



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**« Μελέτη της επίδρασης του χημισμού του αρχικού πετρώματος
στη χημική σύσταση των σμηκτιτών που απαντούν στους
μπεντονίτες »**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ Ζ. ΚΟΚΙΔΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή:

Χρηστίδης Γ. (Επιβλέπων)

Μαρκόπουλος Θ. (Καθηγητής)

Περδικάτσης Β. (Καθηγητής)

Χανιά
Σεπτέμβριος ,2006

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε κάτω από την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Γεώργιου Χρηστίδη του τμήματος μηχανικών ορυκτών πόρων του πολυτεχνείου Κρήτης .

Σκοπός της εργασίας αυτής η μελέτη της επίδρασης του χημισμού του αρχικού πετρώματος στη χημική σύσταση των σμηκτιτών που απαντούν στους μπεντονίτες. Πιο συγκεκριμένα στόχος της όλης διαδικασίας είναι γνωρίζοντας τη χημική σύσταση ενός σμηκτίτη να μπορεί να αναγνωρισθεί ή να προβλεφθεί κατά προσέγγιση η χημική σύσταση του αρχικού πετρώματος από το οποίο αυτός προήλθε. Για το λόγω αυτό συλέχθησαν ,χημικοί τύποι ,δειγμάτων σμηκτίτη από διάφορες περιοχές, οι οποίοι στη συνέχεια ταξινομήθηκαν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση (όξινα, βασικά ,ενδιάμεσα). Επίσης έγιναν διάφοροι τύποι διαγραμμάτων μεταξύ των στοιχείων των χημικών τύπων των σμηκτικών έτσι ώστε να φανεί ,εάν υπάρχει, κάποια αλληλοσυσχέτιση μεταξύ των ομάδων των σμηκτιτών (όξινα, βασικά ,ενδιάμεσα).

Τέλος έγινε χρήση της διαχωριστικής συνάρτησης του προγράμματος SYSTAT 8.0 το οποίο θεωρήθηκε το πλέον κατάλληλο για το σκοπό αυτό.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ	4
1.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	4
1.2	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	5
1.3	ΓΕΝΕΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ (Grim & Guven, 1978).....	6
1.3.1	Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων	6
1.3.2	Υδροθερμική εξαλλοίωση μπεντονιτών	8
1.3.3	Δευτερογενής εξαλλοίωση μπεντονιτών	10
1.3.4	Ποικίλοι τρόποι γένεσης μπεντονιτών	11
1.4	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	12
1.4.1	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.(I.O.I).....	13
1.4.2	Η διόγκωση και η ενυδάτωση.....	14
1.4.3	Συνδετική ικανότητα.....	16
1.4.4	Ικανότητα αιώρησης – Διασπαρτότητα	17
1.4.5	Υψηλό ιξώδες και θιξοτροπία.....	17
1.4.6	Ρεολογικές ιδιότητες.....	18
1.4.7	Μέγεθος κρυστάλλων- ειδική επιφάνεια	18
1.5	ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	20
1.5.1	Πολφoί γεωτρήσεων	22
1.5.2	Χυτήρια.....	23
1.5.3	Σφαιροποίηση ζωοτροφών και σιδήρου	24
1.5.4	Φαρμακευτικά είδη , καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές.....	24
1.5.5	Βιομηχανία χρωμάτων	25
1.5.6	Άμμοι υγιεινής	25
1.5.7	Βιομηχανία χαρτιού	25
1.5.8	Γεωργία	26
1.5.9	Έργα πολιτικού μηχανικού	26
1.5.10	Επεξεργασία ποτών.....	26
1.5.11	Διαύγαση φυτικών ελαίων	27
1.5.12	Περιβαλλοντικά θέματα.....	27
2	ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ	30
2.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	30
2.2	ΔΟΜΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ	31
2.3	ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΜΕΚΤΙΤΗ	34
2.3.1	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα	34
2.3.2	Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας	35
2.4	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΣΜΗΚΤΙΤΗ	36
3	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	38
3.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	38
3.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ	43
3.2.1	Μπετονίτες της περιοχής Black Hill.....	43
3.2.2	Μπετονίτες της περιοχής των Βραχωδών Ορέων (Αριζόνα).....	45

3.2.3	Μπετονίτες στη περιοχή ακτών του κόλπου του Μεξικού (Μισισισσιπή, Τέξας)	46
3.2.4	Μπετονίτες στην περιοχή της Αλγερίας και του Μαρόκο	47
3.2.5	Μπετονίτες στην περιοχή της Αγγλίας	48
3.2.6	Μπετονίτες στη περιοχή της Ισπανίας	49
3.2.7	Μπετονίτες στην περιοχή της Πρώην Σοβιετικής Ένωσης	50
3.2.8	Μπετονίτες στη περιοχή της Ινδίας	51
3.2.9	Μπετονίτες στην περιοχή της Κύπρου	51
3.2.10	Μπετονίτες στην Ελλάδα	52
4	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	58
4.1	ΓΕΝΙΚΑ	58
4.2	ΕΡΜΗΝΕΙΑ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	64
4.3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ	76
4.4	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΡΑΒΔΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	83
5	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (SYSTAT 8.0)	86
5.1	ΓΕΝΙΚΑ	86
5.2	Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΚΑΝΟΝΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΔΥΟ ΟΜΑΔΩΝ	87
5.3	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΔΥΟ ΟΜΑΔΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΝΟΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ	89
5.4	ΚΛΙΜΑΚΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ	91
5.5	Η ΛΟΓΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΤΟΥ FISHER	92
5.6	ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΕ Κ ΟΜΑΔΕΣ	94
5.7	ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ FISHER ΣΕ Κ ΟΜΑΔΕΣ	95
5.8	ΑΛΛΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΟΜΑΔΩΝ	96
5.9	ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ SYSTAT 8.0	98
5.9.1	Γενικά για το SYSTAT 8.0	98
5.9.2	Επεξεργασία δεδομένων με το SYSTAT 8.0	98
5.9.3	Αποτελέσματα – Επεξήγηση αποτελεσμάτων της διαχωριστικής ανάλυσης	104
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑ	113
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	115

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ – ΣΧΗΜΑΤΩΝ – ΠΙΝΑΚΩΝ

Εικόνα 2.2-1: Δομή του σμηκτίτη	32
Εικόνα 5.9-1: Η εισαγωγική οθόνη του SYSTAT 8.0	98
Εικόνα 5.9-2: Η αρχική οθόνη εισαγωγής δεδομένων του SYSTAT 8.0	99
Πίνακας 1.5-1: Χρήσεις μπεντονιτών	21
Πίνακας 2.2-1: Δομή των σμηκτιτών	33
Πίνακας 2.4-1: Ορολογία που χρησιμοποιείτε για το χαρακτηρισμό υλικών πλούσιων σε σμηκτίτη (Γ. Χρηστίδης, 2000).	37
Πίνακας 3.1-1: Συνοπτική παρουσίαση δειγμάτων ‘RALPH E. GRIM & NECIP GUVEN BENTONITES’	39
Πίνακας 4.1-1: Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από όξινα πετρώματα	60
Πίνακας 4.1-2 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από όξινα πετρώματα (Πίνακας Β ‘συνέχεια’).	60
Πίνακας 4.1-3 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από βασικά πετρώματα	61
Πίνακας 4.1-4 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα (Πίνακας Α)	62
Πίνακας 4.1-5 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα (Πίνακας Β)	63
Πίνακας 5.9-1: Εισαγωγή δεδομένων	100
Πίνακας 5.9-2: Πίνακας δεδομένων του SYSTAT 8.0 με τους αντίστοιχους κωδικούς των δειγμάτων	102
Πίνακας 5.9-3: Αριθμός τιμών σε κάθε γκρουπ (group frequencies)	104
Πίνακας 5.9-4: Μέσες τιμές (group means)	104
Πίνακας 5.9-5: Πίνακας συνδιακύμανσης (Pooled within covariance matrix -- df= 72)	104
Πίνακας 5.9-6: Πίνακας συσχετίσεων μεταξύ των στοιχείων σε κάθε ομάδα (Within correlation matrix)	105
Πίνακας 5.9-7: Συνολικός πίνακας συνδιακύμανσης (Total covariance matrix -- df= 74)	105
Πίνακας 5.9-8: Πίνακας συσχετίσεων των στοιχείων συνολικά (Total correlation matrix)	105
Πίνακας 5.9-9: Πίνακας των λόγων διακύμανσης μεταξύ των ομάδων (Between groups F-matrix -- df= 5 68)	106
Πίνακας 5.9-10: Πίνακας κανονικοποιημένων τιμών (Classification functions)	106
Πίνακας 5.9-11: Μεταβλητή , F-to-remove, ανοχή (Variable, F-to-remove ,Tolerance)....	106
Πίνακας 5.9-12: Πίνακας ταξινόμησης {Classification matrix (cases in row categories classified into columns)}	107
Πίνακας 5.9-13: Τυποποιημένοι συντελεστές της κανονικοποιημένης διαχωριστικής συνάρτησης (Canonical discriminant functions).	108
Πίνακας 5.9-14: Πίνακας συμβολής του κάθε στοιχείου στο διαχωρισμό (Canonical discriminant functions -- standardized by within variances).	108

Πίνακας 5.9-15: Πίνακας κανονικοποιημένων τιμών (Canonical scores).....	109
Σχήμα 1.4-1: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμηκτιτών.....	18
Σχήμα 1.5-1: Προσρόφηση οργανικών ρύπων σε οργανική άργιλο.....	28
Σχήμα 2.1-1: Δομή σμηκτίτη σε διόγκωση.....	30
Σχήμα 3.2-1: Ορίζοντες μπεντονίτη στους σχηματισμούς του New Castle, στο Mowry και του Belle Fourche (Grim & Guven, 1978)	43
Σχήμα 3.2-2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας (Christidis et al 1995).	53
Σχήμα 3.2-3: Σχηματική αναπαράσταση οριζόντων των αντιπροσωπευτικών αποθέσεων μπεντονίτη της Μήλου: α) Κοίτασμα Κουφή: 1= πράσινος βασικός μπεντονίτης που προέρχεται από μια ηφαιστειακή τόφο λάπλου, 2= γαλαζοπράσινος μπεντονίτης με πορφυριτική σύσταση, 3=κίτρινος μπεντονίτης. b) Κοίτασμα Αγκεριά: 4=μπλε-πράσινος πλαστικός μπεντονίτης, 5= ανοιχτόχρωμος κίτρινος μπεντονίτης, 6=κιτρινωπός μπεντονίτης με στρώματα οπάλιου-CT, 7= γκρίζος μπεντονίτης. c) Κοίτασμα Άσπρο χωριό: 8 = γαλαζοπράσινος μπεντονίτης με σύσταση 'brocken tuff', 9= ρόδινο-κοκκινωπός μπεντονίτης, 10= γκρίζο μπεντονίτης, 11= κιτρινωπός μπεντονίτης με στρώματα οπαλίου στα ανώτερα τμήματα (Christidis, et al, 1995).	54
Σχήμα 5.8-1 : Δένδρο παλινδρόμησης και ταξινόμησης	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΕΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η έννοια του μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1898 από τον Αμερικανό γεωλόγο Knight για να περιγράψει μια άργιλο που βρέθηκε στην περιοχή Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α. Τον εικοστό αιώνα παρατηρήθηκε από γεωλόγους ότι οι μπεντονίτες συνήθως παρουσιάζονται με μορφή εκτεταμένων στρωμάτων ηλικίας Κρητιδικού-Τριτογενούς που προέκυψαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού. Το βασικό του συστατικό το οποίο είναι ο καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει τις ιδιότητες του μπεντονίτη είναι το αργιλικό ορυκτό μοντμοριλλονίτης ο οποίος έχει πάρει το όνομά του από μια εμφάνιση στο Montmorillon της νότιας Γαλλίας.

Στο παγκόσμιο συνέδριο Αργίλων στη Μαδρίτη δόθηκε από τον R.E.GRIM ο ευρέως αποδεκτός ορισμός του μπεντονίτη. Σύμφωνα με αυτόν, ως μπεντονίτης χαρακτηρίζεται μια άργιλος πλούσια σε ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη, με κυριότερο αντιπρόσωπό της τον μοντμοριλλονίτη, στα οποία οφείλονται οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη.

Ο μπεντονίτης είναι μια άργιλος που έχει σχηματιστεί από την επί τόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας η οποία αποτελείται από ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη. Ανάλογα με τη φύση της γένεσης τους οι μπεντονίτες περιέχουν ποικίλα σύνδρομα ορυκτά όπως χαλαζία, άστριο, οπάλιο - CT και γύψο. Η παρουσία των σύνδρομων αυτών ορυκτών μπορεί να επηρεάσει την βιομηχανική αξία του κοιτάσματος θετικά ή αρνητικά ανάλογα με την εφαρμογή .

Ένα κύριο χαρακτηριστικό του μπεντονίτη είναι οι κολλοειδείς ιδιότητες που εμφανίζει κατά την επαφή του με το νερό δημιουργώντας ένα πηκτώδες και ιξώδες ρευστό. Παράλληλα αυξάνεται, τις περισσότερες φορές και ο όγκος του κατά την επαφή του με το νερό. Ο μπεντονίτης είναι μια πολύτιμη πρώτη ύλη λόγω των ειδικών ιδιοτήτων του όπως προσρόφηση ύδατος, ενυδάτωση, διόγκωση, ιξώδες και θιξοτροπία.

1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Ο μοντμοριλλονίτης είναι το σημαντικότερο συστατικό των μπεντονιτών. Συχνά σε διαφορετικές θέσεις μέσα στο ίδιο κοιτάσμα έχουμε και αλλαγή της χημικής σύστασης, της κατανομής φορτίου του σμηκτίτη. Έτσι, οι μπεντονίτες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1) Ως προς τη γένεσή τους χωρίζονται ως εξής (Κωστάκης 2003):

α) Ηφαιστειογενείς - Ιζηματογενείς:

Οι μπεντονίτες αυτοί προέρχονται από υελώδεις τόφφους που αποτέθηκαν σε λιμναίες και θαλάσσιες λεκάνες και δημιουργούνται επί τόπου (in situ).

β) Ηφαιστειογενείς - Υδροθερμικοί:

Οι μπεντονίτες αυτοί προκύπτουν από υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων. Πρόκειται για μικρά κοιτάσματα με πολύ καλή ποιότητα.

γ) Κοιτάσματα μπεντονίτη τα οποία προέρχονται από αποσάθρωση in situ. Αυτά τα κοιτάσματα είναι μικρά και παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις στην ποιότητα.

δ) Μπεντονίτες που προέρχονται από έκπλυση ζωνών αποσάθρωσης και μεταφοράς, με απόθεση του υλικού. Τα κοιτάσματα αυτά είναι πάρα πολύ καλής ποιότητας.

2) Με βάση το βαθμό διόγκωσης οι μπεντονίτες ταξινομούνται σε :

α) Νατριούχους ή διογκούμενους: οι μπεντονίτες αυτοί διογκώνονται σχηματίζοντας ένα είδος πηκτώματος όταν υπάρχει περίσσεια νερού. Κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους είναι το Na^+ .

β) Ασβεστούχους ή μη διογκούμενους : αυτοί δεν διογκώνονται όπως οι νατριούχοι και όταν βρεθούν σε περίσσεια νερού καθιζάνουν γρήγορα. Κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους είναι το Ca^+ ή το Mg .

1.3 ΓΕΝΕΣΗ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ (Grim & Guven, 1978)

Οι διάφοροι τρόποι που δημιουργούνται οι μπεντονίτες είναι οι εξής:

- Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων.
- Υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων .
- Δευτερογενής εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων.
- Διάφοροι τρόποι γένεσης.

1.3.1 Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων

Είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος γένεσης των μπεντονιτών. Στους μπεντονίτες αυτής της προέλευσης παρατηρούνται τεμάχια ηφαιστειακού γυαλιού ή άλλων δομών της μητρικής τέφρας, χαρακτηριστικά μη αργιλικά ορυκτά πυριγενούς προέλευσης και σε ορισμένες περιπτώσεις βαθμιαία μετάβαση σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας ή τόφφων. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει γίνει μεταφορά και απόθεση της εξαλλοιωμένης τέφρας σε μικρή απόσταση χωρίς να υπάρχουν σημαντικές κλαστικές προσμίξεις, όπως στην Παταγονία της Αργεντινής .

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα μπεντονιτών τα οποία δημιουργήθηκαν από επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας είναι αυτά της Κρητιδικής περιόδου στην περιοχή Wyoming και Montana των Η.Π.Α. Άλλες περιοχές όπου εμφανίζονται τέτοια κοιτάσματα είναι η Αριζόνα , το Τέξας και η Καλιφόρνια . Επιπροσθέτως τέτοιες εμφανίσεις κοιτασμάτων υπάρχουν στη Γερμανία, την πρώην Σοβιετική ένωση, την Αγγλία την πρώην Γιουγκοσλαβία, το Μαρόκο και την Ελλάδα. Παρ' όλο που όλοι αυτοί οι μπεντονίτες έχουν κοινό τρόπο γένεσης παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές, στη χημική σύσταση στο είδος του σμηκτίτη και στο ποσοστό των αυθιγενών μη αργιλικών ορυκτών όπως ζεόλιθοι και χριστοβαλίτης με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαφορές στις φυσικές ιδιότητες , στις ρεολογικές ιδιότητες καθώς και στις ιδιότητες διόγκωσης .

Το περιβάλλον εξαλλοίωσης ηφαιστειακού γυαλιού ποικίλλει πράγμα που φαίνεται από το ευρύ φάσμα των σχετικών ιζηματογενών στρωμάτων. Η εξαλλοίωση λαμβάνει χώρα συνήθως σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον, έτσι όπως φαίνεται στους μπεντονίτες του Wyoming του Τέξας της Αγγλίας και της Γερμανίας. Η εξαλλοίωση σε γλυκό νερό είναι σπανιότερη και εμφανίζεται στους μπεντονίτες της Ρουμανίας, της Νέας Ζηλανδίας και της Σουηδίας. Στους μπεντονίτες της Αυστραλίας και του Καναδά η εναλλαγή του μπεντονίτη με γαιάνθρακες δείχνει ότι η εξαλλοίωση της τέφρας ή του τόφφου μπορεί να γίνει σε περιβάλλον σχηματισμού γαιανθράκων.

Σε ορισμένες περιοχές όπως στην Αργεντινή και τον Καναδά, οι μπεντονίτες βρίσκονται σε ενότητες που περιέχουν θαλάσσια και μη θαλάσσια ιζήματα. Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι το περιβάλλον δημιουργίας δεν είναι καθοριστικής σημασίας. Κατά την διαδικασία της εξαλλοίωσης το θαλάσσιο περιβάλλον βοηθά στο να προσφέρει το απαραίτητο νερό για την ενυδάτωση της τέφρας ή του τόφφου σε σμηκτίτη.

Οι περισσότεροι μπεντονίτες σχηματίζονται από τέφρα της οποίας η σύσταση κυμαίνεται από ρυολιθική ως δακτιτική με τους λατίτες να επικρατούν. Γενικά η σύσταση των μπεντονιτών κυμαίνεται από ρυολιθική ως βασαλτική. Η διαδικασία της εξαλλοίωσης φαίνεται ότι ευνοείται από ένα μικρό ποσοστό μαγνησίας (5-10%) ενώ ένα μεγάλο ποσοστό πυριτίου (70%) δεν ευνοεί την συγκεκριμένη διαδικασία. Η σύνθεση της τέφρας είναι σημαντική στη ρύθμιση της σύστασης του σμηκτίτη που δημιουργείται. Βασιζόμενος σε αυτό ο Paterson το 1955 απέδειξε ότι η ιοντοεναλλαγή οφείλεται στη σύνθεση της τέφρας. Επίσης η μετατροπή της ηφαιστειακής τέφρας σε σμηκτίτη είναι ανάλογη προς την περιεκτικότητα της σε μαγνήσιο.

Η ηφαιστειακή τέφρα δεν εξαλλοιώνεται πάντα σε μπεντονίτη. Αυτό φαίνεται στις εναλλαγές μπεντονίτη και μη εξαλλοιωμένης τέφρας στην Αργεντινή, στην περιοχή Cheto στην Αριζόνα και γενικά σε περιοχές που υπάρχει μη εξαλλοιωμένη τέφρα στη γεωλογική στήλη.

Η διαδικασία της εξαλλοίωσης είναι ουσιαστικά αφυέλωση της τέφρας δηλαδή ενυδάτωση και κρυστάλλωση του σμηκτίτη γύρω από πολλούς πυρήνες. Η εξαλλοίωση συνοδεύεται από απώλεια αλκαλίων. Γενικά η εξαλλοίωση συνοδεύεται από έκπλυση των συστατικών της τέφρας.

Γενικά η εξαλλοίωση της τέφρας σε σμηκτίτη γίνεται σχεδόν ταυτόχρονα με τη συσσώρευση του πυριγενούς υλικού και σταματάει μόλις ο σμηκτίτης σχηματιστεί. Τέτοια παραδείγματα κοιτασμάτων τα οποία δημιουργούνται από ταυτόχρονη εξαλλοίωση της τέφρας, είναι οι αποθέσεις του Cherry Lease στο Τέξας οι οποίες περιέχουν ορίζοντες χαλαρής άμμου από τους υπερκείμενους σχηματισμούς, οι οποίοι εμφανίζουν μια βαθμιαία μετάβαση προς τον μπεντονίτη. Στην περιοχή του Μισισιπή παρατηρείται βαθμιαία μετάβαση του μπεντονίτη προς τα πάνω σε γλαυκονιτική άμμο, που περιέχει κονδύλους μπεντονίτη, οι οποίοι υποδεικνύουν τη γρήγορη εξαλλοίωση της τέφρας.

Η διαδικασία της αφυέλωσης πραγματοποιείται γενικά με την παρουσία νερού και δεν μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα επιφανειακών διεργασιών διάβρωσης. Οι διαδικασίες διάβρωσης δεν οδηγούν στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου αργιλικού πετρώματος. Παρ' όλα αυτά οι σμηκτίτες μπορούν να σχηματιστούν από ορισμένους τύπους μητρικών πετρωμάτων μέσω της διαδικασίας της αποσάθρωσης κάτω από ορισμένες κλιματολογικές και

τοπογραφικές συνθήκες. Οι μπεντονίτες της Αργεντινής και της Αυστρίας έχουν σχηματιστεί από αποσάθρωση. Επίσης ο χαρακτήρας του μπεντονίτη επηρεάζεται από τη δευτερογενή επιφανειακή εξαλλοίωση που ακολουθεί την αφυέλωση. Τέτοια παραδείγματα είναι οι μπεντονίτες της Pembina του Καναδά, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες του Αζερμπαϊτζάν και οι μπεντονίτες των όξινων Ιαπωνικών γαιών.

Ο χριστοβολίτης ο οποίος υπάρχει σε πολλούς μπεντονίτες είναι προϊόν αφυέλωσης και δεν αποτελεί συστατικό της τέφρας. Ορισμένα παραδείγματα μπεντονιτών που περιέχουν χριστοβαλίτη είναι οι μπεντονίτες Helms του Τέξας, οι μπεντονίτες του Wyoming οι μπεντονίτες της Αλάσκας και οι Ελληνικοί μπεντονίτες.

Οι ζεόλιθοι είναι και αυτοί προϊόντα αφυέλωσης του γυαλιού. Σύμφωνα με τον Deffeyes (1959) ο σχηματισμός των ζεολίθων ευνοείται από ένα περιβάλλον υψηλής αλατότητας. Οι ζεόλιθοι εμφανίζονται κυρίως σε μια τέφρα η οποία είναι πλούσια σε αλκάλια.

1.3.2 Υδροθερμική εξαλλοίωση μπεντονιτών

Η υδροθερμική εξαλλοίωση είναι ένας άλλος τρόπος δημιουργίας των μπεντονιτών. Τα κοιτάσματα αυτά παρουσιάζονται με ένα μεγάλο εύρος εμφανίσεων στη φύση. Επίσης ένα άλλο χαρακτηριστικό τους και η διατήρηση των δομών του μητρικού πετρώματος. Χαρακτηριστικά κοιτάσματα εμφανίζονται στην Αλγερία, την Ισπανία, την Ελλάδα και την Ουγγαρία.

Το μοναδικό προϊόν της εξαλλοίωσης είναι συνήθως ο σμηκτίτης. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζονται, σε μικρές ποσότητες, και άλλα αργιλικά ορυκτά, όπως αλλοϋσίτης σε μπεντονίτες της Αλγερίας αλλά και αλλοϋσίτης με αλλοφανή, σε κάποιους μπεντονίτες της Ιαπωνίας. Είναι εξακριβωμένο, ότι μέσω της υδροθερμικής εξαλλοίωσης σε μεταμορφωμένα, πυριγενή ή ιζηματογενή πετρώματα, σχηματίζονται διάφορα αργιλικά ορυκτά. Μέσω αυτής της διαδικασίας, έχουν σχηματιστεί αργιλικά ορυκτά στις περιοχές των θερμών πηγών του Εθνικού Πάρκου του Yellowstone στο Wyoming των Η.Π.Α, στην Ισλανδία και στη Νέα Ζηλανδία. Κατά τη διαδικασία της υδροθερμικής εξαλλοίωσης, δημιουργείται μία αλληλουχία αργιλικών ορυκτών τα οποία εμφανίζονται μακριά από την πηγή, όπως συμβαίνει στην απόθεση βασικών μετάλλων στο Butte της Μοντάνα και στις θερμές πηγές της Νέας Ζηλανδίας. Στην περιοχή Eureka της Utah των Η.Π.Α, ο αλλοϋσίτης έχει αναπτυχθεί στη θέση ενός ανθρακικού πετρώματος.

Υπάρχουν πολλά παράδειγμα μπεντονιτών που δημιουργήθηκαν απο υδροθερμική εξαλλοίωση. Τα κυριότερα κοιτάσματα συναντώνται στο Lalla Maghniis κοντά στο Oran της Αλγερίας, όπου έχει πραγματοποιηθεί εξαλλοίωση ενός ρυολιθικού βυσμαλίθου σε σμηκτίτη. Ο καολινίτης σε αυτήν την περίπτωση καλύπτει ένα 20% σαν προϊόν εξαλλοίωσης. Την υδροθερμική εξαλλοίωση πιστεύεται ότι προκάλεσε η κυκλοφορία πλούσιου σε μαγνήσιο νερού, πιθανότατα μετεωρικού, με αποτέλεσμα την απόθεση μαγνησίου και την απόπλυση πυριτικών αλάτων και αλκαλίων. Με αυτόν τον τρόπο, διατηρείται η ρυολιθική δομή και ο όγκος παραμένει αμετάβλητος στο προϊόν της εξαλλοίωσης.

Μία από τις πιο παλιές αποθέσεις υδροθερμικών μπεντονιτών είναι αυτή στο Tomesti της Ρουμανίας. Το μητρικό πέτρωμα στην περίπτωση αυτή είναι ένας λιπαρίτης, του οποίου η αρχική σύσταση διατηρείται. Η υδροθερμική προέλευση αυτού του κοιτάσματος αποδεικνύεται από το βάθος της εξαλλοίωσης.

Στην Αρμενία έχει δημιουργηθεί μπεντονίτης από υδροθερμική εξαλλοίωση πορφυριτικών πετρωμάτων ανδεσιτικής-βασαλτικής σύστασης. Ο μπεντονίτης περιέχει υπολείμματα πορφυριτικών πετρωμάτων και σε κάποια σημεία εμφανίζει μεταβάσεις στο μητρικό πέτρωμα. Έτσι συμπεραίνεται ότι η φύση των υδροθερμικών διαλυμάτων πρέπει να είναι αλκαλική για να ευνοείται ο σχηματισμός σμηκτίτη.

Επίσης η προέλευση των μπεντονιτικών αργίλων της Askana, στη Γεωργία αποδίδεται σε υδροθερμική εξαλλοίωση πυροκλαστικών πετρωμάτων. Ορισμένοι μπεντονίτες κοντά στην Almeria της μεσογειακής ακτής της Ισπανίας προέρχονται από υδροθερμικά εξαλλοιωμένο τραχείτη. Και σε αυτήν την περίπτωση η υφή του μητρικού πετρώματος διατηρείται και το βάθος της εξαλλοίωσης παίζει σημαντικό ρόλο. Επίσης μερικοί ιταλικοί μπεντονίτες έχουν σχηματιστεί με υδροθερμική εξαλλοίωση και συνήθως το πιο εξαλλοιωμένο υλικό βρίσκεται στο κέντρο της ζώνης εξαλλοίωσης.

Ο Ιταλικός μπεντονίτης από το νησί Ponza προήλθε από την εξαλλοίωση ρυολιθικού υαλώδους τόφφου με υδροθερμικές διαδικασίες, που συνδέονται με τα τελευταία στάδια της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Η υδροθερμική δράση αποδεικνύεται από την κατανομή των προϊόντων της εξαλλοίωσης. Σε μερικές περιπτώσεις η εξαλλοίωση είναι μία αρκετά απλή χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει με τον εκτορίτη στο Hector της Καλιφόρνια, όπου διαλύματα που μεταφέρουν πυριτικά άλατα, λίθιο και φθόριο, έχουν αντιδράσει με ανθρακικά ορυκτά, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του αργιλικού ορυκτού.

Σε άλλες περιπτώσεις τα υδροθερμικά διαλύματα έχουν διαρρεύσει μέσω του μητρικού πετρώματος μετασχηματίζοντάς το, μέσα από πολύπλοκες αντιδράσεις, σε σμηκτίτη, ενώ ταυτόχρονα διατηρείται η δομή του αρχικού

μητρικού υλικού. Μέσω της διαδικασίας αυτής προκαλείται ενυδάτωση και εμπλουτισμός του πετρώματος με μαγνήσιο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι υδροθερμικές διαδικασίες εξαλλοίωσης μπορεί να επικάλυψαν τις διεργασίες αφυέλωσης, όπως συνέβη στους μπεντονίτες της Κοιλάδας Amargosa της Νεβάδα. Στο σχηματισμό αυτών των μπεντονιτών, που έχουν προέλθει από υδροθερμικές διεργασίες, η αποσάθρωση δεν έχει παίξει σημαντικό ρόλο. Αυτό αποδεικνύεται από το βάθος εξαλλοίωσης, την απουσία κατακόρυφων μεταβολών στη σύνθεση και την απουσία οποιουδήποτε εδαφικού προφίλ.

1.3.3 Δευτερογενής εξαλλοίωση μπεντονιτών

Υπάρχουν μερικοί μπεντονίτες για τους οποίους η δευτερογενής εξαλλοίωση φαίνεται να είναι ο μοναδικός τρόπος γένεσης. Ο όρος δευτερογενής εξαλλοίωση περιγράφει τις μεταβολές που πραγματοποιούνται στα πυριγενή πετρώματα αμέσως μετά από την απόθεσή τους, λόγω της αντίδρασης των αερίων και των ατμών, που βρίσκονται στην μάζα του. Γενικά δεν υπάρχει ακριβής οριοθέτηση μεταξύ της δευτερογενούς εξαλλοίωσης και των υδροθερμικών διεργασιών ή την αφυέλωση.

Πολλοί ιταλικοί μπεντονίτες θεωρείται ότι έχουν σχηματιστεί από τη διεύδυση ενός πολύ υγρού μάγματος που ψύχεται γρήγορα από τη δράση των αερίων και των ατμών, που βρίσκονται στο εσωτερικό του πετρώματος.

Ένα άλλο παράδειγμα δευτερογενούς εξαλλοίωσης, συναντάται σε μία υαλώδη περλιτική ρυολιθική λάβα σε μία ηφαιστειακή ακολουθία κοντά στην κορυφή των Σειρών Storberg του συστήματος Karoo Λιασίου ηλικίας, που εκτείνεται από την Μοζαμβίκη νότια μέσα στη χώρα των Ζουλού της πολιτείας Natal στη Νότια Αφρική. Στην περίπτωση αυτή η εξαλλοίωση του περλίτη σε σμηκτίτη είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Σε μερικές περιοχές η εξαλλοίωση είναι πλήρης και έχουν δημιουργηθεί τεράστιες μάζες μπεντονίτη με πάχος πολλών μέτρων. Σε άλλες θέσεις ο σμηκτίτης είναι διεσπαρμένος μέσα στο γυαλί ή ο περλίτης είναι αμετάβλητος ή συχνά συναντώνται σμεκτιτικοί κόνδυλοι στο εσωτερικό του περλίτη. Επειδή δεν έχει παρατηρηθεί κάποια σχέση με ρωγμές και διεύδυση υδροθερμικών ρευστών από μία εξωτερική πηγή, θεωρείται ότι η δευτερογενής εξαλλοίωση προέκυψε ως συνέπεια των αερίων και των ατμών που υπήρχαν μέσα στο πυριγενές μητρικό πέτρωμα. Η εξαλλοίωση είναι εντονότερη σε περιοχές όπου τα αέρια και οι ατμοί βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Στην περιοχή των

Ζουλού η εξαλλοίωση των πυριγενών πετρωμάτων δίνει καολινίτη. Επίσης υπάρχουν περιοχές όπου συναντώνται δείγματα εξαλλοιωμένα σε σμηκτίτη ή καολινίτη, των οποίων ο σχηματισμός εξαρτήθηκε πιθανότατα από τη σύσταση των αερίων και των ατμών ή/και από την πιθανότητα μετανάστευσης και την τοπική μετακίνηση των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών.

Τέλος στη Γερμανία περιγράφεται ένα κοίτασμα μπεντονίτη, στο κατώτερο τμήμα ενός νεφελινικού βασανίτη που έχει εξαλλοιωθεί από δευτερογενείς αντιδράσεις. Αυτό το κοίτασμα αποτελεί την απόδειξη ότι η δευτερογενής εξαλλοίωση, ως μηχανισμός γένεσης των μπεντονιτών, δεν περιορίζεται μόνο σε όξινα πυριγενή πετρώματα.

1.3.4 Ποικίλοι τρόποι γένεσης μπεντονιτών

Οι συνθήκες που επικρατούν σε ορισμένες περιοχές όπου έχουν δημιουργηθεί μπεντονίτες, όπως η απουσία ηφαιστειακής δραστηριότητας ή πυριγενών πετρωμάτων εν γένει δομών που σχετίζονται με την ύπαρξη τέφρας ή τόφφων αποδεικνύει ότι υπάρχει κι άλλος τρόπος προέλευσης που είναι ανεξάρτητος των προαναφερθέντων. Οι εναλλακτικοί τρόποι γένεσης όμως είναι δύσκολο να τεκμηριωθούν και για αυτόν τον λόγο γίνονται σπάνια αποδεκτοί. Για παράδειγμα ένας από τους τρόπους γένεσης που έχει προταθεί, είναι εκείνος της αποσάθρωσης, αν και υπάρχουν λίγα παραδείγματα στα οποία φαίνεται ότι έχει παίξει σημαντικό ρόλο. Ένα από τα πιο γνωστά κοιτάσματα αυτού του είδους είναι της Αργεντινής. Επίσης, στην Ιαπωνία υπάρχει ένα κοίτασμα στο οποίο η επιφάνεια τόφφων της Τριτογενούς περιόδου έχει εξαλλοιωθεί ομοιόμορφα σε σμηκτίτη. Τα προϊόντα αποσάθρωσης στην Ιαπωνία αποτελούνται από μία ποικιλία αργιλικών ορυκτών, με τον αλλοϋσίτη να επικρατεί σαν το συνηθέστερο προϊόν αποσάθρωσης της ηφαιστειακής τέφρας.

Επίσης, τα κοιτάσματα του μπεντονίτη Τριτογενούς ηλικίας στην Ινδία δεν συνδέονται με εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού λόγω της έλλειψης ηφαιστειακών πετρωμάτων. Πιθανολογείται ότι τα κοιτάσματα αυτά προήλθαν από την αποσάθρωση Προκάμβριων πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων σε υγρό κλίμα τα οποία μεταφέρθηκαν και αποτέθηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή. Βέβαια για να σχηματιστούν οι μπεντονίτες αυτοί θα πρέπει να επικράτησαν ασυνήθιστες συνθήκες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απόθεση μπεντονίτη στην περιοχή Marcagee της Δυτικής Αυστραλίας. Πρόκειται για ένα κοίτασμα που

αποτελείται από δύο στρώματα μπεντονίτη με πάχος περίπου 30.5 cm το καθένα, που σχηματίστηκαν σε μια λιμναία λεκάνη στην έρημο. Παρόμοια περίπτωση αποτελεί και το κοιτάσμα του μπεντονίτη στην Αίγυπτο. Σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις δεν παρατηρείται ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Ο Millot (1970) επισήμανε ότι η δημιουργία του σμηκτίτη μπορεί να είναι άμεση σε ιζηματογενή περιβάλλοντα (νεοσχηματισμοί). Οι Chamley και Millot περιέγραψαν το φαινόμενο του νεοσχηματισμού μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη και χλωρίτη στη Σαντορίνη. Τα διάτομα που παρέχουν το πυρίτιο καθώς και το αργίλιο, προέρχονται από την υδρόλυση της κίσηρης κάτω από θαλάσσιες συνθήκες.

Τέλος έρευνες έδειξαν ότι πολλά αργιλικά ορυκτά, μπορεί να παρασκευαστούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας από μίγματα των οξειδίων και υδροξειδίων τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι σμηκτίτες. Στην περίπτωση αυτή έχει αποδειχθεί ότι ένα μικρό ποσοστό μαγνησίου μπορεί να ευνοήσει τον σχηματισμό σμηκτίτη, ενώ περίπου ένα ποσοστό περίπου 6% σε MgO, οδηγεί στην ανάπτυξη τους.

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Οι σμηκτίτες περιέχουν κάποια ιδιαίτερα στοιχεία, όπως ο ασθενής δεσμός μεταξύ των δομικών μονάδων 2:1, η κατανομή αρνητικού φορτίου και το πολύ μικρό μέγεθος των κρυστάλλων με αποτέλεσμα τα στοιχεία αυτά να καθορίζουν και τις ιδιότητες του μπεντονίτη. Οι κύριες ιδιότητες που παρουσιάζουν οι μπεντονίτες δίδονται παρακάτω:

- Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.
- Η διόγκωση και η ενυδάτωση
- Συνδετική ικανότητα
- Ικανότητα αιώρησης – Διασπαρτότητα
- Υψηλό ιξώδες και θιξοτροπία
- Ρεολογικές ιδιότητες
- Μέγεθος κρυστάλλων- ειδική επιφάνεια

1.4.1 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.(I.O.I)

Είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων. Περιλαμβάνει τη παρουσία ανταλλάξιμων ιόντων, που προσροφώνται αρχικά στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Τα συνηθέστερα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο, ενώ σπανιότερα εμφανίζονται το νάτριο και το υδρογόνο. Τα ενδοστρωματικά κατιόντα ενός σμηκτίτη, μπορούν να ανταλλάγουν από άλλα ανόργανα και οργανικά κατιόντα και η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται ανάλογα με το ηλεκτροστατικό φορτίο των στρώσεων.

Εκτός όμως από τα κατιόντα που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μπορεί να οφείλεται στα δεσμευμένα ιόντα που βρίσκονται στα όρια των κρυστάλλων, εξαιτίας θραυσμένων δεσμών. Με αυξανόμενο pH δημιουργούνται στα πλευρικά όρια ενός κρυστάλλου φυλλοπυριτικού ορυκτού, αρνητικά φορτία, τα οποία είναι ικανά να δεσμεύσουν κατιόντα (Κωστάκης 2003).

Σύμφωνα με τους Weaver & Pollard (1973), η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από υποκαταστάσεις στο πλέγμα και κατά 20% στα φορτία που προέρχονται από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Εξαιτίας χημικών και φυσικών παραγόντων καθώς και των μεθόδων ανάλυσης, η ποσότητα των ανταλλάξιμων ιόντων, ακόμα και σε σχετικά καθαρούς σμηκτίτες, είναι συνήθως μικρότερη από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ίδιου του σμηκτίτη. Στην περίπτωση όπου η ποσότητα ανταλλάξιμων ιόντων υπερβαίνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του σμηκτίτη, η παρουσία διαλυτών αλάτων πρέπει να δημιουργήσει ερωτηματικά.

Το νάτριο, εξαιτίας του σθένους του, αντικαθίσταται εύκολα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο, με αποτέλεσμα οι σμηκτικές άργιλοι να συρρικνώνονται. Για παράδειγμα, το νάτριο, που εμφανίζεται στους Κρητιδικούς μπεντονίτες του Γουαϊόμινγκ και της Νότιας Ντακότας, έχει αντικατασταθεί μερικώς, σε σχετικά πρόσφατους χρόνους, από ασβέστιο και μαγνήσιο με την έκπλυση από υπόγεια νερά. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο προήλθαν από υπερκείμενους σχιστόλιθους ή ασβεστόλιθους. Η ποσότητα του ασβεστίου και του μαγνησίου στο σμηκτίτη αυξάνεται καθώς το πάχος του υπερκείμενου μειώνεται. Αν η συγκέντρωση του νατρίου στα υπόγεια νερά είναι ικανοποιητική, τότε αυτό μπορεί εύκολα να αντικαταστήσει το ασβέστιο και το μαγνήσιο. Στη φύση, σπάνια παρατηρούνται παραδείγματα αντικατάστασης του ασβεστίου και του μαγνησίου από νάτριο. Ένα τέτοιο

παράδειγμα συναντάται στις δυτικές Ηνωμένες Πολιτείες, όπου αλκαλικά ύδατα λιμνών έχουν διεισδύσει σε σμηκτιτικές αργίλους.

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων στις βιομηχανικές εφαρμογές των σμηκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμηκτιτικοί άργιλοι που έχουν ως κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο, ανεξάρτητα από το είδος τους, εμφανίζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και ρεολογικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει γιατί το νάτριο οδηγεί σε ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες. Η ενυδάτωση, που συνδέεται με το νάτριο, μπορεί να προκαλέσει διόγκωση σε σημείο πλήρους διαχωρισμού των μεμονωμένων σμηκτιτικών κρυστάλλων και έτσι να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό φυσικό ιξώδες. Αντίθετα, σμηκτίτες με παρόμοιο χημισμό, αλλά με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

Ο ρόλος της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας στην εμπορική εκμετάλλευση των σμηκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός, αν αναλογιστεί κανείς ότι άλλες ιδιότητες όπως η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες οφείλονται στην ανταλλαγή αυτή.

