



# **ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΤΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΠΛΑΚΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ  
ΒΑΡΑΚΛΙΩΤΗ ΑΝΕΣΤΗ**

## **Εξεταστική επιτροπή:**

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής, Επιβλέπων

Δρ. Παγώνα Μακρή, (ΕΔΙΠ)

Δρ. Αθανάσιος Κάραλης, Imerys

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γεώργιου Χρηστίδη. Με την ολοκλήρωσή της, ολοκληρώνεται και το ακαδημαϊκό μου ταξίδι στη σχολή, σηματοδοτώντας το τέλος μιας δημιουργικής και απαιτητικής περιόδου σπουδών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Γεώργιο Χρηστίδη, για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Η επιστημονική του προσέγγιση, το ήθος και η συνέπειά του αποτέλεσαν σημαντικά εφόδια καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως την κ. Παγώνα Μακρή για την πολύτιμη συμβολή της στη διεκπεραίωση των πειραμάτων, καθώς και τον κ. Αντώνιο Στρατάκη για την καθοδήγηση και τη βοήθειά του κατά τη διαδικασία της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD). Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κ. Παγώνα Μακρή και κ. Αθανάσιο Καραλή, για την παρουσία και την επιστημονική τους συνεισφορά.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, για τη στήριξη, την κατανόηση και την αγάπη που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, ευχαριστώ τους φίλους και συμφοιτητές που στάθηκαν δίπλα μου σε αυτή την πορεία, κάνοντάς την πιο όμορφη και ουσιαστική.

## Περίληψη

Ο μπεντονίτης αποτελεί ένα αργιλικό πέτρωμα με υψηλή ειδική επιφάνεια, μεγάλη ικανότητα διόγκωσης και έντονη προσροφητική συμπεριφορά, ιδιότητες που αποδίδονται κυρίως στην παρουσία σμεκτιτικών φάσεων, όπως ο μοντοριλλονίτης. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης και της προσροφητικής ικανότητας 24 δειγμάτων μπεντονίτη, με σκοπό τη συσχέτιση της συμπεριφοράς τους με την παρουσία και το είδος του σμεκτίτη.

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων μελετήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και ημι-ποσοτική ανάλυση μέσω του λογισμικού EVA DiffraPlus, ενώ η ποσοτική εκτίμηση των φάσεων έγινε με χρήση της μεθόδου Rietveld στο λογισμικό AutoQuan. Οι προσροφητικές ιδιότητες εξετάστηκαν μέσω δύο ανεξάρτητων πειραματικών τεχνικών: της μεθόδου κεραμικής πλάκας (plate test), για την εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης νερού, και της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου (MBT), για την εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC).

Τα δείγματα διαφοροποιούνταν ως προς την προέλευσή τους και την προηγούμενη επεξεργασία. Έξι (6) δείγματα υπέστησαν πλήρη ενεργοποίηση με προσθήκη 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ενώ τα υπόλοιπα δέκα (10) εξετάστηκαν ως μερικώς ενεργοποιημένα. Οι τιμές προσροφητικότητας που προέκυψαν από τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας συσχετίστηκαν με τα ποσοστά του σμεκτίτη, επιβεβαιώνοντας τη θετική σχέση μεταξύ υψηλής περιεκτικότητας σε νατριούχο σμεκτίτη και αυξημένης ικανότητας προσρόφησης νερού. Παράλληλα, τα αποτελέσματα της μεθόδου MBT έδειξαν ότι τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου.

Η παρούσα εργασία ανέδειξε τη στενή συσχέτιση μεταξύ της ορυκτολογικής σύστασης, της κατιονανταλλακτικής ικανότητας και της προσροφητικής συμπεριφοράς των μπεντονιτικών υλικών, ενισχύοντας την κατανόηση της λειτουργικότητάς τους και των δυνατοτήτων βελτίωσης μέσω ενεργοποίησης. Τα ευρήματα της μελέτης μπορούν να αξιοποιηθούν σε βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές που απαιτούν υλικά με υψηλή ικανότητα προσρόφησης.

## Abstract

Bentonite is a clay-rich material with significant swelling and adsorption capacity, mainly attributed to its high smectite content. Smectite, which can be either sodium- or calcium-rich, plays a critical role in determining the physicochemical behavior of bentonite. The objective of the present Diploma Thesis is to investigate and evaluate the mineralogical composition and the adsorption capacity for water and methylene blue of 24 bentonite samples from various sources.

Initially, the samples were analyzed mineralogically using X-ray diffraction (XRD), followed by qualitative and semi-quantitative assessment using EVA DiffracPlus software. Quantitative mineralogical analysis was carried out via Rietveld refinement using AutoQuan, enabling precise determination of smectite content and other mineral phases.

Water adsorption capacity was evaluated through the porous ceramic plate method (Plate Test), while the cation exchange capacity (CEC) was estimated using the Methylene Blue Test (MBT). Six of the studied samples underwent full activation by the addition of 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , whereas the remaining samples were partially activated by addition of deionized water.

The results revealed a strong positive correlation between the smectite content and water adsorption efficiency. Sodium-rich and activated samples demonstrated higher values in both water and dye adsorption, while calcium-based and non-activated samples showed lower performance. The study confirmed the significant influence of mineralogical composition and activation on the adsorptive behavior of bentonite samples, contributing to a deeper understanding of their functionality in industrial and environmental applications.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract.....	4
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή .....	10
1.1 Ορυκτολογία Ελλάδος .....	11
1.2 Αργιλικά Ορυκτά .....	12
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος .....	13
2.1 Σμεκτίτης.....	13
2.1.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής (ΦΚΔ).....	14
2.2 Ορισμός Μπεντονίτη.....	14
2.3 Ιδιότητες Μπεντονίτη.....	15
2.4 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων .....	17
2.4.1 Η προέλευση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC).....	18
2.5 Ικανότητα προσρόφησης.....	18
2.6 Συνδετική ικανότητα.....	20
2.7 Ειδική επιφάνεια .....	20
2.8 Ταξινόμηση μπεντονιτών .....	21
2.9 Εφαρμογές του μπεντονίτη.....	22
2.9.1 Η χρήση του μπεντονίτη στις γεωτρήσεις πετρελαίου και νερού .....	22
2.9.2 Χρήση του μπεντονίτη στα χυτήρια.....	23
2.9.3 Εφαρμογές του μπεντονίτη στη γεωργία.....	24
2.9.4 Ρόλος του μπεντονίτη στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων .....	24
2.9.5 Χρήσεις του μπεντονίτη σε φάρμακα και καλλυντικά.....	25
2.10 Παραγωγή και εξαγωγή του ελληνικού μπεντονίτη.....	26
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος.....	27
3.1 Δείγματα, επεξεργασία και μέθοδοι ανάλυσης.....	27
3.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).....	28
3.2.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD) .....	28
3.2.2 Πειραματική Διαδικασία Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD) .....	29
3.2.3 Ποιοτική Ανάλυση .....	33
3.2.4 Ποσοτική Ανάλυση .....	35
3.3 Μέθοδος Κεραμικής Πλάκας .....	36

3.3.1 Πειραματική Διαδικασία.....	36
3.3.2 Υπολογισμός Προσροφητικής Ικανότητας.....	42
3.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου (MBT) .....	44
3.4.1 Πειραματική Διαδικασία.....	44
3.4.2 Υπολογισμός Δείκτη MB.....	50
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα Δοκιμών και Συζήτηση .....	52
4.1 Αποτελέσματα δοκιμής της κεραμικής πλάκας (Plate Test) .....	52
4.1.1 Σχολιασμός και συσχέτιση των αποτελεσμάτων με την ορυκτολογική σύσταση .....	52
4.2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της προσρόφησης Κυανού του μεθυλενίου ...	57
4.3 Συσχέτιση των Μεθόδων Κεραμικής Πλάκας και Κυανού του Μεθυλενίου.....	58
4.3.1 Συγκριτική αποτίμηση των δύο μεθόδων.....	60
Κεφάλαιο 5: Γενικά συμπεράσματα .....	61
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	62
Παράρτημα 1 .....	62
Παράρτημα 2.....	74
Παράρτημα 3.....	82
Βιβλιογραφία.....	85

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Χάρτης κατανομής ορυκτών πόρων στον Ελλαδικό χώρο.....	11
Εικόνα 2 Απεικόνιση της δομής των σμεκτιτικών αργίλων: τετραεδρική και οκταεδρική δομική μονάδα (αριστερά) και χαρακτηριστική δομή στρώσης τύπου 2:1 με εναλλαγή τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων και παρουσία ενδοστρωματικών κατιόντων (δεξιά). (RawMatHub, «Οι μο .....	16
Εικόνα 3 Διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο σμεκτιτών. Power, I. M., Wilson, S. A., & Dipple, G. M. (2022). Cation Exchange in Smectites as a New Approach to Mineral Carbonation. Frontiers in Climate .....	18
Εικόνα 4 Παραγωγή μπεντονίτη 2016 (www.oryktosploutos.net) .....	26
Εικόνα 5 σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων. (από <a href="http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/">http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/</a> ) .....	28
Εικόνα 6 Διαδικασία λειοτριβήσης δείγματος μπεντονίτη με γουδί και γουδοχέρι στο πλαίσιο της προετοιμασίας για XRD ανάλυση.....	29
Εικόνα 7 Τοποθέτηση του λειοτριβημένου δείγματος στον επίπεδο δειγματοφορέα με χρήση σπάτουλας και γυαλιού, ώστε να διατηρηθεί ο τυχαίος προσανατολισμός των κόκκων χωρίς συμπίεση .....	30
Εικόνα 8 Δείγματα έτοιμα για XRD και Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) Bruker AXSD8 ADVANCE .....	31
Εικόνα 9 Ακτινοδιάγραμμα δείγματος B2 πριν (μαύρη γραμμή) και μετά (κόκκινη γραμμή) την προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.....	32
Εικόνα 10 : Ακτινοδιάγραμμα δείγματος B3 πριν (κόκκινη γραμμή) και μετά (πράσινη γραμμή) την προσθήκη διαλύματος 4% Na <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> .....	33
Εικόνα 11 Λογισμικό EVA DiffracPlus.....	34
Εικόνα 12 Διάγραμμα τύπου πίτας δείγματος B4. ....	35
Εικόνα 13 Ακτινογράφημα δείγματος B4.....	35
Εικόνα 14 Διάγραμμα profile fitting δείγματος B4. ....	36
Εικόνα 15 Κατακόρυφη απόσταση μεταξύ της επιφάνειας της κεραμικής πλάκας και της στάθμης του απιονισμένου νερού.....	37
Εικόνα 16 Δείγμα 2,8816 gr και προσθήκη 0,1216 gr Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	38
Εικόνα 17 Ξήρανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 105 °C.....	38
Εικόνα 18 Μεταφορά και ψύξη των δειγμάτων σε ξηραντήρα.....	39
Εικόνα 19 Προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού και ανάδευση του δείγματος έως ότου σχηματιστεί ομοιογενής πάστα .....	39
Εικόνα 20 Επανατοποθέτηση των δειγμάτων σε φούρνο στους 105 °C για πλήρη ξήρανση μετά την ανάμειξη.....	40
Εικόνα 21 Τοποθέτηση δείγματος επάνω σε ηθμό Whatman No. 50, στερεωμένο με κυκλικό δακτύλιο.....	40
Εικόνα 22 Plate test για 4 δείγματα και ένα τυφλό .....	41
Εικόνα 23 Ζύγιση του δείγματος μετά το Plate Test με στόχο τον περιορισμό απώλειας υγρασίας.....	41

Εικόνα 24 Διάλυμα θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5M).....	46
Εικόνα 25 Παρασκευή διαλύματος κυανού του μεθυλενίου .....	47
Εικόνα 26 ζύγιση δείγματος με αναλυτικό ζυγό ακριβείας $\pm 0,0001$ g.....	48
Εικόνα 27 παρασκευή αιωρήματος (50mL) σε κωνική φιάλη 100 mL (Erlenmeyer).....	48
Εικόνα 28 Σταδιακή προσθήκη Κυανού του Μεθυλενίου.....	49
Εικόνα 29 Ηθμός με το δείγμα Archidona Spain και εμφάνιση του κυανής άλω στα 27 mL .....	50



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Ειδική επιφάνεια αργιλικών ορυκτών (Kumari et al., 2021).....	21
Πίνακας 2 Ποσοστά ενεργοποίησης και βάρος δείγματος/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	43
Πίνακας 3 Τιμές προσροφητικής ικανότητας (wt %) που προέκυψαν από τη μέθοδο Κεραμικής Πλάκας για κάθε δείγμα.....	44
Πίνακας 4 Βάρος δειγμάτων και αντίστοιχος όγκος προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.....	51
Πίνακας 5 Τιμές προσροφητικότητας (Κεραμική Πλάκα) και ποσοστά ασβεστούχου, νατρίουχου και ολικού σμεκτίτη ανά δείγμα. ....	53
Πίνακας 6 Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου (MB) για τα 24 δείγματα μπεντονίτη.....	57
Πίνακας 7 Σύγκριση Plate Test - Προσρόφησης MB.....	59
Πίνακας 8 Αποτελέσματα μεθόδου Κεραμικής Πλάκας και υπολογισμός προσροφητικής ικανότητας για τα 16 δείγματα .....	83
Πίνακας 9 Διαβρεγμένο βάρος κενού ηθμού για κάθε ομάδα μετρήσεων ως τιμή αναφοράς στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας.....	84

## Κατάλογος Γραφημάτων

Γράφημα 1 Συνολικός σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%).....	54
Γράφημα 2 Ασβεστούχος σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%).....	55
Γράφημα 3 Νατριούχος σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%).....	55
Γράφημα 4 Συσχέτιση ποσοστού σμεκτίτη με τον όγκο προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου.....	58
Γράφημα 5 Τιμή Plate Test – Όγκος προσροφημένου MB.....	60

## Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή



**Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα**

A=Αταπουλγίτης, B=Μπεντονίτης, C=Λευκά ανθρακικά, D=Διατομίτης, F=Άστριοι, G=Γρανάτης, Gr=Γραφίτης, Gy=Γύψος, H=Ορυκτό άλας, Hu=Χουντίτης, K=Καολίνης, Mg=Μαγνησίτης, O=Ολιβίνης, P=Φωσφορίτες, Pe=Περλίτης, Po=Ποξολάνη, Pu=Κίσσηρη, Q=Χαλαζίας, Si=Άμορφη πυριτία, T=Τάλκης, V=Βερμικουλίτης, W=Βολαστονίτης, Z=Ζεόλιθος.

**Μάρμαρα-Διακοσμητικά πετρώματα**

M=Λευκά έως έγχρωμα μάρμαρα, δολομίτες, τραβερτίνες, όνυχες, αλάβαστρο, ψαμμίτες, σχιστόλιθοι, ηφαιστειακά πετρώματα, ζεολιθοφόροι τόφοι.

**Μεταλλεύματα**

Ag=Αργυρος, Au=Χρυσός, Bx=Βωξίτης, Cu=Χαλκός, Cr=Χρώμιο, Fe=Σιδηροξειδία, Mn=Μαγγάνιο, Ni=Νικέλιο, Pb=Μόλυβδος, Py=Σιδηροπυρίτης, Zn=Ψευδάργυρος.

**Ενεργειακοί ορυκτοί πόροι**

Co=Γαιάνθρακες, O-G=Πετρέλαιο-Φυσικό αέριο, U=ουρανιούχο κοίτασμα.

## 1.2 Αργιλικά Ορυκτά

Τα αργιλικά ορυκτά ανήκουν στην κατηγορία των πυριτικών ορυκτών και αποτελούν κρίσιμα υλικά σε διάφορες βιομηχανικές και επιστημονικές εφαρμογές. Τα κύρια αργιλικά ορυκτά είναι οι καολίνες, οι ιλλίτες και οι σμεκτίτες, με τα τελευταία να είναι ιδιαίτερα σημαντικά λόγω της υψηλής προσροφητικής τους ικανότητας (Bergaya & Lagaly, 2006).

Οι σμεκτίτες, και συγκεκριμένα οι μπεντονίτες, παρουσιάζουν έντονο επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Ο μπεντονίτης είναι μία φυσική άργιλος που αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη, ένα αργιλικό ορυκτό με ιδιαίτερα υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ανταλλαγής κατιόντων (Christidis, 1995). Αυτές οι ιδιότητες του επιτρέπουν να χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από τη γεωργία και την περιβαλλοντική τεχνολογία έως την παραγωγή καλλυντικών και φαρμάκων.

Η σημασία των αργιλικών ορυκτών έχει εξελιχθεί μέσα στους αιώνες. Στην αρχαιότητα, χρησιμοποιούνταν στην κεραμική και στην κατασκευή οικιών, ενώ σήμερα βρίσκουν εφαρμογές στη νανοτεχνολογία, στη βιομηχανία πετρελαίου και στη διαχείριση αποβλήτων. Οι μπεντονίτες, ειδικότερα, παίζουν κρίσιμο ρόλο στη διαχείριση ρύπων, καθώς μπορούν να δεσμεύσουν βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους λόγω της υψηλής τους προσροφητικής ικανότητας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας των μπεντονιτών μέσω της μεθόδου της κεραμικής πλάκας (Plate Test) και της μεθόδου του Κυανού του Μεθυλενίου. Οι μέθοδοι αυτές επιτρέπουν τη μέτρηση της ικανότητας των μπεντονιτών να προσροφούν και να συγκρατούν διάφορες ουσίες, παρέχοντας κρίσιμες πληροφορίες για τη χρήση τους σε περιβαλλοντικές και βιομηχανικές εφαρμογές (Christidis & Huff, 2009).

## Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Σμεκτίτης

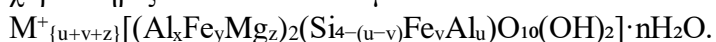
Οι σμεκτίτες ανήκουν στην οικογένεια των ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών και αποτελούν μία από τις βασικές ομάδες των ορυκτών της αργίλου, χαρακτηριζόμενοι από τη δομή στρώματος 2:1. Η δομή αυτή περιλαμβάνει μία οκταεδρική στιβάδα που περικλείεται από δύο τετραεδρικές στιβάδες, σχηματίζοντας έτσι ένα στοιχειώδες φύλλο με διαδοχή τετραεδρική-οκταεδρική-τετραεδρική. Στην οκταεδρική στιβάδα, κατιόντα όπως το  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$  και  $Mg^{2+}$  βρίσκονται σε οκταεδρική διάταξη με οξυγόνο και υδροξύλια, ενώ η τετραεδρική στιβάδα αποτελείται κυρίως από πυριτικά τετράεδρα (Bailey, 1988). Η διαδοχή και ο βαθμός πλήρωσης των στιβάδων οδηγούν σε περαιτέρω κατάταξη των σμεκτιτών σε διοκταεδρικά ή τριοκταεδρικά μέλη, ανάλογα με τον αριθμό των κατειλημμένων θέσεων στα οκτάεδρα ανά μισή μοναδιαία κυψελίδα.

Οι κυριότεροι διοκταεδρικοί σμεκτίτες περιλαμβάνουν τον μοντμοριλλονίτη, τον βεϊδελλίτη και τον νοντρονίτη, ενώ τριοκταεδρικοί σμεκτίτες είναι ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης. Οι δομές τους παρουσιάζουν χαρακτηριστική ικανότητα διόγκωσης, καθώς μπορούν να προσροφούν πολικά μόρια, αυξάνοντας σημαντικά την ενδοστρωματική τους απόσταση χωρίς να διασπώνται τα στρώματα (Λανταβός, 1992). Αυτή η ιδιότητα συνδέεται άμεσα με τη συγκέντρωση των αρνητικών φορτίων στη δομή (που κυμαίνονται από 0,4 έως 1,2 e/uc<sup>-</sup>) και με την παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) στον ενδοστρωματικό χώρο, τα οποία είναι συχνά ενυδατωμένα (Καραμάνης, 1997).

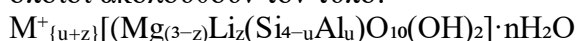
Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) των σμεκτιτών κυμαίνεται από 0,6 έως 1,2 meq/100g, καθιστώντας τους εξαιρετικά ενεργούς στη συγκράτηση ιόντων. Εκτός από την ιοντοανταλλακτική ικανότητα, εμφανίζουν και άλλες αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή ειδική επιφάνεια, σταθερότητα σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα, εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση ανόργανων και οργανικών μορίων και ικανότητα υποστήλωσης (Λανταβός, 1992). Αυτά τα χαρακτηριστικά εξηγούν τη συχνή παρουσία τους σε προσροφητικές και καταλυτικές εφαρμογές.

Η δομή των σμεκτιτών μπορεί να παρουσιάζει διακυμάνσεις ως προς την κανονικότητα της στιβάδας. Σε πολλές περιπτώσεις, τα διαδοχικά στρώματα εμφανίζουν ακανόνιστο προσανατολισμό μεταξύ τους, χωρίς σταθερή περιστροφή ή μετατόπιση. Αυτή η μορφή στίβαξης, γνωστή ως «turbostratic», χαρακτηρίζεται από στοίχιση κατά την οποία τα φύλλα είναι μεν παράλληλα, αλλά δεν τηρείται συγκεκριμένη γεωμετρική σχέση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη μερική απώλεια της τάξης στον κατακόρυφο κρυσταλλογραφικό άξονα. Επιπλέον, στη φύση απαντώνται συχνά ως φάσεις μικτής δομής, όπου τα στρώματα σμεκτιτών εναλλάσσονται με άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά, όπως μαρμαρυγίες ή χλωρίτες, γεγονός που συνδέεται με χαμηλού βαθμού μεταμορφικές ή υδροθερμικές διεργασίες (Bailey, 1988). Οι σμεκτίτες συνήθως συνοδεύονται από ορυκτά όπως ο χαλαζίας, ο οπάλιος-CT, ο ασβεστίτης, οι K-αστρίοι και τα πλαγιόκλαστα (Καραμάνης, 1997).

Αξίζει να σημειωθεί πως οι κυριότεροι διοκταεδρικοί σμεκτίτες που απαντώνται στον μπεντονίτη περιλαμβάνουν τη σειρά Μοντμοριλλονίτη–Βεϊδελλίτη–Νοντρονίτη και χαρακτηρίζονται από τον δομικό τύπο:



Αντίστοιχα, οι κύριοι τριοκταεδρικοί εκπρόσωποι είναι ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης, οι οποίοι ακολουθούν τον τύπο:



όπου το  $M^+$  αντιστοιχεί σε ανταλλάξιμα κατιόντα, όπως  $Na^+$  ή  $Ca^{2+}$ . Οι δομικοί αυτοί τύποι αποτυπώνουν την πολυπλοκότητα των υποκαταστάσεων εντός της δομής, που με τη σειρά τους επηρεάζουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ορυκτού.

### 2.1.1 Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής (ΦΚΔ)

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) αποτελεί κρίσιμο χαρακτηριστικό των σμεκτιτών και σχετίζεται άμεσα με τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, όπως η ιοντοανταλλακτική ικανότητα και η σταθερότητα της δομής. Σύμφωνα με τον Güven (1988), ο μοντμοριλλονίτης (ο πιο χαρακτηριστικός εκπρόσωπος των διοκταεδρικών σμεκτιτών) εμφανίζει υποκαταστάσεις τόσο στην τετραεδρική όσο και στην οκταεδρική στιβάδα της κρυσταλλικής του δομής. Συγκεκριμένα, στη θέση του  $Si^{4+}$  μπορεί να εισέλθει  $Al^{3+}$ , ενώ στις οκταεδρικές θέσεις το  $Al^{3+}$  ενδέχεται να αντικατασταθεί από ιόντα όπως το  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$ . Αυτές οι ισομορφικές υποκαταστάσεις οδηγούν στη δημιουργία αρνητικού φορτίου εντός του πλέγματος, το οποίο εξισορροπείται μέσω εισόδου μονοσθενών ή δισθενών κατιόντων (όπως  $Na^+$  ή  $Ca^{2+}$ ) στον ενδοστρωματικό χώρο, ενισχύοντας τη συνοχή των στρωμάτων.

Η πρώτη συστηματική προσπάθεια ποσοτικοποίησης του ΦΚΔ ανάγεται στις εργασίες των Weiss & Kantner (1969). Έκτοτε έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ, με χαρακτηριστική εκείνη του αλκυλαμμωνίου, η οποία προτάθηκε από τον Laird (1987) και παραμένει ευρέως διαδεδομένη ακόμη και σε δείγματα με σύνθετη ορυκτολογική σύσταση. Σε περιπτώσεις καθαρών δειγμάτων με μονάχα ένα είδος αργλικού ορυκτού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η μέθοδος χημικών αναλύσεων για τον υπολογισμό του ΦΚΔ.

Μια πιο πρόσφατη προσέγγιση προτάθηκε από τους Christidis και Eberl (2003), σύμφωνα με την οποία οι σμεκτίτες υφίστανται κορεσμό με κάλιο και κατόπιν εκτίθενται σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης. Η τεχνική αυτή αξιοποιεί τις δομικές αντιδράσεις των στρωμάτων υπό την επίδραση των εν λόγω χημικών, παρέχοντας αξιόπιστα δεδομένα για την εκτίμηση του φορτίου.

Το ΦΚΔ δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο στον σμεκτίτη· αντίθετα, παρουσιάζει σημαντική ανομοιογένεια τόσο ως προς το μέγεθός του όσο και ως προς την κατανομή του μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού επιπέδου. Η ανομοιογένεια αυτή αποδίδεται, μεταξύ άλλων, στην παρουσία cis και trans οκταεδρικών θέσεων, καθώς και στον βαθμό τάξης ή αταξίας στην κατανομή των κατιόντων εντός του οκταεδρικού φύλλου.

Η βασική δομική μονάδα του σμεκτίτη είναι το πυριτικό τετράεδρο  $[SiO_4]^{4-}$ , και η τυπική διάταξη των στιβάδων του χαρακτηρίζεται ως TOT (tetrahedral-octahedral-tetrahedral). Οι δομές αυτές διαμορφώνουν παράλληλα επίπεδα μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με το πάχος τους (~1 nm), και η μεταξύ τους συνοχή εξασφαλίζεται από την παρουσία φορτισμένων ενδοστρωματικών κατιόντων (Eisenhour & Reisch, 2006).

## 2.2 Ορισμός Μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης είναι ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο αργλικό πέτρωμα, το οποίο αποτελείται κυρίως από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κυρίαρχο τον μοντμοριλλονίτη, σε ποσοστά που υπερβαίνουν το 50% ώστε να αποκτά εμπορική σημασία. Ο όρος «μπεντονίτης» προέρχεται από την τοποθεσία Fort Benton στην πολιτεία Wyoming των



Ηνωμένων Πολιτειών, όπου εντοπίστηκε για πρώτη φορά στο τέλος του 19ου αιώνα (Wright, 1968). Η αρχική του ερμηνεία περιοριζόταν σε αργίλους που προέρχονται από την εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας και περιέχουν κυρίως μοντμοριλλονίτη ή συγγενικά σμεκτιτικά ορυκτά, όπως βεϊδελλίτη (Ross & Shannon, 1926).

Με την πάροδο του χρόνου, ο ορισμός επεκτάθηκε ώστε να συμπεριλάβει όλες τις αργίλους που αποτελούνται κυρίως από σμεκτίτες, ανεξάρτητα από την προέλευσή τους. Ο Grim (1973) διατύπωσε έναν πιο γενικό ορισμό, ορίζοντας τον μπεντονίτη ως πέτρωμα με υψηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά της ομάδας σμεκτίτη, ανεξαρτήτως αν προήλθε από ηφαιστειακή, ιζηματογενή ή υδροθερμική διαδικασία (Eisenhour & Reisch, 2006). Η σύγχρονη βιβλιογραφία και η διεθνής κοινότητα, όπως στον τομέα της διαχείρισης ραδιενεργών αποβλήτων, υιοθετούν αυτόν τον γενικευμένο ορισμό.

Στη φύση, ο μπεντονίτης απαντάται συχνά σε κοιτάσματα ηφαιστειακής προέλευσης, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το κοίτασμα της Μήλου, το οποίο περιέχει κατά κύριο λόγο Ca-μοντμοριλλονίτη (>80%), μαζί με ορυκτά όπως χαλαζία, αστρίους, καολινίτη και υπολείμματα ηφαιστειακού υαλοπυριτικού υλικού (Christidis, 1995). Άλλες σημαντικές θέσεις εντοπίζονται στη Λέσβο, τη Χίο και τη Θράκη (Μέστη – Συκορράχη).

Ο μοντμοριλλονίτης, ο κύριος σμεκτίτης στους μπεντονίτες, είναι αργιλοπυριτικό ορυκτό δομής 2:1, δηλαδή με μία οκταεδρική στιβάδα μεταξύ δύο τετραεδρικών. Διαθέτει αρνητικό φορτίο λόγω ισομορφικών υποκαταστάσεων, γεγονός που επιτρέπει την προσρόφηση κατιόντων και μορίων νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο και κυρίως στον ενδοστρωματικό χώρο. Αυτή η ικανότητα απορρόφησης νερού προκαλεί τη διόγκωση των στρωμάτων, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση του όγκου του υλικού και υψηλό ιξώδες (Τσακίρης, 2009).

Η διάκριση των μπεντονιτών βασίζεται στο κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν: οι νατριούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν έντονη ικανότητα διόγκωσης, σε αντίθεση με τους ασβεστούχους, οι οποίοι είναι λιγότερο διογκούμενοι. Σε περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη κυμαίνεται μεταξύ 60% και 80%, γίνεται λόγος για «μπεντονιτική άργιλο». Η μοναδική τους κολλοειδής υφή, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η κατιοντοανταλλακτική τους ικανότητα καθιστούν τους μπεντονίτες υλικά εξαιρετικής σημασίας για πλήθος εφαρμογών, όπως κατασκευές, περιβαλλοντική προστασία, φαρμακοβιομηχανία και επεξεργασία υδάτων (Ahmed et al., 2016; Christidis, 2012).

## 2.3 Ιδιότητες Μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης, ως ορυκτό πλούσιο σε σμεκτίτες και κυρίως μοντμοριλλονίτη, παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών ιδιοτήτων που τον καθιστούν ιδιαίτερος χρήσιμο σε πολλαπλές βιομηχανικές, γεωτεχνικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι ιδιότητές του απορρέουν άμεσα από τη μικροδομή και τη χημική σύσταση των σμεκτιτικών ορυκτών. Η δομή 2:1 του μοντμοριλλονίτη, που περιλαμβάνει μία οκταεδρική στιβάδα μεταξύ δύο τετραεδρικών, επιτρέπει την είσοδο νερού και κατιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο, γεγονός που σχετίζεται με ιδιότητες όπως η διόγκωση, η προσρόφηση και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (Brigatti et al., 2006).

Μία από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι η ικανότητά του να προσροφά μεγάλες ποσότητες νερού, γεγονός που οδηγεί σε σημαντική διόγκωση. Οι νατριούχοι μπεντονίτες, λόγω της παρουσίας μονοσθενών κατιόντων ( $\text{Na}^+$ ), έχουν την ικανότητα να προσροφούν νερό σε μεγαλύτερο βαθμό, προκαλώντας πλήρη αποχωρισμό των στρωμάτων του σμεκτίτη και σχηματισμό σταθερών υδάτινων στρωμάτων. Αντιθέτως, οι ασβεστούχοι και μαγνησιούχοι τύποι παρουσιάζουν μικρότερη διόγκωση,

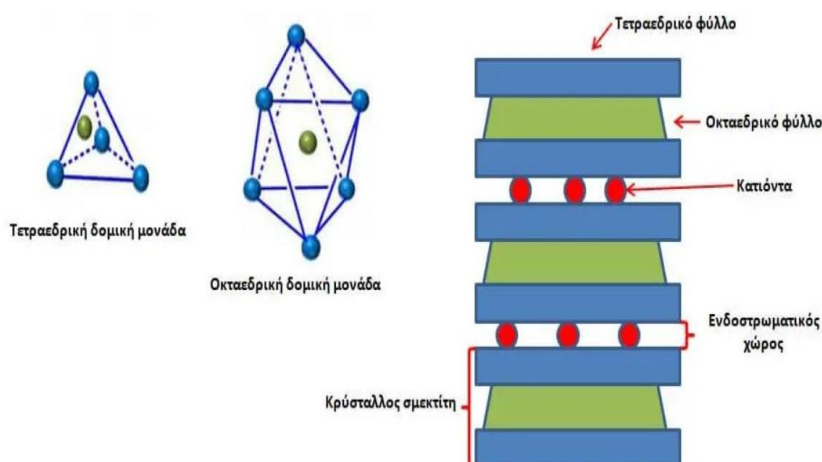
η οποία όμως μπορεί να ενισχυθεί μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης, δηλαδή με αντικατάσταση των πολυσθενών κατιόντων από νατριούχα (Odom, 1984; MacEwan & Wilson, 1980).

Η διόγκωση οφείλεται σε δύο βασικούς μηχανισμούς: την κρυσταλλική διόγκωση, η οποία σχετίζεται με την ενυδάτωση των ανταλλάξιμων κατιόντων, και την ωσμωτική διόγκωση, η οποία οφείλεται στις διαφορές συγκέντρωσης ιόντων ανάμεσα στο εσωτερικό του σμεκτίτη και στο περιβάλλον υγρό μέσο (Madsen & Muller-Vonmoos, 1989). Και οι δύο μηχανισμοί είναι πλήρως αναστρέψιμοι, γεγονός που επιτρέπει στον μπεντονίτη να επαναλαμβάνει κύκλους ενυδάτωσης-αφυδάτωσης χωρίς μόνιμες δομικές αλλοιώσεις.

Επιπλέον, οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν τη δυνατότητα διασποράς σε υγρά περιβάλλοντα, σχηματίζοντας σταθερά κolloειδή αιωρήματα. Η υψηλή πλαστικότητα, η θιξοτροπία, η ικανότητα δέσμευσης κατιόντων και η συμπεριφορά ως συνδετικό ή στεγανωτικό υλικό αποτελούν σημαντικές εφαρμοσμένες ιδιότητες του μπεντονίτη. Η θιξοτροπία, συγκεκριμένα, επιτρέπει στο αιώρημα να συμπεριφέρεται ως στερεό υπό στατικές συνθήκες, αλλά να ρευστοποιείται κατά την εφαρμογή μηχανικής τάσης. Αυτή η ιδιότητα έχει αξιοποιηθεί εκτενώς σε εφαρμογές όπως οι στεγανοποιητικοί φραγμοί σε χώρους υγειονομικής ταφής, τα γεωτεχνικά υλικά και τα ρευστά γεωτρήσεων (Luckham & Rossi, 1999; Christidis et al., 2006).

Ο μπεντονίτης διαθέτει επίσης αξιοσημείωτη ιοντοανταλλακτική ικανότητα, με την παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων να επηρεάζει τόσο τη χημική του συμπεριφορά όσο και τις φυσικές του ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα, σε συνδυασμό με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και την υψηλή προσροφητική ικανότητα, καθιστούν τον μπεντονίτη ιδανικό υλικό για εφαρμογές κατακράτησης ρύπων, επεξεργασίας νερού και αποσκλήρυνσης υγρών μέσων. Σημαντικό είναι επίσης ότι η συμπεριφορά του μπεντονίτη μεταβάλλεται με βάση τη σύνθεση και το ποσοστό των διογκούμενων και μη διογκούμενων στρωμάτων που συνθέτουν τη μικροδομή του, επηρεάζοντας το ιξώδες, την αντοχή της γέλης και τη ρεολογία του (Christidis et al., 2006).

Συνοψίζοντας, οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη, διόγκωση, προσρόφηση, θιξοτροπία, πλαστικότητα και ιοντοανταλλακτική ικανότητα, είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερης μικροδομής και χημικής σύστασης των σμεκτιτικών ορυκτών. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζουν και την αξιοποίηση του μπεντονίτη σε ποικίλους τομείς.



