

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

*Επίδραση Αλκαλικού Περιβάλλοντος Στην Κρυσταλλική Δομή Και Τις Φυσικές
Ιδιότητες Του Μπεντονίτη Της Μήλου*

Διπλωματική Εργασία

Ουρανία Κ. Νικητάκη

Εξεταστική Επιτροπή

Γεώργιος Χρηστίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Θεόδωρος Μαρκόπουλος, Καθηγητής

Βασίλειος Περδικάτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Χανιά
Φεβρουάριος, 2004

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Επικουρου Καθηγητή Γεώργιου Χρηστίδη.

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να γίνει η προσομοίωση του αλκαλικού περιβάλλοντος του τσιμέντου και να μελετηθεί, κάτω από αυτές τις συνθήκες, η επίδραση την οποία επιδέχεται ο μπεντονίτης όταν χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τσιμέντου με σκοπό τη στεγανοποίηση διάφορων γεωτεχνικών έργων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, προκειμένου να χαρακτηριστεί και να αξιολογηθεί ο συγκεκριμένος μπεντονίτης, όσον αφορά στη διαπερατότητα και επομένως στην ικανότητα στεγανοποίησης, περιλάμβανε παραμονή δειγμάτων μέσα σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για χρονικό διάστημα έως 15 μήνες. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για την προσομοίωση του αλκαλικού περιβάλλοντος είναι ότι αποτελεί την ενυδατωμένη φάση του τσιμέντου, του οποίου η τιμή του pH είναι 11-12.

Στα δείγματα που παρέμειναν σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καθώς και στο αρχικό υλικό μελετήθηκε το φορτίο κρυσταλλικής δομής και σημαντικές φυσικές ιδιότητες του μπεντονίτη, όπως η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, η ικανότητα διόγκωσης, το ιζώδες και ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας, συναρτήσει του χρόνου παραμονής τους στο αλκαλικό διάλυμα μέσα από μία σειρά δοκιμών που περιλάμβανε:

- ❖ Προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής με περιθλασιμετρία ακτίνων -X (XRD)
- ❖ Μέτρηση της ανταλλαγής ιόντων Na με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης
- ❖ Μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης και του ιζώδους
- ❖ Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του μεσο-μικροπορώδους με τη μέθοδο προσρόφησης αερίων

- ❖ Μέτρηση της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας με τη συσκευή του οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την πολύτιμη βοήθειά του στην άντληση πληροφοριών, ειδικά από πηγές ξένης βιβλιογραφίας, για το ενδιαφέρον του στην εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας και γενικά και την αμέριστη συμπαράστασή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Θεόδωρο Μαρκόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους πάνω στο κείμενο και την καλή τους διάθεση να αφιερώσουν μέρος από τον πολύτιμο χρόνο τους για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Αισθάνομαι ότι οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην Ειρήνη Καλογήρου και την Παγώνα Μακρή για την ανεκτίμητη βοήθεια και την υπομονή που έδειξαν προκειμένου να ολοκληρωθεί με επιτυχία ένα μεγάλο μέρος των δοκιμών.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιστημονικούς συνεργάτες κ. Εμμανουήλ Στειακάκη, Διονύσιο Βαβαδάκη, Δέσποινα Πεντάρη, Γεώργιο Τριανταφύλλου για την ουσιαστική συμβολή τους στην πραγματοποίηση των δοκιμών.

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου για τη στήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς επίσης και τους φίλους μου Άνθιμο, Δήμητρα, Ευδοκία, Κατερίνα και Νίκο για τη συμπαράστασή τους σε όλες τις δύσκολες στιγμές των φοιτητικών μου χρόνων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ,ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ	IX
---	-----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΤΙ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	1
-------------------------------	----------

1.1 Γενικά	1
1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη	3
1.3 Δομή των σμεκτιτών	3
1.4 Ταξινόμηση των μπεντονιτών	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΝΕΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ	9
--	----------

2.1 Γένεση κοιτασμάτων	9
2.1.1 Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων (διαγενετικά)	9
2.1.2 Υδροθερμική εξαλλοίωση συνήθως πυριγενών πετρωμάτων	13
2.1.3 Δευτερική εξαλλοίωση του πυριγενούς υλικού	15
2.1.4 Διάφοροι και αβέβαιοι μηχανισμοί γένεσης	16
2.2 Χαρακτηριστικά κοιτάσματα	18
2.2.1 Μπεντονίτες στις Η.Π.Α	18
2.2.1.1 Περιοχή Μαύρων λόφων	18
2.2.1.2 Περιοχή ακτών Κόλπου Μεξικού	22
2.2.2 Αγγλία	24
2.2.3 Ελλάδα	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ	32
------------------------------	-----------

3.1 Γενικά	32
3.2 Δομή κρυστάλλου και χημική σύνθεση	32
3.3 Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια	34
3.4 Ανταλλάξιμα ιόντα και ιοντοεναλλαγή	36
3.5 Ενυδάτωση και διόγκωση	39
3.6 Κολλοειδείς ιδιότητες	42
3.7 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση	44

3.8 Ενεργοποίηση	47
3.8.1 Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις	47
3.8.2 Όξινη ενεργοποίηση	49
3.8.3 Αλκαλική ενεργοποίηση	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ	51
4.1 Γενικά	51
4.2 Γεωτρήσεις	52
4.3 Χυτήρια	53
4.4 Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων και ζωοτροφών	54
4.5 Έργα Πολιτικού Μηχανικού	55
4.6 Απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων	57
4.7 Γεωργία	57
4.8 Αποχρωματισμός (διαύγαση) ελαίων	58
4.9 Επεξεργασία ποτών	59
4.10 Βιομηχανία χρωμάτων	60
4.11 Βιομηχανία χάρτου	61
4.12 Ιατροφαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικά	62
4.13 Κεραμικά	63
4.14 Άμμος υγιεινής	63
4.15 Ειδικές εφαρμογές	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ	66
5.1 Γενικά	66
5.2 Αρχή μεθόδου «περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)»	67
5.2.1 Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης	67
5.2.2 Περιγραφή συσκευής	68
5.2.3 Προσδιορισμός φορτίου κρυσταλλικής δομής	69
5.2.4 Προετοιμασία δειγμάτων	71
5.3 Αρχή μεθόδου Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Φ.Α.Α)	72
5.3.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης	72
5.3.2 Περιγραφή συσκευής	74

5.3.3 Προσδιορισμός χημικής ανάλυσης	74
5.4 Αρχή μεθόδων μέτρησης της ελεύθερης διόγκωσης και του ιζώδους	77
5.4.1 Μέτρηση ελεύθερης διόγκωσης	77
5.4.2 Μέτρηση ιζώδους	77
5.4.2.1 Περιγραφή συσκευής	77
5.4.2.2 Διαδικασία μέτρησης	78
5.4.2.3 Επεξεργασία μετρήσεων	79
5.5 Αρχή μεθόδου μέτρησης της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής από την απορρόφηση αερίων-B.E.T.	80
5.5.1 Μέθοδος ανάλυσης της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής	80
5.5.2 Περιγραφή συσκευής	84
5.5.3 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας και πορώδους δομής	85
5.6 Αρχή της μεθόδου μέτρησης της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας με τη συσκευή του οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης	86
5.6.1 Μέθοδος μέτρησης της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	86
5.6.2 Περιγραφή συσκευής	87
5.6.3 Προετοιμασία συσκευής και δοκιμίου	90
5.6.4 Προσδιορισμός της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	95
6.1 Φορτίο κρυσταλλικής δομής (X.R.D)	95
6.2 Χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	97
6.3 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης και ιζώδους	98
6.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων ελεύθερης διόγκωσης	98
6.3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ιζώδους	104
6.4 Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας & πορώδους δομής	111
6.5 Αποτελέσματα μετρήσεων τάσης διόγκωσης & συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	117
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	130

7.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων	130
7.1.1 Φορτίο κρυσταλλικής δομής	130
7.1.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Na	130
7.1.3 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης και ιζώδους	130
7.1.3.1 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης	130
7.1.3.2 Μετρήσεις ιζώδους	131
7.1.4 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας & πορώδους δομής	132
7.1.4.1 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας	132
7.1.4.2 Μετρήσεις πορώδους δομής	132
7.1.5 Μετρήσεις τάσης διόγκωσης & συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	133
7.1.5.1 Μετρήσεις τάσης διόγκωσης	133
7.1.5.2 Μέτρηση συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	134
7.2 Συμπεράσματα	135
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	 137
Διεθνής βιβλιογραφία	137
Ελληνική βιβλιογραφία	137
Πηγές Internet	138

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1.1	Δομή των σμεκτιτών των αργιλικών ορυκτών	4
2.1	Ορίζοντες μπεντονίτη στους σχηματισμούς του New Castle, στο Mowry και του Belle Fourche	19
2.2	Τομή μπεντονίτη με το όνομα «Clay Spur»	20
2.3	Τομή κοιτάσματος μπεντονίτη στην περιοχή Redhill στο Surrey της Αγγλίας	25
2.4	Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας	26
2.5	Σχηματική αναπαράσταση οριζόντων των αντιπροσωπευτικών αποθέσεων μπεντονίτη της Μήλου	27
3.1	Διαγραμματική απεικόνιση του μπεντονιτικού κοιτάσματος «Clay Spur» στο Γουαϊόμινγκ	38
3.2	Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών	42
3.3	Διακυμάνσεις του φυσικού ιξώδους των υψηλής περιεκτικότητας νατριούχων σμεκτιτών σε διαφορετικά μεταλλεία	43
3.4	Διαφορική θερμική ανάλυση δειγμάτων	45
3.5	Διαφορική θερμική ανάλυση δειγμάτων	47
3.6	Σχηματισμός άμορφου SiO_2 στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση των μπεντονιτών	49
3.7	Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας (S), του όγκου των μικροπόρων (V_M) μέχρι 800 Å ml/g και του % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$)	50
5.1	Ανάκλαση ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg	68
5.2	Σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης	74
5.3	Δια γραμματική παράσταση της δημιουργίας ατόμων κατά της εφαρμογή των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης	75
5.4	Πολυστρωματική διάταξη	82

5.5	Σχηματική παράσταση συσκευής μέτρησης της απορρόφησης αερίων από στερεά	84
5.6	Διαγραμματική απεικόνιση ενός χαρακτηριστικού κελιού συμπιεστότητας	89
5.7	Σχηματική απεικόνιση της διάταξης κελιού- προχοϊδας για τη μέτρηση της διαπερατότητας	89
5.8	Στάδια προετοιμασίας οιδημέτρου για τη δοκιμή της μέτρησης της τάσης διόγκωσης	91
6.1	Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων: αρχικό υλικό, 9 μήνες, 15 μήνες	96
6.2	Ακτινοδιάγραμμα ολικού μη προσανατολισμένου δείγματος μπεντονίτη	96
6.3	Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων Na συναρτήσει του χρόνου δειγματοληψίας των διαλυμάτων	97
6.4	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 15 ημερών	99
6.5	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 1 μήνα	100
6.6	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 2 μηνών	100
6.7	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 3 μηνών	101
6.8	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 6 μηνών	101
6.9	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 9 μηνών	102
6.10	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 12 μηνών	102
6.11	Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 15 μηνών	103

6.12	Συγκεντρωτικό διάγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3	103
6.13	Ιστόγραμμα μέγιστου δείκτη διόγκωσης δειγμάτων μπεντονίτη	104
6.14	Συγκεντρωτικό διάγραμμα των ρεογραμμάτων των δειγμάτων	108
6.15	Ιστόγραμμα φαινομενικού ιξώδους δειγμάτων	109
6.16	Ιστόγραμμα πλαστικού ιξώδους δειγμάτων	110
6.17	Ιστόγραμμα διατμητικής τάσης διολίσθησης (yield point)	110
6.18	Ιστόγραμμα της ισχύος του πηκτώματος (gel strength) των δειγμάτων	111
6.19	Ιστόγραμμα ειδικής επιφάνειας δειγμάτων	112
6.20	Ιστόγραμμα επιφάνειας πόρων	112
6.21	Ιστόγραμμα συνολικού όγκου πόρων	113
6.22	Ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων μπεντονίτη	113
6.23	Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 1 μήνας	114
6.24	Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 3 μήνες, 6 μήνες	115
6.25	Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 12 μήνες, 15 μήνες	116
6.26	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου αρχικού δείγματος συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	119
6.27	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 1 μήνας (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	119
6.28	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 1 μήνας (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	121
6.29	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 3 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	121
6.30	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 3 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	123

6.31	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 6 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	123
6.32	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 6 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	124
6.33	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 9 μήνες συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	125
6.34	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 12 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	126
6.35	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 12 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	126
6.36	Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 12 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του	127
6.37	Ιστόγραμμα σύγκρισης της τάσης διόγκωσης των δειγμάτων	128
6.38	Ιστόγραμμα για σύγκριση του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας k των δειγμάτων	129
7.1	Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης μη ενεργοποιημένων δειγμάτων	131

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

2.1	Κοιτάσματα μπεντονίτη στο νησί της Μήλου	28
5.1	Κροκίδωση δείγματος μπεντονίτη σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$	67
5.2	Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ, τύπου D500 της Siemens, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας	69
5.3	Φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα Analyst 100 της Perkin Elmer του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας	76
5.4	Ιξωδόμετρο Fan 35 S του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας	79
5.5	Συσκευή Nova 2200 της Quantachrome του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού	85

5.6	Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της εταιρείας Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας	87
5.7	Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας (στάδιο μέτρησης πίεσης διόγκωσης)	92
5.8	Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας (στάδιο μέτρησης διαπερατότητας)	94

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1.1	Δομή των σμεκτιτών	5
1.2	Ορολογία που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό υλικών πλούσιων σε σμεκτίτη	8
3.1	Χημική σύνθεση των πιο γνωστών σμεκτιτικών αργιλικών ορυκτών	33
6.1	Αποτελέσματα μετρήσεων συγκεντρώσεων του στοιχείου Na	98
6.2	Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης Δ.Ε.Δ μη ενεργοποιημένων δειγμάτων	98
6.3	Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης (Δ.Ε.Δ) ενεργοποιημένων δειγμάτων	99
6.4	Μέγιστος δείκτης διόγκωσης κάθε δείγματος	104
6.5	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους του αρχικού δείγματος	105
6.6	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους του δείγματος 15 ημέρες	105
6.7	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους του δείγματος 1 μήνας	106
6.8	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους του δείγματος 2 μήνες	106
6.9	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους δείγματος 3 μήνες	106
6.10	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους δείγματος 6 μήνες	107
6.11	Αποτελέσματα μετρήσεων ιζώδους δείγματος 9 μήνες	107
6.12	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους δείγματος 12 μήνες	107
6.13	Αποτελέσματα μέτρησης ιζώδους δείγματος 15 μήνες	108
6.14	Αποτελέσματα υπολογισμού Νευτώνειου φαινομενικού ιζώδους, πλαστικού ιζώδους και διατμητικής τάσης διολίσθησης	109

6.15	Αποτελέσματα μετρήσεων <i>gel strength</i> δειγμάτων	111
6.16	Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας δειγμάτων, επιφάνειας πόρων και συνολικού όγκου των πόρων	112
6.17	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης αρχικού δείγματος	117
6.18	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 1 μήνας	118
6.19	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 3 μήνες	120
6.20	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 6 μήνες	122
6.21	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 9 μήνες	124
6.22	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 12 μήνες	125
6.23	Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 15 μήνες	127
6.24	Αποτελέσματα μετρήσεων τάσης διόγκωσης και συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας	128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΤΙ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

1.1 Γενικά

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1890 για να περιγράψει μία άργιλο σε ηφαιστειακές τέφρες ηλικίας Ανώτερου Κρητιδικού κοντά στην τοποθεσία Fort Benton, της πολιτείας του Γουαϊόμινγκ των Η.Π.Α. Το βασικό του συστατικό, το οποίο είναι ο καθοριστικός παράγοντας που ελέγχει τις ιδιότητες του μπεντονίτη, είναι το αργιλικό ορυκτό μοντμοριλλονίτης, που έχει πάρει το όνομά του από μια εμφάνιση στο Montmorillon της νότιας Γαλλίας.

Ο μπεντονίτης είναι μία άργιλος που έχει σχηματιστεί κατά τη διάρκεια αρκετών εκατομμυρίων ετών από την επί τόπου εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας, η οποία αποτελείται ως επί το πλείστον από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, συνήθως μοντμοριλλονίτη. Δεδομένου ότι αυτή η τέφρα αποτίθεται κυρίως σε ταπεινώσεις του εδάφους, συχνά σχηματίζει πολλαπλά στρώματα και έτσι αναπτύσσονται μικρές αποθέσεις μπεντονίτη.

Ανάλογα με τον τρόπο γένεσής τους, οι μπεντονίτες περιέχουν εκτός από τον μοντμοριλλονίτη και μία ποικιλία συνδρόμων ορυκτών που μπορεί να είναι χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης, μαρμαρυγίες και γύψος. Η παρουσία αυτών των ορυκτών μπορεί να επηρεάσει θετικά ή αρνητικά τη βιομηχανική αξία μιας απόθεσης μπεντονίτη, ανάλογα με την εφαρμογή.

Ένα χαρακτηριστικό του μπεντονίτη είναι ότι εμφανίζει κολλοειδείς ιδιότητες και τις περισσότερες φορές ο όγκος του αυξάνεται κατά την επαφή του με το νερό, δημιουργώντας ένα ζελατώδες και ιξώδες ρευστό. Οι ειδικές ιδιότητες του μπεντονίτη (ενυδάτωση, διόγκωση, απορρόφηση ύδατος, ιξώδες, θιξοτροπία) το καθιστούν ένα πολύτιμο υλικό για ένα ευρύ πεδίο χρήσεων και εφαρμογών (www.ima-na.org).

Η διαδικασία της εκμετάλλευσης ενός κοιτάσματος μπεντονίτη περιλαμβάνει μία σειρά ενεργειών πριν την έναρξη της εξόρυξης. Μετά την ανακάλυψη του κοιτάσματος, πραγματοποιείται ένας μεγάλος αριθμός δοκιμαστικών γεωτρήσεων με στόχο την εξερεύνηση του εδάφους, ακολουθεί προσδιορισμός του πάχους των υπερκειμένων, του πάχους και της επιφανειακής εξάπλωσης του κοιτάσματος και ανάλυση των δειγμάτων ώστε να εκτιμηθεί η ποιότητά του μπεντονίτη.

Η αξιολόγηση της ποιότητας του μπεντονίτη, συνεχίζεται και κατά την διάρκεια της εξόρυξης στο πεδίο εργασίας. Οι δοκιμές αξιολογούν συνεχώς τη συνοχή, την ποιότητα και το χρώμα κάθε στρώματος μπεντονίτη. Ανάλογα με τα αποτελέσματα των δοκιμών, τα στρώματα της αργίλου βαθμολογούνται και χωρίζονται ή αναμιγνύονται σύμφωνα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.

Η εκμετάλλευση ενός κοιτάσματος μπεντονίτη γίνεται με εξόρυξη ανοικτής εκσκαφής. Για αυτόν τον λόγο, τα υπερκείμενα στρώματα αφαιρούνται και ο μπεντονίτης διαχωρίζεται σύμφωνα με τις αντίστοιχες ποιότητες των μεμονωμένων στρωμάτων. Ανάλογα με το πάχος του μπεντονίτη, το πάχος του υπερκείμενου στρώματος μπορεί να ανέλθει από 5 ως 30 μέτρα, συνήθως εγκαταλείπονται πάνω από την άργιλο, ως επιφάνεια εργασίας, 50-100 εκατοστά, τα οποία απομακρύνονται πολύ προσεκτικά λίγο πριν αρχίσει η εξόρυξη του υλικού.

Συνήθως το στρώμα του ακατέργαστου μπεντονίτη έχει πάχος που κυμαίνεται από 0,5 ως 3 μέτρα. Η εξόρυξη πραγματοποιείται με βυθοκόρο και ακολουθεί η φόρτωση σε φορτηγά που τον μεταφέρουν στις εργοστασιακές εγκαταστάσεις παραγωγής για περαιτέρω επεξεργασία.

Ο εξορυσσόμενος μπεντονίτης περιέχει υγρασία σε ποσοστό περίπου 30%. Στις εγκαταστάσεις παραγωγής, το υλικό αρχικά λειοτριβείται, ομογενοποιείται και μεταφέρεται σε ένα ξηραντήρα (φυσική ή/και εξαναγκασμένη ξήρανση) σε καθορισμένη κοκκομετρία ώσπου η υγρασία να μειωθεί περίπου στο 15%.

Σύμφωνα με την τελική του εφαρμογή, ο μπεντονίτης είτε κοσκινίζεται (κοκκώδης μορφή) είτε αλέθεται. Καθ' όλη τη διάρκεια της κοσκίνισης ή της άλεσης λαμβάνονται συνεχώς δείγματα που αναλύονται στο εργαστήριο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων καθορίζουν την εφαρμογή κάθε παρτίδας υλικού.

Για ειδικές εφαρμογές, ο μπεντονίτης καθαρίζεται με την αφαίρεση των σύνδρομων αδρανών ορυκτών, ή ενεργοποιείται με οξέα ώστε να παραχθεί ο όξινο-ενεργοποιημένος μπεντονίτης (διαυγαστικές γαίες), ή επεξεργάζεται με οργανικές ουσίες για να παραχθούν οργανόφιλες άργιλοι. Ορισμένες φορές, όταν είναι απαραίτητο, ενεργοποιείται με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3).

Τέλος, μετά την επεξεργασία, το υλικό οδηγείται σε σιλό αποθήκευσης για περαιτέρω μεταφορά ή τοποθέτησή του σε σάκους (www.swiftco.com.au).

1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη

Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά των μπεντονιτών είναι οι σμεκτίτες. Από την ομάδα των σμεκτιτών, το πιο συνηθισμένο μέλος είναι ο μοντμοριλλονίτης, αν και στα ελληνικά κοιτάσματα, συχνά παρατηρείται συνύπαρξη μοντμοριλλονίτη και βειδελλίτη (Christidis & Dunham, 1997). Ωστόσο κατά πρώτο λόγο, στους μπεντονίτες συναντώνται ο νατριούχος και ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης, ενώ αρκετές φορές ο σαπωνίτης και ο εκτορίτης αποτελούν κύρια ορυκτά τους.

Εκτός από τους σμεκτίτες, οι μπεντονίτες περιέχουν σε μικρές ποσότητες άλλα αργίλικα και μη αργίλικα ορυκτά. Τα συνήθη αργίλικα ορυκτά είναι ο ιλλίτης και ο καολινίτης, τα οποία συμμετέχουν σε ποσοστά που εξαρτώνται από τον τύπο και την περιεκτικότητα της αργίλου. Επειδή τα μητρικά πετρώματα των μπεντονιτών είναι συνήθως οι ηφαιστειακοί τόφφοι, τα μη αργίλικα ορυκτά που εμφανίζονται μαζί με τους σμεκτίτες και προέρχονται από αφυέλωση ηφαιστειακής ύλης είναι ο χριστοβαλίτης, ο οπάλιος-CT και οι ζεόλιθοι, ενώ είναι δυνατό να υπάρχουν και ορυκτά που προέρχονται από εξαλλοίωση, όπως η γύψος.

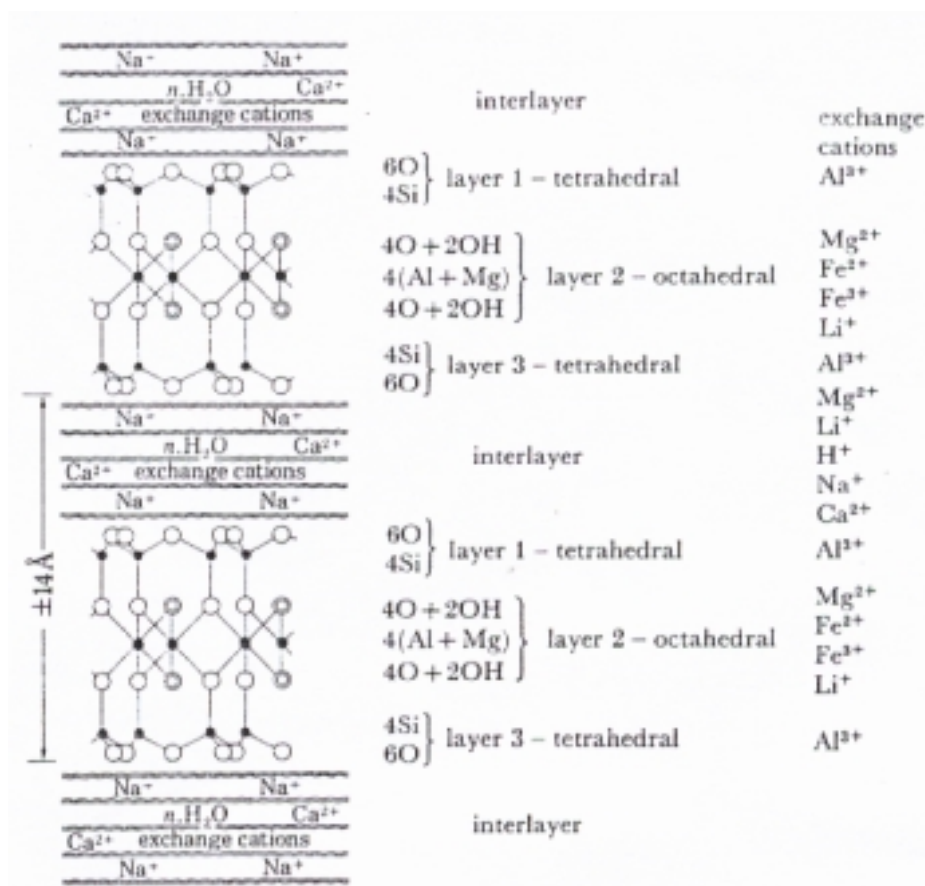
Μακροσκοπικά, τα περισσότερα κοιτάσματα μπεντονιτών, έχουν χαρακτηριστική κηρώδη και σαπωνοειδή υφή. Εξαιτίας της επίδρασης υδροθερμικών διεργασιών κατά το σχηματισμό τους, αποκτούν ακανόνιστη στρωματοειδή ή φακοειδή μορφή και διεισδύουν στο περιβάλλον πέτρωμα προς όλες τις κατευθύνσεις. Το χρώμα των στρωμάτων κυμαίνεται από κιτρινωπό έως πρασινωπό κοντά στην επιφάνεια και από πράσινο έως γκρι σε κάποιο βάθος (Lefond, 1983).

1.3 Δομή των σμεκτιτών

Οι σμεκτίτες είναι ομάδα αργίλικών ορυκτών με κυριότερους αντιπροσώπους το μοντμοριλλονίτη, το βειδελλίτη, το νοντρονίτη, το σαπωνίτη και τον εκτορίτη. Το γεγονός ότι στα κοιτάσματα μπεντονίτη μπορεί να συνυπάρχουν δύο ή περισσότερα από αυτά τα ορυκτά, έχει ως αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες, δηλαδή η ποιότητα, της αργίλου (Χρηστίδης, 2000).

Οι σμεκτίτες αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες, η πλειοψηφία των οποίων έχουν μέγεθος $< 2\mu\text{m}$ στην μεγαλύτερή τους διάσταση. Αυτοί οι σμεκτιτικοί κρυσταλλίτες είναι φυλλοπυριτικά ορυκτά που αποτελούνται από μία οκταεδρική και δύο τετραεδρικές στρώσεις (2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά). Η

οκταεδρική στοιβάδα αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου (Al^{+3}), τα οποία περιβάλλονται από αρνητικά ιόντα οξυγόνου (O^{-2}) και υδροξυλίων (OH^-) με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Απ' την άλλη, οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα που τις κορυφές τους καταλαμβάνουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου και το κέντρο τους πυρίτιο. Σχηματικό διάγραμμα της δομής των σμεκτιτών, όπου οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με μόρια νερού και κατιόντα ικανά να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου και του πυριτίου από άλλα ιόντα θετικά φορτισμένα, δίνεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1. 1: Δομή των σμεκτιτών των αργιλικών ορυκτών. Από τη χημική σύσταση φαίνεται ότι πρόκειται για μοντοριλλονίτη. Στη δεξιά στήλη παρατίθενται διάφορα ιόντα που μπορεί να εμφανίζονται στις σμεκτιτικές αργίλους (Odom, 1984).

Οι σμεκτίτες διακρίνονται ανάλογα με το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στοιβάδας, σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι κυριότεροι από αυτούς.

Πίνακας 1.1: Δομή των σμεκτιτών

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1				
Σμεκτίτες	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}

Η δομή των διοκταεδρικών σμεκτιτών είναι ανάλογη με αυτή του πυροφυλλίτη, με μόνη διαφορά ότι το οκταεδρικό Al⁺³ μπορεί να αντικατασταθεί από ορισμένα κατιόντα όπως Mg⁺², Fe⁺² και Fe⁺³, ενώ το τετραεδρικό Si⁺⁴ από Al⁺³. Για τους πυροφυλλίτες οι αποστάσεις μεταξύ δύο στρώσεων d₀₀₁ είναι 8,9 Å, ενώ για τους σμεκτίτες η βασική απόσταση, αν και κυμαίνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών, είναι συνήθως 9,6 Å.

Από την άλλη πλευρά, η δομή των τριοκταεδρικών σμεκτιτών 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).

Στον μοντμοριλλονίτη οι τετραεδρικές στοιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα [SiO₄]⁻ που περιέχουν την οκταεδρική στοιβάδα [M(O₅, OH)]⁻ (όπου M= ενδιάμεσο κατιόν, κυρίως Al, ή και Fe) και συγκρατούνται μεταξύ τους με ενδιάμεσα κατιόντα και μόρια νερού (www.ima-na.org). Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη έχει την μορφή (Κωστάκης, 1994):

$$M_{\frac{x+y}{n}}^{+n} (H_2O)_N \{ (Al, Mg)_{2\omega\zeta 3}^{+(6-x)} (OH)_2 Si_{4y} Al_y O_{10} \}^{-(x+y)}$$

Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο, οι μοντμοριλλονίτες με (x + y) ≈ 0,3 είναι συνήθως τα κύρια ορυκτά των μπεντονιτών. Όσο αφορά τα κατιόντα αργιλίου (Al⁺³) και πυριτίου (Si⁺⁴), όπως αναφέρθηκε παραπάνω γενικά για τους διοκταεδρικούς

σμεκτίτες, 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. Σε αυτή την ιδιότητα ενδοκρυσταλλικής διόγκωσης οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος η πλαστικότητα των πρώτων υλών που περιέχουν μοντμοριλλονίτη (Κωστάκης, 1994).

Το φορτίο των στοιβάδων των σμεκτιτών 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.

1.4 Ταξινόμηση μπεντονιτών

Τα στρωματοειδή κοιτάσματα μπεντονιτών διαφέρουν μεταξύ τους. Ο μοντμοριλλονίτης, που είναι συνήθως το κύριο συστατικό τους, εμφανίζει σημαντικές διαφοροποιήσεις από κοιτάσμα σε κοιτάσμα. Υπάρχουν περιπτώσεις που διαφέρει από θέση σε θέση στο ίδιο κοιτάσμα ως προς τη χημική σύσταση, την κατανομή του φορτίου κρυσταλλικής δομής, τη μορφολογία, το μέγεθος των κρυστάλλων και την ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Ωστόσο οι μπεντονίτες μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους βάσει κάποιων ιδιοτήτων τους.

Συνήθως οι μπεντονίτες ταξινομούνται σύμφωνα με τον τρόπο γένεσής τους και την ικανότητα διόγκωσής τους.