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι υπολογισμού της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, βιομηχανικής ή εργαστηριακής κλίμακας ή μέτρησης της ολικής ΙΟΙ του πετρώματος ή του σμηκτίτη. Ορισμένα παραδείγματα που αξίζει να αναφερθούν είναι η μέθοδος κυανού του μεθυλενίου και του κορεσμού με οξικό αμμώνιο.

1.4.2 Η διόγκωση και η ενυδάτωση

Οι σμηκτίτες, ιδιαίτερα οι νατριούχοι (διογκώσιμοι σμηκτίτες) έχουν την τάση να διογκώνονται όταν βρεθούν σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Ανάλογα με την ποσότητα H_2O που βρίσκεται μεταξύ των 2:1 στρώσεων, οι κρύσταλλοι του σμηκτίτη (κυρίως μοντοριλλονίτη) τείνουν να αποχωρίζονται προς την κατεύθυνση εκείνη του κρυσταλλογραφικού άξονα c , ώστε να αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των δύο δομικών μονάδων 2:1. Οι περισσότεροι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι οι νατριούχοι και οι λιθιούχοι. Οι ασβεστούχοι και οι μαγνησιούχοι μπεντονίτες διογκώνονται λιγότερο, ωστόσο μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους με τη λεγόμενη αλκαλική ενεργοποίηση, δηλαδή με αντικατάσταση του Ca ή του Mg από Na . Οι ανταλλάξιμοι νατριούχοι μπεντονίτες συνήθως αναπτύσσουν υποδεέστερες

φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες (Κωστάκης 2003).

Σε περίπτωση ξήρανσης παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή συρρίκνωση στη διεύθυνση του άξονα c.

Σύμφωνα με τους MacEwan & Wilson (1980), η ενυδάτωση των σμηκτιτών εξαρτάται από τρεις αλληλοσυσχετιζόμενους παράγοντες:

- το μέγεθος του αρνητικού φορτίου της ενδοστρωματικής επιφάνειας του αργιλικού ορυκτού,
- το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων, που εμφανίζονται μεταξύ των ενδοστρωματικών επιφανειών και ισορροπούν το ολικό αρνητικό φορτίο,
- την αλληλεπίδραση των μορίων του νερού (ή άλλων ουδέτερων μορίων) με τα κατιόντα και την ενδοστρωματική επιφάνεια του αργιλικού ορυκτού.

Το συνολικό καθαρό αρνητικό φορτίο και η προέλευση του (οκταεδρική ή τετραεδρική αντικατάσταση) παίζουν σημαντικό ρόλο στον εντοπισμό των κατιόντων και κυρίως των πολυσθενών στην επιφάνεια του στρώματος. Το φορτίο, που είναι αποτέλεσμα της αντικατάστασης σε τετραεδρικές θέσεις, φαίνεται ότι προκαλεί τη διευθέτηση κυρίως των πολυσθενών κατιόντων στο πυριτικό φύλλο. Η τάση διευθέτησης των ανταλλάξιμων κατιόντων δε συναντάται σε σμηκτίτες με οκταεδρικό φορτίο, δεδομένου ότι το καθαρό φορτίο διανέμεται τυχαία μεταξύ της επιφάνειας των οξυγόνων. Αυτό το θέμα έχει μεγάλη σημασία σε ορισμένους τομείς βιομηχανικών εφαρμογών των σμηκτιτών επειδή παίζει σημαντικό ρόλο στη διόγκωση.

Οι White & Pichler (1959), διαπίστωσαν ότι σε αποξηραμένες σμηκτιτικές αργίλους με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο, πραγματοποιείται αρχικά μία γρήγορη προσρόφηση του νερού μέχρι ή ελαφρώς παραπάνω από το όριο υδαρότητας. Αντίθετα όταν οι άργιλοι έχουν ως προσροφημένα ιόντα νάτριο και λίθιο, το νερό μπορεί συνεχίζει να προσροφάται αρκετά πέρα από το όριο υδαρότητας. Στους φυσικούς σμηκτίτες η υψηλή ικανότητα προσρόφησης νερού δε συνδέεται άμεσα με την υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο. Μερικές φορές η υψηλή προσρόφηση εμφανίζεται όταν περίπου το ένα τέταρτο με ένα πέμπτο των συνολικών ανταλλάξιμων ιόντων είναι ασβέστιο και μαγνήσιο. Αυτή η σχέση δείχνει ότι το ασβέστιο και το μαγνήσιο μπορούν να ενισχύσουν τη δομή των στρωμάτων νερού, που βρίσκονται κοντά στα πυριτικά στρώματα. Τα πυριτικά αυτά

στρώματα επιτρέπουν στη συνέχεια σε μεγάλο αριθμό άκαμπτων στρωμάτων νερού να “ενισχύονται” από ιόντα νατρίου έτσι ώστε να αναπτυχθούν.

Συμπερασματικά, οι φυσικοί σμεκτιτικοί άργιλοι, ανάλογα με το είδος και την αναλογία των ανταλλάξιμων κατιόντων Ca και Mg, διακρίνονται σε αργίλους με υψηλή και χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Η πλειοψηφία των φυσικών σμεκτιτικών αργίλων έχουν ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα ασβέστιο και μαγνήσιο και κατατάσσονται στις αργίλους με χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Απ' την άλλη, μερικοί σμηκτίτες με ανταλλάξιμο νάτριο και λίθιο είναι άργιλοι υψηλής ικανότητας διόγκωσης. Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών ενυδάτωσης πρέπει να γίνεται κατά προτεραιότητα κατά την αξιολόγηση των κοιτασμάτων μπεντονίτη, δεδομένου ότι πολλές βιομηχανικές εφαρμογές εξαρτώνται από την ιδιότητα αυτή.

Η ποσότητα του νερού που προσροφάται ενδοστρωματικά, καθώς και η κολλοειδής συμπεριφορά των μπεντονιτών, είναι οι κύριες αιτίες δημιουργίας πηκτωμάτων. Οι νατριούχοι μπεντονίτες δημιουργούν ογκωδέστερα πηκτώματα από τους ασβεστούχους διότι η διόγκωση που υφίστανται είναι μεγαλύτερη και έτσι το μέγεθος των μικκυλίων γίνεται πολύ μικρότερο από αυτό των ασβεστούχων μπεντονιτών.

Τέλος, καλύτερη ενυδάτωση επιτυγχάνεται συνήθως όταν το νάτριο αποτελεί περίπου το 25% των φυσικών ανταλλάξιμων ιόντων. Ίσως η παρουσία του φυσικού νατρίου, όταν προστίθεται η επιπλέον ποσότητα νατρίου (ένυδρο ανθρακικό νάτριο) στο σύστημα, να επιτρέπει την πλήρη ανταλλαγή των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου.

1.4.3 Συνδετική ικανότητα

Η ικανότητα του μπεντονίτη να δρα ως συνδετικό μέσο διαφαίνεται όταν χρησιμοποιείται σε προπλάσματα χύτευσης (καλούπια) μετάλλων και στην σφαιροποίηση λεπτόκοκκων σιδηρομεταλλευμάτων ή γενικότερα σε διαδικασίες παρασκευής σφαιροποιημένων προϊόντων (π.χ. ζωοτροφές). Σύμφωνα με τον Grim (1962), οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν πολύ ισχυρές συνδετικές ικανότητες στις άμμους χυτηρίων μετά την ξήρανση, υψηλή αντοχή σε συμπίεση εν ξηρώ (dry compression strength) και μέτριες αντοχές σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση (green compression strength). Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες συνήθως έχουν υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση και μικρή έως μέτρια αντοχή σε ξήρανση. Έτσι ο μπεντονίτης δημιουργεί συνοχή κατά τη διεργασία σφαιροποίησης υλικών και στα

σχηματιζόμενα καλούπια των χυτηρίων μετάλλων, ενώ ταυτόχρονα προσροφά υγρασία από το προς επεξεργασία υλικό στις ενδοστρωματικές θέσεις.

1.4.4 Ικανότητα αιώρησης – Διασπαρτότητα

Οι μπεντονίτες έχουν επίσης ικανότητα της διασποράς σε ρευστά, καθώς και τη δημιουργία αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται άμεσα με την κολλοειδή συμπεριφορά τους, η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων. Χαρακτηριστική ιδιότητα των κολλοειδών είναι ότι τα διασπαρμένα τεμαχίδια δεν καταβυθίζονται, αλλά αιωρούνται στο μέσο διασποράς. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μικκύλια έχουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία, με αποτέλεσμα να απωθούνται αμοιβαία και να παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση προς βαρύτερα και μεγαλύτερα τεμαχίδια. Ιδιαίτερη σημασία για τη χημική βιομηχανία έχουν τα γαλακτώματα (Van Olphen, 1977).

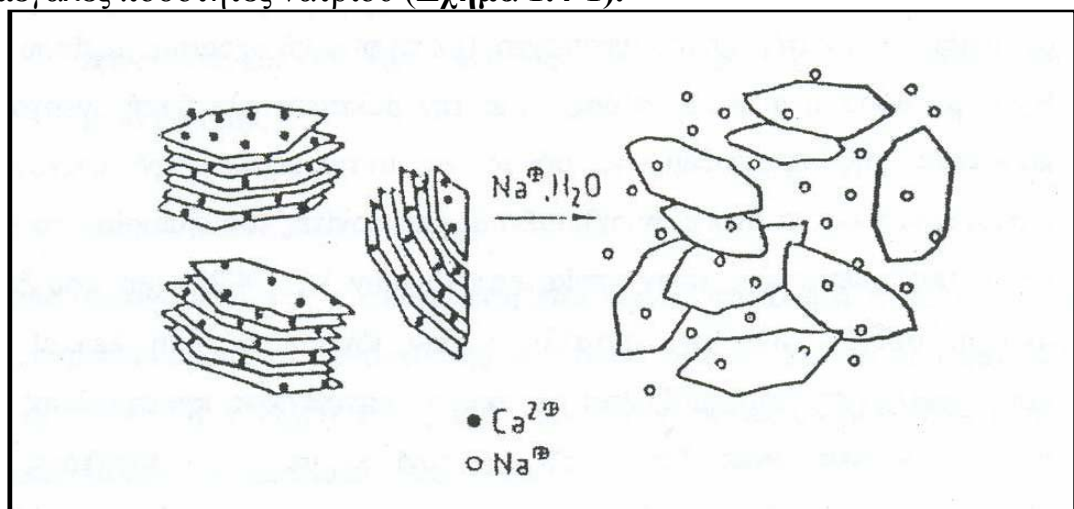
1.4.5 Υψηλό ιξώδες και θιξοτροπία

Όταν ο μπεντονίτης προστεθεί στο νερό τότε κάτω από προϋποθέσεις δημιουργεί αιώρημα υψηλού ιξώδους με εμφανή θιξοτροπική συμπεριφορά. Η θιξοτροπία είναι η ιδιότητα εκείνη που έχουν κάποια υλικά, όπως ο μπεντονίτης να μεταπίπτουν από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος (sol). Οι ιδιότητες αυτές δηλαδή το υψηλό ιξώδες και η θιξοτροπία παρατηρούνται στους φυσικούς νατριούχους μπεντονίτες, καθώς και σε ορισμένους μπεντονίτες που έχουν ενεργοποιηθεί με νάτριο. Η δημιουργία υψηλού ιξώδους και η θιξοτροπία είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται σε πολφούς γεωτρήσεων (Christidis and Scott, 1996).

Η δημιουργία υψηλού ιξώδους και θιξοτροπίας, όταν προστίθεται στο νερό σμηκτίτης, οφείλεται στη μεταβολή του πάχους των μικκυλίων, τα οποία μεταπίπτουν σε μικρότερο μέγεθος. Όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά των σωματιδίων, τόσο μικρότερη είναι η ποσότητα του ελεύθερου νερού και τόσο μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης νερού ενδοστρωματικά. Το ιξώδες λοιπόν σχετίζεται με την ικανότητα ενυδάτωσης του σμηκτίτη. Επιπλέον διείσδυση νερού μεταξύ των στρωμάτων μπορεί να οδηγήσει σε αποχωρισμό των κρυστάλλων του σμηκτίτη. Αρχικά παρατηρείται απότομη αύξηση του ιξώδους, ενώ με επιπλέον παραμονή κάποιου χρονικού διαστήματος το ιξώδες αυξάνει με προοδευτικά μικρότερους ρυθμούς.

1.4.6 Ρεολογικές ιδιότητες

Η ενυδάτωση και οι χημικές ιδιότητες των σμηκτιτικών αργίλων προκαλούν διαχωρισμό και διασκορπισμό των κρυστάλλων. Επιπλέον η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την απώθηση των κρυστάλλων και τη δυνατότητα αιώρησής τους στο υγρό, δημιουργώντας έτσι ένα κολλοειδές σύστημα. Επίσης οι άργιλοι αυτοί όταν προστίθενται στο νερό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν αντίσταση σε ροή. Η δυνατότητα της ανάπτυξης μεγάλου ιξώδους και θιξοτροπίας οφείλονται στις μεγάλες ποσότητες νατρίου (**Σχήμα 1.4-1**).



Σχήμα 1.4-1: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμηκτιτων.

1.4.7 Μέγεθος κρυστάλλων- ειδική επιφάνεια

Ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ονομάζουμε τη σχέση της εξωτερικής επιφάνειας προς το βάρος του. Δηλαδή:

$$S_w = S/W = (f/K \cdot \rho) \cdot 1/d \quad (1)$$

- όπου S_w η ειδική επιφάνεια του κόκκου,
- S η εξωτερική επιφάνεια του κόκκου,
- W το βάρος του κόκκου,
- d η διάμετρός του,
- k μία σταθερά ($k = \pi/6 = 0,524$),
- ρ η πυκνότητα και $f = \pi = 3,14$.

Όπως γίνεται κατανοητό και από τον τύπο (1), η ειδική επιφάνεια είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Όσο μικραίνει ο κόκκος μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια (Σταμπολιάδης 1994).

Το μέγεθος των σμηκτιτών, κυμαίνεται μεταξύ $0.01\mu\text{m}$ - $0.2\mu\text{m}$. Από άποψη μορφολογίας οι κρύσταλλοι είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί ελασματοειδείς ή ινώδεις. Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων.

Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Είναι ενδιαφέρον ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα παρά μονοκρυστάλλους.

Στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών των σμηκτιτών, εξαιτίας της συσσωμάτωσης, το πραγματικό μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι συχνά αρκετά μικρότερα από το πραγματικό μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των μεμονωμένων κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι κρύσταλλοι αλληλοσυνδέονται, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διαχωριστούν εκτός αν η δύναμη συνάφειας δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές στο πραγματικό μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι πολύ σημαντικές στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, όπως η ιοντοεναλλαγή (Neal & Cooper, 1983), το ιζώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση.

Οι φυσικοί σμηκτίτες, που περιέχουν νάτριο ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν, έχουν το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού. Επειδή το φυσικό κρυσταλλικό μέγεθος τείνει να είναι μικρό, η πίεση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους.

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (μικκύλια) και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη, η εξωτερική επιφάνεια των μπεντονιτών κυμαίνεται μεταξύ $30 - 100\text{m}^2/\text{g}$. Η εσωτερική επιφάνεια, η οποία γίνεται προσιτή μέσω διεργασιών διόγκωσης, κυμαίνεται μεταξύ $400-700\text{m}^2/\text{g}$ και προσδιορίζεται συνήθως μέσω απορρόφησης οργανικών μορίων, ενώ η μέγιστη εσωτερική επιφάνεια ενός κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη υπολογίζεται σε $760\text{m}^2/\text{g}$.

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Ο μπεντονίτης αποκαλείται και σαν άργιλος με τις χίλιες χρήσεις, λόγω των πολλών εφαρμογών του. Η αξία του οφείλεται, στις ορυκτολογικές του ιδιότητες, την ιοντοεναλλακτική του ικανότητα αλλά και τις προσροφητικές του ιδιότητες. Υπάρχουν δύο τύποι μπεντονίτη ανάλογα με το αν περιέχουν νάτριο ή ασβέστιο:

Α)Οι διογκούμενοι ή Νατριούχοι (τύπος Wyoming):

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

Β)Οι μη διογκούμενοι ή Ασβεστούχοι:

Οι μπεντονίτες αυτοί έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν τους το Ca^+ . Σε σχέση με τους νατριούχους μπεντονίτες, διογκώνονται σε πολύ μικρότερο βαθμό και παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης. Σε περίσσεια νερού, καθιζάνουν γρήγορα.

Στον πίνακα (

Πίνακας 1.5-1) παρουσιάζεται η πληθώρα των χρήσεων του ενώ γενικότερα οι συνηθέστερες από αυτές είναι οι εξής:

- Πολφοί γεωτρήσεων
- Χυτήρια
- Σφαιροποίηση ζωοτροφών και σιδήρου
- Φαρμακευτικά είδη, καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές
- Βιομηχανία χρωμάτων
- Άμμοι υγιεινής
- Βιομηχανία χαρτιού

- Γεωργία
- Έργα πολιτικού μηχανικού
- Επεξεργασία ποτών
- Διαύγαση ελαίων
- Περιβαλλοντικά θέματα

Πίνακας 1.5-1: Χρήσεις μπεντονιτών

Να-ούχοι μπεντονίτες	Ca-ούχοι μπεντονίτες	Μπεντονίτες Ενεργοποιημένοι
συνδετικό μέσο άμμων χυτηρίων	συνδετικό μέσο άμμων χύτευσης χαμηλών θερμοκρασιών	αποχρωματισμός, εξευγενισμός και καθαρισμός των φυτικών, ζωικών ελαίων και ορυκτέλαιων .
σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων	πληρωτικό σε πλαστικά και ελαστικά κ.α.	αποκαθαρισμός, διύλιση κρασιών, μπίρας κ.τ.λ
γεωτρητικοί πολφοί	φορέας μικροβιοκτόνων	
προστασία περιβάλλοντος	φορέας καταλυτών	
περιορισμός αποβλήτων		
κεραμικά και πυρίμαχα		
παχυντές και γαλακτώματα		
παραγωγή χαρτιού		
σαπούνια και απορρυπαντικά		
άμμος υγιεινής ,βιομηχανικά απορροφητικά μέσα		
ζωοτροφές		
σταθεροποιητές εδαφών		
κατεργασία νερού και λυμάτων		
καλλυντικά και φαρμακευτικά προϊόντα		

1.5.1 Πολφoί γεωτρήσεων

Ανήκουν στα συστήματα που έχουν ως βάση το νερό, που μπορεί να είναι φρέσκο, αλατούχο ή θαλασσινό.

Η τεχνολογία των πολφών γεωτρήσεων, αναπτύχθηκε κυρίως με την εκμετάλλευση των ιδιαίτερα καλών ιδιοτήτων του μοντμοριλλονίτη, που είναι το κύριο συστατικό των μπεντονιτών. Η αποκλειστική ιδιότητα της αργίλου είναι ότι σχηματίζει λεπτά στρώματα των 10-100Å^ο πάχους και επιφάνειας περίπου 100-100 Å^{ο2} όταν αναμειχθεί με φρέσκο νερό. Αυτά τα λεπτότατα στρώματα, δίνουν ένα αιώρημα 5-10% στο νερό, που είναι ότι καλύτερο για το ρευστό από πλευράς ελέγχου του ιξώδους, του κολλοειδούς και των απωλειών του ρευστού. Η πλειονότητα των ρευστών, μπορούν να περιέχουν μπεντονίτη, οπότε αποτελούν τα χαμηλότερου κόστους ρευστά (Κελεσιδής 2001).

Ειδικότερα η προσθήκη μπεντονίτη στη λάσπη νερού έχει τις εξής ιδιότητες:

Α) Αύξηση της ικανότητας καθαρισμού του φρέατος:

Αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες λειτουργίες των διατρητικών ρευστών. Η πίεση που ασκείται κατά την έξοδο του ρευστού από το κοπτικό άκρο, έχει ως αποτέλεσμα να διατηρούνται ο πυθμένας του φρέατος και τα άκρα του κοπτικού άκρου καθαρά από θραύσματα. Η απομάκρυνση των θραυσμάτων, είναι απαραίτητη, αν αναλογιστεί κανείς ότι η συσσώρευση τους μπορεί να φράξει το δακτύλιο. Πολύ σημαντικό ρόλο στην περίπτωση αυτή, παίζει εκτός από την ταχύτητα του ρευστού, το ιξώδες και η πυκνότητά του.

Β) Δημιουργία λεπτού υποστρώματος στα τοιχώματα:

Η απώλεια υγρού από το ρευστό γεώτρησης ρυθμίζεται με το υπόστρωμα λάσπης (filter cake), που δημιουργείται από τα στερεά του ρευστού της γεώτρησης. Κατά τη διάνοιξη μιας γεώτρησης τα στερεά εναποτίθενται στα τοιχώματα του φρέατος, το νερό διαπερνά το δημιουργηθέν υμένιο και εισέρχεται στους πόρους του πετρώματος. Αυτό πρέπει να περιορίζεται στο ελάχιστο, οπότε το ρευστό διαμορφώνεται έτσι ώστε να δημιουργείται ένα λεπτό υπόστρωμα στα τοιχώματα του φρέατος που δεν θα επιτρέπει τη διαφυγή και τη διήθηση υγρού στους πόρους των πετρωμάτων.

Γ)Αιωρούμενα στερεά και απελευθέρωσή τους στην επιφάνεια-σταθεροποίηση των τοιχωμάτων:

Κατά τη διάνοιξη μιας γεώτρησης, η διάτρηση δεν είναι συνεχής. Όταν λοιπόν η λειτουργία του κοπτικού έχει σταματήσει, θα πρέπει να δημιουργείται ένα είδος πηκτώματος έτσι ώστε να μην καθιζάνουν τα θραύσματα. Κατά την επαναφορά της διάτρησης, ο πολφός θα πρέπει να επιστέφει στην αρχική του ρευστή κατάσταση. Τέλος η πυκνότητα του ρευστού της γεώτρησης, θα πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε να παρέχεται ικανή υδροστατική πίεση για εξισορρόπηση της πίεσης των ρευστών των πετρωμάτων αλλά και να μην είναι υψηλή ώστε να προκαλέσει θραύση των πετρωμάτων.

1.5.2 Χυτήρια

Εκατομμύρια τόνοι σμηκτιτών, χρησιμοποιούνται ετησίως στη μεταλλουργική βιομηχανία, για την παρασκευή άμμων χυτηρίων. Με βάση τον τύπο του κράματος και του μεγέθους των χυτών, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μίγματα προϊόντων που περιέχουν ανθρακικά υλικά και άλλα πρόσθετα στην μέθοδο της άμμου καλουπιών χυτηρίων, για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα.

Η αναλογία που αναμειγνύονται οι σμεκτιτικοί άργιλοι με άμμο και νερό ποικίλει από 5-10%. Σκοπός της ανάμειξης αυτής, είναι να αποκτήσει η άμμος πλαστικότητα και συνεκτικότητα, ώστε να είναι δυνατή η μορφοποίησή της σε καλούπια.

Μετά από τη χύτευση του δείγματος, ο μπεντονίτης θα πρέπει να δίνει στην άμμο αρκετή σταθερότητα ώστε να διατηρεί το σχήμα πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την χύτευση του τηγμένου μετάλλου στο καλούπι.

Οι ιδιότητες των μετάλλων που είναι σημαντικές για την χύτευση, είναι η θερμική σταθερότητα, η καλή ικανότητα ροής και συμπίκνωσης και η μεγάλη διάρκεια ζωής.

Κύριος αποδέκτης των προϊόντων των χυτηρίων, είναι ο κλάδος της αυτοκινητοβιομηχανίας και οι κατασκευαστικές εταιρίες βιομηχανικών και γεωργικών μηχανημάτων. (Grim and Guven,1978)

1.5.3 Σφαιροποίηση ζωοτροφών και σιδήρου

Ο μπεντονίτης αποτελεί κύριο συνδετικό υλικό για την κατασκευή σφαιριδίων σιδηρομεταλλευμάτων (pellets). Τα σφαιρίδια αυτά έχουν υψηλή μηχανική αντοχή αλλά και καλή συμπεριφορά σε θερμική καταπόνηση.

Η σφαιροποίηση σιδήρου, ξεκίνησε στις Η.Π.Α στα τέλη της δεκαετίας το '50. Συνήθως χρησιμοποιούνται νατριούχοι μπεντονίτες, που προσδίδουν στα σφαιρίδια υψηλή μηχανική αντοχή και καλή συμπεριφορά σε θερμική καταπόνηση.

Σκοπός του μπεντονίτη, είναι να δεσμεύει το πλεονάζον νερό, αφού ο σίδηρος μετά από τον εμπλουτισμό, περιέχει υγρασία. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να χρησιμοποιούνται μπεντονίτες με υψηλό σημείο Eslin (μέτρο για την προσρόφηση του νερού από τον μπεντονίτη).

Το σιδηρομετάλλευμα θα πρέπει να έχει τη μορφή κόνεως ώστε να μπορούν να διαχωριστούν οι προσμίξεις. Το τελικό προϊόν, χρησιμοποιείται σαν υλικό τροφοδοσίας υψικαμίνων για την παραγωγή σιδήρου.

Επίσης, οι μπεντονίτες, ασβεστούχοι ή νατριούχοι, προστίθενται στις ζωοτροφές σε ποσοστό 2% περίπου, ώστε να αυξηθεί η θρεπτική τους αξία.

1.5.4 Φαρμακευτικά είδη, καλλυντικά και ιατρικές εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια επικρατεί μια αυξανόμενη τάση για χρήση νατριούχων μπεντονιτών στα φάρμακα και τα καλλυντικά. Οι μπεντονίτες λειτουργούν ως υλικά πλήρωσης στα φαρμακευτικά είδη εξαιτίας των ιδιοτήτων προσρόφησης και απορρόφησης. Ο πολφός που σχηματίζουν βρίσκει βιομηχανική εφαρμογή σε λοσιόν για εκζέματα, σε μάσκες προσώπου καθώς και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας (www.ima-na.org).

Ο Noveli (1979) επισήμανε ότι οι χρήσεις του μπεντονίτη στην ιατρική, είναι οι εξής:

- αντίδοτο δηλητηρίασης από βαριά μέταλλα και ουσίες όπως η μορφίνη και η κοκαΐνη,
- βελτίωση των ιδιοτήτων των αιωρημάτων θειικού άλατος βαρίου, που χρησιμοποιείται σε ραδιολογικές εξετάσεις,
- χρήση στον καθαρισμό των φαρμακευτικών μιγμάτων και βιταμινών

1.5.5 Βιομηχανία χρωμάτων

Οι μπεντονίτες που έχουν ενεργοποιηθεί με αμίνες χρησιμοποιούνται ως προσθετικά σε μπογιές. Οι θιξοτροπικές τους ιδιότητες βοηθούν στην πύκνωση του υλικού στο οποίο προστίθενται και παρεμποδίζουν την καθίζηση.

Η προσθήκη 0.5-2% οργανόφιλου μπεντονίτη σε βαριές χρωστικές ουσίες όπως το μίνιο και η σκόνη ψευδαργύρου, βελτιώνει την ευστάθεια της σύστασής τους και την ικανότητά τους να δημιουργούν επικαλύψεις.

1.5.6 Άμμοι υγιεινής

Ένας τομέας που οι μπεντονίτες κερδίζουν συνεχώς έδαφος, είναι οι άμμοι υγιεινής. Κύριο χαρακτηριστικό τους, είναι η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης. Το μέγεθός τους, κυμαίνεται από 10-30 mesh. Οι άργιλοι που χρησιμοποιούνται, θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 100°C-1000°C για να αναπτύξουν προσροφητικές ικανότητες και για να παραχθεί υλικό το οποίο δεν διασπάται σε μικρότερα κομμάτια. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι άμμοι είναι οι scoopable και clumping με τους δεύτερους να χρησιμοποιούνται πιο συχνά επειδή διαμορφώνουν συμπαγείς άμμους.

Για να ρυθμιστεί ο έλεγχος της οσμής και να εξασφαλιστούν οι απολυμαντικές και οι εντομοαπωθητικές ιδιότητες οι άμμοι αναμειγνύονται με διάφορα χημικά.

1.5.7 Βιομηχανία χαρτιού

Γενικά οι άργιλοι και κυρίως ο καολινίτης, χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά και πληρωτικά υλικά, στη βιομηχανία χαρτιού. Ο μπεντονίτης προστίθεται σε ποσοστό περίπου 1%. Η προσθήκη αυτή βελτιώνει την αποδοτικότητα της μετατροπής του πολτού σε χαρτί, διότι αποτρέπει τη συσσώρευση των λεπτών μορίων της πίσσας και του ρητινούχου υλικού που προκαλούν ατέλειες στο φύλλο. Επίσης υποστηρίζεται ότι το ποσοστό αυτό συμβάλλει στην αύξηση της συνοχής των χρωστικών ουσιών και στην ομοιομορφία της κατανομής της χρωστικής ουσίας σε όλο το χαρτί.

Εκτός όμως από την κατασκευή του χαρτιού, ο μπεντονίτης χρησιμεύει και στην ανακύκλωση του χαρτιού, αφού έχει την ιδιότητα να το αποχρωματίζει.

1.5.8 Γεωργία

Ο μπεντονίτης λόγω της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας χρησιμοποιείται για την τροποποίηση εδαφών. Αυτό συμβαίνει γιατί έχει την ικανότητα να κατακρατεί διάφορα ιχνοστοιχεία που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της βλάστησης.

Συνήθως για την γεωργία χρησιμοποιούνται οι ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι θεωρούνται πηγές ασβεστίου που είναι χρήσιμο για την ανάπτυξη των φυτών.

Τέλος οι μπεντονίτες μπορούν να διατηρούν την οργανική ύλη ώστε να προστατεύεται από αποσάθρωση και οξείδωση.

1.5.9 Έργα πολιτικού μηχανικού

Η χρήση των σμεκτιτικών αργίλων στα έργα των πολιτικών μηχανικών ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '50 και οι χρήσεις του σε αυτόν τον τομέα έχουν αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες.

Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης και σε διάνοιξη μικροσυράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων.

Εκτός όμως από τις χρήσεις αυτές ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο του σκυροδέματος σε αναλογία που κυμαίνεται από 0.5 % ως 3% του βάρους του τσιμέντου στο σκυρόδεμα. Η προσθήκη αυτή, κάνει το σκυρόδεμα πιο ευκατέργαστο (www.ima-na.org).

Η προσθήκη του μπεντονίτη στο κονίαμα τσιμεντενέσεων σε ποσοστό 2-3% του βάρους του τσιμέντου αυξάνει ταχύτατα το ιξώδες του τσιμεντενέματος και αποτρέπει την έφραξη ακόμα και μεγάλου μεγέθους οπών.

1.5.10 Επεξεργασία ποτών

Οι προσροφητικές ιδιότητες των μπεντονιτών τους καθιστούν ικανούς για τον καθαρισμό ποτών όπως το κρασί και η μύρα.

Ο χυμός των σταφυλιών, περιέχει φυτικές πρωτεΐνες οι οποίες είναι υπεύθυνες για το θάμπωμα στο κρασί. Οι πρωτεΐνες αυτές τείνουν να καθιζάνουν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Η αναλογία που

χρησιμοποιείται ο μπεντονίτης στην επεξεργασία των ποτών κυμαίνεται από 25-300gr ανά 100 lt.

1.5.11 Διαύγαση φυτικών ελαίων

Η προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη χρησιμοποιείται και στον αποχρωματισμό των φυτικών ελαίων. Συγκεκριμένα, αφαιρεί τις ανεπιθύμητες χρωστικές και τις οσμές των ελαίων. Συνήθως πριν από τη χρήση του, ο μπεντονίτης ενεργοποιείται με οξέα. Η χρήση θεωρείται επιτυχής όταν:

- υπάρχει αλλαγή στο χρώμα του ελαίου
- έχουν αφαιρεθεί οι δυσάρεστες οσμές
- αν διηθείται εύκολα
- αν μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά του ελαίου στον επιθυμητό βαθμό. (Grim and Guven, 1978)

1.5.12 Περιβαλλοντικά θέματα

Στερεοποίηση – σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων:

Πρόκειται για μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται στη διαχείριση των επικίνδυνων και των τοξικών αποβλήτων. Το απόβλητο αναμειγνύεται με υλικά που συντελούν στη δημιουργία μιας στερεής δομής μειωμένης τοξικότητας με παράλληλο εγκλωβισμό των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών μέσα στη δομή αυτή. Τα τελευταία χρόνια η χρήση της τεχνολογίας αυτής έχει επεκταθεί και στην επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών με στόχο όχι την απομάκρυνση των ρύπων, αλλά την αλλαγή των φυσικών και χημικών τους χαρακτηριστικών.

Σκοπός των μεθόδων σταθεροποίησης είναι:

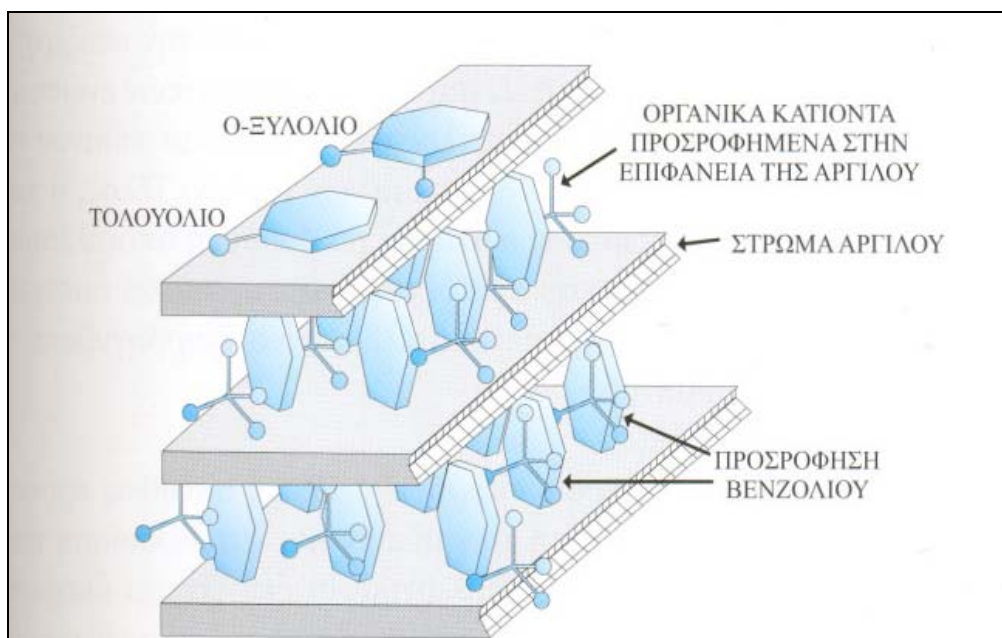
- η μετατροπή των ρύπων σε αδιάλυτες ενώσεις, έτσι ώστε να μειωθεί δραστικά ο ρυθμός μεταφοράς τους στο περιβάλλον,
- η μείωση της τοξικότητας των υφιστάμενων ρύπων,
- η βελτίωση των φυσικών χαρακτηριστικών των ρυπασμένων εδαφών,

- η μείωση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων του εδάφους, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαλυτοποίηση και μεταφορά των ρύπων.

Σκοπός των μεθόδων στερεοποίησης, που επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων στερεοποιητικών υλικών στο έδαφος, είναι η δημιουργία μιας εδαφικής μάζας, η οποία χαρακτηρίζεται από:

- αυξημένη αντοχή
- μειωμένη συμπιεστότητα και διαπερατότητα

Οι μπεντονίτες είναι υδρόφιλα υλικά και αποτελούν ασθενείς προσροφητές οργανικών ρύπων. Η μετατροπή τους όμως σε οργανικές υδρόφοβες αργίλους, με αντικατάσταση των ανόργανων κατιόντων με οργανικά κατιόντα, τους καθιστά άριστους προσροφητές οργανικών ρύπων. Στο σχήμα (**Σχήμα 1.5-1**) που ακολουθεί, παρουσιάζεται μια γραφική απεικόνιση του τρόπου προσρόφησης οργανικών ρύπων, σε οργανική άργιλο.



Σχήμα 1.5-1: Προσρόφηση οργανικών ρύπων σε οργανική άργιλο

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευής χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων. Το υλικό διαστρώνεται σε στρώσεις και συμπυκνώνεται. Η χαμηλή του διαπερατότητα χρησιμεύει στην επικάλυψη των χωματερών καθώς επίσης και στην κατασκευή περιφερειακών κάθετων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα. Έτσι διασφαλίζεται η μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ρυπαίνουσες ουσίες.(www.sandb.gr)

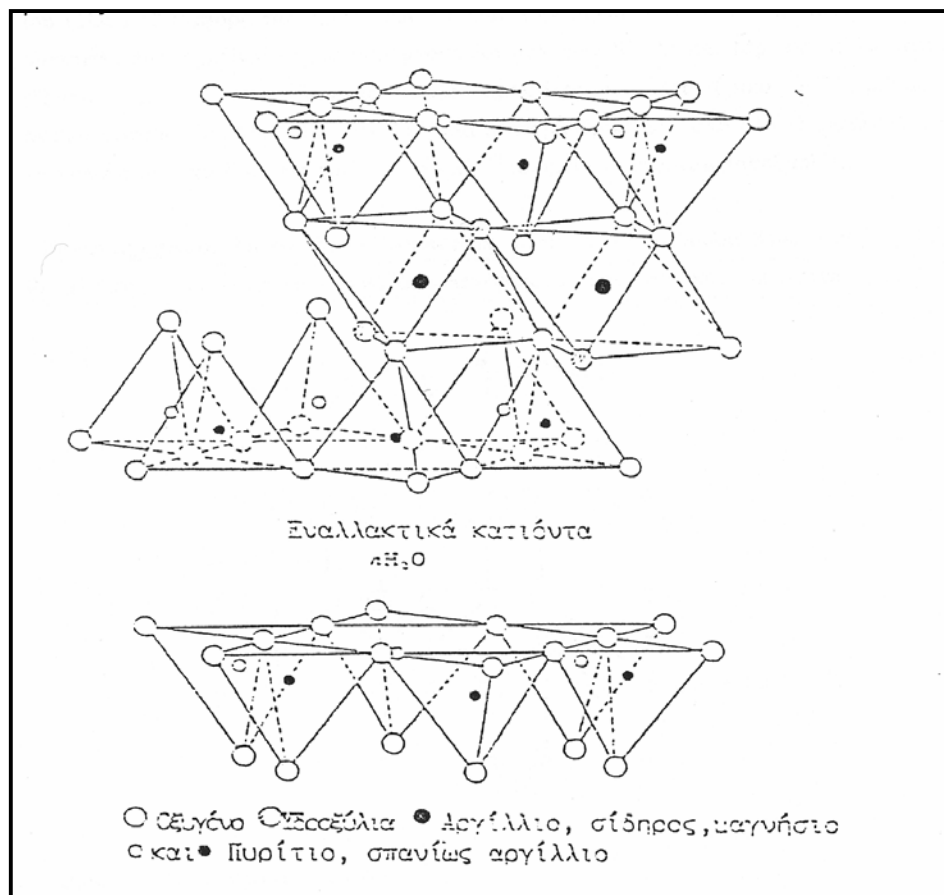
Οι προσροφητικές ικανότητες του μπεντονίτη χρησιμεύουν και για την αφαίρεση ανεπιθύμητων χημικών ενώσεων από το νερό. Τέτοια είναι τα οργανικά παραπροϊόντα απολύμανσης, τα συνθετικά οργανικά, τα φυτοφάρμακα και γενικά τα διαλυμένα οργανικά που είναι δυνατό να υπάρχουν στο νερό. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ο ενεργός άνθρακας, εξαιτίας των εξαιρετικών του ικανοτήτων στην προσρόφηση οργανικών ρυπαντών. Η χρήση του όμως περιορίστηκε λόγω του υψηλού του κόστους, οπότε και έγιναν έρευνες για την εύρεση φτηνότερων υποκατάστατων. Οι μπεντονίτες ανήκουν στα υποκατάστατα αυτά και χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση χρωμάτων και μεταλλικών ιόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2 ΣΜΕΚΤΙΤΕΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως έχει προαναφερθεί, ως μπεντονίτης χαρακτηρίζεται μία άργυλος πλούσια σε ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη.



Σχήμα 2.1-1: Δομή σμηκτίτη σε διόγκωση

Κυριότερο ορυκτό των σμηκτιτών είναι ο μοντμοριλλονίτης. Στους σμηκτίτες οφείλονται οι βασικές ιδιότητες του μπεντονίτη: όπως διόγκωση με προσθήκη νερού(Σχήμα 2.1-1), υψηλό ιξώδες, θιξοτροπία, ιοντοεναλλακτική ικανότητα, ικανότητα διασποράς και αιώρηση και ικανότητα προσρόφησης λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας(Christidis, 2000).

Οι σμεκτικές είναι ομάδα αργιλικών ορυκτών που περιέχουν εκτός του μοντμοριλλονίτη τα ορυκτά: βειδελλίτη, νοντρονίτη, σαπωνίτη και εκτορίτη. Το γεγονός ότι στα κοιτάσματα μπεντονίτη μπορεί να συνυπάρχουν δύο ή περισσότερα από αυτά τα ορυκτά, έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες, δηλαδή η ποιότητα της αργίλου.