Εικόνα 2 Απεικόνιση της δομής των σμεκτιτικών αργίλων: τετραεδρική και οκταεδρική δομική μονάδα (αριστερά) και χαρακτηριστική δομή στρώσης τύπου 2:1 με εναλλαγή τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων και παρουσία ενδοστρωματικών κατιόντων (δεξιά). (RawMatHub, «Οι μοναδικές ιδιότητες των μπεντονιτών στην υπηρεσία της προστασίας του περιβάλλοντος», 2022. Διαθέσιμο στο: <https://rawmathub.gr/synentefkseis-kai-arthra-gia-protexi>



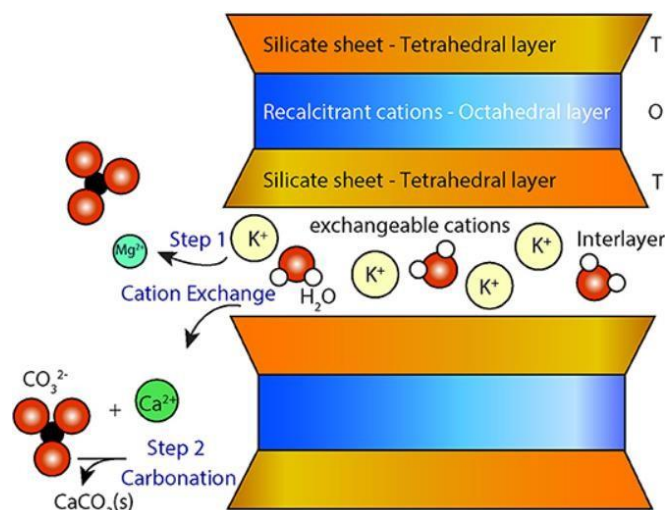
## 2.4 Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity – CEC) είναι μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των σμεκτιτών, καθώς καθορίζει τη δυνατότητα προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο και την εξωτερική επιφάνεια του ορυκτού (Odom, 1984). Η CEC απορρέει κυρίως από τη δομική υποκατάσταση κατιόντων στο πλέγμα του ορυκτού, δηλαδή την αντικατάσταση  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$  ή  $Fe^{2+}$  στην οκταεδρική στιβάδα και  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$  στην τετραεδρική, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου (Brigatti et al., 2006; Choo & Bai, 2016). Η εξισορρόπηση του φορτίου αυτού επιτυγχάνεται μέσω ανταλλάξιμων κατιόντων όπως  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  και  $Mg^{2+}$ , τα οποία βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο και μπορούν να ενυδατώνονται (Yener et al., 2001).

Η συνολική CEC ενός σμεκτιτικού υλικού εξαρτάται σε ποσοστό περίπου 80% από ισομορφικές υποκαταστάσεις και 20% από θραυσμένους δεσμούς στα άκρα των κρυστάλλων (Weaver & Pollard, 2011). Η τιμή της CEC εκφράζεται σε meq/100g και κυμαίνεται από 70 έως 150 για καθαρούς σμεκτίτες, ενώ στον μοντιμοριλλονίτη κυμαίνεται μεταξύ 80 και 150 meq/100g (Odom, 1984).

Η φύση και η ποσότητα των ανταλλάξιμων κατιόντων επηρεάζουν καθοριστικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των σμεκτιτών, μεταξύ των οποίων η διασπορά, η διόγκωση και η κολλοειδής συμπεριφορά. Οι σμεκτίτες στους οποίους κυριαρχεί το νάτριο ως ανταλλάξιμο ιόν εμφανίζουν υψηλό βαθμό υδάτωσης και τάση για ανάπτυξη διαδοχικών στρωμάτων μορίων νερού στον ενδοστρωματικό χώρο, οδηγώντας σε ενισχυμένη διόγκωση και πλήρη διαχωρισμό των φυλλαρίων. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύει σημαντικά την ικανότητα διασποράς και την ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, καθιστώντας τους νατριούχους σμεκτίτες ιδιαίτερα δραστικούς σε υδατικά περιβάλλοντα. Αντιθέτως, όταν κυριαρχούν κατιόντα όπως το  $Ca^{2+}$  ή το  $Mg^{2+}$ , η ενυδάτωση είναι περιορισμένη και η διόγκωση σαφώς μικρότερη, ακόμη και υπό συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης (Bergaya, 2006; Δημήρκου, 1992).

Η CEC εξαρτάται επίσης από εξωτερικές παραμέτρους όπως το pH, η ιοντική ισχύς και η μορφολογία των σωματιδίων, καθώς το φορτίο στα όρια των κρυστάλλων είναι μεταβλητό και επηρεάζεται από τις συνθήκες του διαλύματος (Anderson & Sposito, 1991; Bergaya et al., 1997).



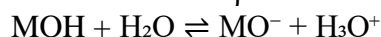
Εικόνα 3 Διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο σμεκτιτών. (Power et al., 2022)

### 2.4.1 Η προέλευση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC)

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity – CEC) στα αργιλικά ορυκτά, και ειδικότερα στους σμεκτίτες, σχετίζεται στενά με το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ). Η τιμή της CEC συμπίπτει με την τιμή του ΦΚΔ μόνο όταν όλα τα κατιόντα που εξουδετερώνουν αυτό το φορτίο είναι ανταλλάξιμα.

Η CEC απορρέει από το άθροισμα δύο τύπων ηλεκτρικού φορτίου. Ο πρώτος προκύπτει από ισομορφικές υποκαταστάσεις εντός των τετραεδρικών και οκταεδρικών στιβάδων του ορυκτού ή από κενές θέσεις στην οκταεδρική στιβάδα. Το φορτίο που δημιουργείται από αυτές τις υποκαταστάσεις είναι μόνιμο και ονομάζεται επίσης σταθερό ή δομικό φορτίο (ΦΚΔ) (Gast, 1977). Το αρνητικό αυτό φορτίο αντισταθμίζεται από κατιόντα που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο και είναι ικανά να ανταλλάσσονται (Bergaya et al., 2006).

Ο δεύτερος τύπος φορτίου προέρχεται από θραυσμένους δεσμούς στις άκρες των πυριτικών στρωμάτων, οι οποίοι αλληλεπιδρούν με είδη όπως  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{OH}^-$ . Το φορτίο που δημιουργείται σε αυτές τις περιοχές εξαρτάται από τις ιδιότητες του διαλύματος, συγκεκριμένα την ιοντική του ισχύ και το pH και περιγράφεται μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων:



$\text{MOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{MOH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  όπου M αντιστοιχεί σε  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$  (Bergaya et al., 2006· Μακρή, 2011). Στους σμεκτίτες, αυτός ο τύπος φορτίου είναι πολύ μικρός και συνήθως δεν ξεπερνά το 5% του συνολικού φορτίου (Anderson & Sposito, 1991).

## 2.5 Ικανότητα προσρόφησης

Η προσροφητική ικανότητα αποτελεί μια από τις πιο ουσιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων και επηρεάζει καθοριστικά τη συμπεριφορά τους σε πλήθος εφαρμογών. Ορίζεται ως η δυνατότητα ενός στερεού να συγκρατεί μόρια από μια ρευστή

φάση – υγρή ή αέρια – στην επιφάνειά του, είτε μέσω φυσικών δυνάμεων είτε μέσω χημικών δεσμών. Η διαδικασία αυτή εξαρτάται από παράγοντες όπως η ειδική επιφάνεια, η φύση και το σθένος των ανταλλάξιμων κατιόντων, το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ), καθώς και τη δομή και χημική σύσταση του ορυκτού (Mana et al., 2017; Kumari & Chandra, 2021).

Στους σμεκτίτες, η προσρόφηση πραγματοποιείται τόσο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων όσο και στον ενδοστρωματικό χώρο. Διακρίνεται σε τρεις βασικούς τύπους: (α) φυσική προσρόφηση, η οποία βασίζεται στις δυνάμεις Van der Waals και είναι γενικά αντιστρεπτή, (β) χημική προσρόφηση (χημειορόφηση), που περιλαμβάνει σχηματισμό χημικών δεσμών και συχνά είναι μη αντιστρεπτή, και (γ) προσρόφηση μέσω ιοντοανταλλαγής, κατά την οποία ηλεκτροστατικές δυνάμεις επιτρέπουν την προσρόφηση ιόντων από τη ρευστή φάση στον ενδοστρωματικό χώρο.

Η ικανότητα προσρόφησης νερού είναι χαρακτηριστικό των σμεκτιτών, οι οποίοι λόγω της δομής 2:1 και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας μπορούν να προσροφήσουν σημαντικές ποσότητες νερού. Η ποσότητα αυτή εξαρτάται από την ισχύ και το είδος των δυνάμεων που δρουν μεταξύ των μορίων νερού και της επιφάνειας του ορυκτού, με τις ισομορφικές υποκαταστάσεις να δημιουργούν αρνητικό φορτίο που προσελκύει κατιόντα και ενισχύει την προσρόφηση. Η δομή του ενδοστρωματικού χώρου των σμεκτιτών παρουσιάζει σημαντική ευελιξία, επιτρέποντας την απορρόφηση νερού σε διαδοχικά στάδια ενυδάτωσης. Ανάλογα με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος και κυρίως με το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, είναι δυνατός ο σχηματισμός από ένα έως και τέσσερα διακριτά υδάτινα στρώματα μεταξύ των φυλλαρίων. Για παράδειγμα, σε σμεκτίτες με  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$ , η προσρόφηση τείνει να περιορίζεται σε ένα ή δύο στρώματα, συνήθως έως το όριο υδαρότητας. Αντίθετα, σε νατριούχους ή λιθιούχους σμεκτίτες μπορεί να αναπτυχθούν τρία ή και τέσσερα στρώματα νερού, υπερβαίνοντας σημαντικά το όριο υδαρότητας, λόγω της υψηλής κινητικότητας και της μικρότερης πολικότητας των μονοσθενών κατιόντων (White, 1959).

Οι νατριούχοι σμεκτίτες έχουν την τάση να προσροφούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού σε σύγκριση με τους ασβεστούχους, λόγω της δυνατότητας σχηματισμού παχύτερης διπλής ηλεκτρικής στιβάδας γύρω από τα σωματίδια. Αντιθέτως, η παρουσία πολυσθενών κατιόντων, όπως  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$ , έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση λιγότερου νερού και μικρότερο βαθμό διόγκωσης, ακόμη και σε συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης. Τα μονοσθενή κατιόντα, όπως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Li}^+$ , ευνοούν την ανάπτυξη σταθερότερων υδάτινων στρωμάτων και τη διατήρηση της δομής, ενώ τα πολυσθενή προκαλούν αστάθεια και διάχυση του προσροφημένου νερού, επηρεάζοντας αρνητικά τη στεγανότητα (Mitchell & Soga, 2005).

Η προσρόφηση δεν περιορίζεται μόνο στο νερό, αλλά επεκτείνεται και σε άλλα πολικά μόρια, οργανικά ή ανόργανα, γεγονός που καθιστά τους σμεκτίτες χρήσιμους σε εφαρμογές όπως η κατακράτηση ρύπων, η απορρόπηση και η χρήση ως φίλτρα. Η χημική σύσταση, η μορφολογία των σωματιδίων, καθώς και η κατανομή του φορτίου στον ενδοστρωματικό χώρο επηρεάζουν άμεσα την ικανότητα αυτή. Επιπλέον, η ενεργοποίηση των σμεκτιτών με αλκαλικά άλατα (π.χ.  $\text{NaHCO}_3$ ) επιτρέπει τη μετατροπή μη διογκούμενων τύπων, όπως του Ca-μπεντονίτη, σε διογκώσιμους, ενισχύοντας τη διόγκωση, την προσρόφηση και τις μηχανικές τους ιδιότητες (MacEwan & Wilson, 1980).

Συνολικά, η προσροφητική ικανότητα των σμεκτιτών καθορίζεται από ένα πολύπλοκο δίκτυο αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της ρευστής φάσης και των επιφανειακών και ενδοστρωματικών δομών του ορυκτού. Η συνδυασμένη δράση φυσικών, χημικών και ηλεκτροστατικών μηχανισμών καθιστά τα σμεκτιτικά ορυκτά ιδιαίτερα αποδοτικά και

ευέλικτα προσροφητικά μέσα, με πληθώρα πρακτικών εφαρμογών σε βιομηχανικές, περιβαλλοντικές και γεωτεχνικές εφαρμογές.

## 2.6 Συνδετική ικανότητα

Η συνδετική ικανότητα αποτελεί μία από τις ιδιαίτερες ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων και αφορά την ικανότητά τους να δημιουργούν συνοχή όταν υγραίνονται και υποστούν συμπίεση. Ο μπεντονίτης, λόγω αυτής της ιδιότητας, χρησιμοποιείται σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, όπως στη χύτευση μετάλλων για την παραγωγή καλουπιών, αλλά και στην παρασκευή σφαιροποιημένων προϊόντων, όπως οι ζωοτροφές. Οι νατριούχοι μπεντονίτες παρουσιάζουν υψηλή συνδετική ικανότητα κατά την ενυδάτωση, με αποτέλεσμα μεγάλη αντοχή στη συμπίεση, ενώ η αντοχή αυτή μειώνεται μετά την ξήρανση. Από την άλλη, οι ασβεστούχοι τύποι εμφανίζουν μέτρια αντοχή όταν είναι υγροί, αλλά σημαντικά υψηλότερη μετά την αποβολή της υγρασίας (Μακρή, 2011).

## 2.7 Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια ενός ορυκτού εκφράζει το συνολικό εμβαδόν της επιφάνειας των σωματιδίων ανά μονάδα μάζας ή όγκου ξηρού υλικού και συνήθως μετρείται σε  $\text{m}^2/\text{g}$  ή  $\text{m}^2/\text{m}^3$ . Το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων παίζουν καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό της, με μικρότερα και πιο πλακοειδή σωματίδια να εμφανίζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Στα αργιλικά ορυκτά, η επιφάνεια αυτή μπορεί να είναι εξωτερική ή/και εσωτερική, ανάλογα με τη δομή τους.

Στα διογκούμενα αργιλικά ορυκτά, όπως ο σμεκτίτης, ο βερμικουλίτης, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκίτης, η παρουσία ενδοστρωματικών κενών και η ικανότητα διόγκωσης επιτρέπουν την ανάπτυξη μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας. Αντίθετα, σε μη διογκούμενα ορυκτά όπως ο καολινίτης, η επιφάνεια είναι σχεδόν αποκλειστικά εξωτερική. Αυτές οι διαφορές οδηγούν σε σημαντικές αποκλίσεις στις τιμές της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, τα διογκούμενα ορυκτά μπορούν να φτάσουν σε τιμές έως και  $810 \text{ m}^2/\text{g}$ , ενώ ο καολινίτης παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές, μεταξύ 10 και  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  (Kumari & Chandra, 2021).

Η ειδική επιφάνεια αποτελεί κρίσιμο χαρακτηριστικό για τις προσροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες των αργιλικών υλικών, καθώς επηρεάζει άμεσα την αλληλεπίδραση με μόρια του περιβάλλοντος. Επιπλέον, είναι δυνατόν να αυξηθεί τεχνητά μέσω ενεργοποίησης του ορυκτού με τη χρήση ανόργανων οξέων, διαδικασία που συχνά εφαρμόζεται για τη βελτίωση της επιφάνειας και της αντιδραστικότητας των υλικών στη βιομηχανία και την περιβαλλοντική τεχνολογία.

S. N.	Clay Mineral	Type	Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
01	Kaolinite	1:1	5–20
02	Montmorillonite/Bentonite	2:1	700–800
03	Vermiculite	2:1	500–700
04	Mica	2:1	50–200
05	Chlorite	2:1:1	—
06	Sepiolite/palygorskite	2:1	150–900

Πίνακας 1 Ειδική επιφάνεια αργιλικών ορυκτών (Kumari et al., 2021)

## 2.8 Ταξινόμηση μπεντονιτών

Η ταξινόμηση των μπεντονιτών βασίζεται κυρίως στο είδος του κυρίαρχου ανταλλάξιμου κατιόντος και στο βαθμό διόγκωσής τους όταν έρθουν σε επαφή με νερό. Υπό αυτό το πρίσμα, οι μπεντονίτες διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τους διογκούμενους (νατριούχους) και τους μη διογκούμενους (ασβεστούχους).

Οι νατριούχοι μπεντονίτες, γνωστοί και ως τύπος Wyoming, έχουν ως κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν το νάτριο (Na<sup>+</sup>). Διακρίνονται για την υψηλή ικανότητα διόγκωσής τους, καθώς μπορούν να αυξήσουν σημαντικά τον όγκο τους όταν ενυδατωθούν. Σε περιβάλλον πλούσιο σε νερό, οι μπεντονίτες αυτοί σχηματίζουν πηκτώματα (gel), τα οποία παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά. Αντιθέτως, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες έχουν ως κύριο κατιόν το ασβέστιο (Ca<sup>2+</sup>), και εμφανίζουν πολύ χαμηλότερη διόγκωση, αν και έχουν μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης. Σε συνθήκες περίσσειας νερού, καθιζάνουν γρήγορα και δεν σχηματίζουν σταθερά αιωρήματα (Κωστάκης, 2003).

Το πλεονέκτημα των νατριούχων μπεντονιτών έναντι των ασβεστούχων έγκειται στο γεγονός ότι τα μονοσθενή κατιόντα Na<sup>+</sup> δεσμεύουν μόνο ένα αρνητικό φορτίο στον ενδοστρωματικό χώρο του σμεκτίτη, επιτρέποντας μεγαλύτερη κινητικότητα και διασπορά των σωματιδίων. Αντίθετα, τα δισθενή κατιόντα όπως Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup> δεσμεύουν δύο αρνητικά φορτία, περιορίζοντας την κινητικότητα και τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού. Μπεντονίτες με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο ή μαγνήσιο θεωρούνται χαμηλότερης ποιότητας (Hassan & Abdel-Khalek, 1998). Για να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους, συχνά υποβάλλονται σε επεξεργασία με ανθρακικό νάτριο (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), διαδικασία που επιτρέπει την ανταλλαγή των πολυσθενών κατιόντων με νάτριο και τη μετατροπή τους σε διογκούμενους νατριούχους τύπους. Η ενεργοποίηση αυτή περιλαμβάνει τις εξής χαρακτηριστικές αντιδράσεις:

- Ca-μπεντονίτης + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → CaCO<sub>3</sub> + Na-μπεντονίτης
- Mg-μπεντονίτης + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> → MgCO<sub>3</sub> + Na-μπεντονίτης

Μέσω αυτής της διαδικασίας βελτιώνεται η διόγκωση, η διασπορά και άλλες σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού.

Εκτός από την ταξινόμηση με βάση τη χημική τους σύσταση, οι μπεντονίτες διακρίνονται και ως προς τη γεωλογική τους προέλευση. Πρώτον, υπάρχουν κοιτάσματα που

σχηματίζονται από διαγενετική μετατροπή της ηφαιστειακής υάλου. Δεύτερον, μπεντονίτες μπορεί να προκύψουν από υδροθερμική εξαλλοίωση αυτής της υάλου. Τέλος, σε περιβάλλοντα αλμυρών λιμνών και sabkha παρατηρούνται ιζηματογενή κοιτάσματα πλούσια σε σμεκτίτες, τα οποία προκύπτουν χωρίς απαραίτητα να έχουν προέλθει από ηφαιστειακά υλικά. Τα ιζηματογενή αυτά κοιτάσματα περιέχουν συνήθως τριοκταεδρικούς σμεκτίτες, όπως σαπωνίτη ή στιβενσίτη, σε μικρές περιεκτικότητες και είναι γενικά χαμηλότερης ποιότητας. Συχνά συνυπάρχουν με άλλα ορυκτά όπως ο σεπίόλιθος ή ο πολυγορσκήτης (Christidis & Huff, 2009).

## 2.9 Εφαρμογές του μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης αποτελεί ένα ιδιαίτερα πολύτιμο βιομηχανικό υλικό, κυρίως λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων που του προσδίδει η υψηλή περιεκτικότητά του σε σμεκτίτη. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, την εξαιρετική ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, την πλαστικότητα, την ικανότητα διόγκωσης, τη θιξοτροπία, την παρουσία περίσσειας αρνητικού φορτίου και την έντονη αλληλεπίδραση με ανόργανα και οργανικά μόρια. Επιπλέον, η ποικιλία στη χημική σύσταση και στα ανταλλάξιμα κατιόντα ενισχύει περαιτέρω την προσαρμοστικότητά του σε διαφορετικές χρήσεις (Eisenhour & Reitch, 2006).

Ως αποτέλεσμα αυτών των χαρακτηριστικών, ο μπεντονίτης έχει αξιοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών και περιβαλλοντικών εφαρμογών. Χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις πετρελαίου για τη λίπανση των γεωτρήσεων, τη σταθεροποίηση και στεγανοποίηση των τοιχωμάτων και τη μεταφορά τεμαχίων γεώτρησης. Επίσης, απαντάται στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων, στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων, στην κατασκευή ειδικών σκυροδεμάτων και φραγμάτων, στην περιβαλλοντική προστασία μέσω απορρόπησης και στεγανοποίησης, καθώς και ως μέσο προσρόφησης σε πλήθος εφαρμογών (Christidis, 2012). Στις επόμενες υποενότητες παρουσιάζονται αναλυτικά τα βασικά πεδία αξιοποίησης του μπεντονίτη, με έμφαση στην τεχνολογική, περιβαλλοντική και γεωτεχνική τους σημασία.

### 2.9.1 Η χρήση του μπεντονίτη στις γεωτρήσεις πετρελαίου και νερού

Ο νατριούχος μπεντονίτης, με κύριο συστατικό τον μοντμοριλλονίτη, αποτελεί βασικό παράγοντα για την αποτελεσματική λειτουργία γεωτρητικών πολφών, ιδιαίτερα στις γεωτρήσεις πετρελαίου και νερού. Οι ιδιότητες του (ρεολογικές και κολλοειδείς), προσδίδουν στο υδατικό αιώρημα θιξοτροπική συμπεριφορά, δηλαδή την ικανότητα να υγροποιείται υπό ανάδευση και να αποκτά γέλη όταν παύει η μηχανική διέγερση. Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει την αποφυγή καθίζησης στερεών καταλοίπων κατά τις παύσεις της γεώτρησης. Επίσης εξασφαλίζει την ταχεία επανεκκίνηση της διαδικασίας όταν απαιτείται (Murray, 2007).

Η παρουσία του μπεντονίτη στους γεωτρητικούς πολφούς επιτελεί πολλαπλές λειτουργίες. Αρχικά, συντελεί στην απομάκρυνση των θρυμματισμένων πετρωμάτων από το βάθος της γεώτρησης προς την επιφάνεια, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την περαιτέρω επεξεργασία και διαλογή τους. Παράλληλα, δρα ως λιπαντικό και ψυκτικό μέσο για την κεφαλή του γεωτρήσανου, ενώ σχηματίζει μία λεπτή, αδιαπέραστη επικάλυψη στα τοιχώματα της γεώτρησης, περιορίζοντας έτσι τη ροή ρευστών μεταξύ του



πολφού και του σχηματισμού, προσφέροντας στεγανοποίηση και σταθεροποίηση της οπής (Murray, 2006).

Η πρακτική εφαρμογή των πολφών μπεντονίτη εκτείνεται πέραν των συμβατικών γεωτρήσεων. Εμφανίζεται σε γεωτρήσεις με μικροτρύπανι, γεωτρήσεις σηράγγων και σε γεωτρήσεις για την άντληση υδρογονανθράκων, όπως και στη μέθοδο της υδραυλικής ρωγμάτωσης (fracking). Στην τελευταία περίπτωση, ο μπεντονίτης συμμετέχει στη δημιουργία σταθερού αιωρήματος με το νερό, το οποίο δρα ως φορέας μικροσωματιδίων, διευκολύνοντας κατ' αυτόν το τρόπο την ρωγμάτωση των πετρελαϊκών σχηματισμών, επιτρέποντας την απελευθέρωση και την απομάκρυνση πετρελαίου και φυσικού αερίου από γεωλογικά στρώματα, που σε άλλη περίπτωση θα ήταν δυσπρόσιτα (Chen, Jia, Ye, Chen, & Cui, 2016).

Η αποτελεσματικότητα του νατριούχου μπεντονίτη σε τέτοιες εφαρμογές οφείλεται εν μέρει στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος των κόκκων του, σε ποσοστά που κυμαίνονται από 70 έως 90% για σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 0,5  $\mu\text{m}$ , προσδίδοντας στο αιώρημα υψηλή επιφάνεια επαφής, υψηλό ιξώδες και μεγάλη ικανότητα σχηματισμού φραγμάτων σε ρωγμές και πόρους (Murray, 2006). Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τον μπεντονίτη αναντικατάστατο υλικό για ένα ευρύ φάσμα γεωτρητικών τεχνολογιών.

## 2.9.2 Χρήση του μπεντονίτη στα χυτήρια

Η χρήση του μπεντονίτη στα χυτήρια αποτελεί μία από τις πιο καθιερωμένες εφαρμογές του, λόγω της μοναδικής του ικανότητας να λειτουργεί ως ισχυρό συγκολλητικό μέσο (binder) για τη διαμόρφωση καλουπιών άμμου. Στις σύγχρονες διαδικασίες χύτευσης, ο μπεντονίτης προστίθεται σε μίγματα χαλαζιακής άμμου μαζί με νερό και άνθρακα, σχηματίζοντας ένα πλαστικό και σταθερό μείγμα με υψηλή αντοχή και εξαιρετική ρευστότητα. Το μίγμα αυτό έχει την ικανότητα να μορφοποιείται εύκολα γύρω από το πρότυπο του, διατηρώντας παράλληλα τη δομική του συνοχή.

Η συνδετική δράση του μπεντονίτη επιτυγχάνεται μέσα από την αλληλεπίδραση των μοντιμοριλλονιτικών φύλλων με το νερό, η οποία δημιουργεί μία μικροδομή με μεγάλη επιφάνεια επαφής και υψηλή συνεκτικότητα. Η ιδιότητα αυτή προσδίδει στο καλούπι υψηλή υγρή και ξηρή αντοχή σε συμπίεση, αντοχή σε εφελκυσμό και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, χαρακτηριστικά απαραίτητα για την παραγωγή χυτοσιδήρου, χάλυβα και μη σιδηρούχων κραμάτων. Επιπλέον, η ικανότητα του μείγματος να διατηρεί ικανοποιητική διαπερατότητα σε αέρια διασφαλίζει την ομοιόμορφη απομάκρυνση των αερίων κατά τη χύτευση, αποφεύγοντας την εμφάνιση πόρων ή άλλων ατελειών στο τελικό προϊόν.

Ο μπεντονίτης, όταν χρησιμοποιείται στη βέλτιστη αναλογία και πληροί συγκεκριμένες φυσικοχημικές προδιαγραφές, όπως υψηλή πλαστικότητα, χαμηλή διαπερατότητα και θερμική σταθερότητα, βελτιώνει καθοριστικά την ποιότητα των χυτών και συμβάλλει στη μείωση των απορριμμάτων κατά τη διαδικασία παραγωγής. Η παρουσία του μάλιστα ως λειαντικό μέσο μειώνει την εσωτερική τριβή των κόκκων άμμου, επιτρέποντας την καλύτερη συσκευασία του μείγματος γύρω από τα πρότυπα.

### 2.9.3 Εφαρμογές του μπεντονίτη στη γεωργία

Ως προσροφητικό μέσο υψηλής αποδοτικότητας, ο μπεντονίτης ενσωματώνεται στο έδαφος με στόχο την ενίσχυση της ικανότητας συγκράτησης υγρασίας και τη βελτίωση της συνολικής δομής του ριζοστρώματος. Η προσθήκη του μεταβάλλει τη σύσταση του επιφανειακού στρώματος, επιτρέποντας τον έλεγχο της υδατοπερατότητας, την καθυστέρηση της απορροής λιπασμάτων και την παρεμπόδιση της έκπλυσης θρεπτικών συστατικών στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Παράλληλα, συμβάλλει στον περιορισμό των επιπτώσεων από την ανομοιογενή υδατοδότηση, ιδιαίτερα σε ξηροθερμικά περιβάλλοντα ή περιοχές με φτωχά σε οργανική ουσία εδάφη.

Η κολλοειδής του φύση ενισχύει τη δομική συνοχή του εδάφους και ρυθμίζει την ανταλλαγή κατιόντων, ιδιότητα μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η βελτιστοποιημένη απορρόφηση και σταδιακή αποδέσμευση λιπασμάτων, όπως του αζώτου και του φωσφόρου (Tian et al., 2013; Pateiro-Moure et al., 2009). Παράλληλα, η θερμορυθμιστική του επίδραση μειώνει τη διακύμανση της θερμοκρασίας του εδάφους κατά τη διάρκεια του νυχτερινού κύκλου, διευκολύνοντας την ομοιογενή ανάπτυξη των ριζών.

Σε εφαρμογές μεγάλης ή μικρής κλίμακας, αργίλικό το ορυκτό λειτουργεί ως φυσικός φορέας για γεωργικές ουσίες όπως ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα, βελτιώνοντας τη σταθερότητα και τον έλεγχο αποδέσμευσης των δραστικών συστατικών. Επιπλέον, στην κηπευτική, αξιοποιείται σε μείγματα υποστρωμάτων για την ενίσχυση της υδατικής κατακράτησης και τη σταθεροποίηση της σύστασης του εδάφους, συνεισφέροντας στην ανθεκτικότητα των καλλιεργειών σε περιβαλλοντικές καταπονήσεις.

Η πολυλειτουργικότητα του μπεντονίτη στην αγροτική παραγωγή συνδέεται άρρηκτα με τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, καθιστώντας τον αναπόσπαστο πόρο για την ανάπτυξη πρακτικών φιλικών προς το περιβάλλον και την προώθηση της βιώσιμης γεωργίας.

### 2.9.4 Ρόλος του μπεντονίτη στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων

Η διαδικασία σφαιροποίησης αποτελεί κρίσιμο στάδιο στην προετοιμασία των λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων για τη μεταλλουργική κατεργασία. Στο πλαίσιο αυτό, ο μπεντονίτης αξιοποιείται ως πρόσθετο υλικό με συνδετική λειτουργία, διευκολύνοντας τον σχηματισμό σφαιριδίων από κονιοποιημένο μαγνητίτη και άλλες σιδηρούχες φάσεις. Η υψηλή προσροφητική του ικανότητα ως προς το νερό, σε συνδυασμό με τη κολλοειδή συμπεριφορά του, συμβάλλει καθοριστικά στη δημιουργία σφαιριδίων με κατάλληλη συνοχή, πλαστικότητα και αντοχή κατά τη διαμόρφωση.

Η χρήση νατριούχου μπεντονίτη προτιμάται ιδιαίτερα λόγω της ικανότητάς του να παρέχει υγρή και ξηρή αντοχή στα σφαιρίδια ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, στοιχείο απαραίτητο για την επακόλουθη θερμική κατεργασία. Κατά τη λειτουργία της συσκευής σφαιροποίησης, η παρουσία του επιτρέπει την επεξεργασία πρώτης ύλης με αυξημένη υγρασία, οδηγώντας σε ταχύτερο και πιο αποτελεσματικό σχηματισμό σφαιριδίων με επιθυμητό μέγεθος (9–16 mm). Τα τελικά προϊόντα υπόκεινται στη διαδικασία έψησης σε θερμοκρασίες έως και 1300 °C, ώστε να αποκτήσουν τη μηχανική αντοχή που απαιτείται για την τροφοδοσία των καμίνων παραγωγής χυτοσιδήρου και χάλυβα (Forsmo, et al., 2006).



Η λειτουργία του μπεντονίτη ως συνδετικό μπορεί να πραγματοποιείται είτε με την προσρόφηση των αργιλικών μικροσωματιδίων στην επιφάνεια του μαγνητίτη είτε γεφυρώνοντας τα κενά μεταξύ των κόκκων του μεταλλεύματος, δημιουργώντας σταθερούς κόμβους συγκόλλησης. Παρά τα πλεονεκτήματα του υλικού, είναι κρίσιμο να ελέγχεται η συγκέντρωσή του στο μίγμα. Υπερβολική ποσότητα μπεντονίτη ενδέχεται να οδηγήσει στον σχηματισμό υπερβολικά πλαστικών και εύθραυστων σφαιριδίων, μειώνοντας την απόδοση της θερμικής κατεργασίας και την αντοχή του τελικού προϊόντος.

Η τυπική περιεκτικότητα μπεντονίτη στα μίγματα σφαιροποίησης κυμαίνεται μεταξύ 0,5% και 1% κατά βάρος, επιτυγχάνοντας τη βέλτιστη ισορροπία μεταξύ συγκολλητικής ικανότητας και μηχανικής συμπεριφοράς των σφαιριδίων.

### 2.9.5 Χρήσεις του μπεντονίτη σε φάρμακα και καλλυντικά

Ο μπεντονίτης αποτελεί συστατικό με ευρεία εφαρμογή στη φαρμακευτική και την καλλυντική βιομηχανία, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να προσροφά ουσίες, να σταθεροποιεί μίγματα και να παραμένει χημικά αδρανής. Η φυσική του προέλευση, σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή του τοξικότητα και τις εξαιρετικές ρεολογικές ιδιότητες, τον καθιστούν ιδανικό για χρήση σε διάφορα προϊόντα που εφαρμόζονται τόσο στο δέρμα όσο και εσωτερικά (Lopez-Galindo et al., 2007).

Σε φαρμακευτικά σκευάσματα, χρησιμοποιείται είτε ως δραστικό συστατικό είτε ως έκδοχο. Συγκεκριμένα, ενσωματώνεται σε σκευάσματα για γαστρεντερικές διαταραχές (ως καθαρυστικό ή προστατευτικό), ενώ χρησιμοποιείται επίσης σε δερματολογικές εφαρμογές όπως κρέμες, μάσκες και καταπραϋντικές αλοιφές για δερματικά προβλήματα (Carretero, 2002). Εκτός από τις φυσικές του ιδιότητες, έχει αποδοθεί στον μπεντονίτη και αντισηπτική, αντιβακτηριακή και αντιφλεγμονώδης δράση, η οποία ενισχύει τη φαρμακευτική του αξία (Fratzl & Weinkamer, 2007).

Η παρουσία του σε καλλυντικά προϊόντα είναι επίσης εκτεταμένη. Χάρη στην ικανότητά του να σταθεροποιεί γαλακτώματα και να «συγκρατεί» άλλα συστατικά του μείγματος, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μορφές όπως κρέμες, πούδρες και μάσκες προσώπου. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στον καθαρισμό των πόρων, στην απορρόφηση λιπαρότητας και τοξινών από την επιδερμίδα, καθώς και στη ρύθμιση της λιπαρότητας του δέρματος, καθιστώντας τον κατάλληλο για προϊόντα καθαρισμού και αποτοξίνωσης (Savic et al., 2014).

Ιδιαίτερη εφαρμογή βρίσκει και στην οδοντιατρική, όπου χρησιμοποιείται ως λειαντικό σε οδοντόκρεμες, σε ποσοστά που φτάνουν το 40% κατά βάρος, βοηθώντας στον μηχανικό καθαρισμό της οδοντικής επιφάνειας (Movahedi et al., 2013). Επίσης, έχει μελετηθεί ως φυσικό φίλτρο για υπεριώδη ακτινοβολία, ενσωματωμένος σε αντηλιακές κρέμες. Συνθέσεις με μπεντονίτη και ζεόλιθο έχουν δείξει υψηλότερα επίπεδα απορρόφησης της UV ακτινοβολίας σε σχέση με συμβατικά προϊόντα της αγοράς, αποδεικνύοντας πως μπορεί να συμβάλει και στην ανάπτυξη εναλλακτικών, φυσικών καλλυντικών (Movahedi et al., 2013).

Η χρήση του μπεντονίτη σε αυτούς τους τομείς βασίζεται σε φυσικές ιδιότητες όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η ικανότητα διόγκωσης, η σταθερότητα στο νερό και, κυρίως, η έλλειψη τοξικότητας, ιδιότητες που εξασφαλίζουν ασφάλεια και αποτελεσματικότητα στη χρήση του (Dardir et al., 2018).