Ως προς τη γένεσή τους διακρίνονται σε (Κωστάκης, 1994):

- ❖ **Ηφαιστειογενείς- Ιζηματογενείς:** Οι μπεντονίτες αυτοί προέρχονται από ιζήματα υελωδών τόφφων που αποτέθηκαν σε λιμναίες και θαλάσσιες λεκάνες. Οι μπεντονίτες αυτοί σχηματίστηκαν επί τόπου.

- ❖ **Ηφαιστειογενείς-Υδροθερμικοί:** Στην περίπτωση αυτή τα μπεντονικά κοιτάσματα, που σχηματίστηκαν από υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών πετρωμάτων, είναι μικρής έκτασης και έχουν καλή ποιότητα.

Ως προς την ικανότητα διόγκωσής τους διακρίνονται σε (Κωστάκης, 1994):

- ❖ **Διογκούμενους μπεντονίτες** (τύπος Γουαϊόμινγκ) ή νατριούχους μπεντονίτες. Σε αυτούς τους μπεντονίτες το επικρατέστερο ανταλλάξιμο κατιόν είναι το νάτριο (Na^+). Τυπικά, έχουν πολύ υψηλή ικανότητα διόγκωσης και σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (gel).
- ❖ **Μη διογκούμενους μπεντονίτες** ή ασβεστούχους μπεντονίτες: Σε αυτού του τύπου τους μπεντονίτες, το ανταλλάξιμο κατιόν είναι το ασβέστιο (Ca^{+2}) ή το μαγνήσιο (Mg^{+2}) και δεν παρουσιάζουν σημαντική διογκωσιμότητα. Ωστόσο μερικοί ασβεστούχοι μπεντονίτες διογκώνονται λίγο περισσότερο από ότι διογκώνεται μία κοινή άργιλος. Σε περίσσεια νερού έχουν την τάση να καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα.

Εκτός από τους δύο παραπάνω τρόπους ταξινόμησης, στις Η.Π.Α οι μπεντονίτες διακρίνονται επιπλέον με βάση τη γεωγραφική θέση των κοιτασμάτων και τις χρήσεις για τις οποίες προορίζονται. Έτσι τα μπεντονιτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε (Κωστάκης, 1994):

- ❖ **Μπεντονίτες Δυτικών Πολιτειών (Western)** ή Γουαϊόμινγκ. Πρόκειται για κοιτάσματα νατριούχων μπεντονιτών πολύ υψηλής ικανότητας διόγκωσης. Οι μεγαλύτερες ποσότητες μπεντονιτών αυτού του τύπου παράγονται στην πολιτεία Γουαϊόμινγκ των Η.Π.Α καθώς και σε γειτονικές περιοχές (Lefond, 1983).
- ❖ **Μπεντονίτες Νότιων Πολιτειών (Southern).** Τέτοια κοιτάσματα συναντώνται στην περιοχή του κόλπου του Μεξικού και πρόκειται για μη διογκούμενους ή ασβεστούχους μπεντονίτες.

Λόγω των εφαρμογών των μπεντονιτών, καθώς και της μεγάλης ποικιλίας των μορφών με τις οποίες αυτοί απαντούν, έχει δημιουργηθεί σύγχυση σε ότι αφορά την εμπορική και την επιστημονική ορολογία στην Αμερική και την Ευρώπη. Η ορολογία που χρησιμοποιείται για την περιγραφή υλικών πλούσιων σε σμεκτίτη παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.2: Ορολογία που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό υλικών πλούσιων σε σμεκτίτη (Χρηστίδης, 1999)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2		
Κύριο Ορυκτό	Συνώνυμοι όροι	Τοπική ορολογία
Νατριούχος σμεκτίτης	Συνθετικός μπεντονίτης Νατριούχος μπεντονίτης Διογκούμενος μπεντονίτης Ενεργοποιημένος με νάτριο μπεντονίτης Μπεντονίτης με ανταλλάξιμο νάτριο	Μπεντονίτης του Γουαϊόμινγκ (Η.Π.Α) Μπεντονίτης Δυτικών πολιτειών (Η.Π.Α) Μπεντονίτης (Μ. Βρετανίας)
Ασβεστούχος σμεκτίτης	Ασβεστούχος μπεντονίτης Υπο-μπεντονίτης Μη διογκούμενος μπεντονίτης	Μπεντονίτης Νότιων πολιτειών (Η.Π.Α) Μπεντονίτης του Τέξας (Η.Π.Α) Fuller's Earth (Μ. Βρετανία)
Μαγνησιούχος σμεκτίτης	Σαπωνίτης Αρμαγκοζίτης	
Καλιούχος σμεκτίτης	Μετα-μπεντονίτης Κ-μπεντονίτης	
Λιθιούχος-μαγνησιούχος σμεκτίτης	Εκτορίτης	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΓΕΝΕΣΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

2.1 Γένεση κοιτασμάτων

Οι μπεντονίτες δημιουργούνται από (Grim & Güven, 1978):

- ❖ Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων (διαγενετικά)
- ❖ Υδροθερμική εξαλλοίωση συνήθως πυριγενών πετρωμάτων
- ❖ Δευτερική εξαλλοίωση του πυριγενούς υλικού

Υπάρχουν τέλος πολλά κοιτάσματα, τα οποία έχουν αβέβαιο μηχανισμό γένεσης.

2.1.1 Επί τόπου εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων (διαγενετικά)

Είναι ο πιο συνήθης τρόπος γένεσης των μπεντονιτών. Οι μπεντονίτες αυτοί χαρακτηρίζονται από την παρουσία τεμαχίων ηφαιστειακής υέλου ή άλλων δομών της ηφαιστειακής τέφρας, της ύπαρξης χαρακτηριστικών μη αργιλικών ορυκτών πυριγενούς προέλευσης και της μετάβασης, κατά θέσεις, σε γειτονικά στρώματα μη εξαλλοιωμένης τέφρας ή τόφφων. Η επί τόπου εξαλλοίωση υποδεικνύεται από την υψηλή συγκέντρωση των αργιλικών ορυκτών, την απουσία κλαστικών ορυκτών, τη σύνδεσή τους με τα παρακείμενα στρώματα και τη μετάβαση σε τέφρα ή τόφφο. Υπάρχουν περιπτώσεις στην Παταγονία της Αργεντινής όπου η εξαλλοιωμένη τέφρα έχει μεταφερθεί σε μικρή απόσταση και έχει αποτεθεί χωρίς ουσιαστική πρόσμιξη από κλαστικές προσμίξεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις όπως στην πολιτεία Orange Free της Νότιας Αφρικής, όπου δεν μπορεί να αποδειχθεί η γένεση από εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ή τόφφων, πλην όμως το γενικό γεωλογικό πλαίσιο την καθιστούν πιθανή. Σε άλλες περιπτώσεις δεν υπάρχει στην περιοχή κανένα στοιχείο οποιασδήποτε ηφαιστειακής δραστηριότητας, στο συγκεκριμένο γεωλογικό διάστημα.

Κλασσικά παραδείγματα μπεντονιτικών κοιτασμάτων που έχουν προέλθει από επί τόπου εξαλλοίωση τέφρας ή τόφφων, είναι οι σχηματισμοί της Κρητιδικής Περιόδου στο Γουαϊόμινγκ και τη Μοντάνα των Η.Π.Α. Επίσης κατ' αυτόν τον τρόπο έχουν σχηματιστεί οι μπεντονίτες στο Μισισσιπή, το Τέξας, την Αριζόνα και την Καλιφόρνια. Άλλα παραδείγματα τέτοιων κοιτασμάτων συναντώνται στην Αγγλία,

Γερμανία, πρώην Σοβιετική Ένωση, Ουγγαρία, πρώην Γιουγκοσλαβία, Ιαπωνία, Μαρόκο, Αργεντινή, Νέα Ζηλανδία, Νότια Αφρική και την Ελλάδα. Αυτοί οι μπεντονίτες, αν και έχουν κοινό μηχανισμό γένεσης, μπορεί να παρουσιάζουν ουσιαστικές παραλλαγές στον τύπο του σμεκτιτικού συστατικού, στη χημική σύσταση και στην αφθονία αυθιγενών μη αργιλικών ορυκτών, όπως οι ζεόλιθοι και ο χριστοβαλίτης, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν διαφορές, σε περιορισμένη έκταση και στις φυσικές τους ιδιότητες. Σημαντικές επίσης είναι οι διαφορές που παρουσιάζουν οι ρεολογικές ιδιότητες και οι ιδιότητες διόγκωσης.

Το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιήθηκε η εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υέλου μπορεί να ποικίλει ευρέως. Συνήθως η εξαλλοίωση λαμβάνει χώρα σε ρηχό θαλασινό νερό. Παραδείγματα μπεντονιτών που σχηματίστηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι τα κοιτάσματα των πολιτειών του Γουαϊόμινγκ, Τέξας και Μισισσιππή των Η.Π.Α, της Αγγλίας, της Γερμανίας, της Ελλάδας και μερικά από αυτά της πρώην Σοβιετικής Ένωσης. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, λιγότερο συχνά, η εξαλλοίωση λαμβάνει χώρα σε γλυκό νερό. Τέτοια παραδείγματα είναι οι μπεντονίτες που συναντώνται στον Καναδά, την πρώην Γιουγκοσλαβία, τη Ρουμανία, την πρώην Τσεχοσλοβακία, τη Νέα Ζηλανδία και την Ελβετία. Σε λιμναίο περιβάλλον έχουν σχηματιστεί οι μπεντονίτες της Χίου. Επιπλέον υπάρχουν αναφορές σχετικά με τον σχηματισμό των κοιτασμάτων της Αιγύπτου και του Πακιστάν σε εκβολές και λιμνοθάλασσες. Στην Αυστραλία, ο μπεντονίτης από το Marchagee, φαίνεται να διαμορφώθηκε σε ένα δίσκο ερήμου. Μπεντονίτες σε εναλλαγές με στρώματα γαιανθράκων στην Αυστραλία και τον Καναδά δείχνουν ότι η εξαλλοίωση της ηφαιστειακής τέφρας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε περιβάλλον σχηματισμού γαιανθράκων. Σε μερικές περιοχές, ειδικότερα στην Αργεντινή και στον Καναδά, οι μπεντονίτες έχουν βρεθεί σε περιοχές που περιέχουν μαζί θαλάσσια και χερσαία ιζήματα, αποδεικνύοντας πάλι ότι η φύση του περιβάλλοντος, στο οποίο η εξαλλοίωση έλαβε χώρα, δεν είναι καθοριστικής σημασίας. Η παρουσία του νερού είναι αναμφισβήτητη χρήσιμη γιατί βοηθάει την ενυδάτωση των τεμαχίων της ηφαιστειακής υέλου.

Η σύσταση των αρχικών πυριγενών πετρωμάτων κυμαίνεται από ρυόλιθο έως βασάλτη, αν και τα περισσότερα κοιτάσματα έχουν σχηματιστεί από εξαλλοίωση πετρωμάτων συστάσεως ρυολίθου-δακίτη με πιο επικρατούντες τους λατίτες (Slaughter & Early, 1965). Η μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO_2 (70%) δεν ευνοεί τη

διαδικασία της εξαλλοίωσης (Ross & Hendricks, 1945), ενώ αντίθετα η παρουσία MgO σε ποσοστό 5-10% είναι πολύ σημαντική. Η σύσταση της τέφρας φαίνεται ότι καθορίζει τη σύσταση του σχηματιζόμενου σμεκτίτη. Έτσι καταγράφεται ο σχηματισμός σαπωνίτη από βασαλτική τέφρα, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος μερικών μπεντονιτών του Γουαϊόμινγκ σχετίζεται με τη σύνθεση της τέφρας. Υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο φαίνεται να ευνοεί την εξαλλοίωση, ενώ ο βαθμός της μετατροπής της ηφαιστειακής τέφρας σε σμεκτίτη είναι ανάλογος προς την περιεκτικότητά της σε μαγνήσιο.

Η ηφαιστειακή τέφρα δεν εξαλλοιώνεται πάντα σε μπεντονίτη. Αυτό παρατηρείται έντονα στις περιπτώσεις όπου υπάρχει εναλλαγή τέφρας και μπεντονίτη, όπως στην Αργεντινή και στην περιοχή Cheto της Αριζόνας και όπου υπάρχει παρουσία μη εξαλλοιωμένης τέφρας στη στρωματογραφική στήλη. Μία πιθανή εξήγηση αυτού του γεγονότος είναι ότι μερικές πτώσεις τέφρας είναι σχετικά υγρές και έχουν υψηλό περιεχόμενο σε αέρια με αποτέλεσμα να εξαλλοιώνονται σε σμεκτίτη. Πιθανώς η υγρή τέφρα ευνοεί το σχηματισμό του μπεντονίτη.

Η διαδικασία εξαλλοίωσης είναι ουσιαστικά αφύελωση της τέφρας, ενυδάτωση και κρυστάλλωση του σμεκτίτη γύρω από πολλούς πυρήνες. Η εξαλλοίωση συνοδεύεται από απώλεια αλκαλίων. Επίσης η πυριτίωση μερικών στρωμάτων υποκείμενων των μπεντονιτών καταδεικνύει μετανάστευση του πυριτίου προς τα κάτω. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις υπάρχουν ενδείξεις ότι η εξαλλοίωση συνοδεύεται από έκπλυση των συστατικών της τέφρας.

Οι μπεντονίτες έχουν συχνά υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο από το μητρικό υλικό. Μερικές φορές το μαγνήσιο εμφανίζεται να έχει προστεθεί κατά τη διαδικασία της εξαλλοίωσης και μάλιστα έχουν παρατηρηθεί πλούσια σε μαγνήσιο νερά κινούμενα δια μέσου της τέφρας. Η πηγή του μαγνησίου, αλλά και η υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο σε πολλά ιζηματογενή πετρώματα δεν έχει γίνει σαφώς κατανοητή.

Γενικά, η εξαλλοίωση της τέφρας σε σμεκτίτη πραγματοποιείται σχεδόν ταυτόχρονα με τη συσσώρευση του πυριγενούς υλικού και σχεδόν σταματάει μόλις ο σμεκτίτης σχηματιστεί. Παράδειγμα ταυτόχρονης εξαλλοίωσης της τέφρας είναι οι αποθέσεις του Cherry Lease στο Τέξας οι οποίες περιέχουν ορίζοντες χαλαρής άμμου από τους υπερκείμενους σχηματισμούς, που εμφανίζουν μία βαθμιαία μετάβαση προς το μπεντονίτη. Στο Μισισιππή, ο μπεντονίτης μεταβαίνει βαθμιαία προς τα πάνω σε

μία γλαυκονιτική άμμο, η οποία περιέχει κονδύλους σμεκτίτη, υποδεικνύοντας έτσι τη γρήγορη εξαλλοίωση της τέφρας.

Λεπτομερείς μελέτες των ασβεστούχων και νατριούχων μπεντονιτών στο Γουαϊόμινγκ δείχνουν ότι, για τους περισσότερους από αυτούς, η σύσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων προέκυψε κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του σμεκτίτη και όχι από μία πιο πρόσφατη διαδικασία. Ο μπεντονίτης στην περιοχή Pembina του Καναδά, που περιέχει ανταλλάξιμο H^+ δημιουργήθηκε όταν η οξείδωση των πυριτών στους υπερκείμενους σχιστόλιθους παρήγαγε οξύ, το οποίο στη συνέχεια παρήγαγε τον υδρογονούχο μπεντονίτη.

Η διαδικασία αφύελωσης πραγματοποιείται γενικά στο νερό και δεν μπορεί να θεωρηθεί αποτέλεσμα επιφανειακών διεργασιών διάβρωσης. Απόδειξη της απουσίας διάβρωσης αποτελεί η κατακόρυφη ομοιομορφία της ορυκτολογικής σύστασης, δηλαδή η απουσία ανάπτυξης οποιασδήποτε εδαφικού προφίλ. Είναι γνωστό ότι οι σμεκτίτες μπορούν να σχηματιστούν από μερικούς τύπους μητρικών πετρωμάτων, μέσω της διαδικασίας της αποσάθρωσης υπό ορισμένες κλιματολογικές και τοπογραφικές συνθήκες. Γενικά οι διαδικασίες διάβρωσης δεν οδηγούν στο σχηματισμό ενός ομοιόμορφου αργιλικού πετρώματος, με αποτέλεσμα να μην παράγεται ένα υλικό με τις ιδιότητες του μπεντονίτη. Βέβαια υπάρχουν και μερικές εξαιρέσεις, όπως κάποιοι από τους μπεντονίτες της Αργεντινής και της Αυστρίας που έχουν σχηματιστεί με αποσάθρωση. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως στις όξινες Ιαπωνικές γαίες, στους ασβεστούχους μπεντονίτες του Αζερμπαϊτζάν και στους μπεντονίτες της Pembina του Καναδά, η δευτερογενής επιφανειακή εξαλλοίωση, που ακολουθεί την αφύελωση, έχει επηρεάσει το χαρακτήρα του μπεντονίτη.

Ο χριστοβαλίτης που υπάρχει σε πολλούς μπεντονίτες είναι προϊόν αφύελωσης και δεν αποτελεί κρυσταλλικό συστατικό της τέφρας. Με βάση τα ισότοπα οξυγόνου, οι Henderson και άλλοι (1971) απέδειξαν ότι ο χριστοβαλίτης στους μπεντονίτες Helms του Τέξας σχηματίστηκε από το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της αφύελωσης του γυαλιού σε θερμοκρασία 25 °C μαζί με το σμεκτίτη. Νωρίτερα ο Flörke (1955), είχε επισημάνει ότι ο χριστοβαλίτης στους μπεντονίτες σχηματίζεται πάντα σε χαμηλή θερμοκρασία, λόγω των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματός του. Ωστόσο κάτι τέτοιο δε συμβαίνει σε όλους τους μπεντονίτες. Ο χριστοβαλίτης των μπεντονιτών του Γουαϊόμινγκ σχηματίστηκε κατά την αφύελωση του ηφαιστειακού γυαλιού. Επίσης σε μπεντονίτες

της Αλάσκας, που συνδέονται με στρώματα γαιάνθρακα, η παρουσία χριστοβαλίτη έχει συνδεθεί με τη δράση χουμικών οξέων. Είναι ενδιαφέρον ότι ο χριστοβαλίτης είναι εξαιρετικά σπάνιος σε μπεντονίτες προγενέστερους του Κρητιδικού.

Προϊόντα της αφυέλωσης του γυαλιού που βρίσκονται σε μερικούς μπεντονίτες είναι και οι ζεόλιθοι. Σύμφωνα με τον Deffeyes (1959), ένα περιβάλλον υψηλής αλατότητας ευνοεί το σχηματισμό των ζεολίθων από την ηφαιστειακή τέφρα. Ο σχηματισμός των ζεολίθων συνήθως αναμένεται σε μία τέφρα πλούσια σε αλκάλια, όπου δεν πραγματοποιείται έκπλυση, με αποτέλεσμα τα συστατικά αυτά να παραμένουν στο περιβάλλον. Οι Reynolds και Anderson (1967) απέδειξαν ότι η σύσταση της τέφρας, εκτός από το περιβάλλον, είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό κλινοπιλολίτη στους μπεντονίτες της Αλάσκας.

Μικροσκοπικές μελέτες δείχνουν ότι τα μη υαλώδη συστατικά της μητρικής τέφρας μπορούν με εξαλλοίωση να σχηματίσουν σμεκτίτη. Κατά συνέπεια οι αστρίοι εξαλλοιώνονται σε σμεκτίτη. Αντίθετα ο βιοτίτης, που συνήθως απαντά στους μπεντονίτες, σπανίως εμφανίζεται εξαλλοιωμένος.

2.1.2 Υδροθερμική εξαλλοίωση συνήθως πυριγενών πετρωμάτων

Πολλοί μπεντονίτες σχηματίζονται από υδροθερμική εξαλλοίωση πυριγενών κυρίως πετρωμάτων. Συχνά τα χαρακτηριστικά του μητρικού πετρώματος διατηρούνται στο μπεντονίτη όπως στην Αλγερία, στην Ισπανία, στην Ελλάδα, στην Ουγγαρία κ.λ.π. Συνήθως ο σμεκτίτης είναι το μοναδικό προϊόν της εξαλλοίωσης. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες συναντώνται, σε μικρές ποσότητες και άλλα αργιλικά ορυκτά, όπως αλλοϋσίτης σε μερικούς από τους Αλγερινούς μπεντονίτες και αλλοϋσίτης με αλλοφανή, σε κάποιους μπεντονίτες της Ιαπωνίας.

Μέσω της υδροθερμικής εξαλλοίωσης σε μεταμορφωμένα, πυριγενή ή ιζηματογενή πετρώματα μπορούν να σχηματιστούν διάφορα αργιλικά ορυκτά. Αργιλικά ορυκτά με τέτοια διαδικασία έχουν σχηματιστεί μεταξύ άλλων στις περιοχές των θερμών πηγών του Εθνικού Πάρκου του Yellowstone στο Γουαϊόμινγκ των Η.Π.Α, στην Ισλανδία και στη Νέα Ζηλανδία. Πολυάριθμες εμφανίσεις αργιλικών ορυκτών σχετίζονται με αποθέσεις μεταλλευμάτων, όπως για παράδειγμα στο Butte της Μοντάνα των Η.Π.Α. Συνήθως, 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 Eureka της Utah των Η.Π.Α, ο αλλουσίτης έχει αναπτυχθεί στη θέση ενός ανθρακικού πετρώματος. Στην Κορνουάλη της Αγγλίας η εξαλλοίωση ενός γρανίτη έχει δημιουργήσει ουσιαστικά καολινίτη. Υπάρχουν πολλές θέσεις όπου το μόνο προϊόν εξαλλοίωσης είναι ο σμεκτίτης.

Παράδειγμα μπεντονιτών που παρήχθησαν με υδροθερμική εξαλλοίωση συναντώνται στο Lalla Maghnis κοντά στο Oran της Αλγερίας, όπου έχει πραγματοποιηθεί εξαλλοίωση ενός ρυολιθικού βυσμαλίθου σε σμεκτίτη. Στο προϊόν της εξαλλοίωσης συμμετέχει σε ποσοστό 20% και ο καολινίτης. Η υδροθερμική εξαλλοίωση πιστεύεται ότι ακολουθήθηκε από την κυκλοφορία πλούσιου σε μαγνήσιο νερού, πιθανότατα μετεωρικού, με αποτέλεσμα την απόθεση μαγνησίου και την απόπλυση πυριτικών αλάτων και αλκαλίων. Έτσι στο προϊόν της εξαλλοίωσης διατηρείται η ρυολιθική δομή και ο όγκος παραμένει αμετάβλητος.

Μία από τις πιο παλιές αποθέσεις υδροθερμικών μπεντονιτών είναι αυτή στο Tomesti της Ρουμανίας. Σ' αυτήν την απόθεση το μητρικό πέτρωμα 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 πορφυρών ανδεσιτικής-βασαλτικής σύστασης, που περιέχει υπολείμματα πορφυρών και σε κάποια σημεία εμφανίζει μεταβάσεις στο μητρικό πέτρωμα. Έτσι συμπεραίνεται ότι τα υδροθερμικά διαλύματα πρέπει να είναι αλκαλικά για να ευνοούν το σχηματισμό σμεκτίτη.

Η προέλευση γνωστών 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. Ακόμη ο μπεντονίτης Kurdjali, στη Βουλγαρία, δημιουργήθηκε από

υδροθερμική εξαλλοίωση, που ακολούθησε την αφυέλωση των ηφαιστειακών τόφφων και λαβών, των οποίων η σύνθεση κυμαίνεται από ρυολιθική σε βασαλτική. 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 σμεκτίτη, 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 οποιασδήποτε εδαφοτομής.

2.1.3 Δευτερική εξαλλοίωση του πυριγενούς υλικού

Ο όρος δευτερική εξαλλοίωση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις μεταβολές που πραγματοποιούνται σε ένα πυριγενές πέτρωμα αμέσως μετά την τοποθέτησή του, ως συνέπεια της αντίδρασης των αερίων και των ατμών που περιέχονται μέσα στη μάζα του, καθώς και στα υπόλοιπα συστατικά του. Κατά γενική ομολογία δεν υπάρχει ακριβής οριοθέτηση μεταξύ της δευτερικής εξαλλοίωσης και των υδροθερμικών διεργασιών ή την αφυέλωση. Υπάρχουν ωστόσο μερικοί μπεντονίτες για τους οποίους η δευτερική εξαλλοίωση φαίνεται να είναι ο μοναδικός ή τουλάχιστον ο βασικός τρόπος γένεσης. Ένα παράδειγμα δευτερικής εξαλλοίωσης με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, συναντάται σε μία υαλώδη περλιτική ρυολιθική λάβα σε μία ηφαιστειακή ακολουθία κοντά στην κορυφή των Σειρών Stormberg του συστήματος Karoo Λιασίου ηλικίας, που εκτείνεται από την Μοζαμβίκη νότια μέσα στη χώρα των Ζουλού της πολιτείας Natal στη Νότια Αφρική. Σε αυτήν την περίπτωση η

εξαλλοίωση του περλίτη σε σμεκτίτη είναι εξαιρετικά ανώμαλη. Σε μερικές θέσεις η εξαλλοίωση είναι πλήρης και έχουν δημιουργηθεί τεράστιες μάζες μπεντονίτη με πάχος πολλών μέτρων. Σε άλλες θέσεις ο σμεκτίτης 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 διείσδυση υδροθερμικών ρευστών από μία εξωτερική πηγή, θεωρείται ότι η δευτερική εξαλλοίωση προέκυψε ως συνέπεια των αερίων και των ατμών που υπήρχαν μέσα στο πυριγενές μητρικό πέτρωμα. Εκεί όπου τα αέρια και οι ατμοί έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση, η εξαλλοίωση είναι εντονότερη. Στην περιοχή των Ζουλού η εξαλλοίωση των πυριγενών πετρωμάτων δίνει καολινίτη. Επίσης υπάρχουν περιοχές όπου συναντώνται δείγματα εξαλλοιωμένα σε σμεκτίτη 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.

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

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

2.1.4 Διάφοροι και αβέβαιοι μηχανισμοί γένεσης

Σε αρκετές περιπτώσεις η απουσία ηφαιστειακής δραστηριότητας ή πυριγενούς υλικού και η απουσία μιας δομής, που να προδίδει την ύπαρξη τέφρας, τόφφων ή οποιουδήποτε άλλου υλικού πυριγενούς προέλευσης, λειτουργούν ως απόδειξη μιας προέλευσης ανεξάρτητης των τριών προαναφερθέντων τρόπων γένεσης. Ωστόσο σπάνια οι προτεινόμενοι εναλλακτικοί τρόποι γένεσης μπορούν να τεκμηριωθούν και να γίνουν ευρέως αποδεκτοί. Για παράδειγμα υποστηρίζεται ότι ορισμένοι μπεντονίτες προήλθαν από αποσάθρωση. Παρόλα αυτά υπάρχουν λίγα παραδείγματα μπεντονιτών, στα οποία φαίνεται ότι η αποσάθρωση διαδραματίζει κάποιο ρόλο στη γένεσή τους. Μία τέτοια περίπτωση μπεντονιτών περιγράφεται στην

Αργεντινή. Σε αυτό το κοίτασμα, σε τομείς που αποτελούνται από εναλλαγή τέφρας και μπεντονίτη παρατηρείται εξαλλοίωση της τέφρας του ανώτερου τμήματος του κοιτάσματος σε σμεκτίτη. Επίσης στην Ιαπωνία, αναφέρεται κοίτασμα, στο οποίο η επιφάνεια τόφρων της Τριτογενούς περιόδου έχει εξαλλοιωθεί ομοιόμορφα σε σμεκτίτη. Τέτοια προϊόντα αποσάθρωσης στην Ιαπωνία απαρτίζονται από μία ποικιλία αργιλικών ορυκτών, με τον αλλοϋσίτη να αποτελεί το συνηθέστερο προϊόν αποσάθρωσης της ηφαιστειακής τέφρας.

Τα μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη της Τριτογενούς ηλικίας στην περιοχή Barmer του Rajasthan στην Ινδία, θεωρούνται ότι δε συνδέονται με εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού, λόγω έλλειψης ηφαιστειακών πετρωμάτων Τριτογενούς Ηλικίας στην περιοχή. Οι μπεντονίτες αυτοί θεωρείται ότι σχηματίστηκαν από αποσάθρωση Προκάμβριων πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων σε ένα υγρό κλίμα και πρόσφατη μεταφορά και απόθεση στο Barmer Embayment. Βέβαια, για να σχηματιστεί μία τόσο καθαρή άργιλος όσο οι μπεντονίτες του Barmer, απαιτούνται πολύ ασυνήθιστες συνθήκες.

Μία ενδιαφέρουσα απόθεση μπεντονίτη αναφέρεται στο Marchagee της Δυτικής Αυστραλίας. Αυτό το κοίτασμα αποτελείται από δύο στρώματα μπεντονίτη με πάχος περίπου 30,5 εκατοστά (cm) το καθένα, που σχηματίστηκαν σε μια λιμναία καταβύθιση στην έρημο. Παρόμοιο κοίτασμα περιγράφεται στην Αίγυπτο. Σε κανένα από τα παραπάνω κοιτάσματα δεν παρατηρείται ηφαιστειακή δραστηριότητα και ο τρόπος γένεσης παραμένει ασαφής.

Ο Parke (1969) έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι κάποιοι από τους μπεντονίτες της Νεβάδα των Η.Π.Α, σχηματίστηκαν από μερική απόπλυση και εξαλλοίωση των ναλωδών ρυολιθικών πετρωμάτων από εδαφικά νερά. Τα εδαφικά νερά έχουν εξαλλοιώσει ηφαιστειακή τέφρα σε μοντομιλλονίτη στην περιοχή της Santa Monica κοντά στο Λος Άντζελες. Ωστόσο από παρατηρήσεις, στο σύνολο των μπεντονιτικών κοιτασμάτων, το εδαφικό νερό σπάνια ευθύνεται για τον σχηματισμό αργίλων. Εντούτοις, μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην παροχή του απαιτούμενου πρόσθετου μαγνησίου για το σχηματισμό μερικών μπεντονιτών.

Πειράματα σύνθεσης έδειξαν ότι ποικίλα αργιλικά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένων των σμεκτιτών, μπορεί να παρασκευαστούν συνθετικά σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης από μίγματα των συστατικών οξειδίων και υδροξειδίων. Ο Harder (1972) έδειξε ότι η παρουσία μαγνησίου στην

αρχική ύλη ευνοεί το σχηματισμό σμεκτιτών. Μάλιστα μικρές ποσότητες μαγνησίου, της τάξης του 6% σε MgO, οδηγούν στην ανάπτυξη των σμεκτιτών.

Ο Millot (1970) έχει επισημάνει ότι ο σμεκτίτης μπορεί να σχηματιστεί άμεσα (νεοσχηματισμός) σε ορισμένα ιζηματογενή περιβάλλοντα. Νεοσχηματισμός του μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη και χλωρίτη έχει περιγραφεί στα ιζήματα του ηφαιστειακού αρχιπελάγους της Σαντορίνης, όπου διάτομα παρέχουν το SiO₂ και το αργίλιο, τα οποία προέρχονται από την υδρόλυση κίσηρης κάτω από θαλάσσιες συνθήκες.

Ο νεοσχηματισμός του σμεκτίτη σε ιζηματογενές περιβάλλον είναι πιθανός τρόπος γένεσης για μερικές εμφανίσεις, όπως για παράδειγμα στο Marchagee της Δυτικής Αυστραλίας, όπου δεν υπάρχει ένδειξη ηφαιστειακής δραστηριότητας.

2.2 Χαρακτηριστικά κοιτάσματα

2.2.1 Μπεντονίτες στις Η.Π.Α

Οι μπεντονίτες που συναντώνται σε πολλές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών, αναπτύσσονται κυρίως σε σχηματισμούς της Ανώτερης Κρητιδικής και Τριτογενούς ηλικίας.