2.2 ΔΟΜΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ

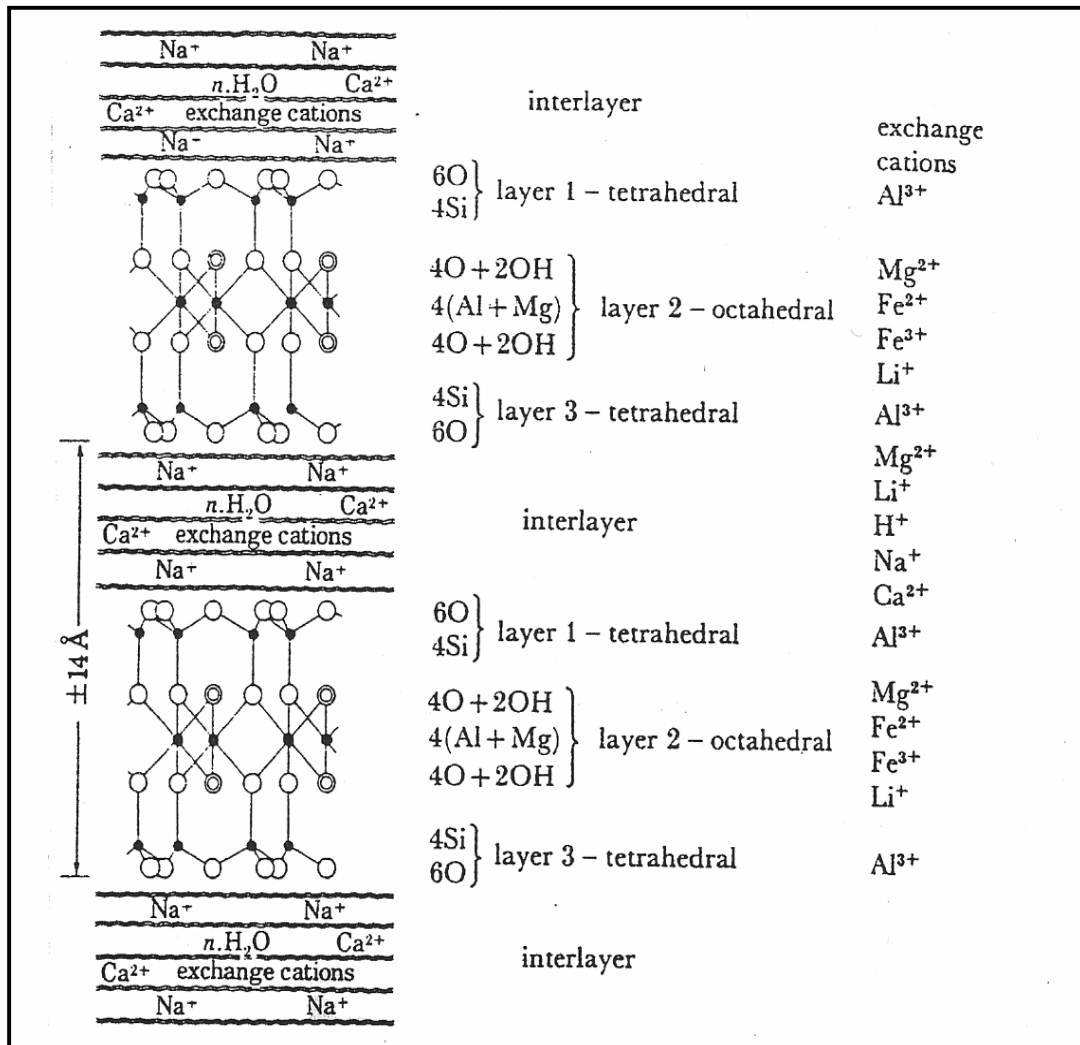
Οι σμηκτίτες αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες, οι οποίοι στην πλειοψηφία τους έχουν μέγεθος $< 2\mu\text{m}$ στην μεγαλύτερή τους διάσταση.

Τα ορυκτά της ομάδας του σμηκτίτη δομικά ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Χαρακτηρίζονται επομένως από την ύπαρξη μιας οκταεδρικής στοιβάδας μεταξύ δύο τετραεδρικών στοιβάδων. Η οκταεδρική στοιβάδα είναι τύπου γκιψίτη $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, δηλαδή αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου (Al^{3+}), αρνητικά ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και υδροξύλια (OH^-). Τα αρνητικά ιόντα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο γύρω από το κατίον του αργιλίου ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο του τετραέδρου, ενώ αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Παρακάτω παρουσιάζεται (Error! Reference source not found.) ένα σχηματικό διάγραμμα της δομής των σμηκτιτών στο οποίο οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με κατίοντα, τα οποία είναι ικανά να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου και του πυριτίου από άλλα κατίοντα και με μόρια νερού.

Οι σμηκτίτες ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στοιβάδας διακρίνονται σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς.

Η δομή των διοκταεδρικών σμηκτιτών είναι ανάλογη με αυτή του πυροφυλλίτη, με μόνη διαφορά ότι το οκταεδρικό Al^{+3} μπορεί να αντικατασταθεί από ορισμένα κατίοντα όπως Mg^{+2} , Fe^{+2} και Fe^{+3} , ενώ το τετραεδρικό Si^{+4} από Al^{+3} . Για τους πυροφυλλίτες οι αποστάσεις μεταξύ δύο στρώσεων, d_{001} είναι 8.9 Å, ενώ για τους σμηκτίτες η βασική απόσταση, αν και κυμαίνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών, είναι συνήθως 9,6 Å.

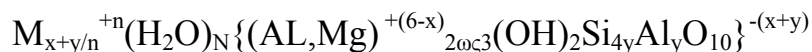
Από την άλλη πλευρά, η δομή των τριοκταεδρικών σμηκτιτών είναι ανάλογη με αυτή του τάλκη, με τη διαφορά ότι το κατιόν του μαγνησίου (Mg^{+2}) μπορεί να αντικατασταθεί από τα κατιόντα λιθίου (Li^{+}) και σιδήρου (Fe^{+2}) (Κωστάκης, 1994). Επίσης το πυρίτιο (Si^{+4}) μπορεί να αντικατασταθεί από αργίλιο (Al^{+3}).



Σχήμα 2.2-1: Δομή του σμηκτίτη

Στον μοντμοριλλονίτη οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα $[\text{SiO}_4]$ που περιέχουν την οκταεδρική στοιβάδα $[\text{M}(\text{O}_5, \text{OH})]^-$ (όπου $\text{M} =$ ενδιάμεσο κατιόν, κυρίως Al , ή και Fe) και συγκρατούνται μεταξύ

τους με ενδιάμεσα κατιόντα και μόρια νερού. Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη έχει την μορφή :



Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο, οι μοντμοριλλονίτες με $(x+y)=0,3$ είναι συνήθως τα κύρια ορυκτά των πεντονιτών. Όσο αφορά τα κατιόντα αργιλίου (Al^{+3}) και πυριτίου (Si^{+4}), όπως αναφέρθηκε παραπάνω γενικά για τους διοκταεδρικούς σμηκτίτες, το μεν πρώτο μπορεί να αντικατασταθεί στις οκταεδρικές θέσεις με Mg^{+2} , Fe^{+2} και Fe^{+3} , ενώ το δεύτερο μπορεί να αντικατασταθεί στις τετραεδρικές θέσεις με Al^{+3} (στους μοντμοριλλονίτες η αντικατάσταση μπορεί να φτάσει το 50%).

Ανάλογα με την ποσότητα των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ των κρυσταλλιτών των τριών στρώσεων, διογκώνεται η δομή του μοντμοριλλονίτη παράλληλα προς την κατεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα c, πράγμα που οδηγεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ δύο πακέτων. Αντίθετα, κατά την απομάκρυνση των μορίων του νερού που βρίσκονται μεταξύ των πακέτων, προκαλείται συρρίκνωση παράλληλα προς την κατεύθυνση c.

Πίνακας 2.2-1: Δομή των σμηκτιτών

Σμηκτίτες	Δομή	Z	X	Y
Μοντμοριλλονίτης	Διοκταεδρικός	Si_8	$Al_{3.3}Mg_{0.7}$	$(1/2 Ca, Na)_{0.7}$
Βειδελλίτης	Διοκταεδρικός	$Si_{7.3}Al_{0.7}$	Al_4	$(1/2 Ca, Na)_{0.7}$
Νοντρονίτης	Διοκταεδρικός	$Si_{7.3}Al_{0.7}$	Fe_4^{+3}	$(1/2 Ca, Na)_{0.7}$
Σαπωνίτης	Τριοκταεδρικός	$Si_{7.2}Al_{0.7}$	Mg_6	$(1/2 Ca, Na)_{0.8}$
Εκτορίτης	Τριοκταεδρικός	Si_8	$Mg_{5.3}Li_{0.7}$	$(1/2 Ca, Na)_{0.7}$

Το φορτίο των στοιβάδων των σμηκτιτών εξουδετερώνεται από τα ανταλλάξιμα ιόντα στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τα κατιόντα (στη φυσική τους μορφή, κυρίως τα ιόντα Ca^{+2} , Mg^{+2} ή Na^{+}) προσροφώνται σε αυτήν την

περιοχή με το ένυδρο περίβλημά τους. Ο βαθμός της ενυδάτωσης των κατιόντων συνεισφέρει στην ενδοκρυσταλλική διόγκωση.

Χαρακτηριστικοί μπεντονίτες με μοντμοριλλονίτη, είναι της περιοχής της Αγκεριάς, η οποία βρίσκεται στα βορειοανατολικά της Μήλου. Συγκεκριμένα τα κοιτάσματα μπεντονίτη στη περιοχή αυτή έχουν αναπτυχθεί σε βάρος ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων ανδεσιτικής σύστασης. Τα αρχικά υλικά αποτέθηκαν κάτω από θαλάσσιες συνθήκες, αλλά δεν είναι ευδιάκριτα εξαιτίας κυρίως της αφυέλωσης του αρχικού ηφαιστειακού γυαλιού ή της υδροθερμικής εξαλλοίωσης ή και των δύο διαδικασιών.

Τα κοιτάσματα σχηματίζουν συμπαγή στρωματοειδή σώματα, τα οποία έχουν ικανοποιητικό πάχος, το οποίο σε ορισμένα σημεία ξεπερνά τα 30 μέτρα. Οι επαφές τους με τα υπερκείμενα πετρώματα είναι απότομες ενώ το υπόβαθρο αυτών των κοιτασμάτων δεν είναι ευδιάκριτο, παρά μόνο σε μια θέση, όπου ο μπεντονίτης αναπτύσσεται πάνω στο μεταμορφικό υπόβαθρο. Τέλος αρκετά κοιτάσματα ειδικότερα εκείνα που προήλθαν από όξινα συστατικά είναι πλούσια σε οπάλιο.

Ο σαπωνίτης απαντά σε λεπτές φλέβες, πάχους από 1 έως 5 cm, στο οφιολιθικό σύμπλεγμα Lizard στην Κορνουάλλη της Μεγάλης Βρετανίας. Οι φλέβες τέμνουν τα υπερβασικά μέλη (σερπεντίνες). Απαντά μαζί με σεπιόλιθο, τάλκη, χλωρίτη και ανθοφυλλίτη. Πρόκειται για σμηκτίτη που έχει υδροθερμική προέλευση.

2.3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΜΕΚΤΙΤΗ

Η περιεκτικότητα σε σμηκτίτη μπορεί να εκτιμηθεί με μετρήσεις της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC: cation exchange capacity) και /ή της ειδικής επιφάνειας.

2.3.1 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Η μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε βιομηχανική κλίμακα, πραγματοποιείται με τη χρήση της μεθόδου κυανού του μεθυλενίου. Η μέθοδος αυτή είναι ταχεία και δεν απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό.

Πλεονέκτημά της είναι η μέτρηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μόνο των σμεκτιτικών ορυκτών, αφού η τελική τιμή δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη άλλων ορυκτών με υψηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα, όπως οι ζεολίθοι. Το μειονέκτημα της ωστόσο είναι ότι οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι χαμηλότερες από την πραγματικές τιμές των σμηκτιτών. Επίσης η μέθοδος είναι ευαίσθητη στην υποκειμενική κρίση του αναλυτή .

Άλλη μέθοδος μέτρησης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας περιλαμβάνει αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων, με άλλα κατιόντα "δείκτες" (αμμωνίου ή βαρίου) και προσδιορισμός των κατιόντων αυτών, οπότε προκύπτει μέτρηση της ολικής ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Χαρακτηριστική τέτοια μέθοδος είναι ο κορεσμός με οξικό αμμώνιο. Ακόμα μπορεί να επιτευχθεί μέτρηση συγκεκριμένων ανταλλάξιμων κατιόντων, όπως Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} σε συνδυασμό χρήσης της φλογοφωτομετρίας και φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης. Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών επηρεάζονται από την ύπαρξη άλλων ορυκτών με υψηλές τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, όπως των ζεολίθων.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι δυνατόν ακόμα να υπολογιστεί από τον χημικό τύπο του ορυκτού μετά από χημική ανάλυση του καθαρού σμηκτίτη. Όπως είναι κατανοητό για να γίνει αυτό πρέπει να είναι δυνατή η δημιουργία καθαρής φάσης σμηκτίτη, γεγονός που είναι πολύ δύσκολο να συμβεί.

2.3.2 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιείται με προσρόφηση αιθυλενο-γλυκόλμονοαιθυλαιθέρα (ή EGME όπως επικρατεί από τα αρχικά των ethylene, glycol, monoethyl, ether). Οι θεωρητικές τιμές της ειδικής επιφάνειας του καθαρού σμηκτίτη με προσρόφηση των παραπάνω μορίων είναι της τάξης των $800 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Συχνά χρησιμοποιείται η μέθοδος υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας με προσρόφηση N_2 , η οποία δίνει πολύ χαμηλότερες τιμές, διότι προσδιορίζει μόνο την εξωτερική επιφάνεια. Ωστόσο η προσρόφηση N_2 είναι σημαντική μέθοδος αξιολόγησης των αποτελεσμάτων που επιφέρει η ενεργοποίηση με οξέα στις αργίλους, άρα και των ιδιοτήτων αποχρωματισμού και διαύγασης ελαίων (Christidis and Scott, 1993).

2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΣΜΗΚΤΙΤΗ

Το ποσοστό της διόγκωσης ενός μπεντονίτη εξαρτάται τόσο από την ποιότητα αυτού, όσο και από την περιεκτικότητά του σε σμηκτίτη. Η παράμετρος της περιεκτικότητας σχετίζεται με τις προσμίξεις, δηλαδή με τα μη διογκώσιμα ορυκτά. (Error! Reference source not found.)

Η ποιότητα εξαρτάται από το είδος του σμηκτίτη που απαντάται και σχετίζεται με τα κρυσταλλοχημικά χαρακτηριστικά του αργιλικού ορυκτού. Επίσης επηρεάζεται και από δευτερογενείς διαδικασίες, όπως η μείωση στο pH του πηκτώματος του μπεντονίτη, ή ο σχηματισμός σμηκτίτη με χαμηλότερο ή υψηλότερο φορτίο κρυσταλλικής δομής. Οι χαμηλότερες τιμές του pH των πηκτωμάτων οφείλονται στην δράση όξινων υδροθερμικών ή άλλων ρευστών επί του κοιτάσματος μπεντονίτη. Η επίδραση όξινων υδροθερμικών διαλυμάτων επηρεάζει την αλκαλική ενεργοποίηση διότι πρέπει να υπάρξει αρχικά εξουδετέρωση του οξέως, ώστε η ενεργοποίηση να είναι επιτυχής.

Συμπερασματικά προκύπτουν τα εξής :

- Τόσο η ποιότητα όσο και η περιεκτικότητα σε σμηκτίτη επηρεάζονται από την επίδραση της υδροθερμικής εξαλλοίωσης του μπεντονίτη η οποία μεταβάλλει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, μειώνοντας παράλληλα την περιεκτικότητα σε σμηκτίτη.

- Η ύπαρξη λεπτοδιαμερισμένων φάσεων πυριτίου (οπάλιος - CT, χριστοβαλίτης) και ο τρόπος σύμφυσης τους με τον σμηκτίτη επιδρά αρνητικά στις ιδιότητες του μπεντονίτη.
- Η ύπαρξη σμηκτιτών με διαφορετικά κρυσταλλοχημικά χαρακτηριστικά οι οποίοι προκύπτουν από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού, ποικίλης σύστασης ή δομής επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του υλικού (Chlistidis and Scott, 1993).

Πίνακας 2.4-1: Ορολογία που χρησιμοποιείτε για το χαρακτηρισμό υλικών πλούσιων σε σμηκτίτη (Γ.Χρηστίδης, 2000).

ΟΡΥΚΤΟ	ΣΥΝΩΝΥΜΟΙ ΟΡΟΙ	ΤΟΠΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ
Νατριούχος σμηκτίτης	Νατριούχος μπεντονίτης Συνθετικός μπεντονίτης Διογκούμενος μπεντονίτης Ενεργοποιημένος με Na μπεντονίτης Μπεντονίτης με ανταλλάξιμο Na	Μπεντονίτης Δυτικών Πολιτειών (ΗΠΑ) Μπεντονίτης του Wyoming (ΗΠΑ) Μπεντονίτης (Μεγ. Βρετανίας)
Ασβεστούχος σμηκτίτης	Ασβεστούχος μπεντονίτης Υπομπεντονίτης Μη διογκούμενος μπεντονίτης	Μπεντονίτης Νότιων Πολιτειών (ΗΠΑ) Μπεντονίτης του Τέξας (ΗΠΑ) Fuller's Earth (Μεγ. Βρετανία)
Μαγνησιούχος σμηκτίτης	Σαπωνίτης Αρμαγκοζίτης	
Καλιούχος σμηκτίτης	Μετα- μπεντονίτης Καλιούχος μπεντονίτης	
Λιθιούχος – Μαγνησιούχος	Εκτορίτης	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αναφορά και παρουσίαση των δειγμάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας. Η ανάλυση των δειγμάτων καθώς και τα αποτελέσματα αυτών θα παρουσιαστούν σε επόμενα κεφάλαια. Οι χημικοί τύποι των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν προσδιορίστηκαν από χημικές αναλύσεις σμηκτιτών (Grim & Necir Guven 1978). Το βιβλίο αυτό αποτέλεσε πηγή δεδομένων των χημικών τύπων των δειγμάτων, από διάφορες περιοχές δίδοντας παράλληλα το περιβάλλον εξαλλοίωσης των μπεντονιτών καθώς επίσης και το τύπο – σύσταση (ρυολιθική, ανδεσιτική ή βασαλτική – όξινη , ενδιάμεση ή βασική αντίστοιχα) του αρχικού πετρώματος από το οποίο αυτός προήλθε. Επίσης χημικοί τύποι δειγμάτων μπεντονιτών πάρθηκαν και από διάφορες περιοχές της Ελλάδος όπως Κύπρος, Κίμωλος, Μήλος και άλλες.

Οι τοποθεσίες των δειγμάτων, το περιβάλλον εξαλλοίωσης, τα στοιχεία των χημικών τύπων που χρησιμοποιήθηκαν και η σύσταση του αρχικού πετρώματος φαίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα(**Πίνακας 3.1-1**). Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά σε ορισμένες χαρακτηριστικές περιοχές από τις οποίες πάρθηκαν τα δείγματα αυτά του μπεντονίτη.

Πίνακας 3.1-1: Συνοπτική παρουσίαση δειγμάτων ‘RALPH E.GRIM & NECIP GUVEN BENTONITES’

		ΓΕΝΙΚΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΣΜΕΚΤΙΤΗ								
		$M_{x+y/n}^{+n}(H_2O)_N\{(AL,Mg)^{+(6-x)}_{2\omega\zeta 3}(OH)_2Si_{4y}AL_yO_{10}\}^{-(x+y)}$								
ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ - ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ	ΑΡ.	ΚΩΔ.	Si	Al(a)	Al(b)	Al(a+b)	Fe	Mg	ΤΥΠΟΣ ΑΡΧΙΚΟΥ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ
1)BLACK HILLS REGION	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	1	1)α	3,86	0,14	1,58	1,72	0,17	0,24	ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΟΞΙΝΗ)
		2	1)β	4	0	1,626	1,626	0,22	0,19	
		3	1)γ	3,93	0,07	1,656	1,726	0,194	0,224	
		4	1)δ	3,96	0,04	1,658	1,698	0,175	0,234	
2)ROCKY MOUNTAIN(ARI ZONA)	ΛΙΜΝΑΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	5	2)α	3,93	0,07	1,4	1,47	0,1	0,5	ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΟΞΙΝΗ)
		6	2)β	3,93	0,07	1,42	1,49	0,15	0,42	
		7	2)γ	3,98	0,02	1,46	1,48	0,08	0,46	
		8	2)δ	3,95	0,05	1,36	1,41	0,1	0,54	
3)GULF COAST AREA (MISSISSIPPI TEXAS)	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	9	3)α	3,97	0,026	1,601	1,627	0,14	0,356	ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΟΞΙΝΗ)
		10	3)β	3,99	0,009	1,569	1,578	0,263	0,227	
4)ΤΣΕΧΙΑ	ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	11	4)α	3,52	0,48	0,9	1,38	0,94	0,27	ΒΑΣΑΛΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΒΑΣΙΚΗ)
		12	4)β	3,5	0,505	0,89	1,395	0,95	0,27	
		13	4)γ	3,51	0,49	0,84	1,33	0,98	0,28	
		14	4)δ	3,61	0,39	0,98	1,37	0,8	0,29	
5)ΚΑΝΑΔΑΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ - ΠΟΤΑΜΙΑΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	15	5)α	3,83	0,17	1,67	1,84	0,17	0,17	ΔΑΚΙΤΙΚΗ - ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ - ΟΞΙΝΗ)
		16	5)β	4	0	1,583	1,583	0,106	0,403	
6)ΑΛΓΕΡΙΑ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ - ΠΟΤΑΜΙΑΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	17	6)α	3,96	0,04	1,56	1,6	0,11	0,33	ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΟΞΙΝΗ)

7)ΜΑΡΟΚΟ	ΡΗΧΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	18	7)α	3,84	0,16	1,53	1,69	0,11	0,36	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		19	7)β	3,68	0,318	1,625	1,943	0,212	0,354	
		20	7)γ	3,61	0,391	1,623	2,014	0,197	0,426	
		21	7)δ	3,96	0,04	1,47	1,51	0,16	0,37	
		22	7)ε	3,76	0,24	1,75	1,99	0,09	0,16	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		23	7)ζ	3,68	0,32	1,82	2,14	0	0,08	
		24	7)η	3,95	0,05	1,37	1,42	0,18	0,45	
		25	7)θ	3,96	0,04	1,24	1,28	0,17	0,59	
8)ΕΝΩΣΗ ΤΗΣ ΝΟΤΙΑΣ ΑΦΡΙΚΗΣ	ΠΑΡΑΚΤΙΟ ΘΑΛΑΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	26	8)α	3,91	0,09	1,45	1,54	0,24	0,31	ΡΥΟΛΙΘΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΟΞΙΝΗ)
		27	8)β	3,88	0,12	1,41	1,53	0,25	0,35	
9)ΑΓΓΛΙΑ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	28	9)α	3,65	0,35	1,64	1,99	0,06	0,3	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		29	9)β	3,99	0,01	1,32	1,33	0,33	0,34	
		30	9)γ	3,96	0,04	1,27	1,31	0,39	0,34	
		31	9)δ	3,91	0,09	1,18	1,27	0,52	0,3	
10)ΟΜΟΣΠΟΝΔΙ ΑΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΤΗΣ ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	32	10)α	3,81	0,19	1,34	1,53	0,36	0,3	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		33	10)β	3,93	0,07	1,5	1,57	0,25	0,25	
11)ΙΣΠΑΝΙΑ		34	11)α	3,56	0,44	1,69	2,13	0,11	0,2	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		35	11)β	3,79	0,208	1,322	1,53	0,366	0,35	
		36	11)γ	3,9	0,105	1,13	1,235	0,435	0,5	
		37	11)δ	3,9	0,105	1,175	1,28	0,335	0,585	
		38	11)ε	3,87	0,13	1,165	1,295	0,38	0,515	
		39	11)ζ	3,81	0,19	1,285	1,475	0,28	0,555	
		40	11)η	3,86	0,145	1,365	1,51	0,26	0,43	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		41	11)θ	3,89	0,11	1,39	1,5	0,165	0,515	
		42	11)ι	3,68	0,32	1,59	1,91	0,16	0,345	
		43	11)κ	3,77	0,225	1,59	1,815	0,085	0,38	
		44	11)λ	3,8	0,205	1,51	1,715	0,13	0,435	
		45	11)μ	3,87	0,13	1,53	1,66	0,105	0,395	

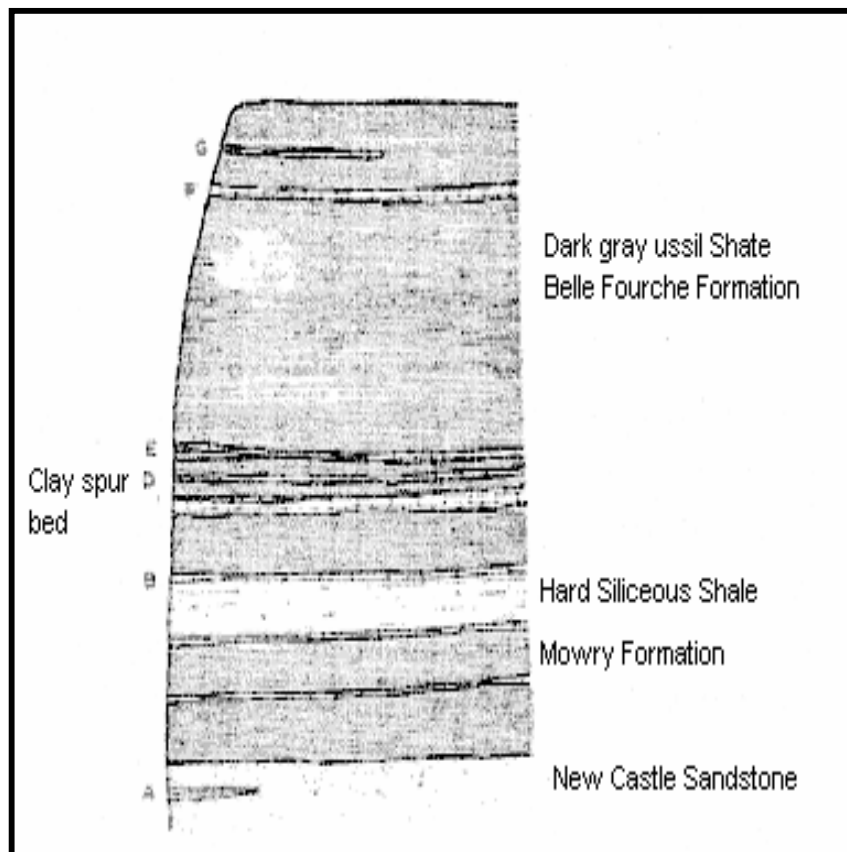
12)ΙΣΠΑΝΙΚΟ ΜΑΡΟΚΟ		46	12)	3,8	0,2	1,3	1,5	0,36	0,34	ΑΝΔΕΣΙΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ)
13)ΕΛΒΕΤΙΑ		47	13)	3,82	0,18	1,44	1,62	0,09	0,46	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ - ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
14)ΙΝΔΙΑ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	48	14)	3,52	0,48	1,48	1,96	0,39	0,13	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
15)Ε.Σ.Σ.Δ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	49	15)	3,9	0,1	1,35	1,45	0,24	0,4	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ - ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
16)ΤΣΑΜΑΙΚΑ		50	16)	3,89	0,11	1,283	1,393	0,364	0,549	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
ΕΛΛΑΔΑ - ΧΙΟΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	51	X1	3,97	0,03	1,4	1,43	0,02	0,75	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		52	X2	3,99	0,01	1,45	1,46	0,03	0,69	
		53	X3	3,97	0,03	1,4	1,43	0,02	0,63	
		54	X4	3,99	0,01	1,45	1,46	0,03	0,57	
ΕΛΛΑΔΑ - ΚΙΜΩΛΟΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	55	KIM1	3,91	0,09	1,53	1,62	0,1	0,42	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		56	KIM2	3,88	0,12	1,52	1,64	0,1	0,42	
		57	KIM3	3,89	0,11	1,55	1,66	0,11	0,39	
		58	KIM4	3,9	0,1	1,54	1,64	0,09	0,42	
		59	KIM5	3,96	0,04	1,57	1,61	0,06	0,42	
		60	KIM6	3,98	0,02	1,59	1,61	0,08	0,38	
		61	KIM7	3,94	0,06	1,55	1,61	0,08	0,42	
		62	KIM8	3,91	0,09	1,57	1,66	0,09	0,39	

ΕΛΛΑΔΑ - ΜΗΛΟΣ	ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	63	M1	3,89	0,11	1,72	1,83	0,08	0,25	ΟΞΙΝΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		64	M2	3,8	0,2	1,78	1,98	0,1	0,16	
		65	M3	3,83	0,17	1,78	1,95	0,06	0,24	
		66	M4	3,86	0,14	1,71	1,85	0,06	0,27	
		67	M5	3,9	0,1	1,84	1,94	0	0,14	
		68	M6	3,95	0,05	1,5	1,55	0,18	0,35	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		69	M7	3,93	0,07	1,38	1,45	0,27	0,38	
		70	M8	3,91	0,09	1,49	1,58	0,2	0,35	
		71	M9	3,68	0,14	1,45	1,59	0,22	0,44	
		72	M10	3,83	0,17	1,5	1,67	0,15	0,42	
		73	M11	3,58	0,15	1,53	1,68	0,16	0,38	
		74	M12	3,84	0,16	1,5	1,66	0,23	0,34	
		75	M13	3,65	0,18	1,63	1,81	0,13	0,33	
ΕΛΛΑΔΑ - ΚΥΠΡΟΣ(ΠΟΛΥ ΚΑΝΘΟΣ)	ΘΑΛΑΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	76	K1	3,89	0,106	1,173	1,279	0,17	0,308	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		77	K2	3,93	0,071	1,191	1,262	0,478	0,331	
		78	K3	3,83	0,174	1,107	1,281	0,612	0,281	
		79	K4	3,98	0,025	1,598	1,623	0,043	0,359	ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
		80	K5	3,74	0,261	0,9	1,161	0,772	0,328	ΒΑΣΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ
ΕΛΛΑΔΑ - ΚΥΠΡΟΣ(ΣΚΟΥ ΡΙΩΤΙΣΣΑ)	ΘΑΛΑΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	81	K6	3,88	0,123	1,051	1,174	0,597	0,352	
		82	K7	3,9	0,102	1,039	1,141	0,591	0,37	
		83	K8	3,85	0,153	1,123	1,276	0,551	0,326	
		84	K9	3,75	0,252	1,247	1,499	0,554	0,199	
		85	K10	3,76	0,237	1,219	1,456	0,535	0,246	

3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

3.2.1 Μπετονίτες της περιοχής Black Hill

Οι μπετονίτες είναι ευρέως διαδεδομένοι στις Η.Π.Α, σε σχηματισμούς του Άνω - Κρητιδικού και του Τριαδικού και εξορύσσονται σε έξι περιοχές. Οι σημαντικότερες είναι οι περιοχές Black Hills της Νότιας Ντακότα, Γουαϊόμινγκ και Μοντάνα, όπου οι μπετονίτες περιγράφηκαν για πρώτη φορά και ανακαλύφθηκε ότι είναι χρήσιμοι σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές.



Σχήμα 3.2-1:Ορίζοντες μπετονίτη στους σχηματισμούς του New Castle, στο Mowry και του Belle Fourche (Grim & Guven,1978)

Υπάρχουν μπεντονίτες με οικονομική σημασία και σε άλλες περιοχές κυρίως στις πολιτείες Τέξας και Μισσισιππή. Πολλά κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζονται στις περιοχές των Βραχωδών Ορών με πιο γνωστά το Cheto της Αριζόνας και την κοιλάδα Amargosa της Νεβάδα. Μπεντονίτες είναι επίσης γνωστοί σε πολλές περιοχές της Καλιφόρνιας και της Αλάσκας.

Τα στρώματα του μπεντονίτη της περιοχής Black Hills (**Σχήμα 3.2-1**) εμφανίζονται σε μια έκταση 1330 m² μαζί με θαλάσσιες αργίλους, ασβεστόλιθους και αργιλικούς ψαμμίτες του κατώτερου και ανώτερου Κρητιδικού. Σε μία μόνο τομή, παρατηρούνται έως και είκοσι διαφορετικά στρώματα μπεντονίτη.

Παρατηρώντας συνολικά την περιοχή, τα στρώματα του μπεντονίτη ποικίλουν σε πάχος από μερικά εκατοστά έως και 3,5 μέτρα ή περισσότερο. Πολλά από τα στρώματα έχουν φακοειδή εμφάνιση, αλλά μερικά συνεχίζουν για πολλά μίλια.

Η δομή της περιοχής περιγράφεται από ένα αντίκλινο με διεύθυνση βορειοδυτική, το οποίο περιέχει και μερικές μικρότερες πτυχές. Το κατώτερο τμήμα των οριζόντων του μπεντονίτη είναι εύκολο να διαχωριστεί από τα υποκείμενα υλικά, τα οποία είναι συνήθως άργιλοι που έχουν εν μέρει πυριτιθωεί, δημιουργώντας στρώσεις χαλαζιακών πετρωμάτων, πάχους 30 εκατοστών. Η οροφή των οριζόντων μπεντονίτη είναι δύσκολο να καθοριστεί, αφού η μετάβαση προς τα υπερκείμενα πετρώματα είναι βαθμιαία.

Στο μέτωπο της εμφάνισης, ο μπεντονίτης έχει γενικά ανοικτό κίτρινο ή πράσινο χρώμα, το οποίο μεταβάλλεται σε μπλε μακριά από το μέτωπο και συνοδεύεται από μία υποβάθμιση στις κολλοειδείς ιδιότητές του. Σύμφωνα με τους Knechtel και Patterson (1962), οι μεταβολές του χρώματος που παρατηρούνται, οφείλονται στο διαφορετικό βαθμό οξείδωσης του σιδήρου, ενώ η υποβάθμιση στις κολλοειδείς ιδιότητες οφείλεται πιθανότερα στην αντικατάσταση κάποιου ανταλλάξιμου κατιόντος νατρίου από ασβέστιο.

Εκτός από την αλλαγή του χρώματος στο μέτωπο εμφάνισης, ο μπεντονίτης που είναι κηρώδης, αποσαθρώνεται και παίρνει τη μορφή νιφάδων ή κόκκων. Η αποσάθρωση αυτή του μπεντονίτη στο μέτωπο εμφάνισης, γενικά τείνει να ενισχύσει τις κολλοειδείς ιδιότητες του μπεντονίτη. Έτσι λόγω της διαστολής και συστολής που προκαλούνται με τη διαδοχική διαβροχή και τη ξήρανση της αργίλου, η όψη του μπεντονίτη μοιάζει με «πόπκορν».

Η ποιότητα του μπεντονίτη σε ένα δεδομένο κοιτάσμα δεν είναι η ίδια σε όλη την έκτασή του, αλλά ποικίλει με το κεντρικό τμήμα του να έχει τις υψηλότερες κολλοειδείς ιδιότητες. Το κατώτερο στρώμα είναι αρκετές φορές αμμώδες, ενώ το ανώτατο μέρος, που συχνά απορρίπτεται, έχει καφέ χρώμα.

Επίσης σε ορισμένους ορίζοντες μπεντονίτη παρατηρούνται κόνδυλοι ασβεστόλιθου με διάμετρο μέχρι και 4.5 μέτρα.

Έχει διαπιστωθεί ότι οι μπεντονίτες αυτής της περιοχής σχηματίστηκαν από την επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας. Η τέφρα που προουπήρχε πιστεύεται ότι είναι ρυολιθικής σύστασης και έχει προέλθει από κάποιο ηφαιστειακό κέντρο στα δυτικά.

Ο χριστοβαλίτης είναι παρών σε μερικούς ορίζοντες και συμμετέχει σε ποσοστό 25%. Δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένους ορίζοντες και δεν είναι πάντα παρών σε ένα συγκεκριμένο στρώμα. Ο σμηκτίτης στον ορίζοντα παραγωγής αποτελεί συνήθως το 90% του υλικού. Αξιόλογο πάχος παρουσιάζουν επτά στρώματα και είναι αρκετά πλούσια σε σμηκτίτη, ώστε να παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον. Ο πιο γνωστός παραγωγικός ορίζοντας ονομάζεται 'Clay Spur'.

Οι περισσότεροι μπεντονίτες τύπου Wyoming περιέχουν κυρίως μοντμοριλλονίτη και ως κύριο ανταλλάξιμο κατίον Na^+ . Επίσης μαρμαρυγίες, άστριοι, χαλαζίας, ζεόλιθοι και μικρά ποσοστά καολινίτη είναι παρόντες.

3.2.2 Μπεντονίτες της περιοχής των Βραχωδών Ορέων (Αριζόνα)

Τα κοιτάσματα του μπεντονίτη που είναι γνωστά στις περιοχές των Βραχωδών Ορέων έχουν ηλικία από το Τριαδικό έως το Πλειστόκαινο. Το πιο γνωστό και εκτεταμένο κοίτασμα είναι στο Cheto της Αριζόνας, όπου ένα στρώμα τέφρας πάχους 7 μέτρων έχει εξαλλοιωθεί και έχει μετατραπεί σε ασβεστούχο σμηκτίτη. Η εξαλλοίωση της τέφρας δεν είναι ολική και έτσι είναι δυνατόν να βρεθούν θραύσματα ύαλου στους λευκούς μπεντονίτες. Οι Sloan και Gilbert (1966) περιέγραψαν λεπτομερώς την μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού σε σμηκτίτη. Στην ίδια περιοχή εμφανίζονται εναλλαγές στρωμάτων τέφρας και μπεντονίτη, με πάχος στρωμάτων που ανέρχεται σε μερικά εκατοστά. Οι μπεντονίτες της περιοχής Cheto χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μπεντονιτών ενεργοποιημένων με οξέα.

Οι μπεντονίτες από το Cheto (Αριζόνα) αποτελούνται κυρίως από ασβεστούχους μοντμοριλλονίτες, με υψηλά ποσοστά μαγνησίου (5-6%). Άλλα ορυκτά που περιέχονται στους μπεντονίτες είναι μαρμαρυγίες, καολινίτης, χαλαζίας και άστριοι. Οι μπεντονίτες στο Otay περιέχουν μοντμοριλλονίτη με υψηλή συγκέντρωση μαγνησίου (6,35%) και μικρό ποσοστό αντικατάστασης του τετραεδρικού Si από Al.

Εμφάνιση σμεκτιτικών αργίλων αρκετά ενδιαφέρουσα βρέθηκε κοντά στο Hector της Καλιφόρνιας, όπου λιθιούχα και φθοριούχα θερμά υδατικά

διαλύματα αναδύθηκαν από μια ρηξιγενή ζώνη και έδρασαν κυρίως με τραβερτίνη με αποτέλεσμα την παραγωγή μαγνησιούχου λιθιούχου τριοκταεδρικού σμηκτίτη που ονομάζεται εκτορίτης. Επίσης πολλά κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν εντοπιστεί στους Τριτογενείς σχηματισμούς της Καλιφόρνιας. Στο Otay, το νοτιότερο κομμάτι της πολιτείας, ασβεστούχοι μπεντονίτες εξορύχτηκαν χρόνια πριν για χρήση στον καθαρισμό πετρελαϊκών ρευστών.

3.2.3 Μπεντονίτες στη περιοχή ακτών του κόλπου του Μεξικού (Μισισισιπή, Τέξας)

Στις παράκτιες πεδιάδες του κόλπου του Μεξικού συναντώνται σχηματισμοί μπεντονίτη ανώτερης κρητιδικής και Μέσης Τριτογενούς ηλικίας οι οποίοι είναι γνωστοί ως μπεντονίτες του Μισισιπή και του Τέξας λόγω της ανάπτυξής τους σ' αυτές τις περιοχές και της χρησιμοποίησής τους για την παραγωγή άμμων χυτηρίων, αργίλων αποχρωματισμού ελαίων και πολφών γεωτρήσεων.

Στο βορειοανατολικό Μισισισιπή, ο σχηματισμός Eutaw Ανώτερης Κρητιδικής ηλικίας περιέχει διάφορα στρώματα μπεντονίτη, μερικά από τα οποία φθάνουν σε πάχος τα 4 μέτρα. Τα πιο γνωστά ωστόσο συναντώνται στις επαρχίες Itawamba και Monroe όπου πραγματοποιείται και σημαντική παραγωγή. Σ' αυτήν την περιοχή το υλικό είναι κηρώδες με χρώμα μπλε όταν είναι πρόσφατο και κίτρινο όταν έχει αποσθρωθεί. Το υπερκείμενο υλικό είναι εύθρυπτη άμμος, ενώ το υποκείμενο ποικίλλει από αργιλώδη, μαρμαρυγιακή σε γλαυκονιτική άμμο. Γενικά, και οι ανώτερες και χαμηλότερες επαφές παρουσιάζουν βαθμιαίες μεταβάσεις. Μπεντονίτης με παρόμοια χαρακτηριστικά παρήχθη στο παρελθόν στην επαρχία Pontotoc στο βόρειο Μισισιπή. Σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη έχουν εξαχθεί από τον τριτογενή σχηματισμό Vicksburg στις επαρχίες Wayne και Smith στον κεντρικό Μισισισιπή. Σε αυτές τις επαρχίες είναι γνωστά διάφορα κοιτάσματα μπεντονίτη με πάχος που φτάνει μέχρι και 1,2 μέτρα. Τα υπερκείμενα και υποκείμενα στρώματα είναι σχιστόλιθοι, οι οποίοι απαντούν σε ανθρακική ακολουθία, ενώ τα υποκείμενα στρώματα δεν έχουν πυριτωθεί. Μερικοί από αυτούς τους μπεντονίτες είναι σχεδόν καθαρά σμεκτιτικοί με χρώμα λευκό ή γκριζοκίτρινο. Τέλος χαρακτηριστικό των σμηκτιτών όλων των μπεντονιτών του Μισισιπή είναι ότι φέρουν ασβέστιο ως ανταλλάξιμο κατιόν.

Στο Τέξας, οι μπεντονίτες απαντούν σε μια ευρεία ζώνη παράλληλη στην ακτή, που σηματοδοτεί το μέτωπο εμφάνισης των Κρητιδικών και

Τριτογενών ιζημάτων. Από όλους τους μπεντονίτες αυτής της ζώνης οι πιο σημαντικοί βρίσκονται στους τριτογενείς σχηματισμούς Jackson και Gueydan στις επαρχίες Gonzales και Lafayette, όπου και υπάρχει εκτενής παραγωγή.

Γενικά, όλες οι αποθέσεις εμφανίζουν διάφορα στρώματα μπεντονίτη που εναλλάσσονται με μαλακές άμμους και σχιστολίθους. Το κύριο αργιλικό συστατικό των μπεντονιτών του Τέξας είναι ο ασβεστούχος σμηκτίτης. Σε ορισμένες θέσεις υπάρχει ανταλλάξιμο Mg και Na. Το χρώμα του μπεντονίτη ποικίλλει από άσπρο σε κίτρινο και τα υποκείμενα στρώματα δεν έχουν πυριτιωθεί. Τέλος οι μπεντονίτες του Μισισιπή, από την επαρχία Itawamba, περιέχουν ασβεστιο-μαγνησιούχο μοντμοριλλονίτη και μικρές ποσότητες μη αργιλικών ορυκτών όπως χαλαζία, αστρίων και μαρμαρυγία (Grim & Guven, 1978).