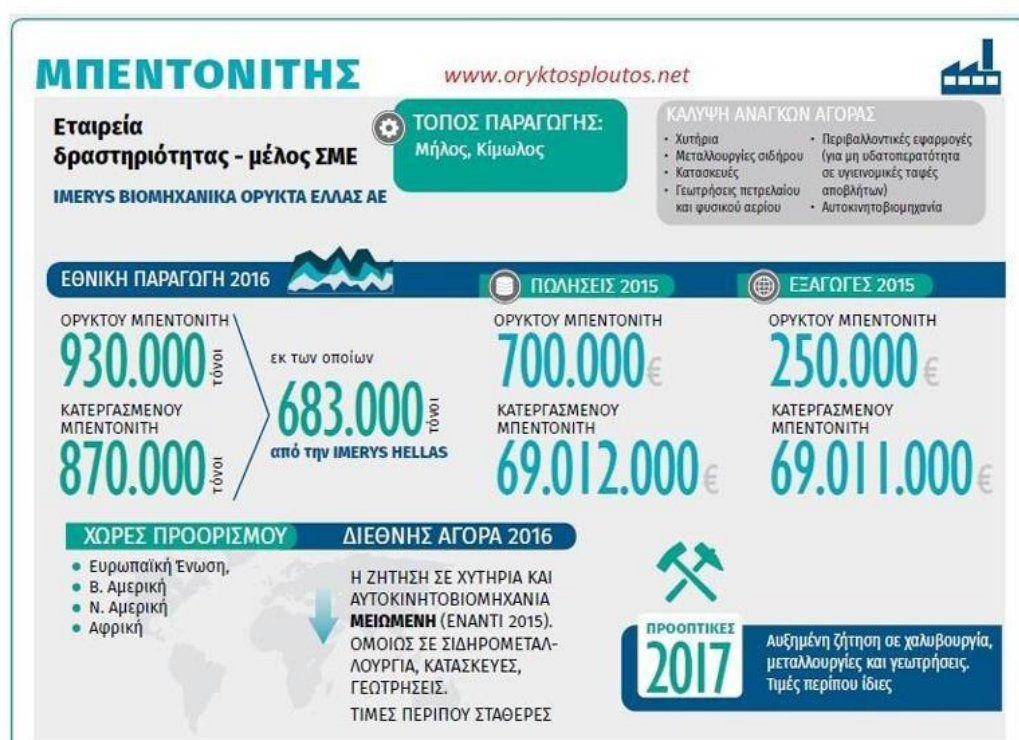
## 2.10 Παραγωγή και εξαγωγή του ελληνικού μπεντονίτη

Η Ελλάδα συγκαταλέγεται στις κορυφαίες χώρες παγκοσμίως στην παραγωγή μπεντονίτη, καταλαμβάνοντας τη δεύτερη θέση μετά τις Ηνωμένες Πολιτείες. Ο φυσικός αυτός πόρος, με τεράστια βιομηχανική αξία, εξορύσσεται κυρίως στη Μήλο, ενώ μικρότερες ποσότητες προέρχονται από την Κίμωλο. Η δραστηριότητα αυτή καλύπτεται σε μεγάλο βαθμό από την εταιρεία IMERYS, η οποία διατηρεί ηγετική θέση στην ευρωπαϊκή και παγκόσμια αγορά.

Ο μπεντονίτης που εξάγεται από τα ελληνικά κοιτάσματα είναι ιδιαίτερα ποιοτικός. Κατά το έτος 2016, η παραγωγή στη Μήλο άγγιξε τους 900.000 τόνους, εκ των οποίων οι περισσότεροι εξήχθησαν, κυρίως προς χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Βόρειας Αμερικής. Στην πραγματικότητα, πάνω από το 95% της ελληνικής παραγωγής διατίθεται σε διεθνείς αγορές, καθιστώντας τον μπεντονίτη έναν από τους σημαντικότερους εξαγωγίσιμους ορυκτούς πόρους της χώρας μας.

Πριν φτάσει στην τελική του μορφή, ο μπεντονίτης υφίσταται επεξεργασία. Συνήθως ενεργοποιείται με ανθρακικό νάτριο, μια διαδικασία που βελτιώνει τις φυσικές του ιδιότητες και τον καθιστά κατάλληλο για εξειδικευμένες εφαρμογές στη γεωργία, στη μεταλλουργία, στη φαρμακοβιομηχανία και σε δεκάδες άλλους τομείς, όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας εργασίας. Η τιμή του εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων, τη μορφή συσκευασίας και τον βαθμό επεξεργασίας.

Τα συνολικά αποθέματα μπεντονίτη στην Ελλάδα υπολογίζονται σε περίπου 100 εκατομμύρια τόνους, με εκτιμώμενη αξία άνω των 3,5 δισεκατομμυρίων ευρώ. Η συστηματική αξιοποίηση αυτού του φυσικού πόρου ενισχύει την εθνική οικονομία, δημιουργεί θέσεις εργασίας και κατατάσσει τη χώρα μας ανάμεσα στους σημαντικότερους προμηθευτές βιομηχανικών ορυκτών παγκοσμίως.



Εικόνα 4 Παραγωγή μπεντονίτη 2016 ([www.oryktosploutos.net](http://www.oryktosploutos.net))

## Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Δείγματα, επεξεργασία και μέθοδοι ανάλυσης

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης εξετάστηκαν συνολικά είκοσι τέσσερα (24) δείγματα μπεντονίτη, προερχόμενα από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές και ποικίλους γεωλογικούς σχηματισμούς. Η γεωγραφική κατανομή περιλαμβάνει τόσο ελληνικά δείγματα, κυρίως από τη νήσο Μήλο, όσο και δείγματα από διεθνείς πηγές, όπως η Ινδία, Ισπανία οι Ηνωμένες Πολιτείες, και άλλες χώρες με κοιτάσματα μπεντονίτη. Στόχος ήταν η συγκριτική αξιολόγηση των προσροφητικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, όπως αυτές προσδιορίστηκαν μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X και της μεθόδου Rietveld, καθώς και με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου.

Ορισμένα από τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία πριν από τη δοκιμή, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της ενεργοποίησης στην ορυκτολογική τους σύσταση και στη συμπεριφορά τους ως προς την προσρόφηση. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν δείγματα στα οποία προστέθηκε απιονισμένο νερό ( $H_2O$ ) για την ενίσχυση της ανταλλαγής νατρίου με άλλα κατιόντα, ενώ σε άλλα δείγματα πραγματοποιήθηκε χημική ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ ), ώστε να επιτευχθεί αύξηση της διόγκωσης και της θιξοτροπικής συμπεριφοράς, χαρακτηριστικά που σχετίζονται άμεσα με την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη (Brindley & Brown, 1980· Moore & Reynolds, 1997).

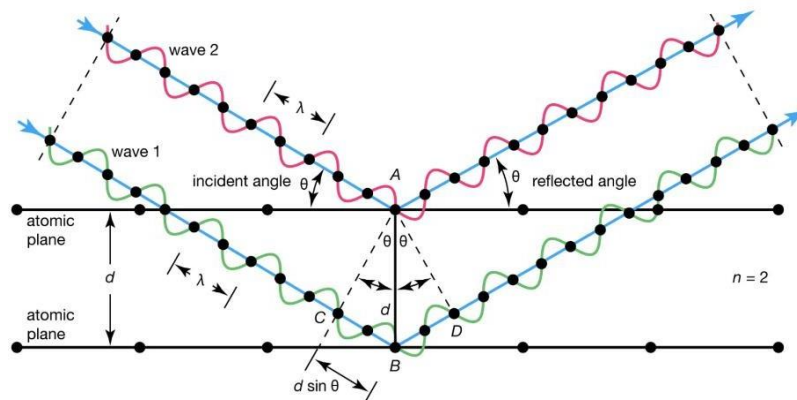
Τα δείγματα καλύπτουν διαφορετικούς τύπους μπεντονίτη (νατριούχους και ασβεστούχους) και προέρχονται από περιοχές με διαφορετικά γεωλογικά χαρακτηριστικά. Η ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με χρήση της περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων, της μεθόδου Rietveld για την ποσοτική ανάλυση, καθώς και με τις μεθόδους της κεραμικής πλάκας και του κυανού του μεθυλενίου, που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας.

## 3.2 Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD)

### 3.2.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδο για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών, και ειδικότερα των ορυκτών φάσεων. Βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης, το οποίο προκύπτει όταν μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε περιοδικά διατεταγμένα ατομικά επίπεδα ενός κρυσταλλικού στερεού, προκαλώντας ανακλάσεις υπό συγκεκριμένες γωνίες. Οι ανακλάσεις αυτές συμβαδίζουν με την εξίσωση του Bragg, η οποία εκφράζεται ως:

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



Εικόνα 5 σχηματική απεικόνιση της οπτικής διαδρομής των ακτίνων. (από <http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>).

όπου  $n$  είναι ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d$  η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης. Η εξίσωση αυτή περιγράφει τις συνθήκες για ενισχυμένη συμβολή των ακτινοβολιών, που οδηγεί στην καταγραφή σαφών κορυφών στο ακτινογράφημα.

Η μέθοδος XRD είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για την ταυτοποίηση αργιλικών ορυκτών, καθώς παρέχει τη δυνατότητα αναγνώρισης τόσο των κύριων όσο και των δευτερευουσών

φάσεων, ακόμα και όταν αυτές συνυπάρχουν σε μικρές ποσότητες. Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι ένα διάγραμμα έντασης ως προς τη γωνία  $2\theta$ , όπου οι κορυφές αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές ανακλάσεις συγκεκριμένων ορυκτών. Η κάθε κορυφή αντανακλά τη μοναδική κρυσταλλική δομή ενός ορυκτού, με την τιμή της γωνίας να σχετίζεται με την απόσταση  $d$  των πλεγματικών του επιπέδων.

Για την αύξηση της ακρίβειας, η ακτινοβολία που χρησιμοποιείται είναι κατά το δυνατόν μονοχρωματική, επιτυγχάνοντας καλύτερη ανάλυση των κορυφών μέσω φίλτρων (π.χ. φίλτρο νικελίου σε λυχνία χαλκού) ή μονοχρωματιστών. Η ένταση της δέσμης, η γωνιακή ταχύτητα και το εύρος σάρωσης καθορίζονται από τις ιδιότητες του δείγματος και τη λεπτομέρεια της ανάλυσης που επιδιώκεται.

Η χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων X στα αργιλικά υλικά, όπως είναι ο μπεντονίτης που παρουσιάζει αυξημένη σημασία, καθώς επιτρέπει την ανίχνευση και του τύπου του σμεκτίτη (νατριούχος ή ασβεστούχος), με βάση την κύρια ανάκλαση του βασικού επιπέδου ( $d_{001}$ ), που εμφανίζεται περίπου στα  $12.6 \text{ \AA}$  και  $15.4 \text{ \AA}$  αντίστοιχα. Η πληροφορία αυτή είναι κρίσιμη για την κατανόηση της προσροφητικής συμπεριφοράς των δειγμάτων (Moore & Reynolds, 1997).

### 3.2.2 Πειραματική Διαδικασία Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X (XRD)

Για την ορυκτολογική μελέτη των 24 δειγμάτων μπεντονίτη που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η διαδικασία ξεκίνησε με την προετοιμασία των δειγμάτων. Αρχικά, κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε με γουδί, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων κάτω από τα  $10 \text{ μm}$ . Αυτό είναι σημαντικό γιατί βοηθά στη βελτίωση της ποιότητας των μετρήσεων και στην αποφυγή φαινομένων όπως ο εκλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλικών φυλλαρίων.

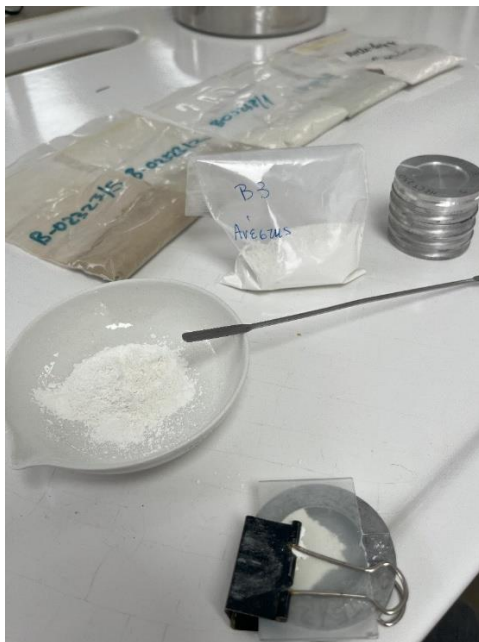


Εικόνα 6 Διαδικασία λειοτρίβησης δείγματος μπεντονίτη με γουδί και γουδοχέρι στο πλαίσιο της προετοιμασίας για XRD ανάλυση.

Το λειοτριβημένο υλικό εισήχθη σταδιακά στο έγκοιλο ενός επίπεδου δειγματοφορέα. Η διαδικασία αυτή έγινε με προσοχή, ώστε η επιφάνεια του δείγματος να παραμείνει όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη και επίπεδη. Για την τοποθέτηση χρησιμοποιήθηκε μεταλλική σπάτουλα και ένα κομμάτι γυαλί, έτσι ώστε το δείγμα να "κάτσει" σωστά στον φορέα



χωρίς συμπίεση και με τυχαίο προσανατολισμό των κόκκων του υλικού. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την αποφυγή τεχνητής ευθυγράμμισης των κρυστάλλων, κάτι που θα μπορούσε να επηρεάσει την καταγραφή των ακτινογραφημάτων.



Εικόνα 7 Τοποθέτηση του λειοτριβμένου δείγματος στον επίπεδο δειγματοφορέα με χρήση σπάτουλας και γυαλιού, ώστε να διατηρηθεί ο τυχαίος προσανατολισμός των κόκκων χωρίς συμπίεση

Αφού ολοκληρώθηκε η προετοιμασία, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker AXS, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο αυτό είναι κατάλληλο για αναλύσεις σε μορφή σκόνης και αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

Λυχνία ακτίνων Χ με άνοδο από χαλκό (Cu), που παράγει την απαιτούμενη ακτινοβολία. Μονοχρωματιστής φίλτρο νικελίου (Ni), που απομονώνει τη χαρακτηριστική ακτινοβολία  $K\alpha$  του χαλκού (Cu- $K\alpha$ ), εξαλείφοντας ανεπιθύμητες δευτερεύουσες ακτινοβολίες.

Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η οποία τροφοδοτεί τη λυχνία με ηλεκτρικό ρεύμα υπό τάση  $U = 35 \text{ kV}$  και ένταση  $I = 35 \text{ mA}$ .

Γωνιόμετρο, υπεύθυνο για την περιστροφή του δείγματος και του ανιχνευτή γύρω από έναν κοινό άξονα, ώστε να καταγράφονται οι ανακλάσεις από διαφορετικές γωνίες.

Απαριθμητής ακτίνων Χ (detector), που καταγράφει τις εντάσεις της ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των δεδομένων, καθώς και υπολογιστής με το λογισμικό EVA DiffraPlus, το οποίο χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ακτινογραφημάτων.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή των γωνιών  $2\theta$  μεταξύ  $4^\circ$  έως  $70^\circ$ , με βήμα σάρωσης  $0,05^\circ$  και χρόνο μέτρησης  $198,8$  δευτερόλεπτα ανά βήμα. Οι παράμετροι αυτοί επιλέχθηκαν ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη ανάλυση και ευκρίνεια των κορυφών, ενώ παράλληλα να μειώνεται ο θόρυβος υποβάθρου (background noise), ο οποίος μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια στην αναγνώριση των ορυκτών.

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ επιτρέπει τον εντοπισμό των ορυκτών φάσεων στα δείγματα, με βάση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις κάθε ορυκτού. Η ταυτοποίηση των φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού EVA DiffraPlus (BrukerAXS) και με σύγκριση των πειραματικών ακτινοδιαγραμμάτων με δεδομένα από τη βάση δεδομένων COD (Crystallography Open Database), ακολουθώντας τις μεθοδολογίες των Brindley & Brown (1980) και Moore & Reynolds (1997).



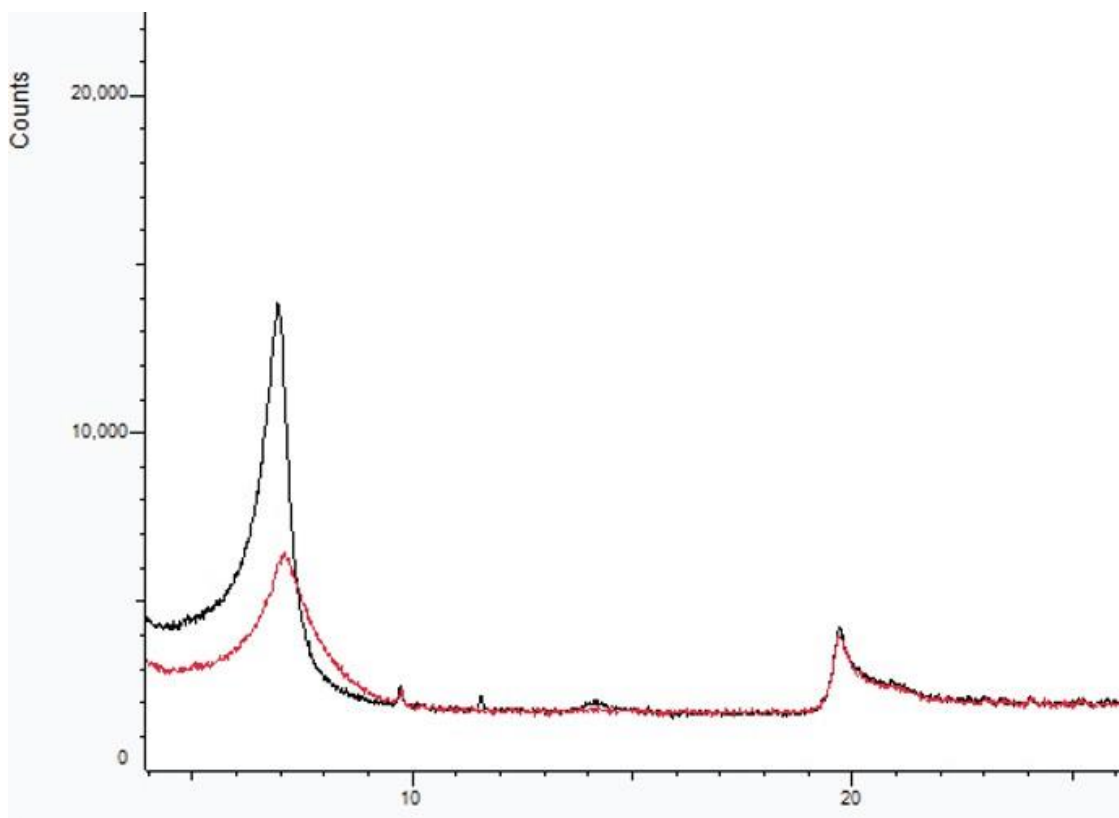
Εικόνα 8 Δείγματα έτοιμα για XRD και Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD) Bruker AXSD8 ADVANCE

### 3.2.2.1 Μελέτη μετατόπισης της κορυφής 001 του σμεκτίτη πριν και μετά από ενεργοποίηση

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της ενεργοποίησης στη δομή του σμεκτίτη, πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRD σε δύο επιλεγμένα δείγματα μπεντονίτη πριν και μετά από κατεργασία. Η αξιολόγηση επικεντρώθηκε στη μετατόπιση της κορυφής 001 του σμεκτίτη η οποία σχετίζεται με τη βασική απόσταση ανάμεσα στα στρώματα του ορυκτού και επηρεάζεται από την παρουσία διαφορετικών κατιόντων στον μεσοστρωματικό χώρο.

Δείγμα B2 – Μερική ενεργοποίηση (προσθήκη 10 ml H<sub>2</sub>O)

Το δείγμα B2 θεωρήθηκε αρχικά ως μερικώς ενεργοποιημένο. Πραγματοποιήθηκε προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού, ξήρανση και το δείγμα αναλύθηκε εκ νέου με XRD. Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται η σύγκριση των ακτινοδιαγραμμάτων πριν και μετά την κατεργασία, όπου με μαύρη γραμμή απεικονίζεται το αρχικό δείγμα και με κόκκινη γραμμή το δείγμα μετά την προσθήκη νερού.



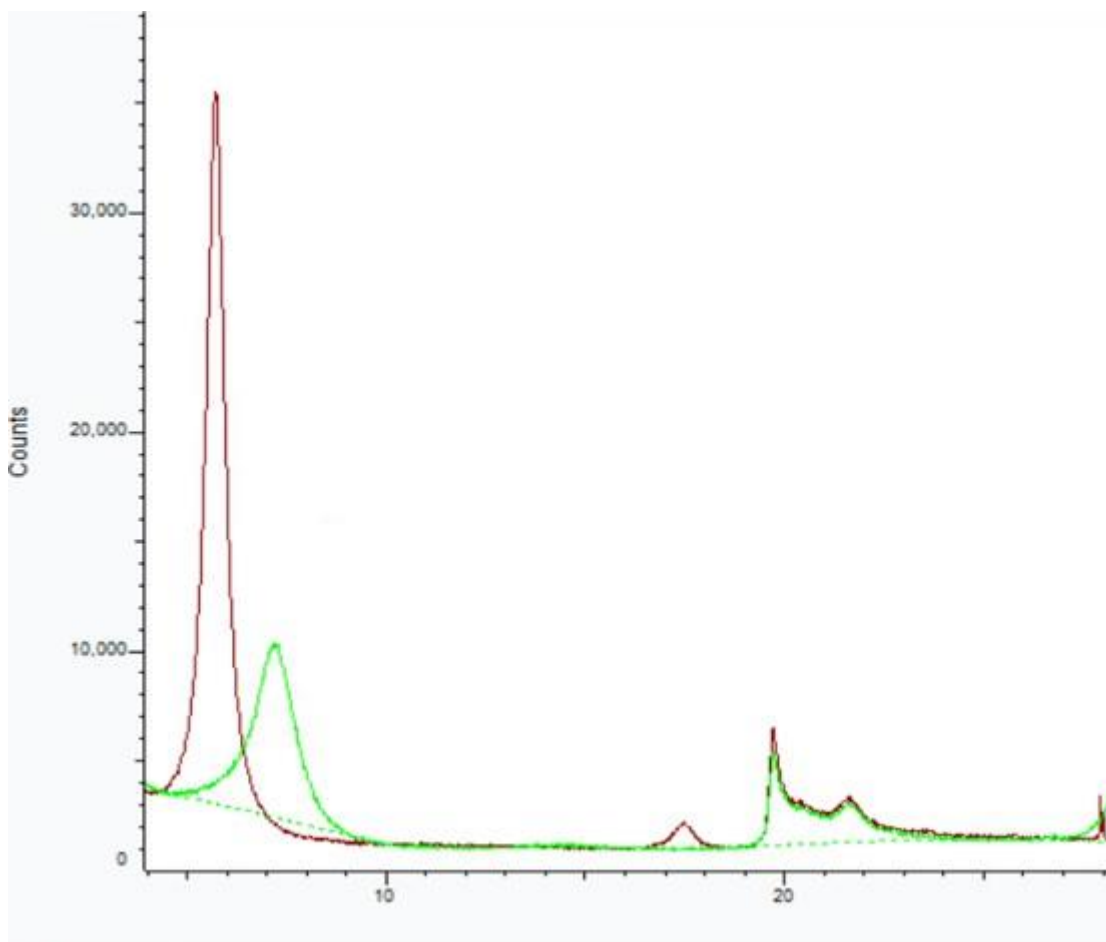
Εικόνα 9 Ακτινοδιάγραμμα δείγματος B2 πριν (μαύρη γραμμή) και μετά (κόκκινη γραμμή) την προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού.

- Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, οι κορυφές των δύο φασμάτων δεν συμπίπτουν, γεγονός που υποδηλώνει ότι η κατεργασία με νερό προκάλεσε μετατόπιση της βασικής ανάκλασης 001 προς μικρότερες γωνίες  $2\theta$ . Η παρατηρούμενη μετατόπιση δείχνει ότι το δείγμα ανταποκρίθηκε στην προσθήκη νερού (μερική ενεργοποίηση), εμφανίζοντας χαρακτηριστική διόγκωση των στοιβάδων του σμεκτίτη.

#### Δείγμα B3 – Πλήρης ενεργοποίηση (προσθήκη 4% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Αντίστοιχα, το δείγμα B3 υποβλήθηκε σε ενεργοποίηση με διάλυμα 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης, όπου με κόκκινη γραμμή φαίνεται το αρχικό δείγμα και με πράσινη γραμμή το δείγμα μετά την κατεργασία.





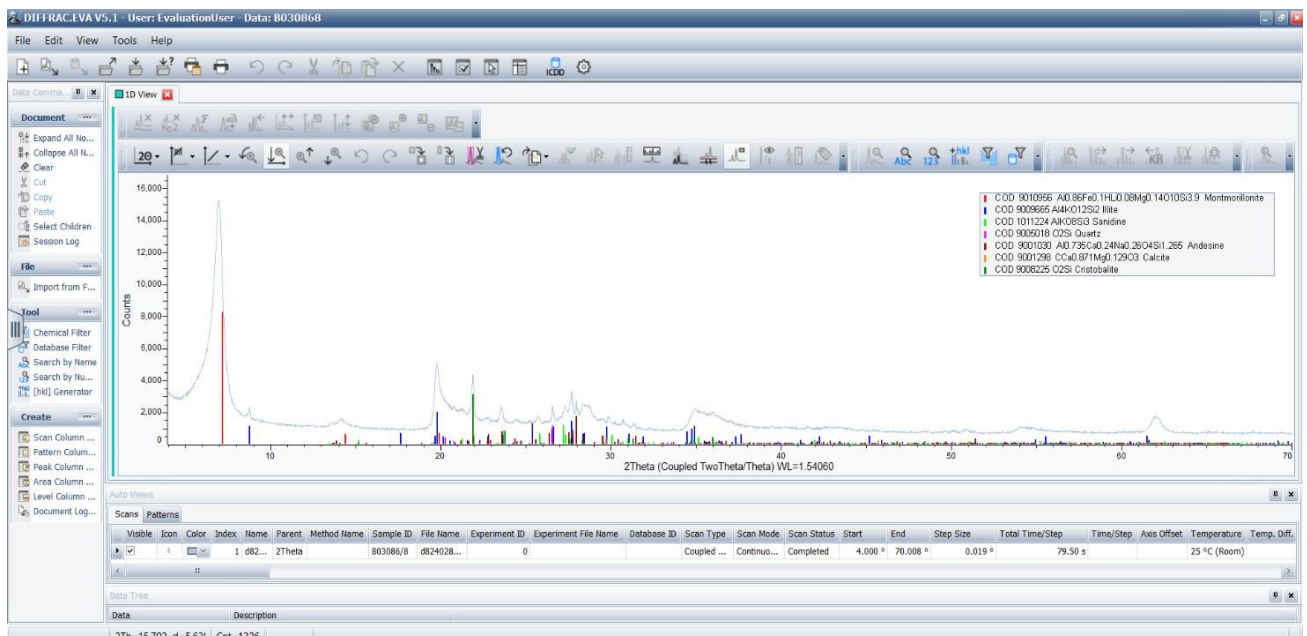
Εικόνα 10 : Ακτινοδιάγραμμα δείγματος B3 πριν (κόκκινη γραμμή) και μετά (πράσινη γραμμή) την προσθήκη διαλύματος 4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- Παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής  $d_{001}$  από περίπου  $15\text{ \AA}$  σε  $\sim 12\text{ \AA}$ , κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι η ενεργοποίηση ήταν επιτυχής.
- Η μεταβολή αυτή συνδέεται με την αντικατάσταση των  $\text{Ca}^{2+}$  από  $\text{Na}^+$ , οδηγώντας σε συστολή της βασικής απόστασης και σε μετατροπή του σμεκτίτη σε νατριούχο μορφή.

### 3.2.3 Ποιοτική Ανάλυση

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, τα ακτινογραφήματα XRD αποτέλεσαν τη βάση για την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων που απαρτίζουν τα δείγματα μπεντονίτη. Η ποιοτική επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό EVA DiffracPlus (BrukerAXS), το οποίο αξιοποιεί πρότυπα ορυκτών από τη βάση δεδομένων COD (Crystallography Open Database) για τη σύγκριση και την ταυτοποίηση των φάσεων.

Κατά τη διαδικασία ταυτοποίησης, τα ορυκτά αναγνωρίστηκαν με βάση την αντιστοίχιση των κορυφών του πειραματικού ακτινογραφήματος με τις θεωρητικές αποστάσεις  $d$  των ορυκτών φάσεων, την ένταση και το σχήμα των ανακλάσεων και τη συνολική εικόνα της ορυκτολογικής σύστασης βάσει της αναμενόμενης γεωλογίας. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην αναγνώριση του σμεκτίτη, ο οποίος αποτελεί τη βασική αργιλική φάση στους μπεντονίτες. Στους νατριούχους σμεκτίτες η κύρια ανάκλαση  $d_{001}$  εντοπίζεται περίπου στα  $12,6 \text{ \AA}$ , ενώ στους ασβεστούχους παρατηρείται μετατόπιση προς τα  $15,4 \text{ \AA}$  (Brindley & Brown, 1980· Moore & Reynolds, 1997). Πέρα από τον σμεκτίτη, εξετάστηκαν επίσης δευτερεύουσες φάσεις όπως χαλαζίας, ορθοκλάστης, πλαγιόκλαστα, ασβεστίτης, δολομίτης και ιλλίτης, που εντοπίζονται σε μικρότερες ποσότητες. Η αξιολόγηση έγινε με προσεκτική επισκόπηση των ακτινοδιαγραμμάτων, ακόμα και στις περιπτώσεις όπου οι κορυφές ήταν ασθενείς ή επικαλυπτόμενες. Για την επιβεβαίωση της ταυτοποίησης, αξιοποιήθηκε η γνώση της γεωλογικής προέλευσης των δειγμάτων και η σχετική βιβλιογραφία. Σε περιπτώσεις αμφισβήτησης, η ταυτοποίηση βασίστηκε τόσο στη μορφή και τη σχετική ένταση των κορυφών, όσο και στην πιθανή ταυτόχρονη παρουσία επιβεβαιωτικών φάσεων. Για καλύτερη κατανόηση της μεθοδολογίας, παρακάτω παρατίθεται ενδεικτικό ακτινογράφημα από ένα από τα εξεταζόμενα δείγματα. Στο διάγραμμα αυτό, στον κατακόρυφο άξονα αποτυπώνεται η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας, ενώ στον οριζόντιο άξονα σημειώνεται η γωνία  $2\theta$  του γωνιομέτρου. Οι εμφανιζόμενες κορυφές (peaks) αντιστοιχούν σε ανακλάσεις συγκεκριμένων ορυκτών, ενώ κάθε γραμμή ή χρώμα στο γράφημα υποδεικνύει μία διαφορετική φάση. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, η πρώτη ισχυρή κορυφή αποδίδεται στον σμεκτίτη, ενώ ακολουθούν κορυφές που σχετίζονται με συνοδευτικά ορυκτά, όπως ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης. Τα παρόντα ορυκτά επισημαίνονται με διαφορετικό χρώμα στο πάνω δεξί μέρος του διαγράμματος.



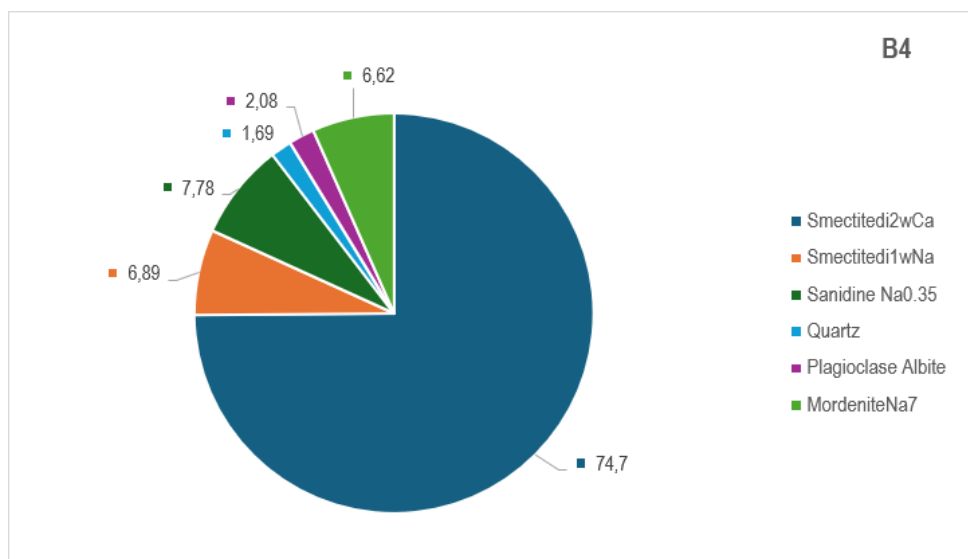
Εικόνα 11 Λογισμικό EVA DiffractionPlus

Η παρούσα φάση της ανάλυσης αποτέλεσε τη βάση για την εφαρμογή της ποσοτικής μεθόδου Rietveld που ακολουθεί στην επόμενη ενότητα.

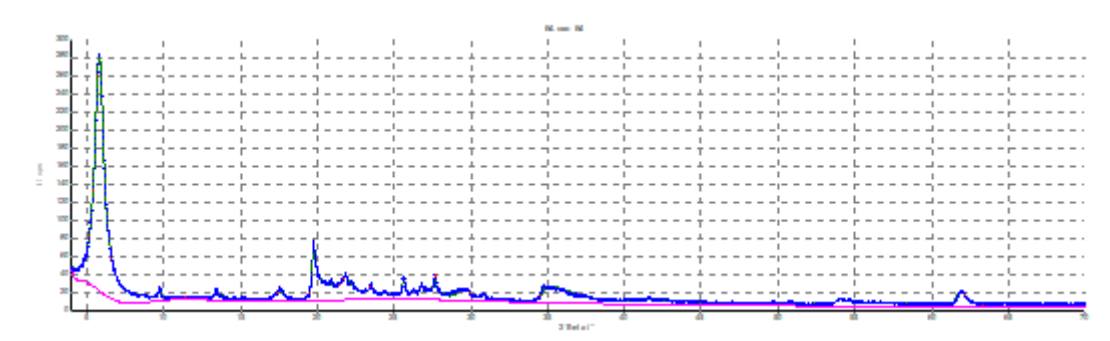
### 3.2.4 Ποσοτική Ανάλυση

Για τον προσδιορισμό της ποσοστιαίας συμμετοχής των ορυκτολογικών φάσεων σε κάθε δείγμα, εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld με χρήση του λογισμικού AutoQuan. Αρχικά, εισήχθησαν στο πρόγραμμα τα ακτινογραφήματα που είχαν προηγουμένως ληφθεί, και προστέθηκαν σταδιακά οι φάσεις που είχαν εντοπιστεί κατά την ποιοτική ανάλυση. Το λογισμικό βασίζεται στον υπολογιστικό αλγόριθμο BGMN, ο οποίος συγκρίνει το θεωρητικό πρότυπο με τα πειραματικά δεδομένα και προσαρμόζει τις παραμέτρους ώσπου να ελαχιστοποιηθεί η μεταξύ τους απόκλιση.

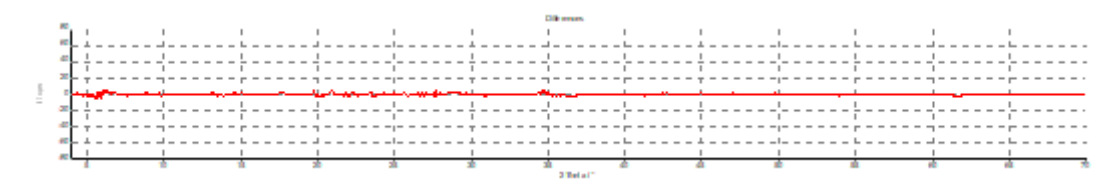
Το αποτέλεσμα της ανάλυσης αποτυπώνεται σε τρία διαγράμματα: (α) ένα διάγραμμα τύπου πίτας που παρουσιάζει τα ποσοστά των φάσεων, (β) ένα διάγραμμα επικάλυψης θεωρητικού και πειραματικού προφίλ, και (γ) ένα διάγραμμα αποκλίσεων (residuals).