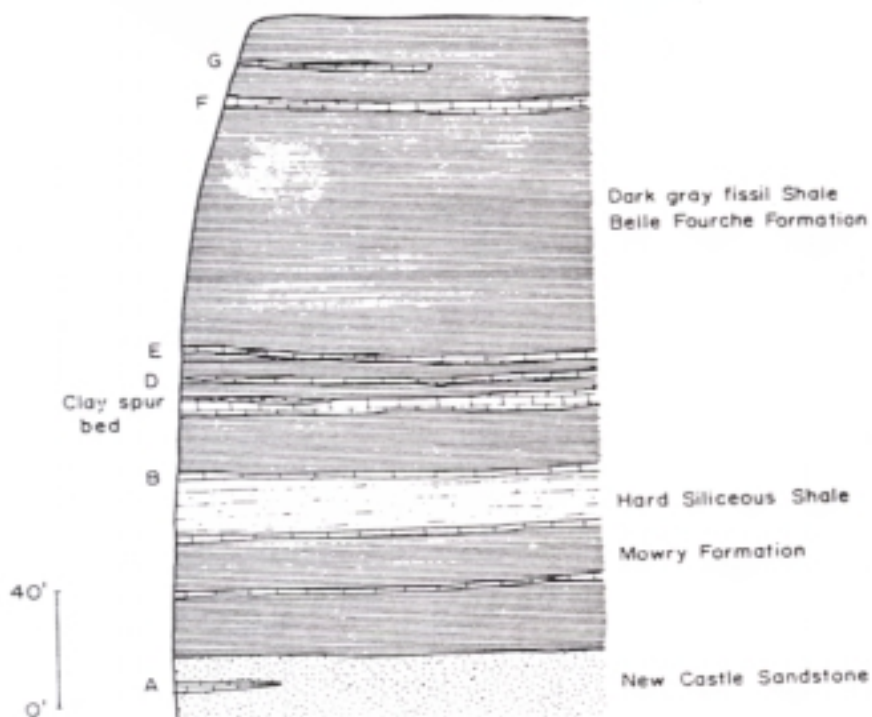
Η περιοχή στην οποία οι μπεντονίτες αρχικά βρέθηκαν, περιγράφηκαν και ονομάστηκαν, για να χρησιμοποιηθούν αργότερα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, είναι η περιοχή Μαύρων Λόφων (Black Hills) μεταξύ των πολιτειών Γουαϊόμινγκ, Μοντάνας και Νότιας Ντακότας.

Άλλες περιοχές των Η.Π.Α, στις οποίες συναντώνται κοιτάσματα μπεντονιτών, είναι οι πολιτείες του Τέξας, του Μισισσιπή και της Καλιφόρνιας, ενώ πολύ γνωστά είναι και τα κοιτάσματα στην περιοχή Cheto της Αριζόνα και στην κοιλάδα Αμαργκόζα της Νεβάδα (Grim & Güven, 1978).

2.2.1.1 Περιοχή Μαύρων Λόφων

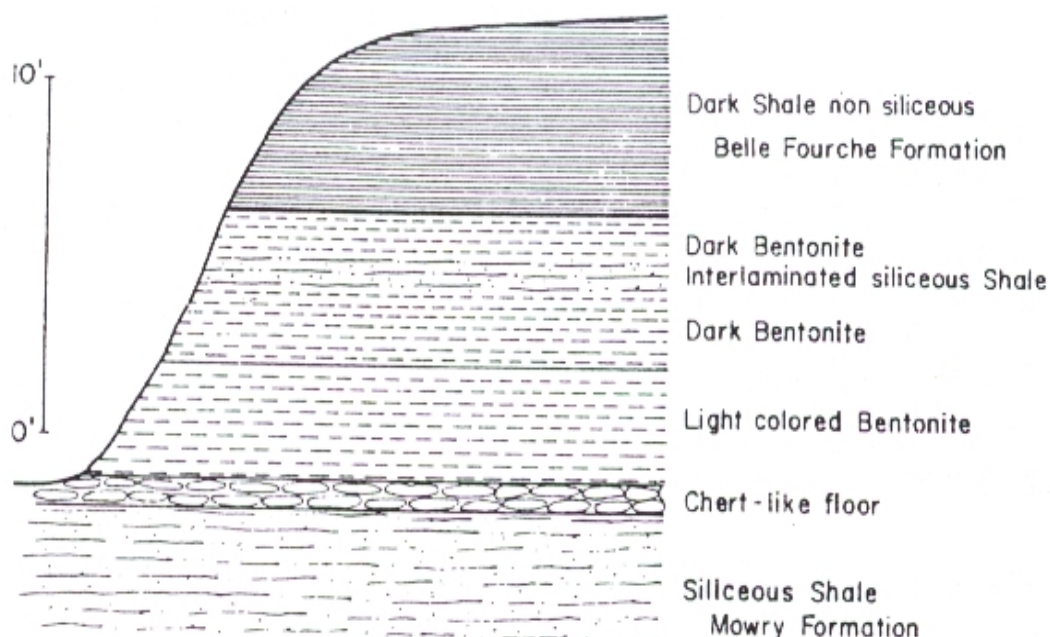
Στην περιοχή Μαύρων Λόφων, σε μία έκταση περίπου 1220 μέτρων, αναπτύσσονται φακοειδείς-στρωματοειδείς μπεντονίτες ηλικίας Ανώτερου και Κατώτερου Κρητιδικού, σε ακολουθία ιζηματογενών πετρωμάτων που περιλαμβάνει συνήθως αργιλικούς σχιστόλιθους, μάργες και αργιλικούς ψαμμίτες θαλάσσιας προέλευσης.

Η ιδιομορφία των κοιτασμάτων που συναντώνται είναι τέτοια, ώστε κάθε περιφέρεια είναι δυνατό να περιέχει τουλάχιστον είκοσι διαφορετικά στρώματα μπεντονιτών (Σχήμα 2.1), των οποίων το πάχος κυμαίνεται από μερικά εκατοστά ως 3 ή και περισσότερο μέτρα. Σε μερικές περιπτώσεις, τα παχύτερα στρώματα μπορεί να προέρχονται από τη σύνθεση διάφορων στρωμάτων, δηλ. αντιπροσωπεύουν μια ακολουθία πτώσεων τέφρας. Αρκετά από τα στρώματα είναι φακοειδή, ενώ μερικά άλλα μπορεί να εκτείνονται συνεχώς για πολλά μίλια.



Σχήμα 2. 1: Οριζόντες μπεντονίτη στους σχηματισμούς του New Castle, στο Mowry και του Belle Fourche (Grim & Güven, 1978).

Το κατώτατο σημείο των οριζόντων μπεντονίτη είναι συνήθως σαφώς διαχωρισμένο από το υποκείμενο υλικό, το οποίο τις πιο πολλές φορές είναι σχιστόλιθος. Ο σχιστόλιθος αυτός έχει τοπικά πυριτωθεί, σε πάχος που ξεπερνά τα 30 εκατοστά (Σχήμα 2.2). Σε περιπτώσεις λεπτών οριζόντων μπεντονίτη η παρούσα ζώνη πυριτώσης δεν εμφανίζεται επειδή το πάχος της εξαρτάται ανάλογα από το πάχος της αργίλου. Το ανώτερο σημείο των οριζόντων μπεντονίτη, δηλαδή το όριο με τα υπερκείμενα στρώματα, δεν είναι σαφώς καθορισμένο και χαρακτηρίζεται συνήθως από βαθμιαίες μεταβάσεις προς το υπερκείμενο πέτρωμα.



Σχήμα 2. 2: Τομή μπεντονίτη με το όνομα «Clay Spur» (Grim & Güven, 1978).

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.

Πέρα 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 των λουλουδιών και των φυτών του μετώπου μοιάζει με πόπκορν.

Η ποιότητα του μπεντονίτη σε ένα δεδομένο κοίτασμα 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, ενώ σπανιότερα απαντώνται κόνδυλοι σιδηρίτη.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά μερικών οριζόντων, όπως οι συγκεντρικοί φλοιοί του μπλε μπεντονίτη. Αυτοί οι φλοιοί, που αποκαλούνται "μπλε αυγά" και μπορεί να έχουν διάμετρο 30 και πλέον εκατοστά, έχουν την ίδια σύνθεση με τον υπόλοιπο μπεντονίτη και η προέλευσή τους δεν είναι ξεκαθαρισμένη.

Οι μπεντονίτες έχουν σχηματιστεί από διαγενετική εξαλλοίωση ηφαιστειακής τέφρας ρυολιθικής σύστασης που έχει προέλθει από μια δυτική πηγή. Η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο του σμεκτίτη είναι υψηλότερη από αυτή της πιθανής μητρικής τέφρας. Τεμάχια της τέφρας που δεν έχουν εξαλλοιωθεί, κόκκοι αστρίου, καολινίτη σε μικρές ποσότητες, χαλαζία και βιοτίτη αποτελούν το 10% του μπεντονίτη, ενώ περίπου το υπόλοιπο 90%, στον κύριο παραγωγικό ορίζοντα του κοιτάσματος, αποτελείται από σμεκτίτη. Τέλος ο χριστοβαλίτης, ο οποίος δε βρίσκεται σε όλο το κοίτασμα, απαντά συνήθως σε ποσοστό 25%, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο, περίπου 10-20%, λόγω της εμφάνισης ασβεστίτη (περίπου 5-10%) και κλινοπιτιλολίτη σε μικρά ποσά.

Από όλα τα κοιτάσματα μπεντονιτών της περιοχής, μόνο επτά έχουν αρκετό πάχος, είναι συνεχή και αρκετά πλούσια σε σμεκτίτη. Το πιο γνωστό από αυτά τα κοιτάσματα ονομάζεται "Clay Spur" και βρίσκεται στην κορυφή του σχιστόλιθου Mowry, ηλικίας Κατωτέρου Κρητιδικού. Από αυτό το κοίτασμα με πάχος που κυμαίνεται από 75 ως 120 εκατοστά (cm), έχει εξορυχθεί ο νατριούχος μπεντονίτης με τις εξαιρετικά υψηλές κολλοειδείς ιδιότητες για τις οποίες η περιοχή έχει γίνει γνωστή.

Άλλα κοιτάσματα της ίδιας περιοχής, σε αντίθεση με το παραπάνω, περιέχουν σμεκτίτη που φέρει ως κυρίαρχο προσροφημένο κατίον το ασβέστιο. Σύμφωνα με τους Knechtel και Patterson (1962), δεν υπάρχει καμία συσχέτιση μεταξύ της παρουσίας νατρίου ή ασβεστίου και των σχετικών κοιτασμάτων, γιατί η φύση του ανταλλάξιμου κατιόντος πιθανόν να προέρχεται από τη σύσταση της τέφρας.

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του νατριούχου μπεντονίτη των Μαύρων Λόφων είναι ότι ο σμεκτίτης διασκορπίζεται στο νερό σε σχετικά μεγάλες και εξαιρετικά λεπτές νιφάδες. Συνεπεία αυτού του χαρακτηριστικού, είναι να αποκτά ο μπεντονίτης σημαντικές κολλοειδείς, πλαστικές και συνδετικές ιδιότητες.

Από ορυκτολογικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που ελήφθησαν από την περιοχή των Μαύρων Λόφων, παρατηρήθηκε ότι τα περισσότερα από αυτά περιέχουν κυρίως νατριούχο μοντμοριλλονίτη.

Από παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στα δείγματα του Γουαϊόμιγκ συμπεραίνεται ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των περισσότερων σμεκτιτικών κρυστάλλων τους είναι μεταξύ τους παρόμοια. Τα σμεκτιτικά μόρια εμφανίζονται κυρίως ως ελασματοειδή συσσωματώματα και ενιαίοι κρυσταλλίτες. Σε αυτά τα συσσωματώματα, λεπτά και μεγάλα σμεκτιτικά φύλλα, είναι ακανόνιστα διπλωμένα και διακλαδισμένα, πράγμα που τους δίνει φυλλοειδή εμφάνιση. Παρά το δίπλωμα τους, ορισμένα λεπτά μεμονωμένα φύλλα είναι ευδιάκριτα. Εντούτοις μερικά από τα ελασματοειδή συσσωματώματα είναι συμπαγή, και αποτελούνται από επίπεδα συμπαγή στοιβαγμένα στρώματα.

Αν και οι ρεολογικές ιδιότητες των δειγμάτων εμφανίζουν ορισμένες διαφοροποιήσεις, δε σημειώνεται καμία σημαντική διαφορά μεταξύ των μορφολογικών χαρακτηριστικών των σμεκτιτών τους (Grim & Güven, 1978).

2.2.1.2 Περιοχή ακτών του κόλπου του Μεξικού

Σχηματισμοί μπεντονίτη ανώτερης κρητιδικής και μέσης τριτογενούς ηλικίας συναντώνται και στις παράκτιες πεδιάδες του κόλπου του Μεξικού. Αυτοί οι σχηματισμοί 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 Μισισιπή, ο σχηματισμός Eutaw της 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 Mongoe όπου πραγματοποιείται και σημαντική παραγωγή. Σ' αυτήν την περιοχή το υλικό είναι κηρώδες με χρώμα μπλε όταν είναι πρόσφατο και κίτρινο όταν έχει αποσαθρωθεί. 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 παρόμοιο χαρακτήρα παρήχθη στο παρελθόν στην επαρχία Pontotoc στο βόρειο Μισισιπή από το σχηματισμό Ripley ηλικίας Ανώτατου Κρητιδικού.

Σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη έχουν εξαχθεί από τον τριτογενή σχηματισμό Vicksburg στις επαρχίες Wayne και Smith στον κεντρικό Μισισσιπή. 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 πυριτιωθεί. Μερικοί από αυτούς τους μπεντονίτες είναι σχεδόν καθαρά σμεκτιτικοί, με χρώμα άσπρο ή γκριζοκίτρινο. Τέλος χαρακτηριστικό των σμεκτιτών όλων των μπεντονιτών του Μισισσιπή είναι ότι φέρουν ασβέστιο ως προσροφημένο κατιόν.

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 κλινοπιλολίτη. 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.

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 σμεκτίτης. Κατά θέσεις υπάρχει ανταλλάξιμο Mg και Na. Σύμφωνα με τον Hagner (1939), ειδικότερα στις αποθέσεις στο βορειοανατολικό μέρος της περιοχής του μετώπου εμφάνισης, ο σμεκτίτης συναντάται μερικές φορές αναμεμιγμένος με καολινίτη. Άλλα μη αργιλικά ορυκτά είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι και ο μαρμαρυγίας (Grim & Güven, 1978). Σύμφωνα με τον Roberson (1964), στους μπεντονίτες του Τέξας η σύνθεση του σμεκτίτη 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. Το χρώμα του μπεντονίτη ποικίλλει από άσπρο σε κίτρινο και τα

υποκείμενα στρώματα δεν έχουν πυριτωθεί. Τέλος οι μπεντονίτες του Μισισιπή, από την επαρχία Itawamba, περιέχουν ασβεστο-μαγνησιούχο μοντμοριλλονίτη και μικρές ποσότητες μη αργλικών ορυκτών όπως χαλαζία, αστρίων και μαρμαρυγία (Grim & Güven, 1978).

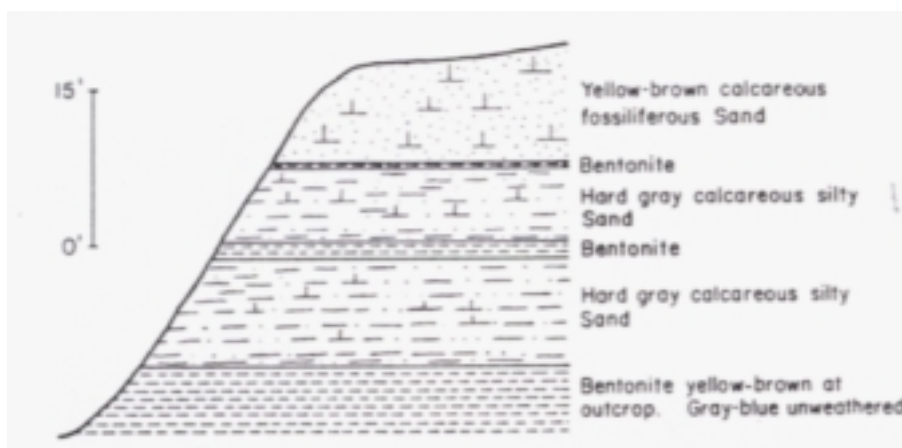
2.2.2 Αγγλία

Στην αγγλική βιβλιογραφία, άργιλοι που συντίθενται σχεδόν εξ ολοκλήρου από σμεκτίτη 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 άργιλου, που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά εκατοστά μέχρι μερικά μέτρα, βρίσκονται σε ένα ορίζοντα ασβεστούχων άμμων στο σχηματισμό Sandgate των κατώτερων Γλαυκονιτικών Άμμων (Σχήμα 2.3). Τα μπεντονιτικά στρώματα 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.



Σχήμα 2. 3: Τομή κοιτάσματος μπεντονίτη στην περιοχή Redhill στο Surrey της Αγγλίας (Grim & Güven, 1978).

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%, κλινοπιτδόλιθο 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 χαλαζίας, άστριοι, και μίκες, είναι συγκεντρωμένοι στα πιο αδρόκοκκα κλάσματα ($> 10\mu\text{m}$). Επιπλέον κάποιοι από αυτούς τους μοντμοριλλονίτες περιέχουν μεγάλα ποσά του Fe_2O_3 (Grim & Güven, 1978).

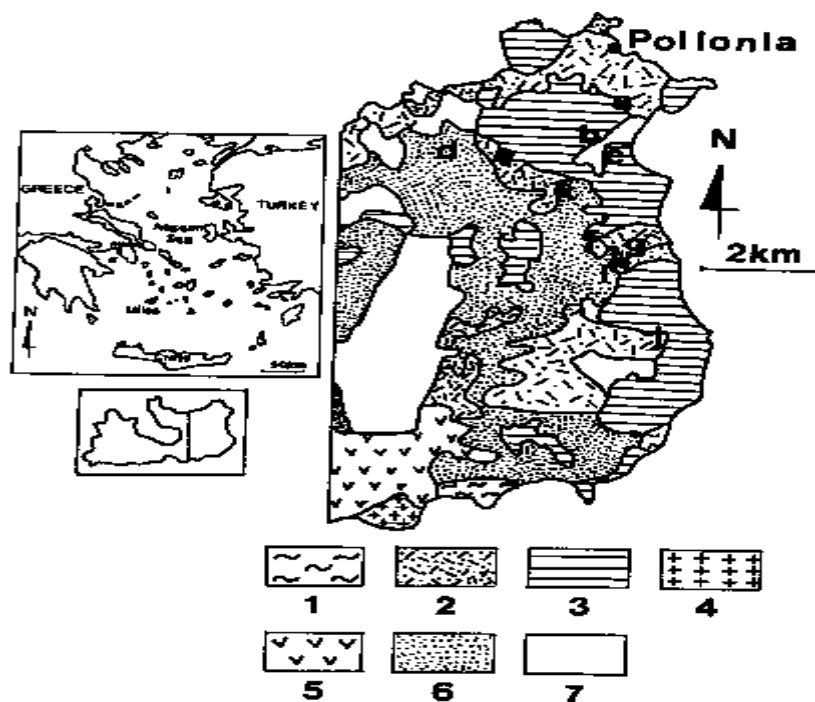
2.2.3 Ελλάδα

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 (Χρηστίδης, 2000).

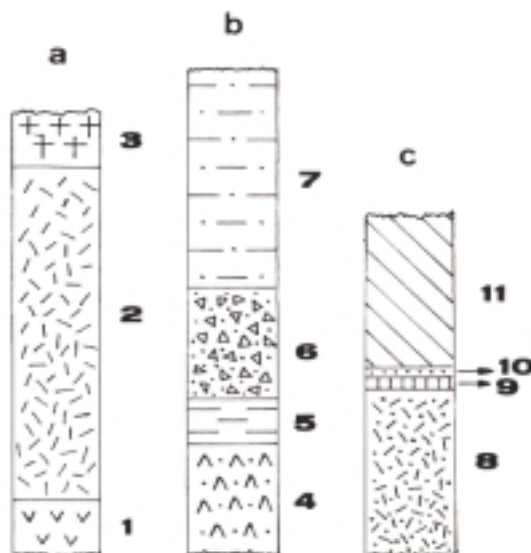
Οι αποθέσεις μπεντονίτη της ανατολικής Μήλου του Κατώτερου Πλειστόκαινου μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες σύμφωνα με τη γεωγραφική θέση τους (Σχήμα 2.4). Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει τις αποθέσεις Άσπρο Χωριό, Τσαντίλι και Ζουλιάς, η δεύτερη τις αποθέσεις Αγκεριά και Κουφή, και η τρίτη τις αποθέσεις Άνω Κομιά, Κάτω Κομιά, Ρέμα, Γαρυφαλάκαινα και Μαυρογιάννης. Μεταξύ των αποθέσεων της δεύτερης και της τρίτης ομάδας, υπάρχει η απομονωμένη απόθεση Αγριλιές, η οποία δεν μπορεί να ενσωματωθεί σε κάποια από τις τρεις προαναφερθείσες ομάδες.

Σχήμα 2. 4: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής δειγματοληψίας (Christidis, Scott & Markopoulos, 1995).



- 1 = μεταμορφικό υπόβαθρο
- 2 = πυροκλαστικά Κατώτερου Πλειστόκαινου
- 3 = δόμοι λάβας Κατώτερου Πλειστόκαινου
- 4 = δόμος λάβας του Χαλέπα (Κατώτερο Πλειστόκαινο)
- 5 = ρυολιθικό σύμπλεγμα της Φυρίπλακας
- 6 = προϊόντα φρεατικής δραστηριότητας Τεταρτογενούς ηλικίας
- 7 = ιζήματα Τεταρτογενούς
- α = Ζουλιάς
- β = Άσπρο χωριό
- γ = Τσαντίλι

Οι αποθέσεις είναι στρωματοειδείς και οι περισσότερες από αυτές είναι σύνθετες, αποτελούνται δηλαδή από περισσότερους από έναν ξεχωριστούς ορίζοντες μπεντονίτη (Σχήμα 2.5), που έχουν είτε διαφορετικά λιθολογικά χαρακτηριστικά είτε το διαφορετικό χρώμα (η απόθεση Ζουλίας αποτελείται από δέκα διαφορετικούς ορίζοντες μπεντονίτη). Το πάχος των εκτεθειμένων μετώπων κυμαίνεται από 10 έως 40 μέτρα. Οι μπεντονίτες της πρώτης και δεύτερης ομάδες 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 της απόθεσης Αγριλιές έχουν ανοιχτό γκρίζο ή υπόλευκο χρώμα. Όλες οι αποθέσεις κοκκινωπές ή/και κιτρινωπές κηλίδες, λόγω της παρουσίας σιδηρούχων οξειδίων και σουλφιδίων αντίστοιχα.



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

Τα ανώτερα όρια των μπεντονιτικών αποθέσεων 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 και τοπιολογικά χαρακτηριστικά τους δείχνουν ότι οι αποθέσεις 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. Παρόλα αυτά δεν είναι σίγουρο αν τα μητρικά πετρώματα εξερράγησαν υπογείως ή στο θαλασσινό νερό. Οι περισσότεροι μπεντονίτες χαρακτηρίζονται από λατυποπαγή σύσταση που μοιάζει με υαλοκλαστίτη.



Εικόνα 2. 1: Κοιτάσματα μπεντονίτη στο νησί της Μήλου

Οι περισσότερες αποθέσεις 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 απόθεση Αγριλιές). Ο οπάλιος που βρίσκεται στα κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζεται σε διάφορα στρωματογραφικά επίπεδα αλλά, κυρίως στις υψηλότερες μονάδες. Αυτό δεν αποτελεί ένδειξη μιας γενικής μετακίνησης του ελεύθερου πυριτίου προς τα κάτω (Christidis, Scott & Markopoulos, 1995).

Οι αποθέσεις των μπεντονιτών της Μήλου προέρχονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από υδροθερμική εξαλλοίωση, πράγμα που αποδεικνύεται από την ύπαρξη φλεβών γύψου και βαρίτη, δομές stockwork που χαρακτηρίζονται από μετασωματισμό θείου, πυριτίωση και ηφαιστειακές περιοχές θερμών πηγών με ατμούς, οι οποίες είναι ακόμα ενεργές.

Ο μπεντονίτης της Μήλου είναι ασβεστούχος, με κύριο ορυκτολογικό συστατικό το σμεκτίτη, μοντοριλλονίτη και βειδελλίτη, σε ποσοστό που κατά θέσεις ξεπερνά το 95%, ο οποίος φέρει ως ανταλλάξιμα κατίοντα κυρίως ασβέστιο με αρκετό μαγνήσιο ή περισσότερο μαγνήσιο και νάτριο από ότι ασβέστιο (Χρηστίδης, 1992). Από ορυκτολογικές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι ο διοκταεδρικός σμεκτίτης είναι το κυρίαρχο συστατικό όλων των αποθέσεων. Με εξαίρεση την απόθεση Τσαντίλι, οι πλαγιοκλαστικοί άστριοι είναι άφθονοι στην πρώτη και δεύτερη ομάδα, ενώ στις υπόλοιπες αποθέσεις παρατηρούνται σε μικρότερη ποσότητα. Επιπλέον οι καλιούχοι άστριοι είναι άφθονοι στην τρίτη ομάδα και την απόθεση Τσαντίλι. Εκτός από το σμεκτίτη, ως δευτερογενείς φάσεις των αποθέσεων των μπεντονιτών είναι ο καολινίτης, το ασβεστίτης και οι ζεόλιθοι (κλινοπτιλολίτης και μορντενίτης). Ως σύνδρομα ορυκτά απαντούν θειικά άλατα και σουλφίδια (σιδηροπυρίτης ή/και μαρκασίτης), τα οποία συγκεντρώνονται συχνά στις φλέβες. Ο κλινοπτιλολίτης και ο μορντενίτης συναντώνται στις αποθέσεις καταθέσεις Ζουλιάς, Αγκεριά και Γαρυφαλάκαινα. Ο κλινοπτιλολίτης χαρακτηρίζεται ως "ενδιάμεσος". Οι ομάδες 1 και 2 είναι σαφώς χωρισμένες από την ομάδα 3 και την απόθεση Αγριλίες που περιέχουν άφθονες φάσεις πυριτίου. Άλλα συστατικά του μπεντονίτη είναι άστριοι, χριστοβαλίτης, αλλουσίτης, μαρμαρυγίες, σιδηρίτης, ανκερίτης, γύψος, βαρύτης, αλουνίτης.

Τα σμεκτιτικά κρύσταλλα εμφανίζονται υπό μορφή κυματιστών νιφάδων, σχηματίζοντας χαρακτηριστικές κυψελωτές δομές, οι οποίες μπορεί να οφείλονται στην αφυδάτωση των δειγμάτων στο κενό. Οι σμεκτιτικές νιφάδες 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 παγιόκλαστα, πράγμα που επίσης έχει οδηγήσει σε ψευδόμορφες δομές.

Τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων μπεντονίτη της Μήλου δείχνουν ότι μπορεί να μην έχουν προέλθει από έναν κοινό πρόδρομο. 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 αυθεντικών καλιούχων αστρίων δείχνει ότι οι μπεντονίτες της Μήλου έχουν σχηματιστεί πιθανώς σε χαμηλή θερμοκρασία. Ο μεγάλος όγκος των

αποθέσεων, η σχεδόν πλήρης εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε σμεκτίτη και η έκπλυση του νατρίου, του καλίου και του ασβεστίου δείχνουν μία ογκώδη ρευστή ροή και πολύ νερό. Εντούτοις, δεν είναι σαφές γιατί η ρευστή ροή επικράτησε κατά τη διάρκεια της εξαλλοίωσης.

Οι πρόδρομοι των αποθέσεων των ομάδων 2 και 3 ήταν πιθανώς πυροκλαστικές ροές, η θερμοκρασία των οποίων σε υπεδάφειες συνθήκες κυμαίνεται από 300 έως 850° C, σύμφωνα 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 υπόγειας 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 δείχνει τις υποθαλάσσιες εκρήξεις.

Η εξαλλοίωση είναι πιθανό να ελέγχθηκε από μια ζωηρή αντίδραση μεταξύ ενός σχετικά θερμού υαλώδους πετρώματος και του κρύου θαλασσινού νερού. Μια βαθμιαία μεταβολή της θερμοκρασίας καθιερώθηκε διευκολύνοντας τη ρευστή ροή και τη μετανάστευση των χημικών στοιχείων που υπέστησαν έκπλυση. Η θερμοκρασία, τουλάχιστον κατά τη διάρκεια της πτώσης του καλιούχου αστρίου, ήταν πολύ χαμηλή δείχνοντας μια πιθανή 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 ιαροσίτης, ο αλουνίτης/νατροαλουνίτης, τα οποία αντικαθιστούν τον πυρίτη ή εμφανίζονται σε φλεβίδια, που είναι σταθερά στα όξινα περιβάλλοντα με υψηλή δραστηριότητα θεικού άλατος, είναι σε διαφωνία με τις φυσικοχημικές συνθήκες που καθορίζουν τους τομείς σταθερότητας των σμεκτιτών και του καλιούχου αστρίου. Επίσης, ο σμεκτίτης αντικαθίσταται συνήθως από απομονωμένα κρύσταλλα ή "φυλλάκια" καλά κρυσταλλωμένου καολινίτη ή/και του βελονοειδούς αλλουσίτη στους περισσότερους μπεντονίτες, τα οποία είναι χαρακτηριστικά υδροθερμικά ορυκτά που σχηματίζονται σε σχετικά όξινες συνθήκες σε παρόμοιες περιβάλλοντα στην Κίμωλο. Επιπλέον τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των αποθέσεων και η έλλειψη των συστηματικών ζωνών εξαλλοίωσης, που βρίσκονται στην ογκώδη αργιλική εξαλλοίωση των δειγμάτων τύπου Κουρόκο, δείχνει ότι η υδροθερμική εξαλλοίωση μπορεί να μην είναι ο κύριος

παράγοντας, ο οποίος μετέτρεψε τα μητρικά ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα σε μπεντονίτες, αλλά μπορεί να είναι ένα χωριστό, πιο πρόσφατο 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. Πάντως η Ελλάδα είναι η δεύτερη παραγωγός χώρα στο κόσμο μετά τις Η.Π.Α, με παραγωγή που υπερβαίνει τον 1 εκατ. τόνους / έτος (Χρηστίδης, 2000).

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. Από αυτούς τους μπεντονίτες, οι σπουδαιότεροι συναντώνται, βορειοανατολικά του νησιού, στις περιοχές των Λουτρών και των Πράσων (Μαρκόπουλος & Χρηστίδης, 1982) και στα νότια στην περιοχή της Φανάρας. Από τα παραπάνω κοιτάσματα μόνο αυτό των Πρασών, που είναι λευκός μπεντονίτης υψηλής ποιότητας, υφίσταται σήμερα εκμετάλλευση.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

3.1 Γενικά

Πολλές βιομηχανικές και χημικές εφαρμογές των σμεκτιτικών αργίλων, εξαρτώνται από μια ή και περισσότερες από τις ιδιότητες αυτής της ομάδας ορυκτών. Οι πολυάριθμες χρήσεις και το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα σμεκτιτικά αργιλικά ορυκτά οφείλονται στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, πολλές από τις οποίες δεν επιδεικνύονται άλλα γνωστά ορυκτά. Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που επιδεικνύουν οι σμεκτιτικές άργιλοι είναι αποτέλεσμα:

- ❖ του εξαιρετικά μικρού κρυσταλλικού μεγέθους
- ❖ της ποικιλίας ως προς τη χημική τους σύσταση
- ❖ των δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη χημική τους σύσταση
- ❖ της μεγάλης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων
- ❖ της μεγάλης χημικά ενεργής ειδικής επιφάνειας
- ❖ της ποικιλίας των τύπων των ανταλλάξιμων ιόντων και του φορτίου επιφανείας
- ❖ των αλληλεπιδράσεων με ανόργανα και οργανικά υγρά

Παρακάτω θα αναφερθούν μόνο οι σημαντικότερες, για τις βιομηχανικές και χημικές εφαρμογές, ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων (Odom, 1984).

