυφή αντιστοιχεί σε $d=13,3 \text{ \AA}$ μετακινήθηκε σε $d=12,3 \text{ \AA}$ που είναι ενδεικτική του νατριούχου σμεκτίτη. Συνεπώς στο δείγμα έγινε επιτυχής ενεργοποίηση.

1. Το δείγμα B.03112/1 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο.
2. Έτσι η πρώτη προσέγγιση ως προς την ενεργοποίηση αυτού ήταν η προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.
3. Τα αποτελέσματα διακρίνονται στο παρακάτω ακτινογράφημα (Εικόνα 41) όπου και μπορεί να παρατηρηθεί αν έγινε η ενεργοποίηση του δείγματος με την προσθήκη νερού από τυχόν μεταβολές στο ακτινογράφημα μετά την προσθήκη νερού.



Εικόνα 41 Ακτινοδιάγραμμα B.03112/1 διαφοράς κορυφών μεταξύ των δύο δειγμάτων.

Με κόκκινη γραμμή συμβολίζεται το αρχικό δείγμα χωρίς καμία επεξεργασία ενώ με μαύρη γραμμή συμβολίζεται το δείγμα με την προσθήκη 10 ml νερού.

- Όπως παρατηρείται οι κορυφές των δύο δειγμάτων δεν συμπίπτουν ακριβώς αλλά αντιθέτως υπάρχει μία μετακίνηση γεγονός από το οποίο συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη νερού έχει πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση.
- Η τιμές που είναι περίπου ίσες με 15 \AA είναι ενδεικτικές ότι το δείγμα υπό εξέταση είναι ασβεστούχο, ενώ για τιμές περίπου ίσες με 12 \AA το δείγμα είναι νατριούχο. Επομένως μετά την προσθήκη του νερού το συγκεκριμένο δείγμα του οποίου η κορυφή αντιστοιχεί σε μία περιοχή τιμών από $d=13,3-14,5 \text{ \AA}$ μετακινήθηκε σε $d=12,8 \text{ \AA}$. που είναι ενδεικτική του νατριούχου σμεκτίτη. Συνεπώς στο δείγμα έγινε επιτυχής ενεργοποίηση.

6.2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της προσρόφησης Κυανού του μεθυλενίου

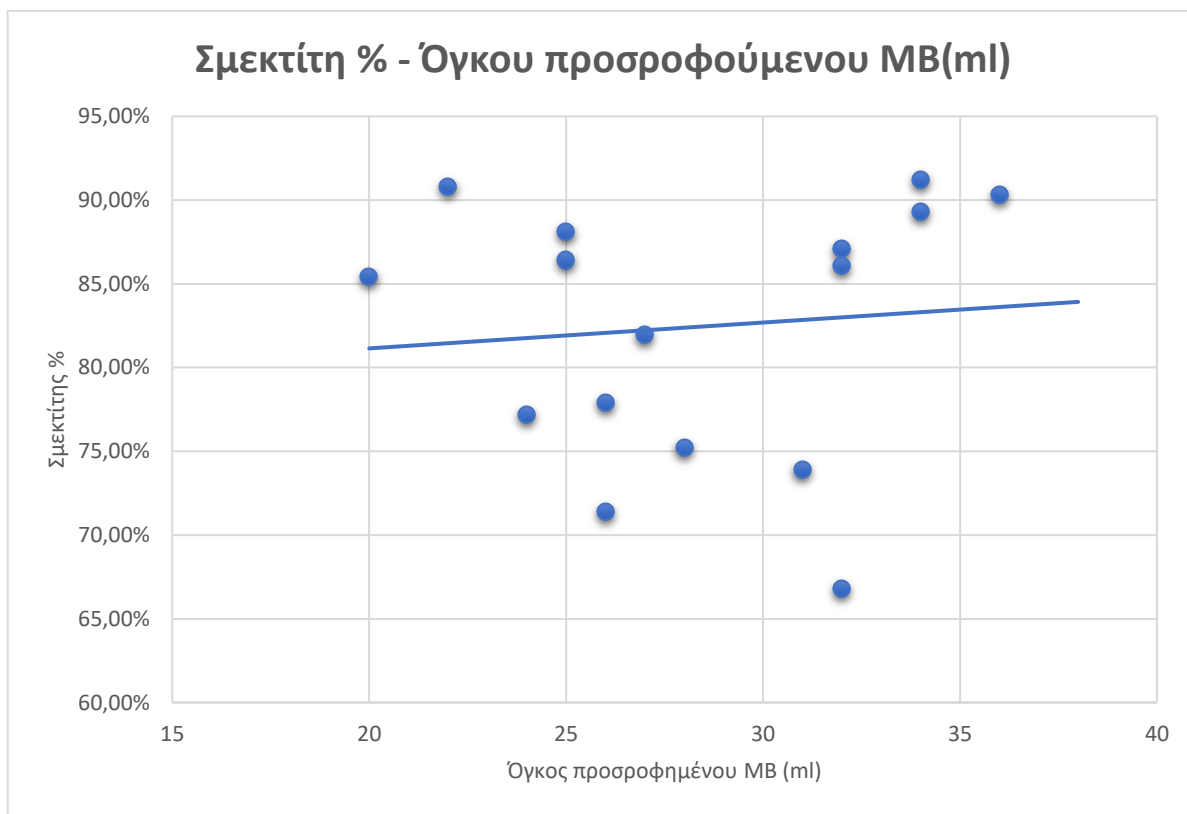
Τα αποτελέσματα της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

No	Δείγματα	Βάρος δείγματος (gr/50 ml)	Όγκος προσροφημένου MB (ml)	Σμεκτίτης ασβεστούχος %	Σμεκτίτης νατριούχος %	Σμεκτίτης %
1	IMERYS B5	0,5021	32	15,8%	70,3%	86,1%
2	B3	0,5001	27	67,5%	14,4%	81,9%
3	CaBen FLB LOT 368 milled	0,506	25	70,4%	16,0%	86,4%
4	IMERYS B2	0,5019	34	21,4%	69,8%	91,2%
5	B.13636/2	0,5014	28	20,0%	55,2%	75,2%
6	B.03086/8	0,5016	32	11,1%	55,7%	66,8%
7	B7	0,5018	20	67,8%	17,6%	85,4%
8	B.15201/3	0,5031	36	5,3%	85,0%	90,3%
9	B4	0,5002	24	65,6%	11,6%	77,2%
10	B.03112/1	0,5049	34	33,6%	55,7%	89,3%
11	IMERYS B4	0,502	32	16,6%	70,5%	87,1%
12	B.13636/3	0,5031	26	36,0%	35,4%	71,4%
13	KINEZIKOS ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,5003	31	25,0%	48,9%	73,9%
14	CaBen FLB LOT 201 milled	0,531	25	67,7%	20,4%	88,1%
15	Bentonite Bcar O milled	0,501	26	27,5%	50,4%	77,9%
16	B.15369/05	0,5009	22	72,7%	18,1%	90,8%

- Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του σμεκτίτη σε ένα δείγμα τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσρόφηση του σε κυανό του μεθυλενίου.
Συγκεκριμένα το δείγμα IMERYS B2 έχει συνολικό σμεκτίτη 91,20% και ο όγκος προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου είναι 34 ml που είναι και ο υψηλότερος σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Ακόμη ένα δείγμα με προσρόφηση 34ml είναι το B.03112/1 το οποίο περιέχει 89,30% σμεκτίτη.
- Αξιοσημείωτο είναι ότι τα δύο αυτά δείγματα έχουν διαφορετικές αναλογίες ποσοστού νατριούχου/ασβεστούχου σμεκτίτη ωστόσο το συνολικό ποσοστό σμεκτίτη παραμένει ίδιο όπως και η προσρόφηση σε κυανό του μεθυλενίου. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου δεν επηρεάζεται από τις αναλογίες νατριούχου/ασβεστούχου σμεκτίτη και επομένως από την ενεργοποίηση.

- Εξαίρεση στον κανόνα αποτελεί το δείγμα B.15369/05 το οποίο ενώ έχει αξιοσημείωτα μεγάλο ποσοστό σμεκτίτη (90,81%) εμφανίζει 22ml προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου. Το ίδιο συμβαίνει και με το δείγμα B7.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα διάγραμμα διασποράς όλων των δειγμάτων όπου αναφέρεται στο ποσοστό του συνολικού σμεκτίτη και τον προσροφούμενο όγκο σε κυανό του μεθυλενίου.



Γράφημα 6 Σμεκτίτης % - Όγκο Προσροφούμενου Κυανού του Μεθυλενίου.

- Η γραμμή τάσης στο γράφημα του συνολικού σμεκτίτη με τον όγκο προσροφούμενου Κυανού του Μεθυλενίου παραμένει σχεδόν παράλληλη με τον άξονα x, γεγονός που δείχνει έλλειψη συσχέτισης μεταξύ των δύο παραμέτρων

6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων Κεραμικής Πλάκας και Κυανού του Μεθυλενίου

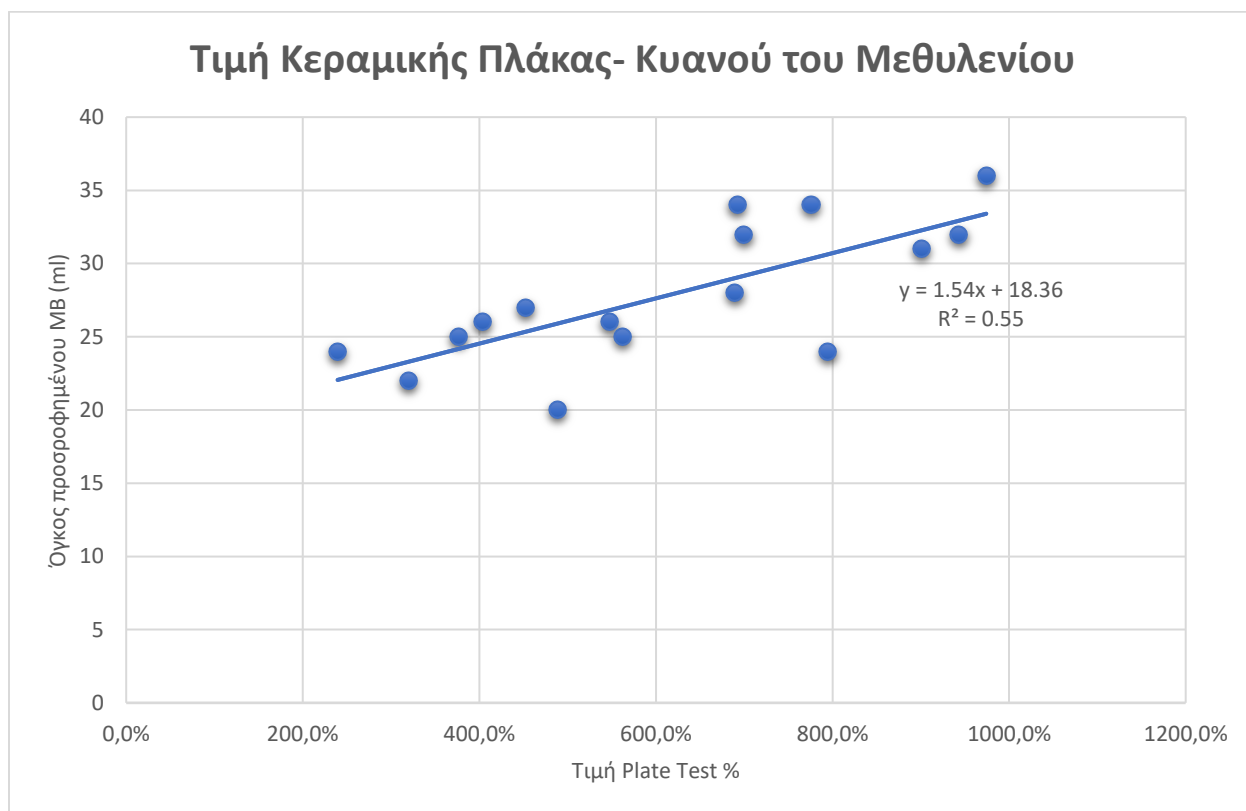
Παρακάτω θα γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου της κεραμικής πλάκας με αυτή της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου. Αρχικά παρατίθεται πίνακας των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων :

Πίνακας 10 Πίνακας Αποτελεσμάτων Κεραμικής Πλάκας-Κυανού του μεθυλενίου

A/A	Δείγματα	Τιμή κεραμικής πλάκας (%)	Όγκος προσροφημένου MB (ml)
1	B.13636/2	689,6%	28
2	B.03086/8	943,5%	32
3	CaBen FLB LOT.201 milled	561,9%	25
4	B.13636/3	547,4%	26
5	Bentonite BCAR O milled	403,8%	26
6	B2 (IMERYS)	775,8%	34
7	CaBen FLB LOT.368 milled	376,4%	25
8	B5 (IMERYS)	699,6%	32
9	B7	488,3%	20
10	B4 (IMERYS)	795,3%	24
11	B3	452,4%	27
12	KINEZIKOS MΠENTONITHΣ	901,2%	31
13	B.03112/1	692,1%	34
14	B.15369/05	320,0%	22
15	B.15201/3	974,1%	36
16	B4	239,5%	24

- Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η τιμή της κεραμικής πλάκας άλλο τόσο αυξάνεται και η προσρόφηση σε κυανό του μεθυλενίου.
- Συγκεκριμένα το δείγμα B.15201/3 έχει τιμή κεραμικής πλάκας 974,1 κβ% και όγκο προσρόφησης 36 ml που είναι αρκετά υψηλές τιμές ενώ παρόμοια αναλογία θα παρατηρηθεί στο δείγμα B4 με τιμή κεραμικής πλάκας 239,5 κβ% ,όπου είναι και η χαμηλότερη όλων των δειγμάτων, και όγκο προσρόφησης 24 ml που είναι επίσης χαμηλός σε σύγκριση πάντοτε με τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάζονται.