Εικόνα 12 Διάγραμμα τύπου πίτας δείγματος B4.



Εικόνα 13 Ακτινογράφημα δείγματος B4



Εικόνα 14 Διάγραμμα profile fitting δείγματος B4.

### 3.3 Μέθοδος Κεραμικής Πλάκας

#### 3.3.1 Πειραματική Διαδικασία

##### 3.3.1.1 Σκοπός της Μεθόδου

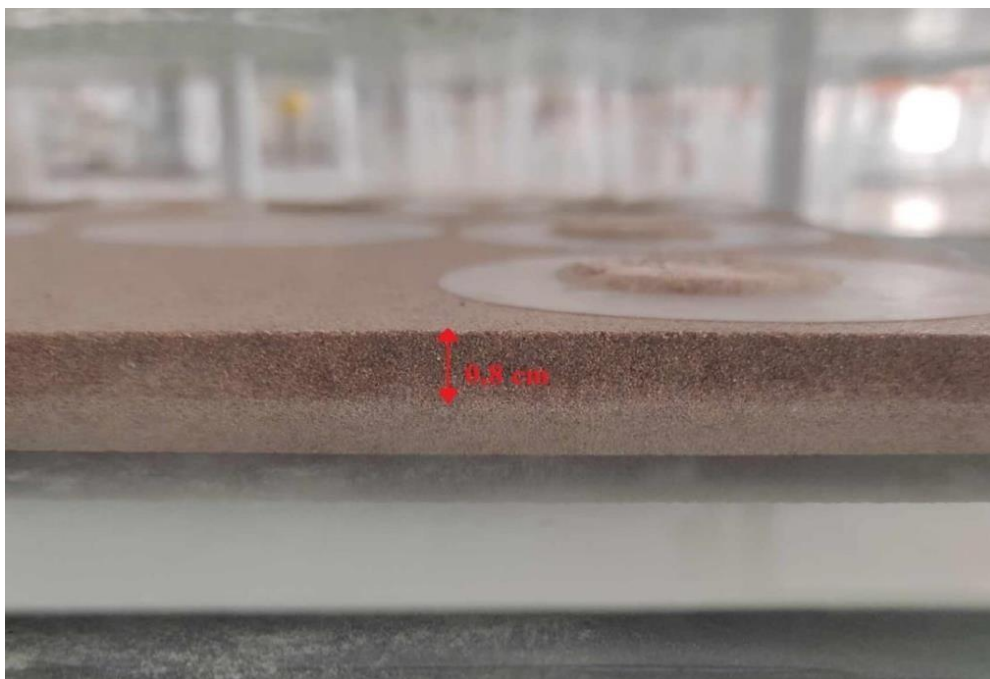
Η μέθοδος της κεραμικής πλάκας (Plate Test) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ικανότητας ενός υλικού να προσροφά νερό σε ελεγχόμενες συνθήκες. Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε για την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας μπεντονιτικών δειγμάτων, τα οποία διαφέρουν ως προς τη γεωγραφική προέλευση και την ορυκτολογική σύσταση. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι απλή, αξιόπιστη και προσφέρει συγκρίσιμα αποτελέσματα, καθιστώντας την ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη της υδατοδεσμευτικής ικανότητας αργιλικών υλικών.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην ικανότητα των δειγμάτων να προσροφούν νερό όταν αυτά έρχονται σε άμεση επαφή με μία κεραμική πλάκα, η οποία έχει προηγουμένως κορεστεί με απιονισμένο νερό. Η ποσότητα του νερού που προσροφάται από κάθε δείγμα υπολογίζεται μέσω της διαφοράς βάρους του δείγματος πριν και μετά τη διαδικασία διαβροχής. Με αυτόν τον τρόπο, προκύπτει μια ποσοτική εκτίμηση της προσροφητικής συμπεριφοράς, η οποία μπορεί να συσχετιστεί με άλλες ιδιότητες, όπως η ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο ή το είδος του σμεκτίτη που περιέχεται στο δείγμα.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε συνολικά δεκαέξι (16) δείγματα μπεντονίτη. Από αυτά, έξι (6) δείγματα υπέστησαν πλήρη ενεργοποίηση με προσθήκη ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) σε περιεκτικότητα 4% κ.β., ενώ τα υπόλοιπα δέκα (10) χαρακτηρίζονται ως μερικώς ενεργοποιημένα, καθώς σε αυτά προστέθηκαν μόνο 10 ml απιονισμένου νερού. Ο ασβεστούχος μπεντονίτης εμφανίζει συνήθως μειωμένη ικανότητα διόγκωσης και προσρόφησης συγκριτικά με τον νατριούχο, γεγονός που καθιστά αναγκαία την ενεργοποίησή του με ανθρακικό νάτριο, ώστε να αποκτήσει τις απαιτούμενες ιδιότητες για εφαρμογές που σχετίζονται με την απορρόφηση νερού.

### 3.3.1.2 Προετοιμασία της κεραμικής πλάκας

Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της ικανότητας προσρόφησης νερού με τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας (plate test) απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα ως προς την προετοιμασία της ίδιας της πλάκας, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αξιοπιστία των μετρήσεων. Η κεραμική πλάκα τοποθετήθηκε στο κέντρο μιας τετράγωνης γυάλινης λεκάνης, η οποία είχε προηγουμένως καθαριστεί και γεμίσει με απιονισμένο νερό. Η στάθμη του νερού ρυθμίστηκε με ακρίβεια ώστε να απέχει 0,8 cm από την άνω επιφάνεια της κεραμικής πλάκας, όπως φαίνεται και στην αντίστοιχη φωτογραφία που παρατίθεται παρακάτω.



Εικόνα 15 Κατακόρυφη απόσταση μεταξύ της επιφάνειας της κεραμικής πλάκας και της στάθμης του απιονισμένου νερού

Η πλάκα αφέθηκε εντός της λεκάνης για διάστημα τουλάχιστον 24 ωρών πριν από την έναρξη του πειράματος, ώστε να εξασφαλιστεί ο πλήρης κορεσμός της με νερό. Ο έλεγχος της στάθμης επαναλαμβανόταν πριν από κάθε νέα σειρά μετρήσεων. Η επιφάνεια της πλάκας ελέγχθηκε επίσης ως προς την ευθυγράμμιση και την καθαρότητά της, ενώ σε κάθε περίπτωση προηγείτο έκπλυση με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση τυχόν σωματιδίων. Η σωστή προετοιμασία της πλάκας είναι απαραίτητη, καθώς οποιαδήποτε απόκλιση από τις προκαθορισμένες συνθήκες μπορεί να επηρεάσει την επαφή του δείγματος με την επιφάνεια και κατ' επέκταση τα τελικά αποτελέσματα της μέτρησης.

### 3.3.1.3 Προετοιμασία των δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν την εφαρμογή της μεθόδου κεραμικής πλάκας ακολούθησε συγκεκριμένα και επαναλαμβανόμενα βήματα, με στόχο την ομοιομορφία των συνθηκών και την εξασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Συνολικά



εξετάστηκαν 16 δείγματα μπεντονίτη, τα οποία είχαν προηγουμένως λειοτριβηθεί. Σε όσα από τα δείγματα ήταν απαραίτητο, πραγματοποιήθηκε επιπλέον λειοτρίβηση στο χέρι με τη χρήση γουδιού από αχάτη, ώστε να εξασφαλιστεί η κατάλληλη κοκκομετρία.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής:

Ζυγίστηκαν ποσότητες 3 g για κάθε δείγμα μπεντονίτη. Σε περίπτωση δειγμάτων που επρόκειτο να υποστούν ενεργοποίηση, προσδιορίστηκε η απαραίτητη ποσότητα ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ώστε να προστεθεί σε ποσοστό 4% κ.β. Για παράδειγμα, για ένα δείγμα 3 g με στόχο ενεργοποίηση 4%, προστέθηκε 0,12 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Δηλαδή  $2,88 \pm 0,0001$  g μπεντονίτη και  $0,12 \pm 0,0001$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Εικόνα 16 Δείγμα 2,8816 gr και προσθήκη 0,1216 gr  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Τα δείγματα ξηράνθηκαν σε φούρνο στους  $105^\circ\text{C}$  για 24 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία.



Εικόνα 17 Ξήρανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία  $105^\circ\text{C}$

Μετά την ξήρανση, τα δείγματα ψύχθηκαν εντός ξηραντήρα και ζυγίστηκαν ξανά σε ζυγό ακριβείας ( $\pm 0,0001$  g), ώστε να υπολογιστεί το καθαρό βάρος του ξηρού δείγματος.



Εικόνα 18 Μεταφορά και ψύξη των δειγμάτων σε ξηραντήρα

Στα δείγματα που έπρεπε να ενεργοποιηθούν, προστέθηκε  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και ακολούθως 10 ml απιονισμένου νερού, ώστε να δημιουργηθεί ομοιογενής πάστα. Το μίγμα αυτό παρέμεινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες, ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία ενεργοποίησης.

Για τα δείγματα που χαρακτηρίζονται ως μερικώς ενεργοποιημένα, η διαδικασία ήταν απλούστερη, καθώς προστέθηκαν μόνο τα 10 ml απιονισμένου νερού, χωρίς προσθήκη ανθρακικού νατρίου.



Εικόνα 19 Προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού και ανάδευση του δείγματος έως ότου σχηματιστεί ομοιογενής πάστα

Μετά τις 24 ώρες, όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν ξανά στον φούρνο στους  $105^\circ\text{C}$  για επιπλέον 24 ώρες και, στη συνέχεια, λειοτριβήθηκαν εκ νέου σε γουδί από αχάτη.





Εικόνα 20 Επανατοποθέτηση των δειγμάτων σε φούρνο στους 105 °C για πλήρη ξήρανση μετά την ανάμειξη

Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν δύο τμήματα των 0,5 g ανά δείγμα, τα οποία τοποθετήθηκαν προσεκτικά στο κέντρο χάρτινου ηθμού (Whatman, grade 50 hardened low ash, διάμετρος 9 cm), με τη βοήθεια κυκλικού δακτυλίου διαμέτρου 4 cm, ώστε να διατηρείται σταθερή και ομοιόμορφη επιφάνεια.

Οι ηθμοί με τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω στην κεραμική πλάκα, απομακρύνοντας τυχόν παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα, και καλύφθηκαν για διάστημα 4 ωρών, ώστε να επιτραπεί η πλήρης προσρόφηση νερού.



Εικόνα 21 Τοποθέτηση δείγματος επάνω σε ηθμό Whatman No. 50, στερεωμένο με κυκλικό δακτύλιο

Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκε επιπλέον ένας "τυφλός" ηθμός, δηλαδή ένας ηθμός χωρίς δείγμα, ο οποίος τοποθετείται συνήθως στο κέντρο της κεραμικής πλάκας. Ο ρόλος του είναι να καταγράφεται το ποσό νερού που προσροφά αποκλειστικά ο ηθμός, ώστε να αφαιρείται από τη συνολική τιμή και να απομονώνεται η πραγματική ποσότητα νερού που προσροφάται από το δείγμα.





Εικόνα 22 Plate test για 4 δείγματα και ένα τυφλό

Τέλος, τα δείγματα αφαιρέθηκαν με προσοχή με τη βοήθεια σπάτουλας και ζυγίστηκαν το συντομότερο δυνατόν σε ζυγό ακριβείας, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια υγρασίας λόγω εξάτμισης.



Εικόνα 23 Ζύγιση του δείγματος μετά το Plate Test με στόχο τον περιορισμό απώλειας υγρασίας

### 3.3.2 Υπολογισμός Προσροφητικής Ικανότητας

#### 3.3.2.1 Επεξεργασία Μετρήσεων και Υπολογισμοί

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, καταγράφηκαν όλα τα απαραίτητα βάρη προκειμένου να υπολογιστεί με ακρίβεια η ποσότητα του νερού που προσροφήθηκε από τα δείγματα. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια κάθε μέτρησης καταγράφονταν τα εξής: Ζύγιση του ξηρού δείγματος μπεντονίτη (0,5 g) πριν την τοποθέτησή του στην κεραμική πλάκα.

Καταγραφή του βάρους του ηθμού χωρίς δείγμα (τυφλό), αφού αυτός είχε διαβραχεί, ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα νερού που προσλαμβάνει ο ηθμός από μόνος του.

Ζύγιση του διαβρεγμένου δείγματος μαζί με τον ηθμό, αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας προσρόφησης.

Η ποσοτική εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης:

$$\text{Τιμή plate test (\%)} = \frac{\text{Βολικό} - \text{Βηθμού} - \text{Βξηρό}}{\text{Βξηρό}} * 100$$

Όπου:

Βολικό : Το συνολικό βάρος του διαβρεγμένου δείγματος με τον ηθμό (g),

Βξηρό : Το βάρος του ξηρού μπεντονίτη (g),

Βηθμού : Ο μέσος όρος των βαρών των διαβρεγμένων κενών ηθμών (τυφλά δείγματα) (g).

#### 3.3.2.2 Πίνακες Αποτελεσμάτων

Σε κάθε δείγμα, εκτός από εκείνα που χαρακτηρίστηκαν ως μερικώς ενεργοποιημένα, πραγματοποιήθηκε προσθήκη ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) με στόχο την πλήρη ενεργοποίηση. Το αρχικό βάρος κάθε δείγματος καθορίστηκε στα 3 g, ενώ η ποσότητα του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  που προστέθηκε ανήλθε στο 4% κ.β., δηλαδή 0,12 g. Συνεπώς, κάθε πλήρως ενεργοποιημένο δείγμα περιλάμβανε  $2,88 \pm 0,0001$  g μπεντονίτη και  $0,12 \pm 0,0001$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Συνολικά έξι (6) δείγματα υποβλήθηκαν σε αυτή τη διαδικασία, ενώ στα υπόλοιπα δέκα (10) προστέθηκαν μόνο 10 ml απιονισμένου νερού και χαρακτηρίστηκαν ως μερικώς ενεργοποιημένα.

Ακολουθεί πίνακας στον οποίο παρουσιάζονται αναλυτικά τα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν πλήρως, καθώς και οι αντίστοιχες ποσότητες ανθρακικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν για την ενεργοποίησή τους.

A/A	Δείγματα	Ποσοστό % (% wt)	Βάρος δείγματος (gr)	Βάρος Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (gr)
1	A2	4	2,8816	0,1216
2	B5	-	-	-
3	B.17010	4	2,88	0,1202
4	B.02323/2	4	2,8799	0,1201
5	B.03086/3	-	-	-
6	B.02323/5	-	-	-
7	B.03112/1	-	-	-
8	B.03086/2	-	-	-
9	FB 75/14	-	-	-
10	B.03086/5	-	-	-
11	B.01241	-	-	-
12	B4	4	2,8811	0,1195
13	B3	4	2,8809	0,1193
14	SA	-	-	-
15	B2	-	-	-
16	Archidona Spain	4	2,8805	0,12

Πίνακας 2 Ποσοστά ενεργοποίησης και βάρος δείγματος/Na<sub>2</sub> CO<sub>2</sub>

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται το ποσοστό προσρόφησης νερού (wt %) που υπολογίστηκε για κάθε δείγμα μπεντονίτη βάσει της μεθόδου της κεραμικής πλάκας.

A/A	Δείγματα	M.O. Plate Test (%)
1	A2	145,6
2	B5	727,0
3	B.17010	327,9
4	B.02323/2	191,2
5	B.03086/3	624,8
6	B.02323/5	712,9
7	B.03112/1	649,9
8	B.03086/2	748,7
9	FB 75/14	245,8
10	B.03086/5	451,4
11	B.01241	551,9
12	B4	277,0
13	B3	207,0
14	SA	485,1
15	B2	752,2
16	Archidona Spain	260,7

Πίνακας 3 Τιμές προσροφητικής ικανότητας (wt %) που προέκυψαν από τη μέθοδο Κεραμικής Πλάκας για κάθε δείγμα

### 3.4 Μέθοδος Κυανού του Μεθυλενίου (MBT)

#### 3.4.1 Πειραματική Διαδικασία

##### 3.4.1.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η μέθοδος του Κυανού του Μεθυλενίου (Methylene Blue Test - MBT) αποτελεί μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την εκτίμηση της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) των αργιλικών ορυκτών, και κυρίως του σμεκτίτη. Η ικανότητα αυτή όπως έχει αναλυθεί εκτενώς στο κεφάλαιο που αφορά το Φορτίο Κρυσταλλικής Δομής (ΦΚΔ) συνδέεται άμεσα με την παρουσία σμεκτιτικών φάσεων, οι οποίες διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια και έντονη κατιοντική δραστικότητα, καθιστώντας τον μπεντονίτη ιδιαίτερα αποτελεσματικό σε διεργασίες προσρόφησης.

Η μέθοδος βασίζεται στην ιδιότητα του μπλε του μεθυλενίου, μιας κατιονικής οργανικής χρωστικής, να προσροφάται επιλεκτικά στα αρνητικά φορτισμένα σημεία της επιφάνειας των αργιλικών φύλλων. Καθώς η προσθήκη του διαλύματος συνεχίζεται σταδιακά, τα κατιόντα του μεθυλενίου αντικαθιστούν τα εναλλάξιμα κατιόντα στις επιφάνειες των ορυκτών. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να κορεσθούν όλα τα σημεία προσρόφησης. Το σημείο κορεσμού αναγνωρίζεται πειραματικά από την εμφάνιση μιας χαρακτηριστικής κυανής άλω (μπλε στεφάνι) γύρω από τη σταγόνα του αιωρήματος πάνω σε διηθητικό χαρτί. Η στιγμή αυτή δηλώνει ότι υπάρχει περίσσεια χρωστικής στο διάλυμα, άρα τα ενεργά σημεία έχουν καλυφθεί.

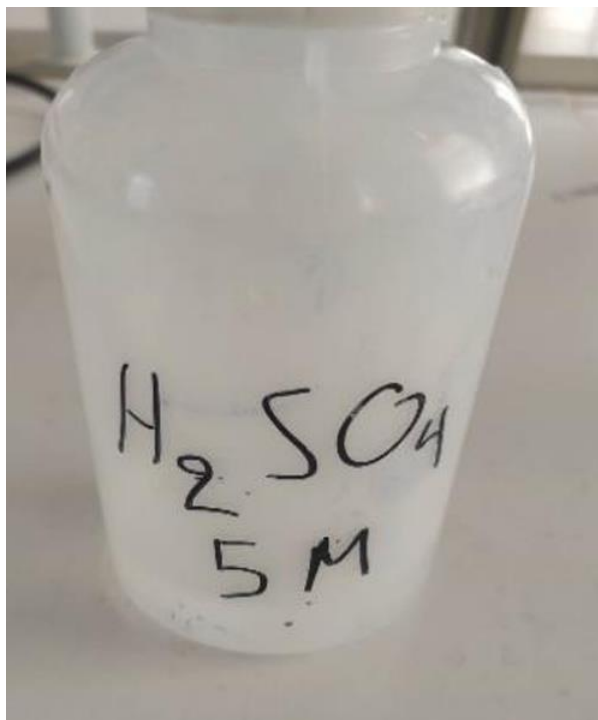
Η μέθοδος MBT, αν και δεν παρέχει απόλυτες τιμές της CEC (σε meq/100g), προσφέρει μια συγκριτική εκτίμηση της ικανότητας προσρόφησης και αποτελεί σημαντικό εργαλείο χαρακτηρισμού των μπεντονιτών. Επιπλέον, παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως απλότητα, χαμηλό κόστος, γρήγορη εφαρμογή και δυνατότητα εφαρμογής σε εργαστηριακές συνθήκες χωρίς την απαίτηση εξειδικευμένου εξοπλισμού (Van Olphen, 1977, Moore & Reynolds, 1997).

#### *3.4.1.2 Παρασκευή των Διαλυμάτων για τη μέθοδο Κυανού του Μεθυλενίου*

Η εφαρμογή της μεθόδου του κυανού του μεθυλενίου προϋποθέτει την παρασκευή δύο βασικών διαλυμάτων: θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και κυανού του μεθυλενίου ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ). Η ακρίβεια στην προετοιμασία τους είναι καθοριστική για την αξιοπιστία των μετρήσεων, καθώς επηρεάζει άμεσα την προσδιοριζόμενη ποσότητα της προσροφούμενης χρωστικής.

- Παρασκευή διαλύματος θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M)

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 5 mol/L (5M). Η παρασκευή του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με προσεκτική προσθήκη του πυκνού θειικού οξέος σε απιονισμένο νερό, πάντα υπό συνεχή ανάδευση και με τη χρήση κατάλληλων μέσων ατομικής προστασίας (γυαλιά, ποδιά, γάντια), ώστε να αποφευχθεί η ισχυρή εξώθερμη αντίδραση. Η αναλογία όγκων προσαρμόστηκε έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να αντιστοιχεί σε 5 mol/L, σύμφωνα με τις σχετικές οδηγίες εργαστηριακής πρακτικής.



Εικόνα 24 Διάλυμα θειικού οξέος ( $H_2SO_4$  5M)

- Παρασκευή διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

Ακολούθως, παρασκευάστηκε το διάλυμα κυανού του μεθυλενίου (MBT), το οποίο χρησιμοποιείται στη συνέχεια ως πρότυπο διάλυμα τιτλοδότησης. Η διαδικασία περιλάμβανε τα εξής βήματα:

Ζυγίστηκαν  $5,0000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$  σκόνης κυανού του μεθυλενίου MERCK NR 6040 σε ζυγό ακριβείας.

Η σκόνη διαλύθηκε σε 600 mL θερμού απιονισμένου νερού. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε με μαγνητικό αναδευτήρα για 40 λεπτά, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης διάλυση της χρωστικής.

Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε σκοτεινό περιβάλλον (π.χ. ντουλάπι ή καλυμμένο δοχείο) και παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Μετά την πάροδο των 24 ωρών, ελέγχθηκε οπτικά για τυχόν αδιάλυτα σωματίδια. Αν υπήρχαν, απομακρύνθηκαν με διήθηση χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL και συμπληρώθηκε με 400 mL απιονισμένου νερού, ώστε να φτάσει στον τελικό απαιτούμενο όγκο. Ακολούθησε τελική ανάδευση για την εξασφάλιση ομοιογένειας.

Το τελικό διάλυμα φυλάχθηκε σε σκιερό και δροσερό μέρος, προφυλαγμένο από την άμεση έκθεση στο φως. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το διάλυμα διατηρείται σταθερό για χρονικό διάστημα έως 30 ημερών, εφόσον φυλάσσεται σωστά





Εικόνα 25 Παρασκευή διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

#### 3.4.1.3 Προετοιμασία των Δειγμάτων Μπεντονίτη

Πριν την έναρξη της τιτλοδότησης με το διάλυμα του κυανού του μεθυλενίου, τα δείγματα μπεντονίτη προετοιμάστηκαν σύμφωνα με συγκεκριμένο πρωτόκολλο, με στόχο τη δημιουργία ενός σταθερού και ομοιογενούς αιωρήματος. Η διαδικασία εφαρμόστηκε με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.

- Ξήρανση των δειγμάτων

Κάθε δείγμα μπεντονίτη τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης και παρέμεινε για 24 ώρες στους  $105^{\circ}\text{C}$ , ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία και να διασφαλιστεί σταθερό βάρος κατά την τιτλοδότηση.

- Ακριβής ζύγιση δείγματος

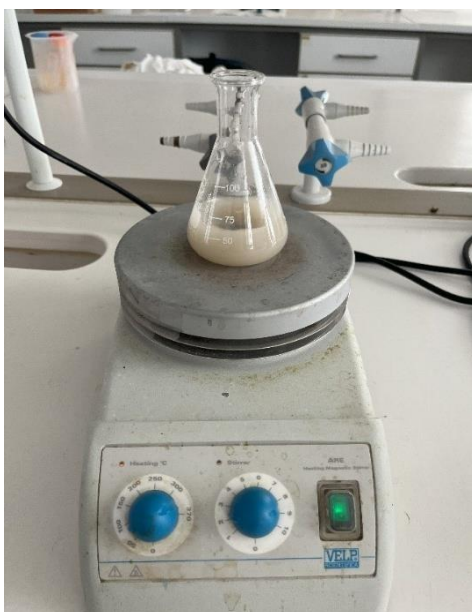
Από κάθε δείγμα, ζυγίστηκαν  $0,5000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$  λειοτριβημένου μπεντονίτη, με τη χρήση αναλυτικού ζυγού υψηλής ακρίβειας.



Εικόνα 26 ζύγιση δείγματος με αναλυτικό ζυγό ακριβείας  $\pm 0,0001$  g

- Παρασκευή αιωρήματος

Η ακριβής ποσότητα του δείγματος μεταφέρθηκε σε κωνική φιάλη 100 mL (Erlenmeyer), στην οποία προστέθηκαν 50 mL απιονισμένου νερού. Το μίγμα αναδεύτηκε για 3 λεπτά με μαγνητικό αναδευτήρα, ώστε να διασκορπιστεί πλήρως ο μπεντονίτης.



Εικόνα 27 παρασκευή αιωρήματος (50mL) σε κωνική φιάλη 100 mL (Erlenmeyer)

- Θέρμανση του αιωρήματος

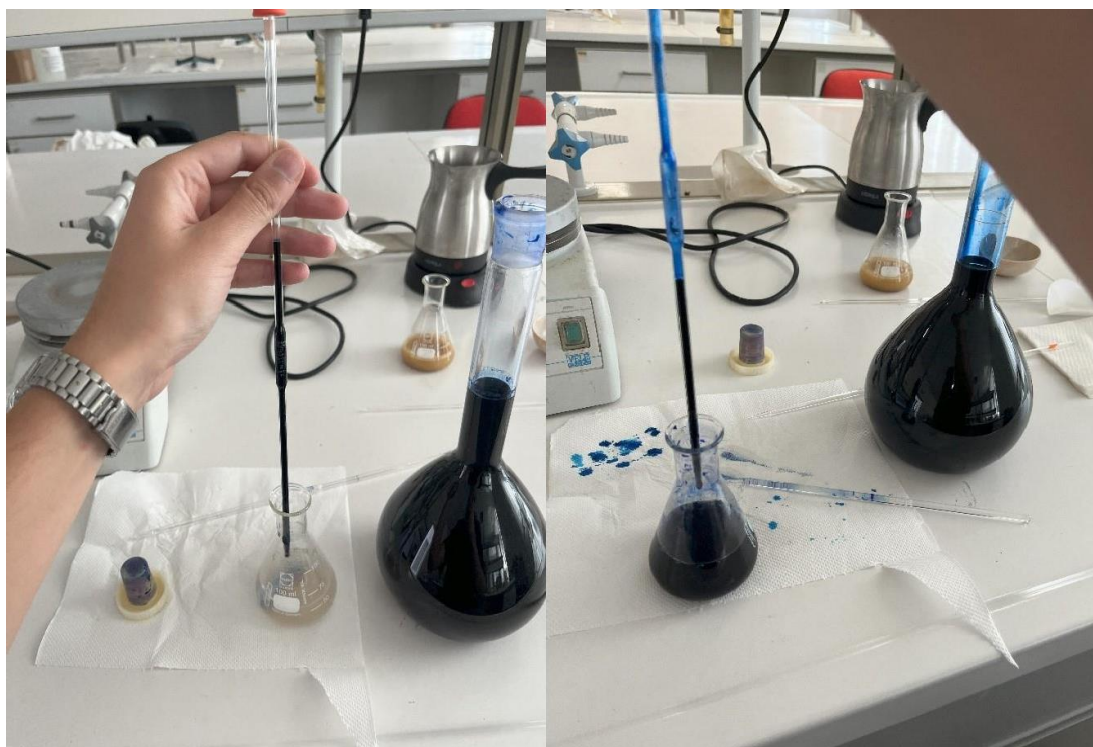
Το εναιώρημα θερμάνθηκε υπό συνεχή ανάδευση έως τους 90°C, προκειμένου να ενισχυθεί η διασπορά των σωματιδίων και να ευνοηθεί η κινητικότητα των κατιόντων στην επιφάνεια του σμεκτίτη.

- Οξίνιση με θειικό οξύ

Μετά την ψύξη του αιωρήματος σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 2 mL διαλύματος θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M) και το σύστημα αναδεύτηκε για 30 δευτερόλεπτα με σκοπό την τροποποίηση του pH και τη διευκόλυνση της αλληλεπίδρασης του κυανού του μεθυλενίου με τα ενεργά σημεία της επιφάνειας του μπεντονίτη.

#### *3.4.1.4 Σταδιακή Προσθήκη Κυανού του Μεθυλενίου και Ανίχνευση του σημείου Κορεσμού*

Αφού ολοκληρώθηκε η προετοιμασία του αιωρήματος, ακολούθησε η σταδιακή προσθήκη του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου με σκοπό τον προσδιορισμό του σημείου κορεσμού. Η προσθήκη γινόταν με προχοΐδα, αρχικά σε αυξήσεις των 2 mL. Καθώς το δείγμα πλησίαζε το σημείο κορεσμού, η προσθήκη γινόταν πιο προσεκτικά, σε αυξήσεις του 1 mL ή και 0,5 mL για μεγαλύτερη ακρίβεια. Μετά από κάθε προσθήκη, το αιώρημα αναδευόταν για περίπου ένα λεπτό με τη βοήθεια υάλινης ράβδου.

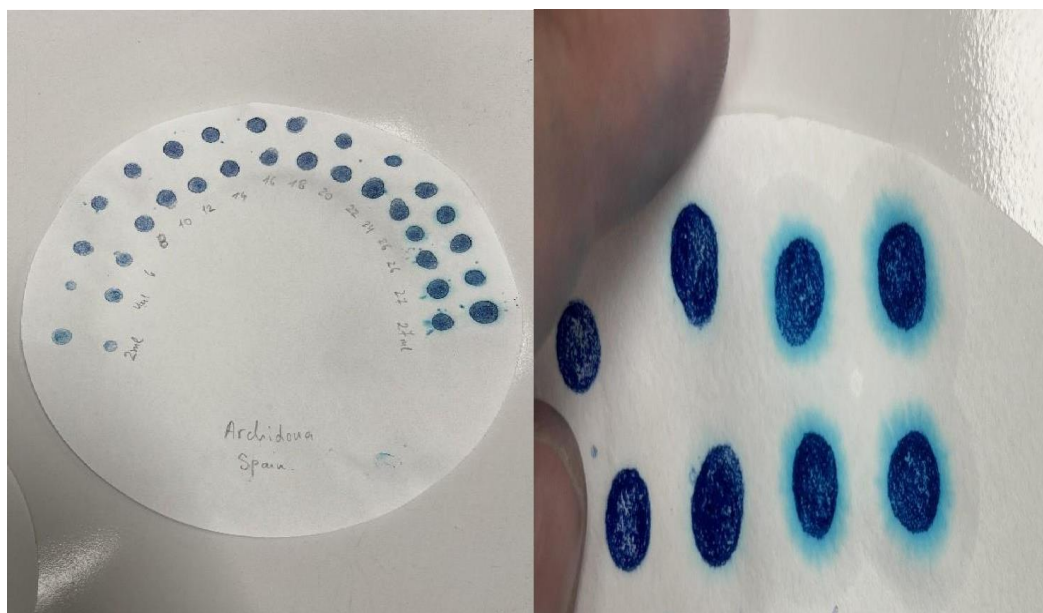


*Εικόνα 28 Σταδιακή προσθήκη Κυανού του Μεθυλενίου*

Έπειτα, με την ίδια ράβδο μεταφερόταν μια σταγόνα του αιωρήματος πάνω σε διηθητικό χαρτί τύπου Whatman No. 1 διαμέτρου 125 mm. Η παρακολούθηση της σταγόνας στο διηθητικό χαρτί επέτρεπε τον προσδιορισμό του σημείου κορεσμού, το οποίο χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση μιας κυανής άλω (μπλε στεφάνι) γύρω από το στερεό υπόλειμμα.

Για την επιβεβαίωση του τελικού σημείου, η διαδικασία επαναλαμβανόταν: μετά την εμφάνιση της άλω, το αιώρημα αναδευόταν εκ νέου χωρίς περαιτέρω προσθήκη κυανού του μεθυλενίου, και μια νέα σταγόνα τοποθετούταν στο διηθητικό χαρτί. Εάν παρατηρούνταν εκ νέου η άλω, θεωρούνταν ότι είχε επιτευχθεί ο κορεσμός. Σε αντίθετη περίπτωση, γινόταν προσθήκη ακόμα 0,5 ή 1 mL διαλύματος και η διαδικασία συνεχιζόταν μέχρι να επιβεβαιωθεί η σταθερή εμφάνιση της κυανής άλω.

Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε για κάθε δείγμα ξεχωριστά και καταγράφηκε ο συνολικός όγκος του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου που απαιτήθηκε για τον κορεσμό. Ο όγκος αυτός, σε συνδυασμό με το βάρος του δείγματος, αξιοποιήθηκε για την εκτίμηση της κατιονανταλλακτικής ικανότητας (CEC) των δειγμάτων, η οποία αποτελεί σημαντικό δείκτη της προσροφητικής τους συμπεριφοράς.



Εικόνα 29 Ηθμός με το δείγμα Archidona Spain και εμφάνιση του κυανής άλω στα 27 mL

### 3.4.2 Υπολογισμός Δείκτη MB

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα είκοσι τέσσερα (24) δείγματα που εξετάστηκαν, το βάρος που χρησιμοποιήθηκε για κάθε δείγμα, καθώς και ο συνολικός όγκος του διαλύματος κυανού του μεθυλενίου που προσροφήθηκε μέχρι το σημείο κορεσμού.

A/A	Δείγματα	Βαρος δείγματος (gr/50 mL)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)
1	B.03086/3	0,5008	31
2	B.03112/1	0,501	33
3	B.02323/2	0,5006	21
4	B4	0,5006	22
5	S09L00	0,5	26
6	B2	0,513	32
7	B.13636/2	0,5005	29
8	B.03086/8	0,5001	32
9	B.00268/1	0,5	22
10	B3	0,5001	25
11	S08L00	0,501	34
12	B.03086/2	0,5002	31
13	FB 75/14	0,5012	29
14	Archidona Spain	0,5007	27
15	IMERYS B5	0,4999	32
16	A2	0,5	18
17	B.17010	0,5001	22
18	B.03086/5	0,5008	26
19	B.01241	0,5	32
20	B.02323/5	0,5	34
21	SA	0,5016	27
22	FB75/16	0,5	25
23	FB85/25	0,5003	32
24	FB68/17	0,5001	28

Πίνακας 4 Βάρος δειγμάτων και αντίστοιχος όγκος προσροφημένου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου



## Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα Δοκιμών και Συζήτηση

### 4.1 Αποτελέσματα δοκιμής της κεραμικής πλάκας (Plate Test)

#### 4.1.1 Σχολιασμός και συσχέτιση των αποτελεσμάτων με την ορυκτολογική σύσταση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μέθοδος της κεραμικής πλάκας χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της ικανότητας των δειγμάτων μπεντονίτη να προσροφούν νερό υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Παράλληλα, μέσω της περίθλασης ακτινών X (XRD), πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων κάθε δείγματος, με τη βοήθεια των λογισμικών EVA DiffraPlus και AutoQuan αντίστοιχα. Μέσω αυτής της ανάλυσης κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του ποσοστού σμεκτίτη και των υπόλοιπων ορυκτών προσμίξεων που περιέχονται σε κάθε δείγμα.

Το Plate Test εφαρμόστηκε αποκλειστικά σε ενεργοποιημένα δείγματα. Συγκεκριμένα, έξι (6) δείγματα υπεβλήθησαν σε πλήρη ενεργοποίηση με διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4%, ενώ δέκα (10) χαρακτηρίστηκαν ως μερικώς ενεργοποιημένα, μέσω προσθήκης 10 ml απιονισμένου νερού.

Ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων μάς επιτρέπει να διερευνήσουμε εάν και σε ποιον βαθμό η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σμεκτίτη σχετίζεται με την ικανότητά τους να προσροφούν νερό. Στο πλαίσιο αυτό, παρατίθεται παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας που παρουσιάζει για κάθε δείγμα τα αντίστοιχα ποσοστά σμεκτίτη και τις τιμές προσροφητικότητας που υπολογίστηκαν από τη μέθοδο της κεραμικής πλάκας.