Ο Reynolds (1940) έχει περιγράψει ενδιαφέροντες αργιλόλιθους στην Αλαμπάμα, σε σχηματισμούς ηλικίας Ηωκαίνου, οι οποίοι θεωρείται ότι έχουν σχηματιστεί από ρυολιθική τέφρα. Οι άργιλοι στους σχηματισμούς Clayton και Nanafalia αποτελούνται από μοντμοριλλονίτη, χριστοβαλίτη και εουλαντίτη, σε αντίθεση με τα στρώματα του Lower Tallahatta, που αποτελούνται μόνο από κλινοπιτιλόλιθο. Από την άλλη, οι άργιλοι του Upper Tallahatta αποτελούνται, για μεν τη δυτική Αλαμπάμα, μόνο από χριστοβαλίτη και για την ανατολική Αλαμπάμα από χριστοβαλίτη και μοντμοριλλονίτη.

Σύμφωνα με τον Hagner (1939), ειδικότερα στις αποθέσεις στο βορειοανατολικό μέρος της περιοχής του μετώπου εμφάνισης, ο σμηκτίτης είναι μερικές φορές αναμεμιγμένος με καολινίτη. Άλλα μη αργιλικά ορυκτά είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι και ο μαρμαρυγίας (Grim & Guven, 1978).

Τέλος σύμφωνα με τον Roberson (1964), στους μπεντονίτες του Τέξας η σύνθεση του σμηκτίτη ποικίλλει αρκετά. Επίσης, μερικοί μπεντονίτες περιέχουν αξιόλογες ποσότητες μη εξαλλοιωμένου γυαλιού ή/και χριστοβαλίτη/τριδυμίτη σε ποσοστό περίπου μέχρι και 25% στους ορίζοντες σε μερικές περιοχές.

3.2.4 Μπεντονίτες στην περιοχή της Αλγερίας και του Μαρόκο

Κοιτάσματα μπεντονίτη υπάρχουν σε πολλές περιοχές της Αφρικής με σημαντικής κλίμακας παραγωγή στο Μαρόκο, Αλγερία, Νότια Αφρική και Μοζαμβίκη. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι μπεντονίτες της Αλγερίας και του Μαρόκου.

Αυτές οι δύο χώρες της Βόρειας Αφρικής εξετάζονται μαζί, λόγω της ομοιομορφίας των γεωλογικών χαρακτηριστικών των κοιτασμάτων μπεντονίτη. Οι μπεντονίτες απαντούν στο βόρειο τμήμα των χωρών σε μια ακολουθία Τριτογενών ιζημάτων που συνυπάρχουν με πυροκλαστικά υλικά και ροές λάβας. Διαφόρων ειδών μπεντονίτες με ποικίλους τρόπους γένεσης εμφανίζονται σ' αυτά τα πετρώματα, ενώ κάποιες περιοχές παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον.

Ως παράδειγμα εξετάζεται ένα κοίτασμα της Αλγερίας κατά μήκος του ποταμού Chelif, όπου εμφανίζεται μια σειρά 5 στρωμάτων μπεντονίτη μαζί με μη εξαλλοιωμένη τέφρα. Η τέφρα δηλώνει τον τρόπο γένεσης. Τα στρώματα του μπεντονίτη ποικίλουν σε πάχος από 10 εκατοστά έως 5 μέτρα. Ο μπεντονίτης μικρότερης ηλικίας είναι γαλάζιος στο βάθος και καστανός στην επιφάνεια και περιέχει δομές οι οποίες μοιάζουν με 'αυγά' παρόμοιες μ' αυτές που έχουν βρεθεί στους μπεντονίτες του Wyoming των Η.Π.Α. Οι επιφανειακοί μπεντονίτες παρουσιάζουν καλύτερες κολλοειδείς ιδιότητες από τους γαλάζιους.

Σε μερικά δείγματα έχει βρεθεί καολινίτης, ενώ άλλες προσμίξεις είναι ο χαλαζίας, οι μαρμαρυγίες και οι άστριοι. Στους μπεντονίτες του Μαρόκου περιέχεται μοντμοριλλονίτης με ίσα ποσοστά Na/Mg/Ca, ενώ κύριες προσμίξεις είναι οι μαρμαρυγίες και οι άστριοι. Μερικοί από τους μπεντονίτες έχουν ως κύριο ανταλλάξιμο κατιόν νατρίου (Na^+).

3.2.5 Μπεντονίτες στην περιοχή της Αγγλίας

Στην αγγλική βιβλιογραφία, άργιλοι που συντίθενται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από σμηκτίτη και περιέχουν ασβέστιο ως ανταλλάξιμο κατιόν, είναι γνωστοί ως fuller's earth. Τέτοιοι στρωματοειδείς σχηματισμοί έχουν Άνω Κρητιδική ή Ιουρασική ηλικία και συναντώνται στη λεκάνη του Λονδίνου και στο Somerset.

Ο ανώτερος κρητιδικός ασβεστούχος μπεντονίτης παράγεται εκτενώς κοντά στο Nutfield στο Surrey για να χρησιμοποιηθεί σε μία ποικιλία εμπορικών χρήσεων, όπως οι άμμοι χυτηρίων, οι πηλοί γεωτρήσεων πετρελαίου, οι αποχρωστικές γαίες κ.λ.π. Σε ορισμένους ασβεστούχους μπεντονίτες αυτής της περιοχής εμφανίζονται μαζί με τον μοντμοριλλονίτη και ζεόλιθοι. Στην τοποθεσία Nutfield, διάφορα στρώματα αργίλου, που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά εκατοστά μέχρι μερικά μέτρα, βρίσκονται σε ένα ορίζοντα ασβεστούχων άμμων στο σχηματισμό Sandgate των κατώτερων Γλαυκονιτικών Άμμων. Τα στρώματα μπεντονίτη έχουν κηρώδη

υφή και μπλε χρώμα κατά την εξόρυξη, που γίνεται κίτρινο όταν αποσαθρωθούν. Ο μπλε μπεντονίτης περιέχει κονδύλους σιδηροπυρίτη και άλλων σουλφιδίων. Μία παρόμοια άργιλος από την ίδια στρωματογραφική θέση εξάγεται κοντά στο Woburn του Bedfordshire.

Στρώματα ασβεστούχου μπεντονίτη έχουν επίσης βρεθεί κοντά στην βάση του Ιουρασικού στο Combe Hay στο Somerset. Τα στρώματα αυτά έχουν διάφορα πάχη και χωρίζονται από αμμώδη μάργα. Η άργιλος και σε αυτήν την περίπτωση είναι αρχικά μπλε και γίνεται κίτρινη όταν αποσαθρώνεται.

Και οι δύο παραπάνω τύποι ασβεστούχων μπεντονιτών πιστεύεται ότι έχουν σχηματιστεί από διαγενετική εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας, η οποία μεταφέρθηκε από ποτάμια και αποτέθηκε στη θάλασσα. Εντούτοις, η απουσία ηφαιστειακής δραστηριότητας κατά την κρητιδική περίοδο στην ευρύτερη περιοχή έχει προκαλέσει, σε μερικούς άγγλους γεωλόγους, ερωτηματικά ως προς τον τρόπο προέλευσης του μητρικού υλικού.

Οι Poole et al (1971), έχουν περιγράψει την ύπαρξη διάφορων στρωμάτων ασβεστούχου μπεντονίτη στη μεσαία πηλινική και αμμώδη ομάδα των κατώτερων Γλαυκονιτικών Άμμων στην περιοχή Fernham του Berkshire. Σε αυτή την περιοχή υπάρχουν δύο βασικά στρώματα μπεντονίτη, ένα από τα οποία φτάνει σε πάχος τα 3,5 μέτρα και περιέχει ασβεστούχο μοντμοριλλονίτη σε ποσοστό 80-85%, κλινοπιλόλιθο σε μικρή ποσότητα και χαλαζία. Σύμφωνα με τον Robertson (1961), η άμεση χημική ιζηματογένεση σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον ήταν η κυριότερη διαδικασία σχηματισμού των παραπάνω στρωμάτων. Κατά τον Grim (1933), *‘ο αγγλικός μεσοζωικός ασβεστούχος μπεντονίτης θεωρείται ότι είναι πλούσιες αποθέσεις μοντμοριλλονίτη, που δημιουργήθηκαν άμεσα από πτώσεις τέφρας, η οποία συσσωρεύτηκε στις μικρές λιμνοθάλασσες, αλλά και έμμεσα, από τη διάβρωση και μεταφορά της τέφρας, που καλύπτει τα παρακείμενα εδάφη’*.

Οι μπεντονίτες περιέχουν κυρίως ασβεστούχο μοντμοριλλονίτη ως σημαντικό συστατικό τους, ενώ οι προσμίξεις όπως χαλαζιάς, άστριοι, και μαρμαρυγίες, είναι συγκεντρωμένοι στα πιο αδρόκοκκα κλάσματα ($> 10\mu\text{m}$). Επιπλέον κάποιοι από αυτούς τους μοντμοριλλονίτες περιέχουν μεγάλα ποσά του Fe_2O_3 (Grim & Guven, 1978).

3.2.6 Μπεντονίτες στη περιοχή της Ισπανίας

Πολυάριθμα κοιτάσματα μπεντονίτη έχουν ανακαλυφθεί σε διάφορες περιοχές της ανατολικής Ισπανίας. Σύμφωνα με τους Martin Vivaldi και

Linares Gonzales (1969) αυτά τα κοιτάσματα σχηματίστηκαν από υδροθερμική εξαλλοίωση Τριτογενών ρυολίθων - δακιδίων. Η διαδικασία σχηματισμού περιλαμβάνει την απομάκρυνση του διοξειδίου του πυριτίου και μετάλλων των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών και την προσθήκη αργιλίου, και μαγνησίου. Σε μερικές περιπτώσεις υπάρχουν σχετικά μεγάλες ποσότητες μαγνησίου στον σχηματισμό, κυρίως σε φλέβες που περιέχουν ατταπουλγίτη και σεπιόλιθο.

Τα κοιτάσματα στο Cabo de Gata είναι αρκετά μεγάλα και σχετικά ομοιόμορφα, γεγονός αξιοσημείωτο ιδιαίτερα για κοιτάσματα υδροθερμικής γένεσης. Κάποια μέτωπα που εξορύσσονται έχουν ύψος 8 μέτρα ή περισσότερο ενώ παρατηρείται συνέχεια του μπεντονίτη σε βάθος μεγαλύτερο των 17 μέτρων. Η υφή του μητρικού πετρώματος διατηρείται. Ο μοντμοριλλονίτης περιέχει μαγνήσιο και νάτριο ως ανταλλάξιμα ιόντα. Σύνδρομα ορυκτά είναι χαλαζίας, μαρμαρυγίες, καολινίτης και άστριοι.

3.2.7 Μπεντονίτες στην περιοχή της Πρώην Σοβιετικής Ένωσης

Κοιτάσματα μπεντονίτη είναι ευρέως εξαπλωμένα στην πρώην Σοβιετική Ένωση και εξορύσσονται σε πολλές περιοχές. Στην Ασία, οι χώρες εκείνες που παρουσιάζουν κοιτάσματα μπεντονίτη είναι η Ινδία, το Πακιστάν, και η Ιαπωνία. Στο Νοτιοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό οι μπεντονίτες είναι γνωστοί σε πολλές περιοχές στην Αυστραλία και τη Νέα Ζηλανδία.

Μπεντονίτες διαφόρων γεωλογικών ηλικιών έχουν βρεθεί σε πολλές περιοχές της Πρώην Σοβιετικής Ένωσης. Κύριες περιοχές στις οποίες εξορύσσεται μπεντονίτης είναι η Γεωργία, το Αζερμπαϊτζάν, η Αρμενία, η Ουκρανία και η Κεντρική Ασία.

Οι μπεντονίτες του Αζερμπαϊτζάν παρουσιάζονται σε στρώματα των 1,3 μέτρων, με ηλικία Κρητιδική έως Μειοκαινική. Σχηματίζονται κυρίως από διαδικασίες διαγένεσης σε θαλάσσιο περιβάλλον. Απαντούν διαστρωματωμένοι με ασβεστόλιθους και αργίλους, και περιέχουν ασβεστούχους και νατριούχους σμηκτίτες.

Πάνω από εκατό κοιτάσματα εμφανίζονται στην Γεωργία. Το πιο γνωστό κοιτάσμα είναι αυτό της Ασκάνας, όπου οι μπεντονίτες του ονομάζονται ασκανίτες. Το χαρακτηριστικό αυτών είναι η ύπαρξη μη εξαλλοιωμένων τόφφων, η οποία προδίδει τη δράση δευτερογενών διαδικασιών στον τρόπο γένεσης.

Στην Αρμενία υπάρχουν δύο κύρια κοιτάσματα μπεντονίτη που προέκυψαν από διαγένεση ηφαιστειακού γυαλιού σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Απαντούν ασβεστούχοι και νατριούχοι σμηκτίτες, ενώ σουλφίδια εμφανίζονται στους σχηματισμούς.

Στην Ουκρανία έχει εντοπιστεί μια πληθώρα κοιτασμάτων, τα οποία προέκυψαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει η ύπαρξη ορυκτών της ομάδας των ζεόλιθων και του παλυγορσκήτη μαζί με τον σμηκτίτη.

3.2.8 Μπεντονίτες στη περιοχή της Ινδίας

Στην περιοχή Banner του Rajasthan, μπεντονίτες με μορφή στρωμάτων πάχους μεγαλύτερου από 3,5 μέτρα εξορύσσονται από δύο κοιτάσματα, που απαντούν σε ενόητες ασβεστιτικών αμμών και λατυποπαγών. Οι μπεντονίτες περιέχουν υψηλό ποσοστό σμηκτίτη.

Σύμφωνα με τους Siddique και Ball (1965) η άργιλος σχηματίστηκε από την αποσάθρωση πυριγενών πετρωμάτων και μεταμορφωμένων πετρωμάτων του Προκάμβριου και την μεταφορά και απόθεση στην περιοχή Barmer. Ωστόσο είναι δύσκολο να γίνει αποδεκτός αυτός ο τρόπος γένεσης, λόγω του ψηλού περιεχόμενου σε σμηκτίτη. Ακόμα είναι ενδιαφέρον ότι οι ίδιες συνθήκες σχηματισμού δημιούργησαν στρώματα καθαρού ατταπουλγίτη τα οποία εξορύσσονται ως fuller's earth. Ο σμηκτίτης είναι κυρίως νατριούχος μοντμοριλλονίτης και ξεχωρίζει από την υψηλή περιεκτικότητα σε Al και Fe.

3.2.9 Μπεντονίτες στην περιοχή της Κύπρου

Σύμφωνα με το Πανταζή (1967) οι μπεντονίτες των περιοχών Φαρμάκας και Μονής έχουν Κρητιδική ηλικία. Εμφανίζονται με τη μορφή λεπτών στρωμάτων και συνδέονται με τόφρους και ιλύες, οι οποίες περιέχουν ραδιολάρια και pillow λάβες. Τα ραδιολάρια στη περιοχή Μονής αναφέρεται ότι είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα σε ιζήματα βαθέων θαλασσών, ενώ η χημική σύσταση της τέφρας υποδηλώνει τις συνθήκες γένεσης των μπεντονιτών (Grim and Guven, 1978).

Ένα κοίτασμα μη διογκούμενου ή ασβεστούχου μπεντονίτη βρίσκεται κοντά στο χωριό Τρούλλη στην ευρύτερη περιοχή Κάμπια, όπου και γίνεται παραγωγή του. Τα στρώματα μπεντονίτη σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας και τέμνονται από φλέβες γύψου.

3.2.10 Μπεντονίτες στην Ελλάδα

Η Ελλάδα είναι δεύτερη παραγωγός χώρα στο κόσμο σε μπεντονίτη μετά τις Η.Π.Α, με παραγωγή γύρω στα 1,1 εκατομμύρια τόνους ανά έτος.

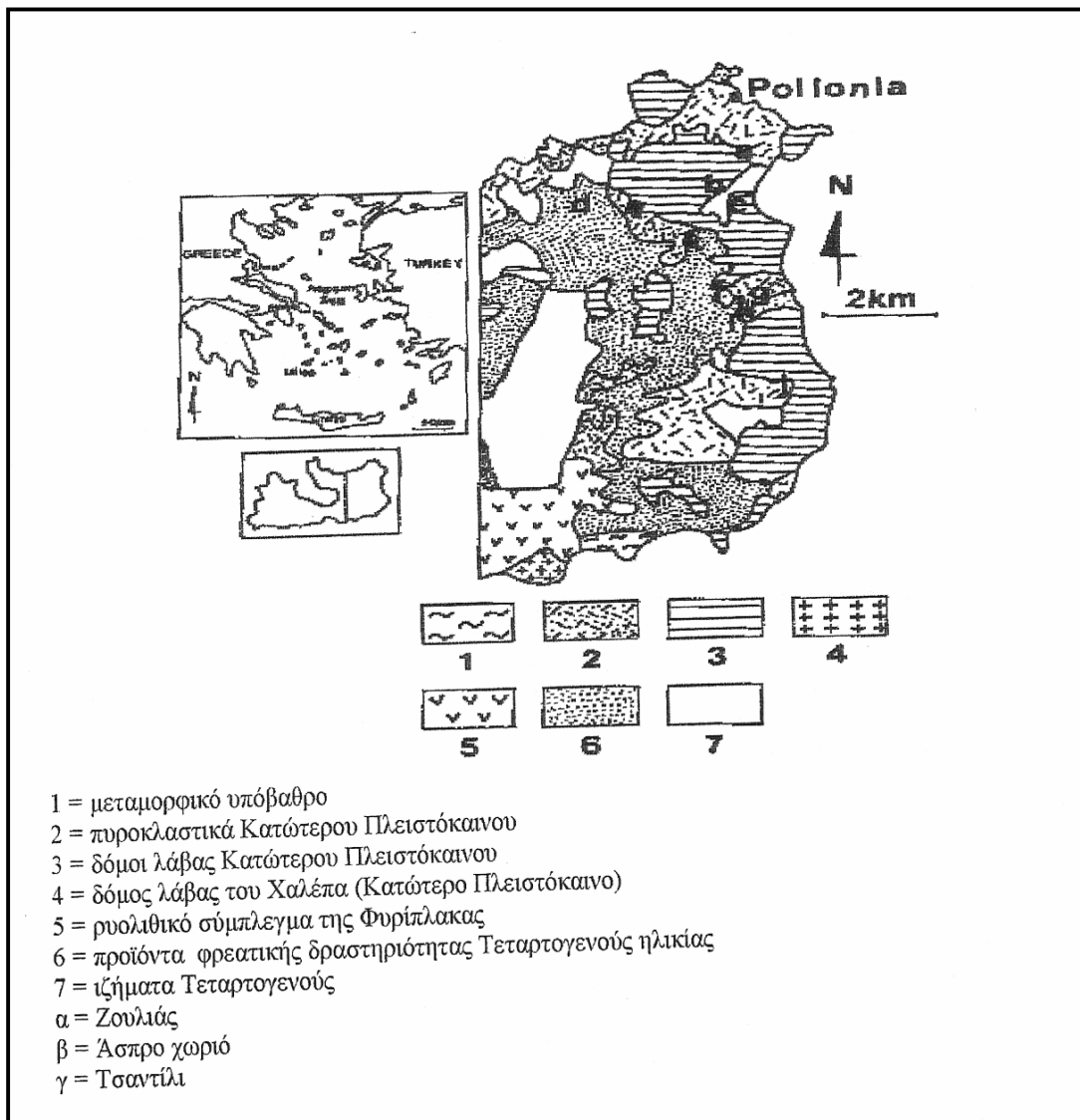
Στην Ελλάδα μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη υπάρχουν στα νησιά Μήλος, Κίμωλος και Χίος, με σπουδαιότερα αυτά της ανατολικής Μήλου. Πιστεύεται ότι οι μπεντονίτες έχουν σχηματιστεί διαγενετικά από εξαλλοίωση πυροκλαστικών στρωμάτων με σύσταση που κυμαίνεται μεταξύ ευρέων ορίων από ρυόλιθο ως ανδεσίτη. Η εξαλλοίωση έλαβε χώρα σε υποθαλάσσιο περιβάλλον και σε χαμηλές, θερμοκρασίες.

Οι αποθέσεις μπεντονίτη της ανατολικής Μήλου του Κατώτερου Πλειστόκαινου μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες σύμφωνα με τη γεωγραφική θέση τους(Σχήμα 1.5-1):

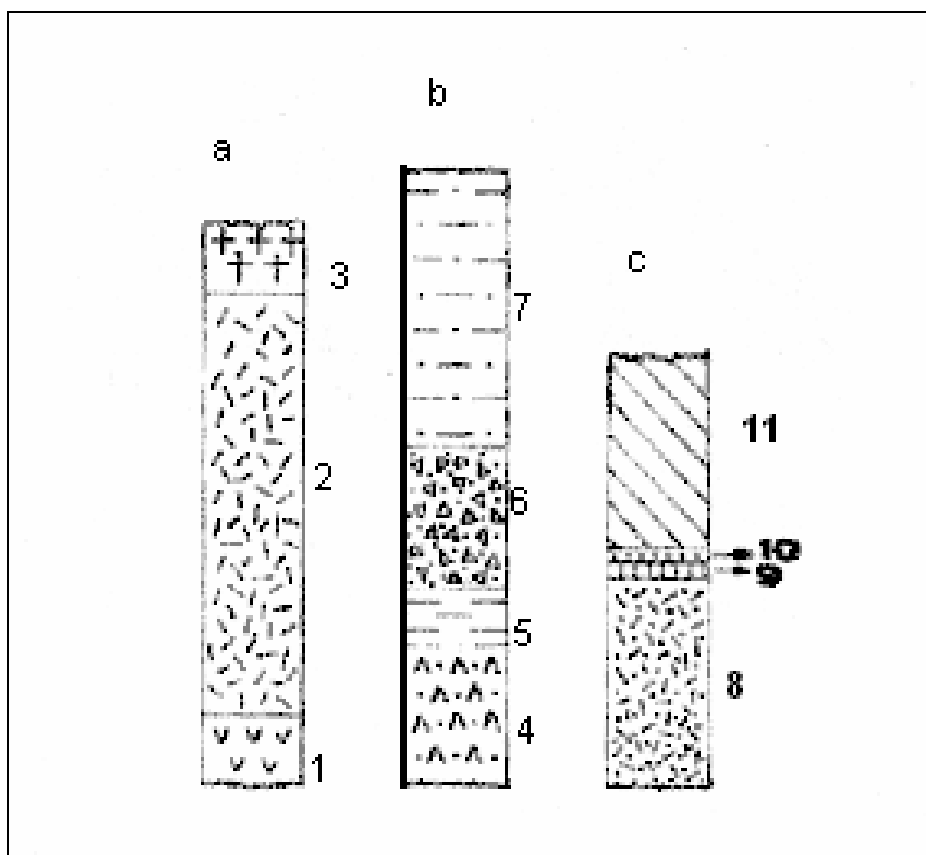
1. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τα κοιτάσματα Άσπρο Χωριό, Τσαντίλι και Ζουλιάς,
2. η δεύτερη τα κοιτάσματα Αγκεριά και Κουφή, και
3. η τρίτη τα κοιτάσματα Άνω Κώμια, Κάτω Κώμια, Ρέμα, Γαρυφαλάκαινα και Μαυρογιάννης.

Μεταξύ των αποθέσεων της δεύτερης και της τρίτης ομάδας, υπάρχουν μεμονωμένα κοιτάσματα όπως αυτό στις Αγκιλιές, τα οποία δεν μπορεί να ενσωματωθούν σε κάποια από τις τρεις προαναφερθείσες ομάδες.

Τα κοιτάσματα είναι στρωματοειδή και τα περισσότερα από αυτά είναι σύνθετα, αποτελούνται δηλαδή από περισσότερους από έναν ξεχωριστούς ορίζοντες μπεντονίτη που έχουν είτε διαφορετικά λιθολογικά χαρακτηριστικά είτε το διαφορετικό χρώμα (το κοιτάσμα Ζούλιας αποτελείται από δέκα διαφορετικούς ορίζοντες μπεντονίτη). Το πάχος των εκτεθειμένων μετώπων κυμαίνεται από 10 έως 40 μέτρα. Οι μπεντονίτες της πρώτης και δεύτερης ομάδας έχουν σκούρο πράσινο ή μπλε χρώμα, το οποίο μετατρέπεται σε ανοιχτό κίτρινο στους υψηλότερους στρωματογραφικούς ορίζοντες, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην οξείδωση του σιδήρου μετά από παρατεταμένη έκθεση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι μπεντονίτες της τρίτης ομάδας και το κοιτάσμα στις Αγκιλιές έχουν ανοιχτό γκρίζο ή υπόλευκο χρώμα. Όλες οι αποθέσεις κοκκινωπές ή/και κιτρινωπές κηλίδες, λόγω της παρουσίας σιδηρούχων οξειδίων και σουλφιδίων αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2-2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας (Christidis et.al 1995).



Σχήμα 3.2-3: Σχηματική αναπαράσταση οριζόντων των αντιπροσωπευτικών αποθέσεων μπεντονίτη της Μήλου: α) Κοίτασμα Κουφή: 1= πράσινος βασικός μπεντονίτης που προέρχεται από μια ηφαιστειακή τόφφο λάπλου, 2= γαλαζοπράσινος μπεντονίτης με πορφυριτική σύσταση, 3=κίτρινος μπεντονίτης. β) Κοίτασμα Αγκεριά: 4=μπλε-πράσινος πλαστικός μπεντονίτης, 5= ανοιχτόχρωμος κίτρινος μπεντονίτης, 6=κιτρινωπός μπεντονίτης με στρώματα οπάλιου-CT, 7= γκρίζος μπεντονίτης. γ) Κοίτασμα Άσπρο χωριό: 8 = γαλαζοπράσινος μπεντονίτης με σύσταση 'brocken tuff', 9= ρόδινο-κοκκινωπός μπεντονίτης, 10= γκρίζο μπεντονίτης, 11= κιτρινωπός μπεντονίτης με στρώματα οπαλίου στα ανώτερα τμήματα (Christidis, et al, 1995).

Τα ανώτερα όρια των μπεντονιτικών κοιτασμάτων είναι καλά προσδιορισμένα, αλλά το υπόβαθρό τους δεν είναι γνωστό με βεβαιότητα. Η εξαλλοίωση του μητρικού πετρώματος είναι σχεδόν πλήρης και μόνο μικροί, σχετικά νέοι, πυρήνες μη εξαλλοιωμένου υλικού έχουν παρατηρηθεί. Η ένταση της εξαλλοίωσης επιτρέπει μόνο έμμεσα συμπεράσματα για τη φύση των μητρικών πετρωμάτων. Εντούτοις, τα γεωλογικά χαρακτηριστικά τους, δείχνουν ότι τα κοιτάσματα της δεύτερης και τρίτης ομάδας έχουν σχηματιστεί επί τόπου, πιθανώς από πυροκλαστικές ροές, ενώ εκείνα της πρώτης ομάδας σχηματίστηκαν από ένα εκτεταμένο ηφαιστειακό λατυποπαγές. Τα γεωλογικά, στρωματογραφικά και παλαιοντολογικά στοιχεία δείχνουν ότι η απόθεση των πυροκλαστικών μητρικών πετρωμάτων πραγματοποιήθηκε σε υποθαλάσσιες συνθήκες. Παρ'όλα αυτά δεν είναι σίγουρο αν τα μητρικά πετρώματα εξερράγησαν εναερίως ή στο θαλασσινό νερό. Οι περισσότεροι μπεντονίτες χαρακτηρίζονται από λατυποπαγή σύσταση που μοιάζει με υαλοκλαστίτη. Τα περισσότερα κοιτάσματα περιέχουν οπάλιο, το οποίο έτσι και αλλιώς συγκεντρώνεται σε χωριστά στρώματα (ομάδες 1 και 2) ή σε όλη τη μάζα των μπεντονιτών (ομάδα 3 και Αγριλιές). Ο οπάλιος που βρίσκεται στα κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζεται σε διάφορα στρωματογραφικά επίπεδα αλλά, κυρίως στις υψηλότερες θέσεις. Αυτό δεν αποτελεί ένδειξη μιας γενικής μετακίνησης του ελεύθερου πυριτίου προς τα κάτω.

Τα κοιτάσματα των μπεντονιτών της Μήλου έχουν επηρεαστεί σχεδόν εξ' ολοκλήρου από υδροθερμική εξαλλοίωση, πράγμα που αποδεικνύεται από την ύπαρξη φλεβών γύψου και βαρίτη, δομές stockwork που χαρακτηρίζονται από μετασώματωση θείου, πυριτίωση και ηφαιστειακές περιοχές θερμών πηγών με ατμούς, οι οποίες είναι ακόμα ενεργές. Ο μπεντονίτης της Μήλου έχει ως κύριο ορυκτολογικό συστατικό το σμηκτίτη, μοντμοριλλονίτη και βειδελλίτη, σε ποσοστό που κατά θέσεις ξεπερνά το 95%, ο οποίος φέρει ως ανταλλάξιμα κατιόντα κυρίως ασβέστιο με αρκετό μαγνήσιο ή περισσότερο μαγνήσιο και νάτριο από ότι ασβέστιο. Από ορυκτολογικές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι ο διοκταεδρικός σμηκτίτης είναι το κυρίαρχο συστατικό όλων των αποθέσεων. Με εξαίρεση το κοίτασμα Τσαντίλη, τα πλαγιόκλαστα είναι άφθονα στην πρώτη και δεύτερη ομάδα, ενώ στις υπόλοιπες αποθέσεις παρατηρούνται σε μικρότερη ποσότητα. Επιπλέον οι καλιούχοι άστριοι είναι άφθονοι στην τρίτη ομάδα και το κοίτασμα Τσαντίλη. Εκτός από το σμηκτίτη, ως δευτερογενείς φάσεις των μπεντονιτών είναι ο καολινίτης, ο ασβεστίτης και οι ζεόλιθοι (κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης). Ως σύνδρομα ορυκτά απαντούν θειικά άλατα και σουλφίδια (σιδηροπυρίτης ή - και μαρκασίτης), τα οποία συγκεντρώνονται συχνά στις φλέβες. Ο κλινοπτιλόλιθος και ο μορντενίτης συναντώνται κατά θέσεις στα κοιτάσματα Ζούλιας, Αγκεριά και

Γαρυφαλάκαινα. Ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται ως ‘ενδιάμεσος’. Οι ομάδες 1 και 2 είναι σαφώς χωρισμένες από την ομάδα 3 και το κοίτασμα Αγριλιές που περιέχουν άφθονα πολύμορφα πυριτίου. Άλλα συστατικά του μπεντονίτη είναι άστριοι, χριστοβαλίτης, αλλουσίτης, μαρμαρυγίες, σιδηρίτης, ανκερίτης, γύψος, βαρύτης και αλουνίτης.

Οι σμηκτιτικοί κρύσταλλοι εμφανίζονται υπό μορφή κυματιστών νιφάδων, σχηματίζοντας χαρακτηριστικές κυψελωτές δομές, οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην αφυδάτωση των δειγμάτων. Οι σμηκτιτές έχουν σχηματιστεί μέσω δύο τρόπων: α) εις βάρος του ηφαιστειακού γυαλιού, που έχει οδηγήσει σε ψευδόμορφες δομές αντικατάστασης και β) από αντικατάσταση των πυριγενών αστρίων, κυρίως παγιοκλάστων, πράγμα που επίσης έχει οδηγήσει σε ψευδόμορφες δομές. Επίσης οι σημαντικές διαφορές, ως προς τη συγγένεια, αυτών των πετρωμάτων δείχνουν την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ηφαιστειακών επαρχιών που ήταν ενεργές κατά τη διάρκεια του Κατώτερου Πλειστόκαινου.

Η παρουσία αυθιγενών καλιούχων αστρίων δείχνει ότι οι μπεντονίτες της Μήλου έχουν σχηματιστεί πιθανώς σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο μεγάλος όγκος των κοιτασμάτων, η σχεδόν πλήρης εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε σμηκτίτη και η έκπλυση του νατρίου, του καλίου και του ασβεστίου δείχνουν σημαντική ροή ρευστών και πολύ νερό. Εντούτοις, δεν είναι σαφές γιατί η ροή ρευστών επικράτησε κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης. Τα αρχικά πετρώματα των ομάδων 2 και 3 ήταν πιθανώς πυροκλαστικές ροές, η θερμοκρασία των οποίων κυμαίνεται από 300 έως 850°C, αναλογα με το μηχανισμό της έκρηξης. Τέτοιες θερμοκρασίες είναι πάρα πολύ υψηλές για το σχηματισμό μπεντονίτη αν και σε υποθαλάσσιο περιβάλλον οι θερμοκρασίες πρέπει να είναι αρκετά χαμηλότερες. Η συμπεριφορά μιας πυροκλαστικής ροής κατά την είσοδό της στο θαλασσινό νερό δεν είναι γνωστή. Με τα υπάρχοντα γεωλογικά στοιχεία δεν είναι σίγουρο αν οι ηφαιστειακές εκρήξεις ήταν υποθαλάσσιες ή υπόγειες, αν και ο βαθμός εξαλλοίωσης υποδηλώνει υποθαλάσσιες εκρήξεις.

Η εξαλλοίωση είναι πιθανό να ελέγχθηκε από μια έντονη αντίδραση μεταξύ ενός σχετικά θερμού υαλώδους πετρώματος και του κρύου θαλασσινού νερού. Δημιουργήθηκε βαθμίδα θερμοκρασίας διευκολύνοντας τη ροή και τη μετανάστευση των χημικών στοιχείων που υπέστησαν έκπλυση. Η θερμοκρασία, τουλάχιστον κατά τη διάρκεια της καθίζησης του καλιούχου αστρίου, ήταν πολύ χαμηλή δείχνοντας μια σταδιακή μείωσή της κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του μπεντονίτη. Το σύστημα ήταν θερμοδυναμικά ανοικτό επομένως δεν συμπεριφέρθηκε ως γεωαυτόκλειστο και ο σχηματισμός ζεολίθου δεν ευνοήθηκε. Έχει ενδιαφέρον το γεγονός ότι η παρουσία ορυκτών, όπως ο γιαροσίτης, ο αλουνίτης / νατροαλουνίτης, τα

οποία αντικαθιστούν τον σιδηροπυρίτη ή εμφανίζονται σε φλεβίδια, που είναι σταθερά στα όξινα περιβάλλοντα με υψηλή ενεργότητα ιόντων θεϊκών ριζών, είναι σε ασυμφωνία με τις φυσικοχημικές συνθήκες που καθορίζουν τη σταθερότητα των σμηκτιτών και του καλιούχου αστρίου. Επίσης, ο σμηκτίτης αντικαθίσταται συνήθως από απομονωμένους κρυστάλλους ή 'φυλλάκια' καλά κρυσταλλωμένου καολινίτη ή/και βελονοειδούς αλλουσίτη στους περισσότερους μπεντονίτες, τα οποία είναι χαρακτηριστικά υδροθερμικά ορυκτά που σχηματίζονται σε σχετικά όξινες συνθήκες σε παρόμοιες περιβάλλοντα στην Κίμωλο. Τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων και η έλλειψη των συστηματικών ζωνών εξαλλοίωσης, τύπου Κουρόκο, δείχνουν ότι η υδροθερμική εξαλλοίωση μπορεί να μην είναι ο κύριος παράγοντας, ο οποίος μετέτρεψε τα μητρικά ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα σε μπεντονίτες, αλλά μπορεί να είναι μεταγενέστερο γεγονός.

Οι ιδιότητες των μπεντονιτών κυμαίνονται μέσα σε ευρέα όρια καθιστώντας έτσι αναγκαία τη λεπτομερή αξιολόγηση των κοιτασμάτων. Τα ακριβή αποθέματα δεν είναι γνωστά, αλλά πιστεύεται ότι υπερβαίνουν τα 40 εκατ. τόνους. Παρόμοια προέλευση και γεωλογικό υπόβαθρο με τα κοιτάσματα της Μήλου έχουν και οι μπεντονίτες της Κιμώλου, οι οποίοι είναι ασβεστούχοι και περιέχουν αξιόλογες ποσότητες χριστοβαλίτη. Η Κίμωλος είναι ηφαιστειακό νησί που αποτελείται κατά κύριο λόγο από πυροκλαστικά υλικά, ηλικίας 3,5-0,9 εκατομμυρίων ετών. Δυο σημαντικά κοιτάσματα είναι των Πράσων και των Λουτρών, που βρίσκονται στην βορειοανατολική πλευρά του νησιού, καθώς επίσης και το κοιτάσμα της Φανάρας που βρίσκεται στην νότια πλευρά του νησιού. Από τα παραπάνω κοιτάσματα μόνο αυτό των Πράσων υφίσταται εκμετάλλευση. Το κοιτάσμα που σχηματίστηκε από έναν ιγκνιμπρίτη που αποτέθηκε σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον, αποτελείται από μικρές ακανόνιστες συγκεντρώσεις υλικών υψηλής ποιότητας μεταξύ δύο συστημάτων ρηγμάτων. Το κοιτάσμα των Πράσων θεωρείται κοιτάσμα λευκού μπεντονίτη, λόγω του χρώματος και των ιδιοτήτων. Είναι δηλαδή ένα υλικό υψηλής ποιότητας με πολλές εξειδικευμένες εφαρμογές. Ο μπεντονίτης των Λουτρών είναι στρωματοειδής με ευδιάκριτη στρωμάτωση, χρώματος ανοικτού γκρι, που προέκυψε από λεπτοδιαμερισμένη ηφαιστειακή τέφρα, η οποία αποτέθηκε σε ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον. Ο μπεντονίτης της Φανάρας σχηματίστηκε από εξαλλοίωση ηφαιστειακών τόφφων με λατυποπαγοειδή υφή, σε ρηχό θαλάσσιο νερό (Christidis, 1998).

Τέλος άλλα γνωστά μπεντονιτικά κοιτάσματα συναντώνται στο νησί Πολύαιγος, βορειοανατολικά της Μήλου και της Κιμώλου (Grim & Guven, 1978).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ - ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η επεξεργασία των δειγμάτων τα οποία δόθηκαν σε πίνακα στο προηγούμενο κεφάλαιο (**Πίνακας 3.1-1**). Για την διευκόλυνση της περαιτέρω επεξεργασίας τα δείγματα αρχικά διαχωρίστηκαν με βάση τη σύσταση (όξινα, βασικά ενδιάμεσα) του πετρώματος από το οποίο αυτά προήλθαν. Έτσι με βάση το διαχωρισμό αυτό προέκυψαν τρεις ομάδες δειγμάτων όξινης (**Πίνακας 4.1-1**), (

Πίνακας 4.1-2), βασικής (

Πίνακας 4.1-3) και ενδιάμεσης (

Πίνακας 4.1-4), (**Πίνακας 4.1-5**) σύστασης οι οποίες δίδονται στους αντίστοιχους πίνακες. Στους πίνακες αυτούς δίδονται και το ανταλλάξιμο και οκταεδρικό Mg, τα οποία υπολογίζονται από τους τύπους:

$$\text{Ανταλλάξιμο Mg} = (\text{Ολικό Mg}) - (2 \cdot (\text{Al} + \text{Fe})) \quad (1)$$

$$\text{Οκταεδρικό Mg} = 2 \cdot (\text{Al} + \text{Fe}) \quad (2)$$

Το αργίλιο που χρησιμοποιείται στις παραπάνω σχέσεις είναι το οκταεδρικό αργίλιο από το χημικό τύπο του σμηκτίτη. Στη συνέχεια θα γίνουν συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ αυτών των τριών ομάδων καθώς και των στοιχείων (Si, Al, Fe, Mg κ.λ.π) των σμηκτιτών που συλλέχθηκαν. Σκοπός όλων των παραπάνω είναι, από τη σύγκριση των διαγραμμάτων και από τις συσχετίσεις αυτών, να βρεθεί το στοιχείο ή τα στοιχεία εκείνα (Si, Al, Fe, Mg κ.λ.π) τα οποία οδηγούν σε καλύτερο διαχωρισμό των αρχικών πετρωμάτων των μπεντονιτών σε όξινα, βασικά ή ενδιάμεσα. Κατ' επέκταση με αυτό τον τρόπο θα μπορεί να γίνει αναγνώριση του αρχικού πετρώματος από το οποίο προήλθε ο μπεντονίτης (όξινο, βασικό, ενδιάμεσο) γνωρίζοντας μόνο τη χημική σύσταση του σμηκτίτη.