Μια πιο βοηθητική προσέγγιση ως προς την παρατήρηση ότι η τιμή του Plate test συσχετίζεται με την τιμή της κεραμικής πλάκας θα φανεί στο γράφημα μεταξύ των δύο παραμέτρων.



Γράφημα 7 Σύγκριση αποτελεσμάτων Κυανού του Μεθυλενίου-Κεραμικής Πλάκας

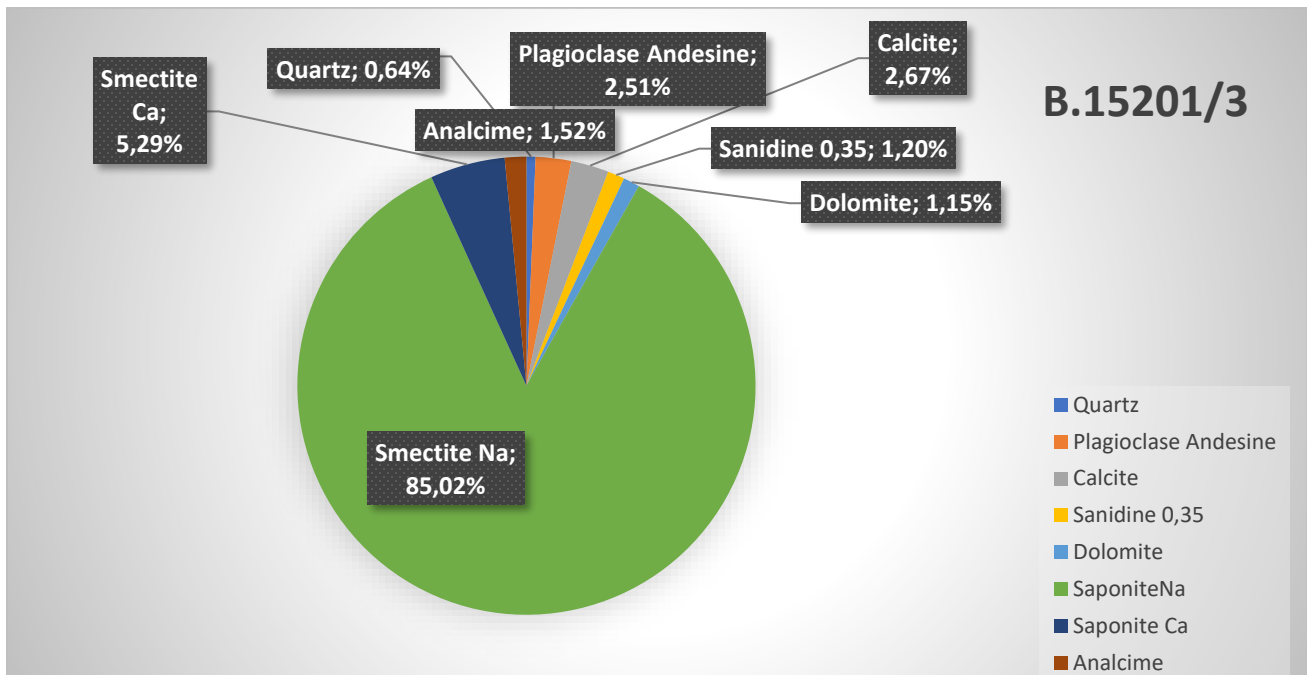
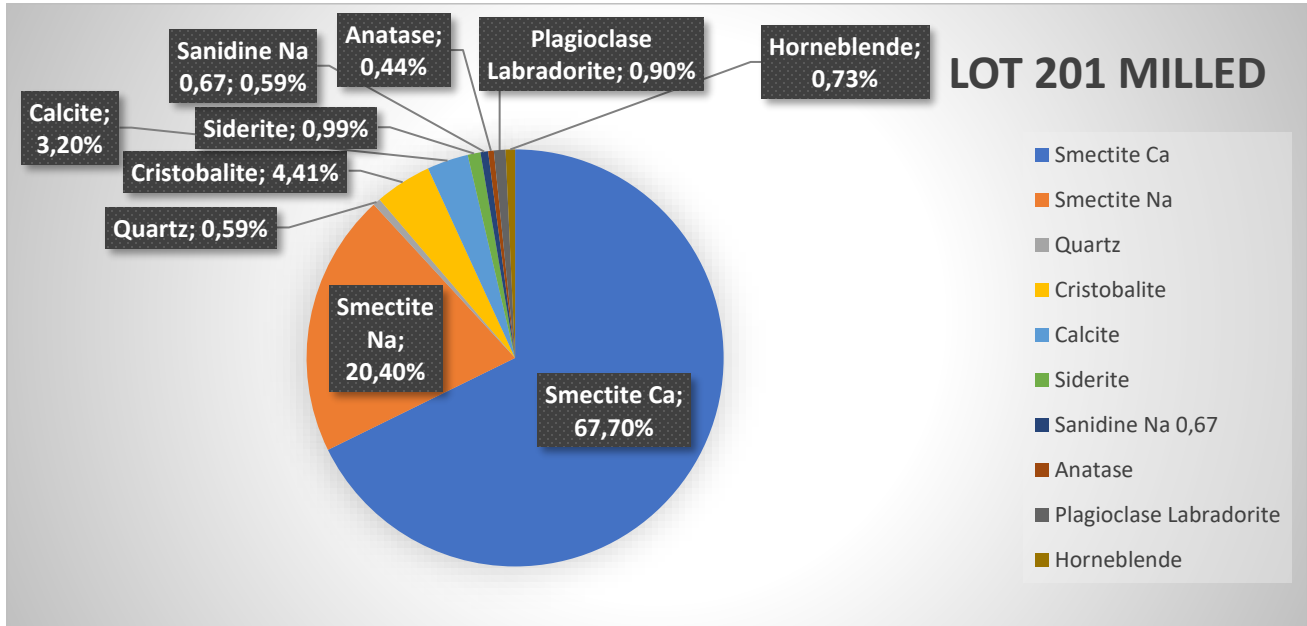
- Η αναλογία μεταξύ των δύο ομάδων γίνεται περισσότερο αντιληπτή μέσα από τη γραμμική τάση του διαγράμματος διασποράς.

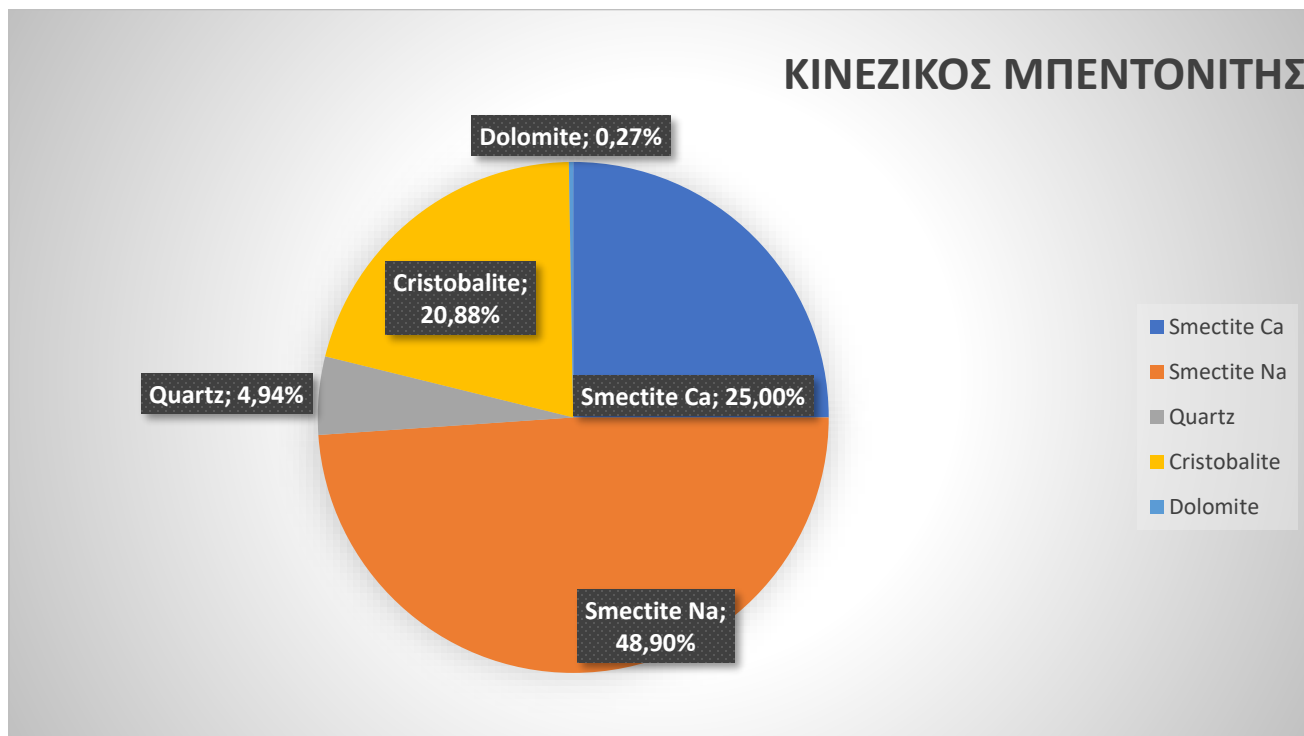
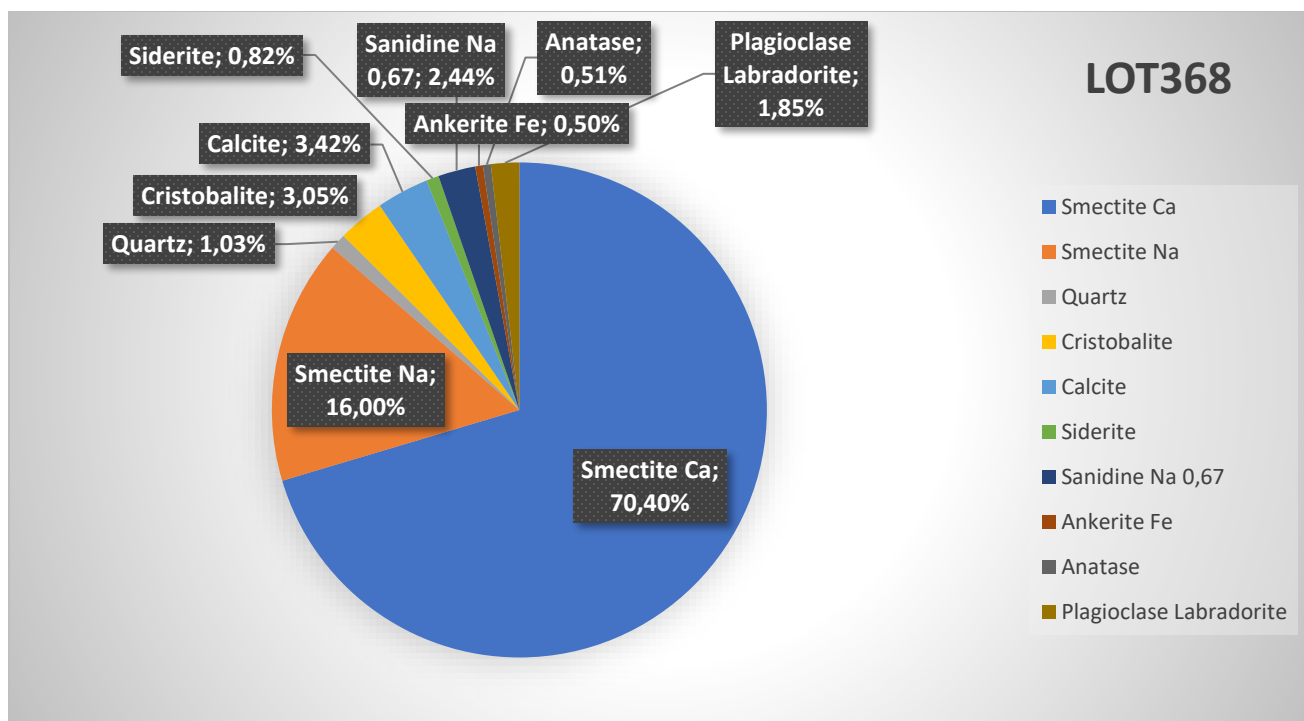
6.4 Γενικά Συμπεράσματα

- Ο μπεντονίτης έχει την τάση να προσροφά υγρασία σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητα από την προσθήκη ανθρακικού νατρίου.
- Η προσθήκη ωστόσο ανθρακικού νατρίου αυξάνει την τάση αυτή που έχει ως προς την προσρόφηση της υγρασίας ακόμη περισσότερο.
- Η παραπάνω συνθήκη μας επιδεικνύει ότι οι μπεντονίτες οι οποίοι έχουν μεγαλύτερη ποσότητα νατρίου (νατριούχοι μπεντονίτες) έχουν και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα όπως και αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα και την επεξεργασία των μετρήσεων.
- Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες έχουν αρκετά καλή προσροφητική ικανότητα αλλά όχι τόσο καλή όσο οι νατριούχοι μπεντονίτες.
- Τα δείγματα τα οποία ήταν μερικώς ενεργοποιημένα με την προσθήκη του νερού ενεργοποιήθηκαν ενώ εκείνα στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση πιθανώς είχαν υποστεί επιτυχή βιομηχανική ενεργοποίηση.
- Εκτός από την προσθήκη ανθρακικού νατρίου η ενεργοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με προσθήκη νερού σε δείγματα που είναι μερικώς ενεργοποιημένα, λόγω της μερικής αντικατάστασης του Ca από Na, όταν η ενεργοποίηση δεν έχει ολοκληρωθεί.
- Η ενεργοποίηση ενός δείγματος παρατηρείται από τη ποσοστιαία διαφορά στη τιμή της κεραμικής πλάκας με και χωρίς την προσθήκη ανθρακικού νατρίου ή ακόμη και με την παρατήρηση της διαφοράς στο ακτινογράφημα, από της μετακίνησης της κορυφής 001 του σμεκτίτη στο δείγμα που έχει υποστεί ενεργοποίηση.