A/A	Δείγματα	M.O. Plate Test (%)	Σμεκτίτης (%)
1	A2	145,6	84,5
2	B5	727,0	90,1
3	B.17010	327,9	79,1
4	B.02323/2	191,2	76,91
5	B.03086/3	624,8	70,25
6	B.02323/5	712,9	93,89
7	B.03112/1	649,9	90,6
8	B.03086/2	748,7	49,8
9	FB 75/14	245,8	81,18
10	B.03086/5	451,4	81,26
11	B.01241	551,9	84,97
12	B4	277,0	81,59
13	B3	207,0	92,05
14	SA	485,1	67,8
15	B2	752,2	93,41
16	Archidona Spain	260,7	93,69

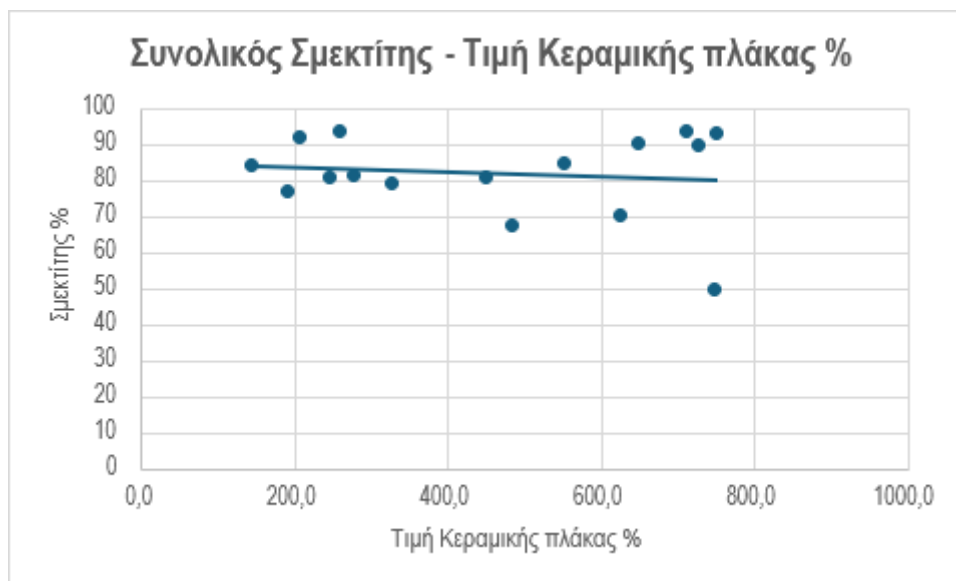
Πίνακας 5 Τιμές προσροφητικότητας (Μέθοδος Κεραμικής Πλάκας) και ποσοστά σμεκτίτη (για τα ενεργοποιημένα δείγματα)

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5, διαπιστώνεται μια γενική τάση θετικής συσχέτισης μεταξύ της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε σμεκτίτη και της προσροφητικής τους ικανότητας, όπως αυτή εκφράζεται από τις τιμές του Plate Test. Παρ' όλα αυτά, η εν λόγω συσχέτιση δεν είναι απόλυτη, καθώς καταγράφονται και αποκλίσεις, γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή επίδραση επιπλέον παραγόντων, όπως η ορυκτολογική σύσταση, η μορφή της ενεργοποίησης ή άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων.

- Το δείγμα B2, με περιεκτικότητα σε σμεκτίτη 93,41%, παρουσιάζει τιμή Plate Test 752,2%, γεγονός που επιβεβαιώνει την υψηλή προσροφητική ικανότητα σε δείγματα με υψηλό ποσοστό σμεκτίτη.
- Αντίστοιχα, το B.02323/5, με 93,89% σμεκτίτη, εμφανίζει επίσης πολύ υψηλή τιμή Plate Test (712,9%), ενισχύοντας τη γενική συσχέτιση μεταξύ των δύο μεταβλητών.

- Αντίθετα, το δείγμα Archidona Spain, παρότι έχει περιεκτικότητα 93,69%, εμφανίζει πολύ χαμηλότερη τιμή Plate Test (260,7%), γεγονός που υποδηλώνει πιθανή διαφοροποίηση ως προς τη φύση του σμεκτίτη ή τον βαθμό ενεργοποίησης.
- Παρόμοια απόκλιση παρατηρείται στο δείγμα A2, όπου η περιεκτικότητα σε σμεκτίτη είναι 84,5%, αλλά η τιμή Plate Test είναι μόλις 145,6%, μία από τις χαμηλότερες μεταξύ όλων των δειγμάτων.
- Αντίθετα, το δείγμα B.03086/2, με μόλις 49,8% σμεκτίτη, παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή τιμή Plate Test (748,7%). Η απόκλιση αυτή ενδέχεται να σχετίζεται με την υψηλή ποιότητα ή καθαρότητα του σμεκτίτη, ή σε αποτελεσματική ενεργοποίηση, η οποία βελτίωσε σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα, ανεξαρτήτως της σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα του πίνακα, δημιουργήθηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα, με στόχο την οπτική απεικόνιση της συσχέτισης μεταξύ της περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της προσροφητικής συμπεριφοράς, όπως αυτή εκτιμήθηκε μέσω της μεθόδου της κεραμικής πλάκας:



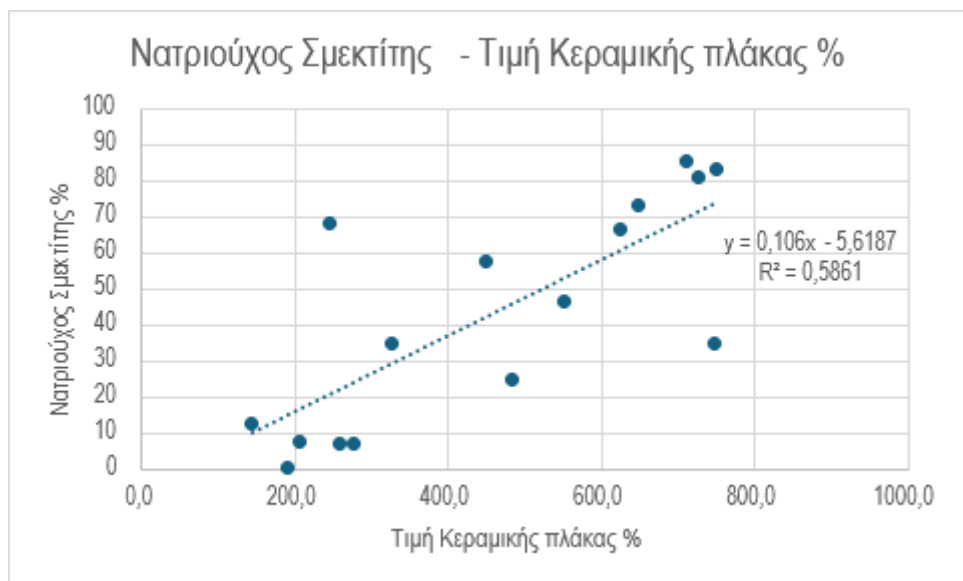
Γράφημα 1 Συνολικός σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%)

- Το γράφημα δείχνει ότι δεν παρατηρείται σαφής συσχέτιση μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της τιμής του Plate Test.



Γράφημα 2 Ασβεστούχος σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%)

- Από το γράφημα που απεικονίζει τη συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού του ασβεστούχου σμεκτίτη και της τιμής της κεραμικής πλάκας, παρατηρείται μια ξεκάθαρη αρνητική συσχέτιση. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται το ποσοστό του ασβεστούχου σμεκτίτη στα δείγματα, τόσο μειώνεται η προσροφητική τους ικανότητα. Η τάση αυτή αποτυπώνεται χαρακτηριστικά από την πτωτική κλίση της γραμμής τάσης, καθώς και από την τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0,67$ ), που υποδεικνύει μέτρια προς ισχυρή αρνητική γραμμική συσχέτιση μεταξύ των δύο παραμέτρων.



Γράφημα 3 Νατριούχος σμεκτίτης (%) – Τιμή κεραμικής πλάκας (%)

- Σε αντίθεση με τον ασβεστούχο σμεκτίτη, το γράφημα που αφορά τον νατριούχο σμεκτίτη δείχνει μια θετική γραμμική συσχέτιση με την τιμή της κεραμικής πλάκας. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του νατριούχου σμεκτίτη στα δείγματα, παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση της προσροφητικής ικανότητας. Η ανιούσα γραμμή τάσης και ο συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2 = 0,59$ ) υποδηλώνουν ότι η παρουσία νατριούχου σμεκτίτη σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα κατακράτησης υγρασίας, ενισχύοντας έτσι τον καθοριστικό του ρόλο στην προσροφητική συμπεριφορά των μπεντονιτικών υλικών.

Ειδικότερα, η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων αποκάλυψε ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού νατριούχου σμεκτίτη και της τιμής της κεραμικής πλάκας. Το αντίστοιχο διάγραμμα παρουσίασε γραμμή τάσης με συντελεστή  $R^2 = 0,59$ , επιβεβαιώνοντας ότι η μορφή του σμεκτίτη (και όχι απλώς η συνολική του περιεκτικότητα) αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην προσροφητική ικανότητα. Αντιθέτως, το ποσοστό ασβεστούχου σμεκτίτη συσχετίζεται αρνητικά με την τιμή του Plate Test.

Αν και τα περισσότερα δείγματα ακολούθησαν τη γενική αυτή τάση, παρατηρήθηκε μια αξιοσημείωτη εξαίρεση. Το δείγμα B.02323/2, αν και υπέστη πλήρη ενεργοποίηση, εμφάνισε μία από τις χαμηλότερες τιμές Plate Test (191,2%) που καταγράφηκαν μεταξύ όλων των δειγμάτων. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται σε αστοχία κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης, είτε λόγω ατελούς διαβροχής και αντίδρασης με το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είτε λόγω ανεπαρκούς ωρίμανσης της πάστας του μπεντονίτη πριν την ξήρανση και εφαρμογή της δοκιμής. Πιθανή ετερογένεια του δείγματος ή απόκλιση στη δοσολογία επίσης δεν μπορούν να αποκλειστούν.

Αντιπαραβάλλοντας τις υπόλοιπες τιμές, το δείγμα B5, το οποίο εμφάνισε την υψηλότερη τιμή Plate Test (727,0%) και συγχρόνως περιεκτικότητα σε νατριούχο σμεκτίτη 80,8%, επιβεβαιώνει πλήρως την παρατηρούμενη τάση. Συγκρίνοντάς το με το δείγμα SA (Plate Test 485,1% και νατριούχος σμεκτίτης 24,8%), αναδεικνύεται ο ρόλος του τύπου σμεκτίτη στην προσροφητική ικανότητα, σε συνδυασμό με τη σωστή διαδικασία ενεργοποίησης.

Αξίζει επίσης να σχολιαστεί η περίπτωση δύο δειγμάτων με πολύ παρόμοια συνολική περιεκτικότητα σε σμεκτίτη αλλά σημαντικά διαφορετική τιμή Plate Test: το δείγμα B.01241 (σμεκτίτης 84,97%, Plate Test 551,9%) και το δείγμα A2 (σμεκτίτης 84,5%, Plate Test 145,6%). Η τεράστια διαφορά στην τιμή προσρόφησης (πάνω από 400%) πιθανότατα αποδίδεται στην κατανομή του σμεκτίτη μεταξύ νατριούχου και ασβεστούχου μορφής. Πράγματι, το δείγμα B.01241 περιέχει 46,4% νατριούχο σμεκτίτη, ενώ το A2 μόλις 12,7%. Το στοιχείο αυτό ενισχύει περαιτέρω την υπόθεση ότι η μορφή του σμεκτίτη αποτελεί τον κύριο προσδιοριστικό παράγοντα της προσροφητικής συμπεριφοράς, και όχι μόνο η συνολική ποσότητά του.

Συμπερασματικά, η ενεργοποίηση με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  αποτελεί κρίσιμο στάδιο στη βελτιστοποίηση της προσροφητικής συμπεριφοράς των μπεντονιτών, με τον τύπο σμεκτίτη να παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο. Η ποσοτική περιεκτικότητα σε νατριούχο σμεκτίτη σχετίζεται άμεσα με την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, ενώ εντοπισμένες αποκλίσεις, όπως στο δείγμα B.02323/2, τονίζουν τη σημασία της ακρίβειας στην πειραματική διαδικασία.

## 4.2 Αποτελέσματα και συμπεράσματα της προσρόφησης Κυανού του μεθυλενίου

Η προσδιοριστική μέθοδος του Κυανού του Μεθυλενίου (MB) εφαρμόστηκε σε είκοσι τέσσερα δείγματα μπεντονίτη. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου ανά δείγμα:

A/A	Δείγματα	Βαρος δείγματος (gr/50 mL)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)	Σμεκτίτης (%) Ασβεστούχος	Σμεκτίτης (%) Νατριούχος	Σμεκτίτης (%)
1	B.03086/3	0,5008	31	3,45	66,8	70,25
2	B.03112/1	0,501	33	17,2	73,4	90,6
3	B.02323/2	0,5006	21	76,91	0	76,91
4	B4	0,5006	22	74,7	6,89	81,59
5	S09L00	0,5	26	22,34	65,81	88,15
6	B2	0,5013	32	9,88	83,53	93,41
7	B.13636/2	0,5005	29	15,99	58,24	74,23
8	B.03086/8	0,5001	32	14,88	59,2	74,08
9	B.00268/1	0,5	22	8,35	51,13	59,48
10	B3	0,5001	25	84,79	7,26	92,05
11	S08L00	0,501	34	24,34	64,59	88,93
12	B.03086/2	0,5002	31	15,3	34,5	49,8
13	FB 75/14	0,5012	29	13,17	68,01	81,18
14	Archidona Spain	0,5007	27	86,73	6,96	93,69
15	IMERYS B5	0,4999	32	9,3	80,8	90,1
16	A2	0,5	18	71,8	12,7	84,5
17	B.17010	0,5001	22	44,1	35	79,1
18	B.03086/5	0,5008	26	23,6	57,66	81,26
19	B.01241	0,5	32	38,57	46,4	84,97
20	B.02323/5	0,5	34	8,29	85,6	93,89
21	SA	0,5016	27	43	24,8	67,8
22	FB75/16	0,5	25	13,17	62,6	75,77
23	FB85/25	0,5003	32	14,35	67,73	82,08
24	FB68/17	0,5001	28	14,56	52,28	66,84

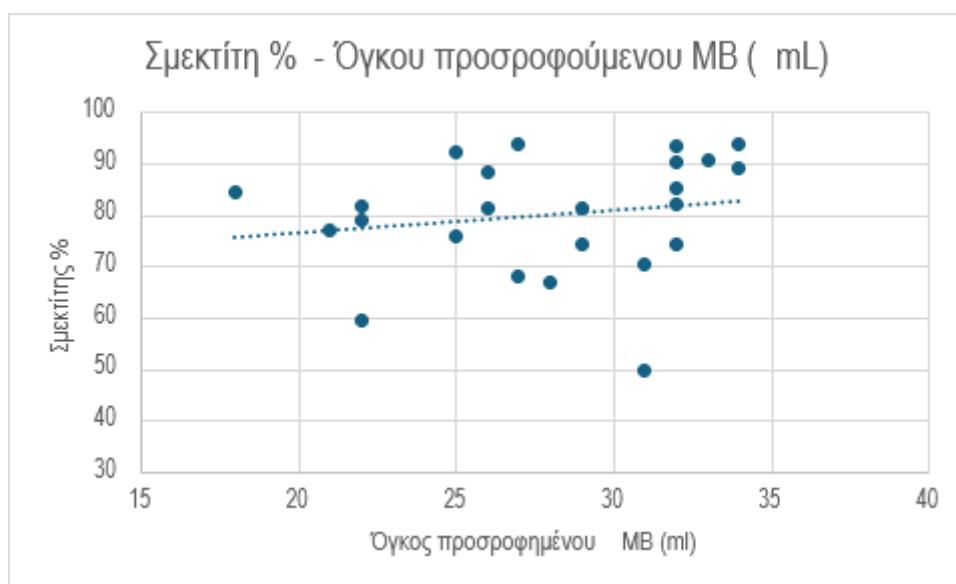
Πίνακας 6 Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου (MB) για τα 24 δείγματα μπεντονίτη

Η ανάλυση του πίνακα φανερώνει μια γενικά θετική τάση μεταξύ της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε σμεκτίτη και του όγκου MB που προσροφάται. Ενδεικτικά, δείγματα με ποσοστά σμεκτίτη άνω του 90% (π.χ. *Archidona Spain*, *B.02323/5*, *S08L00*) παρουσιάζουν υψηλές τιμές προσρόφησης (27–34 mL). Αυτό υποδηλώνει ότι, πράγματι, η παρουσία σμεκτίτη συνδέεται στενά με την προσροφητική ικανότητα.

Ωστόσο, καταγράφηκαν και σημαντικές αποκλίσεις:

- Δείγματα όπως το B.03086/2, με σμεκτίτη μόλις ~50%, εμφάνισαν υψηλό όγκο προσρόφησης (31 mL), γεγονός που ενδέχεται να αποδοθεί σε αυξημένη διαθεσιμότητα επιφανειών προσρόφησης, πορώδη υφή ή άλλες ιδιότητες πέραν της ορυκτολογικής σύστασης.
- Αντίστροφα, το δείγμα A2 με 84,5% σμεκτίτη παρουσίασε χαμηλή προσρόφηση (18 mL), φαινόμενο που μπορεί να συνδέεται με επιφανειακή αλλοίωση ή μειωμένη διασπορά του υλικού κατά την παρασκευή του αιωρήματος.

Για τη διερεύνηση της συσχέτισης των δύο παραμέτρων, σχεδιάστηκε διάγραμμα διασποράς μεταξύ του ποσοστού σμεκτίτη και του όγκου MB.



Γράφημα. 4 Συσχέτιση ποσοστού σμεκτίτη με τον όγκο προσροφούμενου διαλύματος κυανού του μεθυλενίου

Όπως φαίνεται από τη γραφική παράσταση, η γραμμή τάσης εμφανίζεται σχεδόν παράλληλη προς τον άξονα x, γεγονός που υποδηλώνει την απουσία ουσιαστικής συσχέτισης μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας σε σμεκτίτη και της προσροφητικής ικανότητας με Κυανό του Μεθυλενίου. Η μεγάλη διασπορά των τιμών ενισχύει την παρατήρηση ότι η προσρόφηση MB δεν εξαρτάται αποκλειστικά από το συνολικό ποσοστό σμεκτίτη, αλλά επηρεάζεται πιθανώς από άλλους παράγοντες, όπως η σύσταση και η μορφή του σμεκτίτη.

### 4.3 Συσχέτιση των Μεθόδων Κεραμικής Πλάκας και Κυανού του Μεθυλενίου

Για τη σύγκριση των δύο μεθόδων προσδιορισμού της προσροφητικής ικανότητας των μπεντονιτικών δειγμάτων, της μεθόδου Κεραμικής Πλάκας και της μεθόδου προσρόφησης Κυανού του Μεθυλενίου (MB), καταρτίστηκε ο παρακάτω πίνακας, στον οποίο αποτυπώνονται συγκεντρωτικά οι τιμές κάθε μεθόδου ανά δείγμα.

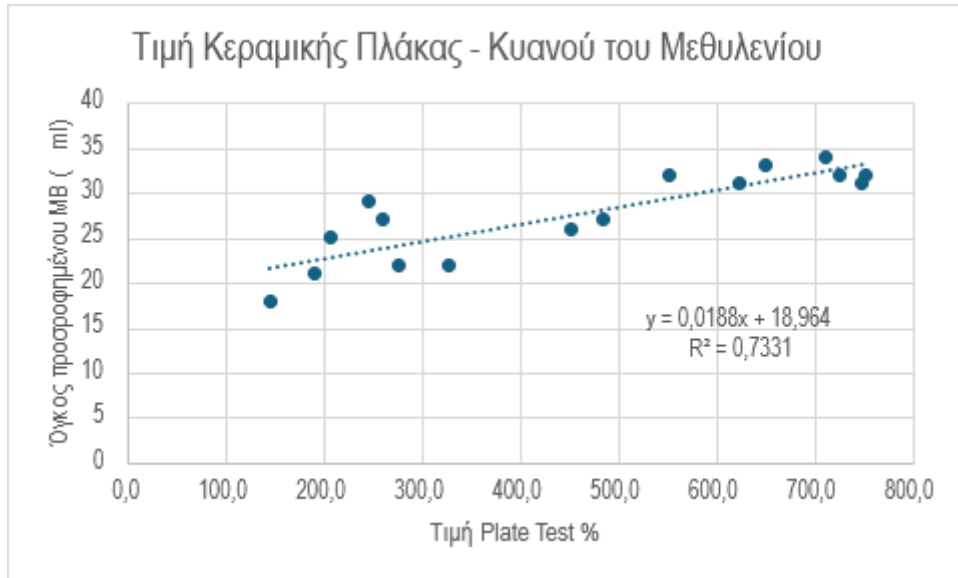


A/A	Δείγματα	M.O. Plate Test (%)	Όγκος προσροφημένου MB (mL)
1	A2	145,6	18
2	B5	727,0	32
3	B.17010	327,9	22
4	B.02323/2	191,2	21
5	B.03086/3	624,8	31
6	B.02323/5	712,9	34
7	B.03112/1	649,9	33
8	B.03086/2	748,7	31
9	FB 75/14	245,8	29
10	B.03086/5	451,4	26
11	B.01241	551,9	32
12	B4	277,0	22
13	B3	207,0	25
14	SA	485,1	27
15	B2	752,2	32
16	Archidona Spain	260,7	27

Πίνακας 7 Σύγκριση Plate Test – Προσρόφησης MB

Από τα δεδομένα του πίνακα παρατηρείται μια θετική συσχέτιση ανάμεσα στην τιμή της κεραμικής πλάκας και τον όγκο του προσροφημένου MB. Συγκεκριμένα:

- Δείγματα με υψηλές τιμές Plate Test, όπως το B2 (752,2%), το B.02323/5 (712,9%) και το B5 (727,0%), εμφανίζουν αντίστοιχα υψηλές προσροφήσεις MB (32–34 mL).
- Αντίθετα, δείγματα με χαμηλότερες τιμές Plate Test, όπως το A2 (145,6%) ή το B3 (207,0%), εμφανίζουν σαφώς χαμηλότερες τιμές προσρόφησης, 18 mL και 25 mL αντίστοιχα.



Γράφημα 5 Τιμή Plate Test – Όγκος προσροφημένου MB

Η σχέση μεταξύ των δύο μεθόδων καθίσταται ακόμη πιο ξεκάθαρη από το διάγραμμα διασποράς, στο οποίο η γραμμή τάσης έχει θετική κλίση και ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2 = 0,73$ ) υποδηλώνει ισχυρή γραμμική συσχέτιση. Αυτό σημαίνει ότι καθώς αυξάνεται η ικανότητα κατακράτησης νερού που μετράται μέσω της κεραμικής πλάκας, αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου.

#### 4.3.1 Συγκριτική αποτίμηση των δύο μεθόδων

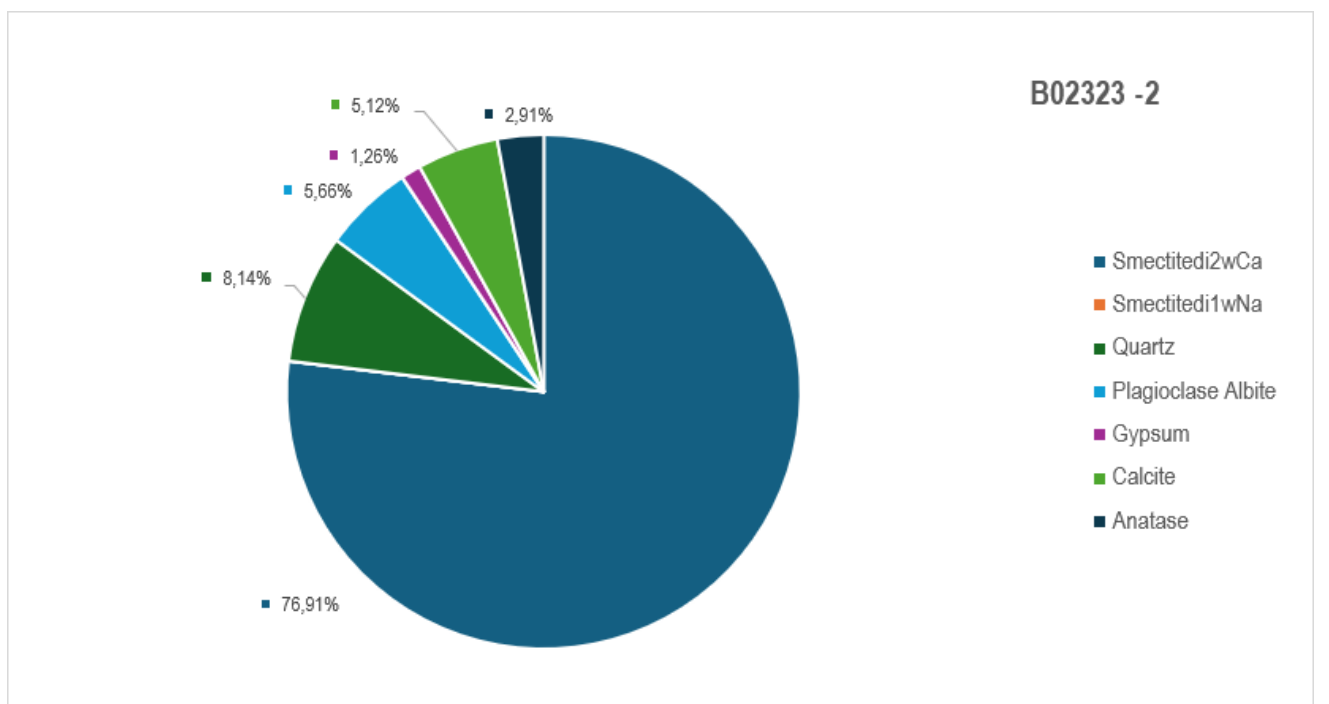
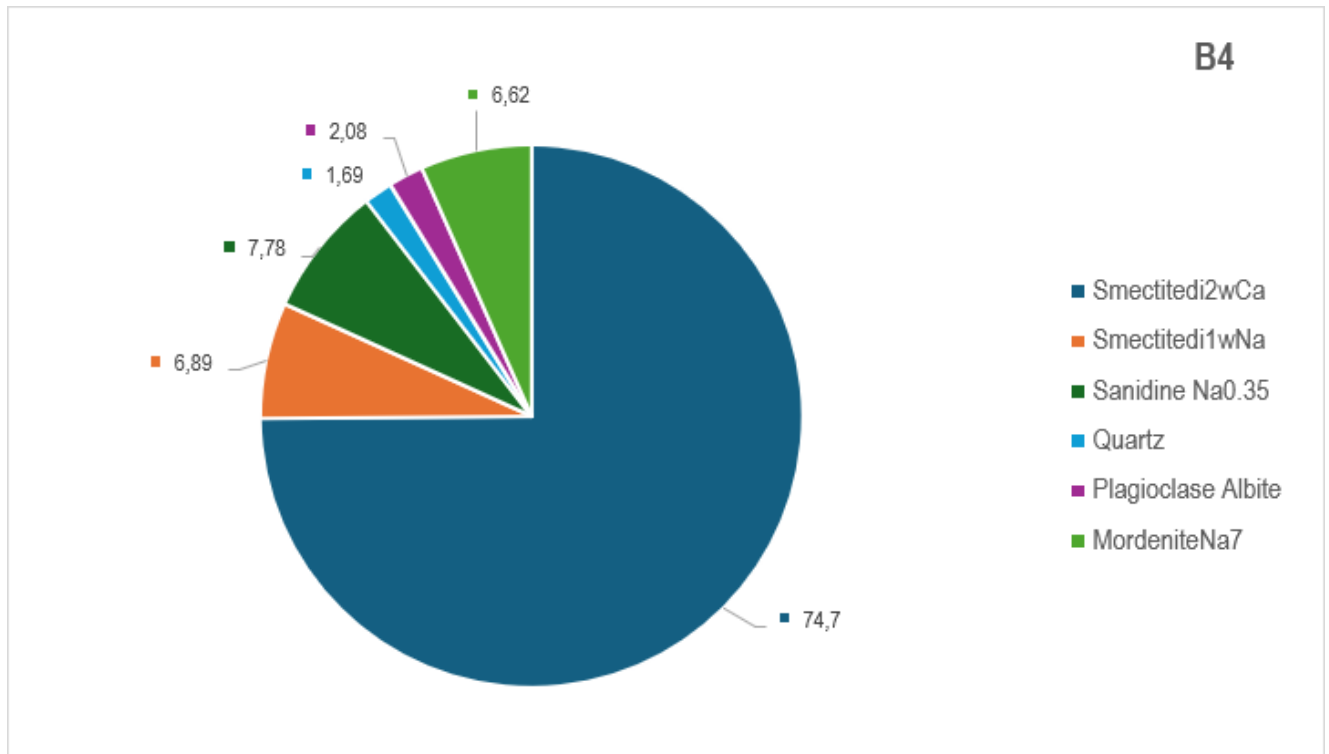
- Παρατηρείται αντιστοιχία στην αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας μεταξύ των δύο μεθόδων, όπως τεκμηριώνεται τόσο από τα ποσοτικά αποτελέσματα όσο και από τη γραφική απεικόνιση.
- Παρά το γεγονός ότι η μέθοδος της κεραμικής πλάκας βασίζεται σε διαφορετική αρχή ( τη μέτρηση της ικανότητας κατακράτησης νερού αντί της προσρόφησης οργανικού μορίου ) μπορεί να χρησιμεύσει ως αξιόπιστο και συμπληρωματικό εργαλείο για την εκτίμηση της ποιότητας ενός μπεντονιτικού υλικού.
- Η γραμμική σχέση που προκύπτει επιβεβαιώνει ότι και οι δύο μέθοδοι αντανακλούν, σε σημαντικό βαθμό, την ενεργότητα και την ορυκτολογική σύσταση του δείγματος.

## Κεφάλαιο 5: Γενικά συμπεράσματα

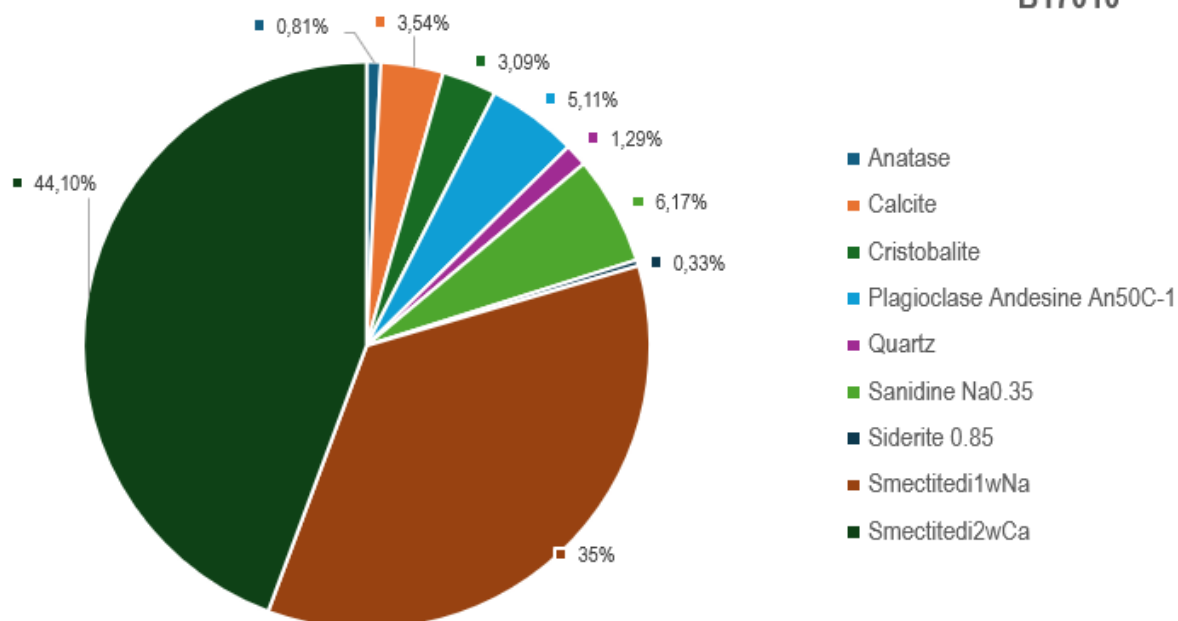
- Ο μπεντονίτης εμφανίζει υψηλή ικανότητα προσρόφησης υγρασίας, ακόμη και χωρίς την προσθήκη ανθρακικού νατρίου.
- Η προσθήκη ανθρακικού νατρίου ενισχύει περαιτέρω την προσροφητική ικανότητα του υλικού, επιβεβαιώνοντας τον σημαντικό ρόλο του νατρίου στην ενεργοποίηση του μπεντονίτη.
- Αν και οι ασβεστούχοι μπεντονίτες διαθέτουν ικανοποιητική προσροφητική συμπεριφορά, η απόδοσή τους υπολείπεται εκείνης των νατριούχων.
- Εκτός από την πλήρη ενεργοποίηση με ανθρακικό νάτριο, μερική ενεργοποίηση μπορεί να επιτευχθεί και μέσω απλής προσθήκης νερού, καθώς προκαλείται μερική ανταλλαγή ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  με  $\text{Na}^{+}$  στο εσωτερικό της δομής του σμεκτίτη.
- Η ενεργοποίηση ενός δείγματος μπορεί να διαπιστωθεί μέσω μετατόπισης της κορυφής 001 στο ακτινογράφημα, ένδειξη αλλαγής στην εσωτερική δομή του σμεκτίτη.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