3.2 Δομή κρυστάλλου και χημική σύνθεση

Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη έχουν δομή πλέγματος παρόμοια με αυτή των μαρμαρυγιών, με τη διαφορά ότι οι δεσμοί μεταξύ των κρυστάλλων τους αποδυναμώνονται λόγω των εσωτερικών χημικών αντικαταστάσεων. Οι σμεκτίτες αποτελούνται από στοιβάδες αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου, μέσα στις οποίες διάφορα θετικά φορτισμένα κατιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις. Σε ένα διδιάστατο σχηματικό διάγραμμα μιας τέτοιας δομής, τα τέσσερα στρώματα ατόμων οξυγόνου καθορίζουν τις ανώτερες και κατώτερες τετραεδρικές στοιβάδες που περιέχουν τετρασθενή (Si) και τρισθενή κατιόντα (Al^{+3} και σπάνια Fe^{+3}). Οι οκταεδρικές στοιβάδες μπορεί να περιέχουν τρισθενή κατιόντα (Al, Fe), δισθενή κατιόντα (Fe, Mg), δισθενή και τρισθενή κατιόντα μαζί ή δισθενή και μονοσθενή (Li) κατιόντα μαζί. Η παρουσία μίας τετραεδρικής στοιβάδας και μιας οκταεδρικής

στοιβάδας είναι η βάση για την κατάταξη των σμεκτιτικών δομών σε φυλλοπυριτικές 2:1. Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό διαφοροποιεί το σμεκτίτη από τον καολινίτη, που περιέχει μία τετραεδρική και μία οκταεδρική στοιβάδα και από το χλωρίτη, που περιέχει δύο τετραεδρικές και δύο οκταεδρικές στοιβάδες. Οι αργιλικές δομές ιλλίτη είναι παρόμοιες με τις σμεκτιτικές αργιλικές δομές με τη διαφορά ότι στον ιλλίτη οι παρακείμενες τετραεδρικές στοιβάδες συνδέονται μέσω ιόντων καλίου που δεν είναι ανταλλάξιμα.

Οι σμεκτιτικές δομικές μονάδες 2:1 είναι χωρισμένες από τα χαλαρά στρώματα των συγκρατημένων ένυδρων κατιόντων. Αυτά τα κατιόντα υπάρχουν για να ισορροπούν την αρνητικά φορτισμένη δομή που προκύπτει από τις εσωτερικές υποκαταστάσεις του πυριτίου από τρισθενή κατιόντα στις τετραεδρικές στοιβάδες και ειδικά από τις υποκαταστάσεις τρισθενών και δισθενών στοιχείων από δισθενή και μονοσθενή στοιχεία στην οκταεδρική στοιβάδα. Η επιφάνεια των ενδοστρωματικών θέσεων και η ενυδάτωση των κατιόντων μεταξύ των σμεκτιτικών δομικών μονάδων είναι μια μοναδική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων.

Τα μέλη της ομάδας των σμεκτιτών διακρίνονται από τα είδη και τη θέση των κατιόντων στις τετραεδρικές και οκταεδρικές στοιβάδες. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των σμεκτιτικών ορυκτών και οι χημικοί τους τύποι.

Πίνακας 3. 1: Χημική σύνθεση των πιο γνωστών σμεκτιτικών αργιλικών ορυκτών (Brindley & Brown, 1980)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1	
Διοκταεδρικοί σμεκτίτες	Δομικοί τύποι
Μοντμοριλλονίτης	$M_y^+ nH_2O (Al_{2y}Mg_y) Si_4O_{10}(OH)_2$
Βεϊδελλίτης	$M_x^+ nH_2O Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
Νοντρονίτης	$M_x^+ nH_2O Fe_2^{+3}(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
Τριοκταεδρικοί σμεκτίτες	Δομικοί τύποι
Σαπωνίτης	$(M_{x-y}^+ nH_2O) (Mg_{3-y}(AlFe)_y) Si_{4-x}Al_xO_{10}(OH)_2$
Εκτορίτης	$(M_y^+ nH_2O) (Mg_{3-y}Li_ySi_4)O_{10}(OH)_2$

Αυτή η ταξινόμηση είναι βασισμένη στην κρυσταλλική δομή και στη χημική σύσταση. Σε μία δομική μονάδα που περιέχει δέκα ιόντα οξυγόνου και δύο υδροξυλίου, υπάρχουν τέσσερις θέσεις τετραεδρικών κατιόντων και τρεις θέσεις οκταεδρικών κατιόντων. Όταν τα δύο τρίτα των οκταεδρικών θέσεων καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα, οι δομές χαρακτηρίζονται ως

διοκταεδρικές, ενώ όταν καταλαμβάνονται και οι τρεις οκταεδρικές θέσεις από δισθενή κατιόντα, οι δομές χαρακτηρίζονται τριοκταεδρικές. Οι σμεκτιτικοί άργιλοι έχουν πρόσθετες δομικές και χημικές διαφορές, που δημιουργούνται από αντικαταστάσεις του πυριτίου από αργίλιο στις τετραεδρικές θέσεις.

Στο διοκταεδρικό μοντμοριλλονίτη το δομικό φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Al^{+3} από Mg^{+2} στην οκταεδρική στοιβάδα, ενώ στο διοκταεδρικό βεϊδελλίτη και στον τριοκταεδρικό σαπωνίτη, το φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Si^{+4} από Al^{+3} στην τετραεδρική στοιβάδα. Στον εκτορίτη, που είναι επίσης τριοκταεδρικός, το φορτίο προέρχεται από την αντικατάσταση του Mg^{+2} από Li^{+} στην οκταεδρική στοιβάδα. Τέλος στον πλούσιο σε σίδηρο νοντρονίτη, όπως και στο βεϊδελλίτη, το φορτίο κρυσταλλικής δομής προέρχεται από την αντικατάσταση του Si^{+4} από Al^{+3} και/ ή Fe^{+3} στην τετραεδρική στοιβάδα.

Το αρνητικό φορτίο κρυσταλλικής δομής είναι χαρακτηριστικό για όλους τους σμεκτίτες και μπορεί να κυμανθεί από 0,2 έως 0,66 φορτία / Si_4O_{10} .

Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από τα κατιόντα, που παρεμβάλλονται μεταξύ των δομικών μονάδων στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τα κατιόντα αυτά είναι συνήθως μέταλλα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και είναι ενυδατωμένα, όπως και η επιφάνεια των ενδοστρωματικών θέσεων. Μπορούν ν' ανταλλάγουν και να συνεισφέρουν στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Odom, 1984).

3.3 Κρυσταλλικό μέγεθος και ειδική επιφάνεια

Σύμφωνα με τους Grim & Güven (1978), το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 2 μm με μέσο μέγεθος περίπου 0,5 μm . Από άποψη μορφολογίας, οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδείς ή ινώδεις. Επίσης οι Grim & Güven (1978) ταξινομούν τους διάφορους τύπους των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά ή τη μορφή των μεμονωμένων κρυσταλλιτών και τη διευθέτησή τους σε αυτά, στις ακόλουθες κατηγορίες:

- ❖ Σφαιροειδή συσσωματώματα (τύπος-Otay). Αυτά αποτελούνται από τυχαία διατεταγμένα μικροσκοπικά σφαιρίδια.
- ❖ Συσσωματώματα (τύπος-Cheto), που αποτελούνται από μεμονωμένους κρυσταλλίτες σμεκτίτη και μοιάζουν με εύκαμπτες ινώδεις μονάδες (mossy),

τα οποία φαίνεται να σχηματίστηκαν από ελικοειδή εξαιρετικά λεπτά στρώματα ή ταινίες. Τυπικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας απαντούν στους μπεντονίτες από το Cheto της Αριζόνα.

- ❖ Ελασματοειδή συσσωματώματα που απαρτίζονται από σμεκτιτικούς κρυστάλλους. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά αυτών των κρυστάλλων και τον τρόπο με τον οποίο στοιβάζονται, τα ελασματοειδή συσσωματώματα διακρίνονται σε:

- ◆ Φυλλοειδή συσσωματώματα. Αυτά αποτελούνται από μεμονωμένα φυλλάρια, τα οποία είναι διπλωμένα και θρυμματισμένα χαλαρά στοιβαγμένα μεταξύ τους. Αυτά τα εύκαμπτα λεπτά στρώματα που συχνά διακλαδίζονται και συστρέφονται, δίνουν φυλλοειδή εμφάνιση στα συσσωματώματα. Το γεγονός αυτό μπορεί μερικώς να προκαλείται από τη διαδικασία ξήρανσης κατά την προετοιμασία των δειγμάτων. Τυπικά παραδείγματα φυλλοειδών συσσωματωμάτων συναντώνται στους μπεντονίτες του Γουαϊόμινγκ.
- ◆ Συμπαγή ελασματοειδή συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα αυτά σχηματίζονται από μεμονωμένα αλλοτριόμορφα φυλλάρια (τύπου-S). Τυπικά παραδείγματα συμπαγών ελασματοειδών συσσωματωμάτων συναντώνται στους μπεντονίτες του Γουαϊόμινγκ.
- ◆ Δικτυωτά συσσωματώματα (τύπου-Santa Rita). Αυτά αποτελούνται από ευεδρικά φυλλάρια που σχηματίζουν πλέγματα. Τυπικά παραδείγματα αυτών των συσσωματωμάτων συναντώνται στους μπεντονίτες της Santa Rita.

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 σμεκτιτών, 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 ιξώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση.

Οι φυσικοί σμεκτίτες, 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 (Odom, 1984).

Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (μικκύλια) και την περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη, η εξωτερική επιφάνεια των μπεντονιτών κυμαίνεται μεταξύ 30-100m²/g. Η εσωτερική επιφάνεια, η οποία γίνεται προσιτή μέσω διεργασιών διόγκωσης, κυμαίνεται μεταξύ 400-700m²/g και προσδιορίζεται συνήθως μέσω απορρόφησης οργανικών μορίων, ενώ η μέγιστη εσωτερική επιφάνεια ενός κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη υπολογίζεται σε 760m²/g (Κωστάκης, 1994).

3.4 Ανταλλάξιμα ιόντα και ιοντοεναλλαγή

Η παρουσία ανταλλάξιμων κατιόντων, που προσροφώνται αρχικά στις ενδοστρωματικές επιφάνειες, είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτικών αργίλων. Τα πιο συνηθισμένα ανταλλάξιμα ιόντα είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το νάτριο και το υδρογόνο, ενώ σε μερικούς σμεκτίτες εμφανίζονται και μικρές ποσότητες καλίου και λιθίου. Τα πιο σημαντικά κοιτάσματα μπεντονιτών, περιέχουν ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο, ενώ το νάτριο ή το υδρογόνο απαντούν λιγότερο συχνά. Οι χημικές ιδιότητες του ασβεστίου και του μαγνησίου είναι παρόμοιες, προφανώς επειδή τα ιόντα αυτά έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά ενυδάτωσης. Αν και κατά κανόνα το ασβέστιο και το μαγνήσιο εμφανίζονται μαζί, σε ορισμένες σμεκτιτικές αργίλους μπορεί το ανταλλάξιμο μαγνήσιο να είναι άφθονο, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις το ποσό του ανταλλάξιμου μαγνησίου μπορεί και να ξεπερνά το ποσό του ανταλλάξιμου ασβεστίου (Odom, 1984).

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σχετικά καθαρών σμεκτιτικών αργίλων κυμαίνεται από 70 έως 130 meq /100g (Odom, 1984). Σε ένα μοντμοριλλονίτη τα

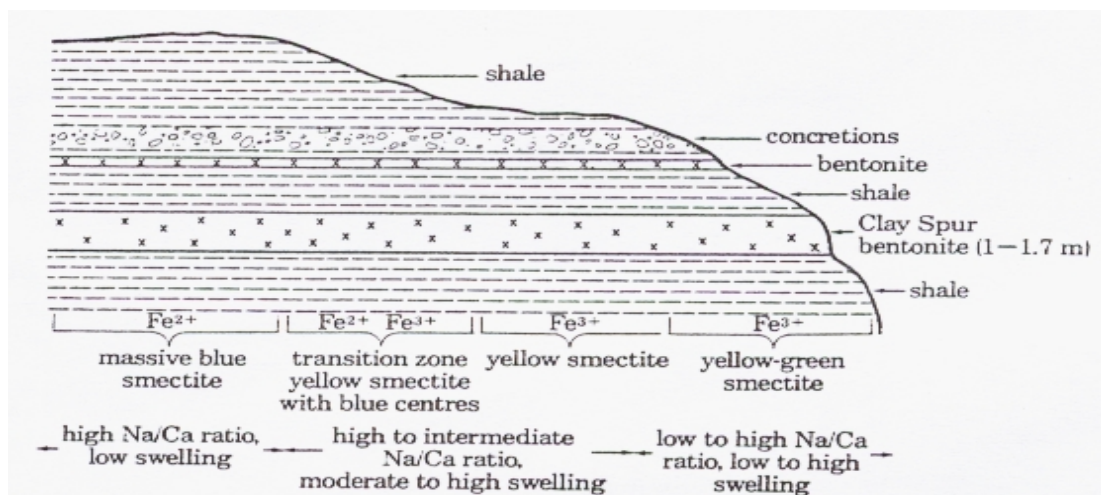
κατιόντα, που βρίσκονται μεταξύ των στρώσεων της κρυσταλλικής δομής του, μπορούν ν' ανταλλάγουν από άλλα ανόργανα και οργανικά κατιόντα και η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται ανάλογα με το ηλεκτροστατικό φορτίο των στρώσεων. Για παράδειγμα σε έναν τυπικό σμεκτίτη (μπεντονίτη), ο οποίος έχει φορτίο στρώσεων ίσο με 0,30 φορτία / $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι 80-85 meq / 100g.

Εκτός από τα κατιόντα μεταξύ των στρώσεων, μπορεί να είναι δεσμευμένα κατιόντα και στα πλευρικά όρια των κρυστάλλων, εξαιτίας θραυσμένων δεσμών. Με αυξανόμενο το pH δημιουργούνται, στα πλευρικά όρια ενός κρυστάλλου φυλλοπυριτικού ορυκτού, αρνητικά φορτία, τα οποία είναι ικανά να δεσμεύουν κατιόντα. Η ποσότητα των κατιόντων που δεσμεύονται στις ακμές των κρυστάλλων εξαρτάται έτσι από το pH, ενώ η συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι ως επί το πλείστον υψηλότερη από ότι η ικανότητα της ανταλλαγής των κατιόντων μεταξύ των στρώσεων (Κωστάκης, 1994).

Σύμφωνα με τους Weaver & Pollard (1973), η συνολική ικανότητα ανταλλαγής ιόντων των σμεκτιτικών αργίλων, οφείλεται κατά 80% περίπου στα φορτία που προκύπτουν από τη δομική αντικατάσταση 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 σμεκτίτες, είναι συνήθως μικρότερη από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ίδιου του σμεκτίτη. Στην περίπτωση όπου η ποσότητα ανταλλάξιμων ιόντων υπερβαίνει την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του σμεκτίτη, η παρουσία διαλυτών αλάτων πρέπει να δημιουργήσει ερωτηματικά.

Τα ανταλλάξιμα ιόντα που συνδέονται με τις σμεκτιτικές αργίλους είναι εύκολο να αναπληρωθούν. Το νάτριο, εξαιτίας του σθένους του, αντικαθίσταται εύκολα από το ασβέστιο και το μαγνήσιο, με αποτέλεσμα οι σμεκτιτικές 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 (Σχήμα 3.2). Το ασβέστιο και το μαγνήσιο προήλθαν από υπερκείμενους σχιστόλιθους ή ασβεστόλιθους. Η ποσότητα του ασβεστίου και του μαγνησίου στο σμεκτίτη αυξάνεται καθώς το πάχος του υπερκειμένου 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 σμεκτιτικές αργίλους.



Σχήμα 3. 1: Διαγραμματική απεικόνιση του μπεντονιτικού κοιτάσματος «Clay Spur» στο Γουαϊόμινγκ, στο οποίο φαίνονται η διακυμάνσεις στο χρώμα, την οξείδωση του σιδήρου, την αναλογία των ανταλλάξιμων ιόντων και τη διόγκωση. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται στην επίδραση του υπόγειου νερού και σχετίζονται με το πάχος του υπερκείμενου στρώματος και το ιονικό περιεχόμενο (Odom, 1984).

Ο ρόλος των ανταλλάξιμων ιόντων στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων είναι καθοριστικός. Για παράδειγμα, οι σμεκτιτικοί 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 σμεκτιτικών κρυστάλλων και έτσι να οδηγήσει σε υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, δηλαδή υψηλό φυσικό ιξώδες. Αντίθετα, σμεκτίτες με παρόμοιο χημισμό, αλλά με ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν μικρό βαθμό διόγκωσης.

Τα ανταλλάξιμα ιόντα των σμεκτιτικών αργίλων καθορίζονται συνήθως από τη χημική σύνθεση του μητρικού πετρώματος, αν η γένεση τους οφείλεται σε εξαλλοίωση, ή από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα όταν ο σχηματισμός οφείλεται σε ιζηματογένεση. Η περιεκτικότητα, σε ανταλλάξιμα κατιόντα, των

σμεκτιτικών αργίλων που σχηματίστηκαν από εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού, το οποίο αποτέθηκε σε θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να επηρεαστεί κατά δεύτερο λόγο από τα ιόντα των διαλυμάτων των πόρων (Odom, 1984).

3.5 Ενυδάτωση και διόγκωση

Οι ιδιότητες της ενυδάτωσης και της αφυδάτωσης των ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτικών αργίλων είναι πολύ σημαντικές για διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές. Παρά το γεγονός ότι η ενυδάτωση και η αφυδάτωση εμφανίζονται ανεξάρτητα από τον τύπο του ανταλλάξιμου κατιόντος, ο βαθμός ενυδάτωσης εξαρτάται από:

- ❖ το είδος του ανταλλάξιμου ιόντος
- ❖ το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων
- ❖ την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής των παρακείμενων πυριτικών φύλλων

Η ενυδάτωση των ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτικών αργίλων, που πραγματοποιείται όταν αυτές υποβάλλονται σε αυξανόμενα επίπεδα σχετικής υγρασίας, λαμβάνει χώρα κατά στάδια. Σε υψηλά επίπεδα υγρασίας, ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, μπορεί να γίνει προσρόφηση μεταξύ ενός και τεσσάρων στρωμάτων από μόρια νερού. Τα μόρια νερού (ή τα μόρια οργανικών υγρών) διευθετούνται με έναν ιδιαίτερα συστηματοποιημένο τρόπο, μόνο όταν προσροφώνται μερικά στρώματα ύδατος (Odom, 1984).

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

- ❖ το μέγεθος του αρνητικού φορτίου της ενδοστρωματικής επιφάνειας του αργλικού ορυκτού
- ❖ τα ανταλλάξιμα κατιόντα, που εμφανίζονται μεταξύ των ενδοστρωματικών επιφανειών και ισορροπούν το ολικό αρνητικό φορτίο
- ❖ η αλληλεπίδραση των μορίων του νερού (ή άλλων ουδέτερων μορίων) με τα κατιόντα και την ενδοστρωματική επιφάνεια του αργλικού 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 σμεκτίτες 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 σμεκτιτών επειδή παίζει σημαντικό ρόλο στη διόγκωση.

Ο τύπος των ανταλλάξιμων κατιόντων και η τάση τους να ενυδατώνονται επηρεάζουν τη διευθέτηση των μορίων νερού και το πάχος των προσανατολισμένων στρωμάτων νερού. Θεωρείται ότι πολυσθενή κατιόντα τείνουν να ενισχύσουν τη συνάφεια των πρώτων προσροφημένων στρωμάτων νερού. Καθώς όμως ολοένα και περισσότερα στρώματα νερού προσροφώνται, τα ιόντα αυτά φεύγουν από τις θέσεις τους ή ενεργούν με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνουν τη ρευστότητα του νερού. Εντούτοις τα μονοσθενή ιόντα, όπως το Na και το Li, τείνουν να ενισχύσουν τη συνάφεια των στρωμάτων νερού πιθανώς επειδή διαχωρίζονται από την επιφάνεια του στρώματος. Όσο καλύτερος είναι ο διαχωρισμός, τόσο λιγότερο διασπώνται τα ημικρυσταλλικά στρώματα νερού, με αποτέλεσμα αυτά τα ιόντα να είναι, στην πραγματικότητα, "διαλυμένα" στο νερό (Odom, 1984).

Οι White & Pichler (1959), διαπίστωσαν ότι σε αποξηραμένες σμεκτιτικές 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 σμεκτίτες 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 (Odom, 1984).

Γενικά, οι σμεκτίτες διογκώνονται με ιόντα νατρίου μεταξύ των στρώσεων, σε διαλύματα φτωχά σε ηλεκτρολύτες μέχρι τέτοια έκταση, ώστε η διόγκωση να φτάνει ακόμα και σε εκτεταμένο αποχωρισμό των φυλλάριων (οσμωτική διόγκωση). Με την προσθήκη νατρίου μεταβάλλεται το πάχος των μικκυλίων και έτσι στον εμπλουτισμένο σε νάτριο μπεντονίτη γίνεται πολύ μικρότερο από ότι στον αρχικό ασβεστούχο. Παρόλο που με τις τεχνολογικά υπολογίσιμες μεθόδους δεν είναι δυνατός ο πλήρης αποχωρισμός των πυριτικών στρώσεων, εντούτοις επιτυγχάνεται η μείωση του πάχους των αδρόκοκκων κρυστάλλων. Για το λόγο αυτό οι νατριούχοι μπεντονίτες μπορούν να σχηματίζουν πολύ ογκωδέστερη πηκτή (gel) από ότι οι ασβεστούχοι μπεντονίτες (Κωστάκης, 1994).

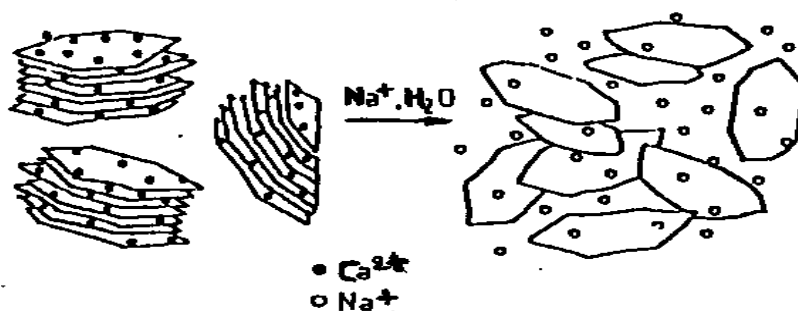
Συμπερασματικά, οι φυσικοί σμεκτιτικοί άργιλοι, ανάλογα με το είδος και την αναλογία των ανταλλάξιμων κατιόντων Ca και Mg, διακρίνονται σε αργίλους με υψηλή και χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Η πλειοψηφία των φυσικών σμεκτιτικών αργίλων έχουν ως κύρια ανταλλάξιμα κατιόντα ασβέστιο και μαγνήσιο και κατατάσσονται στις αργίλους με χαμηλή ικανότητα διόγκωσης. Απ' την άλλη, μερικοί σμεκτίτες 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.

Οι προσπάθειες να μετατραπούν οι ασβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες σε νατριούχους, είναι κοινή πρακτική στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη, όπου τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων σμεκτιτών είναι σπάνια. Η ανταλλαγή ιόντων πραγματοποιείται συνήθως κατά τη μίξη ένυδρου ανθρακικού άλατος (ανθρακικό άλας νατρίου) με ακατέργαστη υγρή άργιλο, που επιτυγχάνεται με διάφορες μηχανικές μεθόδους. Μόλις προστεθεί το ένυδρο ανθρακικό νάτριο, η άργιλος συσσωρεύεται για αρκετές ημέρες ή εβδομάδες έτσι ώστε να γίνει η μέγιστη δυνατή ανταλλαγή. Στην Ευρώπη, οι σμεκτιτικές άργιλοι συχνά "ενεργοποιούνται" μέσω διαφόρων μορφών εξώθησης. Εκτός από τη μίξη με ένυδρο ανθρακικό νάτριο, η εξώθηση επηρεάζει σημαντικά τη δύναμη συνάφειας της αργίλου, που καθιστά τις περισσότερες ενδοστρωματικές επιφάνειες προσιτές σε ανταλλαγή. Κύριοι στόχοι της ενεργοποίησης είναι η αύξηση της ενυδάτωσης και της διόγκωσης, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής.

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 (Odom, 1984).

3.6 Κολλοειδείς ιδιότητες

Όταν ορισμένοι σμεκτιτικοί άργιλοι προστίθενται σε πολύ μικρές ποσότητες στο νερό, η ενυδάτωση και οι χημικές τους ιδιότητες προκαλούν διαχωρισμό και διασκορπισμό των κρυστάλλων. Επιπλέον, η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού αναγκάζει τους κρυστάλλους να απωθούν ο ένας τον άλλο και λόγω του μικρού μεγέθους τους μπορεί να παραμένουν αιωρούμενοι στο υγρό, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η δημιουργία ενός κολλοειδούς συστήματος (Σχήμα 3.2). Οι ίδιες σμεκτιτικές άργιλοι όταν προστίθενται στο νερό σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (5-6%) μπορεί να αναγκάσουν το υγρό να αντιστέκεται στη ροή. Έτσι όταν αφαιρείται η διατμητική τάση στο υγρό τα σμεκτιτικά μόρια αναπτύσσουν συνήθως μια άκαμπτη δομή πηκτωμάτων. Η δυνατότητα ανάπτυξης υψηλού ιξώδους και θιξοτροπίας είναι μοναδικές ιδιότητες του φυσικού μοντμοριλλονίτη, του εκτορίτη και μερικών σαπωνιτικών αργίλων, που έχουν μεγάλες ποσότητες ανταλλάξιμου νατρίου. Αντίθετα οι ασβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες, δεν αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες, ούτε επιδεικνύουν θιξοτροπική συμπεριφορά ακόμα και όταν η περιεκτικότητα σε στερεό είναι πολύ υψηλή.



Σχήμα 3. 2: Δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων νατριούχων σμεκτιτών (Κωστάκης, 1984)

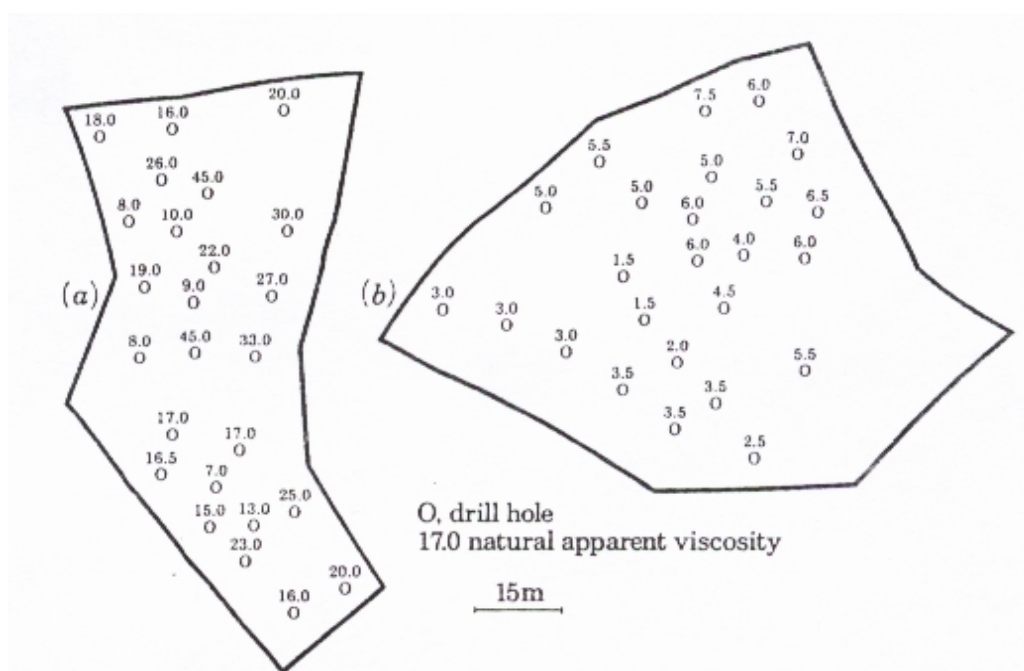
Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι σμεκτίτες οφείλεται κυρίως:

- ❖ στο μικρό μέγεθος των κρυστάλλων
- ❖ τη μεγάλη ειδική επιφάνεια

- ❖ την υψηλή ικανότητα να διασκορπίζονται
- ❖ και δευτερευόντως στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων

Η θιξοτροπία οδηγεί, λόγω της έλξης των αρνητικά φορτισμένων βασικών επιφανειών και των θετικών φορτίων που βρίσκονται στις άκρες των κρυστάλλων, στη δημιουργία μιας εσωτερικής δομής "card house". Ένα θιξοτροπικό σμεκτιτικό αργιλικό σύστημα μπορεί να μετατραπεί σε ένα ιξώδες σύστημα μέσω διάτμησης ή αναταραχής. Το ιξώδες και η θιξοτροπική συμπεριφορά είναι σημαντικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των πολφών γεωτρήσεων.

Το ιξώδες των σμεκτιτικών αργίλων μέσα σε μια ενιαία απόθεση ή ένα κοίτασμα μπορεί να παρουσιάζει ομοιομορφία ή έντονη διακύμανση. Το Σχήμα 3.3α δείχνει τις διακυμάνσεις του φαινομενικού ιξώδους σε διάφορες θέσεις ενός μικρού ορυχείου μπεντονίτη στα ανατολικά της πολιτείας Γουαϊόμινγκ των ΗΠΑ. Αντίθετα, η Σχήμα 3.3b δείχνει ότι σε ένα δεύτερο ορυχείο που βρίσκεται κοντά στο Belle Fourche, στη Νότια Ντακότα, το φαινομενικό ιξώδες του νατριούχου μοντμοριλλονίτη παρουσιάζει ομοιομορφία, αλλά είναι πολύ χαμηλότερο.



Σχήμα 3. 3: Διακυμάνσεις του φυσικού ιξώδους των υψηλής περιεκτικότητας νατριούχων σμεκτιτών σε διαφορετικά μεταλλεία α) στη βόρεια Ντακότα και β). στο Γουαϊόμινγκ. Τα νούμερα αντιπροσωπεύουν το φαινόμενο ιξώδες σε cp. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πολφούς με περιεκτικότητα 22.5 g/ 350 ml νερού με χρήση ιξωδομέτρου άμεσης ένδειξης (Odom, 1984).

Αυτές οι διαφορές στο φαινομενικό ιξώδες σχετίζονται, κατά πρώτο λόγο, με την ικανότητα που έχουν οι άργιλοι να διασκορπίζονται και δευτερευόντως με τη φυσική ιοντοεναλλαγή. Οι μοντμοριλλονίτες με υψηλό ιξώδες (Σχήμα 3.3α) συνήθως εμφανίζονται κάτω από σχετικά ρηχά υπερκείμενα στρώματα, έχουν κίτρινο χρώμα, δεδομένου ότι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{+2}) έχει οξειδωθεί σε τρισθενή (Fe^{+3}) και περιέχουν μερικά ανταλλάξιμα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, εξαιτίας των υπόγειων νερών, που έχουν αντικαταστήσει τα ιόντα νατρίου. Αντίθετα οι μοντμοριλλονίτες με χαμηλότερο και ομοιόμορφο, ως προς τις τιμές του, ιξώδες (Σχήμα 3.3 b), εμφανίζονται κάτω από υπερκείμενα στρώματα πάχους μεγαλύτερου των 10m, έχουν μεγάλη αναλογία νατρίου προς ασβέστιο και μαγνήσιο και έχουν μπλε ή πράσινο χρώμα, υποδεικνύοντας τη μικρή επίδραση του υπόγειου νερού ή της οξείδωσης που έχει πραγματοποιηθεί. Η συνδυασμένη δράση της ιοντοεναλλαγής και της οξείδωσης, που προκαλούνται από τα υπόγεια νερά, αυξάνει την ενυδάτωση και την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να διασκορπίζεται, με αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση του φυσικού του ιξώδους. Γενικά, η επιρροή της αντικατάστασης από ιόντα νατρίου στις κολλοειδείς ιδιότητες των ασβεστο-μαγνησιούχων σμεκτιτών είναι απρόβλεπτη και γι' αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική αξιολόγηση κάθε κοιτάσματος (Odom, 1984).