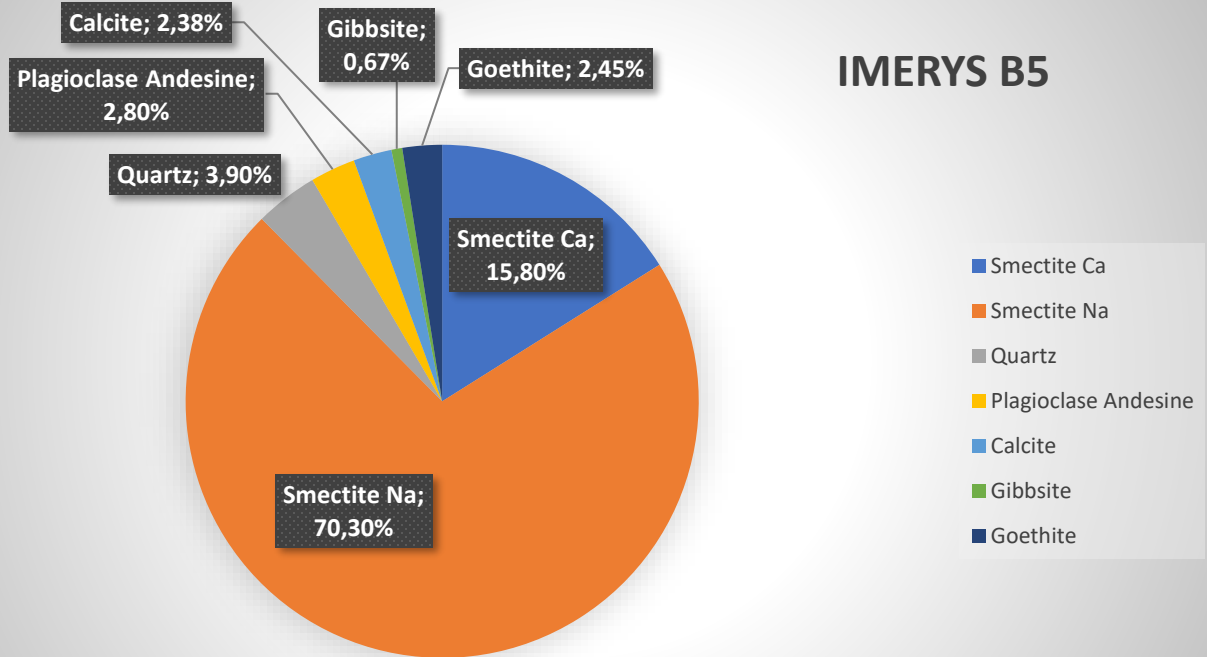
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Παράρτημα 1

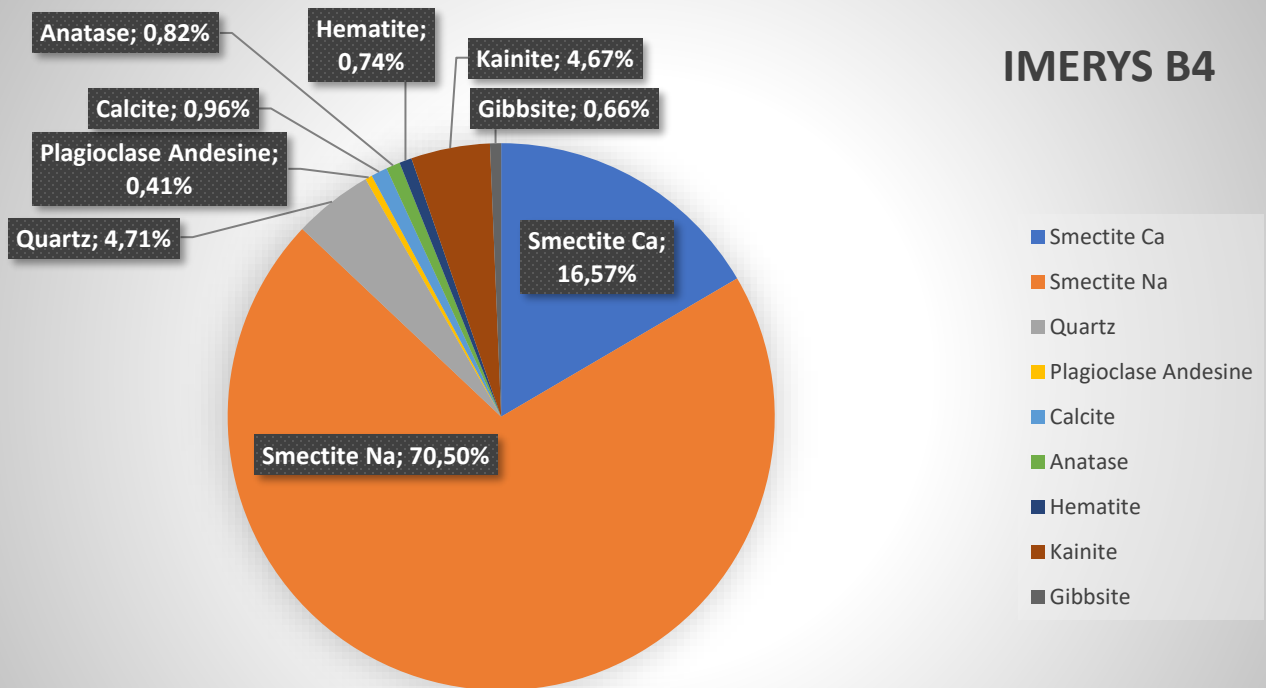




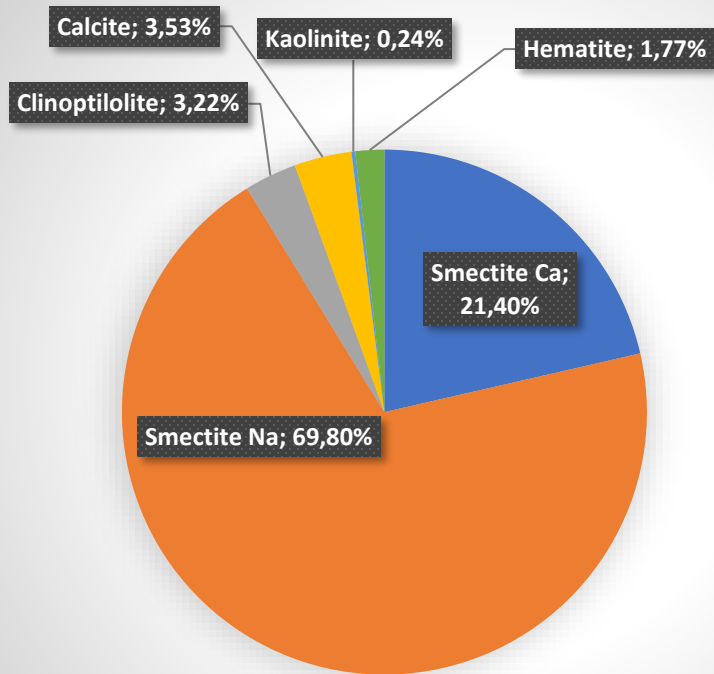
IMERYS B5



IMERYS B4

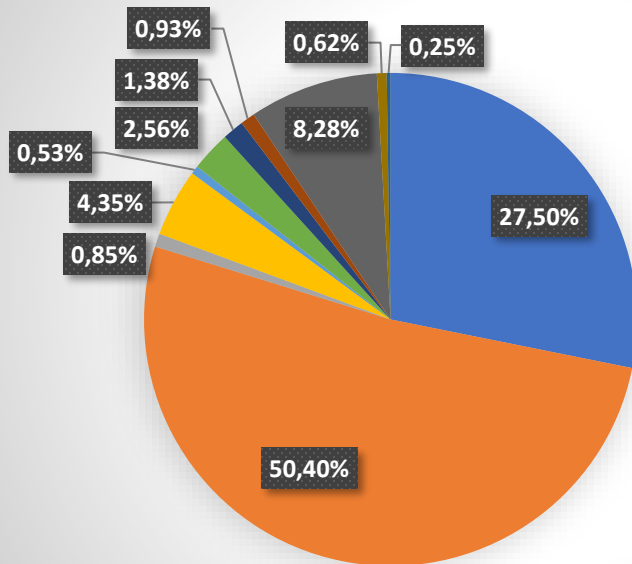


IMERYS B2

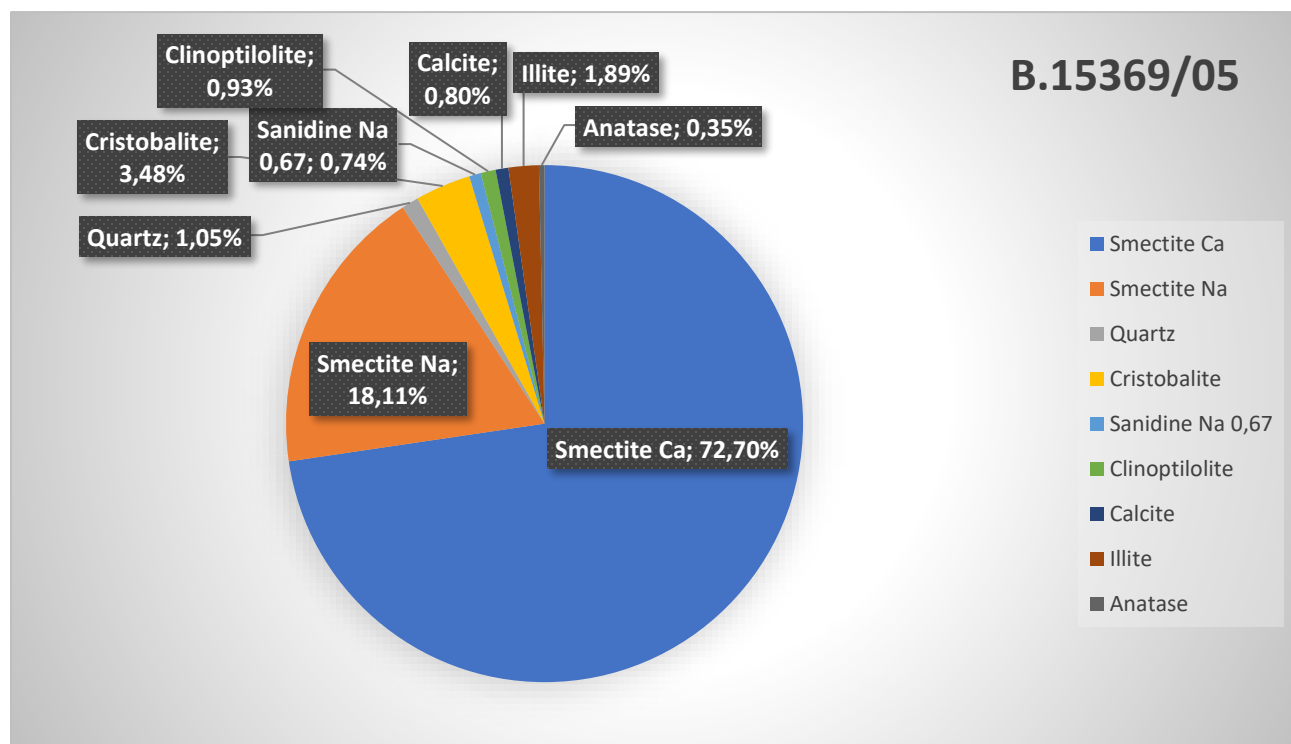
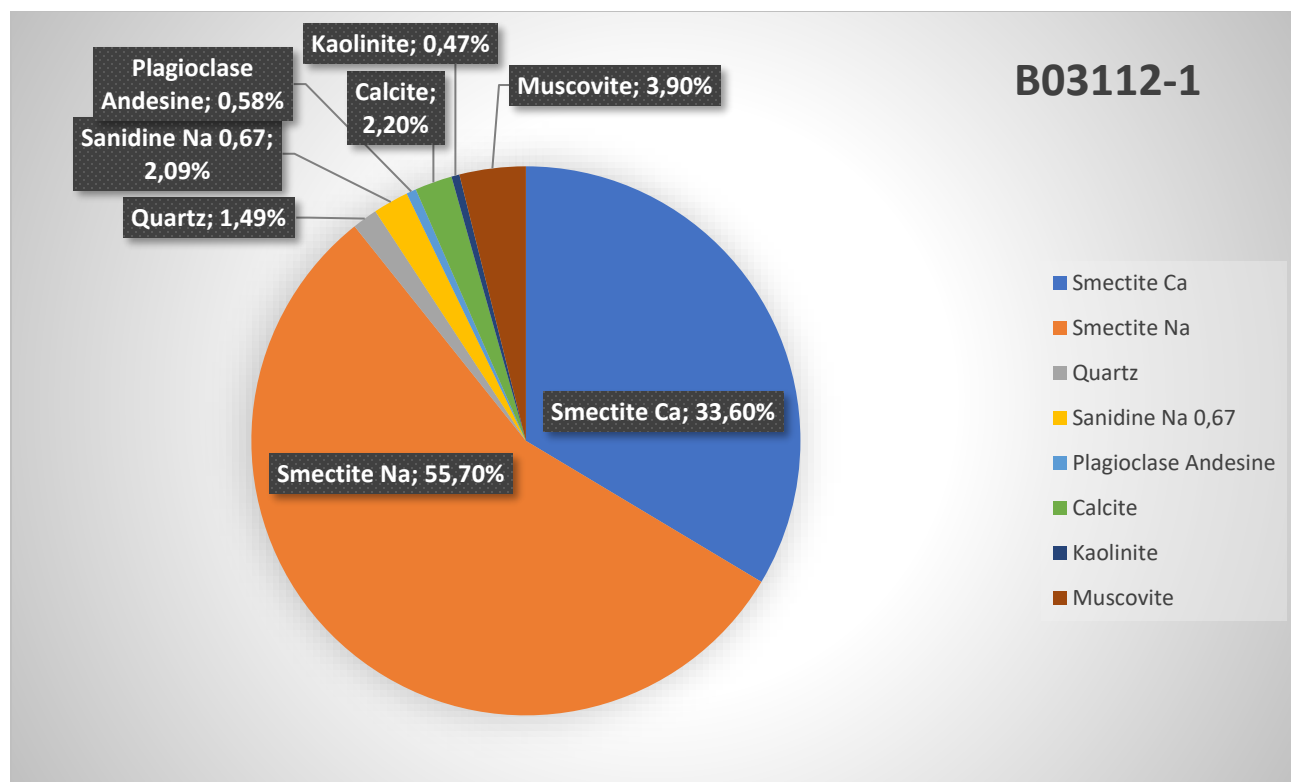