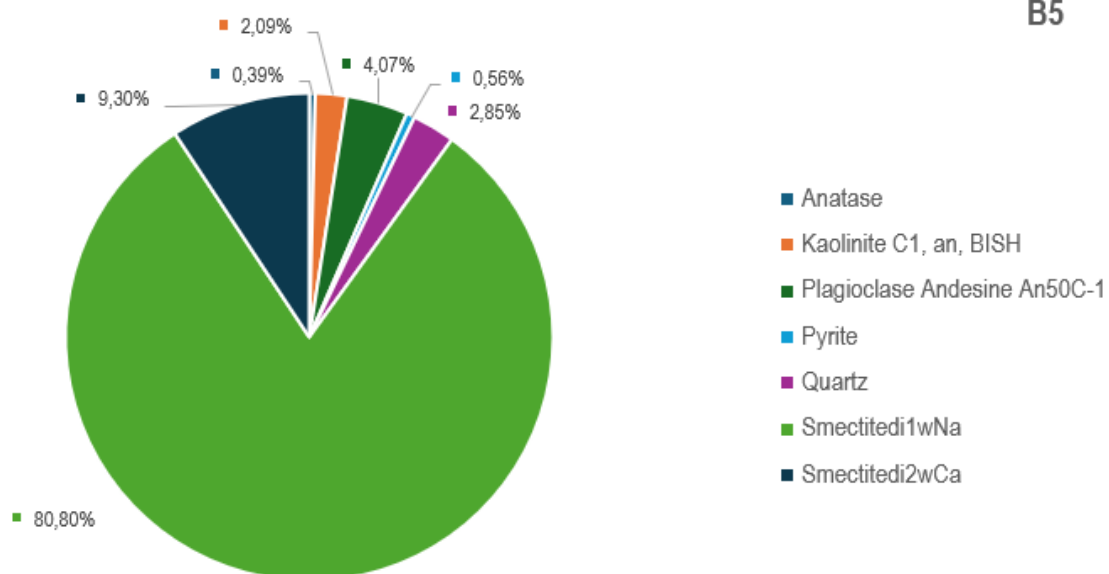
## Παράρτημα 1

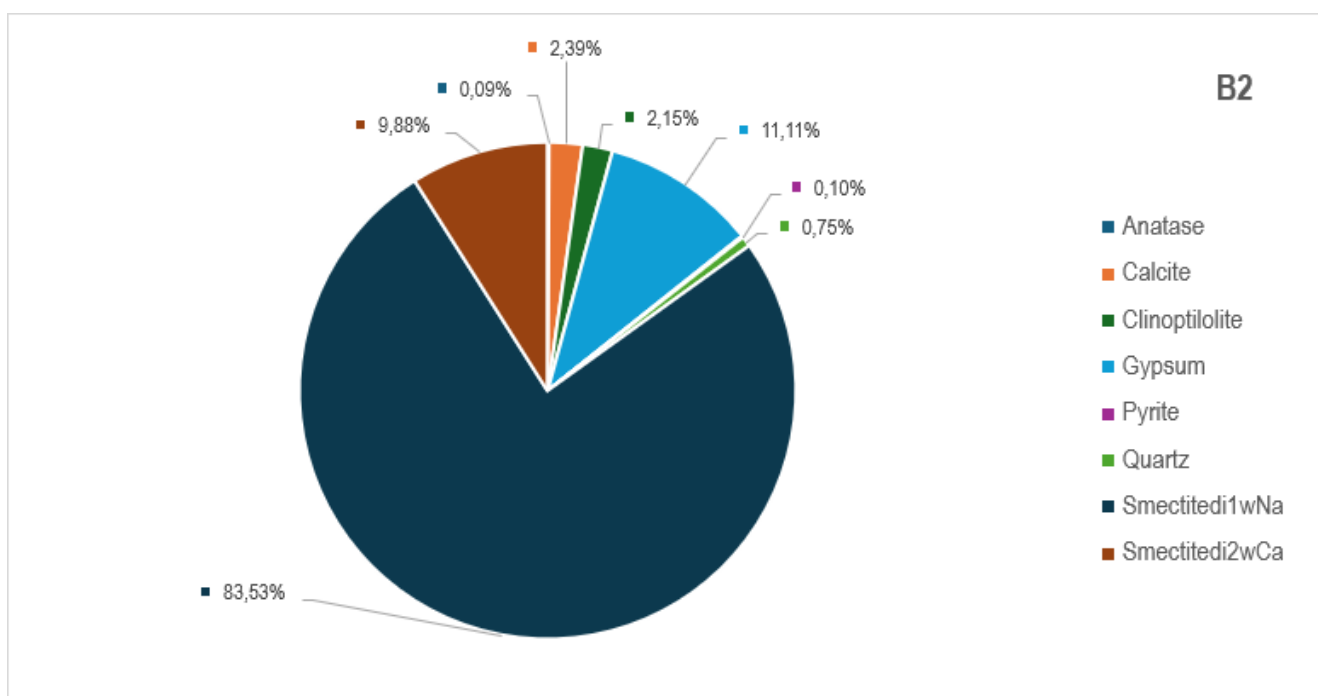
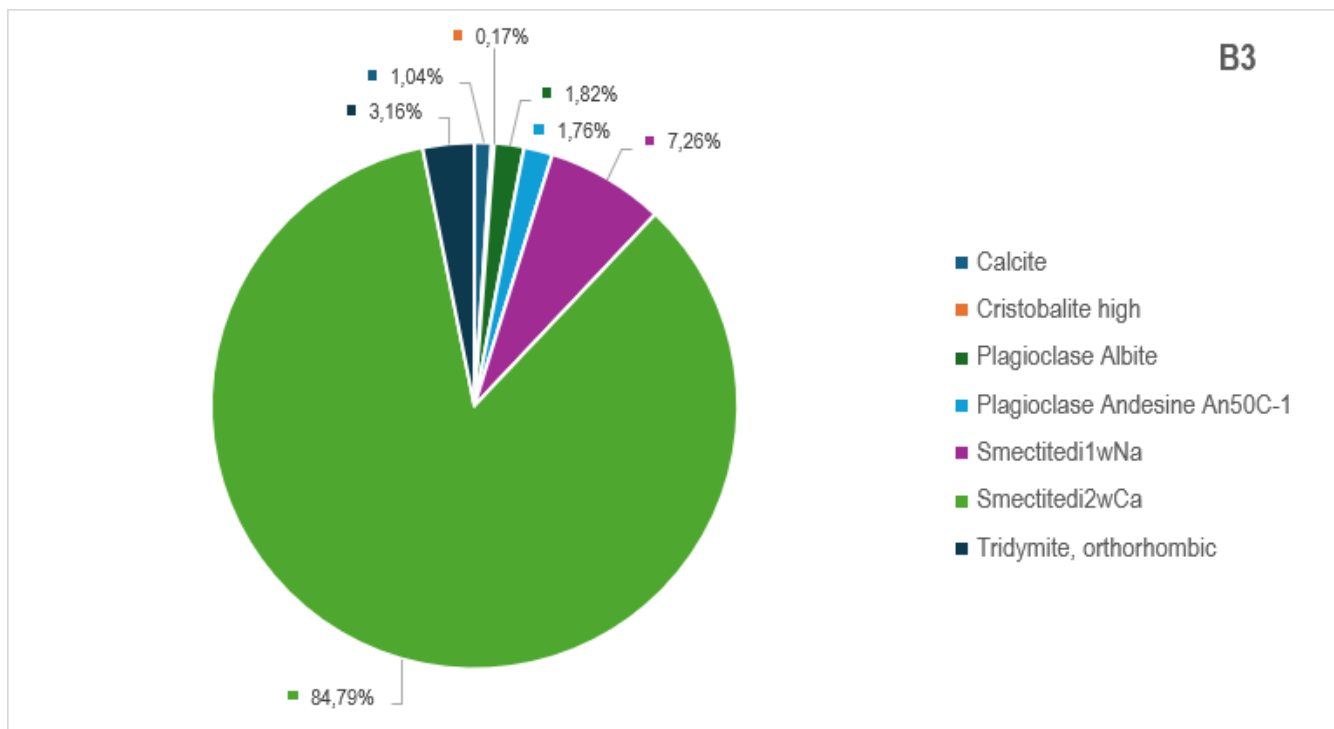


B17010



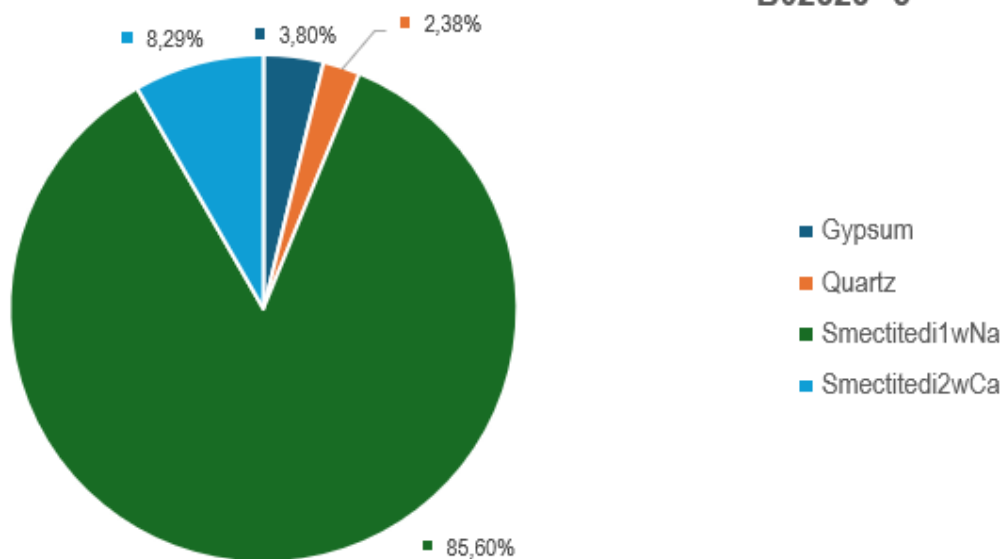
B5



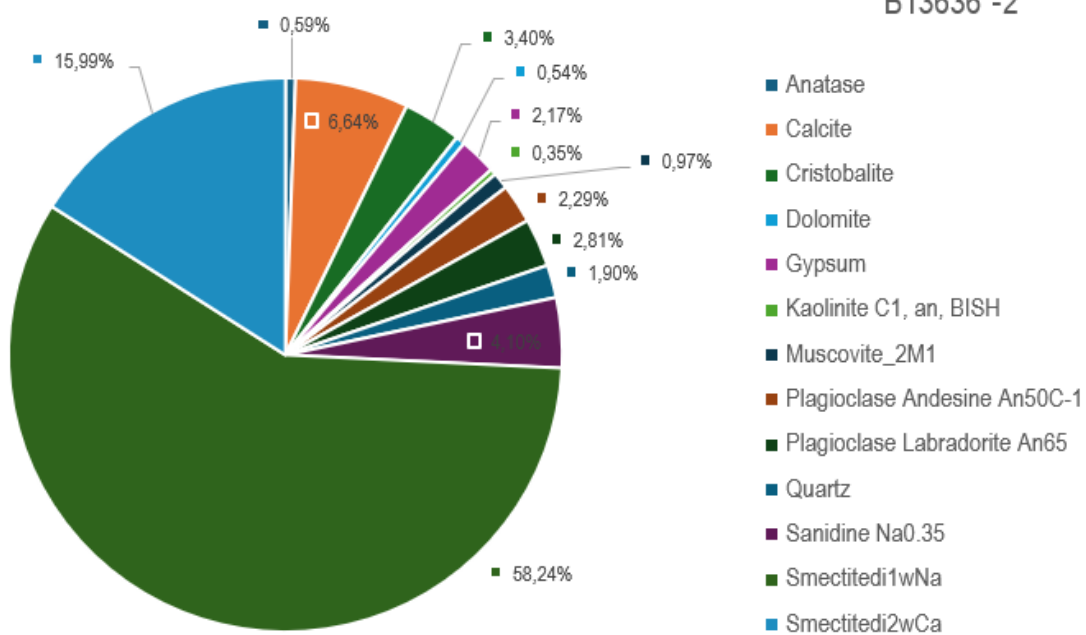




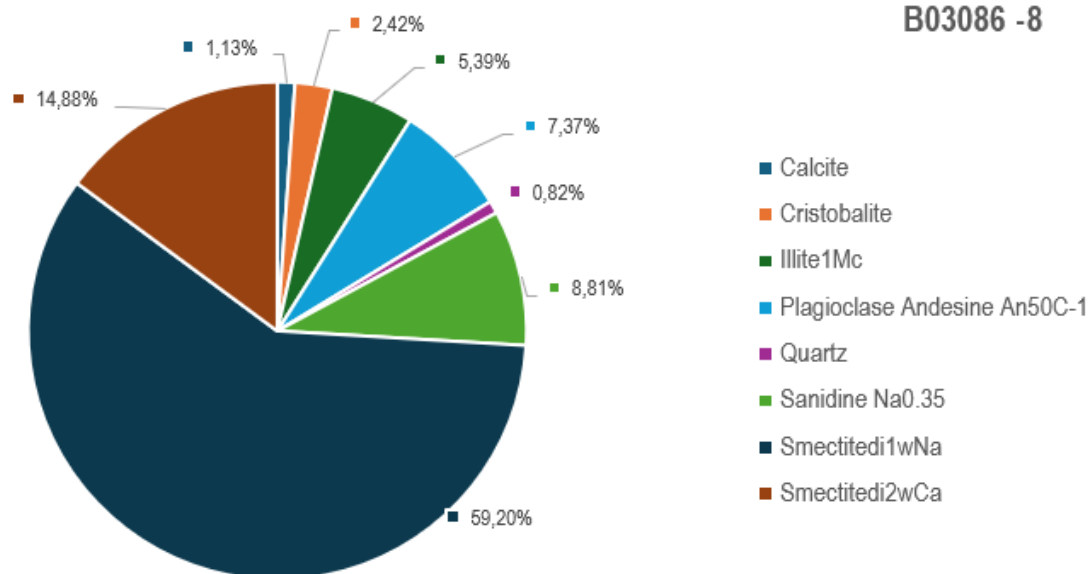
**B02323 -5**



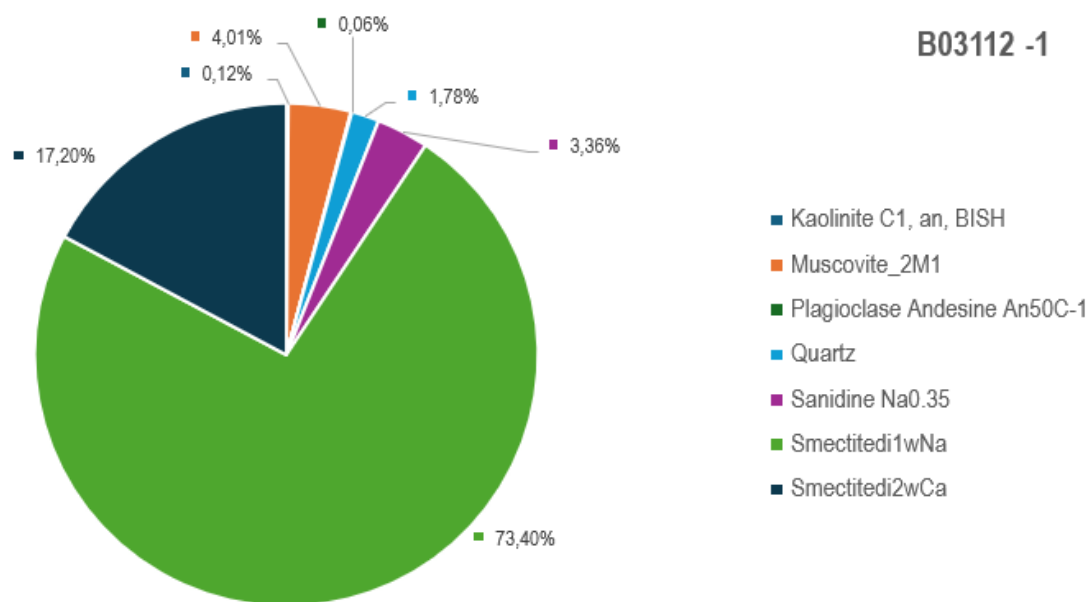
**B13636 -2**



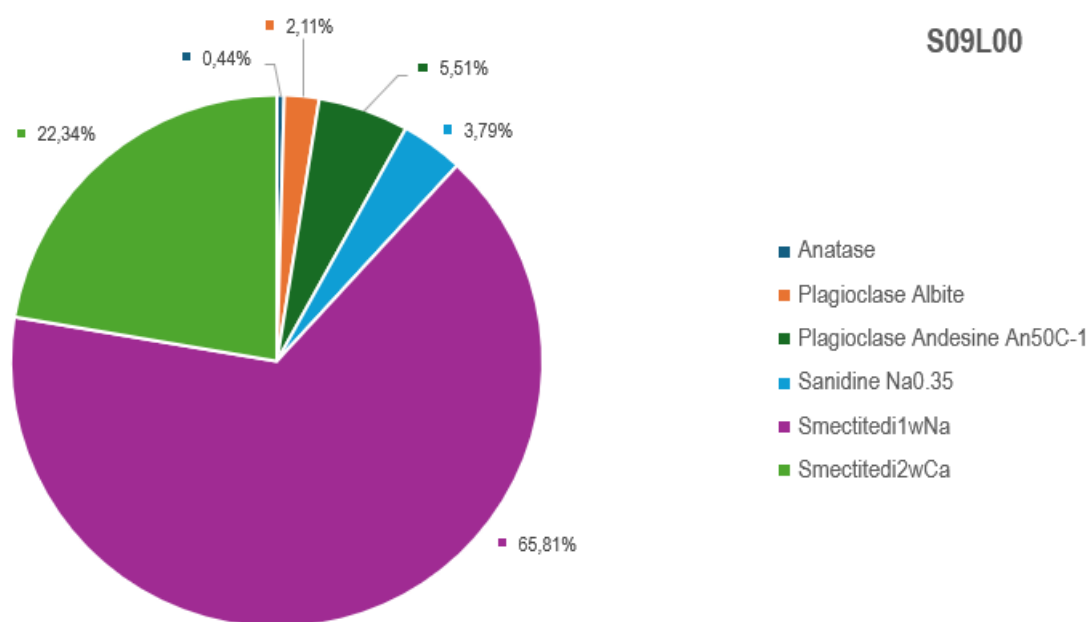
**B03086 -8**



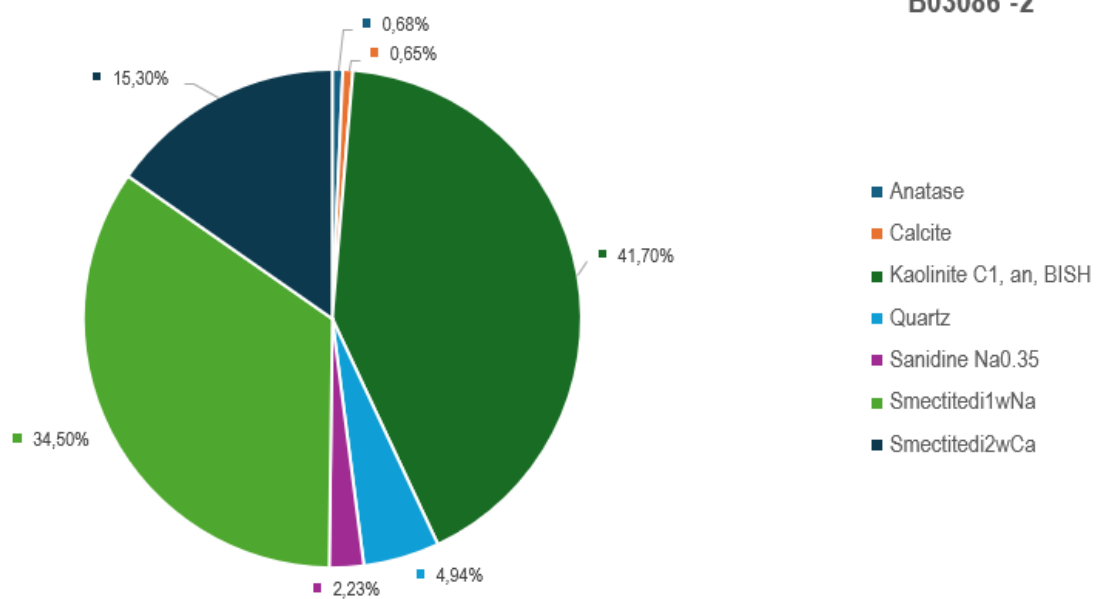
**B03112 -1**



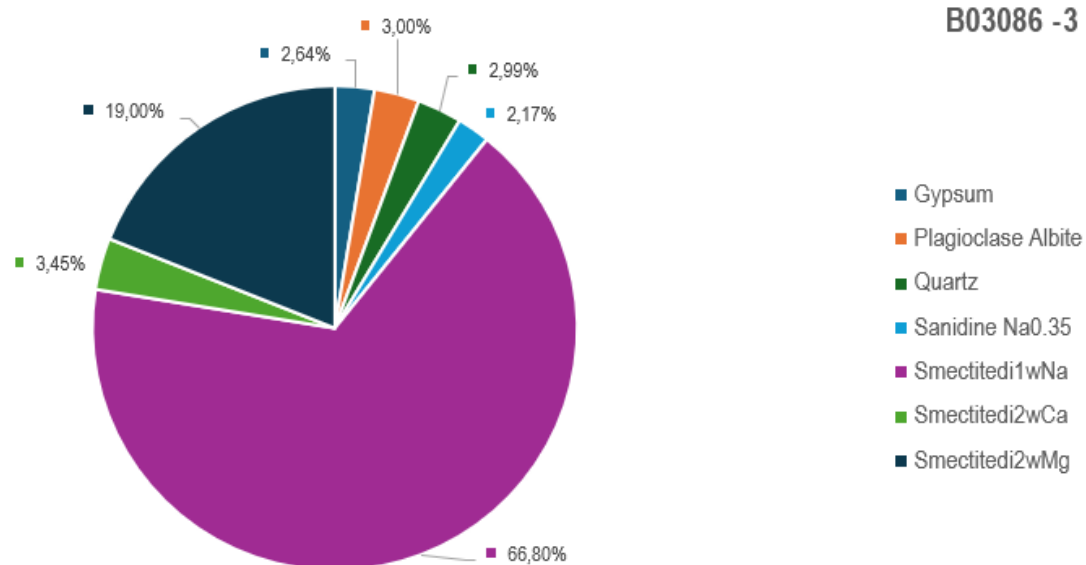
S09L00



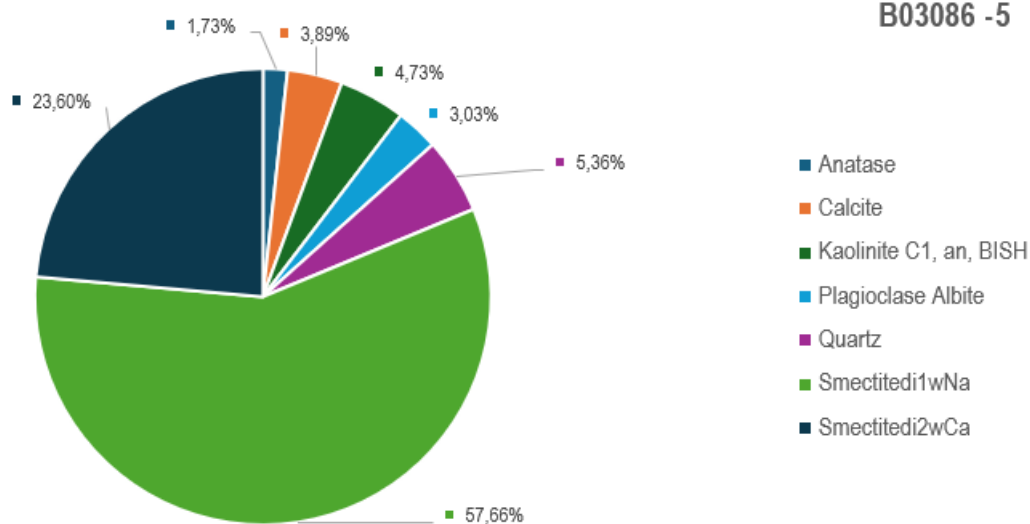
B03086 -2

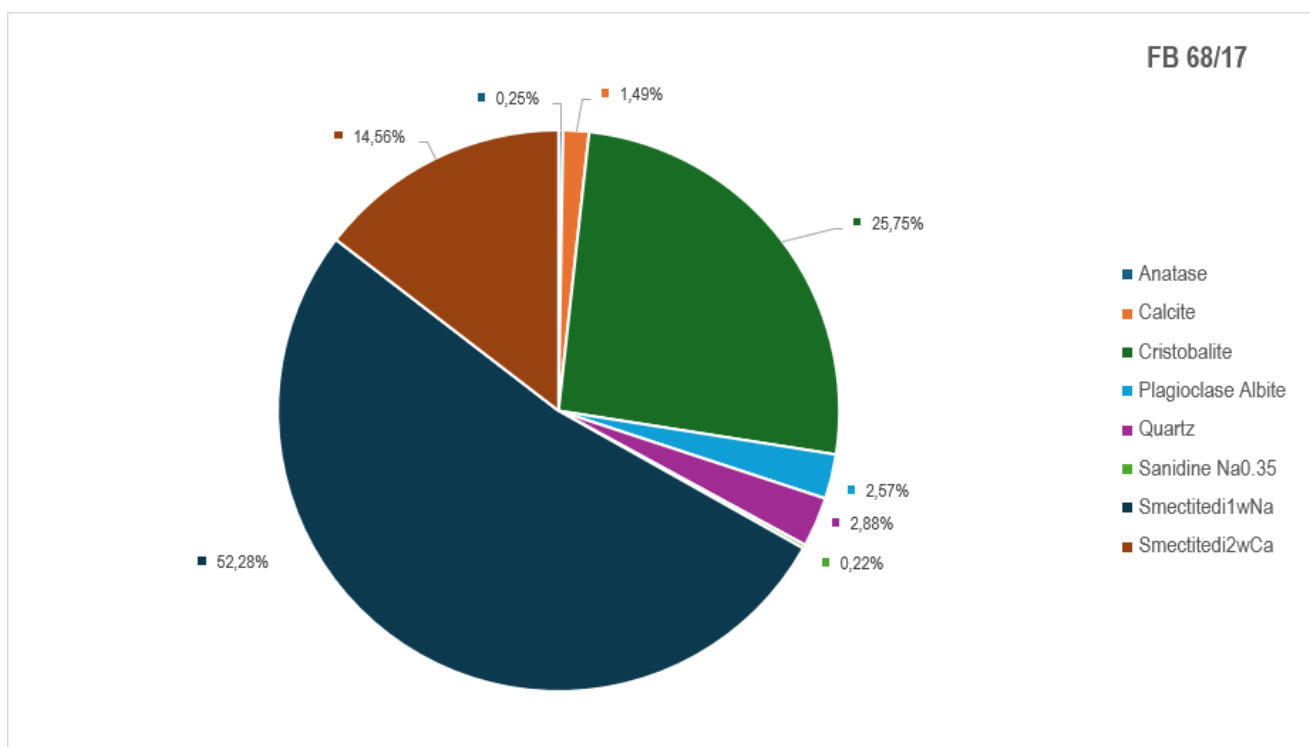
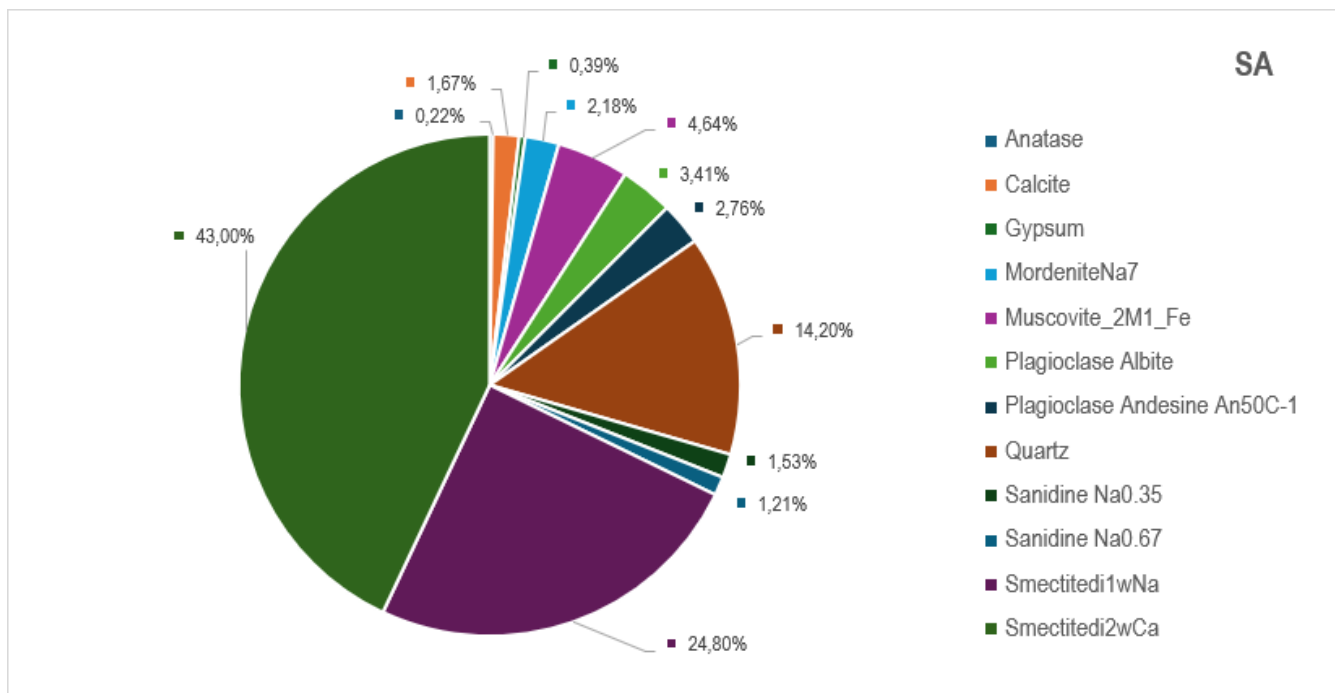


**B03086 -3**

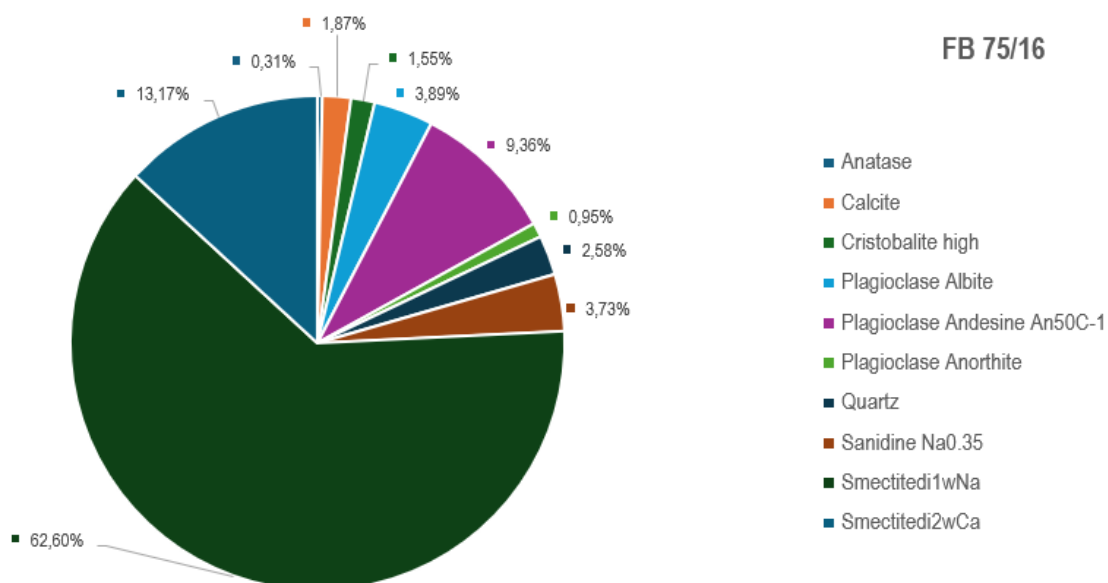


**B03086 -5**

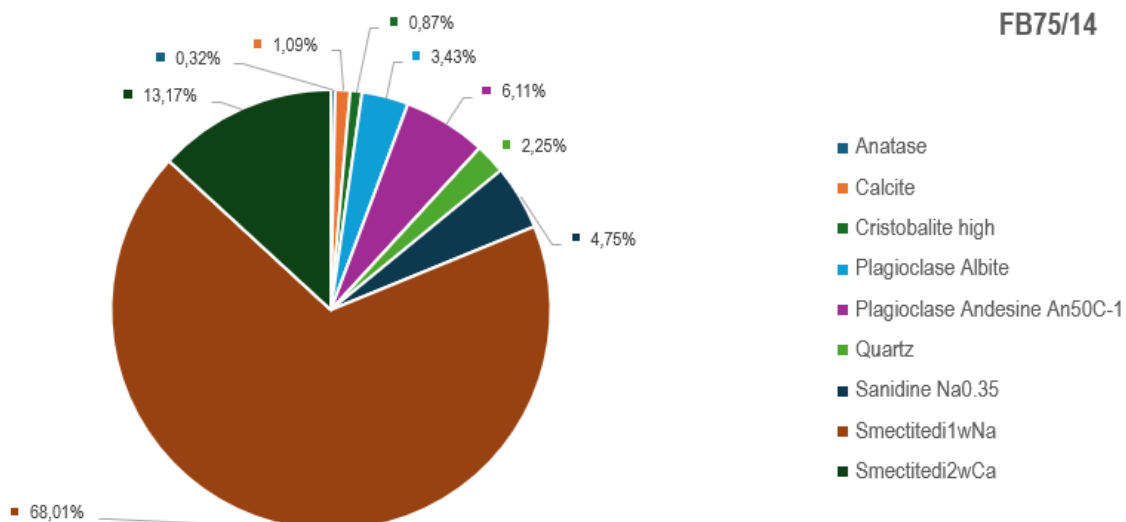




FB 75/16

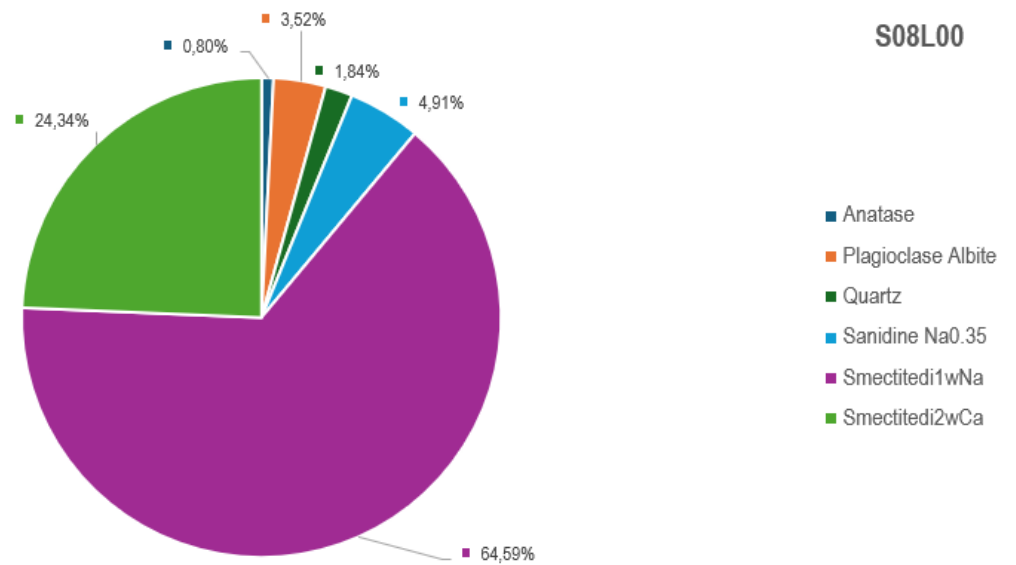


FB75/14

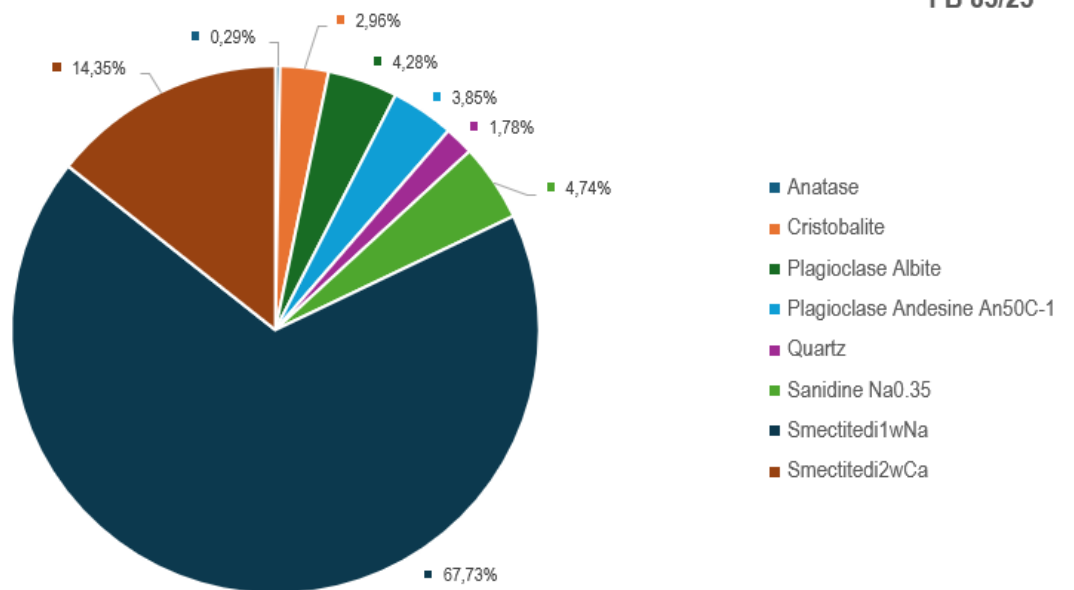


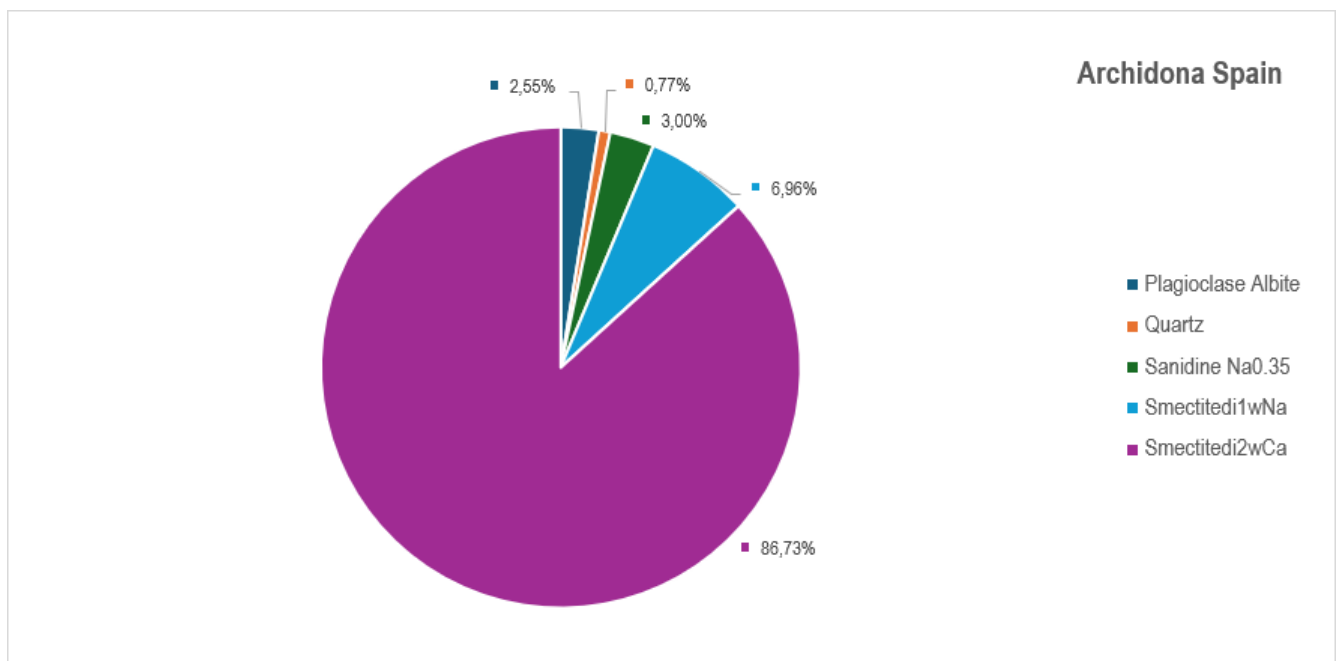
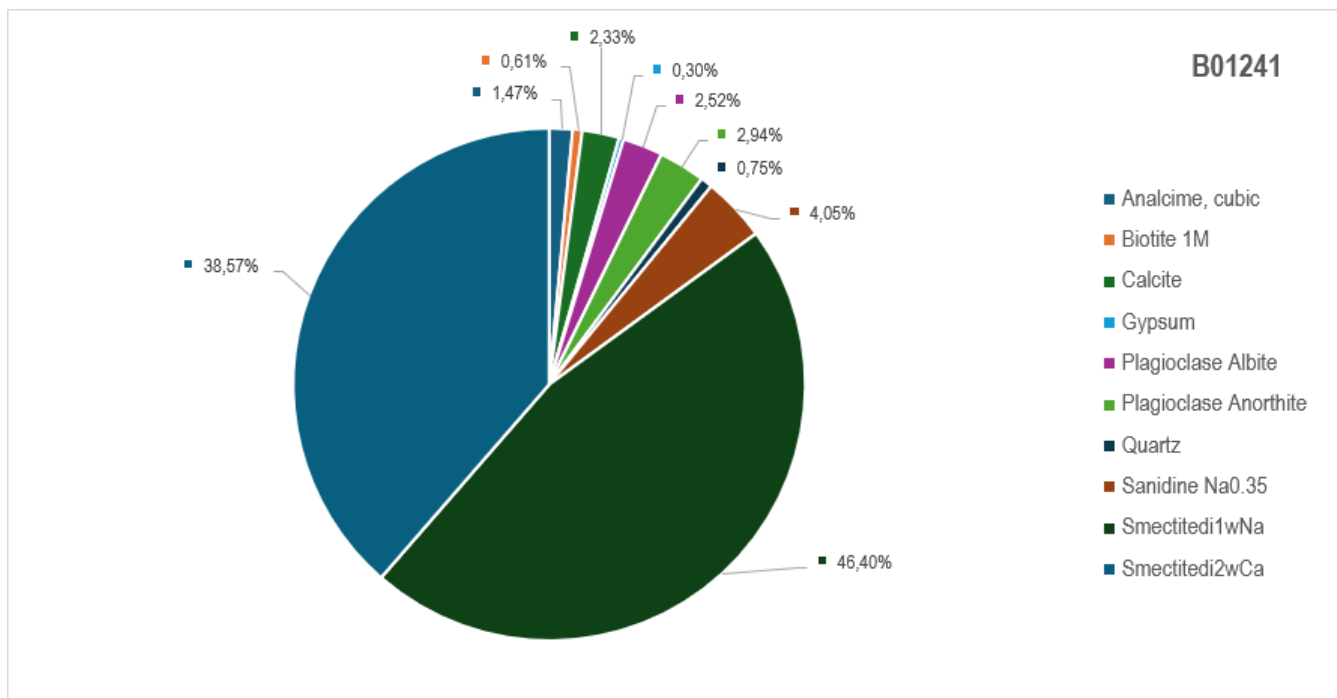