Χ=>ΧΙΟΣ
Μ=ΜΗΛΟΣ
ΚΙΜ=>ΚΙΜΩΛΟΣ

ΟΞΙΝΑ

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡ.	Si	Al(a)	Al(b)	Al(ολικό)	Fe	Mg(ολ)	Si/Mg	Si/Al(ολ)
1α	1	3,860	0,140	1,580	1,720	0,170	0,240	16,083	2,244
1β	2	4,000	0,000	1,626	1,626	0,220	0,190	21,053	2,460
1γ	3	3,930	0,070	1,656	1,726	0,194	0,224	17,545	2,277
1δ	4	3,960	0,040	1,658	1,698	0,175	0,234	16,923	2,332
2α	5	3,930	0,070	1,400	1,470	0,100	0,500	7,860	2,673
2β	6	3,930	0,070	1,420	1,490	0,150	0,420	9,357	2,638
2γ	7	3,980	0,020	1,460	1,480	0,080	0,460	8,652	2,689
2δ	8	3,950	0,050	1,360	1,410	0,100	0,540	7,315	2,801
3α	9	3,974	0,026	1,601	1,627	0,140	0,356	11,163	2,443
3β	10	3,991	0,009	1,569	1,578	0,263	0,227	17,581	2,529
6α	11	3,960	0,040	1,560	1,600	0,110	0,330	12,000	2,475
8α	12	3,910	0,090	1,450	1,540	0,240	0,310	12,613	2,539
8β	13	3,880	0,120	1,410	1,530	0,250	0,350	11,086	2,536
10α	14	3,810	0,190	1,340	1,530	0,360	0,300	12,700	2,490
10β	15	3,930	0,070	1,500	1,570	0,250	0,250	15,720	2,503
X1	16	3,970	0,030	1,400	1,430	0,020	0,750	5,293	2,776
X2	17	3,990	0,010	1,450	1,460	0,030	0,690	5,783	2,733
X3	18	3,970	0,030	1,400	1,430	0,020	0,630	6,302	2,776
X4	19	3,990	0,010	1,450	1,460	0,030	0,570	7,000	2,733
KIM1	20	3,910	0,090	1,530	1,620	0,100	0,420	9,310	2,414
KIM2	21	3,880	0,120	1,520	1,640	0,100	0,420	9,238	2,366
KIM3	22	3,890	0,110	1,550	1,660	0,110	0,390	9,974	2,343
KIM4	23	3,900	0,100	1,540	1,640	0,090	0,420	9,286	2,378
KIM5	24	3,960	0,040	1,570	1,610	0,060	0,420	9,429	2,460
KIM6	25	3,980	0,020	1,590	1,610	0,080	0,380	10,474	2,472
KIM7	26	3,940	0,060	1,550	1,610	0,080	0,420	9,381	2,447
KIM8	27	3,910	0,090	1,570	1,660	0,090	0,390	10,026	2,355
M1	28	3,890	0,110	1,720	1,830	0,080	0,250	15,560	2,126
M2	29	3,800	0,200	1,780	1,980	0,100	0,160	23,750	1,919
M3	30	3,830	0,170	1,780	1,950	0,060	0,240	15,958	1,964
M4	31	3,860	0,140	1,710	1,850	0,060	0,270	14,296	2,086
M5	32	3,900	0,100	1,840	1,940	0,000	0,140	27,857	2,010
7)ε	33	3,760	0,240	1,750	1,990	0,090	0,160	23,500	1,889
7)ζ	34	3,680	0,320	1,820	2,140	0,000	0,080	46,000	1,720
7)η	35	3,950	0,050	1,370	1,420	0,180	0,450	8,778	2,782
7)θ	36	3,960	0,040	1,240	1,280	0,170	0,590	6,712	3,094
11)η	37	3,855	0,145	1,365	1,510	0,260	0,430	8,965	2,553
11)θ	38	3,885	0,110	1,390	1,500	0,165	0,515	7,544	2,590
11)ι	39	3,680	0,320	1,590	1,910	0,160	0,345	10,667	1,927
11)κ	40	3,765	0,225	1,590	1,815	0,085	0,380	9,908	2,074
11)λ	41	3,795	0,205	1,510	1,715	0,130	0,435	8,724	2,213
11)μ	42	3,870	0,130	1,530	1,660	0,105	0,395	9,797	2,331
μέσος όρος		3,899	0,100	1,540	1,641	0,125	0,373	12,790	2,409

Πίνακας 4.1-1: Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από όξινα πετρώματα.

Πίνακας 4.1-2 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από όξινα πετρώματα (Πίνακας Β ‘συνέχεια’)

Si/Fe	Al(ολικό)/Fe	Al(ολικό)/Mg	Ανταλλάξιμο Mg Mg-(2-(AL+Fe))	Οκταεδρικό Mg 2-(AL+Fe)
22,706	10,118	7,167	-0,010	0,250
18,182	7,391	8,558	0,036	0,154
20,258	8,897	7,705	0,074	0,150
22,629	9,703	7,256	0,067	0,167
39,300	14,700	2,940	0,000	0,500
26,200	9,933	3,548	-0,010	0,430
49,750	18,500	3,217	0,000	0,460
39,500	14,100	2,611	0,000	0,540
28,386	11,621	4,570	0,097	0,259
15,175	6,000	6,952	0,059	0,168
36,000	14,545	4,848	0,000	0,330
16,292	6,417	4,968	0,000	0,310
15,520	6,120	4,371	0,010	0,340
10,583	4,250	5,100	0,000	0,300
15,720	6,280	6,280	0,000	0,250
198,500	71,500	1,907	0,170	0,580
133,000	48,667	2,116	0,170	0,520
198,500	71,500	2,270	0,050	0,580
133,000	48,667	2,561	0,050	0,520
39,100	16,200	3,857	0,050	0,370
38,800	16,400	3,905	0,040	0,380
35,364	15,091	4,256	0,050	0,340
43,333	18,222	3,905	0,050	0,370
66,000	26,833	3,833	0,050	0,370
49,750	20,125	4,237	0,050	0,330
49,250	20,125	3,833	0,050	0,370
43,444	18,444	4,256	0,050	0,340
48,625	22,875	7,320	0,050	0,200
38,000	19,800	12,375	0,040	0,120
63,833	32,500	8,125	0,080	0,160
64,333	30,833	6,852	0,040	0,230
#ΔΙΑΙΡ/0!	#ΔΙΑΙΡ/0!	13,857	-0,020	0,160
41,778	22,111	12,438	0,000	0,160
#ΔΙΑΙΡ/0!	#ΔΙΑΙΡ/0!	26,750	-0,100	0,180
21,944	7,889	3,156	0,000	0,450
23,294	7,529	2,169	0,000	0,590
14,827	5,808	3,512	0,055	0,375
23,545	9,091	2,913	0,070	0,445
23,000	11,938	5,536	0,095	0,250
44,294	21,353	4,776	0,055	0,325
29,192	13,192	3,943	0,075	0,360

36,857	15,810	4,203	0,030	0,365
27,119	11,576	5,689	0,039	0,334

Πίνακας 4.1-3 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από βασικά

ΒΑΣΙΚΑ									
Κ=>ΚΥΠΡΟΣ									
ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡ.	Si	Al(a)	Al(b)	Al(ολ)	Fe	Mg(ολ)	Si/Mg	Si/Al(ολ)
4)α	1	3,520	0,480	0,900	1,380	0,940	0,270	13,037	2,551
4)β	2	3,500	0,505	0,890	1,395	0,950	0,270	12,963	2,509
4)γ	3	3,510	0,490	0,840	1,330	0,980	0,280	12,536	2,639
4)δ	4	3,610	0,390	0,980	1,370	0,800	0,290	12,448	2,635
K1	5	3,894	0,106	1,173	1,279	0,170	0,308	12,643	3,045
K2	6	3,929	0,071	1,191	1,262	0,478	0,331	11,870	3,113
K3	7	3,826	0,174	1,107	1,281	0,612	0,281	13,616	2,987
K5	8	3,739	0,261	0,900	1,161	0,772	0,328	11,399	3,220
K6	9	3,877	0,123	1,051	1,174	0,597	0,352	11,014	3,302
K7	10	3,898	0,102	1,039	1,141	0,591	0,370	10,535	3,416
K8	11	3,847	0,153	1,123	1,276	0,551	0,326	11,801	3,015
K9	12	3,748	0,252	1,247	1,499	0,554	0,199	18,834	2,500
K10	13	3,763	0,237	1,219	1,456	0,535	0,246	15,297	2,584
14	14	3,520	0,480	1,480	1,960	0,390	0,130	27,077	1,796
μέσος όρος		3,727	0,273	1,081	1,355	0,637	0,284	13,934	2,808
πετρώματα									

Si/Fe	Al(a+b)/Fe	Al(a+b)/Mg	Ανταλλάξιμο Mg	Οκταεδρικό Mg
			Mg-(2-(AL+Fe))	2-(AL+Fe)
3,745	1,468	5,111	0,110	0,160
3,684	1,468	5,167	0,110	0,160
3,582	1,357	4,750	0,100	0,180
4,513	1,713	4,724	0,070	0,220
22,906	7,524	4,153	-0,349	0,657
8,220	2,640	3,813	0,000	0,331
6,252	2,093	4,559	0,000	0,281
4,843	1,504	3,540	0,000	0,328
6,494	1,966	3,335	0,000	0,352
6,596	1,931	3,084	0,000	0,370
6,982	2,316	3,914	0,000	0,326
6,765	2,706	7,533	0,000	0,199
7,034	2,721	5,919	0,000	0,246
9,026	5,026	15,077	0,000	0,130
7,189	2,602	5,334	0,003	0,281

Πίνακας 4.1-4 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα (Πίνακας Α)

Μ=ΜΗΛΟΣ Κ=ΚΥΠΡΟΣ		ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ					ΟΛΙΚΟ Mg	
ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡ.	Si	Al(a)	Al(b)	Al(a+b)	Fe	Mg	Si/Mg
7)α	1	3,840	0,160	1,530	1,690	0,110	0,360	10,667
9)α	2	3,650	0,350	1,640	1,990	0,060	0,300	12,167
9)β	3	3,990	0,010	1,320	1,330	0,330	0,340	11,735
9)γ	4	3,960	0,040	1,270	1,310	0,390	0,340	11,647
9)δ	5	3,910	0,090	1,180	1,270	0,520	0,300	13,033
M6	6	3,950	0,050	1,500	1,550	0,180	0,350	11,286
M7	7	3,930	0,070	1,380	1,450	0,270	0,380	10,342
M8	8	3,910	0,090	1,490	1,580	0,200	0,350	11,171
M9	9	3,680	0,140	1,450	1,590	0,220	0,440	8,364
M10	10	3,830	0,170	1,500	1,670	0,150	0,420	9,119
M11	11	3,580	0,150	1,530	1,680	0,160	0,380	9,421
M12	12	3,840	0,160	1,500	1,660	0,230	0,340	11,294
M13	13	3,650	0,180	1,630	1,810	0,130	0,330	11,061
5)α	14	3,830	0,170	1,670	1,840	0,170	0,170	22,529
5)β	15	4,000	0,000	1,583	1,583	0,106	0,403	9,926
7)β	16	3,682	0,318	1,625	1,943	0,212	0,354	10,401
7)γ	17	3,609	0,391	1,623	2,014	0,197	0,426	8,472
11)α	18	3,560	0,440	1,690	2,130	0,110	0,200	17,800
11)β	19	3,792	0,208	1,322	1,530	0,366	0,350	10,834
12)	20	3,800	0,200	1,300	1,500	0,360	0,340	11,176
13)	21	3,820	0,180	1,440	1,620	0,090	0,460	8,304
15)	22	3,900	0,100	1,350	1,450	0,240	0,400	9,750
7)δ	23	3,960	0,040	1,470	1,510	0,160	0,370	10,703
K4	24	3,975	0,025	1,598	1,623	0,043	0,359	11,072
11)γ	25	3,895	0,105	1,130	1,235	0,435	0,500	7,790
11)δ	26	3,895	0,105	1,175	1,280	0,335	0,585	6,658
11)ε	27	3,865	0,130	1,165	1,295	0,380	0,515	7,505
11)ζ	28	3,810	0,190	1,285	1,475	0,280	0,555	6,865
16)	29	3,890	0,110	1,283	1,393	0,364	0,549	7,086
μέσος όρος		3,828	0,151	1,435	1,586	0,234	0,385	10,627

Πίνακας 4.1-5 : Χημικοί τύποι σμηκτιτών που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα (Πίνακας Β).

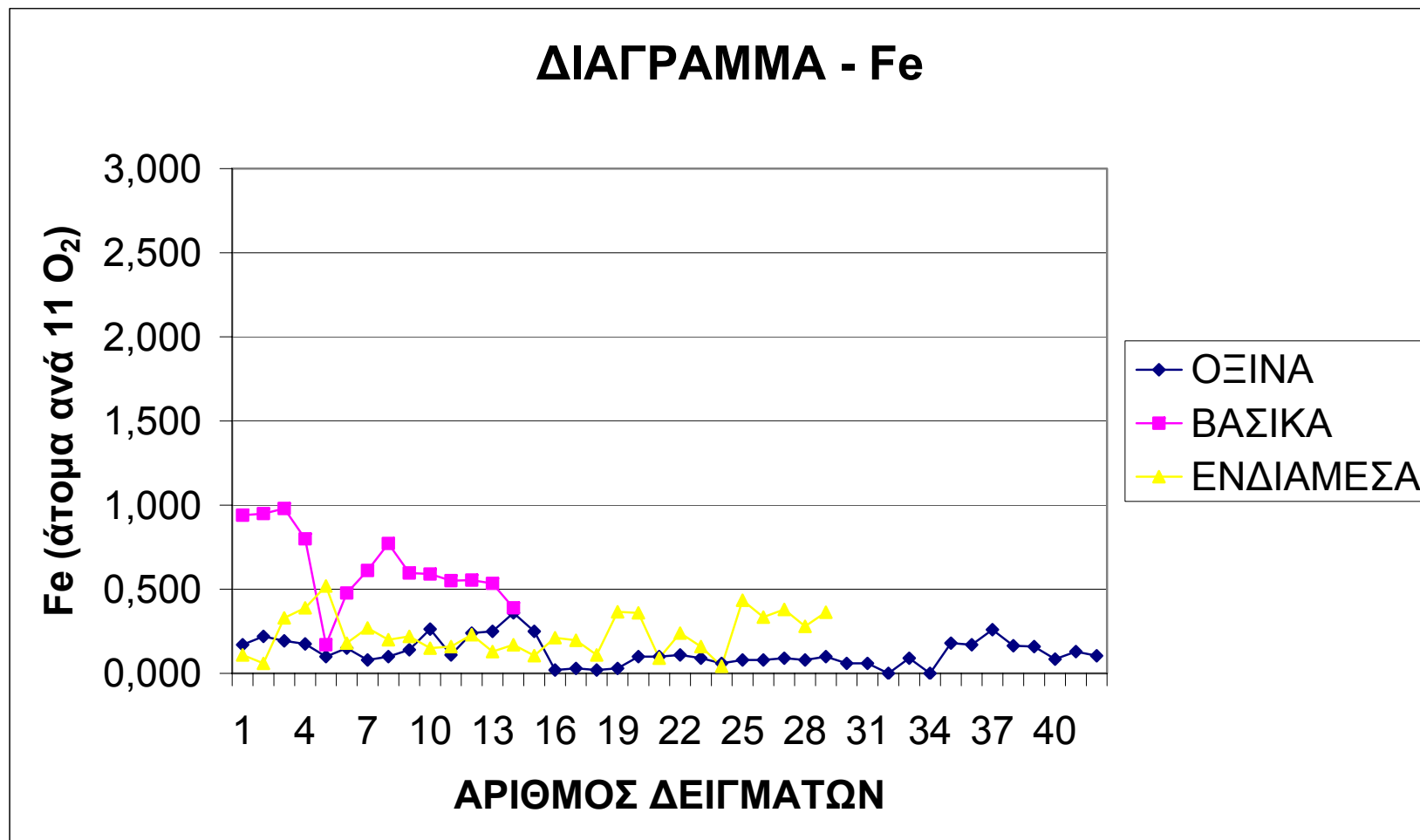
Si/Al(a+b)	Si/Fe	Al(a+b)/Fe	Al(a+b)/Mg	Οκταεδρικό Mg	Ανταλλάξιμο Mg
				2-(AL+Fe)	Mg-(2-(AL+Fe))
2,272	34,909	15,364	4,694	0,360	0,000
1,834	60,833	33,167	6,633	0,300	0,000
3,000	12,091	4,030	3,912	0,350	-0,010
3,023	10,154	3,359	3,853	0,340	0,000
3,079	7,519	2,442	4,233	0,300	0,000
2,548	21,944	8,611	4,429	0,320	0,030
2,710	14,556	5,370	3,816	0,350	0,030
2,475	19,550	7,900	4,514	0,310	0,040
2,314	16,727	7,227	3,614	0,330	0,110
2,293	25,533	11,133	3,976	0,350	0,070
2,131	22,375	10,500	4,421	0,310	0,070
2,313	16,696	7,217	4,882	0,270	0,070
2,017	28,077	13,923	5,485	0,240	0,090
2,082	22,529	10,824	10,824	0,160	0,010
2,527	37,736	14,934	3,928	0,311	0,092
1,895	17,368	9,165	5,489	0,163	0,191
1,792	18,320	10,223	4,728	0,180	0,246
1,671	32,364	19,364	10,650	0,200	0,000
2,478	10,361	4,180	4,371	0,312	0,038
2,533	10,556	4,167	4,412	0,340	0,000
2,358	42,444	18,000	3,522	0,470	-0,010
2,690	16,250	6,042	3,625	0,410	-0,010
2,623	24,750	9,438	4,081	0,370	0,000
2,449	92,442	37,744	4,521	0,359	0,000
3,154	8,954	2,839	2,470	0,435	0,065
3,043	11,627	3,821	2,188	0,490	0,095
2,985	10,171	3,408	2,515	0,455	0,060
2,583	13,607	5,268	2,658	0,435	0,120
2,793	10,687	3,827	2,537	0,353	0,196
2,471	23,142	10,120	4,517	0,330	0,055

4.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

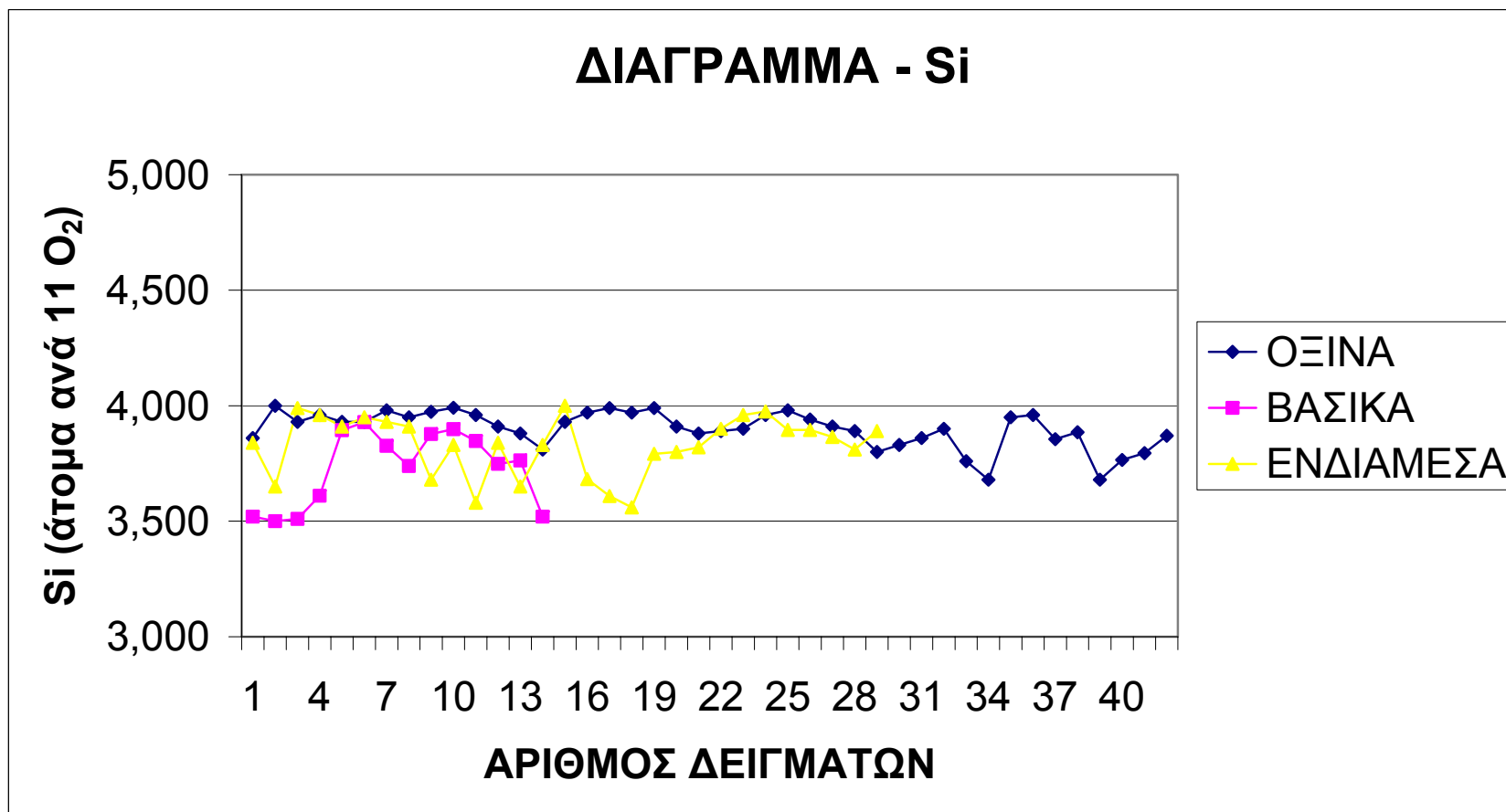
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των στοιχείων τα οποία δόθηκαν στους παραπάνω πίνακες. Σε κάθε διάγραμμα συμπεριλαμβάνονται και οι τρεις ομάδες των δειγμάτων (όξινα, βασικά, ενδιάμεσα) έτσι ώστε να γίνεται εύκολη η σύγκριση.

Στο διάγραμμα του Fe (**Διάγραμμα 4.2-1**) παρατηρείται ο σαφής διαχωρισμός των βασικών δειγμάτων από τα υπόλοιπα που οφείλεται στην αυξημένη ποσότητα Fe σε αυτά τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα των σμηκτιτών που προέρχονται από βασικά πετρώματα σε Fe κυμαίνεται από 0,390 μέχρι 0,980, άτομα ανά μισή κυψελίδα, με ελάχιστες εξαιρέσεις όπως αυτή του δείγματος με αριθμό 5 το οποίο είναι ένα από τα δείγματα της Κύπρου και έχει πολύ χαμηλή ποσότητα Fe (0.170) σχετικά με τα υπόλοιπα βασικά δείγματα. Στη συνέχεια όπως παρατηρείται από το διάγραμμα οι περισσότεροι σμηκτίτες που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα περιέχουν 0,1 - 0,5 άτομα Fe ανά μισή κυψελίδα ενώ τα όξινα δείγματα έχουν ακόμα χαμηλότερη περιεκτικότητα σιδήρου.

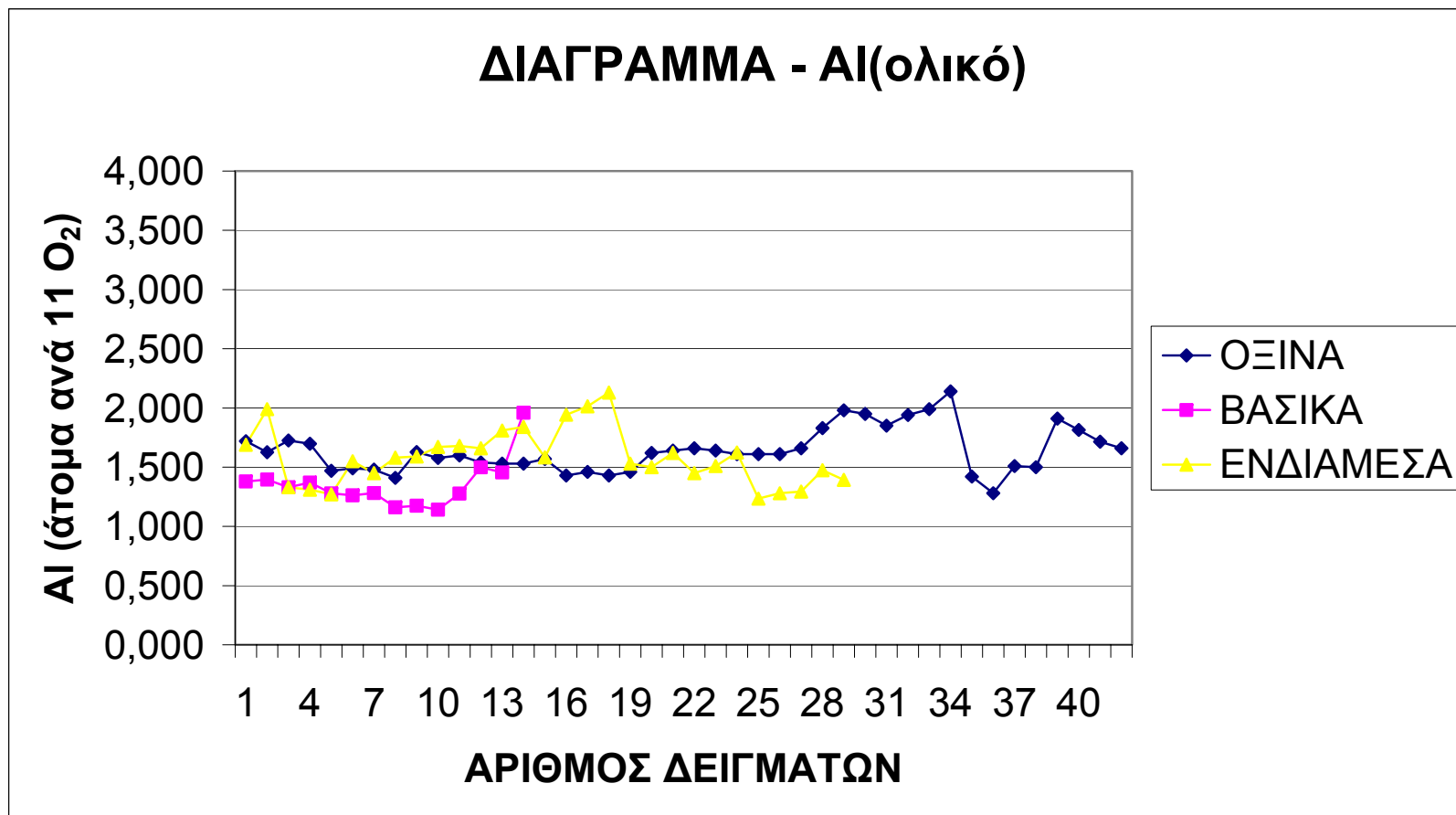
Εκτός από το διάγραμμα του Fe σε κανένα άλλο διάγραμμα από αυτά που παρουσιάζονται παρακάτω δεν παρατηρείται διαχωρισμός σμηκτιτών, πράγμα που σημαίνει ότι ο Fe μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατ' αρχήν για αναγνώριση του αρχικού πετρώματος.



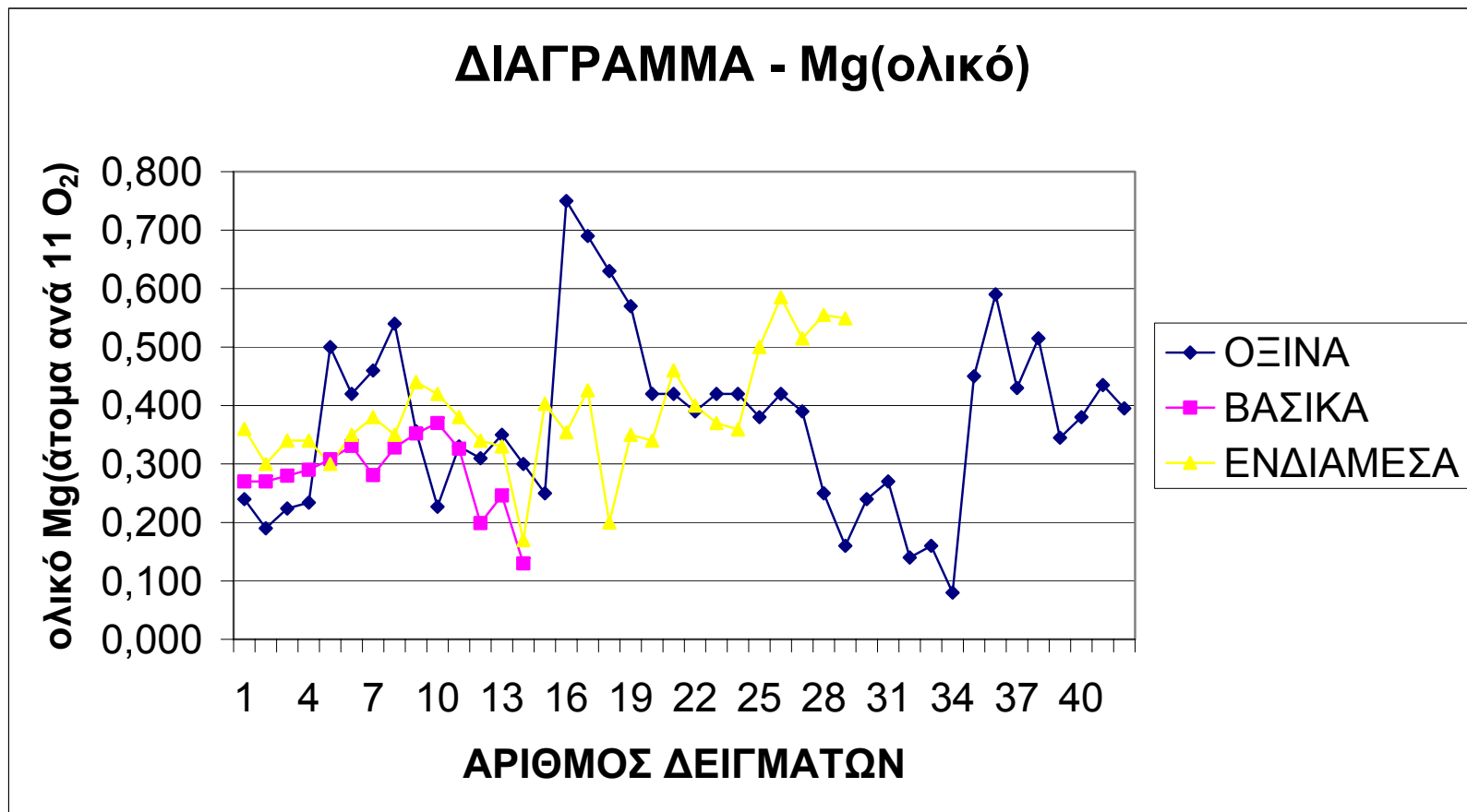
Διάγραμμα 4.2-1 : Διάγραμμα διακύμανσης Fe στα διάφορα ήδη σημειωμένων που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



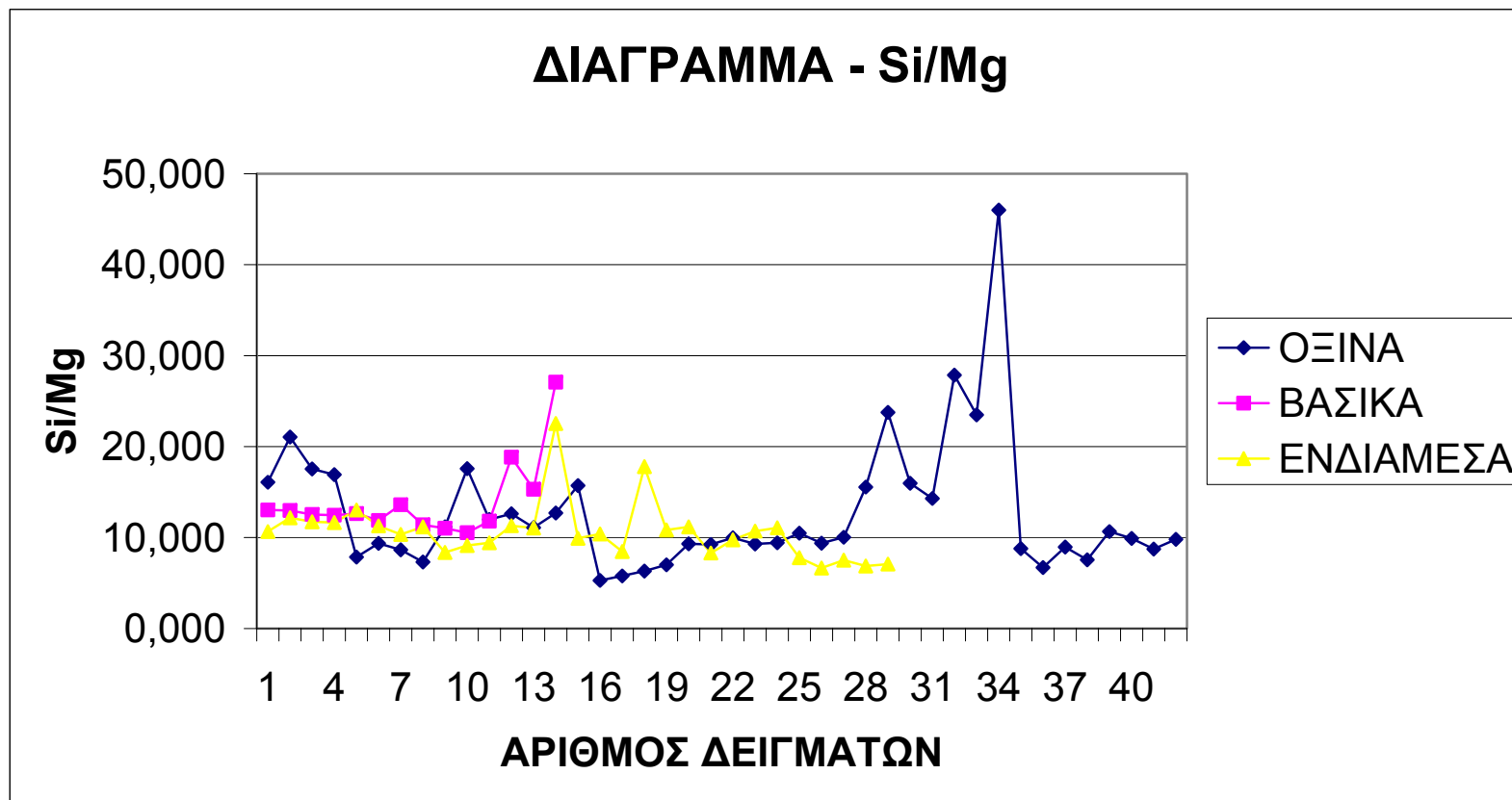
Διάγραμμα 4.2-2: Διάγραμμα διακύμανσης του Si σε σμηκτίτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



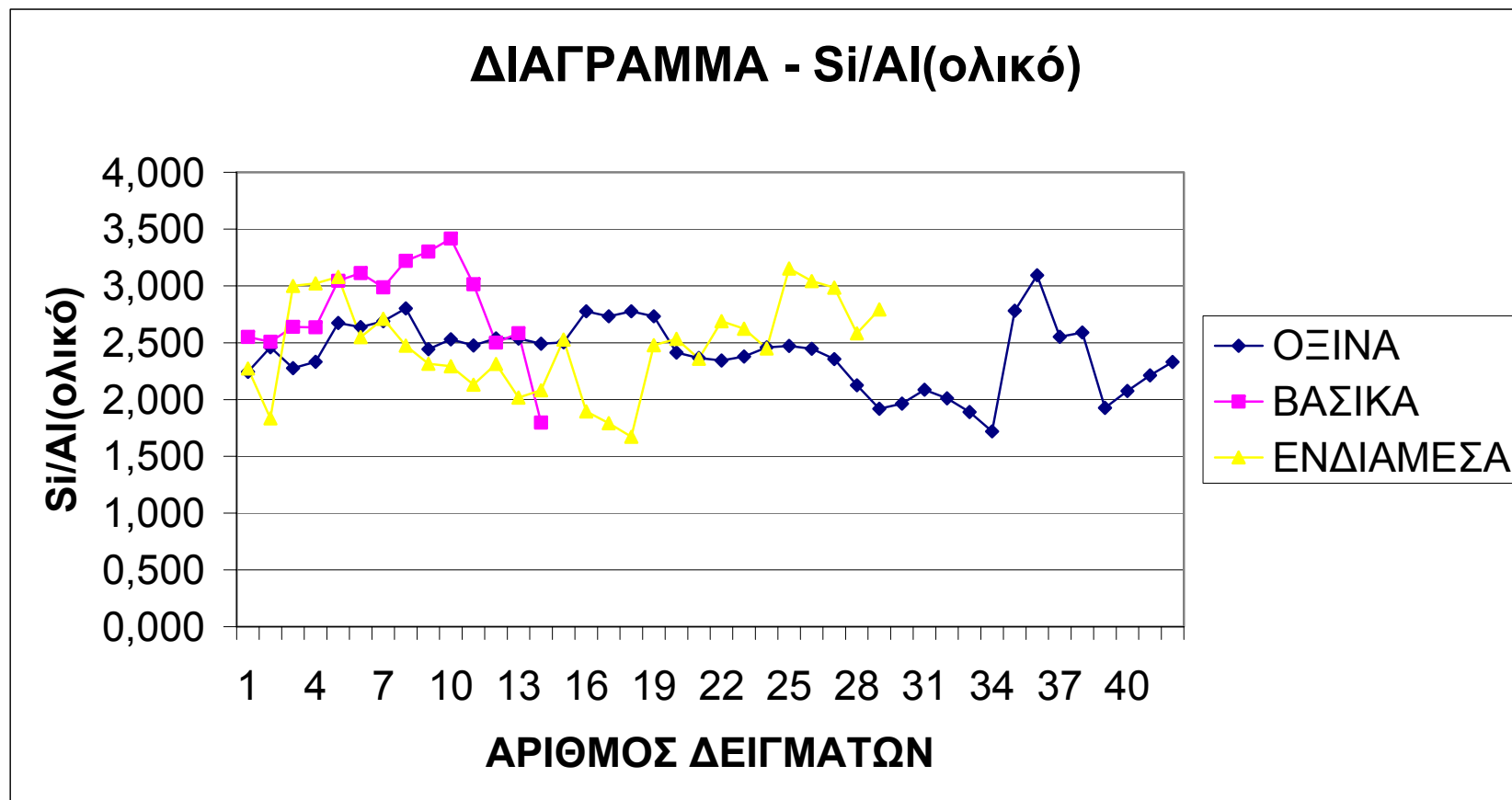
Διάγραμμα 4.2-3: Διάγραμμα διακύμανσης του ολικού AI σε σμηκτίτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



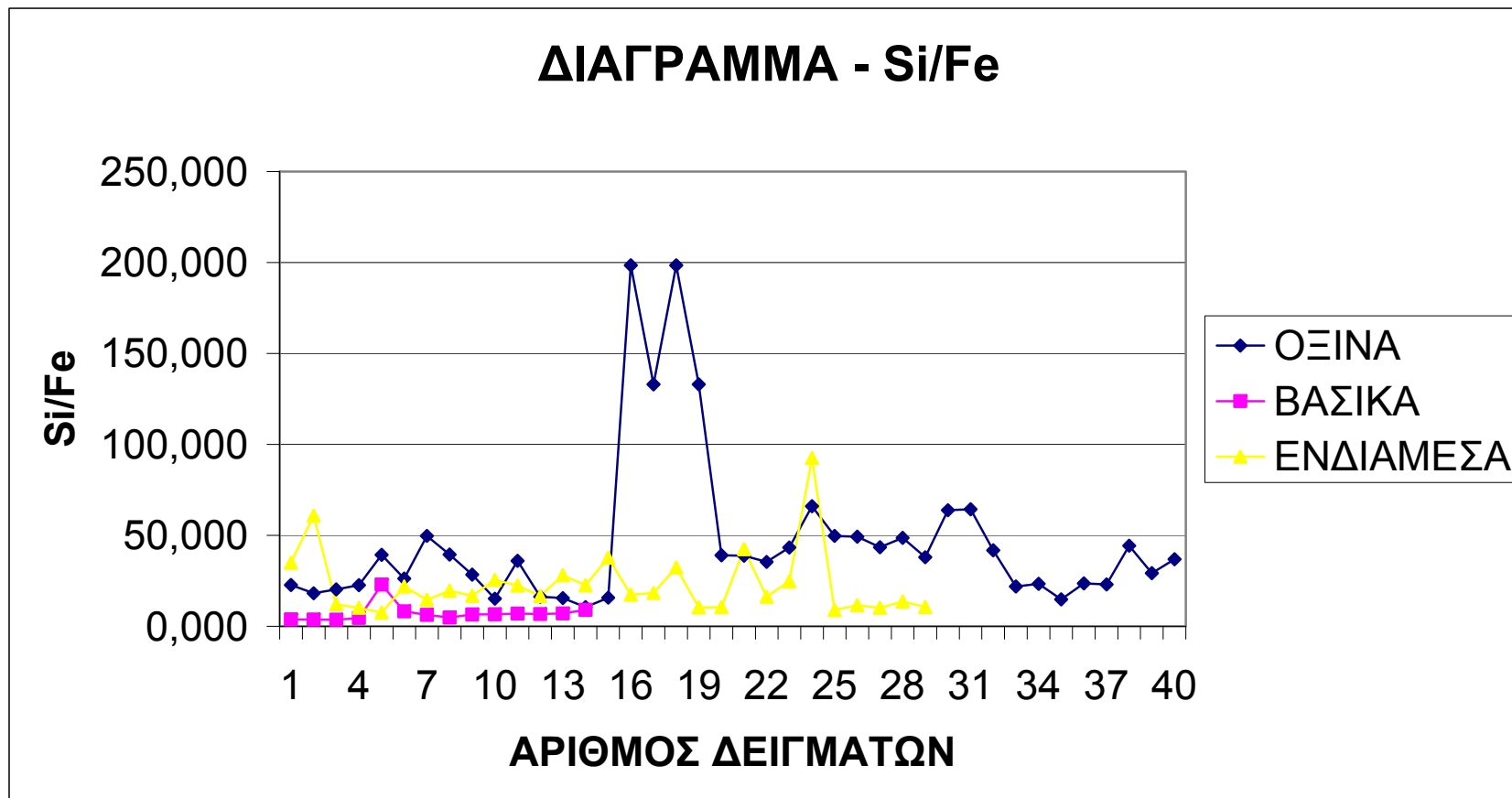
Διάγραμμα 4.2-4: Διάγραμμα διακύμανσης του ολικού Mg σε σμηκτίτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