- Smectite Ca
- Smectite Na
- Clinoptilolite
- Calcite
- Kaolinite
- Hematite

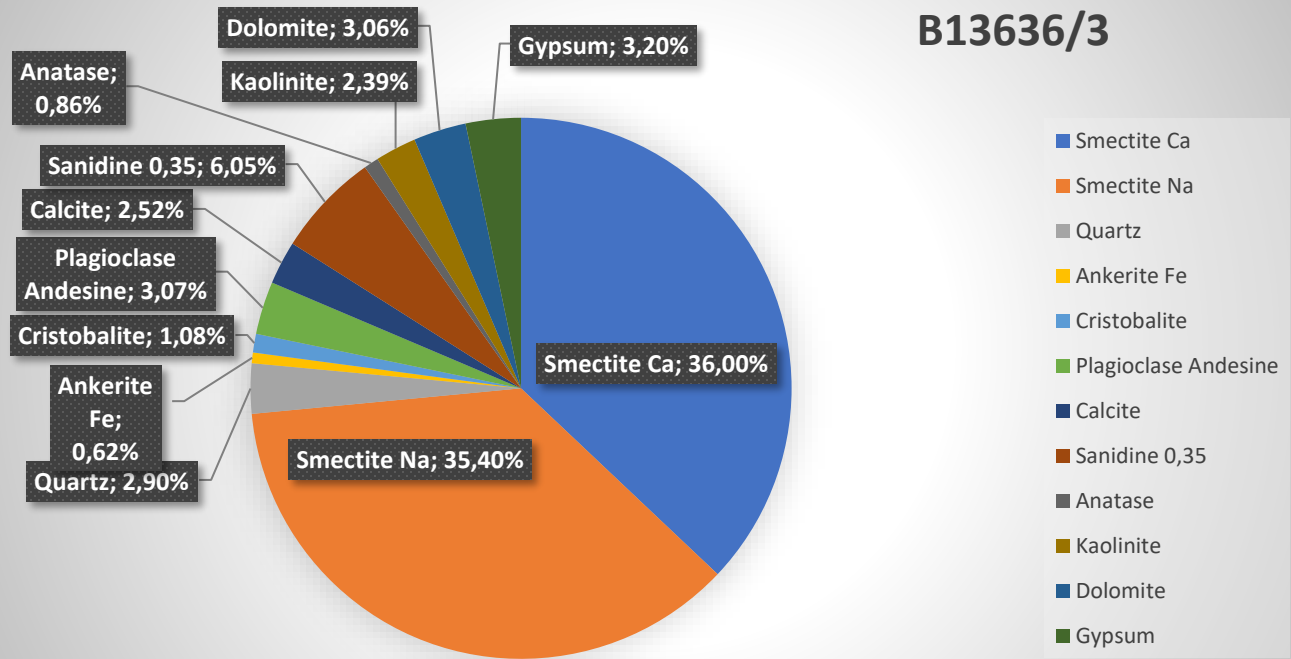
BCAR-O-MILLED



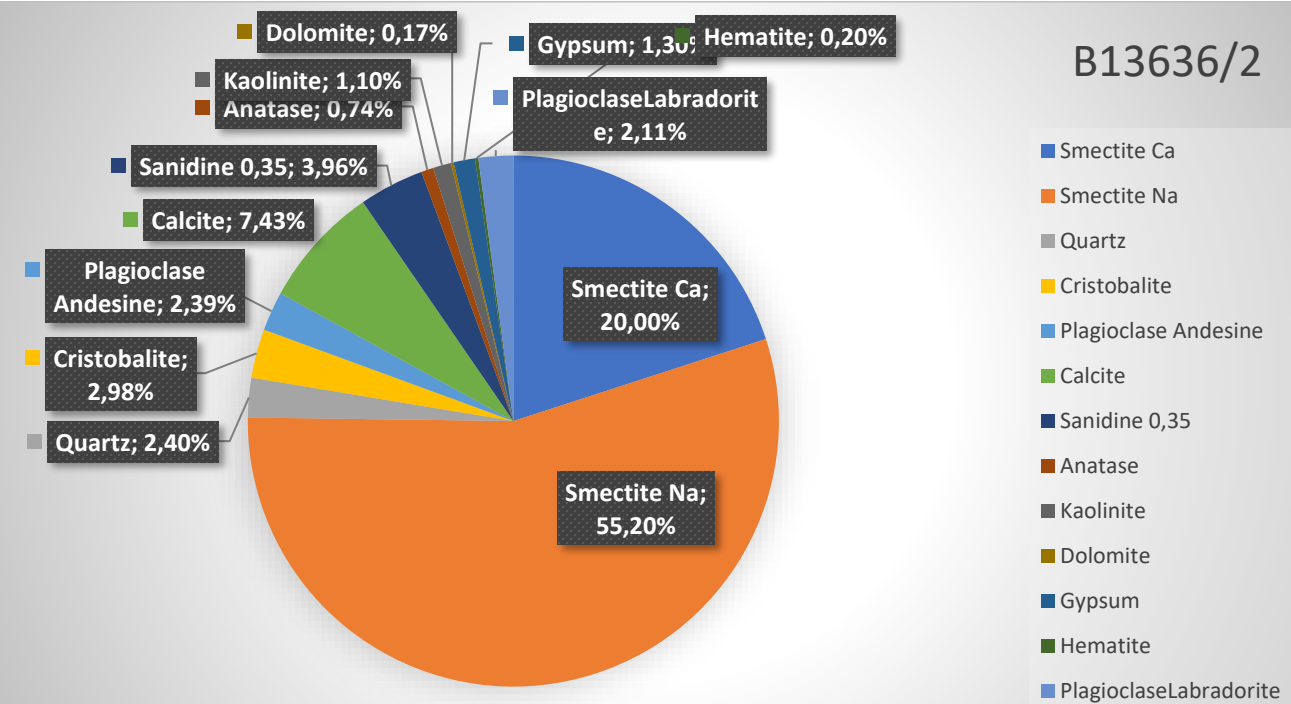
- Smectite Ca
- Smectite Na
- Quartz
- Cristobalite
- Siderite
- Sanidine Na 0,67
- Plagioclase Andesine
- Clinoptilolite
- Calcite
- Anatase
- Pyrite