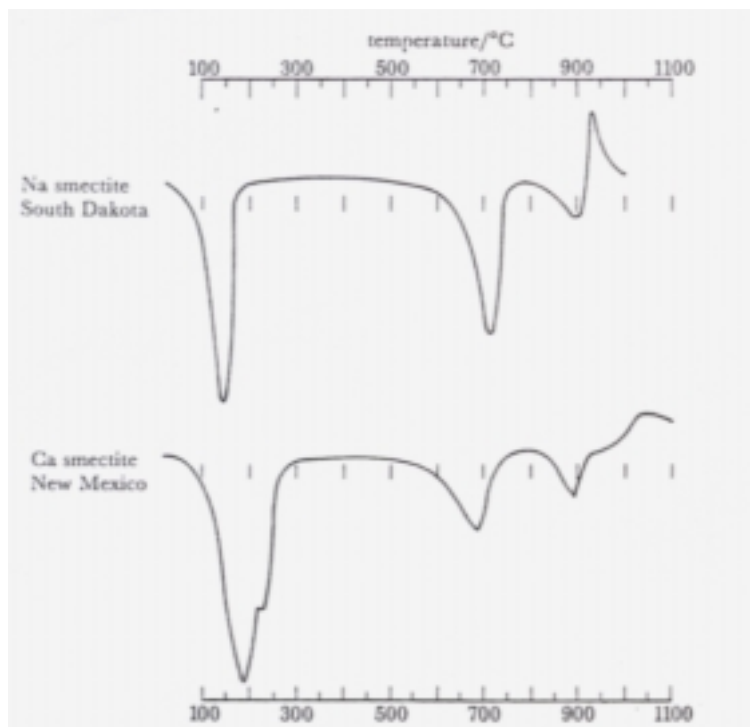
3.7 Αφυδάτωση και εκ νέου ενυδάτωση

Όταν οι σμεκτιτικοί άργιλοι θερμαίνονται χάνουν σταδιακά τόσο το προσροφημένο όσο και το κρυσταλλικό τους νερό. Η απώλεια του προσροφημένου νερού, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου είναι ενδοστρωματικό, λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-200 $^{\circ}\text{C}$). Η ποσότητα του προσροφημένου νερού που χάνεται και που είναι κατά ένα μεγάλο μέρος ελεύθερο, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη φύση των προσροφημένων κατιόντων, με την προϋπόθεση ότι πάντα η προεπεξεργασία των δειγμάτων είναι ίδια και σε μικρότερο βαθμό στη δομή του σμεκτίτη (Farmer & Russell 1971). Το προσροφημένο νερό χάνεται σε ένα μόνο στάδιο, όταν το νάτριο είναι το κύριο προσροφημένο κατιόν και μερικές φορές σε δύο στάδια, όταν τα κύρια προσροφημένα κατιόντα είναι το ασβέστιο και το μαγνήσιο (Σχήμα 3.4).

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διακυμάνσεις ως προς τη θερμοκρασία στην οποία χάνουν υδροξύλια ή νερό του πλέγματος. Οι διακυμάνσεις

αυτές οφείλονται κατά πρώτο λόγο στην κρυσταλλική δομή, τις δυνάμεις δεσμού κατιόντων-υδροξυλιόντων και τη χημική σύσταση, δεδομένου ότι η απώλεια υδροξυλιόντων προκαλεί καταστροφή της πυριτικής δομής (Odom, 1984).

Σε γενικές γραμμές, όταν οι σμεκτίτες θερμανθούν στους 550-800⁰C πραγματοποιείται αποχωρισμός των ριζών OH⁻ από την κρυσταλλική δομή. Πάνω από τους 800⁰C η δομή καταστρέφεται και σχηματίζεται σπινέλλιος, χαλαζίας και κατά περίπτωση γ- Fe₂O₃. Στους 1000⁰C αρχίζει να δημιουργείται υαλώδης φάση, η περιεκτικότητα σε σπινέλλιο αυξάνεται, ενώ ο χαλαζίας αρχίζει να μετατρέπεται σε χριστοβαλίτη. Τέλος σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους 1300⁰C) σχηματίζεται γυαλί και αρχίζει ο σχηματισμός και η κρυστάλλωση του μουλλίτη. Σε σμεκτίτες πλούσιους σε Mg δημιουργείται περίπου από τους 850⁰C, εκτός από σπινέλλιο και ενστατίτης (Mg₂[Si₂O₆]) αντί για μουλλίτη (Κωστάκης, 1994).



Σχήμα 3. 4: Διαφορική θερμική ανάλυση δειγμάτων, η οποία απεικονίζει το μονό στάδιο απώλειας του προσροφημένου νερού, που είναι χαρακτηριστικό για τους νατριούχους σμεκτίτες και τα δύο στάδια απώλειας του προσροφημένου νερού που συμβαίνει συχνά στους ασβεστούχους σμεκτίτες (Odom, 1984).

Μεταξύ των διοκταεδρικών σμεκτιτών, στους μοντμοριλλονίτες με χαμηλή αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο και μαγνήσιο και λόγω του ότι έχουν νάτριο ως κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν, η αφυδροξυλίωση αρχίζει βαθμιαία στους 550 ⁰C και τελειώνει στους 750 ⁰C, με αιχμή το θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ των 680-700

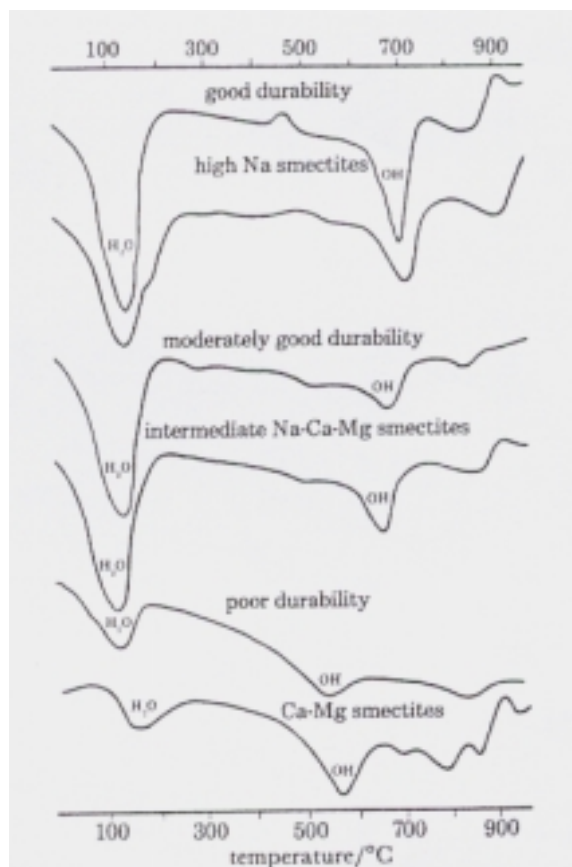
⁰C. Εκτεταμένη αντικατάσταση του αργιλίου από σίδηρο ή μαγνήσιο προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Για το νοντρονίτη η μέγιστη θερμοκρασία απώλειας υδροξυλίωντων είναι 500-600 ⁰C. Στον πλούσιο σε μαγνήσιο τριοκταεδρικό εκτορίτη, η απώλεια υδροξυλίου μπορεί να μην αρχίσει μέχρι τους 700⁰C, ενδεχομένως επειδή τα άτομα φθορίου, που αντικαθιστούν κάποιες υδροξυλιακές ομάδες, συγκρατούνται καλύτερα μέσα στη δομή του πλέγματος από ότι οι ίδιες οι υδροξυλιακές ομάδες (Odom, 1984). Άλλοι παράγοντες, που παίζουν κάποιο ρόλο στη θερμοκρασία απώλειας των υδροξυλίων των σμεκτιτών, είναι η ανάμιξη δύο σμεκτιτών διαφορετικής σύστασης ή δομής (Grim & Kulbicki, 1961) και ενδεχομένως οι ατέλειες της δομής (Greene - Kelly, 1957).

Όταν όλο το προσροφημένο νερό αφαιρείται από τις σμεκτιτικές άργιλους, παρατηρείται μία τάση για εκ νέου ενυδάτωση. Η ποσότητα του νερού που θα ανακτηθεί εξαρτάται από το επίπεδο της σχετικής υγρασίας και τις ιδιότητες της άργιλου. Οι σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο ασβέστιο και μαγνήσιο ενυδατώνονται εκ νέου συνήθως γρηγορότερα και σε χαμηλότερη σχετική υγρασία από τους σμεκτίτες που περιέχουν ανταλλάξιμο νάτριο. Αυτή η επίδραση οφείλεται στις ιδιότητες ενυδάτωσης των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Επίσης, η αναλογία και η ποσότητα υγρασίας που μπορεί να προσροφήσει ένας ασβεστο-μαγνησιούχος σμεκτίτης φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερες όταν η αντικατάσταση του αργιλίου από μαγνήσιο στο οκταεδρικό στρώμα είναι υψηλή. Οι ασβεστο-μαγνησιούχοι σμεκτίτες από το Cheto της Αριζόνα, έχουν αυτό το χαρακτηριστικό και ενυδατώνονται εκ νέου γρήγορα σε χαμηλά σχετικά επίπεδα υγρασίας (40 %). Εξαιτίας αυτής της γρήγορης ενυδάτωσης καθώς και των ιδιοτήτων του, ο σμεκτίτης από το Cheto χρησιμοποιείται εκτενώς ως ξηραντικό υλικό.

Όταν οι σμεκτιτικοί άργιλοι δε θερμαίνονται πολύ επάνω από τους 200⁰C, οι περισσότεροι από αυτούς ενυδατώνονται εκ νέου. Παρόλα αυτά, ορισμένες ιδιότητες, όπως η διόγκωση ή/και η ικανότητα διασποράς σε αιώρημα, έχουν ήδη επηρεαστεί από τη θέρμανση και παραμένουν οι ίδιες. Για να διατηρηθούν οι αρχικές ιδιότητες δεν πρέπει να απομακρυνθεί πλήρως το προσροφημένο ενδοστρωματικό νερό και γι' αυτό σε βιομηχανικό επίπεδο η περιεκτικότητα του προσροφημένου νερού σπάνια μειώνεται κάτω από 8%.

Παρουσία υδατικού διαλύματος, οι σμεκτιτικές άργιλοι ενυδατώνονται εκ νέου γενικά μέχρι ενός ορισμένου βαθμού ακόμα και μετά από θέρμανση σε υψηλές

θερμοκρασίες οι 500-700 °C. Ο βαθμός ενυδάτωσης εξαρτάται κυρίως από το βαθμό των δομικών αλλαγών που οφείλονται στην απώλεια υδροξυλίων από το πλέγμα του σμεκτίτη. Οι φυσικοί νατριούχοι μοντμοριλλονίτες, που έχουν υψηλή θερμική αντίσταση (Σχήμα 3.5), προτιμώνται για την παρασκευή άμμων χυτηρίων (Odom, 1984).



Σχήμα 3. 5: Διαφορική θερμική ανάλυση δειγμάτων που δείχνει τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας απώλειας του κρυσταλλικού νερού (OH) και της θερμικής αντοχής μερικών Na, Na-Ca-Mg και Ca-Mg σμεκτιτικών αργίλων (Odom, 1984).

3.8 Ενεργοποίηση

3.8.1 Ενεργοποίηση με οργανικές ενώσεις

Η δυνατότητα αλληλεπίδρασης των σμεκτιτικών αργίλων με τις οργανικές ενώσεις βρίσκει εφαρμογή στην προσρόφηση διαφόρων οργανικών ρύπων. Οι σμεκτιτικές άργιλοι έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια ικανή για την προσρόφηση και την κατάλυση των οργανικών μορίων, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της χημικής δράσης των στρωμάτων οξυγόνου, στις βασικές επιφάνειες της αρνητικά φορτισμένης 2:1 δομής.

Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων αλληλεπιδρούν με τις σμεκτιτικές αργίλους κυρίως με δημιουργία δεσμών μεταξύ των επιφανειών οξυγόνου και των οργανικών μορίων (Mortland 1970). Παράδειγμα αντίδρασης μιας σμεκτιτικής αργίλου με μία οργανική ένωση, που χρησιμοποιείται ευρέως στον προσδιορισμό των σμεκτιτικών αργίλων, είναι η τεχνική της προσρόφησης γλυκερόλης ή αιθυλενογλυκόλης. Αυτές οι οργανικές ενώσεις αντικαθιστούν τα στρώματα νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες και αυξάνουν την απόσταση των ενδιάμεσων στρωμάτων σε σταθερό διάστημα 17 \AA , το οποίο διευκολύνει τον προσδιορισμό με περιθλασιμετρία ακτίνων-X.

Τα τελευταία χρόνια, έχει υπάρξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα οργανικά μόρια που είναι σε θέση να μεταφέρουν διάφορα ιόντα μετάλλων ως σύμπλοκα. Αυτά τα οργανικά μόρια μπορούν να χρησιμεύσουν ως υποστυλώματα (pillars) και να αυξήσουν την καταλυτική δραστηριότητα ενδοστρωματικών επιφανειών των σμεκτιτών (Pinnavaia, 1983).

Μια σημαντική κατηγορία μπεντονιτών παράγεται από νατριούχους μπεντονίτες με αντικατάσταση του νατρίου από ενώσεις τετρα-αλκυλικού αμμωνίου (π.χ. $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2$). Με ανταλλαγή ιόντων σχηματίζονται οργανόφιλοι μπεντονίτες, οι οποίοι σε οργανικά υγρά και διαλυτικά μέσα σχηματίζουν πηκτώματα. Οι διάφοροι τύποι των οργανόφιλων μπεντονιτών διακρίνονται συνήθως μεταξύ τους ως προς το χημικό τύπο των προσροφημένων οργανικών ουσιών, διασπείρονται σε διαλύτες που συνίστανται από ελαφρώς διπολικά ή διπολικά μόρια και χρησιμοποιούνται ως διασταλτικά (extenders). Οργανόφιλοι μπεντονίτες μπορούν να παρασκευαστούν και από μπεντονίτες που περιέχουν εκτορίτη.

Σε βιομηχανική κλίμακα οι οργανόφιλοι μπεντονίτες παράγονται από αραιωμένα αιωρήματα νατριούχου ή ενεργοποιημένου μπεντονίτη με προσθήκη διαλυμάτων αλάτων αλκυλικού αμμωνίου. Μέσω αυτής της διαδικασίας ο μπεντονίτης γίνεται οργανόφιλος και απωθεί το νερό, κροκιδώνεται και καθιζάνει λόγω του διαχωρισμού του από το αιώρημα. Για την επίτευξη πλήρους ανταλλαγής ιόντων είναι απαραίτητα περίπου 80-100 mval οργανικών κατιόντων. Έτσι ο οργανόφιλος μπεντονίτης περιέχει περίπου 40% οργανικό υλικό.

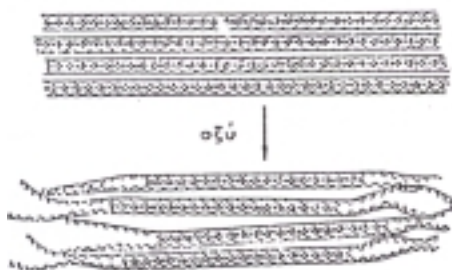
Η ανταλλαγή ιόντων είναι δυνατή και με άλλες μεθόδους, όπως η ανάμειξη εν ξηρώ οργανικών ιόντων με μπεντονίτη. Επιπλέον η ενεργοποίηση του μπεντονίτη

επιτυγχάνεται ως ένα βαθμό με άλεσή του. Έτσι ανάλογα με την εφαρμογή του μπεντονίτη επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος ενεργοποίησης (Κωστάκης, 1994).

Μία σημαντική εφαρμογή των σμεκτιτικών αργίλων είναι η χρησιμοποίησή τους ως μέσα προσρόφησης διάφορων οργανικών και ανόργανων ρυπαντών σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Σε αυτή την περίπτωση, μία μικρή ποσότητα αργίλου προστίθεται στο νερό για να προσροφήσει τους ρύπους, ενώ για την αφαίρεσή της από το σύστημα χρησιμοποιούνται άλλες χημικές ουσίες που προκαλούν κροκίδωση (Odom, 1984).

3.8.3 Όξινη ενεργοποίηση

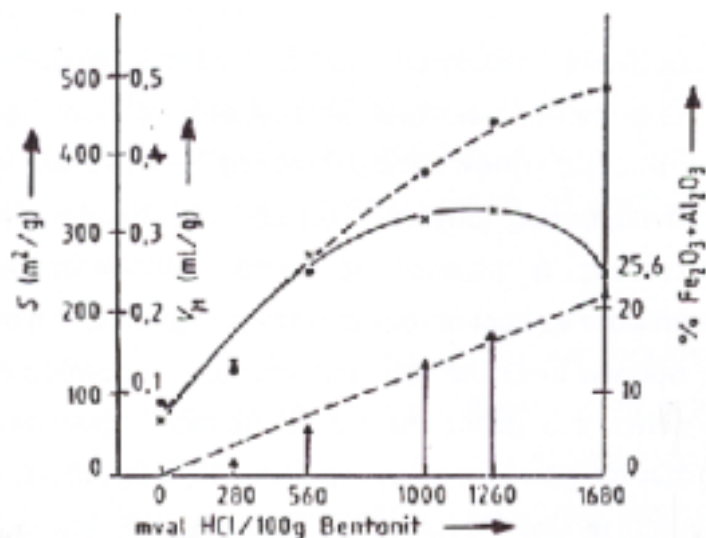
Για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας και ικανότητας προσρόφησης, ο μπεντονίτης υφίσταται κατεργασία με οξέα. Με αυτό τον τρόπο αντικαθίστανται τα ανταλλάξιμα κατίοντα του μπεντονίτη από H^+ και ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης (συγκέντρωση οξέος, θερμοκρασία, πίεση και χρόνος), απομακρύνονται μερικώς τα ιόντα των οκταεδρικών στοιβάδων του μοντμοριλλονίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται άμορφα προϊόντα, κυρίως άμορφο διοξείδιο του πυριτίου. Όταν η προσβολή από το οξύ δεν είναι εκτεταμένη, διατηρείται ένα μέρος των φυλλοπυριτικών κρυσταλλικών στρώσεων. Στα περιθώρια των πακέτων των φυλλοπυριτικών στρώσεων αποτίθεται διοξείδιο του πυριτίου, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους οι στρώσεις των πακέτων και επίσης να μεταβάλλεται ο προσανατολισμός τους (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3. 6: Σχηματισμός άμορφου SiO_2 στα όρια των πακέτων και μεταβολή του προσανατολισμού των πακέτων κατά την όξινη ενεργοποίηση των μπεντονιτών (Κωστάκης, 1994).

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του οξέος αυξάνεται η ειδική επιφάνεια, δηλαδή ο όγκος των μικροπόρων, η ποσότητα $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ που απομακρύνεται από τον κρυσταλλικό πλέγμα και η περιεκτικότητα του ελεύθερου SiO_2 (Σχήμα 3.7), το οποίο είναι διαλυτό σε αραιωμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Κωστάκης, 1994).

Σχήμα 3. 7: Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας (S), του όγκου των μικροπόρων (V_M) μέχρι 800 Å ml/g και του % ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) (Κωστάκης, 1994).



● = Όγκος μικροπόρων. ▲ = % της αφαιρέσεως σε $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (αρχικό % = 25,6%). x = ειδική επιφάνεια.

3.8.2 Αλκαλική ενεργοποίηση

Από έναν ασβεστούχο μπεντονίτη, που έχει περιορισμένη ικανότητα διόγκωσης, μπορεί να παραχθεί ένας ενεργός μπεντονίτης μέσω της ανταλλαγής των ιόντων του ασβεστίου από ιόντα νατρίου. Σε βιομηχανική κλίμακα η αλκαλική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με ανάμειξη του ακατέργαστου μπεντονίτη (με τη φυσική του υγρασία, περίπου 35-40% κ.β. H_2O) με σόδα ή διάλυμα σόδας. Για βέλτιστη αλκαλική ενεργοποίηση πρέπει η ποσότητα της προστιθέμενης σόδας να αντιστοιχεί στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Στους συνηθισμένους μπεντονίτες του εμπορίου είναι περίπου 70-80 mval /100g μπεντονίτη και σε αυτή αντιστοιχούν 3,7-4,2 % (επί του ξηρού μπεντονίτη) άνυδρη σόδα. Με την ανταλλαγή των ιόντων οι ήδη λεπτοί κρύσταλλοι του μοντμοριλλονίτη αποχωρίζονται σε ακόμα λεπτότερους κρυστάλλους. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ένας «ενεργός» μπεντονίτης με πολύ υψηλότερη πλαστικότητα, υδατοαπορροφητικότητα, θιξοτροπική ικανότητα και πολύ ψηλότερο ιξώδες (Κωστάκης, 1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

4.1 Γενικά

Ο μπεντονίτης αποκαλείται και άργιλος με τις χίλιες χρήσεις λόγω των πολλών εφαρμογών του. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε στις γεωτρήσεις πετρελαίου και στη συνέχεια αποδείχτηκε ένα ιδιαίτερα σημαντικό συστατικό για την παραγωγή χυτών μετάλλων και για τη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων με αντίστοιχες εφαρμογές στα χυτήρια και την παραγωγή σιδήρου. Επιπλέον, πολύ σημαντικές εφαρμογές του μπεντονίτη είναι η χρήση του στα έργα πολιτικού μηχανικού, στη βιομηχανία χρωμάτων και χάρτου, στη βιομηχανία ποτών και τροφίμων, στη γεωργία, στη βιομηχανία χημικών και κεραμικών και στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών.

Οι εφαρμογές των μπεντονιτών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με την ποσότητα του υλικού που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν (Odom, 1984):

❖ Κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων μπεντονίτη για:

- πολφούς γεωτρήσεων
- άμμους χυτηρίων
- σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων και ζωοτροφών
- άμμους υγιεινής
- μικροβιοκτόνα
- στεγανοποίηση
- διήθηση, καθαρισμό, αποχρωματισμό

❖ Κατανάλωση μικρών ποσοτήτων μπεντονίτη για:

- Πληρωτικό υλικό σε χρώματα και χαρτί
- Κεραμικά
- Ιατροφαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικά
- Απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων
- Τσιμέντα, σκυρόδεμα και ασβεστοκονιάματα
- Λιπαντικά, στιλβωτικά και κόλες

Σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες η ταξινόμηση των εφαρμογών δεν πραγματοποιείται βάσει των πραγματικών χρησιμοποιούμενων ποσοτήτων δεδομένου ότι η ετήσια κατανάλωση από τις διάφορες βιομηχανίες μπορεί να αλλάξει δραστικά ανάλογα με οικονομικούς και πολιτικούς παράγοντες. Εντούτοις, οι μεγαλύτεροι χρήστες μπεντονίτη, εδώ και πολλές δεκαετίες, είναι οι γεωτρήσεις πετρελαίου, τα χυτήρια και οι βιομηχανίες σφαιροποίησης μεταλλεύματος σιδήρου.

4.2 Γεωτρήσεις

Μια συμβατική χρήση του μπεντονίτη είναι ως συστατικό της λάσπης (πολφός) για γεωτρήσεις πετρελαίου και νερού. Συγκεκριμένα, οι πολφοί των γεωτρήσεων διακρίνονται σε τρεις κυρίως κατηγορίες:

- a) οι πολφοί με βάση το πετρέλαιο (OBMs)
- b) οι πολφοί με βάση το νερό (WBMs)
- c) και οι συνθετικοί πολφοί (SBMs)

Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ο μπεντονίτης στους παραπάνω πολφούς είναι η στεγανοποίηση και η σταθεροποίηση των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων, η αφαίρεση-μεταφορά του θρυμματισμένου πετρώματος των γεωτρήσεων από τον πυθμένα μέχρι την επιφάνεια και η λίπανση των στελεχών και της διατρητικής στήλης του γεωτρύπανου (Grim & Güven, 1978).

Για τη στεγανοποίηση των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων, που πραγματοποιείται για να αποφεύγεται η διείσδυση υγρού ή αερίου στα γειτονικά πετρώματα, χρησιμοποιούνται, λόγω της υψηλής θιξοτροπίας τους, οι νατριούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι ενίοτε ενεργοποιούνται με οργανικές ή ανόργανες ενώσεις με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων του πολφού.

Επίσης οι νατριούχοι μπεντονίτες, εφόσον μορφοποιηθούν σε μεγάλα σφαιρίδια, χρησιμοποιούνται και για τη στεγανοποίηση ρηχών πηγαδιών στα οποία έχει ολοκληρωθεί η εκμετάλλευση έτσι ώστε να αποφευχθεί η ρύπανση των υπόγειων υδάτων (Odom, 1984).

Για τη σταθεροποίηση των τοιχωμάτων των γεωτρήσεων, που έχει στόχο την αποφυγή των πτώσεων των τεμαχίων των πετρωμάτων όταν σταματήσει το γεωτρύπανο, καλύπτεται η διατρητική στήλη εσωτερικά με πολφό μπεντονίτη, ο οποίος στερεοποιείται στα τοιχώματα και λειτουργεί ως αντιστήριξη στο πηγάδι. Τα

αιωρήματα πρέπει να πληρούν μία σειρά απαιτήσεων ως προς τις ρεολογικές τους ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τις παρακάτω προδιαγραφές (Κωστάκης):

- ❖ American Petroleum Institute (A.P.I). Σύμφωνα με την προδιαγραφή αυτή, πρέπει 900Kg ή 2000 lb μπεντονίτη να παράγουν 90, το λιγότερο, βαρέλια πολφού γεωτρήσεων με ιξώδες ≥ 15 cp.
- ❖ Oil Companies Materials Association (O.C.M.A.). Η προδιαγραφή αυτή συμφωνεί με την A.P.I με εξαίρεση το πλαστικό ιξώδες.

Σύμφωνα με τους Grim και Güven, η αφαίρεση-μεταφορά του θρυμματισμένου πετρώματος, από τον πυθμένα της γεώτρησης μέχρι την επιφάνειά της, επιτυγχάνεται σε περίπτωση που ο πολφός έχει ιξώδες μεγαλύτερο από αυτό του νερού. Επιπλέον, για να μη διακόπτεται η κίνηση της διατρητικής στήλης από τα θρυμματισμένα τεμαχίδια που παραμένουν στον πυθμένα, ο πολφός θα πρέπει να είναι έντονα θιξοτροπικός. Βέβαια, τόσο το ιξώδες όσο και η θιξοτροπία του πολφού θα πρέπει να παραμένουν ανεπηρέαστοι από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των ηλεκτρολυτών που συναντώνται κατά τη διάρκεια της γεώτρησης.

4.3 Χυτήρια

Στη μεταλλουργική βιομηχανία χρησιμοποιούνται ετησίως, για την παρασκευή άμμων χυτηρίων, αρκετά εκατομμύρια τόνοι σμεκτιτικών αργίλων. Συγκεκριμένα στην Ευρώπη και την Ασία, αυτή η εφαρμογή είναι η κύρια αγορά για τις σμεκτιτικές αργίλους, ενώ στη Βόρεια Αμερική ταξινομείται ως δεύτερη μετά τους πολφούς για τις γεωτρήσεις πετρελαίου (Odom, 1984).

Στα χυτήρια χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι χύτευσης των μετάλλων, ανάλογα με τον τύπο του κράματος και το μέγεθος των χυτών. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό σε μείγματα προϊόντων με ανθρακικά υλικά και άλλα πρόσθετα κατά την παραδοσιακή και πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο της μορφοποίησης, δηλαδή την κατασκευή καλουπιών, της άμμου χυτηρίων για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα (www.s.andb.gr).

Ο μπεντονίτης, αναμιγνύεται σε ποσότητες που ποικίλλουν από 5 ως 10% με άμμο και νερό με σκοπό η άμμος να αποκτήσει πλαστικότητα και συνεκτικότητα ώστε να είναι δυνατή η μορφοποίησή της σε καλούπια. Οι μοναδικές ιδιότητες που διαθέτει αυτό το αργιλικό υλικό, έχουν ως αποτέλεσμα, μετά την ανάμειξη, την

παραγωγή πράσινων καλουπιών άμμου με θερμική σταθερότητα και καλή ικανότητα ροής και συμπίκνωσης ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή ποιότητα χύτευσης (Odom, 1984).

Τα περισσότερα προϊόντα των χυτηρίων προορίζονται για τον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας, καθώς επίσης και για την παραγωγή βιομηχανικών και γεωργικών μηχανημάτων. Έτσι, η ζήτηση μπεντονίτη για εφαρμογές σε χυτήρια καθορίζεται έμμεσα από τη ζήτηση για διαρκή καταναλωτικά αγαθά (π.χ. αυτοκίνητα) και από την αναμενόμενη αύξηση της παραγωγής στους προαναφερθέντες τομείς (www.s.andb.gr).

4.4 Σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων και ζωοτροφών

Μία από τις κύριες εφαρμογές του μπεντονίτη, είναι η χρήση του ως συνδετικού υλικού στην παραγωγή σφαιριδίων μεταλλεύματος σιδήρου (pellets). Μέσω αυτής της διαδικασίας, για την οποία χρησιμοποιούνται τόσο οι φυσικοί νατριούχοι όσο και εκείνοι με ανταλλάξιμο νάτριο μπεντονίτες, τα λεπτοδιαμερισμένα σιδηρομεταλλεύματα μετατρέπονται σε σφαιρίδια, κατάλληλα ως υλικό τροφοδοσίας των υψικαμίνων για την παραγωγή χυτών ράβδων σιδήρου.

Η σφαιροποίηση του μεταλλεύματος σιδήρου πραγματοποιήθηκε αρχικά στις Η.Π.Α στα τέλη της δεκαετίας του '50. Για την επίτευξη της σφαιροποίησης, το σιδηρομετάλλευμα κονιοποιείται έτσι ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός, συνήθως σε υγρό περιβάλλον, του σιδήρου από τις προσμίξεις. Από τους μπεντονίτες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή παλετών σιδήρου, μόνο οι νατριούχοι μπεντονίτες προσδίδουν στις σφαίρες σιδηρομεταλλεύματος υψηλή αντοχή κατά τη θέρμανση και ξήρανση μετά την πύρωση, ενώ παράλληλα έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το πλεονάζον νερό που συναντάται στο λεπτοδιαμερισμένο μέταλλευμα μετά τον εμπλουτισμό.

Εκτός όμως από τη σφαιροποίηση των μεταλλευμάτων σιδήρου, οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή σφαιριδίων ζωικών τροφών. Και σε αυτήν την περίπτωση, ο μπεντονίτης, τόσο ο νατριούχος όσο και ο ασβεστούχος, δρα ως συνδετικό υλικό σε ποσοστό περίπου 2%, πράγμα που οδηγεί στην μείωση της τριβής κατά την σφαιροποίηση και επομένως στην αύξηση της θρεπτικής αξίας των τροφών (Odom, 1984).