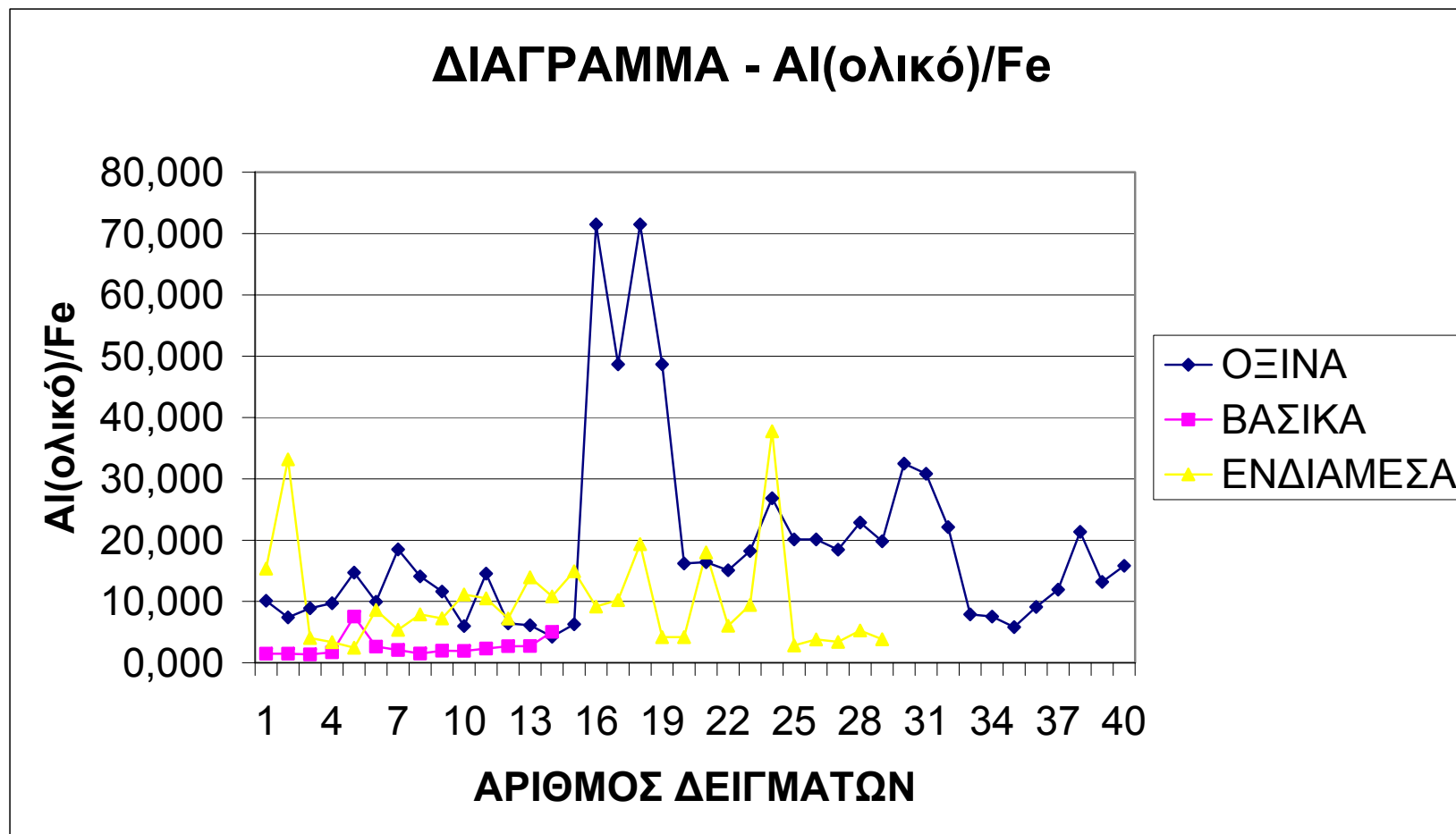
Διάγραμμα 4.2-5: Διάγραμμα διακύμανσης του λόγου Si/Mg σημειωμένων που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



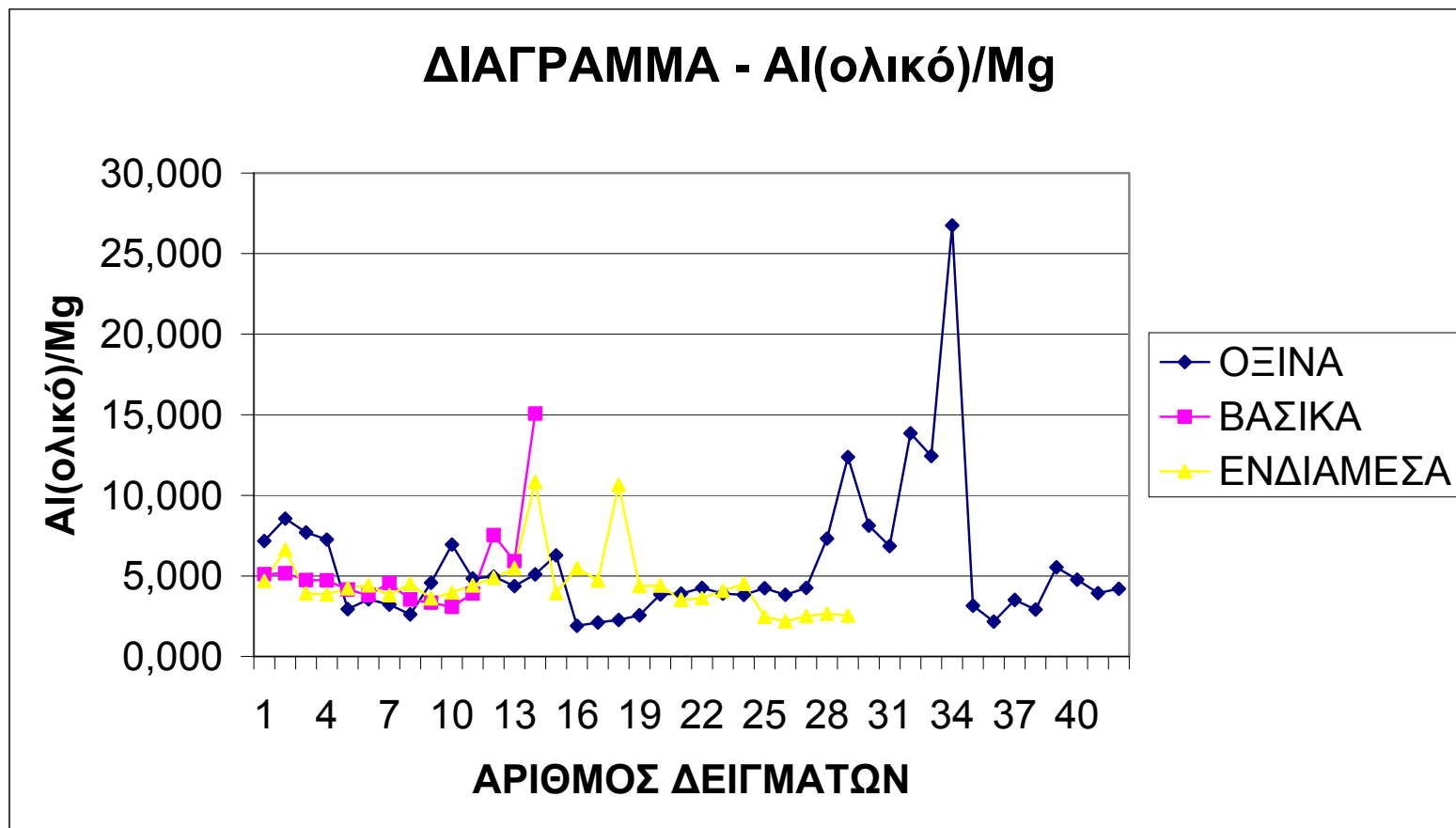
Διάγραμμα 4.2-6: Διάγραμμα διακύμανσης του λόγου Si/ολικού Al σημειωμένων που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



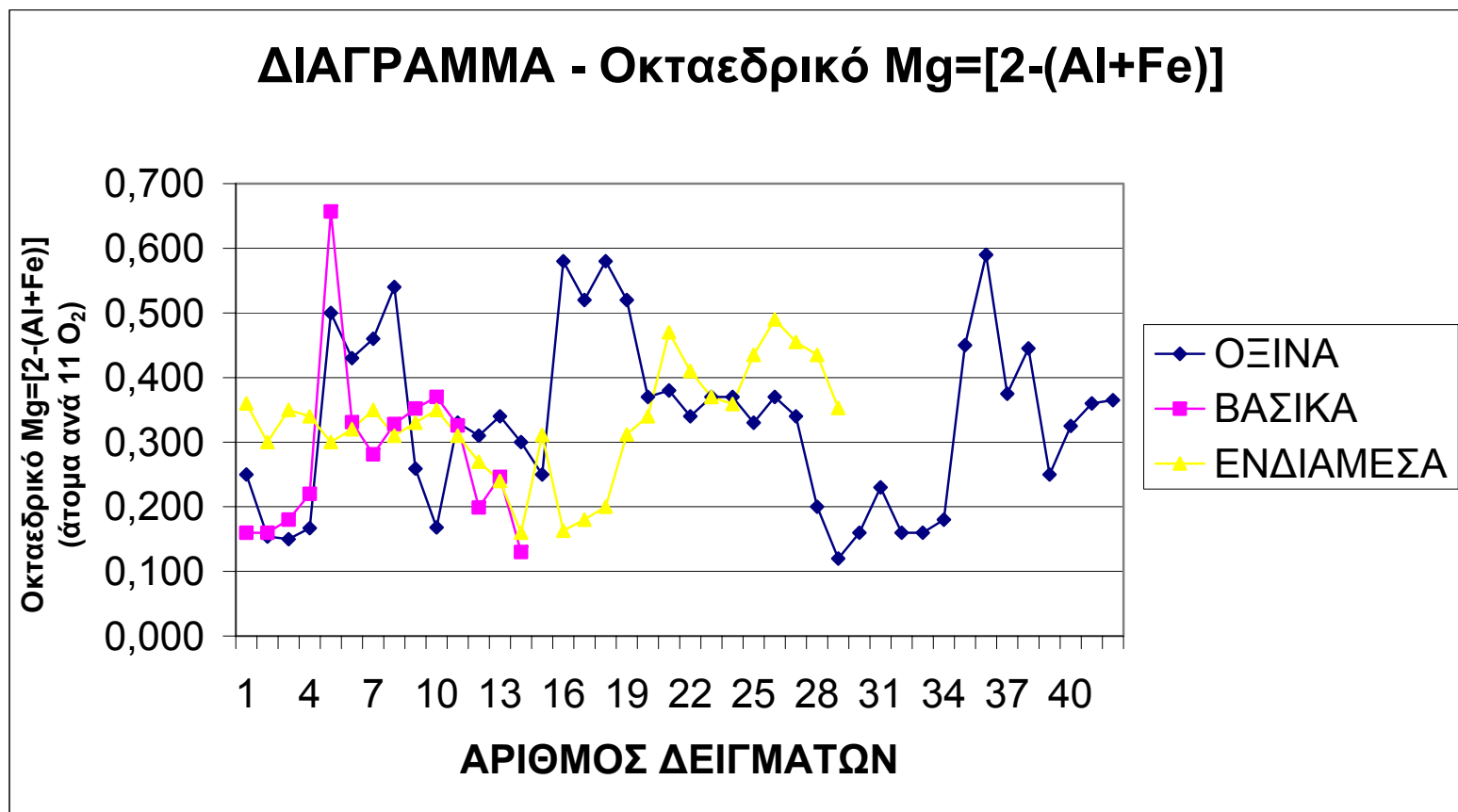
Διάγραμμα 4.2-7: Διάγραμμα διακύμανσης του λόγου Si/Fe σημειωμένων που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



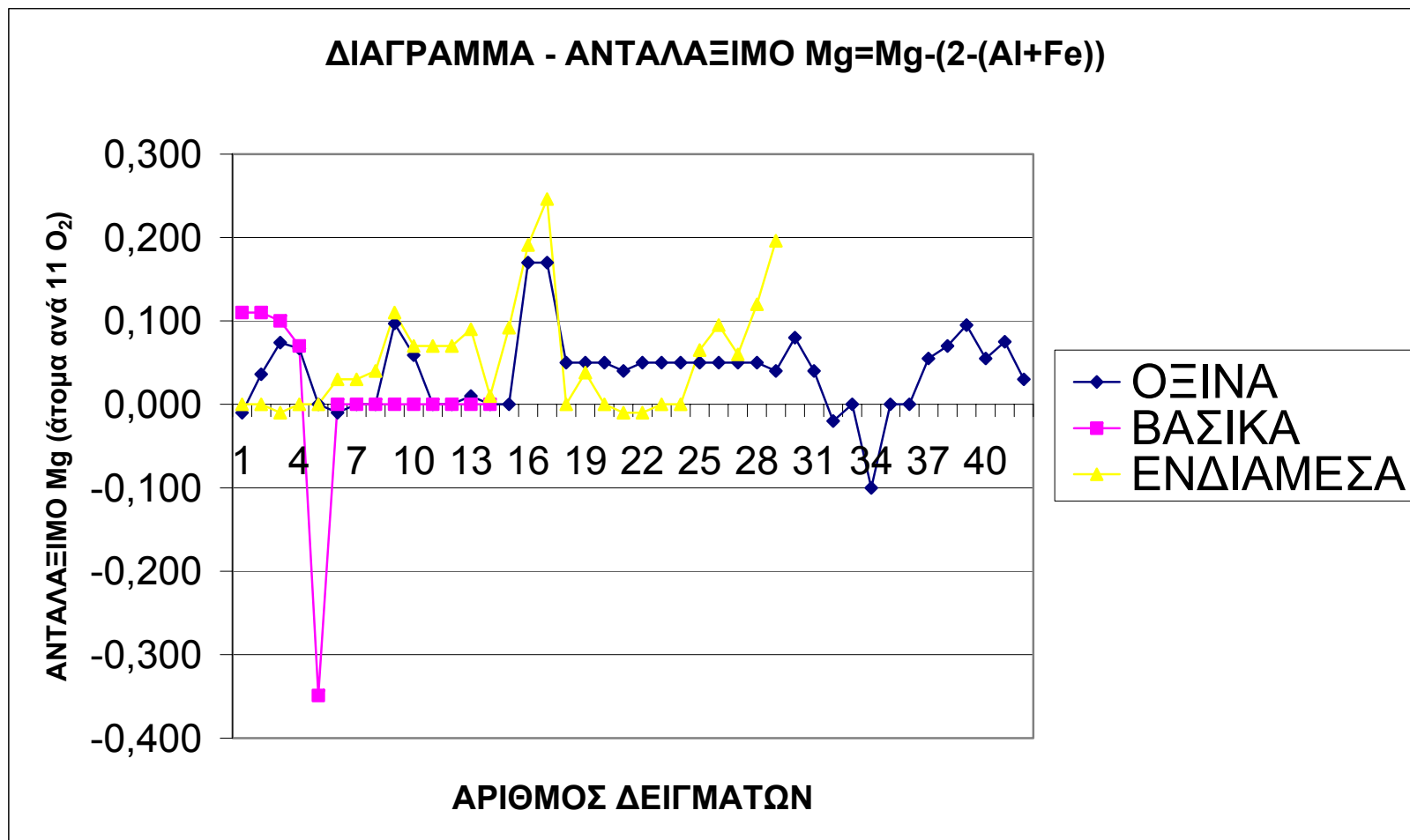
Διάγραμμα 4.2-8: Διάγραμμα διακύμανσης του λόγου ΑΙ(ολικό)/Si σημειωμένων που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



Διάγραμμα 4.2-9: Διάγραμμα διακύμανσης του λόγου $Al(ολικό)/Mg$ σε σμηκτίτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



Διάγραμμα 4.2-10: Διάγραμμα διακύμανσης οκταεδρικού Mg σε σημειώτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.



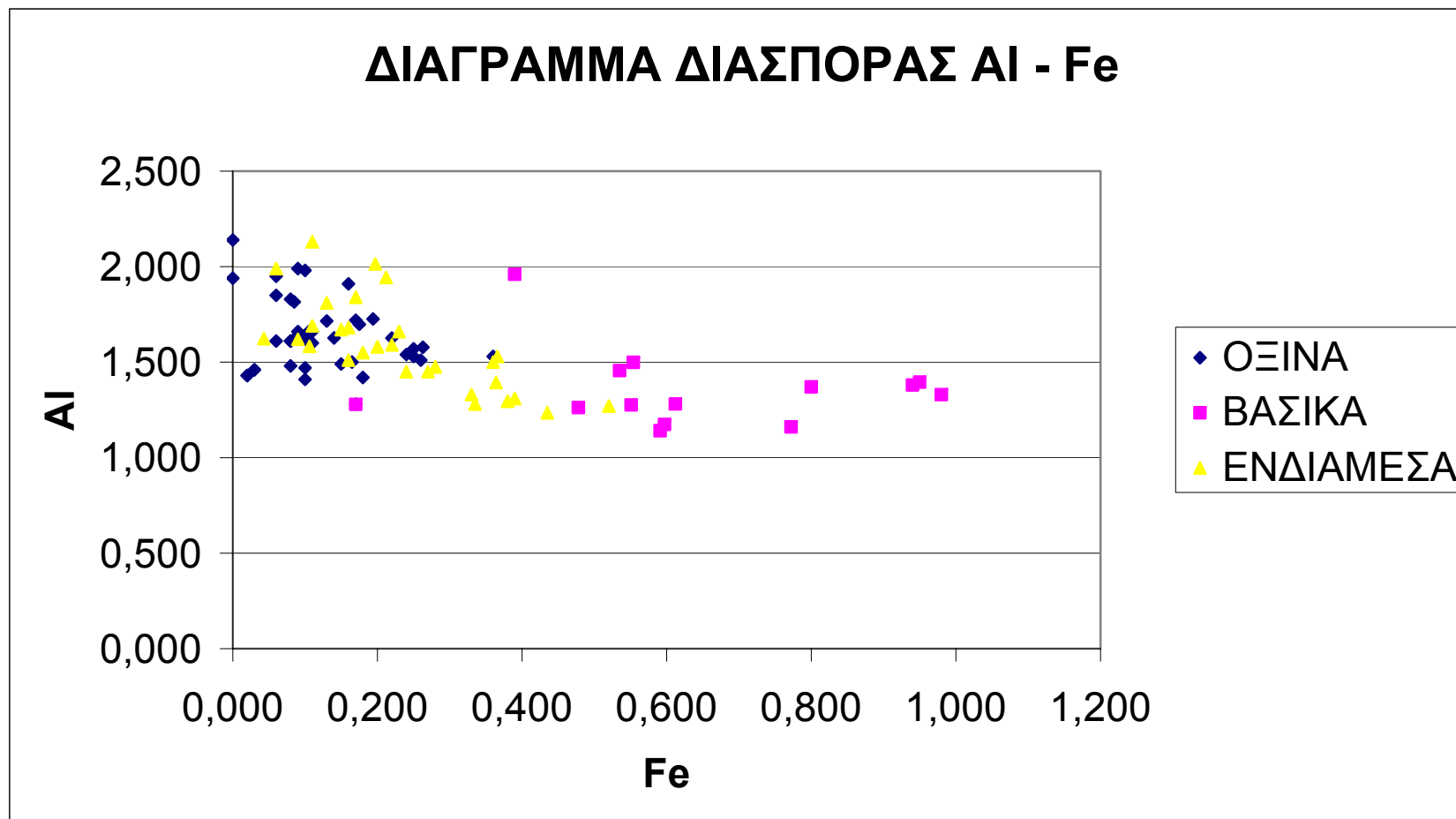
Διάγραμμα 4.2-11: Διάγραμμα διακύμανσης ανταλλάξιμου Mg σε σμηκτίτες που προέρχονται από διαφορετικά είδη πετρωμάτων.

4.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

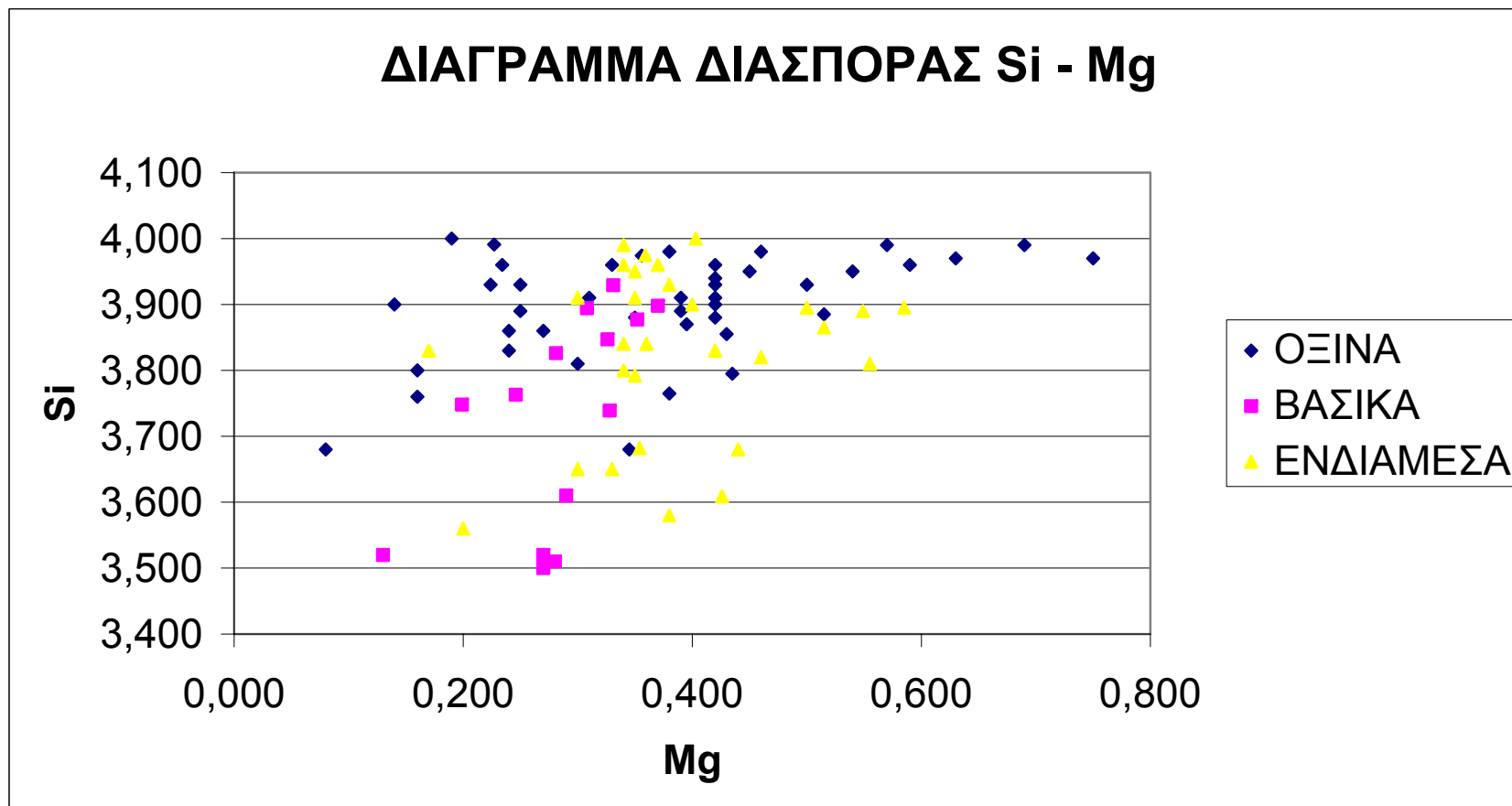
Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα διασποράς τα οποία προκύπτουν παίρνοντας ζευγάρια στοιχείων.

Στο διάγραμμα Al – Fe (**Διάγραμμα 4.3-1**) διαχωρίζονται οι σμηκτίτες που προέρχονται από βασικά πετρώματα από τους υπόλοιπους. Οι σμηκτίτες που προέρχονται από όξινα και ενδιάμεσα πετρώματα εμφανίζουν μεγάλη αλληλοσυσχέτιση μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μην διαχωρίζονται. Το ίδιο και σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό συμβαίνει στο διάγραμμα Si – Mg (**Διάγραμμα 4.3-2**) στο οποίο δεν παρατηρείται κανένας διαχωρισμός σμηκτιτών. Το ίδιο παρατηρείται και στο διάγραμμα Mg – Al (**Διάγραμμα 4.3-3**) όπου οι σμηκτίτες από βασικά πετρώματα διαχωρίζονται λιγότερο από τους υπόλοιπους.

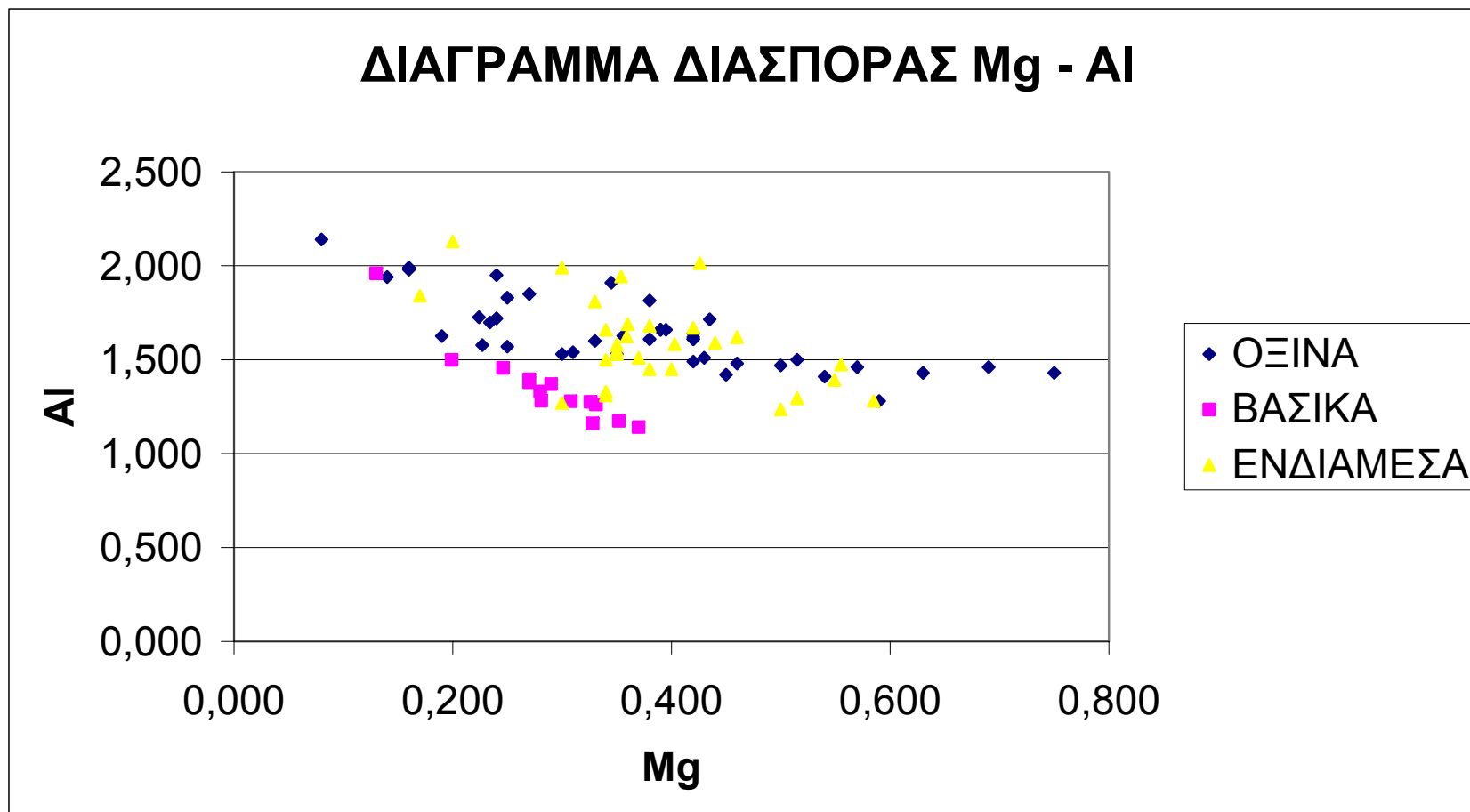
Στο διάγραμμα του Fe – Mg οι σμηκτίτες από βασικά πετρώματα έχουν διαχωριστεί και πάλι λόγω των υψηλών τιμών σιδήρου σε σχέση με τους υπόλοιπους όπως διαπιστώθηκε και παραπάνω στο διάγραμμα του Fe (**Διάγραμμα 4.2-1**). Τέλος στα διαγράμματα του πυριτίου με το αργίλιο και του πυριτίου με το σίδηρο (**Διάγραμμα 4.3-5**), (**Διάγραμμα 4.3-6**) τα οποία είναι τα μόνα διαγράμματα διασποράς στα οποία γίνεται διαχωρισμός των τριών ομάδων. Συμπερασματικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι καλύτερο διαχωρισμό έχουμε στα διαγράμματα διασποράς εκείνα στα οποία συμμετέχει το πυρίτιο ο σίδηρος και σαν τρίτο στοιχείο το αργίλιο.



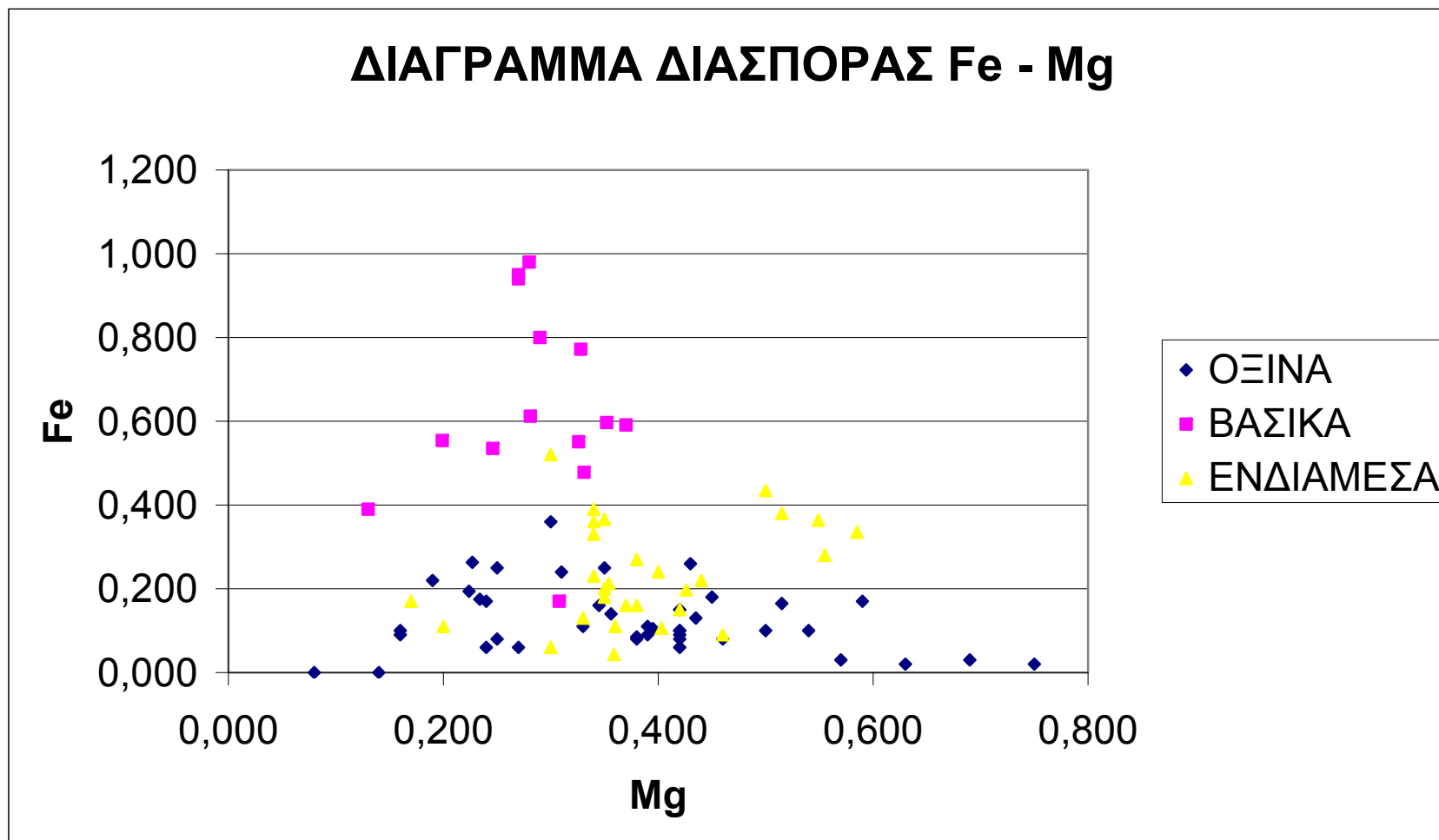
Διάγραμμα 4.3-1: Διάγραμμα διασποράς ΑΙ - Fe



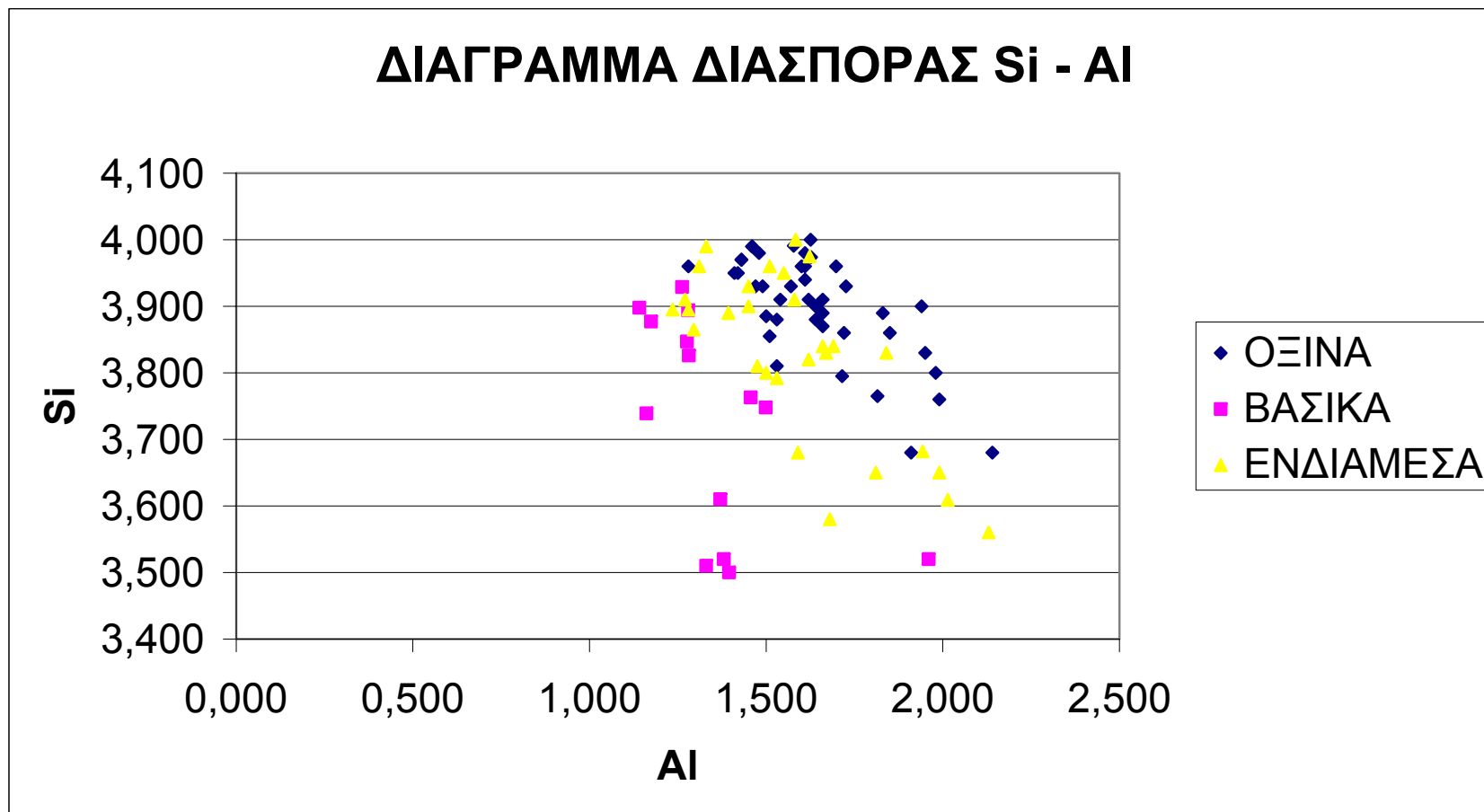
Διάγραμμα 4.3-2: Διάγραμμα διασποράς Si -Mg

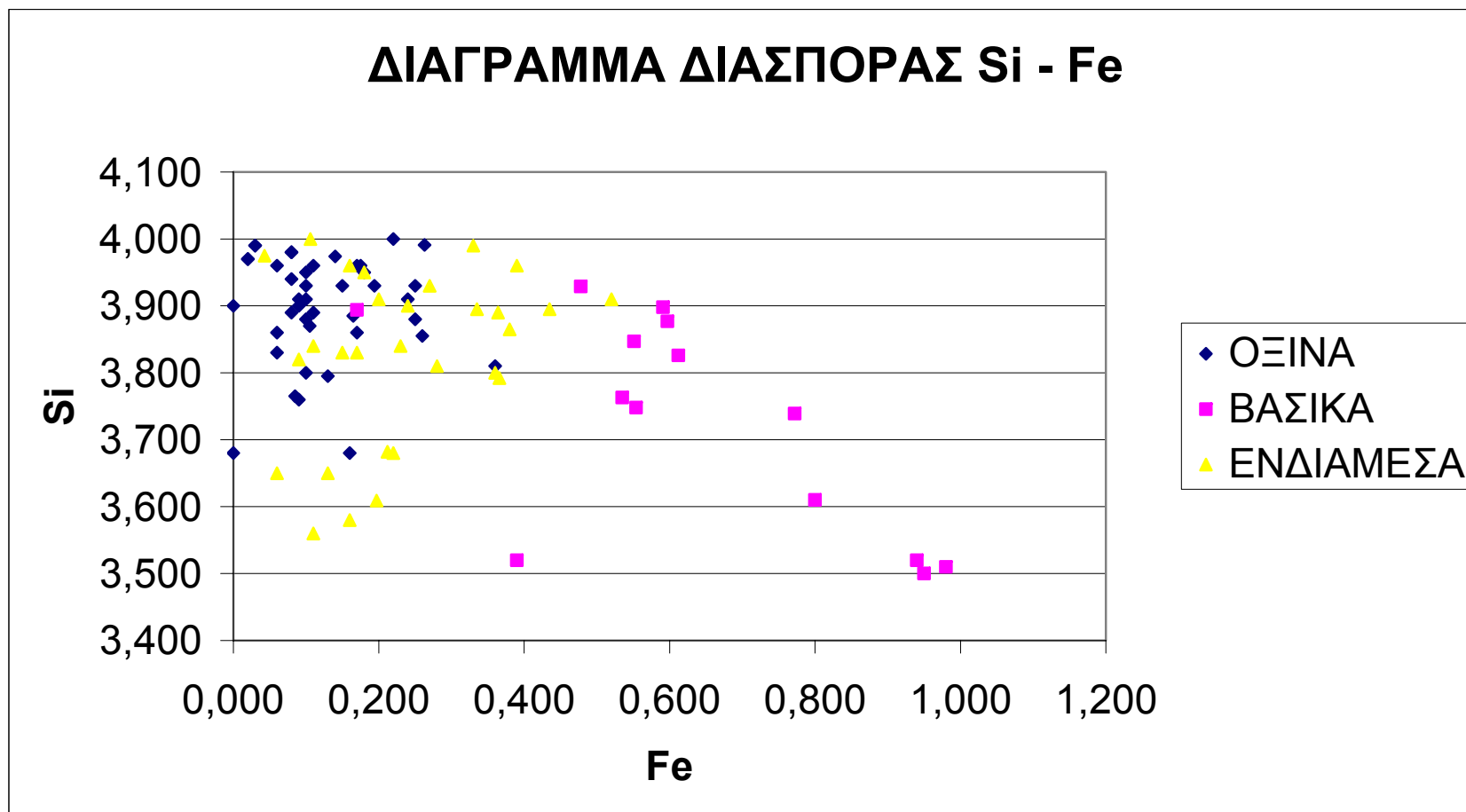


Διάγραμμα 4.3-3: Διάγραμμα διασποράς Al - Mg



Διάγραμμα 4.3-4: Διάγραμμα διασποράς Fe - Mg



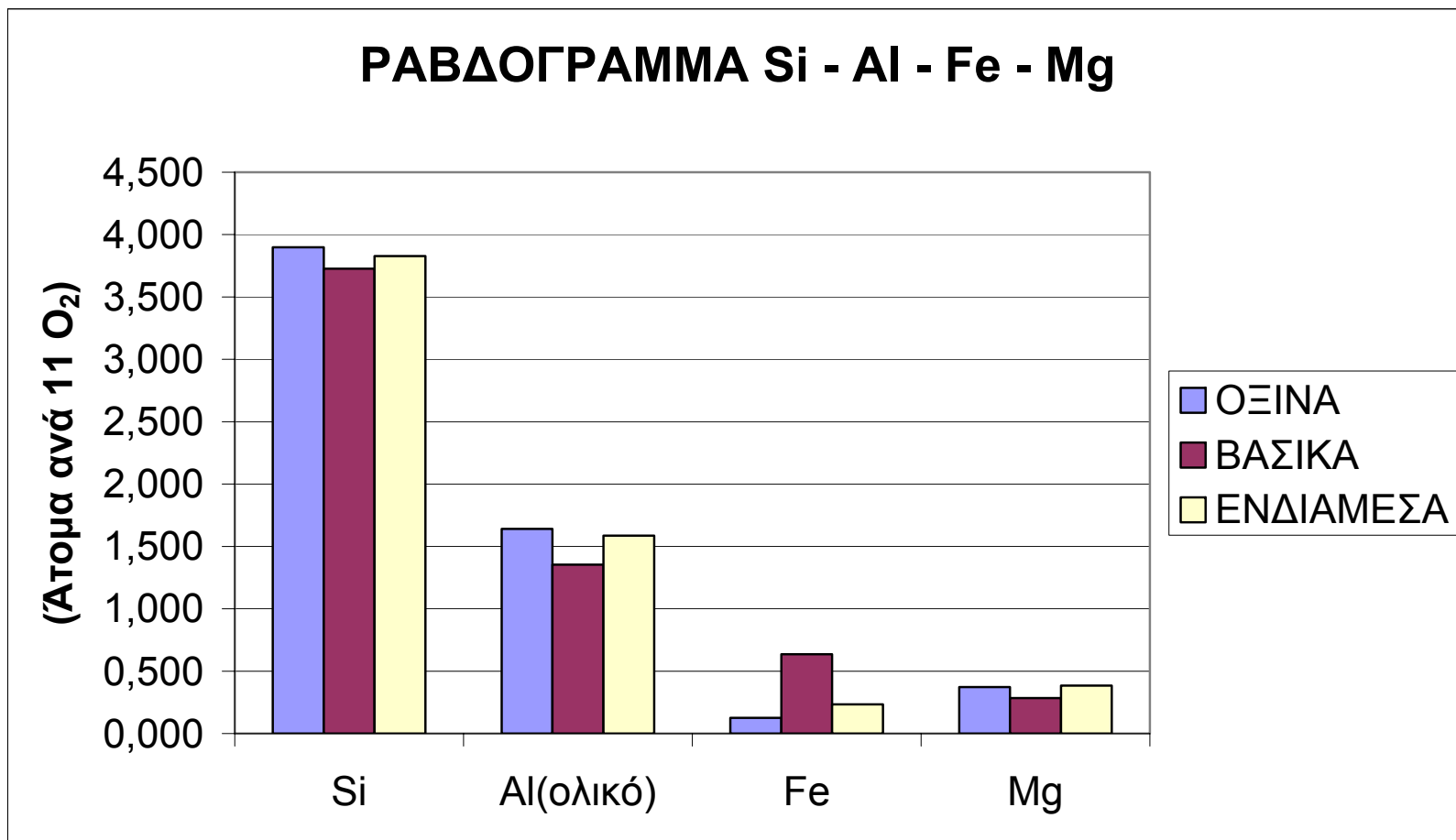


Διάγραμμα 4.3-6: Διάγραμμα διασποράς Si - Fe

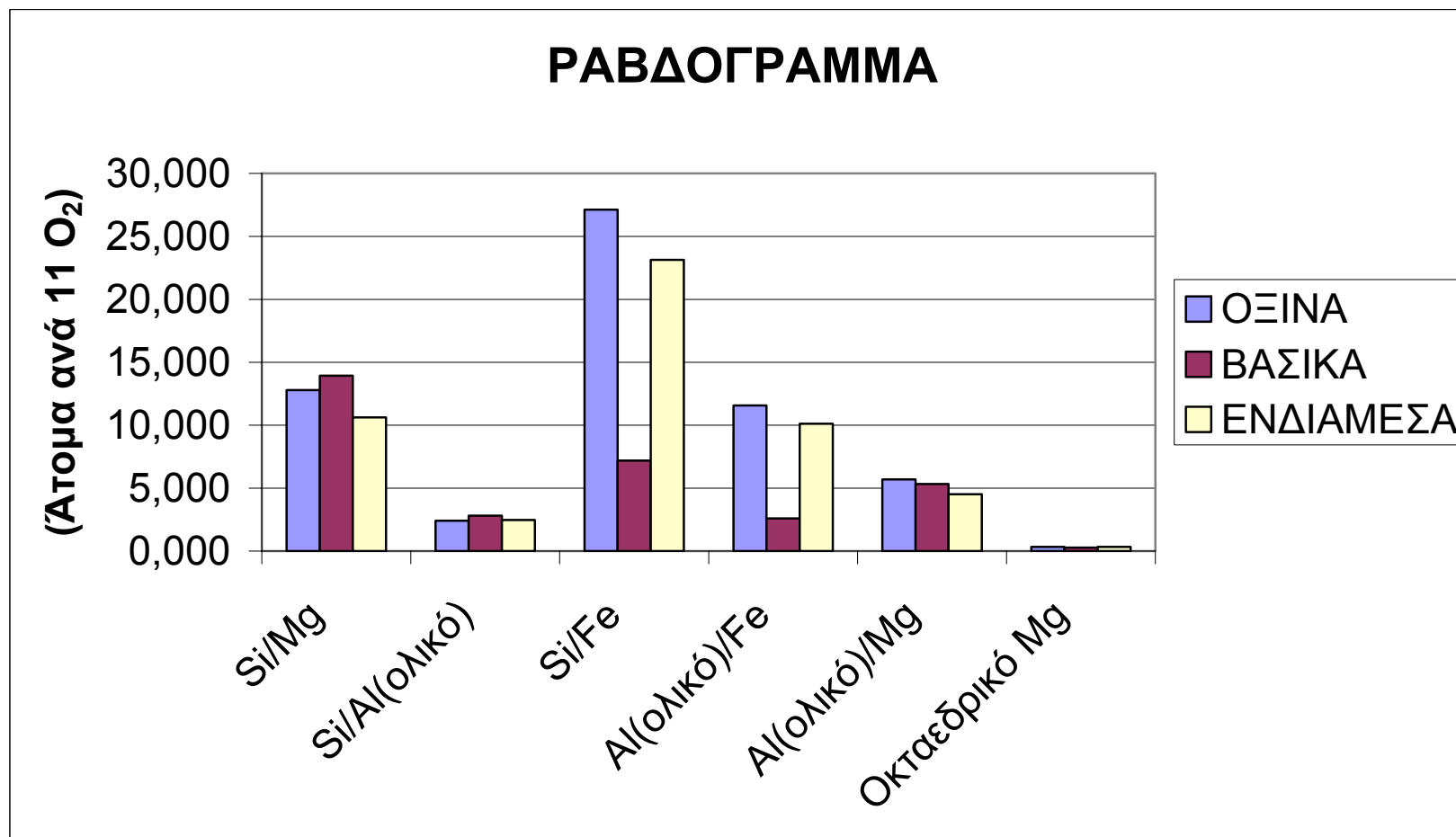
4.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ – ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΡΑΒΔΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Στο παρακάτω ραβδόγραμμα (**Διάγραμμα 4.4-1**) των μέσων τιμών των κατιόντων στη δομή του σμηκτίτη είναι εμφανές ότι ο σίδηρος στους σμηκτίτες που προέρχονται από βασικά δείγματα είναι κατά πολύ αυξημένος σε σχέση με αυτούς που προέρχονται από τα όξινα τα οποία δε διαφέρουν κατά πολύ από τα ενδιάμεσα με τα ενδιάμεσα δείγματα όμως να υπερέχουν. Παράλληλα στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται ότι το ολικό αργίλιο είναι σαφώς πιο μειωμένο σε σμηκτίτες που προέρχονται από βασικά πετρώματα.