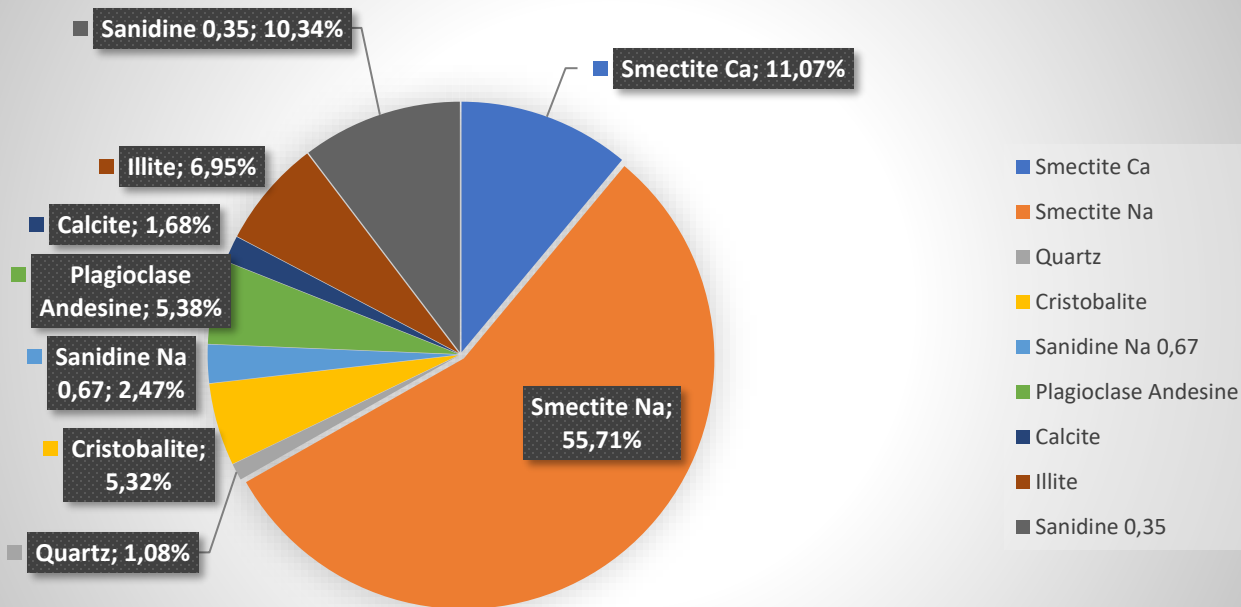
B13636/3



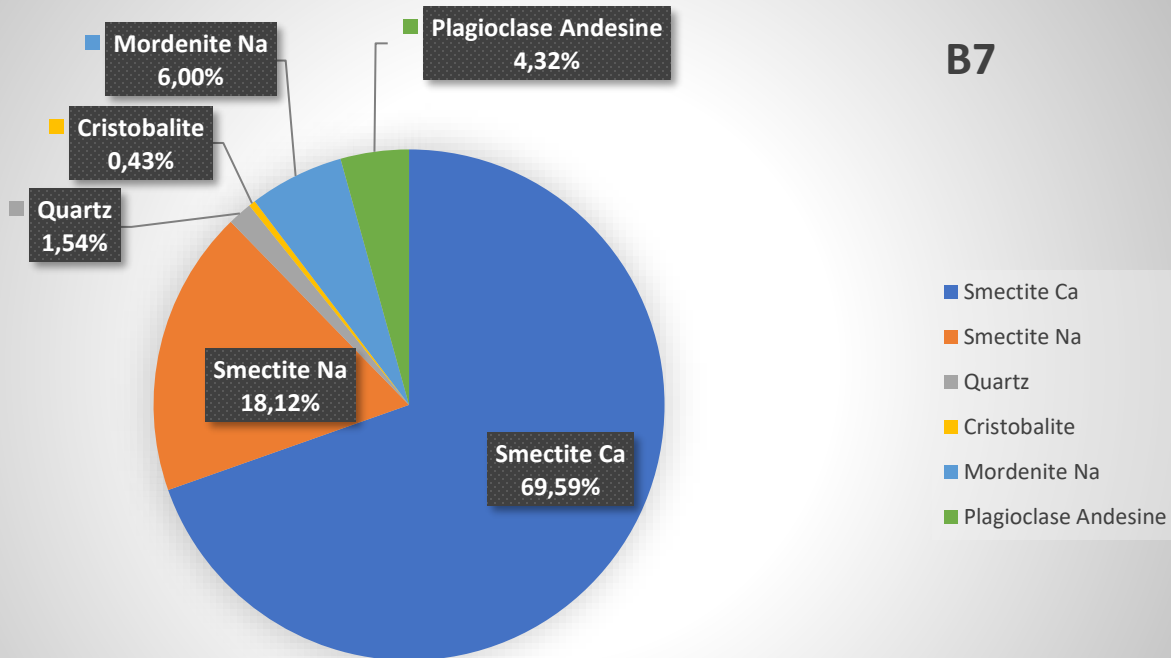
B13636/2



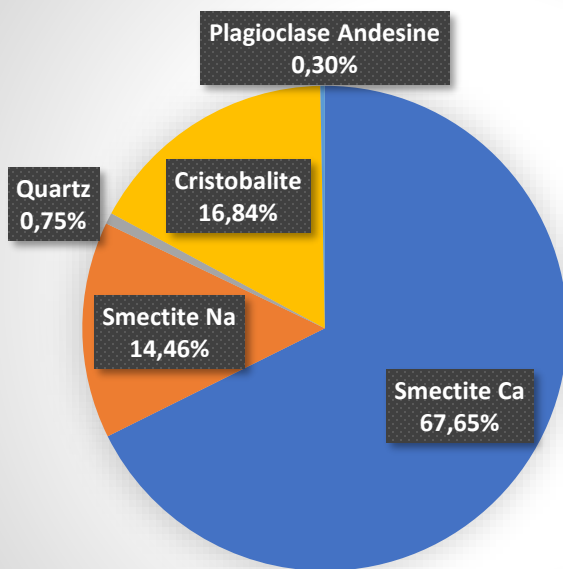
B.03086-8



B7

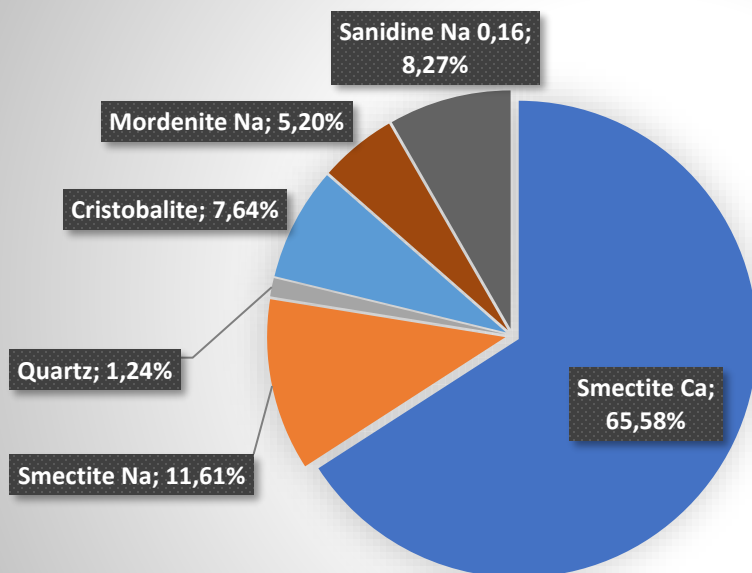


B3



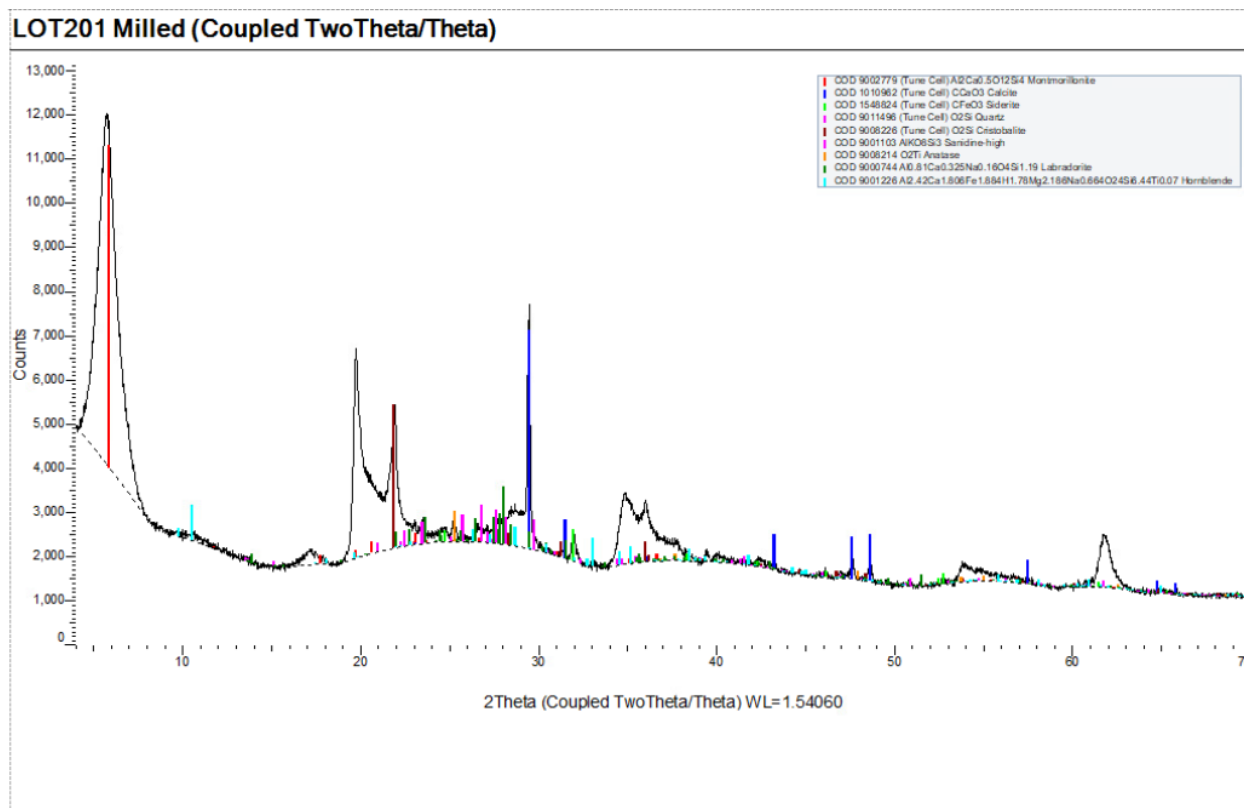
- Smectite Ca
- Smectite Na
- Quartz
- Cristobalite
- Plagioclase Andesine

B4

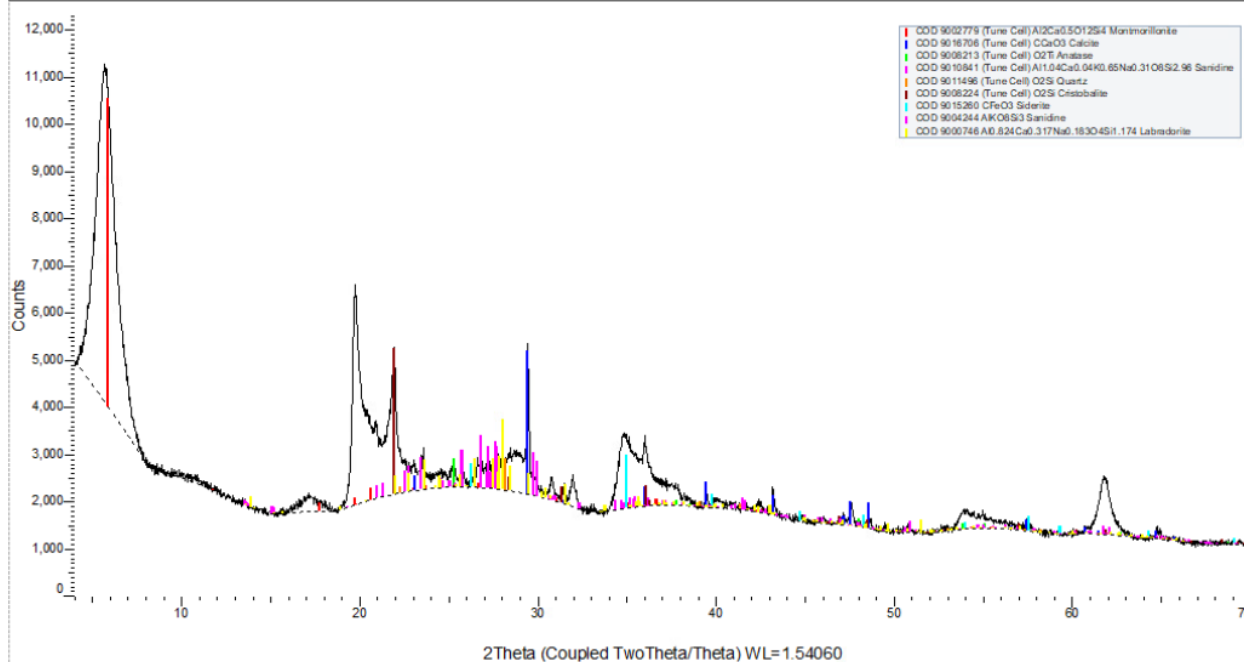


- Smectite Ca
- Smectite Na
- Quartz
- Plagioclase Andesine
- Cristobalite
- Clinoptilolite
- Calcite
- Mordenite Na
- Sanidine Na 0,16

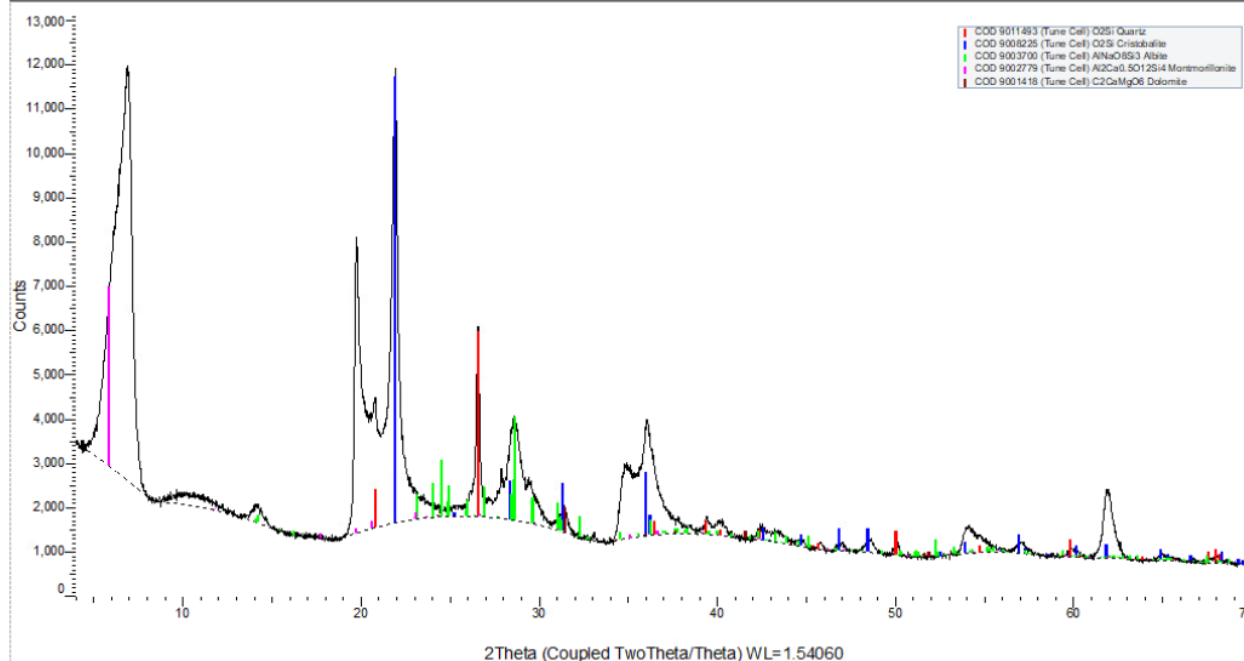
Παράρτημα 2



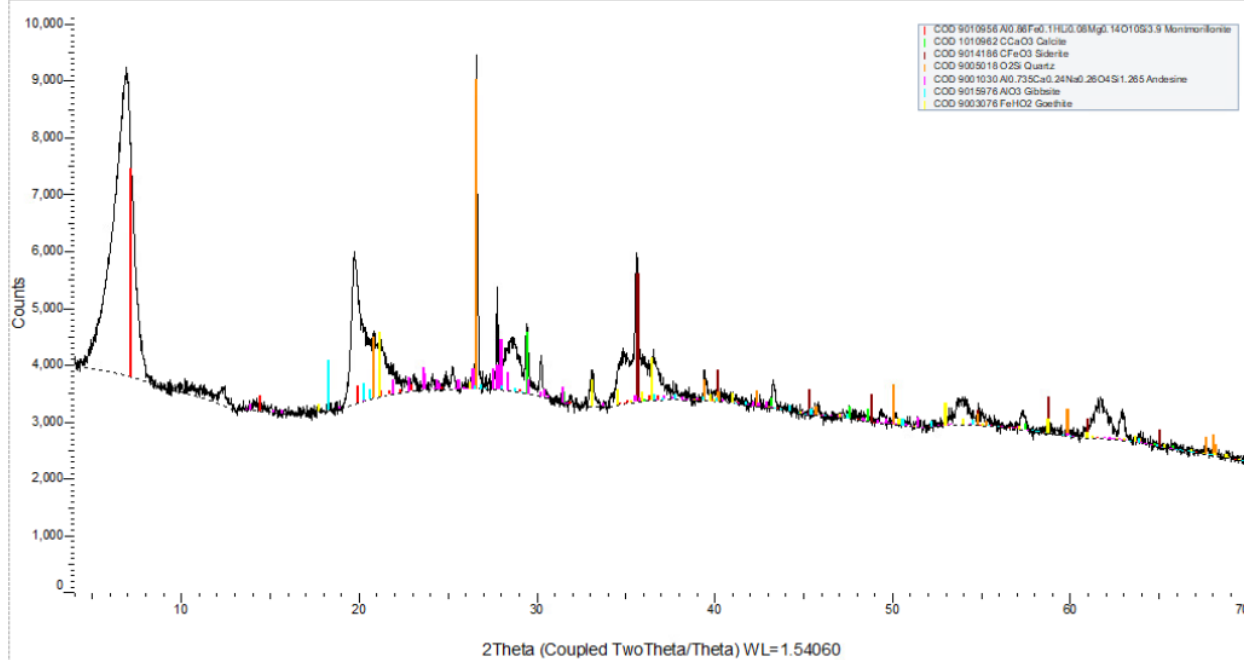
LOT368 (Coupled TwoTheta/Theta)



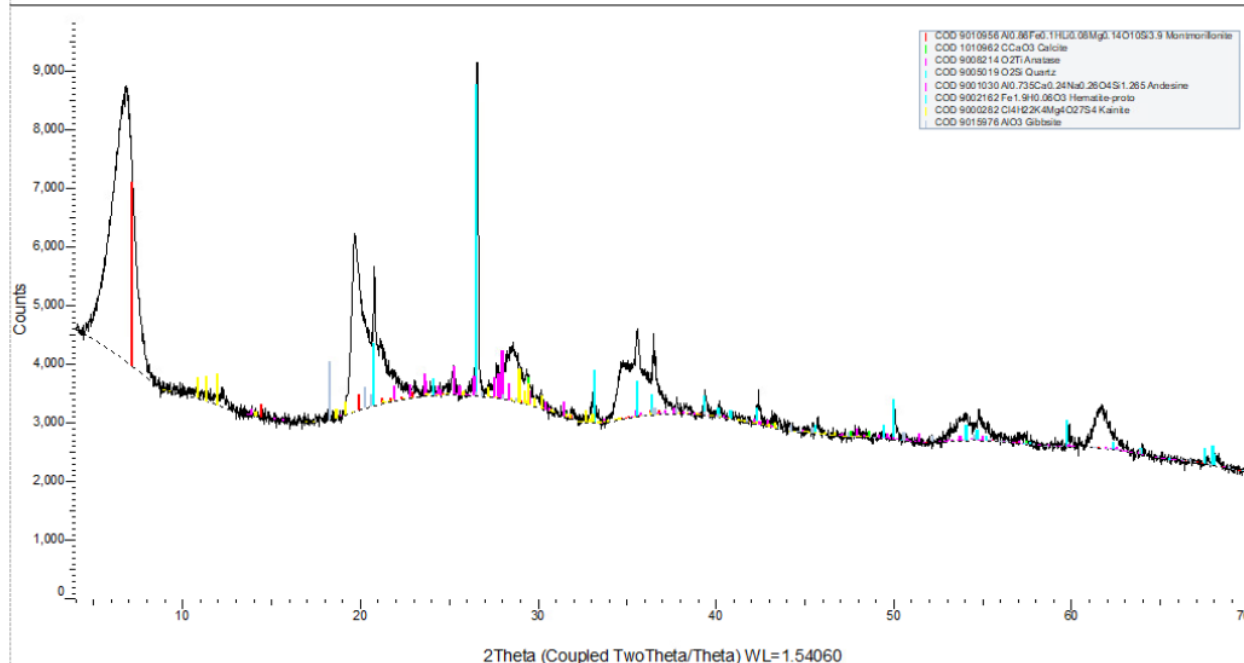
KINEZIKOS MPENTONITIS (Coupled TwoTheta/Theta)