S08L00

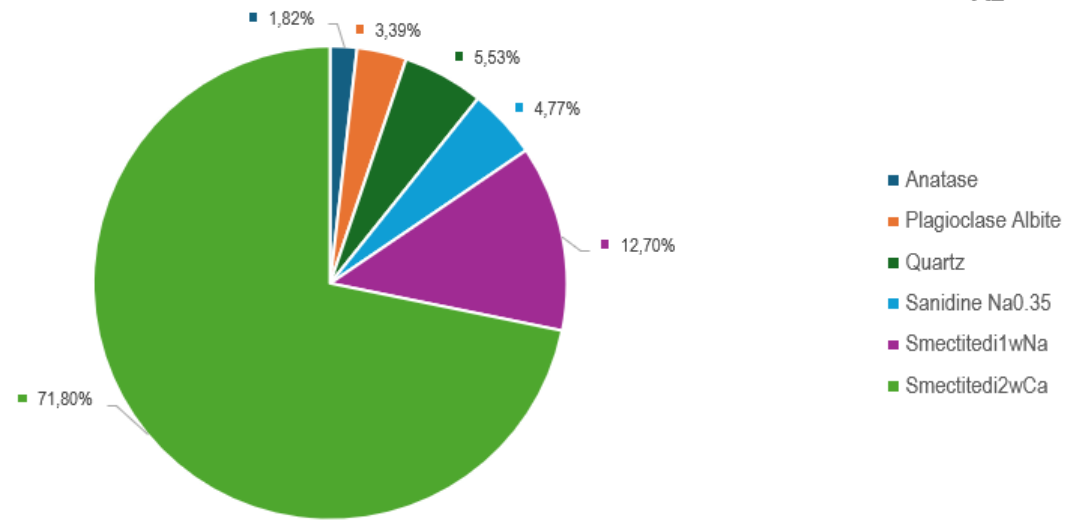


FB 85/25

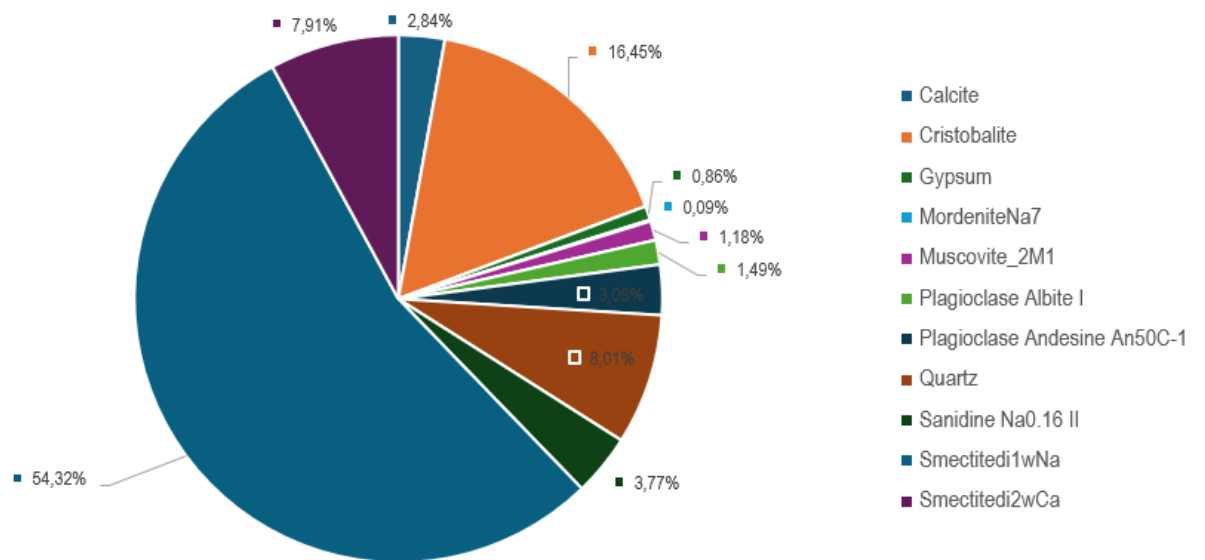




A2

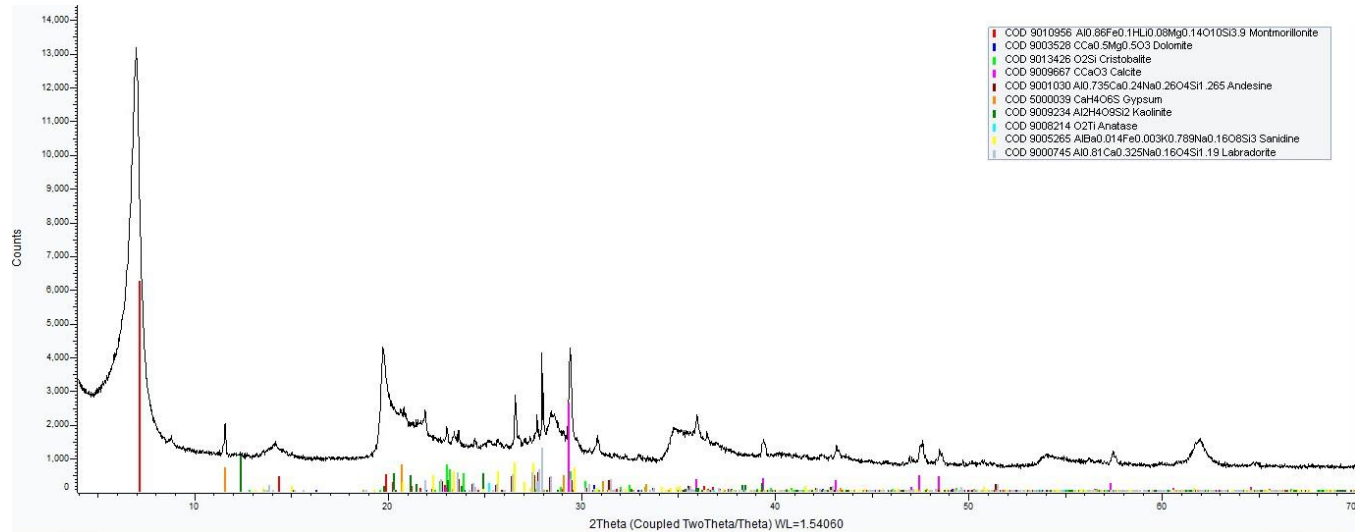


B00268/1

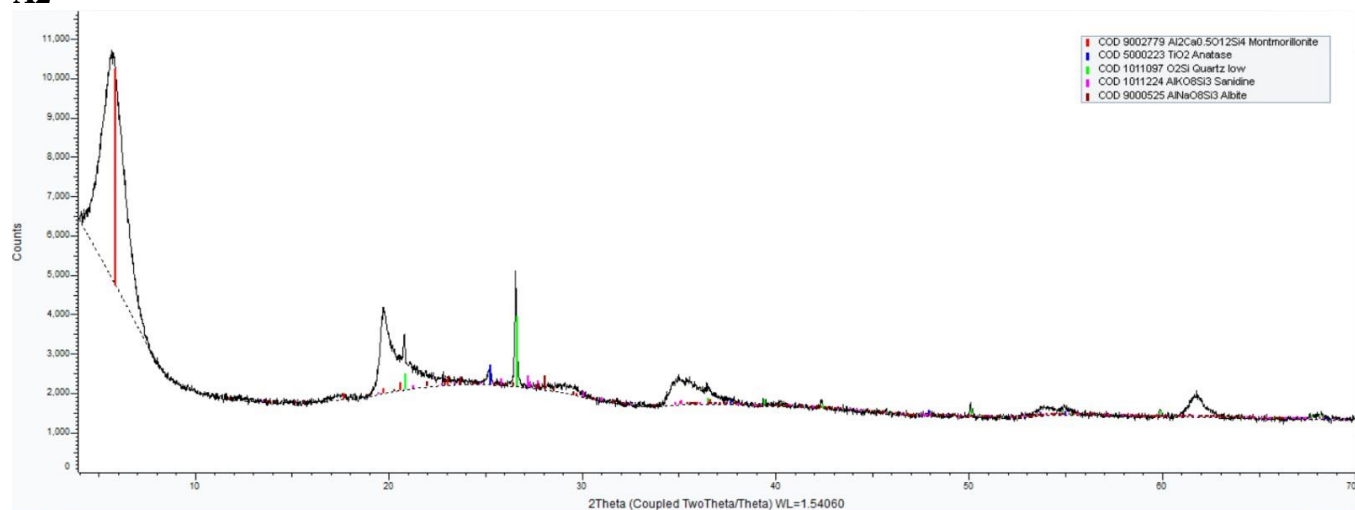


## Παράρτημα 2

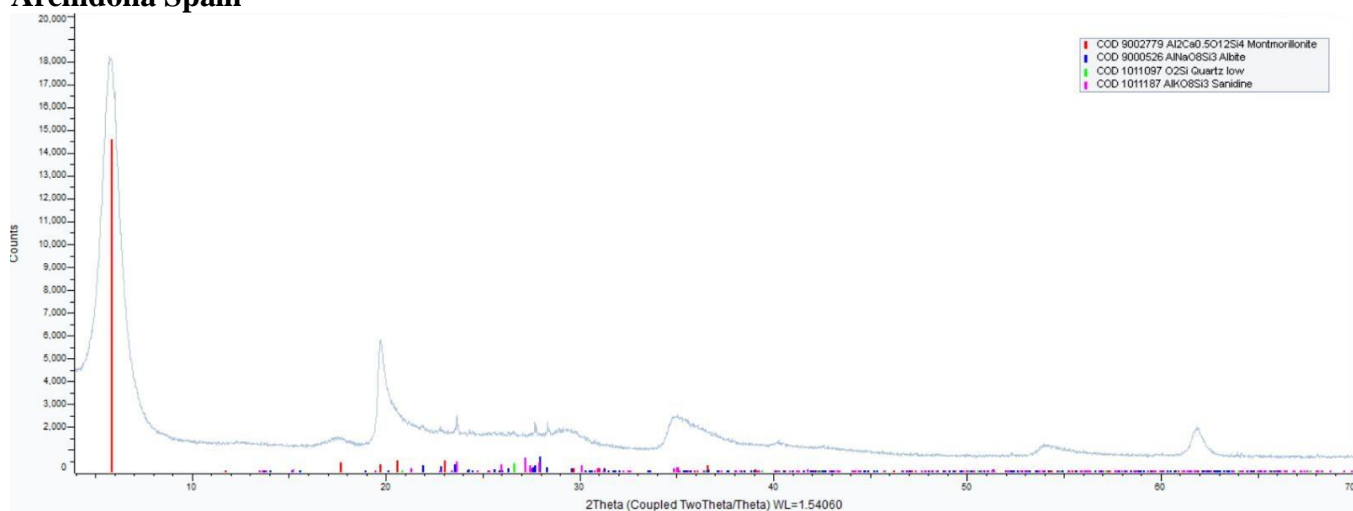
### B136362



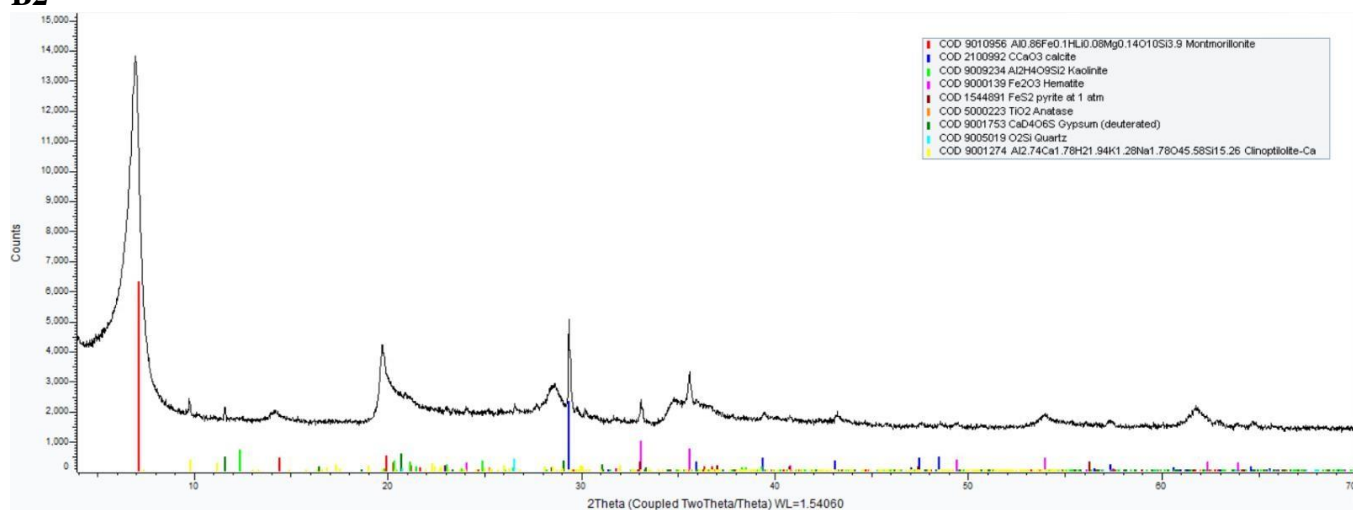
### A2



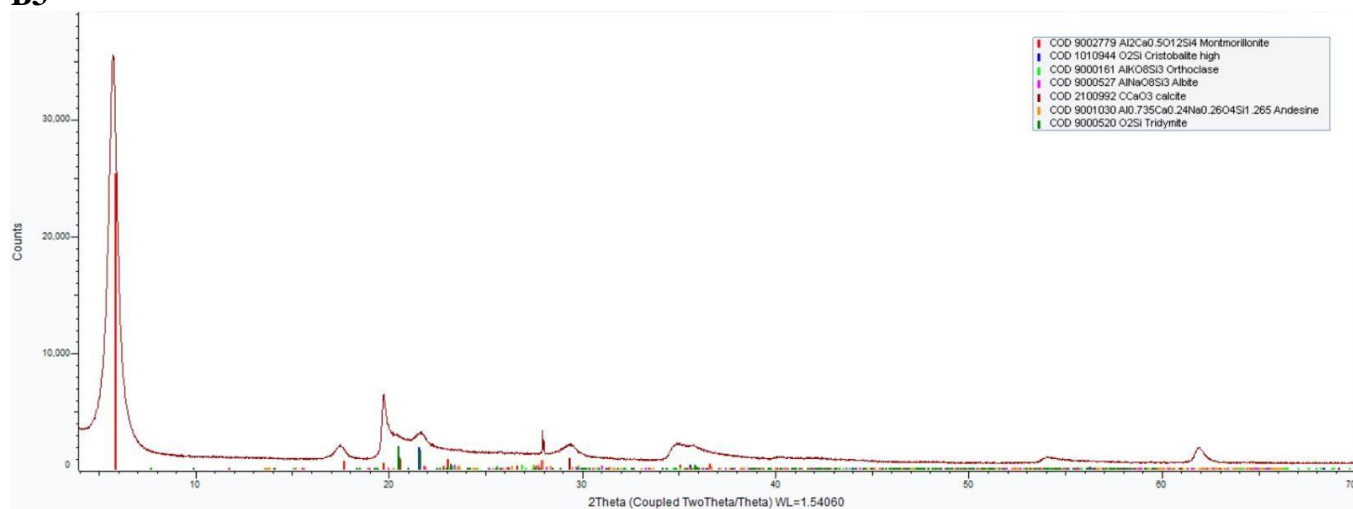
## Archidona Spain

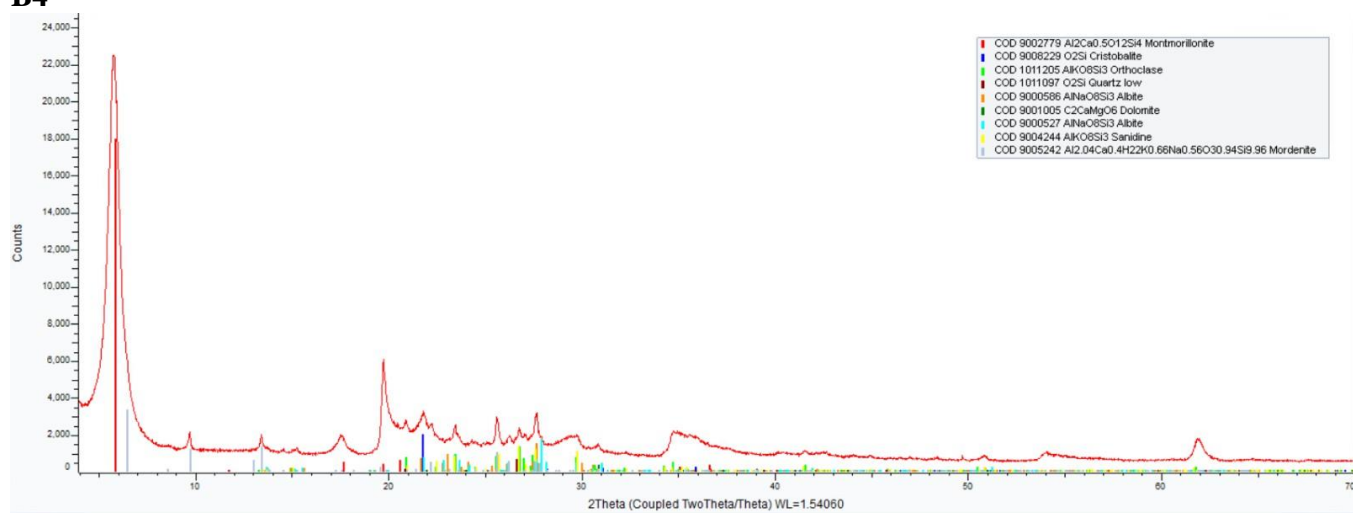
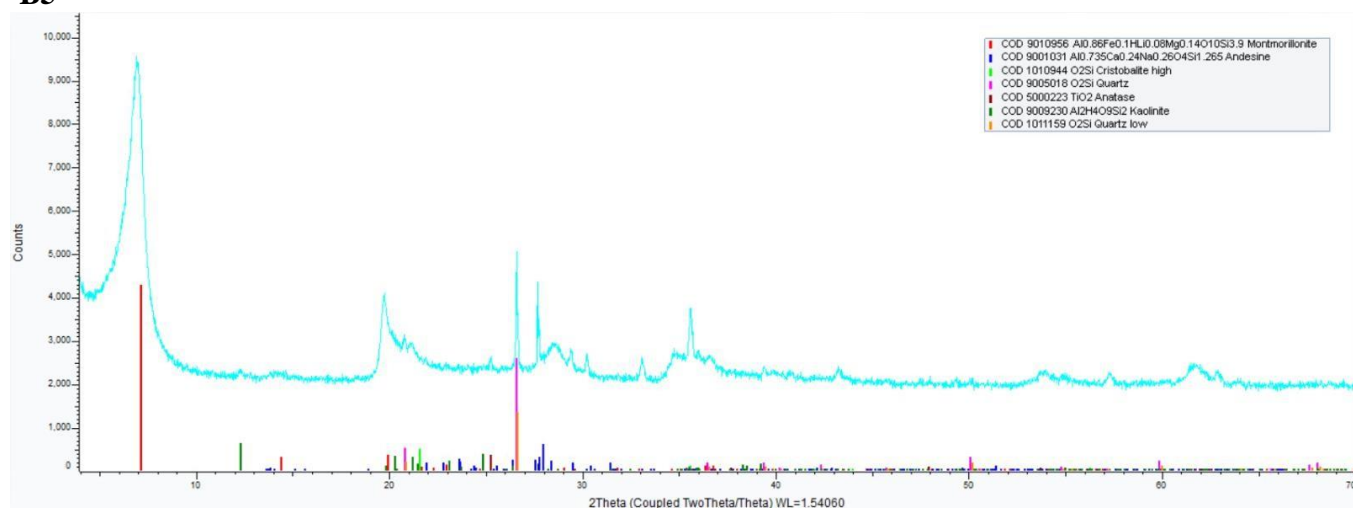
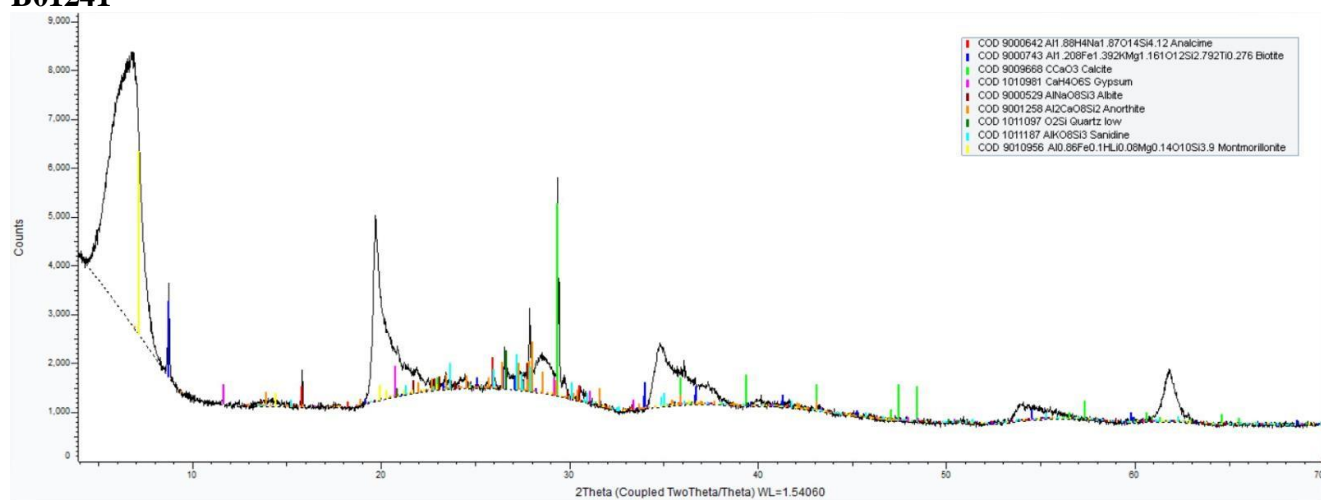