4.5 Έργα Πολιτικού Μηχανικού

Η εφαρμογή των σμεκτιτικών αργίλων στα έργα πολιτικού μηχανικού πρωτοξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '50 (Odom, 1984). Από τότε μέχρι σήμερα ο νατριούχος μπεντονίτης χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο σε έργα πολιτικού μηχανικού, κατά κύριο λόγο ως θιξοτροπικό πρόσθετο, υποστηρικτικό και λιπαντικό μέσο σε διαφραγματικά τοιχώματα και θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης, όπως υπόγειες σιδηροδρομικές γραμμές και σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων (www.s.andb.gr).

Επιπλέον λόγω του ιξώδους και της πλαστικότητάς του, χρησιμοποιείται στο τσιμέντο Πόρτλαντ και στα ασβεστοκονιάματα με σκοπό (Odom, 1984):

- ❖ να κάνει το σκυρόδεμα πιο εύπλαστο και να του προσδώσει στεγανοποιητικές ιδιότητες
- ❖ να βελτιώσει την ικανότητα άντλησης του σκυροδέματος
- ❖ να αυξήσει την πλαστικότητα του ασβεστοκονιάματος

Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη μικρών ποσών μπεντονίτη (1-2%) στο τσιμέντο Πόρτλαντ στο σκυρόδεμα και στα μίγματα τσιμέντου, αναφέρεται ότι βελτιώνει την ικανότητα λειτουργίας, ελαττώνει το διαχωρισμό των αδρανών και ενισχύει την ικανότητα στεγανοποίησης.

Στο εμπόριο διατίθενται ειδικά διαμορφωμένα μίγματα ασβεστοκονιαμάτων που περιέχουν μία μικρή ποσότητα νατριούχων μπεντονιτών με στόχο τη βελτίωση της ικανότητας διατήρησης νερού, της πλαστικότητας και γενικά της λειτουργικής ικανότητας του κονιάματος (Grim & Güven, 1978).

Εξαιτίας της υψηλής ικανότητας διόγκωσης και της καλής διασποράς στο νερό, που έχει ο μπεντονίτης, χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της χημικής διασποράς αποβλήτων μέσω της άμμου, του αμμοχάλικου και άλλων διαπερατών εδαφών ή της κίνησης του νερού, π.χ. σε φράγματα και λίμνες, όπου έχει τη δυνατότητα να σφραγίζει αυτόματα τις πιθανές διαρροές (Highley, 1990).

Ο νατριούχος μπεντονίτης και κυρίως ο μπεντονίτης του Γουαϊόμινγκ, χρησιμοποιείται εκτενώς για την παρεμπόδιση της κίνησης του νερού μέσω εδαφικών δομών και την παρεμπόδιση παρόμοιων κινήσεων μέσω ρωγμών και σχισμών στο πέτρωμα και τις τσιμεντένιες κατασκευές. Έτσι χρησιμοποιείται για την ανάσχεση

της διαρροής του νερού από τάφρους άρδευσης και λιμνών, καθώς και τη στεγανοποίηση των εξωτερικών επιφανειών των τοίχων των υπογείων σπιτιών.

Σε τέτοιες εφαρμογές ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως ένα μίγμα τσιμέντου για το γέμισμα κενών, στο οποίο το αιώρημα εγχύεται υπό πίεση μέσα σε πορώδεις στρώμα, σχισμή ή ρωγμή. Ο μπεντονίτης πρέπει να τοποθετείται σαν κάλυμμα μεταξύ εδάφους και νερού, ή να αναμιγνύεται με την επιφάνεια του εδάφους ώστε να καθιστά το χώμα αδιαπέρατο. Για να γίνει ένα έδαφος αδιαπέρατο, είναι αρκετή η ανάμιξη μπεντονίτη-εδάφους σε αναλογία 1:5 (Grim & Güven, 1978).

Σε διάφορα υπόγεια έργα, κατά τη διάρκεια των εκσκαφών, χρησιμοποιείται συχνά πυκνό αιώρημα μπεντονίτη για (Odom, 1984):

- ❖ τη μη μηχανική υποστήριξη τοιχωμάτων, δηλαδή τη σταθεροποίησή τους χωρίς να γίνονται καλουπώματα
- ❖ τη στεγανοποίηση των τσιμεντένιων τοίχων και των πατωμάτων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους
- ❖ το γέμισμα με τσιμέντο των ρωγμών και των σχισμών των πετρωμάτων

Τα αιωρήματα αυτών των μπεντονιτών ακολουθούν τις προδιαγραφές προτύπων, όπως το Γερμανικού πρότυπο τυποποίησης (Norm-Entwurf) DIN 4127,1981 (Κωστάκης, 1994).

Σύμφωνα με τις περιβαλλοντικές οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, συνιστώνται εδάφη μικρής διαπερατότητας, που πρέπει φυσικά να περιέχουν μπεντονίτη, ως υλικό στεγανοποίησης στην κατασκευή και αποκατάσταση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (XYTA), διασφαλίζοντας μακροχρόνια προστασία των υπόγειων υδάτων από ρυπογόνες ουσίες.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης χώρων υγειονομικής ταφής, καθώς επίσης και για την κατασκευή περιφερειακών, καθέτων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα (www.s.andb.gr). Επίσης οι προσροφητικές του ιδιότητες είναι πολύ χρήσιμες για τον καθαρισμό υδάτινων λυμάτων. Τέλος, τα προϊόντα του μπεντονίτη λειτουργούν ως ενεργά προστατευτικά στρώματα στις Γεωσυνθετικές Αργιλικές Επενδύσεις (GCLs) (www.ima-na.org).

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, η αγορά του μπεντονίτη για έργα πολιτικού μηχανικού παρουσιάζει σημαντική ανάπτυξη, λόγω της αυξανόμενης

ευαισθητοποίησης ως προς την καταλληλότητα του υλικού για τέτοιου είδους χρήσεις και την εντεινόμενη ανάγκη για έργα εξυγίανσης και προστασίας του περιβάλλοντος (www.s.andb.gr).

4.6 Απόθεση ραδιενεργών αποβλήτων

Αργίλοι, με υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, όπως οι μπεντονίτες, χρησιμοποιούνται για τη διάθεση υγρών αποβλήτων και διαλυμάτων που φέρουν ραδιενεργά υλικά υψηλής βιολογικής τοξικότητας. Αυτή η εφαρμογή, που είναι ένας παράγοντας ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη της ατομικής ενέργειας, περιλαμβάνει τη χρήση της αργίλου, ως μέσο προσρόφησης και σταθεροποίησης των ισοτόπων με μεγάλη ημιζωή, όπως του στροντίου και του καισίου, έναντι της διύλισης με καθαρισμό εν θερμώ. Οι θερμοκρασίες καθαρισμού είναι τέτοιες που να υαλοποιούν την άργιλο και έτσι να δεσμεύεται το ραδιενεργό υλικό στις αδιάλυτες ενώσεις.

Εκτός από τους μπεντονίτες υψηλής ικανότητας ανταλλαγής ιόντων, έχει δειχθεί ότι, μερικές ιδιαίτερα υποβιβασμένες ποικιλίες ιλλιτών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόθεση των ραδιενεργών αποβλήτων, παρά το γεγονός ότι η ιοντοεναλλακτική ικανότητά τους είναι σχετικά χαμηλή (Grim & Güven, 1978).

4.7 Γεωργία

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς ως ανταλλάκτης ιόντων για τη βελτίωση και την προετοιμασία του εδάφους καθώς έχει την ικανότητα να κατακρατεί διάφορα ιχνοστοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη της βλάστησης και να διατηρεί την οργανική ύλη. Όταν επεξεργάζεται θερμικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πορώδης κεραμικός φορέας για διάφορα ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα (www.ima-na.org).

Το έδαφος περιέχει χημικά συστατικά, όπως για παράδειγμα κάλιο και ασβέστιο, τα οποία είναι απαραίτητα για τα φυτά, σε τέτοιες ποσότητες, ώστε να μην επιβραδύνεται ή να αποτρέπεται η ανάπτυξή τους.

Η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που έχουν οι μπεντονίτες, τους καθιστά εξαιρετικούς στην κατακράτηση αυτών των θρεπτικών στοιχείων καθώς και

των πρόσθετων συστατικών των λιπασμάτων με τρόπο τέτοιο ώστε να μη διυλίζονται έξω από το έδαφος μετά από την πρώτη βροχή.

Ανάμεσα στους νατριούχους και ασβεστούχους μπεντονίτες, που χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια του εδάφους, οι δεύτεροι βρίσκουν μεγαλύτερης αποδοχής.

Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες αποτελούν πηγή ασβεστίου που είναι πολύ χρήσιμη για την ανάπτυξη των φυτών. Σήμερα είναι ευρέως γνωστό ότι ορισμένα στοιχεία, όταν απαντούν σε μικρές ποσότητες, μπορούν να είναι εξαιρετικά ωφέλιμα ή επιβλαβή για την ανάπτυξη ορισμένων φυτών (π.χ. ο χαλκός είναι ωφέλιμος για τις ντομάτες). Τέτοια στοιχεία, που είναι δυνατό να περιλαμβάνονται σε μερικούς μπεντονίτες ανάλογα με τη φύση και τον τρόπο προέλευσής τους, εξαιτίας της προσροφητικής ιδιότητας των μπεντονιτών, μπορούν σχετικά εύκολα να προστεθούν στο έδαφος.

Οι μπεντονίτες πιστεύεται ότι μπορούν επίσης να διατηρούν την οργανική ύλη ώστε η καταστροφή της κατά την αποσάθρωση και την οξείδωση να καθυστερείται. Εντούτοις, υπάρχουν αμφιβολίες για το αν συμβαίνει στην πραγματικότητα αυτό, διότι λόγω της καταλυτικής ιδιότητας των σμεκτιτικών αργιλικών ορυκτών και της δυνατότητάς τους να προσροφήσουν διάφορα οργανικά μόρια γίνονται ελαιοφιλικά.

Τέλος οι μπεντονίτες έχουν την ιδιότητα να προσροφούν και να κατακρατούν μεγάλες ποσότητες νερού. Από αυτούς, οι νατριούχοι μπεντονίτες, μπορούν να απορροφήσουν τόσο μεγάλες ποσότητες νερού που τους κάνουν υπερβολικά υγρούς και πλαστικούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση και τη σκλήρυνση κατά τη ξήρανσή τους πράγμα που κάποιες φορές μπορεί να σημαίνει ότι δεν είναι δυνατή η διείσδυση των ριζών των φυτών και το όργωμα γίνεται δύσκολα. Γι' αυτό πρέπει να γίνεται σωστή επιλογή του τύπου του μπεντονίτη που θα χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους, λαμβάνοντας υπόψη τη βέλτιστη ικανότητα διατήρησης ύδατος που έχει κάθε έδαφος, έτσι ώστε να μη στεγνώνει πολύ γρήγορα ή να παραμένει υγρό για πολύ ώρα μετά από βροχή (Grim και Güven, 1978).

4.8 Αποχρωματισμός (διαύγηση) ελαίων

Η προσροφητική ιδιότητα του μπεντονίτη χρησιμοποιείται ευρέως στη διαύγηση, δηλαδή την αφαίρεση των ακαθαρσιών και των δυσάρεστων οσμών, την

αφυδάτωση, την αδρανοποίηση και τον αποχρωματισμό, κατά την επεξεργασία των εδώδιμων ελαίων και των λιπών (σπορέλαιο, σόγια, φοινικόλαδο, παραφίνες, κεριά).

Η επιτυχία του μπεντονίτη ως διαυγαστικού μέσου εξαρτάται από το:

- ❖ αν αποχρωματίζει τα έλαια και αφαιρεί τις δυσάρεστες οσμές, που οφείλονται σε ουσίες
- ❖ αν προκαλεί σημαντική αλλαγή στο χρώμα του ελαίου
- ❖ αν μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά του ελαίου στον επιθυμητό βαθμό
- ❖ αν διηθείται εύκολα

Οι συνθήκες επεξεργασίας κάθε ελαίου που αποχρωματίζεται είναι συγκεκριμένες και εξαρτώνται από τον τύπο του. Τις περισσότερες φορές είναι απαραίτητο για τον αποχρωματισμό να προηγηθεί η ενεργοποίηση του μπεντονίτη με οξέα (όξινη ενεργοποίηση). Ωστόσο, η διαδικασία της ενεργοποίησης δεν πραγματοποιείται το ίδιο εύκολα σε όλους τους μπεντονίτες και εξαρτάται από τον ίδιο τον μπεντονίτη και τις συνθήκες της αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η συγκέντρωση του οξέος κ.ά (Grim & Güven, 1978).

4.9 Επεξεργασία ποτών

Λόγω της προσροφητικής ιδιότητάς του, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως μέσο καθαρισμού σε ποτά όπως η μύρα, το κρασί και τα μεταλλικά νερά, καθώς και σε προϊόντα όπως η ζάχαρη και το μέλι (www.ima-na.org).

Όσον αφορά στο κρασί, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως προσροφητικό μέσο για την πρωτεΐνη (ενίσχυση επεξεργασίας) στο χυμό σταφυλιών και στην οينوποίηση. Τα σταφύλια και οι χυμοί σταφυλιών περιέχουν φυτική πρωτεΐνη, η οποία προκαλεί θάμπωμα στο χυμό σταφυλιών ή το κρασί. Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο διαφέρει, ανάλογα με την ποικιλία σταφυλιών, τη θέση και την εποχή του τρύγου. Οι πρωτεϊνικές ουσίες, που διαλύονται στο χυμό ή το κρασί, τείνουν να κατακαθίσουν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Το υψηλό περιεχόμενο τανίνης (π.χ. στα κόκκινα κρασιά) μπορεί επίσης να οδηγήσει στο να κατακαθίσουν γρηγορότερα οι πρωτεΐνες. Οι δόσεις που απαιτούνται για την επίτευξη της πρωτεϊνικής σταθερότητας κυμαίνονται από 25 ως 300 g μπεντονίτη ανά 100 λίτρα.

Ο μπεντονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαφορετικά στάδια της επεξεργασίας του κρασιού. Συνήθως ο κατάλληλος χρόνος εφαρμογής του είναι το πρώιμο στάδιο, δηλαδή το στάδιο μετά από την ζύμωση και το διαχωρισμό της ζύμης.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 20 ετών, έχει υιοθετηθεί μία μέθοδος στην επεξεργασία του άσπρου κρασιού κατά το στάδιο της μετατροπής των σταφυλιών σε μούστο. Αυτή η μέθοδος έχει οδηγήσει χώρες όπως η Γερμανία, Αυστρία, Ελβετία, Ιταλία, η Ουγγαρία και ο Καναδάς στην επεξεργασία του άσπρου κρασιού τους κατά το στάδιο του μούστου σε ποσοστό πάνω από 50%.

Στην οينوποίηση του κόκκινου κρασιού, χρησιμοποιείται μπεντονίτης κατά την επεξεργασία μόνο όταν χρειάζεται. Γενικά για καλύτερα αποτελέσματα στην οينوποίηση πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο εκείνοι οι μπεντονίτες που προετοιμάζονται ειδικά για την επεξεργασία στο κρασί. (www.swiftco.com.au).

4.10 Βιομηχανία χρωμάτων

Οι ενεργοποιημένοι με οργανικές ενώσεις μπεντονίτες (οργανόφιλοι μπεντονίτες) λόγω των θιξοτροπικών ιδιοτήτων τους, δρουν ως απορροφητικά ή/και προσροφητικά μέσα στα βερνίκια, το νερό και τα διαλυτικά χρώματα. Έτσι χρησιμοποιούνται στις λαδομπογιές και στις νερομπογιές όπου λειτουργούν ως παράγοντες παρασκευής γαλακτωμάτων.

Το διαλυτικό μέσο στο χρώμα μπορεί να είναι έλαιο, γαλάκτωμα, νερό ή οποιαδήποτε οργανική χημική ουσία. Οι διάφοροι τύποι αργίλων που χρησιμοποιούνται στα χρώματα δεν λειτουργούν απαραίτητα μόνο ως αδρανή υλικά πληρώσεως, αλλά προσθέτουν και πολύτιμες ιδιότητες στα χρώματα με αποτέλεσμα να είναι ουσιαστικά συστατικά ορισμένων τύπων χρωμάτων (Grim & Güven, 1978).

Οι οργανόφιλοι μπεντονίτες κατά την επαφή τους με οργανικά διαλύματα διογκώνονται γεγονός που προκαλεί την αύξηση του ιξώδους και της θιξοτροπίας τους. Έτσι προστίθενται στις νερομπογιές ώστε να εμποδίσουν την κατακάθιση και επομένως να πυκνώσουν το υλικό στο οποίο προστίθενται. Με την προσθήκη ποσοτήτων 0,5-2% οργανόφιλου μπεντονίτη, συνήθως υπό μορφή διογκωμένης πάστας, σε χρωστικές ουσίες χρωμάτων, όπως το μίνιο ή η σκόνη ψευδαργύρου, παρατηρείται σημαντική βελτίωση ως προς τη σταθερότητα της σύστασής τους και την ικανότητά τους να δημιουργούν επικαλύψεις (Κωστάκης, 1994).

Τέλος λέγεται ότι οι οργανόφιλοι μπεντονίτες βελτιώνουν την ικανότητα βαφής με πινέλο και τα χαρακτηριστικά ψεκασμού, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν κάποιο έλεγχο της διείσδυσης του διαλυτικού μέσου στις πορώδεις επιφάνειες (Grim & Güven, 1978).

4.11 Βιομηχανία χάρτου

Ο μπεντονίτης είναι επίσης απαραίτητος και στην κατασκευή χαρτιού. Γενικότερα τα βιομηχανικά ορυκτά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χάρτου ως πληρωτικά υλικά που επηρεάζουν τις θεμελιώδεις ιδιότητες του χαρτιού, όπως η φωτεινότητα, η αδιαφάνεια, η συνοχή και η αντοχή του (www.s.andb.gr).

Γενικά, το υψηλό ιξώδες και ο θιξοτροπικός χαρακτήρας του μπεντονίτη δεν είναι επιθυμητά στην κατασκευή χαρτιού, γι' αυτό για την πλήρωση και την επικάλυψη χαρτιού χρησιμοποιείται καολίνη, τάλκης ή ασβεστίτης (Grim & Güven, 1978).

Εντούτοις, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στη βιομηχανία του χαρτιού για τη βελτίωση της αποδοτικότητας της μετατροπής του πολτού σε χαρτί, τη βελτίωση της ποιότητας του χαρτιού και την απορρόφηση των ξύλινων ρητινών που μπορεί να εμποδίσουν τη λειτουργία των μηχανών, καθώς συμβάλλει στην απομάκρυνση ινών, ρητινών και άλλων βλαπτικών ουσιών από τον χαρτοπολτό (www.ima-na.org). Υποστηρίζεται ότι η προσθήκη περίπου 1% μπεντονίτη στο χαρτοπολτό τείνει να αποτρέψει τη συσσώρευση των λεπτών μορίων των ρητινών, της πίσσας, των κηρών, και του ρητινούχου υλικού που προκαλούν τις ατέλειες στο φύλλο χαρτιού. Επίσης υποστηρίζεται ότι αυτό το ποσοστό μπεντονίτη στον πολτό θα αυξήσει τη συνοχή των χρωστικών ουσιών και την ομοιομορφία της κατανομής της χρωστικής ουσίας σε όλο το χαρτί (Grim & Güven, 1978).

Πέρα όμως από αυτά, ο μπεντονίτης, είναι χρήσιμος και στη διαδικασία ανακύκλωσης χαρτιού επειδή έχει την ιδιότητα να το αποχρωματίζει (www.ima-na.org). Μετά από χημική επεξεργασία για τον αποχρωματισμό από τη χρωστική ουσία, χρησιμοποιείται για να διασκορπίσει τα μόρια της και για να τα προσροφήσει (Grim & Güven, 1978). Σε συνδυασμό με πολυμερή, μπορεί να συμβάλλει στη βελτίωση της συνοχής των συστατικών του πολφού αλλά και στον καθαρισμό του κυκλώματος του νερού (www.s.andb.gr).

Τέλος, ο όξινο-ενεργοποιημένος μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως ενεργό συστατικό στην βιομηχανική κατασκευή χαρτιού αντιγραφής χωρίς άνθρακα (www.ima-na.org).

Η κατανάλωση μπεντονίτη από τις χαρτοβιομηχανίες παρουσιάζει σημαντική άνοδο κατά την τελευταία δεκαετία και με την κατάλληλη επεξεργασία, θα μπορούσε να παίξει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της γενικότερης ποιότητας του πολφού και τη μείωση του κόστους για την παραγωγή χαρτιού (www.s.andb.gr).

4.12 Ιατροφαρμακευτικά σκευάσματα και καλλυντικά

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό στη φαρμακοβιομηχανία και ως αντίδοτο σε βαριά δηλητηρίαση από μέταλλα στην ιατρική.

Σύμφωνα με τους Grim και Güven, οι Cuciureanu κ.ά (1972) αναφέρουν ότι η σταθερότητα μερικών αντιβιοτικών αυξάνεται όταν αυτά ενσωματώνονται σε πάστες μπεντονίτη. Ο Novelli (1972) έχει επισημάνει ότι η ιατρική χρήση του μπεντονίτη περιλαμβάνει:

- ❖ την αντιδοτική επίδρασή τους σε τοξικές ουσίες όπως η μορφίνη, η κοκαΐνη, η νικοτίνη και η στρυχνίνη
- ❖ τη βελτίωση των ιδιοτήτων των αιωρημάτων θειϊκού άλατος βαρίου που χρησιμοποιείται στις ραδιολογικές εξετάσεις
- ❖ τη χρήση του στον καθαρισμό και τη συγκέντρωση των φαρμακευτικών μειγμάτων των βιταμινών

Λόγω των απορροφητικών / προσροφητικών λειτουργιών του, ο μπεντονίτης επιτρέπει το σχηματισμό πολφών με αποτέλεσμα να βρίσκει βιομηχανική εφαρμογή στην παραγωγή προστατευτικών κρεμών, calamine λοσιόν και αντιδιεγερτικών για εκζέματα.

Ακόμη, μπεντονίτη μπορούν να περιέχουν όλα τα προσωπικά προϊόντα περιποίησης όπως οι μάσκες ομορφιάς, τα προϊόντα μαυρίσματος, οι βρεφικές πούδρες, οι πούδρες και οι κρέμες προσώπου (www.ima-na.org).

4.13 Κεραμικά

Οι σμεκτιτικές άργιλοι δεν χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες ως πρώτες ύλες στα κεραμικά λόγω της υψηλής ποσότητας νερού που απαιτείται για να αποκτήσουν πλαστικότητα. Εντούτοις, μικρά ποσά σμεκτιτών με μικρό ποσοστό περιεχόμενου σιδήρου, προστίθενται στο κεραμικό σώμα για να προσδώσουν αντοχή και τις επιθυμητές υαλοποιητικές και χρωματικές ιδιότητες. Μερικές φορές οι σμεκτίτες προστίθενται στον καολίνη ώστε να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά της αιώρησής τους και στα δομικά αργιλικά προϊόντα ώστε να αυξήσουν την πλαστικότητα που απαιτείται για την εξώθηση (Grim & Güven, 1978).

4.14 Άμμος υγιεινής

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για άμμους υγιεινής, λόγω του πλεονεκτήματος της προσρόφησης απεκκριμάτων με τη διαμόρφωση συμπαγών μαζών (σχηματισμός σβόλων που μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα) αφήνοντας το υπόλοιπο προϊόν άθικτο για την περαιτέρω χρήση (www.s.andb.gr). Δηλαδή η εφαρμογή του αυτή οφείλεται:

- i. στην υψηλή προσροφητικότητα
- ii. στη χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα
- iii. στην εύκολη αφαίρεση των απεκκριμάτων

Οι τύποι άμμων υγιεινής που διατίθενται προς κατανάλωση είναι οι “scoopable” και “clumping”, από τους οποίους ο δεύτερος προτιμάται περισσότερο λόγω της ιδιότητας τους να διαμορφώνει συμπαγείς μάζες (Μακρή, 2001).

Τα τελευταία χρόνια, ο μπεντονίτης χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητές του, αποκτά ολοένα και μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς, αντικαθιστώντας άλλα προσροφητικά υλικά, όπως ο σεπιόλιθος (www.s.andb.gr).

4.15 Ειδικές εφαρμογές

Οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στο πεδίο καθαρισμού του πετρελαίου έχοντας ένα ευρύ φάσμα χρήσεων, που περιλαμβάνει τη χρησιμοποίησή τους για την αφαίρεση των ανεπιθύμητων ασφαλικών και ρητινούχων υλικών από τα πετρελαιοειδή, την εξουδετέρωση του οξέος που παραμένει από την όξινη

επεξεργασία των αποθεμάτων πετρελαίου και ως παράγοντες αφυδάτωσης σε διαδικασίες καθαρισμού.

Οι οργανόφιλοι σμεκτίτες που παρασκευάζονται από μπεντονίτες, χρησιμοποιούνται σε μερικά μελάνια, έτσι ώστε να ελέγχεται η συνοχή, η διείσδυση και το θόλωμα κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

Επίσης οι οργανόφιλοι σμεκτίτες χρησιμοποιούνται ευρέως για τη σταθεροποίηση των ιδιοτήτων των πηκτωμάτων των λιπαντικών γράσων αντικαθιστώντας ποικίλους σάπωνες. Ανάλογα με τη σύνθεση του γράσου που θα σταθεροποιηθεί, χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι οργανικών μορίων για να καλύψουν τα τεμαχίδια.

Διάφοροι τύποι αργίλων χρησιμοποιούνται ως φορείς και διαλυτικά μέσα στα μικροβιοκτόνα. Η άργιλος είναι απαραίτητη στο μικροβιοκτόνο έτσι ώστε να συντηρεί την τοξικότητά του, να διατηρείται μέσω των φυτών και να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη διασπορά του τοξικού διαλύματος.

Εξαιτίας των ιδιοτήτων προσρόφησης και διασποράς, οι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στον καθαρισμό του νερού. Συχνά ο μπεντονίτης προστίθεται στο νερό ακολουθούμενος από την προσθήκη στυπτηρίας.

Η υψηλή ικανότητα των μπεντονιτών να διασπείρονται και να αιωρούνται, τους καθιστούν χρήσιμους σε μερικές κόλλες όπως εκείνες που φτιάχνονται με κόμμι και ασφαλικό υλικό. Ένας σημαντικός αριθμός από πατέντες στις Η.Π.Α περιλαμβάνει κόλλες κολλαρίσματος, καζείνης και κόλλες πυριτικών αλάτων του νατρίου, που περιέχουν μπεντονίτη ή τα παράγωγα των μπεντονιτών με λατέξ και άσφαλτο. Επίσης οι οργανόφιλοι σμεκτίτες πιθανώς χρησιμοποιούνται σε μερικούς τύπους κολλών εξαιτίας των πηκτικών τους ιδιοτήτων σε ορισμένα οργανικά υγρά.

Σύμφωνα με τους Mielenz και King (1955), υπάρχουν κάποιοι μπεντονιτικοί σχιστόλιθοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ποζολάνων, αν και για αυτήν την εφαρμογή καταλληλότερες είναι οι καολινιτικές άργιλοι. Οι ποζολάνες είναι πυριτικές ή αργιλοπυριτικές ενώσεις, φυσικές ή τεχνητές, επεξεργασμένες ή μη, οι οποίες έχουν υδραυλικές ιδιότητες και έτσι μέσω των συστατικών που περιέχουν μπορούν, συνδυαζόμενες με ασβέστη και παρουσία νερού σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, να σχηματίσουν ενώσεις με χαμηλή διαλυτότητα και συγκολλητικότητα. Η μετατροπή των αργλικών ορυκτών σε ποζολάνες γίνεται με

πύρωση στους 1200-1800 °F, με αποτέλεσμα να προκαλούνται αλλαγές στη δομή των ορυκτών αυτών και να αναπτύσσονται ποζολανικές ιδιότητες.

Υπάρχουν αναφορές ακόμη και για πιθανή χρήση των μπεντονιτών στα υφάσματα και στα μαλλιά πλεξίματος έτσι ώστε να αποφεύγεται η συρρίκνωσή (μπάσιμο) τους κατά το πλύσιμο.

Τέλος, άλλη εφαρμογή των μπεντονιτών, είναι η χρήση τους ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων για κόλες ελαστικών (Grim & Güven, 1978).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ

5.1 Γενικά

Ο μπεντονίτης που εξετάστηκε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, προέρχεται από τη Μήλο και διατίθεται από την εταιρεία Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης Α.Ε. Πρόκειται για μία άργιλο ενεργοποιημένη με Na και pH περίπου 9.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου να χαρακτηριστεί και να αξιολογηθεί ο συγκεκριμένος μπεντονίτης, όσον αφορά στην επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος στο φορτίο της κρυσταλλικής δομής και τις φυσικές του ιδιότητες, περιλάμβανε παραμονή δειγμάτων μέσα σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για χρονικό διάστημα έως 15 μήνες και εξέταση των σημαντικών φυσικών ιδιοτήτων του, όπως η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, η ικανότητα διόγκωσης, το ιξώδες και ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας.

Σκοπός της παραμονής δειγμάτων μπεντονίτη σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι η διαπίστωση τυχόν αντίδρασης σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 11,5-12) και της ανταλλαγής των ιόντων Na της άργιλου με τα ιόντα Ca του διαλύματος. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν 8 δείγματα με αναλογία μπεντονίτη / διαλύματος 1:25, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένας πολφός με περιεκτικότητα 4%. Τα δείγματα καλύφθηκαν με παραφίλμ για να μη μεταβληθεί ο όγκος του αιωρήματος λόγω εξάτμισης και τοποθετήθηκαν για αντίδραση σε σκιερό μέρος και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 25 °C).

Για κάθε δείγμα επιλέχτηκε διαφορετικό χρονικό διάστημα αντίδρασης, έτσι ώστε, μέσω των δοκιμών, να παρατηρηθεί η επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος στο μπεντονίτη συναρτήσει του χρόνου. Ως χρόνοι δειγματοληψίας ορίστηκαν τα διαστήματα των 0,5, 1, 2, 3, 6, 9, 12 και 15 μηνών.

Μετά το πέρας του προκαθορισμένου, για κάθε δείγμα, χρονικού διαστήματος ακολούθησε διήθηση και ταυτόχρονα πλύσιμο του υλικού με απιονισμένο νερό. Το διήθημα θερμάνθηκε στο φούρνο στους 60 °C, για 4-5 ημέρες, με στόχο να αφαιρεθεί όλη η υγρασία του και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε σε γουδί από αχάτη μέχρι να γίνει όσο το δυνατό πιο λεπτόκοκκο. Σε αυτή τη φάση το υλικό είναι έτοιμο για την πραγματοποίηση οποιασδήποτε δοκιμής.



Εικόνα 5. 1: Κροκίδωση δείγματος μπεντονίτη σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Τα δείγματα μπεντονίτη που αντέδρασαν καθώς και το αρχικό υλικό υποβλήθηκαν στις παρακάτω δοκιμές:

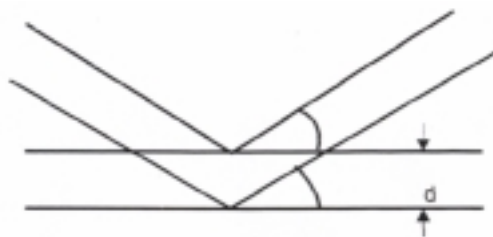
- ❖ Προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)
- ❖ Μέτρηση της ανταλλαγής ιόντων Na, Ca με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης
- ❖ Μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης και του ιξώδους
- ❖ Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και του μεσο-μικροπορώδους με τη μέθοδο προσρόφησης αερίου αζώτου
- ❖ Μέτρηση της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας με τη συσκευή του οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης

5.2 Αρχή μεθόδου «περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD)»

5.2.1 Μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στην ικανότητα που έχουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων να αλληλεπιδρούν με τις ακτίνες-X (περίθλαση). Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X συμβαίνει όταν αυτές προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (Σχήμα

5.1). Αποτέλεσμα της περίθλασης είναι η σκέδαση των ακτίνων-X, η οποία μεταξύ άλλων, είναι ανάλογη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 5. 1: Ανάκλαση ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg (Peckok, Shields, Cairns & McWilliam, 1980).

Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων προκαλείται ώθηση των ηλεκτρονίων σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας με την πρωτογενή ακτινοβολία-I (κλασσική σκέδαση).

Μέσω αυτής της διαδικασίας τα άτομα γίνονται σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα, που στην περίπτωση της κλασσικής σκέδασης είναι σύμφωνα και έτσι κατά την αρχή Huygens-Fresnel συμβάλλουν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν, κατά τόπους, διαφορές στην ένταση των κυμάτων, λόγω διαφορών φάσεως.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης (Κωστάκης, 1992).

5.2.2 Περιγραφή συσκευής

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι (Κωστάκης, 1992):

- ❖ Η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- ❖ Η λυχνία ακτίνων-X
- ❖ Το γωνιόμετρο
- ❖ Ο απαριθμητής ακτίνων-X
- ❖ Η ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων

- ❖ Η μονάδα του μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση ολόκληρου του συστήματος και την αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος

5.2.3 Προσδιορισμός φορτίου κρυσταλλικής δομής

Για την μελέτη του φορτίου κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων, που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο τύπου D-500 Siemens (Εικόνα 5.2) του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5. 2: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X, τύπου D500 της Siemens, του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας

Η μελέτη του φορτίου κρυσταλλικής δομής περιλαμβάνει ακτινοσκοπία των προσανατολισμένων αργιλικών κλασμάτων. Επίσης η μελέτη του ολικού δείγματος περιλαμβάνει ακτινοσκοπία σκόνης μη προσανατολισμένων δειγμάτων.

- ❖ Για το ολικό δείγμα, το προς ανάλυση υλικό τοποθετήθηκε υπό μορφή σκόνης μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού δειγματοφορέα. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και επιφάνεια μερικών cm^2 , έτσι ώστε να προσφέρεται χώρος για τη μάζα του δείγματος της τάξης του 1g. Μόλις η μάζα του δείγματος κατανεμήθηκε στο δειγματοφορέα με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια, οδηγήθηκε στο περιθλασίμετρο για ανάλυση.
- ❖ Για τα προσανατολισμένα δείγματα, το προς ανάλυση αργιλικό κλάσμα αποχωρίστηκε και τοποθετήθηκε αρχικά με σιφώνιο υπό μορφή σχετικά πυκνού διαλύματος πάνω σε μικρό στρογγυλό γυάλινο πλακίδιο και αφέθηκε στον αέρα να στεγνώσει για μία νύχτα. Αφού το δείγμα στεγνώσει, το γυάλινο πλακίδιο τοποθετήθηκε σε ένα αεροστεγώς κλειστό γυάλινο σκεύος, που περιείχε αιθυλενογλυκόλη και θερμάνθηκε στους 60 $^{\circ}\text{C}$ για δυο-τρεις μέρες, έτσι ώστε οι ατμοί της γλυκόλης να προκαλέσουν διόγκωση των διογκώσιμων ορυκτών. Στη συνέχεια το παρασκεύασμα (γυάλινο πλακίδιο), εφόσον είναι επίπεδο, τοποθετήθηκε μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού δειγματοφορέα και οδηγήθηκε στο περιθλασίμετρο για ανάλυση.

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, μετά την προετοιμασία κάθε δείγματος, το επίπεδο παρασκεύασμα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να (Κωστάκης, 1992):

- ❖ παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X
- ❖ και το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου

Ο απαριθμητής ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα, γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min. Μ' αυτόν τον τρόπο το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή. Με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και του δείγματος, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός της ίδιας γωνίας ως

προς το δείγμα και ως προς το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Μέσω της διαδικασίας αυτής επιτυγχάνεται η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, οι οποίοι βρίσκονται σε γωνία, ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των προερχόμενων από τη λυχνία ακτίνων-X, κατάλληλη ώστε να ισχύει η εξίσωση Bragg για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl.

Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία διαδέχονται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση d και είναι παράλληλα σε κάθε ομάδα, τότε η εξίσωση Bragg έχει τη μορφή:

$$\lambda = 2 * \frac{d}{n} * \eta\mu\theta,$$

όπου:

n = τάξη ανάκλασης

λ = μήκος κύματος

d = πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ = γωνία πρόσπτωσης

Με την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων-X με σταθερή ταχύτητα, επιτυγχάνεται η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων d και προκύπτει μία συνολική εικόνα για το δείγμα (Κωστάκης, 1992).

5.2.4 Προετοιμασία δειγμάτων

Η προετοιμασία των τριών δειγμάτων για τα προσανατολισμένα δείγματα αργίλου πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά από κάθε δείγμα, που έχει προηγουμένως λειοτριβηθεί (δε χρειάζεται να είναι πολύ λεπτόκοκκο), λαμβάνονται 10 g υλικού και τοποθετούνται με 300 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως 500 ml. Μετά από καλή ανάδευση, το αιώρημα αφήνεται σε ηρεμία για περίπου 2 ώρες. Ύστερα από δύο ώρες με σιφόνιο λαμβάνονται από την επιφάνεια του υλικού (το σιφόνιο βυθίζεται σε βάθος 1 cm) 25 ml αιωρήματος, τα οποία τοποθετούνται σε πλαστικό σωλήνα φυγοκεντρικού

διαχωριστή και φυγοκεντρούνται για 10 λεπτά στις 9000 στροφές σε θερμοκρασία 20 °C. Με αυτό το τρόπο αποχωρίζεται το αργλικό κλάσμα (-2 μm) του μπεντονίτη.

Μετά τη φυγοκέντριση στο ίζημα προστίθενται 15-20 ml KCl συγκέντρωσης 1M, με σκοπό τον κορεσμό του σμεκτίτη με κάλιο και ακολουθεί πλήρης διασπορά σε συσκευή υπερήχων. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 10 λεπτά και κατόπιν φυγοκεντρίζεται και πάλι στις 9000 στροφές για 10 λεπτά. Μετά τη φυγοκέντριση προστίθενται στο ίζημα άλλα 15-20 ml KCl συγκέντρωσης 1M, ακολουθεί διασπορά σε συσκευή υπερήχων και το διάλυμα αφήνεται για μία νύχτα σε ηρεμία. Την επόμενη μέρα, το διάλυμα διασπείρεται, φυγοκεντρίζεται και απομακρύνεται η περίσσεια KCl με πλύσιμο.

Το πλύσιμο του υλικού, πραγματοποιείται τέσσερις φορές. Αρχικά, στο ίζημα που έχει συλλεχθεί προστίθενται 15-20 ml απιονισμένου νερού, το αιώρημα διασπείρεται, φυγοκεντρίζεται στις 9000 στροφές σε θερμοκρασία 22 °C και το ίζημα φυλάσσεται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις ακόμη φορές. Μετά και την τέταρτη πλύση το υπερκείμενο αιώρημα τοποθετείται σε ένα ποτήρι ζέσεως, όπου προστίθεται μία σταγόνα AgNO₃, με σκοπό να ελεγχθεί αν το υγρό είναι ελεύθερο KCl. Σε περίπτωση που με την προσθήκη του AgNO₃ σχηματιστεί λευκό ίζημα, το υλικό πλένεται εκ νέου και ακολουθεί προσθήκη AgNO₃. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου το υπερκείμενο αιώρημα να είναι ελεύθερο KCl.

Το κορεσμένο με K ίζημα διασπείρεται και μέρος αυτού χρησιμοποιείται για να σχηματιστεί αιώρημα, το οποίο τοποθετείται με σιφώνιο σε γυαλάκι και αφήνεται να ξηρανθεί στον αέρα. Κατόπιν ακτινογραφείται. Στη συνέχεια το γυαλάκι με το δείγμα τοποθετείται σε ξηραντήρα με ατμούς αιθυλενογλυκόλης, όπου παραμένει τουλάχιστον 16 ώρες στους 60 °C και ακτινογραφείται εκ νέου. Το κορεσμένο με γλυκόλη δείγμα χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής.

5.3 Αρχή μεθόδου της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (Φ.Α.Α)

5.3.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ανήκει στις οπτικές μεθόδους ενόργανης ανάλυσης και βασίζεται στην απορρόφηση, από τα άτομα του δείγματος, ενέργειας που προέρχεται από μία πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας κατάλληλου

μήκους κύματος. Η ακτινοβολία που απορροφάται από κάθε άτομο αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για μία διεγερμένη κατάσταση (γραμμή συντονισμού).

Αν και το φαινόμενο της ατομικής απορρόφησης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Wollaston και Fraunhofer, οι οποίοι παρατήρησαν σκοτεινές γραμμές στο ηλιακό φάσμα και εξηγήθηκε από τους Kirchhoff και Bunsen τον 19^ο αιώνα, μόνο το 1955 ο Walsh στην Αυστραλία και ο Alkemade Milatz στην Ολλανδία πρότειναν τη χρήση της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης για την ανάλυση μετάλλων. Το πρώτο εμπορικό φασματόμετρο έκανε την εμφάνισή του το 1959 και μέχρι το 1960 η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας είχε γίνει ήδη αποδεκτή ως μέθοδος ανάλυσης (Καλλίθρακας & Νικολακάκη, 1993).

Οι βασικές αρχές πάνω στις οποίες βασίζεται η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είναι ότι:

- ❖ όλα τα άτομα μπορούν να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα, τα ηλεκτρόνιά τους που στη θεμελιώδη κατάσταση βρίσκονται σε κανονικές τροχιές, προσλαμβάνουν ενέργεια και μεταπίπτουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.
- ❖ το μήκος κύματος στο οποίο απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο. Έτσι αν ένα δείγμα, το οποίο περιέχει νάτριο και ασβέστιο, εκτεθεί σε χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται από πηγή νατρίου, τότε μόνο τα άτομα του νατρίου θα απορροφήσουν την ακτινοβολία. Τα άτομα του νατρίου απορροφούν ακτινοβολία στα 589.0 nm, διότι σε αυτό το μήκος κύματος προσφέρεται ακριβώς η απαιτούμενη ενέργεια που θα μεταφέρει το άτομο Na σε μία άλλη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Αυτή η μετάπτωση είναι συγκεκριμένη μόνο για το Na.
- ❖ Το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ατόμων που απορροφούνται στο δείγμα, δηλαδή ισχύει ο θεμελιώδης νόμος της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των Beer και Lambert:

$$A = \log \frac{A_0}{A} = -\log T = \epsilon bc$$

Όπου:

A = απορρόφηση

P_0 = ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P = ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T = διαπερατότητα

b = απόσταση μέσα στο διάλυμα που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

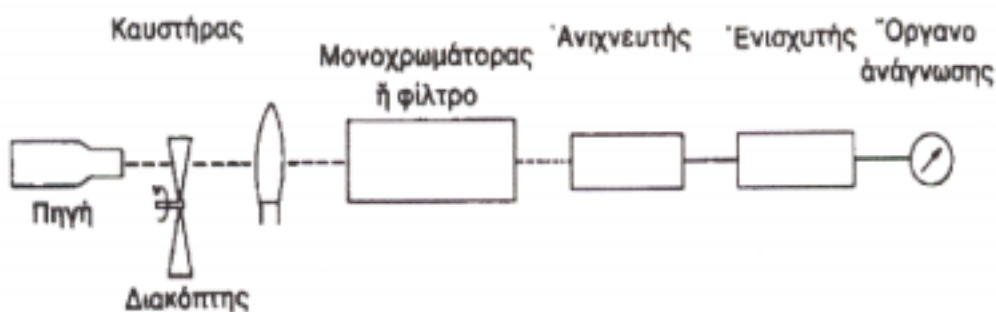
ϵ = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

C = συγκέντρωση σε moles/l

5.3.2 Περιγραφή συσκευής

Ένα φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα (Σχήμα 5.2):

- Μία πηγή εκπομπής ακτινοβολίας
- Ένα ατομοποιητή (φλόγα ή φούρνο γραφίτη) για τη δημιουργία ελεύθερων ατόμων συνήθως με τη βοήθεια της θερμότητας
- Ένα μονοχρωμάτορα για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία
- Ένα ανιχνευτή για την μέτρηση του ποσοστού ακτινοβολίας
- Ένα ηλεκτρονικό όργανο επεξεργασίας του σήματος



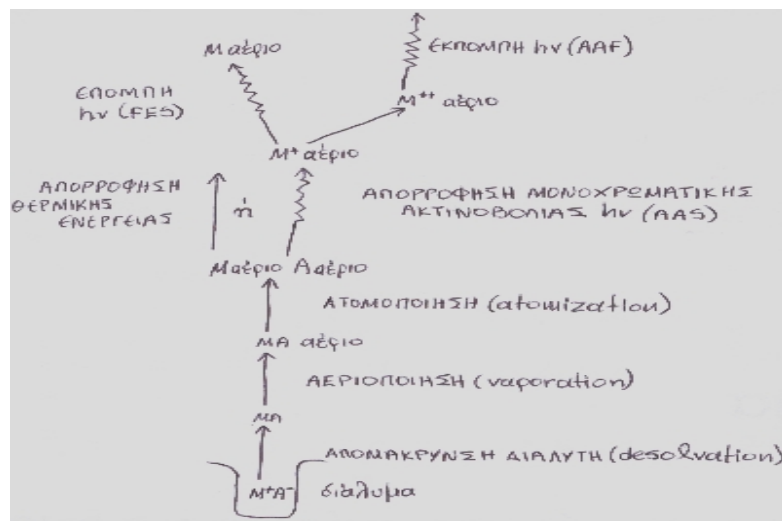
Σχήμα 5. 2: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (Peckok, Shields, Cairns & McWilliam, 1980)

5.3.3 Προσδιορισμός χημικής ανάλυσης

Για την ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης πραγματοποιούνται ατομοποίηση του υπό εξέταση στοιχείου και διέγερση των παραγόμενων ατόμων (Καλλιθρακας & Νικολακάκη, 1993).

Το στάδιο της ατομοποίησης (Σχήμα 5.3) είναι η σημαντικότερη διαδικασία για την εφαρμογή της μεθόδου Φ.Α.Α. γιατί καθορίζει την ευαισθησία και την ακρίβειά της. Ανάλογα με το μέσο ατομοποίησης, η Φ.Α.Α δια κρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες (Φώσκολος, 1998):

- ❖ τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου η ατομοποίηση γίνεται με φλόγα
- ❖ την ηλεκτροθερμική φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, όπου χρησιμοποιείται ειδικός κλίβανος από γραφίτη που θερμαίνεται ηλεκτρικά
- ❖ τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης υδριδίων, όπου τα ιόντα του μετάλλου ανάγονται προς τα πτητικά υδρίδια που μεταφέρονται στο χώρο θέρμανσης και μετράται η παρατηρούμενη απορρόφηση
- ❖ τη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ψυχρών ατμών, η οποία στηρίζεται στην αναγωγή των ιόντων προς το μέταλλο που στη θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πτητικό και μεταφέρεται στο χώρο μέτρησης της παρατηρούμενης απορρόφησης

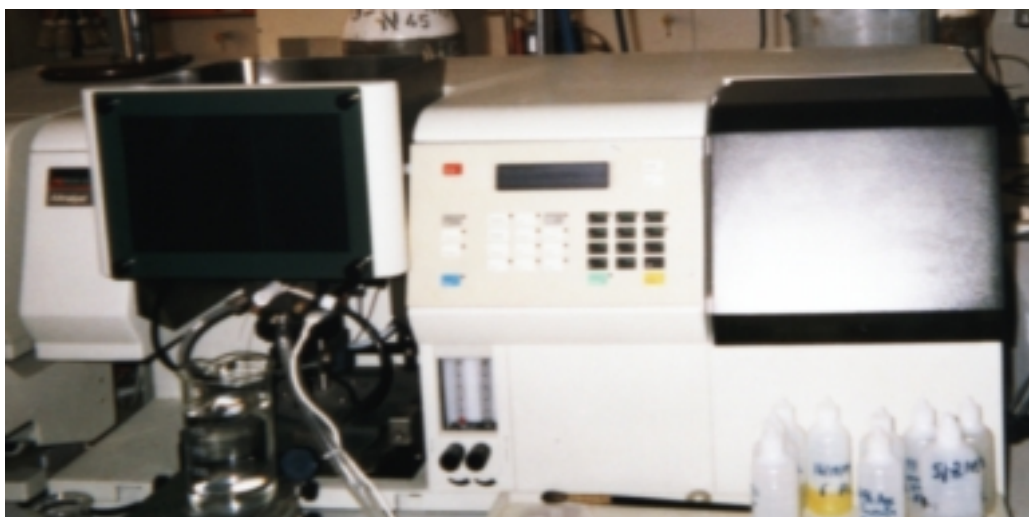


Σχήμα 5. 3: Δια γραμματική παράσταση της δημιουργίας ατόμων κατά της εφαρμογή των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης (Καλλίθρακας & Νικολακάκη, 1993)

Η διέγερση των ατόμων επιτυγχάνεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, κατάλληλου μήκους κύματος, που αντιστοιχεί στην απαιτούμενη ενέργεια για την μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Όταν η ακτινοβολία αυτή διέλθει μέσα από τα άτομα του μεταλλοϊόντος, ένα μέρος της απορροφάται, ενώ τα ιόντα διεγείρονται (Φώσκολος, 1998).

Η διαδικασία ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης περιλαμβάνει μέτρηση αρχικά της απορρόφησης μιας σειράς προτύπων διαλυμάτων, των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή, κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και κατόπιν μέτρηση της απορρόφησης των άγνωστων διαλυμάτων με σκοπό τη σύγκρισή τους στη συνέχεια με τις αντίστοιχες τιμές των προτύπων (Καλλίθρακας & Νικολακάκη, 1993).

Για την ποσοτική ανάλυση του στοιχείου Na των αλκαλικών διαλυμάτων, που παρασκευάστηκαν για το μπεντονίτη της Μήλου, χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα Analyst 100 της εταιρείας Perkin Elmer του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5. 3:Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα Analyst 100 της Perkin Elmer του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας

Για τον προσδιορισμό του Na παρασκευάστηκαν τρία πρότυπα διαλύματα (standards) με συγκέντρωση 0.5, 1 και 3 ppm Na. Σε κάθε ένα από τα πρότυπα διαλύματα προστέθηκαν επιπλέον 10 ml KCl συγκέντρωσης 10.000 ppm. Στη συνέχεια σε μία ογκομετρική φιάλη των 100 ml τοποθετήθηκαν 10 ml δείγματος τα οποία αραιώθηκαν ως τα 100 ml. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης Na στα δείγματα έγινε επιπλέον αραιώση. Από τα διαλύματα των 100 ml που προέκυψαν από την προηγούμενη αραιώση ελήφθησαν 1 ml (για τα τρία από τα 8 δείγματα) και 10 ml (για τα υπόλοιπα 5 δείγματα), τα οποία τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml μαζί με 10 ml KCl συγκέντρωσης 10.000 ppm και αραιώθηκαν ως τα 100 ml.

5.4 Αρχή μεθόδων μέτρησης της ελεύθερης διόγκωσης και του ιξώδους

5.4.1 Μέτρηση ελεύθερης διόγκωσης

Η διαδικασία μέτρησης της ελεύθερης διόγκωσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για τη μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης των 9 δειγμάτων μπεντονίτη, που έλαβε χώρα σε μικρούς γυάλινους βαθμονομημένους δοκιμαστικούς σωλήνες, πραγματοποιήθηκε αρχικά ενεργοποίησή του υλικού με Na σε ποσοστό 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% και 6%. Η ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε με ανάμειξη 1.5 g μπεντονίτη με 0.015g, 0.03g, 0.045g, 0.06g, 0.075g και 0.090g Na_2CO_3 . Κάθε μίγμα μπεντονίτη- Na_2CO_3 τοποθετήθηκε σε ύαλο ωρολογίου, όπου προστέθηκαν 7 περίπου ml απιονισμένου νερού και ακολούθησε ανάδευση έως ότου δημιουργήθηκε μία πηχτή πάστα. Ο πολφός που προέκυψε αφέθηκε στον αέρα να στεγνώσει για μία νύχτα. Την επόμενη μέρα κάθε μίγμα θερμάνθηκε για 2-3 ώρες στους 105 °C, ώστε να χάσει όλη την υγρασία του και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε σε γουδί αχάτη. Από κάθε λειοτριβημένο μίγμα ελήφθη 1g υλικού, το οποίο χωρίστηκε σε 8 μερίδες, για να τοποθετηθεί στη συνέχεια σταδιακά σε έναν από τους σωλήνες που περιείχαν από 20 ml απιονισμένου νερού. Μετά την εισαγωγή και της όγδοης μερίδας κάθε του υλικού, ο ενεργοποιημένος μπεντονίτης αφέθηκε μέσα στο δοκιμαστικό σωλήνα για μία νύχτα ώστε να εξελιχθεί το φαινόμενο της διόγκωσης.

Την επόμενη μέρα, η διόγκωση που σημειώθηκε για κάθε μίγμα μετρήθηκε με κανόνα, έτσι ώστε βάσει της βαθμονόμησης των σωλήνων να υπολογιστεί ο δείκτης διόγκωσης. Το μίγμα εκείνο με τη μεγαλύτερη διόγκωση είναι αυτό που θα αποτελέσει το μέτρο για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη προκειμένου να μετρηθεί το ιξώδες.

5.4.2 Μέτρηση ιξώδους

5.4.2.1 Περιγραφή συσκευής

Για τις μετρήσεις των ρεολογικών χαρακτηριστικών του πολφού μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε το ιξωδόμετρο Fann 35 S (Εικόνα 5.4) της εταιρείας Fann Instruments του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του

Πολυτεχνείου Κρήτης. Το ιξωδόμετρο αυτό, που έχει κινητήρα δύο ταχυτήτων έτσι ώστε να παρέχει ταχύτητες περιστροφής 3, 6, 100, 200, 300 και 600 rpm, σύμφωνα πάντα με το API 13B, ανήκει στην κατηγορία ιξωδομέτρων άμεσης ένδειξης ιξώδους, είναι τύπου Couette και η τροφοδότησή του γίνεται με ηλεκτρικό κινητήρα.

Για τη μέτρηση του ιξώδους ο πολφός τοποθετείται στο δακτυλοειδές διάκενο χώρο μεταξύ δύο ομοαξονικών κυλίνδρων. Ο εξωτερικός κύλινδρος κινείται με μια σταθερή περιστροφική ταχύτητα (rpm) και δημιουργεί διατμητική τάση (shear stress) στον πολφό και στρέψη του εσωτερικού κυλίνδρου. Ο βαθμός περιστροφής του εσωτερικού κυλίνδρου (βαρύδιο) περιγράφεται από την βαθμονομημένη ένδειξη του οργάνου.

Γενικά, στα ιξωδόμετρα άμεσης ένδειξης το δείγμα καταλαμβάνει το δακτυλοειδή χώρο μεταξύ των δύο κυλίνδρων. Ο εξωτερικός κύλινδρος ή το περιστρεφόμενο κάλυμμα (rotor sleeve), κινείται με σταθερή περιστροφική ταχύτητα. Όταν ο δακτύλιος περιέχει πολφό, η περιστρεφόμενη κίνηση του καλύμματος, ασκεί ροπή στον εσωτερικό κύλινδρο, ο οποίος καλείται «Bob». Ένα ελατήριο στρέψης αντιστέκεται στη δύναμη που τείνει να περιστρέψει το Bob (γωνία στροφής). Οι σταθερές του οργάνου (διαστάσεις και σταθερά ελατηρίου) έχουν ρυθμιστεί έτσι ώστε το πλαστικό ιξώδες και η τάση διολίσθησης να συνδέονται μεταξύ τους χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων στους συγκεκριμένους ρυθμούς περιστροφής 300 και 600 στροφών το λεπτό (rpm). Το φαινόμενο ιξώδες προκύπτει από την ένδειξη των 600 rpm, διαιρούμενη με 2 (Κελεσίδης, 2002).

5.4.2.2 Διαδικασία μέτρησης

Για τη μέτρηση του ιξώδους, ο μπεντονίτης ενεργοποιείται με Na στο βαθμό εκείνο που δίνει τη μεγαλύτερη διόγκωση. Ο πολφός, στον οποίο μετράται το ιξώδες, περιέχει 400 ml νερό, $m = [25,71 \cdot (1/1,0x)]$ g μπεντονίτη, όπου $x = \%$ ποσοστό Na_2CO_3 και $(25,71 - m)$ g Na_2CO_3 . Ο πολφός αυτός αναδεύεται στο μίξερ για 20 λεπτά και στη συνέχεια μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως όπου αφήνεται να ωριμάσει για 16 ώρες.

Μετά την ωρίμανση ο πολφός αναδεύεται για 20 λεπτά στο μίξερ και στην συνέχεια τοποθετείται στο δοχείο του ιξωδομέτρου. Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται με ελάχιστη καθυστέρηση (εντός πέντε λεπτών αν είναι δυνατόν) και σε

θερμοκρασία όσο το δυνατόν παραπλήσια του σημείου δειγματοληψίας (όχι περισσότερο από 10 °F ή 6 °C). Η διαδικασία μέτρησης πραγματοποιείται ως εξής:

1. Αρχικά ο πολφός τοποθετείται στο δοχείο του οργάνου. Το όργανο τίθεται σε λειτουργία αρχικά στις 600 στροφές ανά λεπτό (rpm). Όταν ο δείκτης (βελόνα ένδειξης) σταθεροποιηθεί καταγράφεται η ένδειξη.
2. Στη συνέχεια και χωρίς να σταματήσει ο ρότορας μειώνεται η ταχύτητά του στις 300 στροφές / λεπτό (rpm) και καταγράφεται η ένδειξη μετά τη σταθεροποίηση του οργάνου.
3. Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται με διαδοχική μείωση της ταχύτητας του ρότορα του ιξωδομέτρου στις 200, 100, 6 και 3 στροφές / λεπτό (rpm)



Εικόνα 5. 4: Ιξωδόμετρο Fann 35 S του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας

5.4.2.3 Επεξεργασία μετρήσεων

Ο προσδιορισμός του ιξώδους, με το ιξωδόμετρο Fann, γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Ιξώδες} = S \cdot \theta \cdot f \cdot C$$

όπου

S = παράγοντας ταχύτητας (speed factor)

θ = μετρούμενη τιμή (dial reading)

f = παράγοντας ρότορα – στάτορα (rotor – bob factor)

C = Νευτώνειο ιξώδες (Newtonian viscosity, cp)

Ο ρυθμός διάτμησης (shear rate) δίνεται από τον κατασκευαστή του ιξωδομέτρου, ενώ η διατμητική τάση (shear stress) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{Διατμητική τάση} = 5,077 \cdot \theta \quad (\text{dyn/cm}^2)$$

Το πλαστικό ιξώδες (plastic viscosity) υπολογίζεται από την εξίσωση (Κελεσίδης, 2001):

$$PV = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (\text{cp})$$

Το σημείο έναρξης ολίσθησης (yield point) υπολογίζεται από την εξίσωση (Κελεσίδης, 2001):

$$YP = \theta_{300} - PV \quad (\text{lbs/100 ft}^2)$$

Τέλος η μελέτη της ισχύος του πηκτώματος (gel strength), γίνεται ως εξής:

- ❖ Ο πολφός αναδεύεται για 10 sec στις 600 rpm, αφήνεται σε ηρεμία για 3 min και καταγράφεται η μέτρηση στις 3 rpm. Έτσι προκύπτει το gel strength (3 min gel) σε lbs/100 ft².
- ❖ Ο πολφός αναδεύεται για 10 sec στις 600 rpm, αφήνεται για 10 min σε ηρεμία και καταγράφεται η μέτρηση στις 3 rpm. Έτσι προκύπτει το gel strength (10 min gel) σε lbs/100 ft².

5.5 Αρχή μεθόδου μέτρησης της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής από την προσρόφηση αερίων - B.E.T.

5.5.1 Μέθοδος ανάλυσης της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής

Η μέθοδος B.E.T. είναι μία από τις μεθόδους υπολογισμού ή μέτρησης της ειδικής επιφάνειας ενός κοκκώδους υλικού και βασίζεται στην ιδιότητα που έχουν οι κόκκοι ενός δείγματος σκόνης να προσροφούν κάποιο αέριο στην επιφάνειά τους.

Από τη μέτρηση της προσρόφησης του αερίου στην επιφάνεια των κόκκων υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του δείγματος.

Με τον όρο ειδική επιφάνεια ονομάζεται ο λόγος της εξωτερικής επιφάνειας ενός κόκκου προς το βάρος του και δίνεται από τη σχέση:

$$S_w = \frac{S}{W} = \frac{f \cdot d^2}{K \cdot \rho \cdot d^3}$$

ή

$$S_w = \frac{f}{K \cdot \rho} \cdot \frac{1}{d}$$

όπου

K, f = σταθερές αναλογίας

ρ = πυκνότητα κόκκου

d = διάμετρος κόκκου

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω σχέσεις, η ειδική επιφάνεια S_w είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου.

Για ένα σύνολο κόκκων η ειδική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$S_w = \frac{\text{Συνολική Επιφάνεια}}{\text{Συνολικό Βάρος}} = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W}$$

όπου

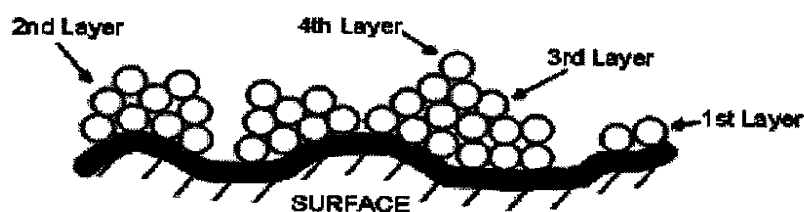
ΔS = η επιφάνεια των επιμέρους κλασμάτων

ΔW = το βάρος των επιμέρους κλασμάτων

Η ειδική επιφάνεια αποτελεί δείκτη της λεπτότητας του υλικού στο σύνολό του και όχι στοιχείο για την κατανομή των κόκκων του (Σταμπολιάδης, 1994).

Το 1938, οι Brunauer, Emmett και Teller, ανέπτυξαν μία θεωρία που περιγράφει την πολυστρωματική προσρόφηση και κατέληξαν στη γνωστή εξίσωση B.E.T. Με εισαγωγή κάποιων απλοποιητικών παραδοχών, η θεωρία B.E.T. αποτελεί επέκταση της μονοστρωματικής θεωρίας του Langmuir. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή,

η προσρόφηση στο πρώτο στρώμα λαμβάνει χώρα σε ένα πλέγμα ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του στερεού, που παρουσιάζουν ομοιόμορφα ενεργειακά χαρακτηριστικά. Τα μόρια στο πρώτο στρώμα δρουν σαν θέσεις για την ανάπτυξη του δεύτερου και των επόμενων στρωμάτων. Στην απλούστερη περίπτωση, το πάχος του πολυμοριακού στρώματος (Σχήμα 5.4) γίνεται απεριόριστο, καθώς η πίεση P πλησιάζει την τάση ατμών κορεσμού P_0 . Τα μόρια, που έχουν προσροφηθεί στο δεύτερο και στα επόμενα στρώματα, βρίσκονται σε επαφή με άλλα προσροφημένα μόρια και όχι με την επιφάνεια του στερεού, η δε συμπεριφορά τους αντιστοιχεί στην κατάσταση κορεσμένου υγρού. Η θερμότητα προσρόφησης για όλα τα στρώματα, εκτός από το πρώτο, διατηρείται σταθερή και ίση με τη θερμότητα συμπίκνωσης της προσροφούμενης ουσίας (Δραγάνη, 2003).