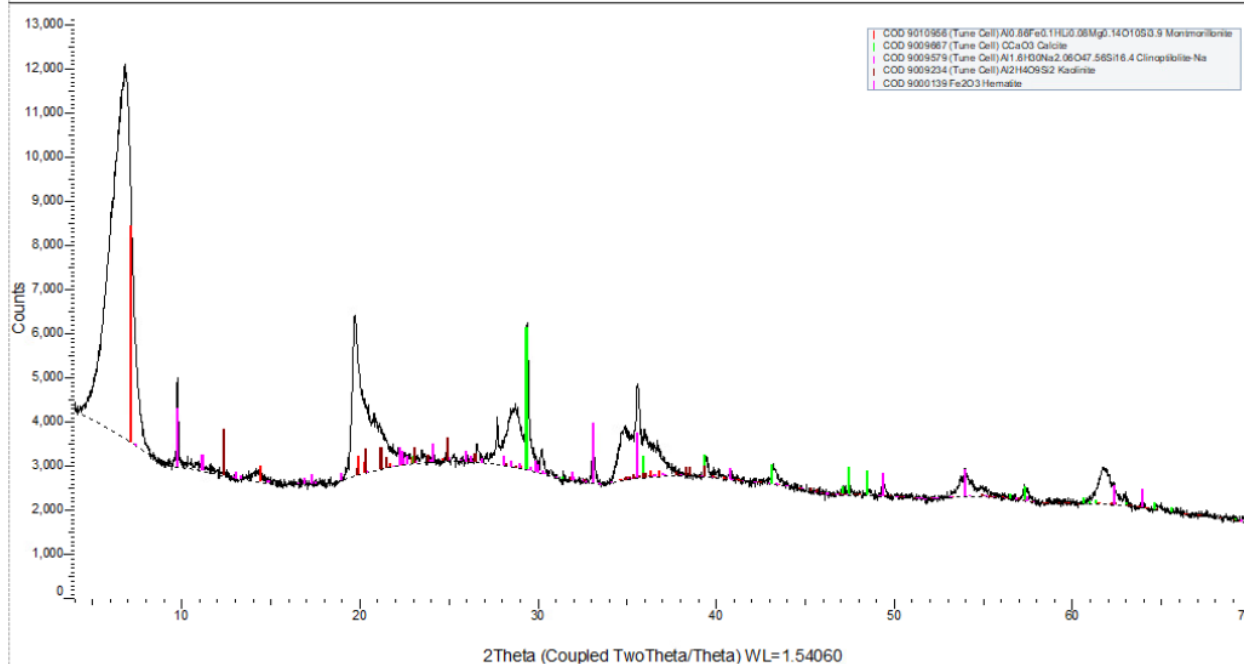
IMERYS B5 (Coupled TwoTheta/Theta)



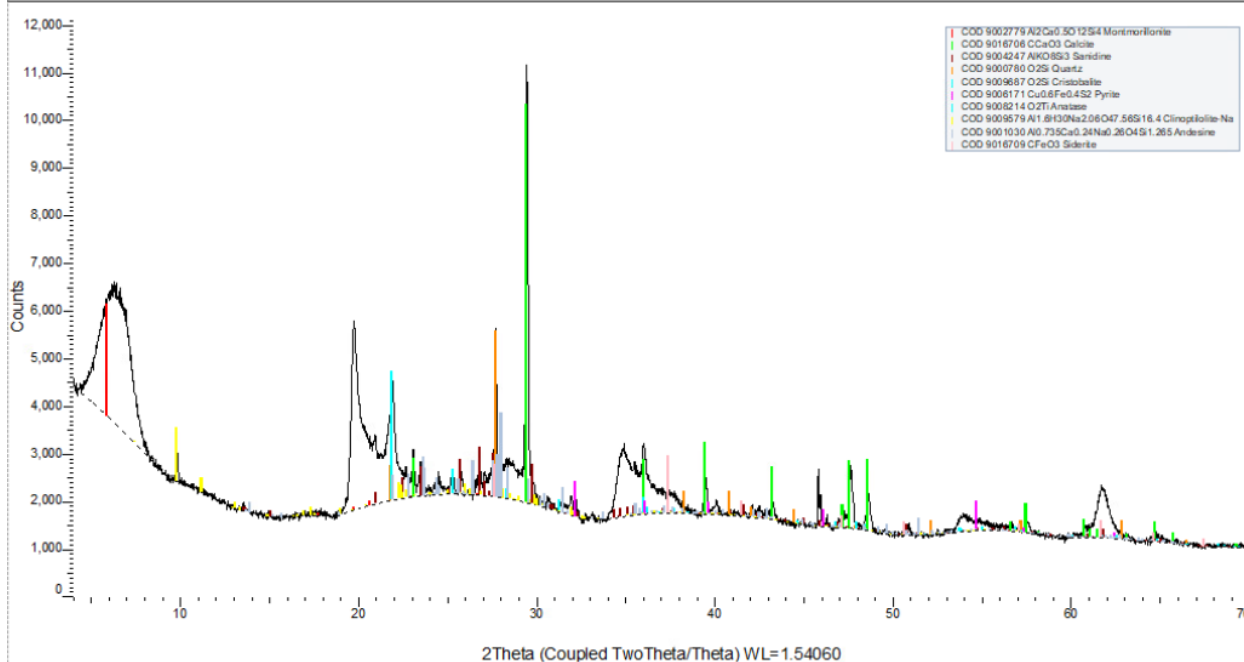
IMERYS B4 (Coupled TwoTheta/Theta)



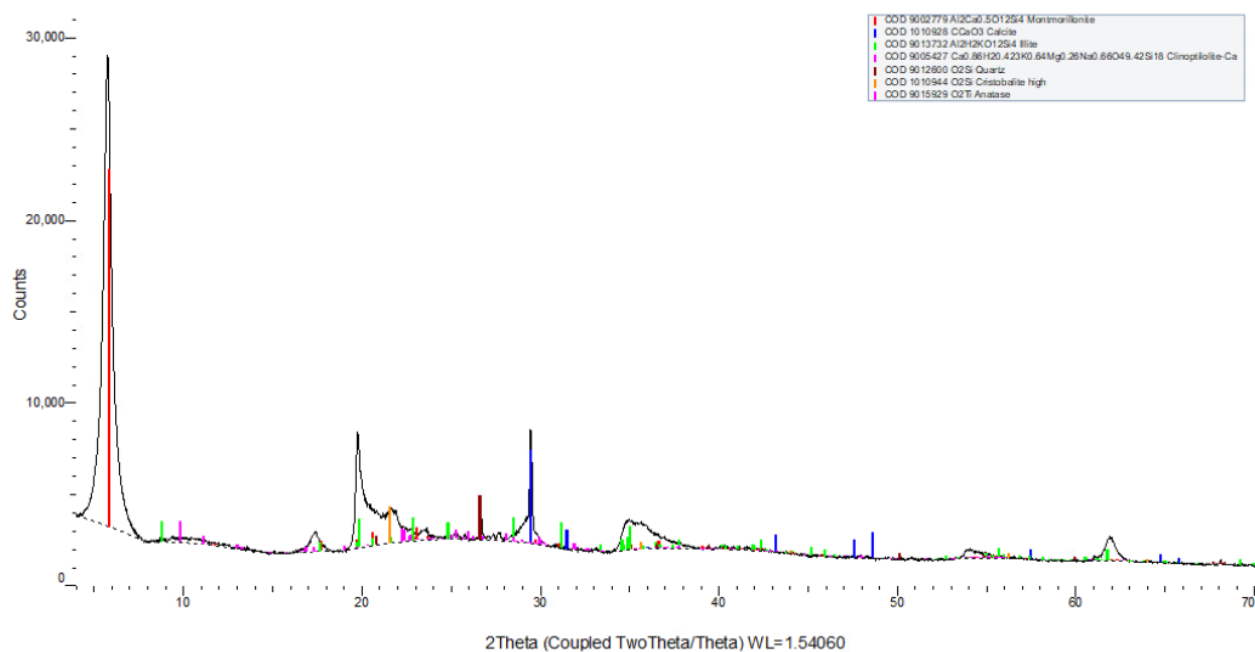
IMERYS B2 (Coupled TwoTheta/Theta)



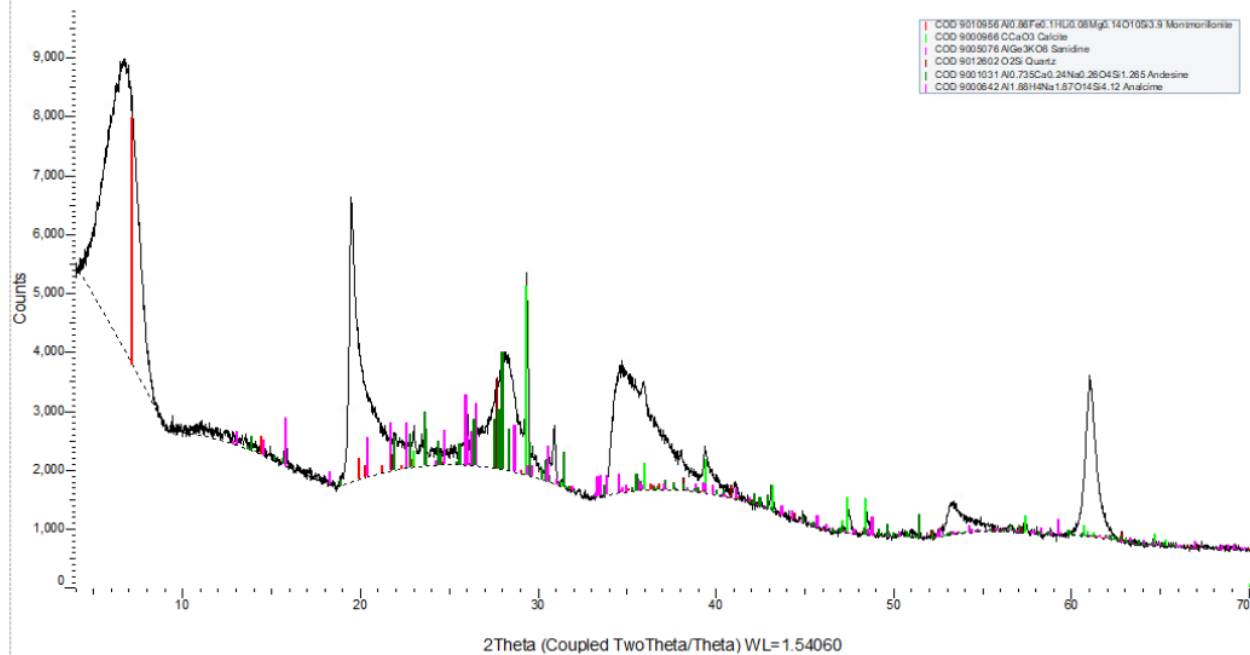
BCAR O Milled (Coupled TwoTheta/Theta)



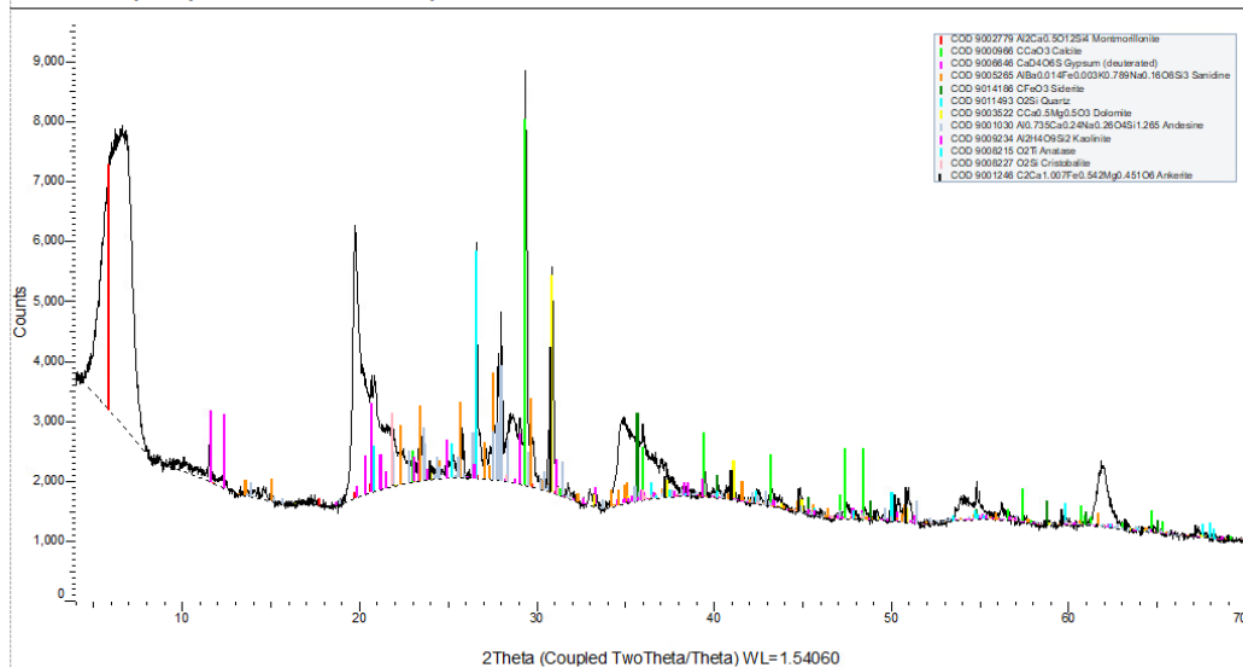
B15369/5 (Coupled TwoTheta/Theta)