Τέλος ενδιαφέρον παρουσιάζει και το ραβδόγραμμα μέσων τιμών των λόγων των στοιχείων Si , Al , Fe , Mg (**Διάγραμμα 4.4-2**) όπου ο λόγος του πυριτίου προς το σίδηρο και ο λόγος αργιλίου προς το σίδηρο διαφοροποιείται στους σμηκτίτες που προέρχονται από βασικά δείγματα. Όπως προκύπτει λοιπόν και εδώ πρωταγωνιστικό ρόλο στο διαχωρισμό των σμηκτιτών παίζει όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο σίδηρος Fe.



Διάγραμμα 4.4-1 : Ραβδόγραμμα μέσω των τιμών των στοιχείων Si , Al , Fe , Mg



Διάγραμμα 4.4-2: Ραβδόγραμμα μέσων τιμών .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ (SYSTAT 8.0)

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η προσπάθεια ανάλυσης των δεδομένων με τη μέθοδο της διαχωριστικής ανάλυσης και τη βοήθεια του προγράμματος (SYSTAT 8.0).

Η μέθοδος της διαχωριστικής ανάλυσης είναι μια στατιστική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κυρίως όταν απαιτείται ταξινόμηση (διαχωρισμός) μιας παρατήρησης (ή ενός συνόλου παρατηρήσεων) σε ορισμένες προκαθορισμένες και σαφώς διακεκριμένες ομάδες, ανάλογα με ορισμένα χαρακτηριστικά των παρατηρήσεων αυτών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε και στο πρόβλημα της συγκεκριμένης διπλωματικής. Παρακάτω θα γίνει αναλυτικά η παρουσίαση όλης αυτής της διαδικασίας ξεκινώντας από την περιγραφή της μεθόδου.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε K πληθυσμούς (ομάδες) $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_K$ με $K > 2$. Τότε για κάθε πληθυσμό Π_k έχουμε και μία κατανομή $f_k(x)$. Σκοπός της διαχωριστικής συνάρτησης είναι να «διαχωρίσει» ή να κατανείμει κάθε παρατήρηση στους K γνωστούς πληθυσμούς - ομάδες. Προφανώς ψάχνουμε για ένα διαχωριστικό κανόνα που μπορεί να καταχωρίσει σωστά όσο τον δυνατόν περισσότερες παρατηρήσεις. Η διαχωριστική ανάλυση έχει μεγάλη εφαρμογή στην Ιατρική όπου μας ενδιαφέρει να εντοπίσουμε πιθανούς ασθενείς με βάση τα συμπτώματά τους, στη χρηματοοικονομική επιστήμη όπου οι τράπεζες ενδιαφέρονται να εντοπίσουν «καλούς» και «κακούς» πελάτες πριν τη χορήγηση δανείου ή πιστωτικής κάρτας.

Άλλη σημαντική εφαρμογή προέρχεται από το χώρο του marketing όπου ζητείται ο διαχωρισμός επιτυχημένου και αποτυχημένων αγορών ή διαφημιστικών εκστρατειών. Στην πρώτη περίπτωση μια εταιρεία αποφασίζει αν θα μπει σε μια αγορά ή όχι ενώ στη δεύτερη περίπτωση ποια διαφημιστική εκστρατεία ταιριάζει καλύτερα στην κάθε περίπτωση. Μια τελευταία εφαρμογή της διαχωριστικής ανάλυσης προέρχεται από το χώρο της ασφάλισης όπου μια εταιρεία πρέπει να αποφασίσει αν θα ασφαλίσει ή όχι έναν πελάτη (insurance risk management).

Τέλος, να υπογραμμίσουμε ενώ η διαχωριστική ανάλυση μοιάζει με την ανάλυση κατά συστάδες έχει σημαντικές διαφορές. Η πρώτη και πιο σημαντική είναι ότι στη διαχωριστική ανάλυση οι ομάδες είναι γνωστές ενώ στην ανάλυση κατά συστάδες δεν είναι. Για το λόγο αυτό ο στόχος είναι διαφορετικός. Στη διαχωριστική ανάλυση κύριο μέλημα μας είναι η κατασκευή ενός κανόνα που θα μας βοηθήσει να λάβουμε αποφάσεις στο μέλλον ενώ στην ανάλυση κατά συστάδες ο κύριος στόχος μας είναι να δημιουργήσουμε ομοειδείς ομάδες με κύριο στόχο την κατανόηση των ήδη υπάρχοντων στοιχείων και τη μείωση της διασποράς σε επιμέρους ομάδες.

5.2 Ο ΒΑΣΙΚΟΣ ΚΑΝΟΝΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΔΥΟ ΟΜΑΔΩΝ

Στην ουσία έχουμε να αντιμετωπίσουμε ένα πρόβλημα θεωρίας αποφάσεων. Έτσι, όταν μπορούμε να ποσοτικοποιήσουμε τις απώλειες λόγω λανθασμένης κατάταξης μπορούμε να γράψουμε το αναμενόμενο κόστος ταξινόμησης μιας παρατήρησης που προέρχεται από την k ομάδα (ECM: expected cost of misclassification) δίδεται ως εξής:

$$ECM_k = \pi_k \sum_{i=1}^k C(I | k) P(I | k) \quad (1)$$

Όπου: $C(I | k)$ είναι το κόστος να κατατάξουμε την παρατήρηση στη k ομάδα ενώ ανήκει στην I , αν $k=1$ τότε το κόστος είναι μηδενικό.

$P(I | k)$ είναι η πιθανότητα να κατατάξουμε την παρατήρηση στη I ομάδα ενώ ανήκει στην k .

π_i είναι η εκ των προτέρων πιθανότητα (prior probability) να ανήκει μια παρατήρηση στον I πληθυσμό (ομάδα) και $f_1(x)$ είναι η πιθανότητα (η πυκνότητα πιθανότητας) να παρατηρηθούν οι τιμές (χαρακτηριστικά) του διανύσματος X όταν βρισκόμαστε στην I ομάδα.

Το συνολικό κόστος είναι ίσο με το άθροισμα των επιμέρους ECM_k . Φυσικά επιλέγουμε να κατατάξουμε την παρατήρηση στην ομάδα με το μικρότερο αναμενόμενο κόστος λανθασμένης κατάταξης το οποίο είναι ισοδύναμο με ελαχιστοποίηση του συνολικού κόστους λανθασμένης κατάταξης.

Όταν έχουμε δύο ομάδες ($K=2$) τότε:

$$ECM_1 = \pi_1 [C(1|1) P(1|1) + C(2|1) P(2|1)] = \pi_1 C(2|1) P(2|1) \quad (2)$$

$$ECM_2 = \pi_2 [C(1|2) P(1|2) + C(2|2) P(2|2)] = \pi_2 C(1|2) P(1|2) \quad (3)$$

εφόσον $C(2|2)=C(2|2)=0$.

Άρα ο βασικός κανόνα διαχωρισμού γίνεται:

‘επιλέγω να κατατάξω την παρατήρηση μου στην 1^η ομάδα αν $ECM_1 \leq ECM_2$ αλλιώς στη 2η ομάδα’.

Ο παραπάνω κανόνας συνεπάγεται, μετά από πράξεις (Johnson και Wichem, 1998, σελ. 703-704), τον κανόνα:

- Αν $f_1(x_{(i)})/f_2(x_{(i)}) \geq (\pi_1/\pi_2) * [C(1|2)/C(2|1)]$ τότε κατατάσσουμε την i παρατήρηση στην 1^η ομάδα
- διαφορετικά την κατατάσσουμε στη 2^η ομάδα

Όπου $X(i)$ είναι το διάνυσμα με τα χαρακτηριστικά (μεταβλητές) της i παρατήρησης, $C(1|2)$ είναι το κόστος που προέρχεται από την λανθασμένη καταχώρηση μιας παρατήρησης στην 1^η ομάδα (ενώ πραγματικά ανήκει στη 2^η) και $C(2|1)$ είναι το κόστος που προέρχεται από την λανθασμένη καταχώρηση μιας παρατήρησης στην 2^η ομάδα (ενώ πραγματικά ανήκει στη 1^η).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Έστω μια ασθένεια με ποσοστό στον πληθυσμό 2%, Το κόστος να μην εντοπίσουμε σωστά τον ασθενή είναι 10 φορές μεγαλύτερο από το κόστος να μην εντοπίσουμε σωστά έναν υγιή. Στην ουσία αυτό σημαίνει ότι προτιμάμε να στείλουμε άδικο κάποιον για περαιτέρω θεραπεία παρά να μην εντοπίσουμε κάποιον ασθενή και να τον αφήσουμε χωρίς θεραπεία. Τότε 1^{ος} πληθυσμός είναι οι υγιείς και 2^{ος} οι ασθενείς:

$C(1|2) = C(\text{Υγιής} | \text{Ασθενής}) = 10$ $C(\text{Ασθενής} | \text{Υγιής}) = 10$ $C(2 | 1)$ οπότε ο διαχωριστικός κανόνας γίνεται:

$$\text{Αν } f_1(x_{(i)})/f_2(x_{(i)}) \geq 0.02/0.98 * 10 = 0.2$$

τότε θεωρούμε το i άτομο ως Υγιή (1η ομάδα) διαφορετικά θεωρούμε το i άτομο ως ασθενή (2η ομάδα) και του χορηγούμε περαιτέρω θεραπεία.

5.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΔΥΟ ΟΜΑΔΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΝΟΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε βήμα - βήμα πως θα φτάσουμε στη δημιουργία μιας διαχωριστικής συνάρτησης υποθέτοντας κανονικότητα των πληθυσμών. Η πιο συχνή επιλογή για την κατανομή τις κατανομές $f_k(\chi)$ των δεδομένων μέσα σε κάθε ομάδα είναι η πολυμεταβλητή κανονική κατανομή. Επίσης για ευκολία υποθέτουμε ίσους πίνακες συνδιακύμανσης Σ . Έτσι κάθε ομάδα - πληθυσμός διαφέρει μόνο ως προς τις μέσες τιμές μ_k . Έτσι αν $f_k(\chi) \sim N(\mu_k, \Sigma)$ για την i παρατήρηση με $X_{(i)}$ χαρακτηριστικά έχουμε :

$$f_k(\chi_{(i)} | \mu_k, \Sigma) = (2\pi)^{-p/2} |\Sigma|^{-1/2} e^{-1/2(x_{(i)} - \mu_k)^T \Sigma^{-1} (x_{(i)} - \mu_k)} \quad (4)$$

Η ποσότητα $(x_{(i)} - \mu_k)^T \Sigma^{-1} (x_{(i)} - \mu_k)$ ορίζει ένα μέτρο απόστασης i παρατήρησης από το μέσο της k ομάδας το οποίο ονομάζεται απόσταση Mahalanobis. Παίρνοντας λογαρίθμους στη (4) έχουμε :

$$\ln [f_1(\chi_{(i)} | \mu_1, \Sigma) / f_2(\chi_{(i)} | \mu_2, \Sigma)] = (\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} \chi_{(i)} - 1/2(\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} (\mu_1 + \mu_2) \quad (5)$$

Θέτοντας : $L = \Sigma^{-1} (\mu_1 - \mu_2)$ έχουμε ότι αν $L^T \chi_{(i)} - 1/2 L^T (\mu_1 + \mu_2) \geq k_0 = \ln \{ (\pi_1 / \pi_2) * [C(1|2) / C(2|1)] \}$ κατατάσσουμε την παρατήρηση στην 1^η ομάδα αλλιώς στην 2^η ομάδα. Ο παραπάνω κανόνας ταυτίζεται και με το διαχωρισμό του Fisher και η συνάρτηση $U(x) = L^T x - 0.5 L^T (\mu_1 + \mu_2)$ λέγεται και γραμμική διαχωριστική συνάρτηση του Fisher. Έστω τώρα ότι έχουμε μια καινούρια παρατήρηση με χαρακτηριστικά x . Σε αυτή την περίπτωση αν $k_0 = 0$ ο διαχωριστικός κανόνας γίνεται : αν $U_{(x)} \geq 0$ τότε κατατάσσουμε την παρατήρηση στην 1^η ομάδα αλλιώς στην 2^η

Επιπλέον αν πάρουμε τη μέση τιμή της $U_{(X) \text{ μέση}}$ τότε έχουμε :

$$E[U(x)] = L^T E_{(x)} - 0.5 L^T (\mu_1 + \mu_2) \quad (6)$$

όπου $E_{(x)}$ είναι η μέση τιμή των χαρακτηριστικών η οποία είναι ίση με μ_k εάν η παρατήρηση χ προέρχεται πραγματικά από την k ομάδα. Αν λοιπόν η παρατήρηση χ προέρχεται από την 1^η ομάδα τότε:

$$E[U(x)] = 1/2 (\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} (\mu_1 - \mu_2) = 1/2 a \quad (7)$$

ενώ αν η παρατήρηση χ προέρχεται από την 2η ομάδα τότε:

$$E[U(x)] = -1/2 (\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} (\mu_1 - \mu_2) = -1/2 a \quad (8)$$

όπου $a=(\mu_1-\mu_2)^T \Sigma^{-1}(\mu_1-\mu_2)$ είναι η απόσταση Mahalanobis μεταξύ των μέσων των δύο ομάδων. Με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να βρούμε ότι η διακύμανση του $U(x)$ δίδεται ως εξής:

$$V[U(x)] = V(L^T x - 0.5 L^T (\mu_1 + \mu_2)) = V(L^T \chi) = L^T V(x) L = (\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} \Sigma \Sigma^{-1} (\mu_1 - \mu_2) = (\mu_1 - \mu_2)^T \Sigma^{-1} (\mu_1 - \mu_2) = a \quad (9)$$

Άρα από τα παραπάνω έχουμε ότι:

$U(x) \sim N(a/2, a)$ αν η παρατήρηση χ προέρχεται από την 1^η ομάδα

$U(x) \sim N(-a/2, a)$ αν η παρατήρηση χ προέρχεται από τη 2^η ομάδα

οι μέσες τιμές των σκορ των διαχωριστικών συναρτήσεων ονομάζονται και κεντροειδή (centroid).

Η πιθανότητα να κατατάξουμε λάθος μια παρατήρηση στη 1^η ομάδα δίδεται ως εξής:

$$P(\text{Κατάταξη στην 1^η ομάδα} \mid \text{ανήκει πραγματικά στη 2^η ομάδα}) =$$

$$= P(U(x) \geq k_0 \mid U(x) \sim N(-a/2, a)) = P\{(U(x) + a/2)/\sqrt{a} \geq (k_0 + a/2)/\sqrt{a}\} = P\{Z \geq (k_0 + a/2)/\sqrt{a}\} = 1 - P\{Z < (k_0 + a/2)/\sqrt{a}\} = 1 - \Phi\{(k_0 + a/2)/\sqrt{a}\}$$

όπου $\Phi(\chi)$ η συνάρτηση κατανομής της τυποποιημένης κανονικής κατανομής. Όμοια, η πιθανότητα να κατατάξουμε λάθος μια παρατήρηση στη 2^η ομάδα δίδεται ως εξής:

$$P(\text{Κατάταξη στην 2^η ομάδα} \mid \text{ανήκει πραγματικά στη 1^η ομάδα}) = \\ = P(U(x) < k_0 \mid U(x) \sim N(a/2, a)) = P\{(U(x) - a/2)/\sqrt{a} < (k_0 - a/2)/\sqrt{a}\} = P\{Z < (k_0 - a/2)/\sqrt{a}\} = \Phi\{(k_0 - a/2)/\sqrt{a}\} \quad (10)$$

Άρα η συνολική πιθανότητα λάθους δίδεται:

$$P(\text{λανθασμένης κατάταξης}) = \\ = P(\text{λανθασμένης κατάταξης} \mid \text{ανήκει στη 1^η ομάδα}) P(\text{ανήκει στη 1^η ομάδα}) + \\ + P(\text{λανθασμένης κατάταξης} \mid \text{ανήκει στη 2^η ομάδα}) P(\text{ανήκει στη 2^η ομάδα}) = \\ = \pi_1 \Phi\{(k_0 - a/2)/\sqrt{a}\} + \pi_2 [1 - \Phi\{(k_0 + a/2)/\sqrt{a}\}] \quad (11)$$

και για $k_0=0$ η πιθανότητα λανθασμένης κατάταξης γίνεται ίση με $\Phi(-\sqrt{a}/2)=1-\Phi(\sqrt{a}/2)$.

Άρα όσο πιο μεγάλο είναι το a (δηλαδή πιο μακριά τα δύο κεντροειδή) τόσο πιο καλός (επιτυχημένος) ο διαχωρισμός.

Σε όλα τα παραπάνω έχουμε υποθέσει κανονικότητα των δεδομένων και ισότητα των πινάκων συνδιακυμάνσεων. Οι παραπάνω υποθέσεις πολλές φορές δεν είναι ρεαλιστικές. Η ισότητα των πινάκων διακυμάνσεων μπορεί να ξεπεραστεί εφαρμόζοντας παρόμοια διαδικασία αλλά καταλήγοντας σε πιο σύνθετη μορφή διαχωριστικής συνάρτησης.

Μέχρι εδώ έχουμε υποθέσει γνωστούς πληθυσμούς και γνωστές κατανομές δηλαδή ότι γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι ο ένας πληθυσμός είναι κανονικός με μέση τιμή μ_1 και πίνακα συνδιακυμάνσεων Σ (δηλαδή $N(\mu_1, \Sigma)$) ενώ ο δεύτερος πληθυσμός είναι κανονικός με μέση τιμή μ_2 και πίνακα συνδιακυμάνσεων Σ (δηλαδή $N(\mu_2, \Sigma)$). Στην πράξη τα μ_1 , μ_2 και Σ είναι άγνωστα και τα εκτιμούμε από τις δειγματικές μέσες τιμές $\chi_{1\text{μέσο}}$, $\chi_{2\text{μέσο}}$ και τη συνδυασμένη (pooled) εκτίμηση του Σ , S_p η οποία δίδεται ως:

$$S_p = \omega_1 S_1 + \omega_2 S_2 \quad (12)$$

Όπου:

- S_k η εκτίμηση του πίνακα διακυμάνσεων της k ομάδας,
- $\omega_k = (n_k - 1) / (n_1 + n_2 - 2)$ και
- n_k το μέγεθος του δείγματος της k ομάδας, για $k=1,2$,

Άρα μέχρι τώρα χρησιμοποιήσαμε n παρατηρήσεις για να βρούμε ένα γραμμικό μετασχηματισμό των δεδομένων $U(x)$ ο οποίος μεγιστοποιεί την πιθανότητα και κάνει μέγιστο το t τεστ για την σύγκριση των δύο ομάδων. Στην πράξη όταν προσέλθει ένα καινούριο άτομο - παρατήρηση υπολογίζουμε το $U(x)$, το συγκρίνουμε με την κρίσιμη τιμή k_0 και το κατατάσσουμε ανάλογα.

Προβλήματα μπορεί να εμφανιστούν λόγω της μη κανονικότητας των πληθυσμών. Άλλες όμως κατανομές δυσχεραίνουν πολύ τους υπολογισμούς. Επίσης ο προσδιορισμός του k_0 φαίνεται να έχει προβλήματα. Εάν το δείγμα είναι τυχαίο από ένα γενικό πληθυσμό τότε μπορούμε να εκτιμήσουμε το π_k από το λόγο n_k/n .

5.4 ΚΛΙΜΑΚΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ

Ο συντελεστής L δεν είναι μοναδική λύση για την κατασκευή του ίδιου διαχωριστικού κανόνα. Έτσι αν θέσουμε $L^* = cL$ όπου c μια σταθερή θετική ποσότητα τότε ο παραπάνω κανόνας γίνεται ισοδύναμα:

- ταξινόμηση στην 1^η ομάδα αν $L^{*T} X_{(i)} - L^{*T} (\mu_1 + \mu_2) \geq ck_0$
- αλλιώς ταξινόμηση στη 2^η ομάδα,

δηλαδή απλά αλλάζει το κρίσιμο σημείο, τα κεντροειδή (μέσες τιμές) και οι διακυμάνσεις της κάθε ομάδας. Συνήθως τυποποίηση δίδεται για $c = 1/\sqrt{L^T L}$.

5.5 Η ΛΟΓΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΤΟΥ FISHER

Ο διαχωριστικός κανόνας του Fisher βασίζεται στην μετατροπή των χαρακτηριστικών x σε μονοδιάστατα σκορ μέσω μιας συνάρτησης η οποία λέγεται διαχωριστική συνάρτηση. Τα σκορ των δύο ομάδων θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο απομακρυσμένα έτσι ώστε να μπορούμε εύκολα με βάση αυτά τα σκορ να κάνουμε διαχωρισμό και ταξινόμηση των δύο ομάδων. Έτσι λοιπόν ο Fisher πρότεινε τη χρήση γραμμικών συνδυασμών για τη δημιουργία αυτών των σκορ χωρίς να γίνει κάποια υπόθεση για την κατανομή των ομάδων. Η γραμμικότητα υιοθετήθηκε για λόγους ευκολίας. Παρόλα αυτά υπέθεσε ισότητα των πινάκων συνδιακύμανσης αφού χρησιμοποίησε τη συνδυασμένη κοινή (pooled) εκτίμηση S_p .

Έστω λοιπόν ότι τα σκορ δίνονται ως U_1 για την 1^η ομάδα και ως U_2 για τη 2^η ομάδα. Τότε ένα μέτρο του πόσο κοντά είναι τα σκορ των δύο ομάδων δίνεται από την απόσταση των μέσων τιμών ($U_{1\text{μέσο}} - U_{2\text{μέσο}}$). Ο Fisher μέτρησε αποστάσεις σε τυπικές αποκλίσεις και κατά απόλυτες τιμές, δηλαδή πήρε σαν μέτρο απόστασης των δύο ομάδων την ποσότητα :

$$D = |U_1 - U_2| / S_U \quad (13)$$

$$\text{με} \quad S_U = \sum_{i \in G_1} (U_i - U_{1\text{μέσο}})^2 + \sum_{i \in G_2} (U_i - U_{2\text{μέσο}})^2 / (n_1 + n_2 - 2)$$

όπου $i \in G_i$ σημαίνει ότι λαμβάνουμε υπόψη τις παρατηρήσεις που ανήκουν στην i ομάδα. Σκοπός είναι να μεγιστοποιήσουμε την ποσότητα D ή αντίστοιχα την απόσταση D^2 .

Έστω ο γραμμικός συνδυασμός $L^T x$ τότε πρέπει να μεγιστοποιήσουμε την ποσότητα

$$D^2 = [L^T (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})]^2 / L^T S_p L. \quad (14)$$

Από την ανισότητα Cauchy- Schwarz έχουμε ότι για κάθε $p \times 1$ διανύσματα a και b ισχύει ότι $(a^T b)^2 \leq (a^T a) (b^T b)$. Εφόσον ο πίνακας συνδιακυμάνσεων είναι θετικά ορισμένος μπορούμε να θέσουμε $a = S_p^{-1/2} L$ και $b = S_p^{-1/2} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})$ τότε έχουμε:

$$[L^T (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})]^2 \leq (L^T S_p^{-1/2} S_p^{-1/2} L) [(x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})^T S_p^{-1/2} S_p^{-1/2} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})] \quad (15)$$

\Leftrightarrow

$$[L^T (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})]^2 \leq (L^T S_p L) [(x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})^T S_p^{-1} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})] \quad (16)$$

\Leftrightarrow

$$D^2 = [L^T (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})]^2 / L^T S_p L \leq (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})^T S_p^{-1} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}}) \quad (17).$$

Άρα για $L = c S_p^{-1} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})$, όπου $c > 0$, έχουμε : $D^2 = (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})^T S_p^{-1} (x_{1\text{μέσο}} - x_{2\text{μέσο}})$

δηλαδή τη μέγιστη απόσταση μεταξύ των μέσων και τον καλύτερο δυνατόν διαχωρισμό (συνήθως παίρνουμε $c=1$). Ο διαχωριστικός κανόνας ολοκληρώνεται ορίζοντας την κρίσιμη τιμή η οποία δεν είναι άλλη από την μέση τιμή των $U_{1\text{μέσο}}$ και $U_{2\text{μέσο}}$ δηλαδή η ποσότητα:

$$m = (U_{1\text{μέσο}} + U_{2\text{μέσο}}) / 2 = L^T (x_{1\text{μέσο}} + x_{2\text{μέσο}}) / 2$$

η οποία ισαπέχει από τα $U_{1\text{μέσο}}$ και $U_{2\text{μέσο}}$.

Έτσι ο διαχωριστικός κανόνας γίνεται:

- αν $L^T x \geq m$ ($L^T x - m \geq 0$) τότε κατατάσσουμε στην 1^η ομάδα αλλιώς στην 2^η.

Η ποσότητα $L^T x - m$ είναι όμως ίση με τη διαχωριστική συνάρτηση που βρήκαμε χρησιμοποιώντας τη θεωρία αποφάσεων υποθέτοντας κανονικές κατανομές $k_0=0$ και οι δύο διαχωριστικοί κανόνες ταυτίζονται.

5.6 ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΕ Κ ΟΜΑΔΕΣ

Όπως είπαμε ο διαχωριστικός κανόνας ελαχιστοποίησης του κόστους λανθασμένης ταξινόμησης όταν έχουμε δύο ομάδες είναι:

κατατάσσουμε την i παρατήρηση στην $1^{\text{η}}$ ομάδα αν:

$$f_1(x_{(i)})/f_2(x_{(i)}) \geq (\pi_1/\pi_2) * [C(1|2)/C(2|1)]$$

αλλιώς κατατάσσουμε την i παρατήρηση στη $2^{\text{η}}$ ομάδα.

Για να γενικεύσουμε τη μέθοδο σε διαχωρισμό K ομάδων πρέπει να υπολογίσουμε τα σκορ:

$$W_k = - \sum_{i=1}^K \pi_i C(k|i) f_i(x)$$

τα οποία αντιστοιχούν σε ελαχιστοποίηση του συνολικού κόστους λανθασμένης κατάταξης, και καταχωρούμε την παρατήρηση μας στην ομάδα με το μεγαλύτερο σκορ. Στην περίπτωση των κανονικών κατανομών και όταν έχουμε ίσα κόστη μπορούμε εναλλακτικά να υπολογίσουμε τα σκορ :

$$W_k = L_k^T x - 1/2 L_k^T x_{k \text{ μέσο}} + \ln(\pi_k)$$

για $k=1,2,\dots,K$, όπου K ο αριθμός των ομάδων, $x_{k \text{ μέσο}}$ ο δειγματικός μέσος της k ομάδας, $L_k = S_p - 1 x_{k \text{ μέσο}}$ και S_p είναι ο κοινός συνδυασμένος εκτιμητής του πίνακα διακύμανσης - συνδιακύμανσης που δίδεται ως:

$$S_p = \omega_1 S_1 + \omega_2 S_2 + \dots + \omega_K S_K$$

με S_k την εκτίμηση του πίνακα διακυμάνσεων της k ομάδας, $\omega_k = (n_k - 1)/(n - K)$ και n_k τον αριθμό των παρατηρήσεων στην k ομάδα. Οι γραμμικές συναρτήσεις W_k λέγονται και γραμμικές διαχωριστικές συναρτήσεις του Fisher και οι τιμές που τελικά παίρνουν λέγονται σκορ των διαχωριστικών συναρτήσεων του Fisher. Τα κεντροειδή τους είναι οι αντίστοιχες μέσες τιμές ενώ οι κανονικοποιημένες διαχωριστικές συναρτήσεις είναι μειωμένες κατά μια (δηλαδή $K-1$) και είναι ανάλογες των διαφορών $Z_k = W_k - W_K$ για $k=1,2,\dots,K-1$ (δηλαδή σε κάθε περίπτωση συγκρίνουν τη κάθε ομάδα με κάποια βασική ομάδα η οποία συνήθως είναι η τελευταία ή η πρώτη).

5.7 ΓΕΝΙΚΕΥΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ FISHER ΣΕ Κ ΟΜΑΔΕΣ

Ο Fisher εναλλακτικά πρότεινε μια επέκταση της μεθόδου του για τα διαχωρισμό Κ ομάδων. Έτσι λοιπόν προτείνει τη χρήση Κ-1 γραμμικών συνδυασμών της μορφής $L_k^T x$ με L_k να είναι τα διανύσματα του πίνακα $\Delta = (n-K) S_p^{-1} W$ (υπό τον περιορισμό ότι $L^T S_p L = 1$) με σειρά που αντιστοιχεί στο μέγεθος των ιδιοτιμών. Δηλαδή L_1 είναι το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη ιδιοτιμή, L_2 είναι το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στην 2^η μεγαλύτερη ιδιοτιμή κ.ο.κ. Όπου $W = \sum_{k=1}^K n_k (x_{k\text{μέσο}} - x_{\text{μέσο}}) (x_{k\text{μέσο}} - x_{\text{μέσο}})^T$ είναι ένα μέτρο της διακύμανσης των μέσων τιμών των Κ ομάδων. Σημείωση ότι το L_1 μεγιστοποιεί την ποσότητα $D_2 = (n-K) L^T W L / L^T S_p L$ η οποία είναι ένα μέτρο της απόστασης μεταξύ των μέσων δηλαδή ένα μέτρο διαχωρισμού των ομάδων κατά αντιστοιχία με την απόσταση που είχαμε όταν $K=2$.

Η ερμηνεία των παραπάνω διαχωριστικών συναρτήσεων είναι ότι:

- η 1^η διαχωριστική συνάρτηση μεγιστοποιεί τις διαφορές των μέσων σε μια διάσταση.
- η 2^η διαχωριστική συνάρτηση μεγιστοποιεί την απόσταση των μέσων σε μια κατεύθυνση ορθογώνια στην 1^η,
- η 3^η μας δείχνει την απόσταση σε μια 3η διάσταση ανεξάρτητη των άλλων δυο κ.ο.κ.

Μπορούμε να περιγράψουμε τις διαχωριστικές συναρτήσεις σαν παράγοντες (factors) που διαχωρίζουν βέλτιστα τα κεντροειδή (μέσες τιμές) σε σχέση με τη διασπορά μέσα σε κάθε ομάδα.

Ο διαχωριστικός κανόνας αν κρατήσουμε r διαχωριστικές συναρτήσεις γίνεται:

‘Ταξινομούμε την παρατήρηση x στην k ομάδα αν

$$\sum_{l=1}^r [L_l(x - x_{k\text{μέσο}})]^2 \leq \sum_{l=1}^r [L_l(x - x_{i\text{μέσο}})]^2 \text{ για όλα τα } i \text{ διαφορετικά του } k'.$$

5.8 ΑΛΛΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΟΜΑΔΩΝ

Άλλες προσεγγίσεις που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε εναλλακτικά είναι η λογιστική παλινδρόμηση (logistic regression), τα δένδρα παλινδρόμησης και ταξινόμησης (CART: classification and regression trees) και τα νευρωνικά δίκτυα (neural networks).

Η λογιστική παλινδρόμηση στην ουσία είναι γενίκευση της απλής γραμμικής παλινδρόμησης για την περίπτωση όπου η εξαρτημένη μεταβλητή Y είναι δίτιμη (δηλαδή 0:αποτυχία, 1 : επιτυχία). Σε αυτή την περίπτωση έχουμε:

$$Y_i \sim \text{Binomial}(P_i, N_i) \text{ με } \ln[p_i/(1-p_i)] = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \dots + \beta_p X_{pi}$$

όταν τα δεδομένα δίνονται ως αριθμός επιτυχιών Y_i σε σύνολο N_i πειραμάτων ή

$$Y_i \sim \text{Bernoulli}(p_i) \text{ με } \ln[p_i/(1-p_i)] = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \dots + \beta_p X_{pi}$$

όταν η Y_i υποδεικνύει σε ποια ομάδα ανήκει η i παρατήρηση. Από τα παραπάνω μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα για κάθε παρατήρηση να ανήκει στην 1^η ή στη 2^η ομάδα η οποία είναι δίδεται ως εξής:

$$p_i = e^{\beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \dots + \beta_p X_{pi}} / 1 + e^{\beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \dots + \beta_p X_{pi}}$$

Αν πάρουμε ίσα κόστη και εκ των προτέρων πιθανότητες τότε κατατάσσουμε στην 2^η ομάδα ($Y=1$) αν $p_i \geq 0.5$ αλλιώς στη 1^η ομάδα ($Y=0$). Η παραπάνω προσέγγιση μπορεί να επεκταθεί σε K ομάδες μέσω της πολυωνυμικής λογιστικής παλινδρόμησης.

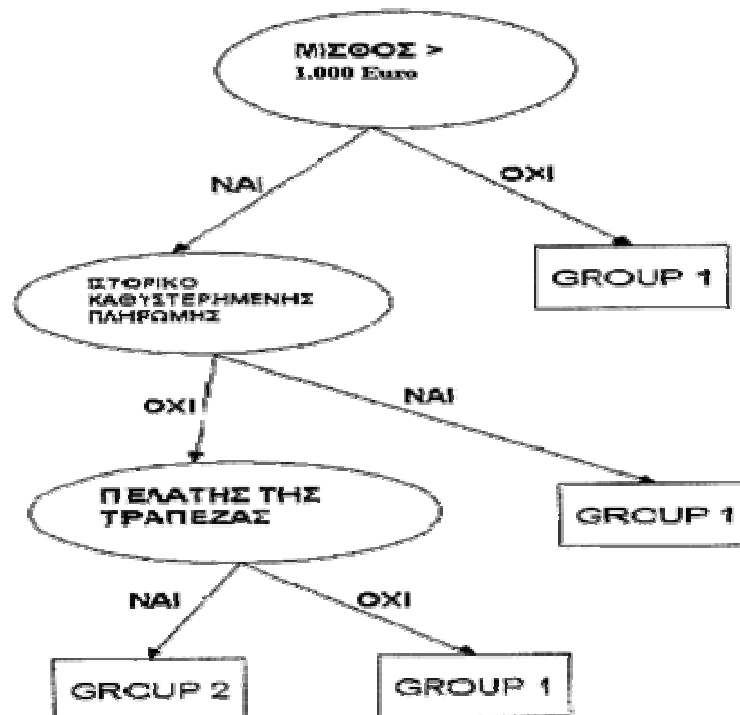
Τα δένδρα παλινδρόμησης και κατάταξης συνδέονται περισσότερο με την ανάλυση κατά συστάδες παρά με τη διαχωριστική ανάλυση. Η μέθοδος ξεκινάει με όλες τις παρατηρήσεις σε μια ομάδα και «σπάει» το δείγμα σε ομάδες ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους όπως για παράδειγμα Ηλικία > 45. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι ένας κανόνας παύσης ικανοποιηθεί. Η μέθοδος αναπτύχθηκε κυρίως από τους Breiman et al. (1984) και είναι διαθέσιμη στο στατιστικό πακέτο Splus.

Παράδειγμα: Έστω ότι μια τράπεζα έχει στη διάθεση της τις μεταβλητές: μισθό, ιστορικό κακής πληρωμής και το αν είναι πελάτης ή όχι και θέλει να εξετάσει σε ποιους μελλοντικούς πελάτες θα πρέπει να δώσει δάνειο. Τότε ένα δένδρο παλινδρόμησης και ταξινόμησης θα είναι δυνατόν

να δίνεται όπως στο σχήμα (Σχήμα 5.8-1). Από το παρακάτω δένδρο βλέπουμε ότι έχουμε 4 ομάδες. Η τράπεζα μπορεί να αποφασίσει τελικά να δίνει δάνειο αν ο μισθός είναι τουλάχιστον 1000 Euro, αν δεν έχει ιστορικό καθυστερημένης πληρωμής και αν είναι πελάτης.

Τέλος τα νευρωνικά δίκτυα μια εντατική υπολογιστικά προσέγγιση η οποία μετατρέπει εισερχόμενη πληροφορία σε επιθυμητή εξερχόμενη πληροφορία. Η επεξεργασία της πληροφορίας βασίζεται σε συνδυασμένα δίκτυα μικρών επεξεργαστικών ομάδων οι οποίοι λέγονται νευρώνες (neuron) ή κόμβοι (nodes). Τα νευρωνικά δίκτυα αποτελούν μια απλοποιημένη εφαρμογή του τρόπου λειτουργίας του ανθρώπινου μυαλού. Τρία είναι τα βασικά συστατικά ενός νευρωνικού δικτύου: οι κόμβοι, ο τρόπος σύνδεσης τους και ο αλγόριθμος με τον οποίο βρίσκουμε τις τιμές των παραμέτρων του δικτύου.

Τα νευρωνικά δίκτυα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμό ομάδων με επιδόσεις ανάλογες της λογιστικής παλινδρόμησης και της διαχωριστικής ανάλυσης. Για εφαρμογές των νευρωνικών δικτύων σε στατιστικές εφαρμογές γίνεται παραπομπή στον Stern (1996, Technometrics).



Σχήμα 5.8-1 : Δένδρο παλινδρόμησης και ταξινόμησης

5.9 ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ SYSTAT 8.0

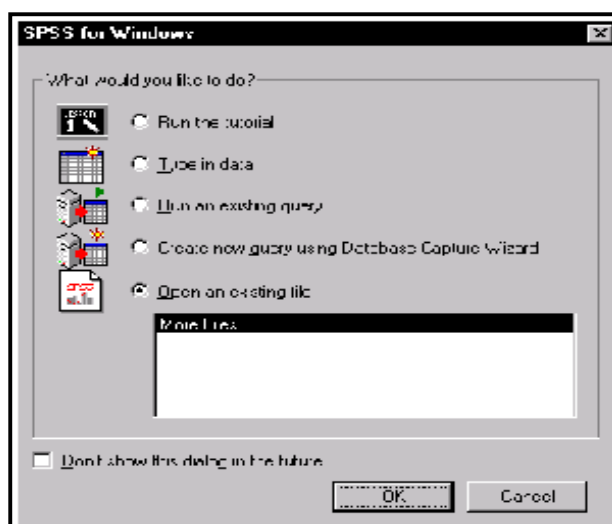
5.9.1 Γενικά για το SYSTAT 8.0

Το SYSTAT 8.0 είναι ένα λογισμικό πακέτο στατιστικής επεξεργασίας ερευνητικών δεδομένων για γενικές στατιστικές αναλύσεις το οποίο προσφέρει δυνατότητες που είναι ενδιάμεσα στο Excel και στο Eviews. Το συγκεκριμένο πακέτο αναφέρεται στην έκδοση 8.0 για το λειτουργικό σύστημα των Windows.