## B2



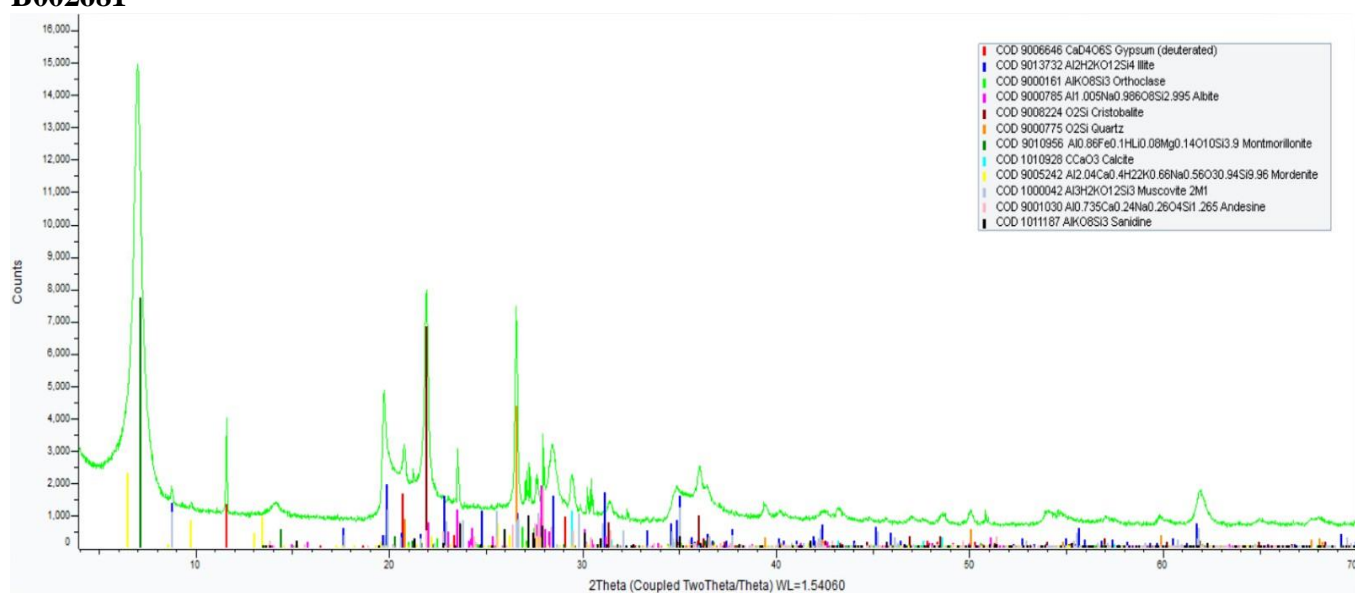
## B3



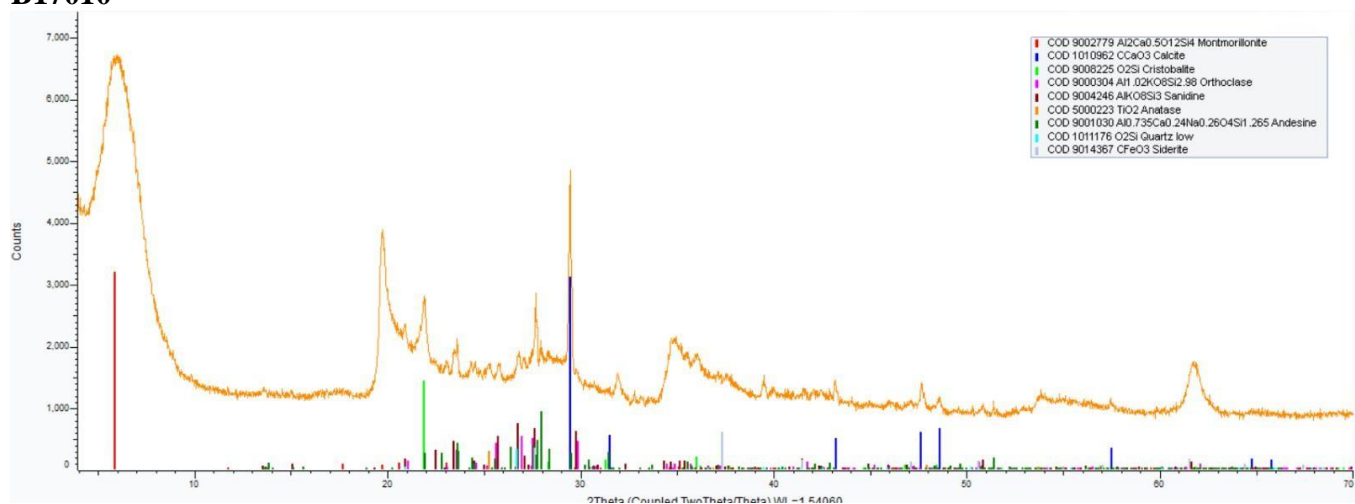
**B4****B5****B01241**



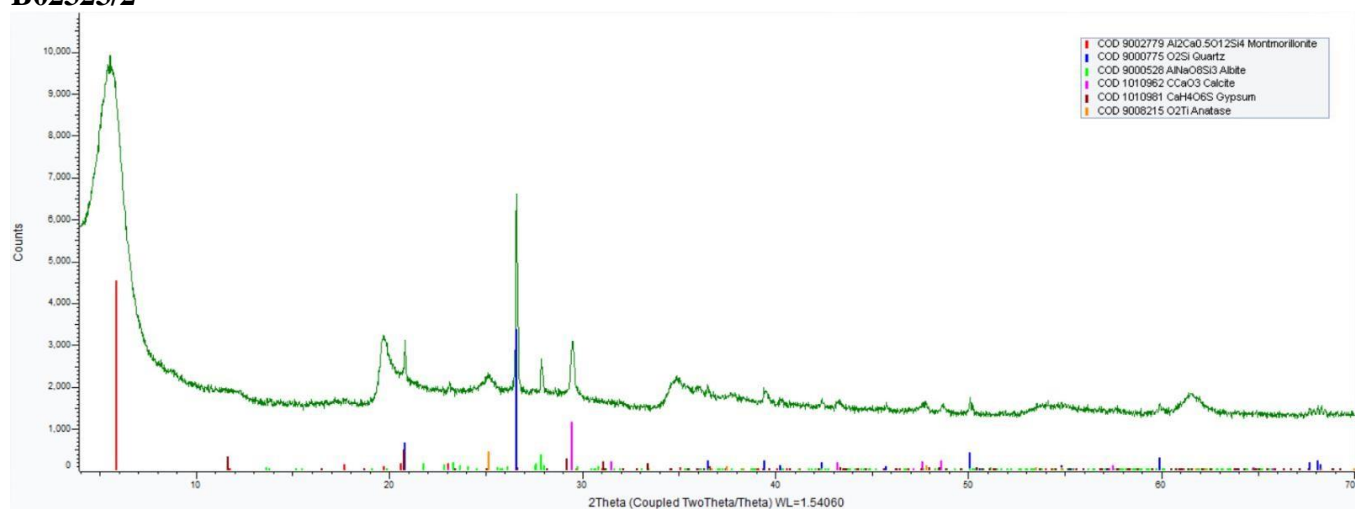
## B002681



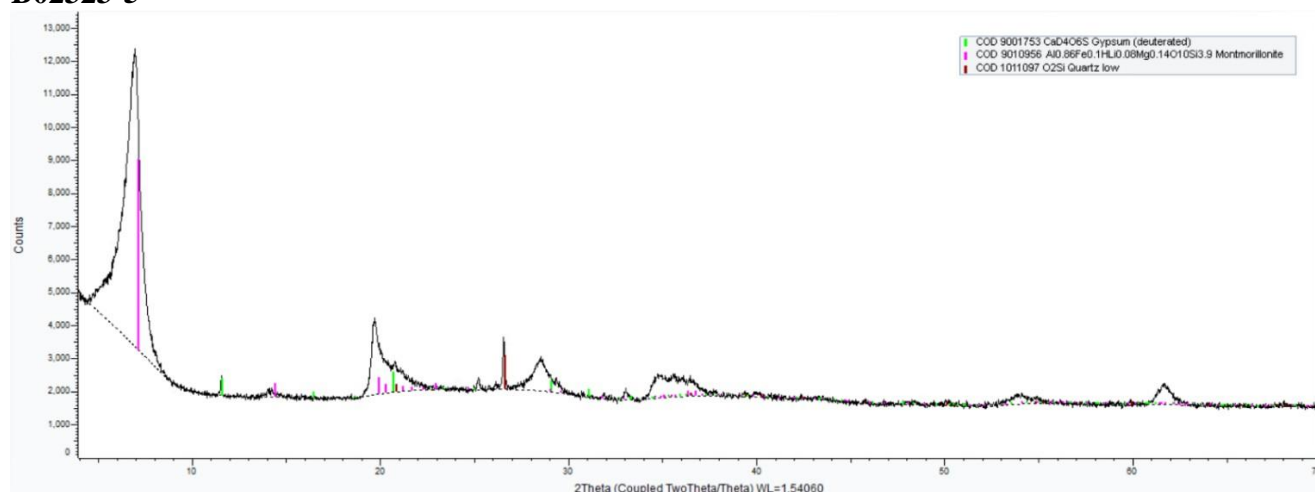
## B17010



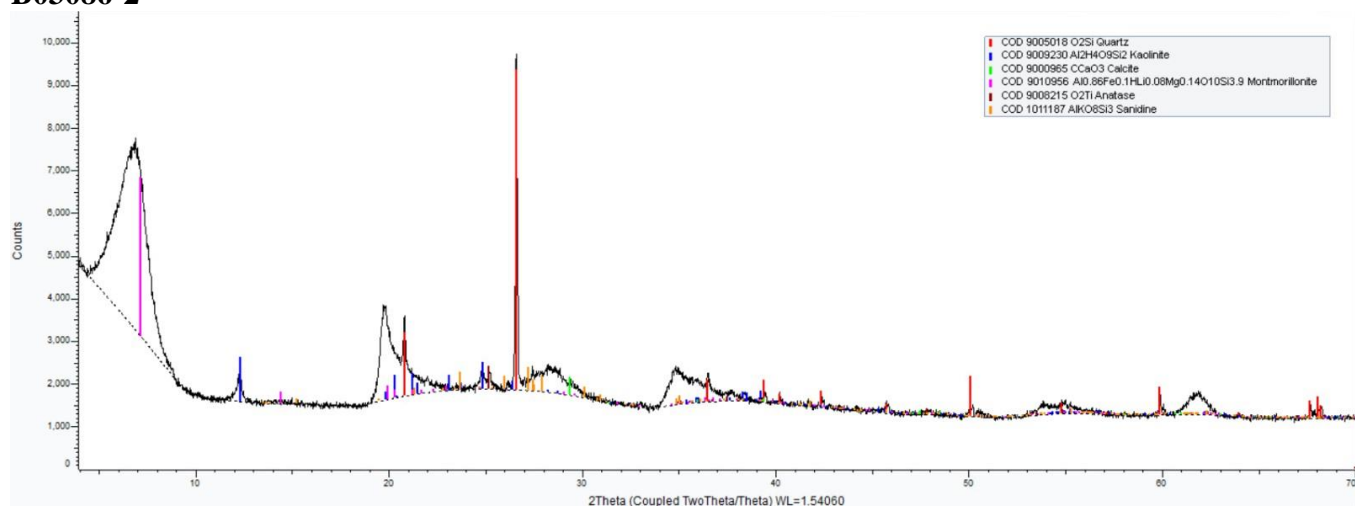
## B02323/2



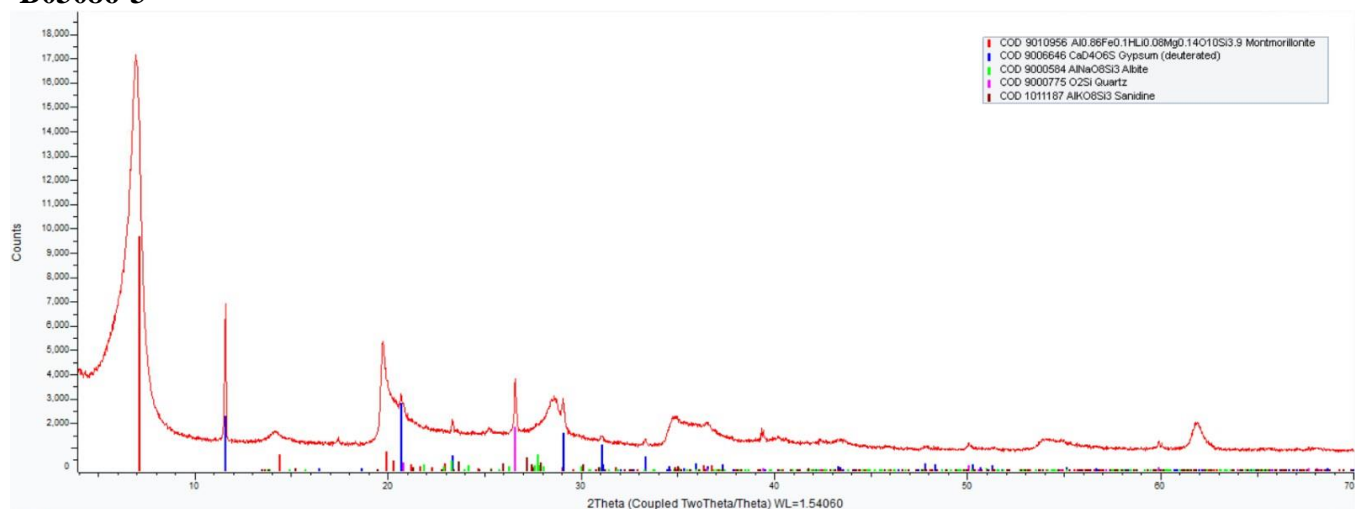
### B02323-5



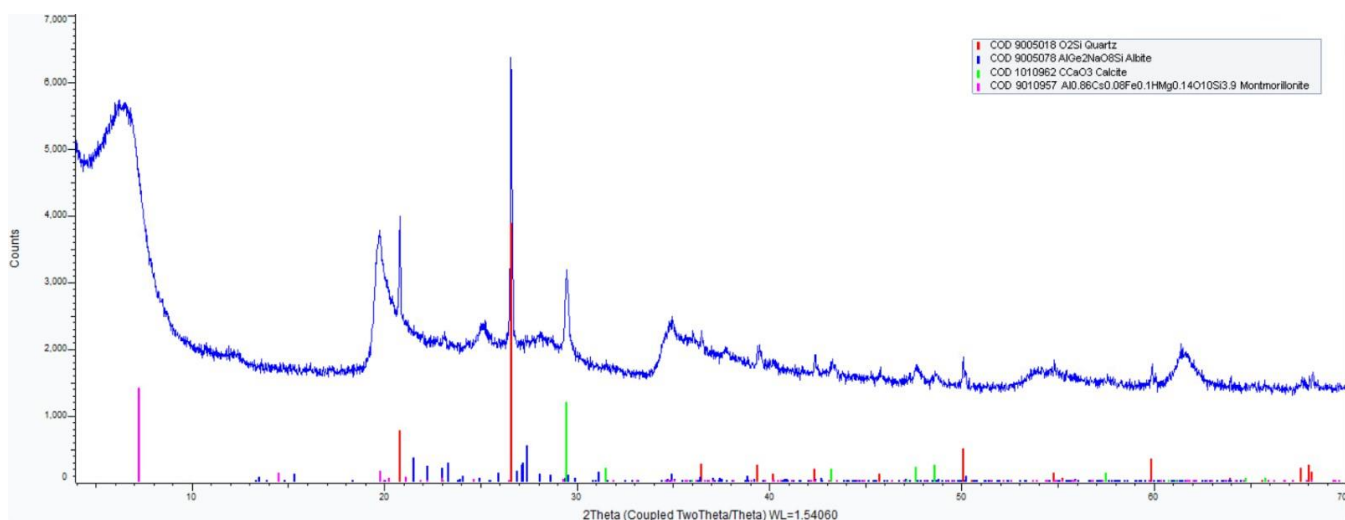
### B03086-2



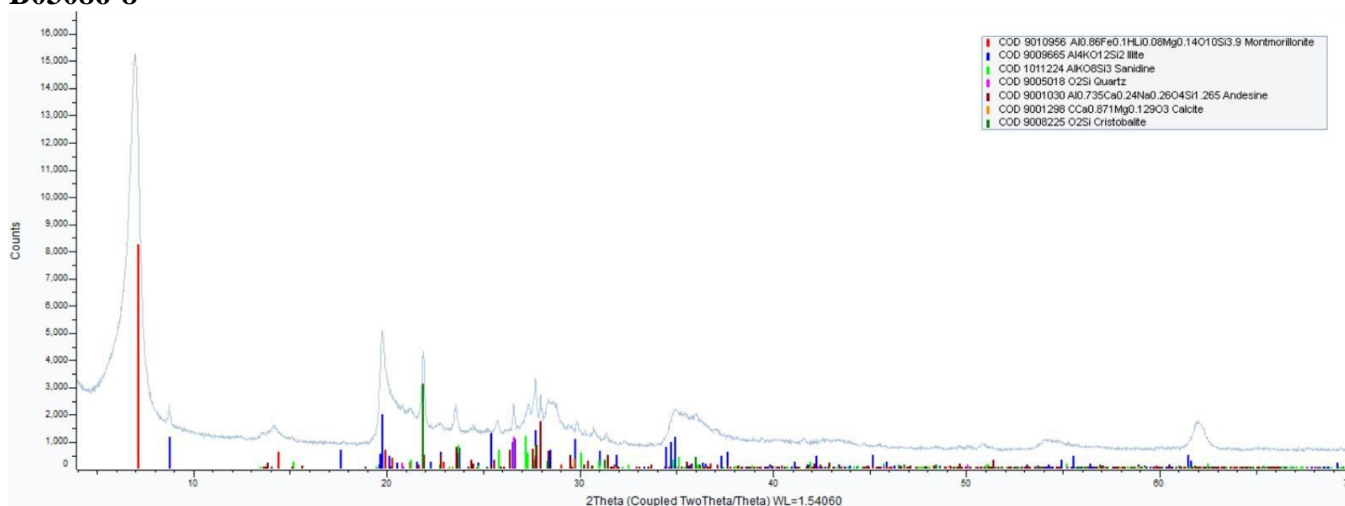
### B03086-3



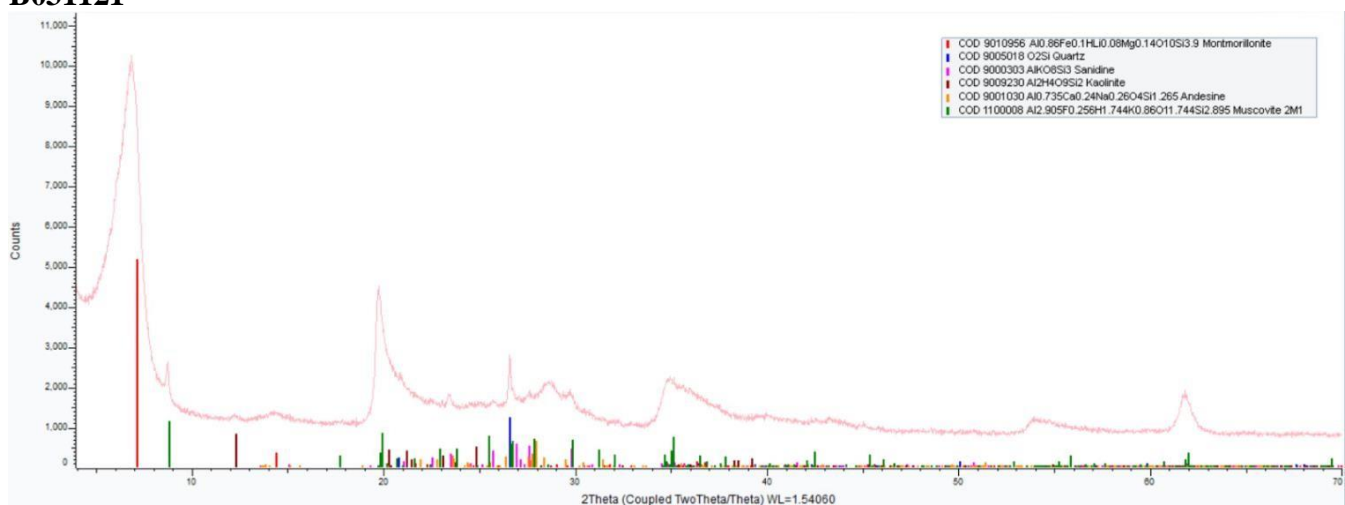
### B03086-5



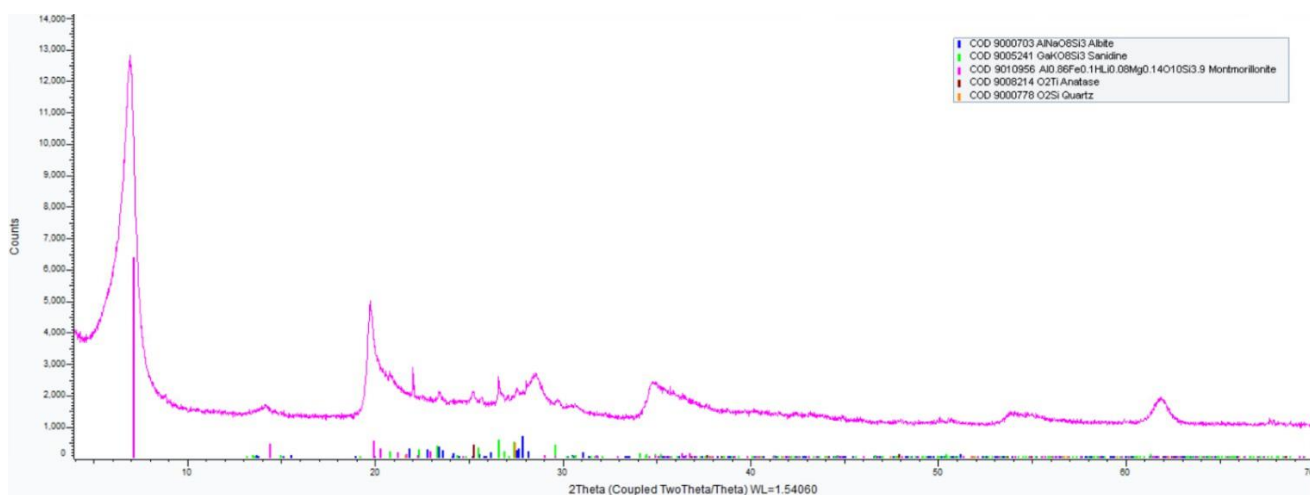
**B03086-8**



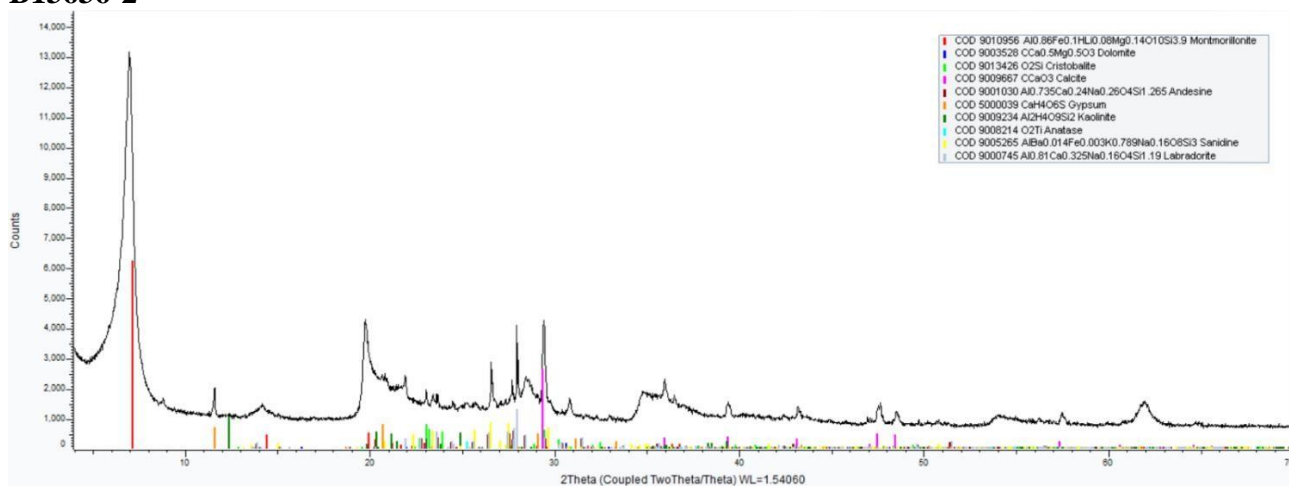
**B031121**



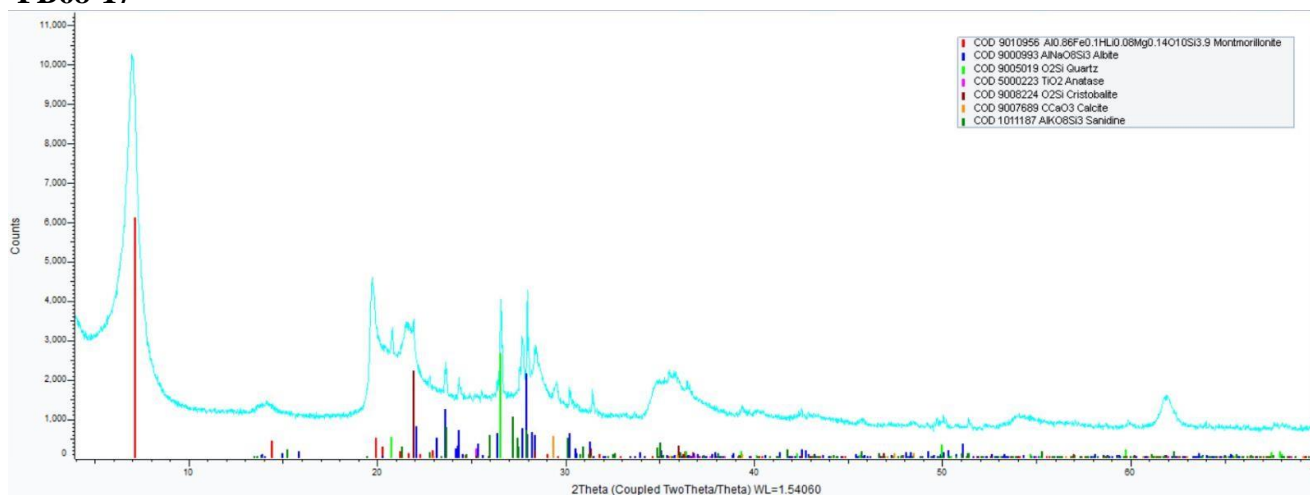
**S08L00**



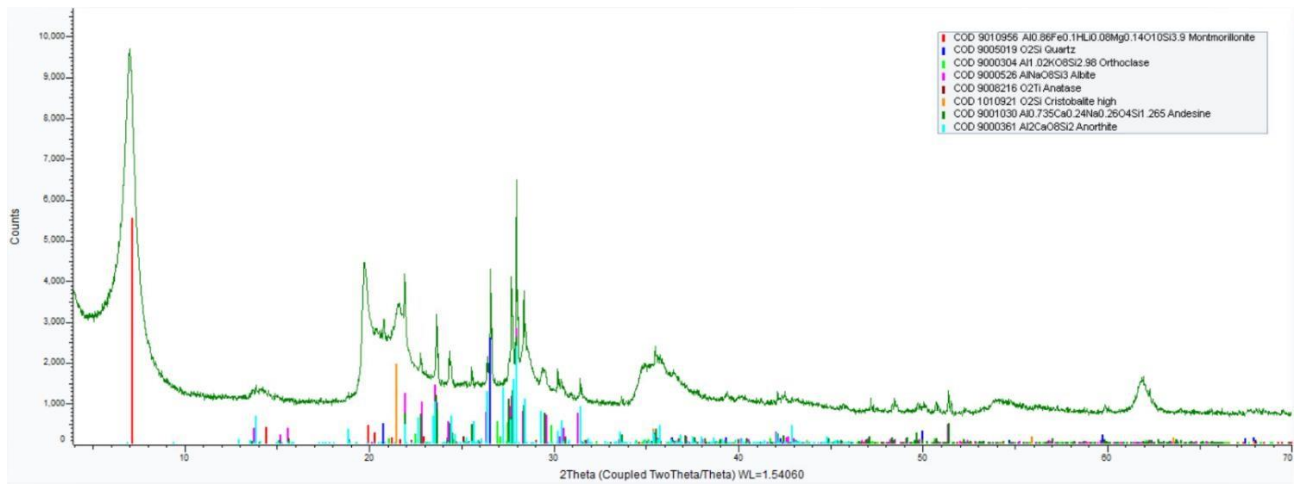
**B13636-2**



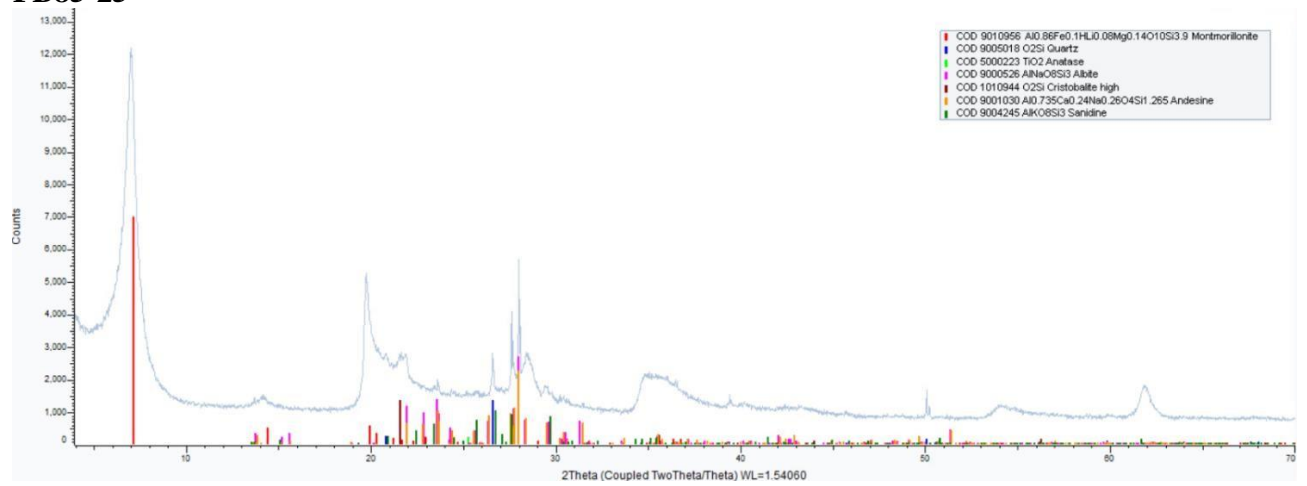
**FB68-17**



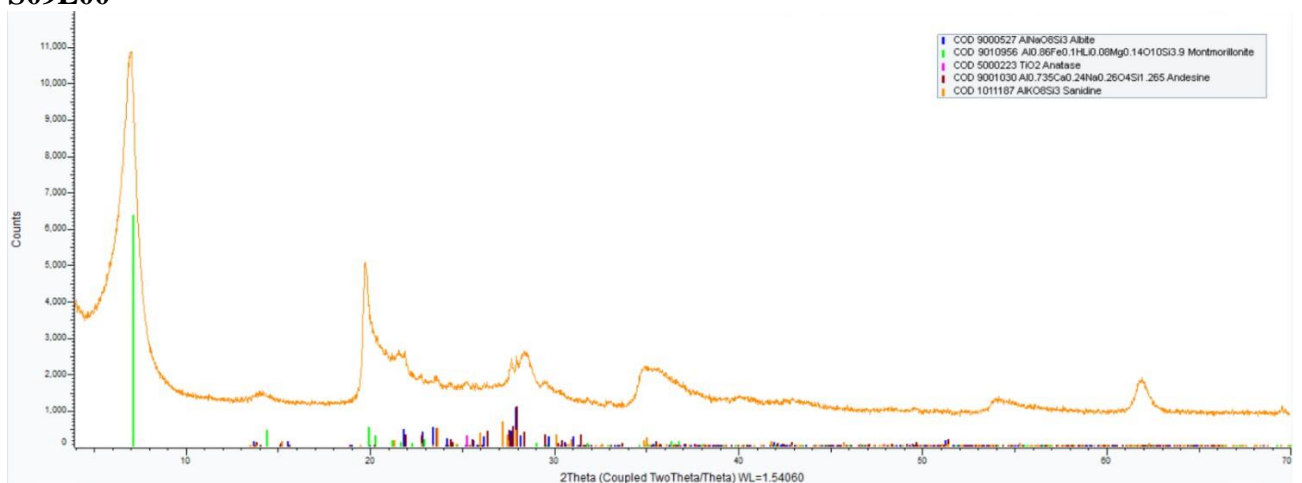
**FB75-16**



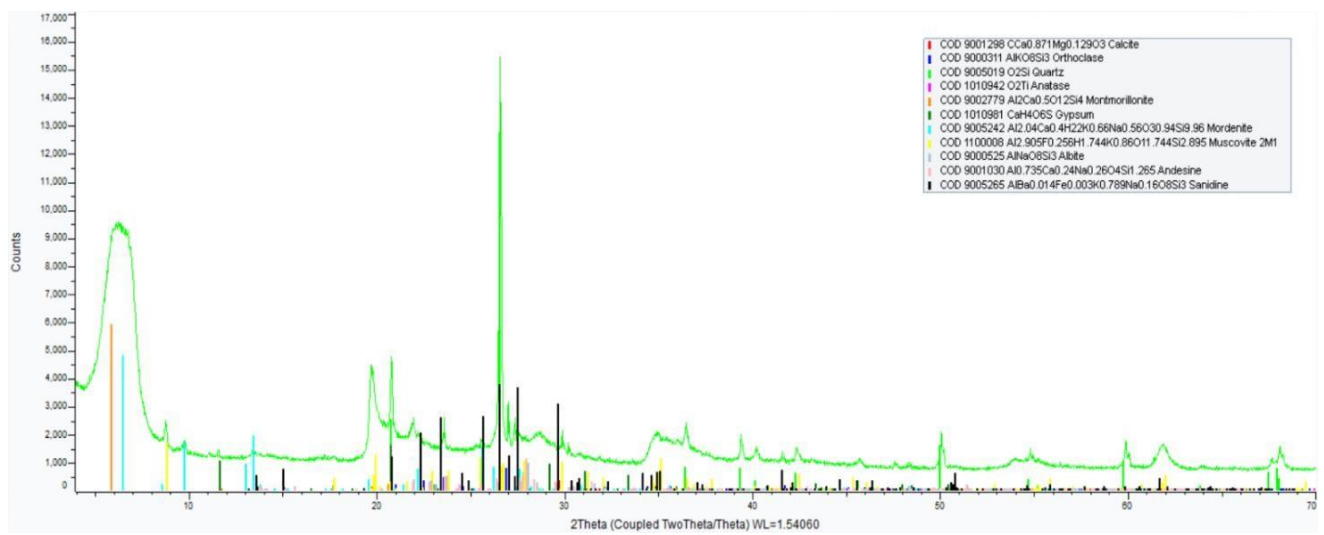
**FB85-25**



**S09L00**



**South Africa (SA)**



## Παράρτημα 3



A/A	Δείγματα	Βαρος Ηθμου (gr)	Βαρος δείγματος πριν (gr)	Ολικό βάρος δείγματος μετά (gr)	Τιμή Plate Test (%)	M.O. Plate Test (%)
1	A2	0,5788	0,5013	2,6278	144,1851187	145,6
		0,585	0,5019	2,6436	147,0412433	
2	B5	0,5939	0,5018	5,6899	754,165006	727,0
		0,5939	0,5007	5,4085	699,8402237	
3	B.17010	0,5938	0,5018	3,5309	323,9139099	327,9
		0,5909	0,5014	3,5689	331,8308736	
4	B.02323/2	0,5948	0,5007	2,8629	191,4319952	191,2
		0,6005	0,5006	2,8602	190,950859	
5	B.03086/3	0,5839	0,5015	4,816	562,1335992	624,8
		0,5936	0,5028	5,4546	687,4303898	
6	B.02323/5	0,5882	0,5011	5,5723	713,5901018	712,9
		0,5974	0,5015	5,5684	712,1635095	
7	B.03112/1	0,5932	0,5013	5,2313	645,2423698	649,9
		0,5959	0,5014	5,2784	654,4874352	
8	B.03086/2	0,5933	0,5016	5,7541	749,023126	748,7
		0,5937	0,5009	5,7446	748,3130365	
9	FB 75/14	0,5939	0,5021	3,0022	201,8920534	245,8
		0,5519	0,5007	3,4377	289,7143998	
10	B.03086/5	0,5922	0,5014	4,2725	455,6641404	451,4
		0,5905	0,5007	4,2261	447,1739565	
11	B.01241	0,5951	0,5029	4,7989	556,8900378	551,9
		0,6086	0,5011	4,7369	546,8768709	
12	B4	0,6355	0,501	3,5298	307,8642715	277,0
		0,582	0,501	3,221	246,2275449	
13	B3	0,5951	0,5005	3,0321	212,2077922	207,0
		0,5783	0,5	2,9789	201,88	
14	SA	0,6109	0,5016	4,4123	486,6826156	485,1
		0,5878	0,5009	4,3921	483,4697544	
15	B2	0,576	0,5002	5,7434	754,4382247	752,2
		0,6034	0,5012	5,7292	749,9002394	
16	Archidona Spain	0,6052	0,5051	3,3012	262,6410612	260,7
		0,5806	0,501	3,267	258,7824351	

Πίνακας 8 Αποτελέσματα μεθόδου Κεραμικής Πλάκας και υπολογισμός προσροφητικής ικανότητας για τα 16 δείγματα

Plate Test	1° set	2° set	3° set	4°set
Βάρος διαβρεγμένου τυφλού (gr)	1,4037	1,4954	1,4864	1,4695

*Πίνακας 9 Διαβρεγμένο βάρος κενού ηθμού για κάθε ομάδα μετρήσεων ως τιμή αναφοράς στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας*

# Βιβλιογραφία

- Aboudi Mana, S. C., Hanafiah, M. M., & Chowdhury, A. J. K. (2017). Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(3), 155–161.
- Ahmed, A. A., Saaid, I. M., & Rashedi, M. (2016). Influence of various cation valence, salinity, pH and temperature on bentonite swelling behaviour. In *AIP Conference Proceedings* (1. Aufl., Bd. 1774, S. 040005). AIP Publishing LLC.
- Anderson, S. J., & Sposito, G. (1991). Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*, 55(6), 1569–1576.
- Bailey, S. W. (1988). *Hydrous Phyllosilicates* (Bd. 19). Mineralogical Society of America.
- Bergaya, F., Lagaly, G., & Vayer, M. (2006). Cation and Anion Exchange. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, & G. Lagaly (Hrsg.), *Handbook of Clay Science* (Bd. 1, S. 979–1001). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01036-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01036-6)
- Bergaya, F., & Vayer, M. (1997). CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12(3), 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00012-4)
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. In *Developments in Clay Science* (Bd. 1, S. 19–86).
- Brown, G., & Brindley, G. W. (1980). X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In G. W. Brindley & G. Brown (Hrsg.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (Bd. 5, S. 305–359). Mineralogical Society. <https://pubs.geoscienceworld.org/minersoc/books/edited-volume/938/chapter/106810687/X-ray-Diffraction-Procedures-for-Clay-Mineral>
- Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review. *Applied Clay Science*, 21, 155–163.
- Chen, Y.-G., Jia, L.-Y., Chen, B., & Cui, Y.-J. (2016). Advances in Experimental Investigation on Hydraulic Fracturing Behavior of Bentonite-Based Materials Used for HLW Disposal. *Environmental Earth Sciences*, 75(9), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5644-z>
- Choo, K. Y., & Bai, K. (2016). The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. *Applied Clay Science*, 126, 153–159.
- Christidis, G. E. (1995). *Origin of the Bentonite Deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece: Geological, Mineralogical and Geochemical Evidence*. 43(1), 63–77. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430108>
- Christidis, G. E. (2012). *Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα*. <https://www.eclass.tuc.gr/courses/MHXOP158/>
- Christidis, G. E., Blum, A. E., & Eberl, D. (2006). Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. 34(1–4), 125–138.
- Christidis, G. E., & Huff, W. D. (2009). Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, 5(2), 93–98.

- Dardir, F. M., Mohamed, A. S., Abukhadra, M. R., Ahmed, E. A., & Soliman, M. F. (2018). Cosmetic and Pharmaceutical Qualifications of Egyptian Bentonite and Its Suitability as Drug Carrier for Praziquantel Drug. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 115, 320–329.
- Eisenhour, D., & Reisch, F. (2006). Bentonite. In J. Elzea Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Barker, & S. T. Krukowski (Hrsg.), *Industrial Minerals & Rocks* (7th edition, S. 357–381). Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Forsmo, S. P. E., Apelqvist, A. J., Björkman, B. M. T., & Samskog, P. O. (o. J.). Binding Mechanisms in Wet Iron Ore Green Pellets with a Bentonite Binder. *Powder Technology*, 169(3), 147–158.
- Fratzl, P., & Weinkamer, R. (2007). Nature's Hierarchical Materials. *Progress in Materials Science*, 52, 1263–1334.
- Gast, R. G. (1977). Surface and colloid chemistry. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Hrsg.), *Minerals in Soil Environments* (S. 27–73). Soil Science Society of America.
- Hassan, M. S., & Abdel-Khalek, N. A. (1998). Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. *Applied Clay Science*, 13(2), 99–115.
- Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In G. M. Do Nascimento (Hrsg.), *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- Lopez-Galindo, A., Viseras, C., & Cerezo, P. (2007). Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36, 51–63.
- Luckham, P., & Rossi, S. (1999). *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. 82(1–3), 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6)
- MacEwan, D. M. C., & Wilson, M. J. (1980). Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals. In G. W. Brindley & G. Brown (Hrsg.), *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (Bd. 5, S. 197–248). Mineralogical Society. <https://pubs.geoscienceworld.org/minersoc/books/edited-volume/938/chapter-abstract/106810572/Interlayer-and-Intercalation-Complexes-of-Clay?redirectedFrom=fulltext>
- Madsen, F. T., & Müller-Vonmoos, M. (1989). *The swelling behaviour of clays*. 4, 143–156.
- Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of Soil Behavior*. Wiley.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C., Jr. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (2. Aufl.). Oxford University Press. <https://global.oup.com/academic/product/x-ray-diffraction-and-the-identification-and-analysis-of-clay-minerals-9780195087130>
- Movahedi, M. M., Alipour, A., Mortazavi, S. A. R., & Tayebi, M. (2014). Production of a Novel Mineral-based Sun Lotion for Protecting the Skin from Biohazards of Electromagnetic Radiation in the UV Region. *Journal of Biomedical Physics and Engineering*, 4(1), 9–12.

- Murray, H. H. (2006). Bentonite Applications. In H. H. Murray (Hrsg.), *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays* (Bd. 2). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S157243520602006X>
- Odom, I. E. (1984). *Smectite clay minerals: Properties and uses*. 311(1517), 391–409. <https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0036>
- Pateiro-Moure, M., ova-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., & Simal-Gándara, J. (2009). Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 769–775.
- Ross, C., & Shannon, E. (1926). *The Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties*. 9(2), 77–96.
- Savic, I. M., Stojiljkovic, S. T., Savic, I. M., & Gajic, D. (2014). Industrial Application of Clays and Clay Minerals. In L. R. Wesley (Hrsg.), *Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications* (S. 379–402). Nova Science Publishers.
- Tian, L., Liu, J., Guo, X., Li, L., & Liu, X. (2013). Effects of Water Saving Materials on Soil Physical Characters and Maize Yield in Loess Plateau. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5(2), 186–191.
- Weaver, C. E., & Pollard, L. D. (1973). *The Chemistry of Clay Minerals* (Bd. 15). Elsevier.
- White, W. A., & Pichler, E. (1959). *Water-Sorption Characteristics of Clay Minerals* (Bd. 266, S. 20). Illinois State Geological Survey. <https://libsysdigi.library.illinois.edu/OCA/Books2013-06/watersorptioncha266whit/watersorptioncha266whit.pdf>
- Wright. (1968). *Meandu Creek Bentonite*. Thorson.
- Yener, N., Bicer, C., Onal, M., & Sarikaya, Y. (2011). Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Clay Science*, 54(1), 47–52.
- Δημήτρου-Ιωάννου, Α. (1992). *Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου*. Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Καραμάνης, Δ. (1997). *Μελέτη της δέσμευσης ραδιενεργών ρύπων από υποστυλωμένα φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά υλικά*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κωστάκης, Γ. (2003). *Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών*. Κωστάκης Γ.
- Λανταβός, Α. (1992). *Καταλυτική δραστηριότητα περοβσκιτών  $LA_{2-x}Sr_xN:O_4$  και σχετικών δομών  $LA-Ni-O$  υποστηριζόμενων σε αδρανή υλικά*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Μακρή, Π. (2011). *ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ*. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσακίρης. (2009). *Παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη*.