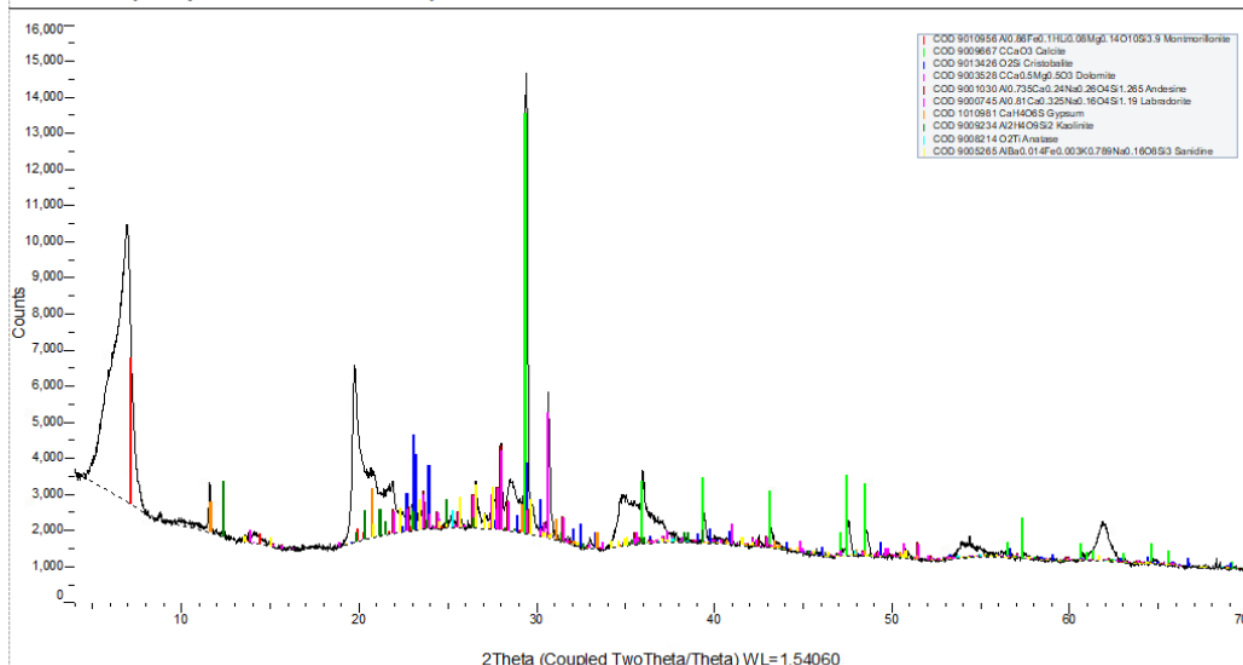
B15201/3 (Coupled TwoTheta/Theta)



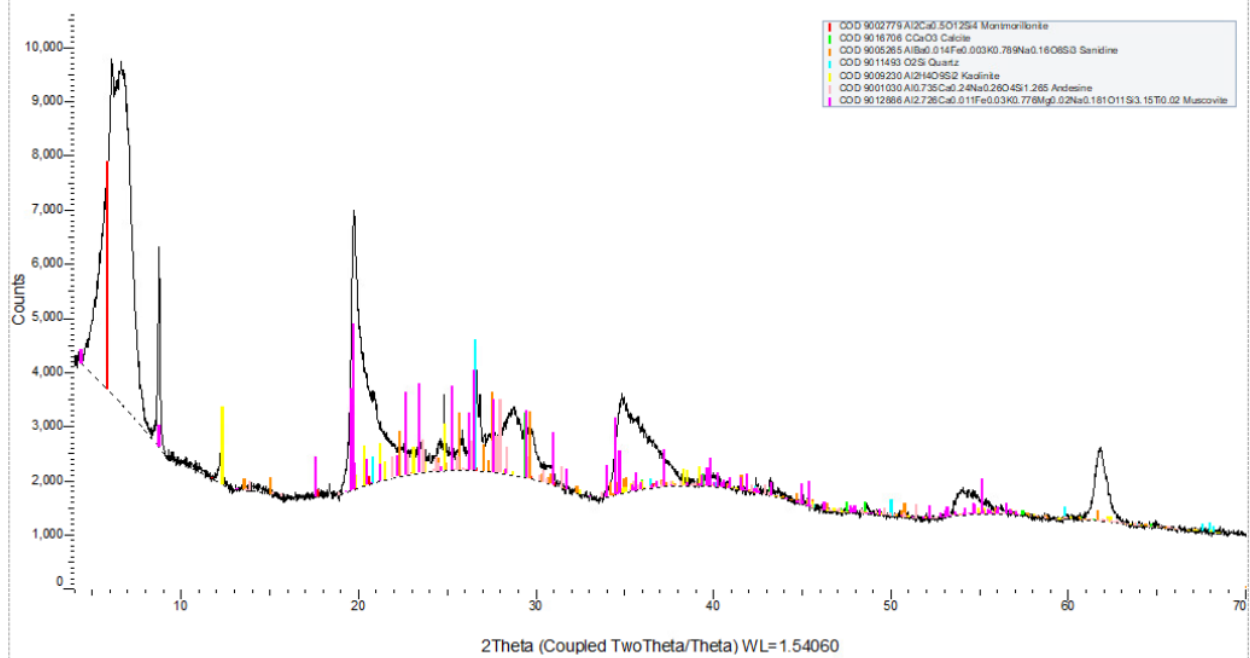
B13636/3 (Coupled TwoTheta/Theta)



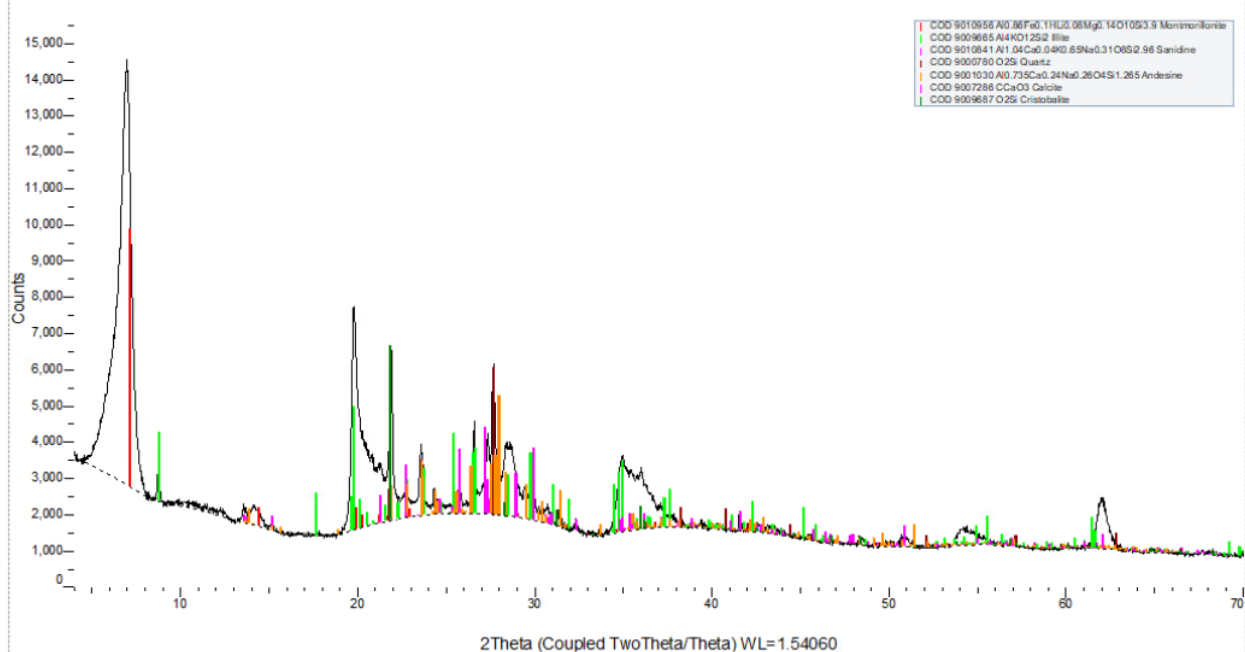
B13636/2 (Coupled TwoTheta/Theta)



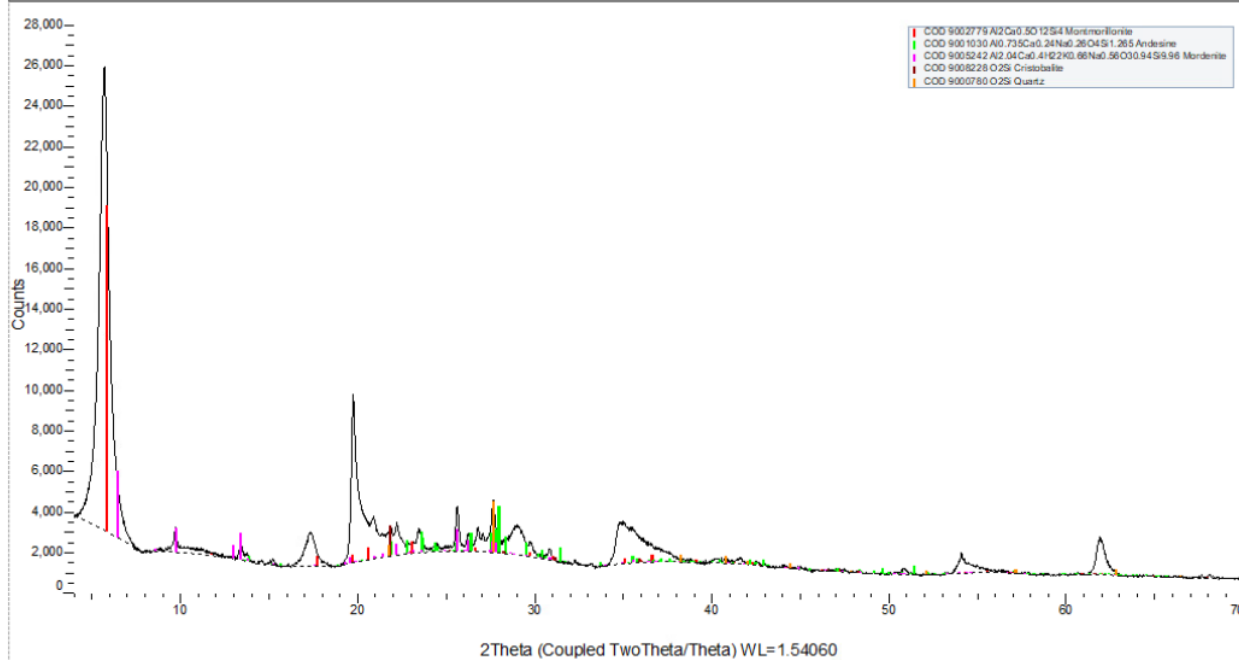
B03112/1 (Coupled TwoTheta/Theta)



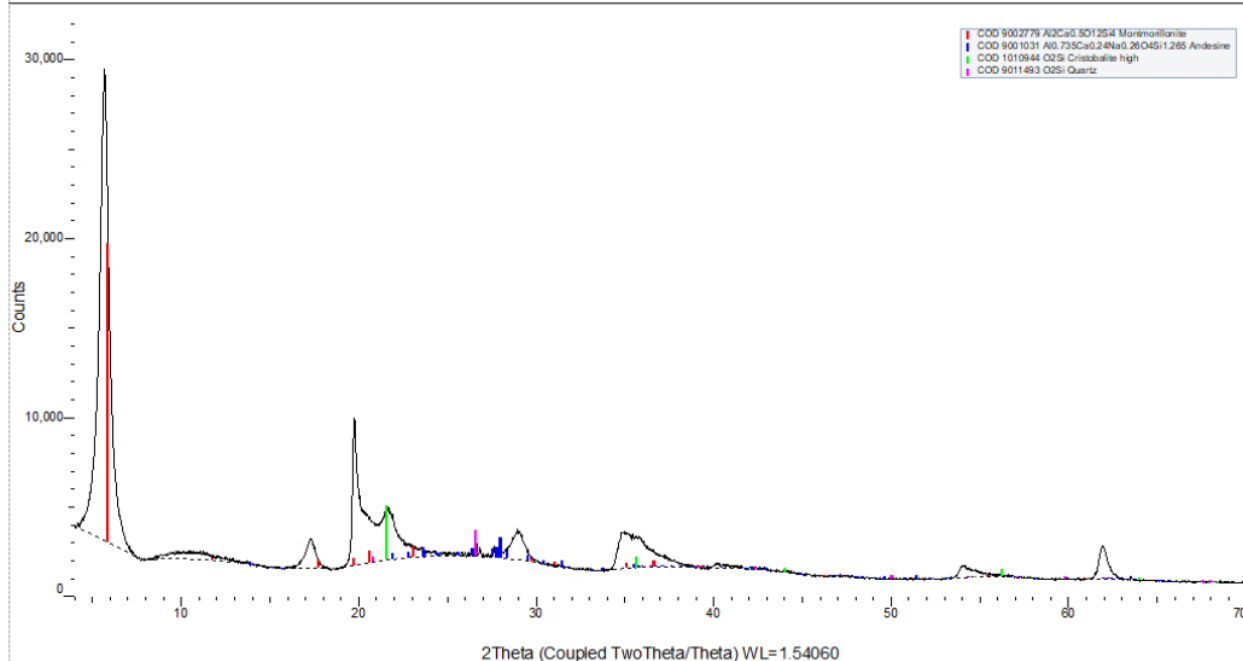
B03086/8 (Coupled TwoTheta/Theta)