Το SYSTAT 8.0 έχει την ίδια γενική μορφή που έχουν σχεδόν όλες οι εφαρμογές που «τρέχουν» σε περιβάλλον Windows. Ο χρήστης μπορεί να εκτελέσει σχεδόν οποιαδήποτε στατιστική ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων του σε ένα χρηστικό παραθυρικό περιβάλλον. Ωστόσο, είναι δυνατή η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων και μέσα από ένα περιβάλλον προγραμματισμού.

5.9.2 Επεξεργασία δεδομένων με το SYSTAT 8.0

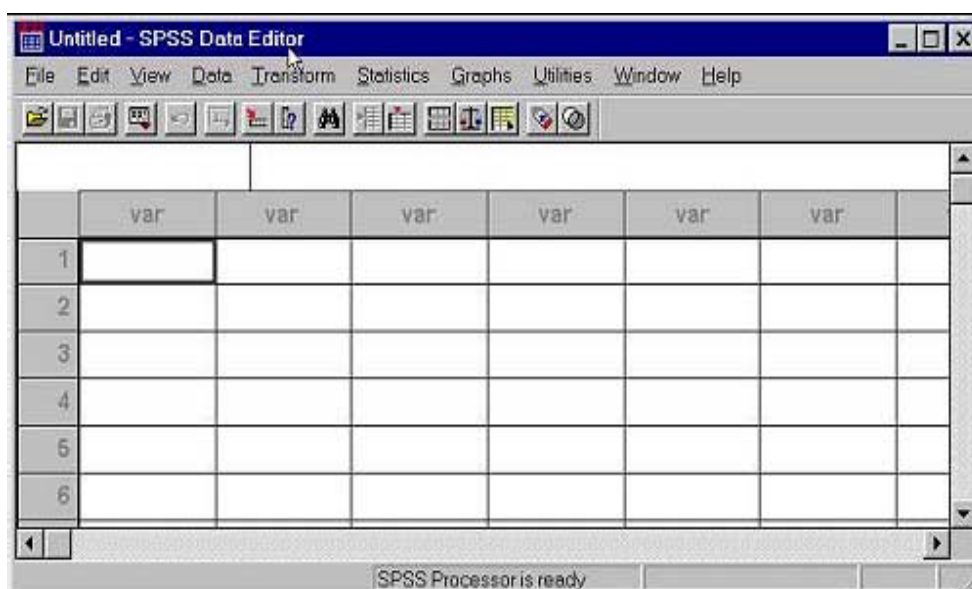
Η εφαρμογή θα ξεκινά με εμφάνιση του παρακάτω πλαισίου διαλόγου.(Εικόνα 5.9-1)



Εικόνα 5.9-1: Η εισαγωγική οθόνη του SYSTAT 8.0

Όπως φαίνεται στην εικόνα, υπάρχουν πέντε διαφορετικές επιλογές: να παρακολουθηθεί το πρόγραμμα εκμάθησης της εφαρμογής [**Run the tutorial**], να εισαχθούν δεδομένα πληκτρολογώντας τα [**Type in data**], να εκτελεστεί ένα ερώτημα [**Run an existing query**], να δημιουργηθεί ένα ερώτημα χρησιμοποιώντας τον Database Capture Wizard [**Create new query using Database Capture Wizard**], ή να ανοιχτεί ένα αρχείο [**Open an existing file**].

Αν επιλεγεί η εντολή [Type in data] γίνεται κλικ στο κουμπί [OK]. Η οθόνη που εμφανίζεται (**Εικόνα 5.9-2**)είναι παρόμοια με αυτήν πολλών εφαρμογών λογιστικού φύλλου.



Εικόνα 5.9-2: Η αρχική οθόνη εισαγωγής δεδομένων του SYSTAT 8.0

Το παραπάνω σχήμα παρουσιάζει ένα κενό φύλλο δεδομένων (data sheet). Τα δεδομένα μπορούν να εισαχθούν είτε πληκτρολογώντας τα είτε εισάγοντας τα από κάποιο αρχείο. Ρίχνοντας μια πρόχειρη ματιά στο μενού [File] διαπιστώνουμε ότι πολλές από τις επιλογές του μας είναι ήδη γνωστές από άλλες παραθυρικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η επιλογή [New] χρησιμοποιείται για να δηλωθεί ο τύπος του παραθύρου που θα ανοίξει. Οι διάφορες εναλλακτικές επιλογές στο [New] είναι:

- **[Data]** Προεπιλεγμένο παράθυρο με ένα κενό φύλλο δεδομένων έτοιμο για αναλύσεις.

- **[Command]** Εκεί κάποιος μπορεί να γράψει δικό του κώδικα αντί να χρησιμοποιήσει τα μενού επιλογών.
- **[Output]** Κάθε φορά που «τρέχουμε» μια εντολή, το αποτέλεσμα της κατευθύνεται σε ένα ξεχωριστό παράθυρο. Μπορούμε μάλιστα να έχουμε πολλαπλά παράθυρα **[Output]** ανοιχτά προκειμένου να οργανώνουμε τις διάφορες αναλύσεις που μπορεί να εκτελεστούν. Αργότερα αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να αποθηκευτούν ή/και να εκτυπωθούν.

Στη συνέχεια εισάγονται τα δεδομένα στο παραπάνω παράθυρο εισαγωγής δεδομένων (**Εικόνα 5.9-2**) όπως φαίνεται παρακάτω(**Πίνακας 5.9-1**):

Πίνακας 5.9-1: Εισαγωγή δεδομένων

COMPOSE	SI	Al(VI)	Al(IV+VI)	Mg(VI)	Fe	Al(IV)
ACID	3.86	1.58	1.72	0.25	0.17	0.14
ACID	4	1.626	1.626	0.154	0.22	0.03
ACID	3.93	1.656	1.726	0.15	0.194	0.07
.
.
.
BASIC	3.98	1.46	1.48	0.46	0.08	0.02
BASIC	3.95	1.36	1.41	0.54	0.1	0.05
BASIC	3.974	1.601	1.627	0.259	0.14	0.026
.
.
.
ENDIAMESA	3.88	1.41	1.53	0.34	0.25	0.12
ENDIAMESA	3.81	1.34	1.53	0.3	0.36	0.19
ENDIAMESA	3.93	1.5	1.57	0.25	0.25	0.07
.
.
.

Τα δεδομένα της πρώτης στήλης είναι αλφαβητικά γι' αυτό επιλέγεται :

Data => Variable Properties και στην κάρτα **General** επιλέγεται η επιλογή **String** ενώ στη περίπτωση αριθμητικών δεδομένων επιλέγεται η επιλογή **Numeric**.

Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.9-2) φαίνονται τα δεδομένα όπως αυτά εισήχθησαν στο πρόγραμμα μαζί με τους αντίστοιχους κωδικούς των δειγμάτων.

Αφού έχουμε πληκτρολογήσει τα δεδομένα μας πρέπει να αποθηκεύσουμε το αρχείο. Το SYSTAT 8.0 προσφέρει μια ευρεία δυνατότητα επιλογών από μορφοποιήσεις για την αποθήκευση των δεδομένων.

Στη συνέχεια μετά την αποθήκευση των δεδομένων από το μενού ακολουθείται το εξής μονοπάτι : **Statistics=>Classification=>Discriminant Analysis**. Στη κάρτα που εμφανίζεται στην επιλογή **Grouping Variable** τοποθετούνται τα αλφαβητικά δεδομένα δηλαδή η στήλη με τίτλο **Compos\$** ενώ στην επιλογή **Variables** τοποθετούνται τα αριθμητικά δεδομένα (Si, Al, Fe.... κ.λ.π). Στο μενού **Statistics** επιλέγεται η εντολή **Long Statistics** η οποία εμφανίζει τις τιμές τα οποία απεικονίζονται στο διάγραμμα το οποίο προκύπτει από την ανάλυση. Το μενού **Options** μένει ως έχει. Υπάρχει η δυνατότητα της επιλογής της εντολής **Stepwise** η οποία είναι πολύ χρήσιμη στην πράξη αφού εντοπίζει βήμα – βήμα τις ασήμαντες μεταβλητές για το διαχωρισμό και τις αφαιρεί από τη διαχωριστική συνάρτηση. Παράλληλα εάν γίνει επιλογή της εντολής **Stepwise** στην ίδια κάρτα επιλέγονται οι εντολές **Forward**, **Automatic** και **Probability**. Όλες οι παραπάνω εντολές θα μπορούσαν να εισαχθούν στο πρόγραμμα και με την μορφή εντολών στο πλαίσιο εντολών **Interactive**. Οι εντολές που χρησιμοποιήθηκαν δίδονται παρακάτω:

```
>DISCRIM
>USE SAMPLE
>SPLOM Si.Al(VI).Al.Mg(VI).Fe.Al(IV)
>USE SAMPLE
>DISCRIM
>MODEL COMPOS$ = Si.Al(VI).Al.Mg(VI).Fe.Al(IV)
>PRINT / MEANS
>ESTIMATE
```

Αφού αποθηκευτούν οι παραπάνω εντολές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακολουθώντας το μονοπάτι **File => Submit File**. Οι παραπάνω εντολές θα δώσουν ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα με τη διαδικασία που αναλύθηκε παραπάνω.

Πίνακας 5.9-2: Πίνακας δεδομένων του SYSTAT 8.0 με τους αντίστοιχους κωδικούς των δειγμάτων

			Si	Al(IV)	Al(VI)	AL	Fe	Mg
1	1α	ACID	3.86	0.14	1.58	1.72	0.17	0.24
2	1β	ACID	4	0	1.626	1.626	0.22	0.19
3	1γ	ACID	3.93	0.07	1.656	1.726	0.194	0.224
4	1δ	ACID	3.96	0.04	1.658	1.698	0.175	0.234
5	2α	ACID	3.93	0.07	1.4	1.47	0.1	0.5
6	2β	ACID	3.93	0.07	1.42	1.49	0.15	0.42
7	2γ	ACID	3.98	0.02	1.46	1.48	0.08	0.46
8	2δ	ACID	3.95	0.05	1.36	1.41	0.1	0.54
9	3α	ACID	3.974	0.026	1.601	1.627	0.14	0.365
10	3β	ACID	3.991	0.008	1.569	1.578	0.263	0.227
11	6α	ACID	3.96	0.04	1.56	1.6	0.11	0.33
12	8α	ACID	3.91	0.09	1.45	1.54	0.24	0.31
13	8β	ACID	3.88	0.12	1.41	1.53	0.25	0.35
14	10α	ACID	3.81	0.19	1.34	1.53	0.36	0.3
15	10β	ACID	3.93	0.07	1.5	1.57	0.25	0.25
16	X1	ACID	3.97	0.03	1.4	1.43	0.02	0.75
17	X2	ACID	3.99	0.01	1.45	1.46	0.03	0.69
18	X3	ACID	3.97	0.03	1.4	1.43	0.02	0.63
19	X4	ACID	3.99	0.01	1.45	1.46	0.03	0.57
20	KIM1	ACID	3.91	0.09	1.53	1.62	0.1	0.42
21	KIM2	ACID	3.88	0.12	1.52	1.64	0.1	0.42
22	KIM3	ACID	3.89	0.11	1.55	1.66	0.11	0.39
23	KIM4	ACID	3.9	0.1	1.54	1.64	0.09	0.42
24	KIM5	ACID	3.96	0.04	1.57	1.61	0.06	0.42
25	KIM6	ACID	3.98	0.02	1.59	1.61	0.08	0.38
26	KIM7	ACID	3.94	0.06	1.55	1.61	0.08	0.42
27	KIM8	ACID	3.91	0.09	1.57	1.66	0.09	0.39
28	M1	ACID	3.89	0.11	1.72	1.83	0.08	0.25
29	M2	ACID	3.8	0.2	1.78	1.98	0.1	0.16
30	M3	ACID	3.83	0.17	1.78	1.95	0.06	0.24
31	M4	ACID	3.86	0.14	1.71	1.85	0.06	0.27
32	M5	ACID	3.9	0.1	1.84	1.94	0	0.14
33	7)ε	ACID	3.76	0.24	1.75	1.99	0.09	0.16
34	7)ζ	ACID	3.68	0.32	1.82	2.14	0	0.08
35	7)η	ACID	3.95	0.05	1.37	1.42	0.18	0.45
36	7)θ	ACID	3.96	0.04	1.24	1.28	0.17	0.59
37	11)η	ACID	3.855	0.145	1.365	1.51	0.26	0.43
38	11)θ	ACID	3.855	0.11	1.39	1.5	0.165	0.515
39	11)ι	ACID	3.68	0.32	1.59	1.91	0.16	0.345
40	11)κ	ACID	3.765	0.225	1.59	1.815	0.085	0.38
41	11)λ	ACID	3.795	0.205	1.51	1.715	0.13	0.435
42	11)μ	ACID	3.87	0.13	1.53	1.66	0.105	0.395
43	4)α	BASIC	3.52	0.48	0.9	1.38	0.94	0.27
44	4)β	BASIC	3.5	0.505	0.89	1.395	0.95	0.27

45	4)γ	BASIC	3.51	0.49	0.84	1.33	0.98	0.28
46	4)δ	BASIC	3.61	0.39	0.98	1.37	0.8	0.29
47	K1	BASIC	3.894	0.106	1.173	1.279	0.17	0.308
48	K2	BASIC	3.929	0.07	1.191	1.262	0.478	0.331
49	K3	BASIC	3.826	0.174	1.107	1.281	0.612	0.281
50	K5	BASIC	3.739	0.261	0.9	1.161	0.772	0.328
51	K6	BASIC	3.877	0.123	1.051	1.174	0.597	0.352
52	K7	BASIC	3.898	0.102	1.039	1.141	0.591	0.37
53	K8	BASIC	3.847	0.153	1.123	1.276	0.551	0.326
54	K9	BASIC	3.748	0.252	1.247	1.499	0.554	0.199
55	K10	BASIC	3.763	0.237	1.219	1.456	0.535	0.246
56	14	BASIC	3.52	0.48	1.48	1.96	0.39	0.13
57	7)α	ENDIAMESA	3.84	0.16	1.53	1.69	0.11	0.36
58	9)α	ENDIAMESA	3.65	0.35	1.64	1.99	0.06	0.3
59	9)β	ENDIAMESA	3.99	0.01	1.32	1.33	0.33	0.34
60	9)γ	ENDIAMESA	3.96	0.04	1.27	1.31	0.39	0.34
61	9)δ	ENDIAMESA	3.91	0.09	1.18	1.27	0.52	0.3
62	M6	ENDIAMESA	3.95	0.05	1.5	1.55	0.18	0.35
63	M7	ENDIAMESA	3.93	0.07	1.38	1.45	0.27	0.38
64	M8	ENDIAMESA	3.91	0.09	1.49	1.58	0.2	0.35
65	M9	ENDIAMESA	3.68	0.14	1.45	1.59	0.22	0.44
66	M10	ENDIAMESA	3.83	0.17	1.5	1.67	0.15	0.42
67	M11	ENDIAMESA	3.58	0.15	1.53	1.68	0.16	0.38
68	M12	ENDIAMESA	3.84	0.16	1.5	1.66	0.23	0.34
69	M13	ENDIAMESA	3.65	0.18	1.63	1.81	0.13	0.33
70	5)α	ENDIAMESA	3.83	0.017	1.67	1.84	0.17	0.17
71	5)β	ENDIAMESA	4	0	1.583	1.583	0.106	0.403
72	7)β	ENDIAMESA	3.682	0.318	1.625	1.943	0.212	0.354
73	7)γ	ENDIAMESA	3.609	0.391	1.623	2.014	0.197	0.426
74	11)α	ENDIAMESA	3.56	0.44	1.69	2.13	0.11	0.2
75	11)β	ENDIAMESA	3.792	0.208	1.322	1.53	0.366	0.35
76	12	ENDIAMESA	3.8	0.2	1.3	1.5	0.36	0.34
77	13	ENDIAMESA	3.82	0.18	1.44	1.62	0.09	0.46
78	15	ENDIAMESA	3.9	0.1	1.35	1.45	0.24	0.4
79	7)δ	ENDIAMESA	3.96	0.04	1.47	1.51	0.16	0.37
80	K4	ENDIAMESA	3.975	0.025	1.598	1.623	0.043	0.359
81	11)γ	ENDIAMESA	3.895	0.105	1.13	1.235	0.435	0.5
82	11)δ	ENDIAMESA	3.895	0.105	1.175	1.28	0.335	0.585
83	11)ε	ENDIAMESA	3.865	0.13	1.165	1.295	0.38	0.515
84	11)ζ	ENDIAMESA	3.81	0.19	1.285	1.475	0.28	0.555
85	16	ENDIAMESA	3.89	0.11	1.283	1.393	0.364	0.549

5.9.3 Αποτελέσματα – Επεξήγηση αποτελεσμάτων της διαχωριστικής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της διαχωριστικής ανάλυσης με το πρόγραμμα SPSS 8.0 δίδονται παρακάτω με τη μορφή που προκύπτουν από το πρόγραμμα:

COMPOS\$ Si Al (IV) Al (VI) Al Fe
Mg SiMg SiFe AlFe

Πίνακας 5.9-3: Αριθμός τιμών σε κάθε γκρουπ (group frequencies).

BASIC	ENDIAMESA	ACID
15	19	41

Πίνακας 5.9-4: Μέσες τιμές (group means) .

	BASIC	ENDIAMESA	OXID
Si	3.739	3.792	3.903
Al (IV)	0.261	0.175	0.096
Al (VI)	1.088	1.421	1.549
Al	1.349	1.597	1.645
FE	0.629	0.252	0.117
MG	0.285	0.394	0.373

Πίνακας 5.9-5: Πίνακας συνδιακύμανσης (Pooled within covariance matrix -- df= 72)

	Si	Al (IV)	Al (VI)	Al	FE
Si	0.014				
Al (IV)	-0.012	0.012			
Al (VI)	-0.006	0.005	0.023		
Al	-0.018	0.017	0.027	0.045	
FE	-0.002	0.003	-0.011	-0.009	0.015
MG	0.005	-0.005	-0.013	-0.018	-0.000

MG	
MG	0.016

Πίνακας 5.9-6: Πίνακας συσχετίσεων μεταξύ των στοιχείων σε κάθε ομάδα (Within correlation matrix)

	Si	Al (IV)	Al (VI)	Al	FE
Si	1.000				
Al (IV)	-0.940	1.000			
Al (VI)	-0.315	0.278	1.000		
Al	-0.722	0.726	0.862	1.000	
FE	-0.135	0.194	-0.608	-0.333	1.000
MG	0.353	-0.369	-0.685	-0.685	-0.003

MG	
MG	1.000

Πίνακας 5.9-7: Συνολικός πίνακας συνδιακύμανσης (Total covariance matrix -- df= 74)

	Si	Al (IV)	Al (VI)	Al	FE
Si	0.018				
Al (IV)	-0.016	0.016			
Al (VI)	0.006	-0.007	0.054		
Al	-0.011	0.010	0.047	0.057	
FE	-0.014	0.015	-0.046	-0.031	0.053
MG	0.007	-0.007	-0.007	-0.013	-0.007

MG	
MG	0.017

Πίνακας 5.9-8: Πίνακας συσχετίσεων των στοιχείων συνολικά (Total correlation matrix)

	Si	Al (IV)	Al (VI)	Al	FE
Si	1.000				
Al (IV)	-0.950	1.000			
Al (VI)	0.186	-0.228	1.000		
Al	-0.330	0.316	0.852	1.000	
FE	-0.458	0.510	-0.857	-0.561	1.000
MG	0.377	-0.414	-0.220	-0.438	-0.225

MG	
MG	1.000

Πίνακας 5.9-9: Πίνακας των λόγων διακύμανσης μεταξύ των ομάδων
(Between groups F-matrix -- df= 5 68)

	BASIC	ENDIANESA	ACID
BASIC	0.000		
ENDIANESA	25.777	0.000	
ACID	57.044	7.132	0.000

Wilks' lambda

Lambda = 0.1584 df = 5 2 72

Approx. F= 20.5751 df = 10 136 prob = 0.0000

Πίνακας 5.9-10: Πίνακας κανονικοποιημένων τιμών (Classification functions)

	BASIC	ENDIANESA	ACID
CONSTANT	-6235.947	-6308.295	-6431.851
Si	2743.658	2743.916	2770.973
Al (IV)	2548.081	2539.671	2558.067
Al (VI)	885.337	929.369	939.781
Al	0.000	0.000	0.000
FE	613.674	623.119	622.154
MG	685.819	726.407	730.784

Πίνακας 5.9-11: Μεταβλητή , F-to-remove, ανοχή (Variable, F-to-remove ,Tolerance)

Variable	F-to-remove	Tolerance	Variable	F-to-enter	Tolerance
2 Si	5.16	0.111177	5 Al	-20.10	0.000000
3 Al (IV)	2.15	0.110094			
4 Al (VI)	12.43	0.131495			
6 FE	0.46	0.242484			
7 MG	11.83	0.243373			

Πίνακας 5.9-12: Πίνακας ταξινόμησης {Classification matrix (cases in row categories classified into columns)}

	BASIC	ENDIAMESA	ACID	%correct
BASIC	15	0	0	100
ENDIAMESA	0	16	3	84
ACID	0	4	37	90
Total	15	20	40	91

Ιδιοτιμές (Eigenvalues)

4.195	0.215
--------------	--------------

Canonical correlations

0.899	0.421
--------------	--------------

Cumulative proportion of total dispersion

0.951	1.000
--------------	--------------

Wilks' lambda= 0.158
Approx.F= 20.575 df= 10, 136 p-tail= 0.0000

Pillai's trace= 0.985
Approx.F= 13.387 df= 10, 138 p-tail= 0.0000

Lawley-Hotelling trace= 4.411
Approx.F= 29.551 df= 10, 134 p-tail= 0.0000

Πίνακας 5.9-13: Τυποποιημένοι συντελεστές της κανονικοποιημένης διαχωριστικής συνάρτησης (Canonical discriminant functions).

	1	2
Constant	-38.388	-67.890
Si	5.152	19.178
Al (IV)	1.859	15.142
Al (VI)	10.392	-3.385
Al	.	.
FE	1.626	-3.000
MG	8.595	-6.832

Πίνακας 5.9-14: Πίνακας συμβολής του κάθε στοιχείου στο διαχωρισμό (Canonical discriminant functions -- standardized by within variances).

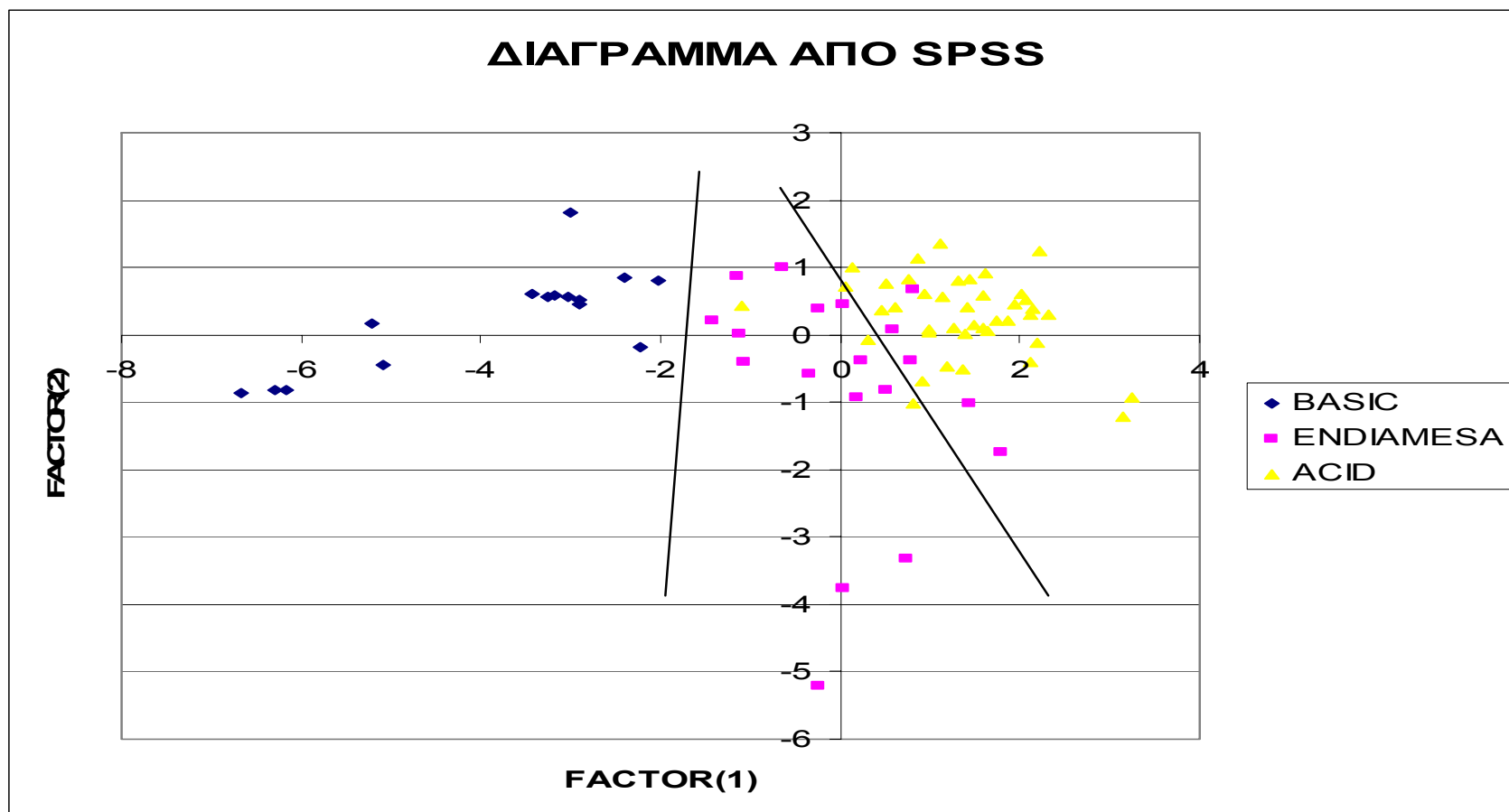
	1	2
Si	0.603	2.243
Al (IV)	0.207	1.687
Al (VI)	1.570	-0.511
Al	.	.
FE	0.199	-0.366
MG	1.074	-0.854

Canonical scores of group means

	1	2
BASIC	-3.855	0.253
ENDIAMESA	0.045	-0.781
ACID	1.389	0.269

Πίνακας 5.9-15: Πίνακας κανονικοποιημένων τιμών (Canonical scores)

BASIC	Canonical scores	ACID	
-6,159	-0,828	0,518	0,758
-6,303	-0,829	1,108	1,359
-6,664	-0,853	1,439	0,821
-5,087	-0,452	1,614	0,924
-3,016	1,808	0,998	0,084
-2,015	0,807	0,6	0,413
-3,439	0,616	1,41	0,416
-5,212	0,164	0,992	0,027
-3,267	0,571	2,137	0,383
-3,177	0,591	0,874	1,134
-2,916	0,522	1,315	0,795
-3,04	0,561	0,047	0,712
-2,908	0,452	-1,108	0,423
-2,229	-0,184	0,133	1,003
-2,39	0,854	3,149	-1,223
		3,235	-0,931
		2,117	-0,403
ENDIAMESA		2,203	-0,112
0,787	-0,372	1,596	0,11
-0,637	1	1,393	0,022
-1,157	0,868	1,496	0,136
0,036	0,461	1,651	0,065
0,04	-3,77	2,111	0,296
-0,239	-5,217	2,074	0,522
0,577	0,085	1,87	0,223
0,738	-3,328	1,738	0,209
1,447	-1,017	2,011	0,607
1,781	-1,752	1,597	0,596
0,232	-0,372	2,318	0,29
-1,123	0,017	1,948	0,443
-1,421	0,211	2,215	1,233
-0,252	0,395	1,137	0,566
0,805	0,676	0,767	0,823
-0,342	-0,582	0,453	0,368
-1,083	-0,402	0,322	-0,079
0,174	-0,927	0,817	-1,013
0,501	-0,809	0,915	-0,689
		1,355	-0,512
		1,187	-0,479
		1,258	0,104
		0,944	0,611



Διάγραμμα 5.9-1: Διάγραμμα διαχωριστικής συνάρτησης των αναλύσεων των σμηκτιτών.

Ο πίνακας (Πίνακας 5.9-3) των αποτελεσμάτων με τίτλο **Group frequencies** δείχνει τον αριθμό των δειγμάτων του κάθε group. Ακολουθεί ο πίνακας **Group means (Πίνακας 5.9-4)** ο οποίος περιέχει όλους τους μέσους όρους των στοιχείων για κάθε group. Σε κάθε βήμα επιλέγουμε ποια μεταβλητή θα εισάγουμε στο μοντέλο με βάση τη μείωση στο λάμδα του Wilks' (Wilks' lambda) . Για κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή υπολογίζεται ένα τεστ F το οποίο βασίζεται στη διαφορά μεταξύ των λάμδα των Wilks' για τα μοντέλα με και χωρίς την αντίστοιχη μεταβλητή. Ο δείκτης του Wilks' μετράει το ποσοστό της μη ερμηνεύσιμης από το μοντέλο διακύμανσης .Επιπλέον ο δείκτης λάμδα του Wilks μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τις διαφορές των ομάδων. Ο δείκτης αυτός είναι το ποσοστό της διακύμανσης το οποίο δεν εξηγείτε από το μοντέλο της ανάλυσης διακύμανσης κατά ένα παράγοντα. Κυμαίνεται από το μηδέν έως το ένα. Τιμές κοντά στο μηδέν υποδεικνύουν ισχυρές διαφορές ενώ τιμές κοντά στο ένα υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν διαφορές. Όταν έχουμε παραπάνω από δύο ομάδες οι ιδιοτιμές (**Eigenvalues**) είναι χρήσιμες ως δείκτες μέτρησης της διασποράς των κέντρο-ειδών στον αντίστοιχο πολυμεταβλητό χώρο. Ο δείκτης κανονικής συσχέτισης (**Canonical correlations**) μας δείχνει πόσο συσχέτιση υπάρχει μεταξύ των ομάδων και των σκορ της διαχωριστικής συνάρτησης. Ο πίνακας συνδιακύμανσης (Πίνακας 5.9-5) υποδεικνύει τη συνδιακύμανση του κάθε στοιχείου και πως αυτή μεταβάλλετε συγκριτικά με κάποιο άλλο. Ο πίνακας συσχετίσεων (Πίνακας 5.9-6) συγκρίνει τις τιμές των συγκεντρώσεων του κάθε στοιχείου με κάποιο άλλο και δείχνει την σχετική αύξηση ή τη μείωση του, πράγμα το οποίο φαίνεται από το πρόσημο. Η παραπάνω σύγκριση γίνεται μεταξύ των στοιχείων σε κάθε ομάδα χωριστά, ενώ στο πίνακα συνολικών συσχτίσεων (Πίνακας 5.9-8) η σύγκριση γίνεται συνολικά λαμβάνοντας όλα τα στοιχεία σαν ένα group. Στο πίνακα (Πίνακας 5.9-9) φαίνεται ο λόγος διακύμανσης μεταξύ των ομάδων και γίνεται σύγκριση των λόγων αυτών μεταξύ τους. Στο πίνακα 5.9-10 (Πίνακας 5.9-10) εμφανίζονται οι μη κανονικοποιημένες τιμές οι οποίες χρησιμοποιούνται στο να προκύψουν οι κανονικοποιημένες συναρτήσεις F1 και F2 οι οποίες δίδονται από το πίνακα 5.9-13 (Πίνακας 5.9-13). Ο πίνακας 5.9-11 (Πίνακας 5.9-11) δείχνει το ποσοστό συμμετοχής του κάθε στοιχείου στο διαχωρισμό και την απομάκρυνση του όταν το ποσοστό αυτό είναι μικρό σε σύγκριση με κάποιο άλλο. Ο πίνακας (Πίνακας 5.9-12) ταξινόμησης (**Classification matrix**) δείχνει, το ποσοστό των δεδομένων ανά γκρουπ , που έλαβαν μέρος στην ανάλυση καθώς και το συνολικό ποσοστό δείχνει δηλαδή το ποσοστό επιτυχίας της ανάλυσης. Στο πίνακα (Πίνακας 5.9-14) εμφανίζονται τα στοιχεία εκείνα τα οποία παίρνουν μέρος στην ανάλυση, με υψηλό ποσοστό

συμμετοχής και αυτά με χαμηλό ποσοστό συμμετοχής. Η σύγκριση αυτή γίνεται στην ίδια κλίμακα έτσι ώστε να είναι εμφανής η διαφορά και σε απόλυτες τιμές. Στο πίνακα (Πίνακας 5.9-15) δίδονται τα σκόρς, οι τιμές δηλαδή που απεικονίζονται στο παραπάνω διάγραμμα (Error! Reference source not found.). Οι τιμές αυτές προκύπτουν από δυο συναρτήσεις οι οποίες περιέχουν τα στοιχεία (Si , Al , Fe κ.λ.π) και τους συντελεστές αυτών οι οποίοι δίδονται από το πίνακα Canonical discriminant functions (Πίνακας 5.9-13). Οπότε οι δύο συναρτήσεις που προκύπτουν είναι :

$$\underline{F_1 = -38,388 + 5,152*Si + 1,859*Al(IV) + 10,392*Al(VI) + 1,626*Fe + 0,895*Mg}$$

$$\underline{F_2 = -67,890 + 19,178*Si + 15,142*Al(IV) - 3,385*Al(VI) - 3*Fe - 6,832*Mg}$$

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑ

Συμπερασματικά μπορεί να αναφερθεί, όπως φαίνεται και από τα απλά διαγράμματα (βλέπε 4^ο κεφάλαιο) και κυρίως από το διάγραμμα 4.2-1 του σιδήρου, ότι ο σίδηρος είναι το στοιχείο που ξεχωρίζει αρχικά από τα υπόλοιπα στοιχεία που συμμετέχουν στη δομή των σμηκτιτών.

Πιο συγκεκριμένα οι σμηκτίτες που προέρχονται από βασικά πετρώματα εμφανίζουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σιδήρου από τους υπόλοιπους. Έπειτα ακολουθούν οι σμεκτίτες που προέρχονται από ενδιάμεσα πετρώματα με μικρή αλλά ορατή διαφορά από τους σμηκτίτες που προέρχονται από όξινα πετρώματα. Από τα υπόλοιπα απλά διαγράμματα δεν προκύπτει κάποιο στοιχείο το οποίο να προκαλεί διαχωρισμό των σμεκτιτών. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι ο σίδηρος παίζει σημαντικό ρόλο στο διαχωρισμό των σμηκτιτών.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα δυαδικά διαγράμματα διασποράς στα οποία τα στοιχεία συμμετέχουν ανά ζεύγη. Στα διαγράμματα Al – Fe , Al – Mg , Fe – Mg , Si – Al και Si – Fe στα οποία υπάρχει γενικά κάποιος διαχωρισμός κυρίως των σμηκτιτών που προέρχονται από βασικά πετρώματα από τους υπόλοιπους. Όπως βλέπουμε και από αυτά τα διαγράμματα διασποράς ο σίδηρος συμμετέχει στα περισσότερα ζεύγη στοιχείων των διαγραμμάτων στα οποία παρατηρείται διαχωρισμός των σμηκτιτών πράγμα που σημαίνει ότι ο σίδηρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αρκετή επιτυχία για το διαχωρισμό των σμεκτιτών. Επίσης μπορούμε να πούμε ότι στα δυαδικά διαγράμματα το πυρίτιο και το αργίλιο μπορούν να βοηθήσουν στη διαφοροποίηση των σμηκτιτών.

Επίσης από τα ραβδογράμματα, των μέσων τιμών των στοιχείων επιβεβαιώνονται όλα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω.

Ακολουθώς έγινε ανάλυση των δεδομένων με το πρόγραμμα SYSTAT 8.0 με τη μέθοδο της διαχωριστικής ανάλυσης με σκοπό το διαχωρισμό των σμηκτιτών που πέρχονται από όξινα , βασικά και ενδιάμεσα πετρώματα. Σκοπός του προγράμματος αυτού και της διαχωριστικής ανάλυσης είναι ο καλύτερος διαχωρισμός των δεδομένων μετά από δοκιμές διαφόρων συναρτήσεων, με συντελεστές τα στοιχεία που συμμετέχουν στη χημική σύσταση των σμεκτιτών (Si , Al , Fe κ.λ.π) , οι λύσεις των οποίων (σκορς) απεικονίζονται σε δυσδιάστατο επίπεδο. Από τις δοκιμές των διαφόρων συναρτήσεων επιλέγονται αυτές που επιτυγχάνουν τον καλύτερο διαχωρισμό.

Στην περίπτωση μας και όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.9 - 1 το οποίο προκύπτει από τη διαχωριστική ανάλυση είναι εμφανής ο σχηματισμός ομάδας των σμεκτιτών που προέρχονται από βασικά πετρώματα και ο διαχωρισμός αυτής από τους άλλους σμεκτίτες. Επίσης μεταξύ των σμεκτιτών που πρέρχονται από όξινα και των ενδιάμεσα πετρώματα παρατηρείται μια μικρή αλληλεπικάλυψη. Η αλληλεπικάλυψη αυτή πιθανώς οφείλεται στο μη επαρκή χαρακτηρισμό των αρχικών πετρωμάτων. Δηλαδή ένα μητρικό πέτρωμα το οποίο έχει χαρακτηριστεί όξινο μπορεί να είναι ενδιάμεσο και το αντίστροφο. Ομοίως ένα μητρικό πέτρωμα που έχει χαρακτηριστεί ενδιάμεσο μπορεί να είναι βασικό. Η πιθανότητα αυτή είναι σημαντική αφού τα αρχικά πετρώματα είναι πληρως εξαλλοιωμένα και τα αρχικά χαρακτηριστικά τους έχουν εξαλειφθεί.

Οι εξισώσεις , από τις λύσεις των οποίων προκύπτουν οι τιμές (σκορς) που απεικονίζονται στο διάγραμμα , είναι οι εξής :

$$F_1 = -38,388 + 5,152 \cdot Si + 1,859 \cdot Al(IV) + 10,392 \cdot Al(VI) + 1,626 \cdot Fe + 0,895 \cdot Mg \quad (1)$$

$$F_2 = -67,890 + 19,178 \cdot Si + 15,142 \cdot Al(IV) - 3,385 \cdot Al(VI) - 3 \cdot Fe - 6,832 \cdot Mg \quad (2)$$

Al(IV) (τετραεδρικό αργίλιο) και Al(VI) (οκταεδρικό αργίλιο)

Από τις παραπάνω εξισώσεις βλέπουμε ότι κάθε στοιχείο έχει κάποιο συντελεστή με τον οποίο πολλαπλασιάζεται ώστε να προκύψει η τελική εξίσωση. Η διαχωριστική ικανότητα των στοιχείων και η συνεισφορά κάθε στοιχείου φαίνεται από το πίνακα 5.9-14 (Πίνακας 5.9-14) όπου βλέπουμε πως το πυρίτιο και το αργίλιο να έχουν τη μεγαλύτερη συμμετοχή στο διαχωρισμό.

Σκοπός της όλης διαδικασίας είναι γνωρίζοντας τη χημική σύσταση ενός σμηκτίτη να μπορεί να αναγνωρισθεί ή να προβλεφθεί κατά προσέγγιση η χημική σύσταση του αρχικού πετρώματος από το οποίο αυτός προήλθε.

Τελικά λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι εάν είναι γνωστές οι παραπάνω εξισώσεις και ο χημικός τύπος ενός σμηκτίτη μπορεί, λύνοντας τις παραπάνω εξισώσεις , να καταταχθεί σε μια από τις ομάδες του διαγράμματος 5.9 - 1 και ακολούθως να προκύψουν κάποια συμπεράσματα για τη σύσταση του αρχικού πετρώματος.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής βιβλιογραφία

1. Grim R.E. and Guven N. (1978) «**Bentonites**» , Elsevier Scientific Publishing Company, Amstredam.
2. Christidis G. / Scott P. / Marcopoulos Th. (1995) «**Clays and clay minerals**», pp 63-77, Volume 43, No 1.
3. Lefond S.J. (1983) « Industrial Minerals And Rocks» pp.585-643 volume 1,difth edition, New York.
4. Odom, I.E (1984), «**Smectite Clay Minerals: properties and uses** », Phil.R.Soc. London, pp.391- 409, Volume A.311.
5. Christidis , G.E. ,(2000) ,Geochemical correlation of bentonites from Milos Island ,Aegean, Greece , pp 295 – 306 Volume 36.
6. Christidis , G.E. and P.W. Scott (1993), Laboratory Evaluation of Bentonites , Industrial Minerals, August , pp. 51 – 57.

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Χρηστίδης, Γ. « **Κοιτασματολογία II**» , Σημειώσεις παραδόσεων , Χανιά (2004).
2. Κωστάκης, Γ. « **Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών**», Σημειώσεις παραδόσεων , Χανιά (1994).
3. Ντζούφρας , Ι. «**Στοιχεία πολυμεταβλητής ανάλυσης δεδομένων**», (Πανεπιστήμιο Αιγαίου), Σημειώσεις παραδόσεων , Χίος Δεκέμβριος , (2001).
4. Δάβη, Ε. « **Πετρολογία** », Αθήνα (1991).

5. Κελεσιδης , Β., «**Τεχνική Γεωτρήσεων** » ,Σημειώσεις παραδόσεων , Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά (2001).
6. Πεταβρατζή, Ε. «**Μελέτη Κοιτάσματος Μπεντονίτη Πολυκάνθου (Κύπρου)**» , Διπλωματική εργασία , Χανιά, Απρίλιος 2000.
7. Μακρή, Π. «**Προσδιορισμός πάχους κρυστάλλων βιομηχανικών αργίλων με περιθλασιμετρία ακτίνων – Χ**», Διπλωματική εργασία , Χανιά, Φεβρουάριος, 2001.
8. Χατζηστάμου, Β. «**Χρήση ελληνικών λιγνιτών για τη ρύθμιση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των πολφών γεωτρήσεων**», Διπλωματική εργασία , Χανιά, Οκτώβριος (2005).

Πηγές Internet :

www.sand.gr

www.ima-na.org