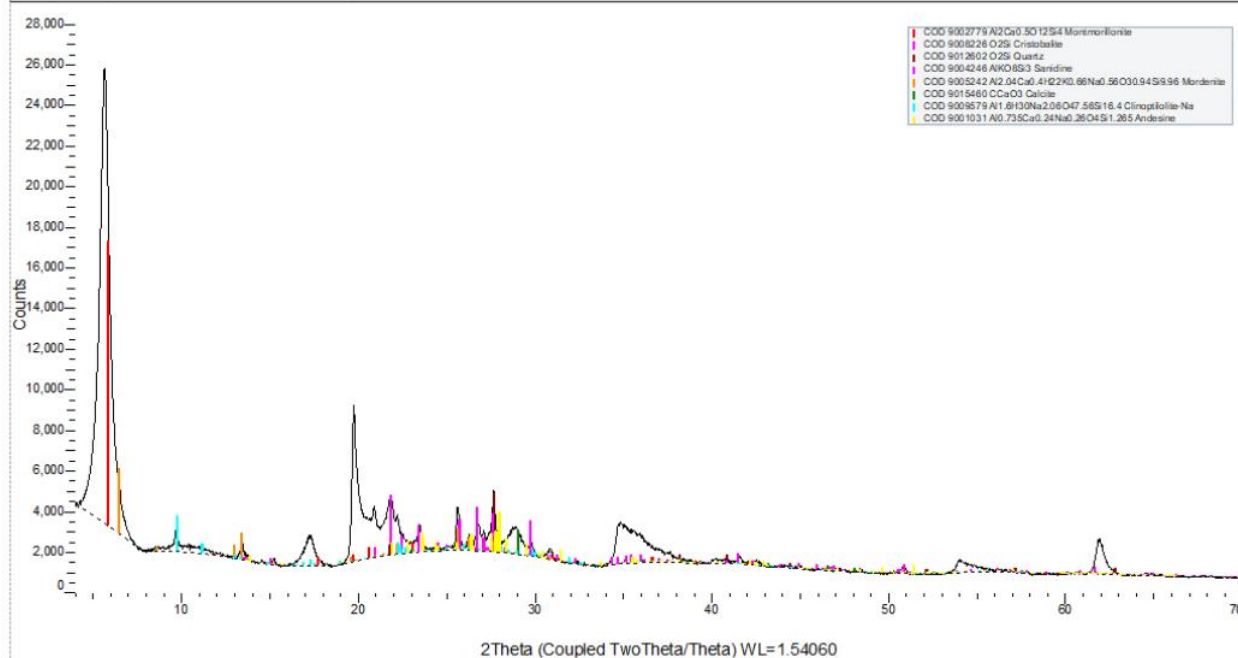
B7 (Coupled TwoTheta/Theta)



B5 (Coupled TwoTheta/Theta)



B4 (Coupled TwoTheta/Theta)



Παράρτημα 3

Πίνακας 11 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων και επεξεργασίας Κεραμικής Πλάκας

Test Κεραμικής Πλάκας							
A/A	Δείγματα	Βάρος ηθμού (gr)	Βάρος δείγματος πριν (gr)	Ολικό ξηρό (gr)	Ολικό μετά (gr)	Τιμή plate (%)	M.O. τιμής κεραμικής πλάκας (%)
1	B.13636/2	0,6088	0,5031	1,1119	5,3759	683,8	689,6
		0,6100	0,5016	1,11162	5,4223	695,4	
2	B.03086/8	0,6009	0,5006	1,1015	6,6534	942,9	943,5
		0,6122	0,502	1,1142	6,6741	944,1	
3	CaBen FLB LOT.201 milled	0,6233	0,511	1,1343	4,8265	564,1	561,9
		0,6023	0,5014	1,1037	4,74	559,6	
4	B.13636/3	0,6427	0,5062	1,1489	4,6406	533,7	547,4
		0,5992	0,5033	1,1025	4,76	561,1	
5	Bentonite BCAR O milled	0,5972	0,5016	1,0988	3,9456	397,8	403,8
		0,6132	0,5001	1,1133	3,9983	409,9	
6	B2 (IMERYS)	0,6089	0,5092	1,1181	5,8316	760,8	775,8
		0,6422	0,5033	1,1455	5,9319	790,8	
7	CaBen FLB LOT.368 milled	0,5985	0,5015	1,1	4,3822	485,0	376,4
		0,6115	0,5015	1,113	3,2927	267,7	
8	B5 (IMERYS)	0,6235	0,5011	1,1246	5,5365	715,8	699,6
		0,6100	0,5096	1,1196	5,4411	683,5	
9	B7	0,5796	0,5027	1,0823	3,3604	484,3	488,3
		0,6021	0,5021	1,1042	3,3983	492,4	
10	B4 (IMERYS)	0,6008	0,5013	1,1021	4,8606	784,7	795,3
		0,6232	0,5037	1,1269	4,9837	805,9	
11	B3	0,6144	0,5011	1,1155	3,1886	451,3	452,4
		0,6102	0,5053	1,1155	3,2147	453,5	
12	ΚΙΝΕΖΙΚΟΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,6071	0,5051	1,1122	5,503	906,7	901,2
		0,6232	0,5035	1,1267	5,4341	895,6	
13	B.03112/1	0,5968	0,503	1,0998	5,4378	693,0	692,1
		0,5987	0,5028	1,1015	5,4271	691,2	
14	B.15369/05	0,6342	0,5006	1,1348	3,5767	325,0	320,0
		0,6025	0,5026	1,1051	3,5347	315,0	
15	B.15201/3	0,6188	0,5011	1,1199	6,8561	979,1	974,1
		0,6245	0,5064	1,1309	6,8631	969,2	
16	B4	0,6102	0,5004	1,1106	3,1399	237,9	239,5
		0,6271	0,501	1,1281	3,1573	241,0	

Πίνακας 12 Διαβρεγμένο Βάρος Τυφλού για κάθε σετ μετρήσεων

Test Κεραμικής Πλάκας	1ο σετ μετρήσεων	2ο σετ μετρήσεων	3ο σετ μετρήσεων	4ο σετ μετρήσεων
Βάρος διαβρεγμένου τυφλού (gr)	1,4327	1,4485	1,4283	1,4489

Πίνακας 13 Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων κεραμικής πλάκας μερικώς ενεργοποιημένων χωρίς την προσθήκη νερού 10 ml.

Μερικώς Ενεργοποιημένα χωρίς προσθήκη απιονισμένου νερού					Τιμή κεραμικής πλάκας %
Βάρος πριν (gr)		Βάρος μετά (gr)			
Δείγματα	1η μέτρηση	2η μέτρηση	1η μέτρηση	2η μέτρηση	
B.13636/2	0,5045	0,5075	4,8675	4,9541	581,8
Ηθμός 1	0,597	0,6052			
B.13636/3	0,5008	0,5008	4,0034	3,8249	389,8
Ηθμός 2	0,5941	0,5882			
B.03112/1	0,5065	0,5033	5,1408	5,1637	631,1
Ηθμός 3	0,597	0,5976			
B.15201/3	0,5009	0,5063	6,7902	6,5792	937,3
Ηθμός 4	0,5919	0,6003			
Τυφλό	0,5737		1,4738		

Βιβλιογραφία

- Albayati, T., Sabri, A., & Alazawi, R. (2016). R.A. Separation of Methylene Blue as Pollutant of Water by SBA-15 in a Fixed-Bed Column. In *Arabian Journal for Science and Engineering* (Vol. 41, pp. 2409-2415).
- ASM Handbook. (1998). *Materials Characterization* (Vol. 10). ASM International.
- Bellingham, B. (2009). Method for irrigation scheduling based on soil moisture data acquisition. In *Irrigation District Sustainability—Strategies to Meet the Challenges* (p. 383).
- Bish, D., & Howard, S. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. In *Journal of Applied Crystallography* (Vol. 21(2), pp. 86-91).
- Bragg, W., & Bragg, W. (1913). The reflection of X-rays by crystals. In *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (Vol. 88(605), pp. 428-438).
- Brigatti, M., Galan, E., & Theng, B. (2006). Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. In *Developments in clay science* (Vol. 1, pp. 19-86).
- Brown, G., & Brindley, G. (1980). *X-ray diffraction procedures for clay mineral identification*.
- Bucher, F., & Müller-Vonmoos, M. (1989). Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. In *Applied Clay Science* (Vol. 4(2), pp. 155-177).
- Chen, Y., Jia, L., Ye, W., Chen, B., & Cui, Y. (2016). Advances in experimental investigation on hydraulic fracturing behavior of bentonite-based materials used for HLW disposal. In *Environmental Earth Sciences* (Vol. 75, pp. 1-14). Chen.
- Christidis, G. (2012). *Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα*. Ανάκτηση από <https://www.eclass.tuc.gr/courses/MHXOP158/>
- Christidis, G., & Huff, W. (2009). Geological aspects and genesis of bentonites. In *Elements* (Vol. 5(2), pp. 93-98). Christidis, George E., and Warren D. Huff.
- Dao, H., Whang, C., Shankar, V., & Wang, Y. (2020). Methylene blue as a far-red light-mediated photocleavable multifunctional ligand. In *Chemical Communications* (Vol. 11, pp. 1673-1676).
- Dardir, F., Mohamed, A., Abukhadra, M., Ahmed, E., & Soliman, M. (2018). Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 320-329.
- Doebelin, N., & Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. In *Journal of applied crystallography* (Vol. 48(5), pp. 1573-1580).
- Eisele, T., & Kawatra, S. (2003). A review of binders in iron ore pelletization. In *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (Vol. 24, pp. 1-90).

- Forsmo, S., Apelqvist, A., Björkman, B., & Samskog, P. (2006). Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder. In *Powder technology* (Vol. 3, pp. 147-158).
- Hassan, M., & Abdel-Khalek, N. (1998). Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. In *Applied Clay Science* (Vol. 13(2), pp. 99-115).
- Hofmann, U., Endell, K., & Wilm, D. (1933). Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit: (Das Tonmineral der Bentonittone.). In *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* (Vol. 86, pp. 340-348).
- Karakaş, F., Pyrgiotakis, G., Çelik, M., & Moudgil, B. (2011). *Na-bentonite and MgO mixture as a thickening agent for water-based paints*.
- Kawamata, J., Suzuki, Y., & Tominaga, M. (2018). From adsorbed dyes to optical materials. In *In Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 361-375).
- Komine, H. (2008). Theoretical equations on hydraulic conductivities of bentonite-based buffer and backfill for underground disposal of radioactive wastes. In *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering* (Vol. 134(4), pp. 497-508).
- Lagaly, G., Bergaya, F., & Vayer, M. (2006). Cation and anion exchange. In *Developments in clay science* (Vol. 1, pp. 979-1001).
- Luckham, P., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. In *Advances in colloid and interface science* (Vols. 82(1-3), pp. 43-92).
- MacEwan, D., & Wilson, M. (1980). *Interlayer and intercalation complexes of clay minerals* (Vol. 5).
- Madejova, J., Bujdák, J., Janek, M., & Komadel, P. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. In *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (10 ed., Vol. 54, pp. 1397-1406).
- Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., & Komadel, P. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. Στο *spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy* (Τόμ. 54, σσ. 1397-1406).
- Moore, D., & Reynolds, R. (1997). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (Vol. 378). New York: Oxford university press.
- Murray, H. (2006). Bentonite applications. In *Developments in Clay Science* (Vol. 2, pp. 111-130). Murray, H.
- NAGRA. (1985). *Project Guarantee. Radioactive wastes: Properties and allocation to final repository types*. Baden.
- Odom, I. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. In *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (Vol. 311(1517), pp. 391-409).
- Odom, I. E. (1984). *Smectite clay minerals: properties and uses. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 311(1517), 391-409*. Odom, I. E.

- Olphen, H. (1977). *An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists* (No. 2nd edition).
- Sahu, S., Pahi, S., Sahu, K. J., Sahu, K., & Patel, R. (2020). Environmental Science and Pollution Research. In *Kendu (Diospyros melanoxylon Roxb) fruit peel activated carbon—an efficient bioadsorbent for methylene blue dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study* (Vol. 27, pp. 22579–22592).
- Schoonheydt, R., & Johnston, C. (2011). The surface properties of clay minerals. In *EMU Notes in* (Vol. 10, pp. 337-373).
- Sivrikaya, O., & Arol, A. (2010). Use of boron compounds as binders in iron ore pelletization. *The Open Mineral Processing Journal*. Retrieved from <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOMPJ-3-25>
- Tuite, E., & Kelly, J. (1993). New trends in photobiology: Photochemical interactions of methylene blue and analogues with DNA and other biological substrates. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* (pp. 103-124).
- Vardevanyan, P., Antonyan, A., Parsadanyan, M., Shahinyan, M., & Hambardzumyan, L. (2013). Vardevanyan, P. O., Antonyan, A. P., Parsadanyan, M. A., Shahinyan, M. A., & Hambardzumyan, L. A. (2013). Mechanisms for binding between methylene blue and DNA. In *Journal of Applied Spectroscopy* (pp. 595-599).
- Wang, X., Ufer, K., & Kleeberg, R. (2018). Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. In *Applied Clay Science* (Vol. 163, pp. 257-264).
- Weaver, C., & Pollard, L. (2011). *The chemistry of clay minerals*. Elsevier.
- Will, G. (2006). *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer Science & Business Media.
- Wright. (1968). *Meandu Creek bentonite*. Wyoming: Thorson.
- Young, H. (1994). *Πανεπιστημιακή φυσική*. (Vol. B). Εκδόσεις Παπαζήση.
- Zhang, J., Zhang, Y., Lei, Y., & Pan, C. (2011). Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO₂: a HRTEM study. In *Catalysis Science & Technology* (Vol. 1(2), pp. 273-278).
- Κωστάκης, Γ. (2003). *Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών*. Χανιά: Κωστάκης Γ.
- Λιτσαρδάκης, Γ. (2004). *Περίθλαση Ακτίνων Χ-Σημειώσεις για το μάθημα Β 3.2* (Τόμ. Β' Έκδοση). Θεσσαλονίκη.
- Μακρή. (2011). ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ. ΧΑΝΙΑ.
- Περράκη, Θ., & Ορφανουδάκη, Α. (1999). *Η χρήση του μπεντονίτη στη διαχείριση στερεών αποβλήτων* (Vol. 2). Ελλάδα: Πυρφόρος.
- Τσακίρης. (2009). *Παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη (Bachelor's thesis)*.
- Χρυσάνθου, Α. (2010). *Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο*

Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης:
Χρυσάνθου Αντρέας.