Σχήμα 5. 4: Πολυστρωματική διάταξη (Δραγάνη, 2003)

Η συνολική προσροφημένη ποσότητα σε όλα τα στρώματα εκφράζεται από την εξίσωση B.E.T. (Σταμπολιάδης, 1994):

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

όπου

V_m = ο ισοδύναμος όγκος του προσροφούμενου αερίου που χρειάζεται για να σχηματιστεί ένα μόνο στρώμα μορίων πάνω στην επιφάνεια του στερεού

V = ο όγκος του αερίου που προσροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι P_0

C = σταθερά B.E.T., η οποία σύμφωνα με τη θεωρία B.E.T. συνδέεται εκθετικά με τη θερμότητα προσρόφησης στο πρώτο στρώμα με την εξίσωση:

$$C = \exp[(q_1 - q_L) / RT]$$

όπου

$q_1 - q_L$ = καθαρή ενέργεια προσρόφησης

q_1 = η θερμότητα προσρόφησης του πρώτου στρώματος (cal/mol)

q_L = η θερμότητα συμπύκνωσης της ουσίας στο δεύτερο και στα επόμενα στρώματα (cal/mol)

Σε ένα διάγραμμα του $\frac{P}{V(P_o - P)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_o}$ η εξίσωση B.E.T. είναι μία ευθεία που τέμνει το κατακόρυφο άξονα στο $\frac{1}{V_m \cdot C}$ και έχει κλίση $\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$. Έχοντας γνωστά αυτά τα στοιχεία υπολογίζονται ο όγκος V_m του αερίου και η σταθερά C , ενώ για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιείται η σχέση:

$$S_w = \frac{N \cdot \sigma \cdot V_m}{M_v \cdot W}$$

ή για την απορρόφηση αζώτου $S_w = \frac{4,35 \cdot V_m}{W}$

όπου

N = ο αριθμός Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ μόρια / mole

σ = το εμβαδόν επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο προσροφούμενου αερίου (για το άζωτο $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

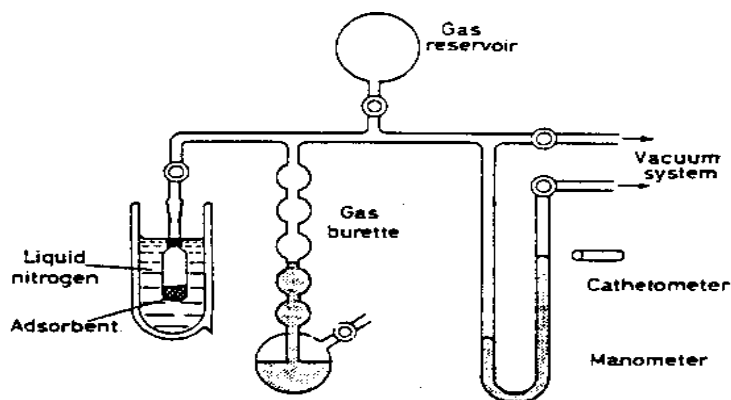
V_m = ο όγκος μονού στρώματος

M_v = γραμμομοριακός όγκος = 22,410 ml

W = το βάρος του δείγματος (g)

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των ενεργοποιημένων δειγμάτων μπεντονίτη χρησιμοποιήθηκε η συσκευή NOVA 2200 της εταιρείας Quantachrome, του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 5.5).

Η λειτουργία της συσκευής B.E.T. παρουσιάζεται σχηματικά στην σχήμα 5.5.



Σχήμα 5. 5: Σχηματική παράσταση συσκευής μέτρησης της απορρόφησης αερίων από στερεά (Σταμπολιάδης, 1994)

5.5.2 Περιγραφή συσκευής

Η συσκευή NOVA 2200 χρησιμοποιείται για οποιοδήποτε αέριο και περιλαμβάνει μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και ανάλυση του μεγέθους των μεσο-μικροπόρων. Η συσκευή B.E.T. χαρακτηρίζεται από:

- ❖ Τη χρησιμοποίηση ενός ενισχυμένου αναλυτή, κατάλληλου για ποικίλες εφαρμογές
- ❖ Τη χρήση των περισσότερων μη- διαβρωτικών αερίων όπως το αργό, το CO₂ και οι ελαφροί υδρογονάνθρακες σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών
- ❖ Την πλήρως αυτοματοποιημένη λειτουργία που ελέγχεται από μικροεπεξεργαστή
- ❖ Τη λειτουργική απλότητα - το σύστημα παραδίδεται πλήρες και έτοιμο για λειτουργία
- ❖ Τη χρήση δύο ενσωματωμένων ελεγχόμενων μικροεπεξεργαστών
- ❖ Την εύκαμπτη λειτουργία - ανεξάρτητος τύπος ανάλυσης για κάθε ένα σταθμό
- ❖ Μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια - π.χ. η πολυσημειακή ανάλυση B.E.T εκτελείται σε 8 λεπτά

Επιπλέον η συσκευή NOVA 2200 είναι ιδανική για την ανάπτυξη της διαδικασίας και τον ποιοτικό έλεγχο. Η προετοιμασία των δύο δειγμάτων πραγματοποιείται, είτε με κενό, είτε με ροή αερίου N₂ και μπορεί να συνεχιστεί ταυτόχρονα με την ανάλυση του δείγματος (Δραγάνη, 2003).



Εικόνα 5. 5: Συσκευή Nova 2200 της Quantachrome του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού

5.5.3 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας και πορώδους δομής

Μικρή ποσότητα της τάξης μερικών mg δείγματος ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 0.1mg και ξηραίνεται για 10-12 ώρες στους 105 °C. Στη συνέχεια το δείγμα ξαναζυγίζεται, εισάγεται σε δειγματοφορέα και τοποθετείται στη συσκευή.

Πριν πραγματοποιηθεί η δοκιμή προσρόφησης, η στερεή επιφάνεια πρέπει να απελευθερωθεί από διάφορες αέριες προσμίξεις, γι' αυτό πραγματοποιείται απαέρωση με τοποθέτηση του δείγματος σε δειγματοφορέα και τη θέρμανσή του στους 140 °C όλη τη νύχτα υπό συνθήκες κενού.

Μετά την απαέρωση και αφού το δείγμα επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πάντα υπό κενό, γίνεται η μέτρηση του μεσο-μικροπορώδους σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Για το σκοπό αυτό μικρά ποσά αερίου αζώτου εισάγονται βαθμηδόν στο δείγμα. Τα μόρια του αερίου που προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού τείνουν να σχηματίσουν ένα λεπτό στρώμα που καλύπτει ολόκληρη την προσροφητική επιφάνεια. Σύμφωνα με τη θεωρία B.E.T είναι δυνατός ο υπολογισμός του αριθμού των μορίων N_m ανά μονάδα βάρους στερεού που

απαιτείται για την κάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας με ένα μονομοριακό στρώμα προσροφημένων μορίων. Πολλαπλασιάζοντας το N_m με τη διατομή της επιφάνειας ενός μορίου προσροφημένης ουσίας προκύπτει η ειδική επιφάνεια του δείγματος.

Με συνεχή προσθήκη μορίων αερίου προκαλείται βαθμιαία συσσώρευση πολλαπλών στρωμάτων παράλληλα με την τριχοειδή συμύκνωση. Με χρήση υπολογιστικών μεθόδων προσδιορίζεται το μέγεθος των πόρων από τις πιέσεις ισορροπίας του αερίου και σχεδιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες, που συνδέουν τους προσροφημένους όγκους του αερίου με τις σχετικές πιέσεις κορεσμού σε συνθήκες ισορροπίας.

Καθώς οι πιέσεις ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας πλησιάζουν τον κορεσμό, οι πόροι γεμίζουν τελείως με την προσροφημένη ουσία. Ο όγκος των προσροφημένων μορίων και κατ' επέκταση ο συνολικός όγκος των πόρων του δείγματος, υπολογίζονται με τη βοήθεια της πυκνότητας της ουσίας.

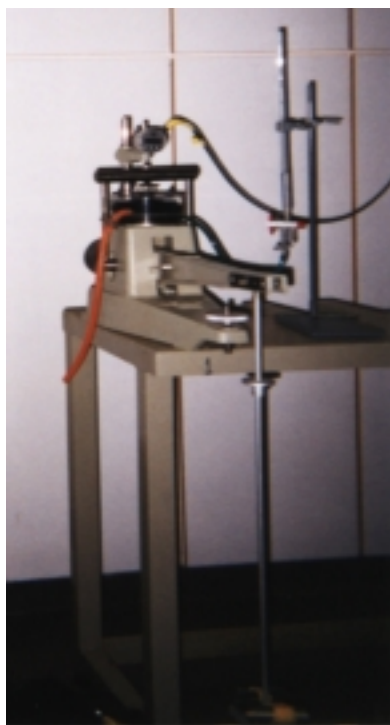
Με σταδιακή εκρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας αερίου από το σύστημα η διαδικασία προσρόφησης αντιστρέφεται και λαμβάνονται οι ισόθερμες εκρόφησης. Σε πολλές περιπτώσεις οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης δεν επικαλύπτουν η μία την άλλη, αλλά παρατηρείται υστέρηση. Μόλις η διαδικασία ολοκληρωθεί τα δεδομένα αποθηκεύονται στο λογισμικό του οργάνου.

5.6 Αρχή της μεθόδου μέτρησης της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας με τη συσκευή του οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης

5.6.1 Μέθοδος μέτρησης της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην τάση που έχουν οι άργιλοι να διογκώνονται όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Στόχος της δοκιμής είναι ο προσδιορισμός της τάσης που θα πρέπει να επιβληθεί στο δοκίμιο, με τη σταδιακή αύξηση του φορτίου, έτσι ώστε να αποτραπεί η διόγκωση του μπεντονίτη. Μόλις το δείγμα έρθει σε ισορροπία, χωρίς να αφαιρεθεί το φορτίο που του έχει επιβληθεί, πραγματοποιείται μέτρηση της διαπερατότητας για να υπολογιστεί στη συνέχεια ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας.

Η δοκιμή πραγματοποιείται στο οιδήμετρο εμπρόστιας φόρτισης (συμπιεσόμετρο), με κυψέλη δείγματος διαμέτρου περίπου 50,25 mm, της εταιρείας Controls (Εικόνα 5.6) του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η εφαρμογή του φορτίου πραγματοποιείται σταδιακά σε ένα πλευρικά περιορισμένο δοκίμιο, έτσι ώστε να μην επιτρέπεται η πλευρική αλλά η κατακόρυφη παραμόρφωσή του.



Εικόνα 5. 6: Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της εταιρείας Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας

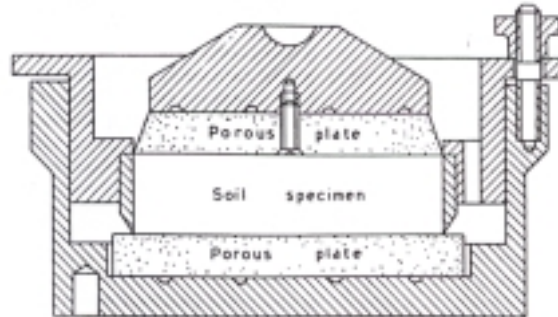
5.6.2 Περιγραφή συσκευής

Η συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης με κυψέλη δείγματος διαμέτρου περίπου 50,25 mm, του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας αποτελείται από:

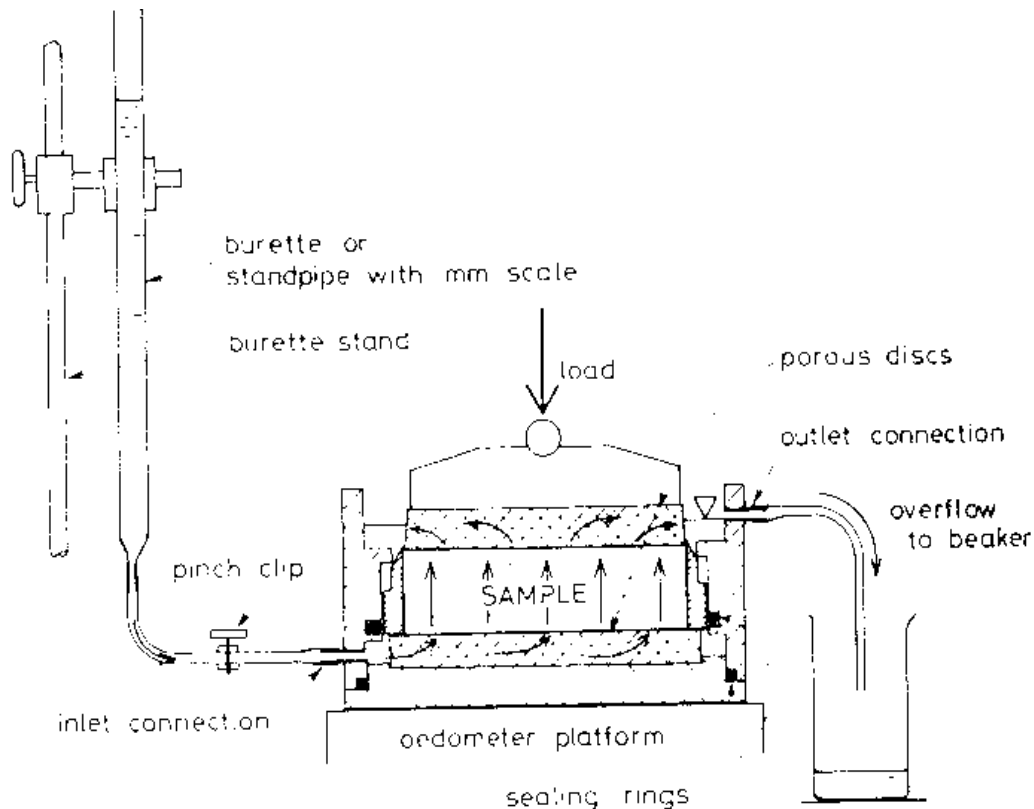
- ❖ **ένα μεταλλικό δακτύλιο**, κατά προτίμηση από υψηλού βαθμού ανοξείδωτο χάλυβα ή καλυμμένο ορείχαλκο, το οποίο περιορίζει άκαμπτα και υποστηρίζει πλευρικά το δείγμα. Το βάθος του δακτυλίου είναι τέτοιο που το πάχος του δείγματος να μη ξεπερνά το ένα τρίτο και να μην είναι λιγότερο από το ένα τέταρτο της εσωτερικής διαμέτρου του. Η εσωτερική επιφάνεια του δακτυλίου καλύπτεται από μια λεία στιλβωτική ουσία για να ελαχιστοποιεί την πλευρική τριβή.

- ❖ **δύο πορώδεις δίσκους (πορόλιθοι)**, που αποτελούνται από οξείδιο αλουμινίου ή συμπυκνωμένο χαλκό ή άλλο παρόμοιο υλικό. Οι δίσκοι αυτοί, οι οποίοι τοποθετούνται στην κορυφή και στην κάτω επιφάνεια του δείγματος, πρέπει να έχουν κατάλληλο πορώδες και συμπιεστότητα και οι επιφάνειές τους να είναι επίπεδες, ενώ η διάμετρος τους είναι περίπου 0,5 mm μικρότερη από την εσωτερική διάμετρο του μεταλλικού δακτυλίου, προκειμένου να επιτρέπεται η ελεύθερη διόγκωση του δείγματος.
- ❖ **ένα κελί στερεοποίησης** από κατάλληλο υλικό πάνω στο οποίο εφαρμόζει με βίδες ένα κολάρο. Μέσα στο κελί τοποθετούνται κεντρικά στη βάση του, το δοκίμιο, ο μεταλλικός δακτύλιος και οι πορώδεις δίσκοι (Σχήμα 5.6). Το κελί πληρώνεται με νερό ως εκείνο το σημείο όπου το επίπεδο του νερού να βρίσκεται ψηλότερα από τον πάνω πόρολιθο, ώστε να προκαλέσει κορεσμό του δείγματος από πάνω προς τα κάτω.
- ❖ **μία φλάντζα**, για την κάλυψη του κενού που δημιουργείται μεταξύ του κολάρου και του κύριου σώματος του κελιού, έτσι ώστε το νερό να διέρχεται αποκλειστικά μέσα από το δείγμα.
- ❖ **ένα μηκυνσιόμετρο**, το οποίο μετρά την κάθετη διόγκωση του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Ο μετρητής έχει υποδιαίρέσεις της τάξης των 0,002 mm και μπορεί να μετρήσει διόγκωση ως 6 mm.
- ❖ **μία διάταξη φόρτισης**. Η συσκευή αυτή επιτρέπει την εφαρμογή της αξονικής δύναμης στο δείγμα μέσω ενός κατάλληλου ζυγού φόρτισης. Η κάθετη δύναμη εφαρμόζεται κεντρικά στο κάλυμμα του κελιού, που καλύπτει το πάνω πόρολιθο και παράγει τάσεις με ακρίβεια 1 %. Ο μηχανισμός φόρτισης εφαρμόζει τη δύναμη στιγμιαία. Κάθε αύξηση της φόρτισης διατηρείται συνεχώς από ένα αντισταθμισμένο σύστημα μοχλών με κατάλληλη αναλογία ενίσχυσης και φορτία, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της κάθετης συμπίεσης που επιβάλλεται στο δείγμα κατά τη διάρκεια της δοκιμής.
- ❖ **μία βαθμονομημένη προχοΐδα με στρόφιγγα**, η οποία είναι στηριγμένη σε μία μεταλλική βάση και συνδέεται μέσω ενός λεπτού σωλήνα με μία μικρή οπή που διαθέτει το κελί στερεοποίησης στο κάτω μέρος του (Σχήμα 5.7). Η προχοΐδα πληρούται με νερό και η στρόφιγγά της είναι ανοιχτή καθ' όλη τη

διάρκεια της δοκιμής. Μόλις το δείγμα έρθει σε ισορροπία, η προχοΐδα χρησιμοποιείται για την ογκομέτρηση του νερού που θα διαπεράσει το δείγμα, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 5. 6: Διαγραμματική απεικόνιση ενός χαρακτηριστικού κελιού συμπίεστότητας (BS 1377:1990)



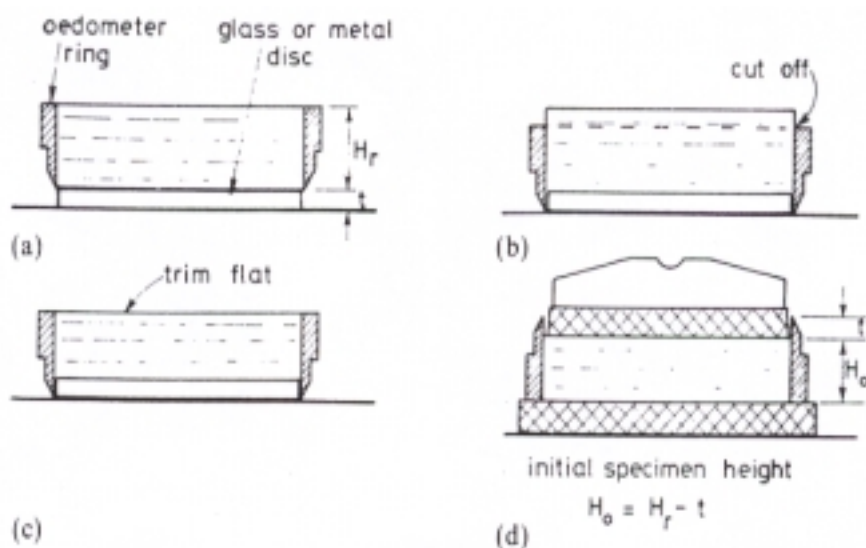
Σχήμα 5. 7: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης κελιού - προχοΐδας για τη μέτρηση της διαπερατότητας (BS 1377:1990).

5.6.3 Προετοιμασία συσκευής και δοκιμίου

Η διαδικασία προετοιμασίας της συσκευής και του δοκιμίου περιλαμβάνει (Στειακάκης, 1996):

- ❖ Αποσυναρμολόγηση και ύγρανση των εσωτερικών τμημάτων του κελιού στερεοποίησης.
- ❖ Εμποτισμός με τη μέθοδο του βρασμού των πορόλιθων με απιονισμένο νερό.
- ❖ Μέτρηση με ηλεκτρονικό παχύμετρο της εσωτερικής διαμέτρου του δακτυλίου με ακρίβεια 0.01 mm σε δύο κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις και καταγραφή της μέσης διαμέτρου ως D (mm).
- ❖ Ελαφριά επάλειψη με λιπαντικό του εσωτερικού του δακτυλίου για την ελάττωση των τριβών.
- ❖ Μέτρηση του βάρους του δείγματος σε ζυγαριά ακριβείας της τάξης του 0.01 g . Στη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιείται πάντα δείγμα βάρους 30 g στον ίδιο όγκο, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο ίδιος λόγος κενών για όλα τα δείγματα. Αυτό γίνεται γιατί το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης και δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός του πορώδους του.
- ❖ Τοποθέτηση του ενός πορόλιθου στο κέντρο της βάσης του κελιού
- ❖ Τοποθέτηση του δακτυλίου στο κέντρο του κελιού με το κοπτικό άκρο του προς τα πάνω
- ❖ Τοποθέτηση με σπάτουλα του ζυγισμένου δείγματος στο δακτύλιο, έτσι ώστε η επιφάνειά του να είναι επίπεδη
- ❖ Μέτρηση με ηλεκτρονικό παχύμετρο της απόστασης του δείγματος από την πάνω άκρη του δακτυλίου σε διάφορες θέσεις με ακρίβεια 0.05 mm. Η μέση τιμή στρογγυλοποιημένη στο πλησιέστερο 0.1 mm καταγράφεται ως αρχικό ύψος h_0 (mm) του δοκιμίου.
- ❖ Τοποθέτηση του δεύτερου πορόλιθου και του καλύμματος στην κορυφή του δείγματος και τοποθέτηση του κολάρου στη βάση του υποδοχέα
- ❖ Τοποθέτηση του ζυγού φόρτισης, με τέτοιο τρόπο ώστε μόλις να εφάπτεται στην κορυφή του καλύμματος και ρύθμιση του κοχλίας του ζυγού, ώστε η δοκός του οιδιμέτρου να κλίνει ελάχιστα πάνω από την οριζόντιο. Ο κοχλίας υποστήριξης της δοκού πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα έτσι ώστε να εφάπτεται της δοκού.

- ❖ Τοποθέτηση ενός μικρού φορτίου (10 g) στην πάνω θέση τοποθέτησης των φορτίων προκειμένου να παρεμποδιστεί τυχόν «πλεύση» της δοκού.
- ❖ Τοποθέτηση του μηκυνσιομέτρου σε επαφή με την πάνω επιφάνεια του ζυγού φόρτισης και ρύθμιση της διάταξης στήριξής του ώστε ο μετρητής να βρίσκεται στην αρχή της διαδρομής του (να έχει δηλαδή δυνατότητα διαδρομής 4-12 mm).
- ❖ Σύνδεση της προχοϊδας με το κελί μέσω λεπτού σωλήνα
- ❖ Μηδενισμός του μηκυνσιομέτρου, πλήρωση του κελιού με απιονισμένο νερό και άνοιγμα της στρόφιγγας της προχοϊδας.
- ❖ Μετά την έναρξη της διόγκωσης, προσθήκη φορτίου (100 g) για την επιβολή της αρχικής τάσης και απομάκρυνση του μικρού φορτίου από την επάνω υποδοχή.



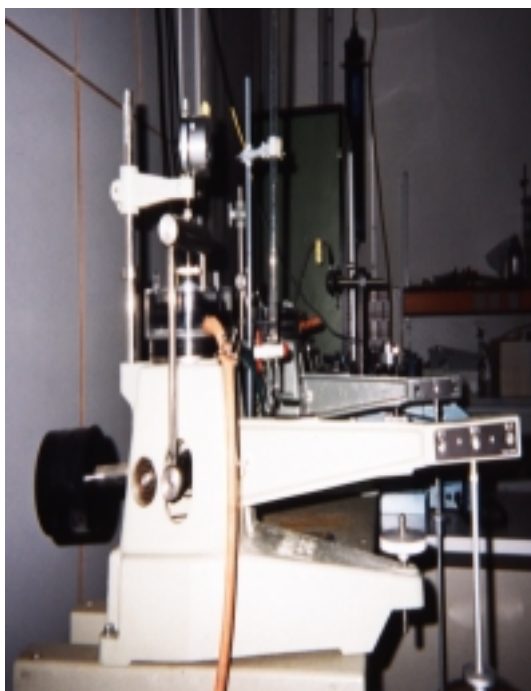
Σχήμα 5. 8: Στάδια προετοιμασίας οιδημέτρου για τη δοκιμή της μέτρησης της τάσης διόγκωσης (BS 1377:1990)

5.6.4 Προσδιορισμός της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

Καθώς η διόγκωση λαμβάνει χώρα προστίθεται κατά διαστήματα φορτίο, έτσι ώστε κάθε φορά η ένδειξη του μηκυνσιομέτρου να γίνεται μηδέν ή περίπου μηδέν (μεταξύ δύο ή τριών υποδιαίρέσεών του). Κάθε φορά που το φορτίο αυξάνεται καταγράφεται ο χρόνος και η διόγκωση του δείγματος καθώς και το συνολικό φορτίο που επιβάλλεται σε αυτό. Αν κάποια στιγμή προστεθεί μεγαλύτερο φορτίο από αυτό

που θα προκαλούσε ισορροπία στο δοκίμιο, δεν αφαιρείται αμέσως παρά μόνο σε περίπτωση που η διόγκωση δεν επανεμφανίζεται. Η διαδικασία αύξησης του φορτίου συνεχίζεται έτσι ώστε να διατηρείται η ένδειξη του μηχανοστοιμέτρου κοντά στο μηδέν και σταματάει μόνο όταν το δείγμα δεν διογκώνεται άλλο (επίτευξη ισορροπίας). Μόλις επέλθει η ισορροπία το συνολικό φορτίο που έχει εφαρμοστεί στο δείγμα αντιστοιχεί στην τάση διόγκωσης του υλικού.

Για την επίτευξη της ισορροπίας απαιτούνται αρκετές ώρες, συχνά 2-3 μέρες. Σε περίπτωση που το δείγμα πρέπει να αφεθεί για μία νύχτα, προστίθεται επιπλέον φορτίο, ώστε το δείγμα να μη διογκωθεί υπέρμετρα μέχρι το επόμενο πρωί. Η διαδικασία αυτή ίσως αποτελέσει λανθασμένη εκτίμησης της πίεσης διόγκωσης, που επιτεύχθηκε και οφείλεται στη στερεοποίηση που προκλήθηκε από την αύξηση της πίεσης κατά τη διάρκεια της νύχτας. Εντούτοις, αυτό είναι προτιμότερο από το να αφεθεί το δείγμα να διογκωθεί χωρίς αρκετό φορτίο και να αχρηστευθεί το υλικό για τη δοκιμή (BS 1377:1990).



Εικόνα 5. 7: Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας (στάδιο μέτρησης πίεσης διόγκωσης)

Για τον υπολογισμό της τάσης διόγκωσης T εφαρμόζεται η σχέση:

$$T = \frac{f}{A} = \frac{m \cdot g}{A_{\text{δοκ.}}} \quad (\text{kN/m}^2)$$

όπου

f = πίεση διόγκωσης (N)

m = συνολικό φορτίο (kg)

$g = 9,81 \text{ (m/s}^2\text{)}$

$A_{\text{δοκ.}}$ = εμβαδόν διατομής δείγματος (m^2)

Αμέσως μετά την επίτευξη της ισορροπίας και την καταγραφή της τάσης διόγκωσης, χωρίς να αφαιρεθεί το φορτίο, προκειμένου να μετρηθεί η διαπερατότητα του δείγματος, ανοίγεται η βαλβίδα υπερχειλίσσης του κελιού, γεμίζεται η προχοίδα μέχρι πάνω (μέχρι τα 0 ml) με απιονισμένο νερό και μετράται με χρονόμετρο ακριβείας το διάστημα μέσα στο οποίο θα περάσουν 10ml νερού μέσα από το δείγμα. Για να περιοριστεί το σφάλμα της χρονομέτρησης η διαδικασία επαναλαμβάνεται, αφού πρώτα συμπληρωθεί το νερό στην προχοίδα.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας k πραγματοποιούνται μετρήσεις (Κλειδοπούλου & Βαβαδάκης, 2000):

- ❖ Το ύψος h_0 της υπερχειλίσσης πάνω από δεδομένο επίπεδο, που στην προκειμένη περίπτωση ορίστηκε το τραπέζι πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένο το οιδήμετρο
- ❖ Το ύψος y_1 της στάθμης της προχοίδας πάνω από δεδομένο επίπεδο σε χρόνο t_1
- ❖ Το ύψος y_2 της στάθμης της προχοίδας πάνω από δεδομένο επίπεδο σε χρόνο t_2

Οπότε ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας k υπολογίζεται από τη σχέση:

$$k = 0,02304 \cdot \frac{a \cdot L}{A \cdot t} \cdot \log \frac{h_1}{h_2} \quad (\text{m/s})$$

όπου

$h_1 = y_1 - h_0$ (cm)

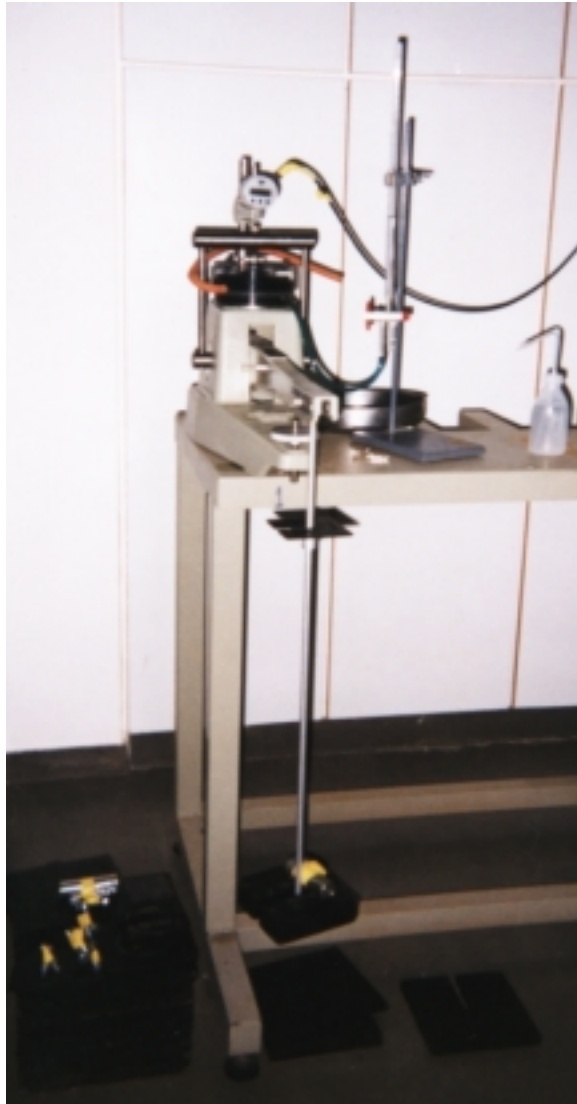
$h_2 = y_2 - h_0$ (cm)

$t = t_2 - t_1$ (s)

L = ύψος δείγματος (cm)

A = εμβαδόν διατομής του δείγματος (cm^2)

a = εμβαδόν διατομής της προχοίδας (cm^2)



Εικόνα 5. 8: Συσκευή οιδημέτρου εμπρόστιας φόρτισης της Controls του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Γεωλογίας (στάδιο μέτρησης διαπερατότητας).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

6.1 Φορτίο κρυσταλλικής δομής (XRD)

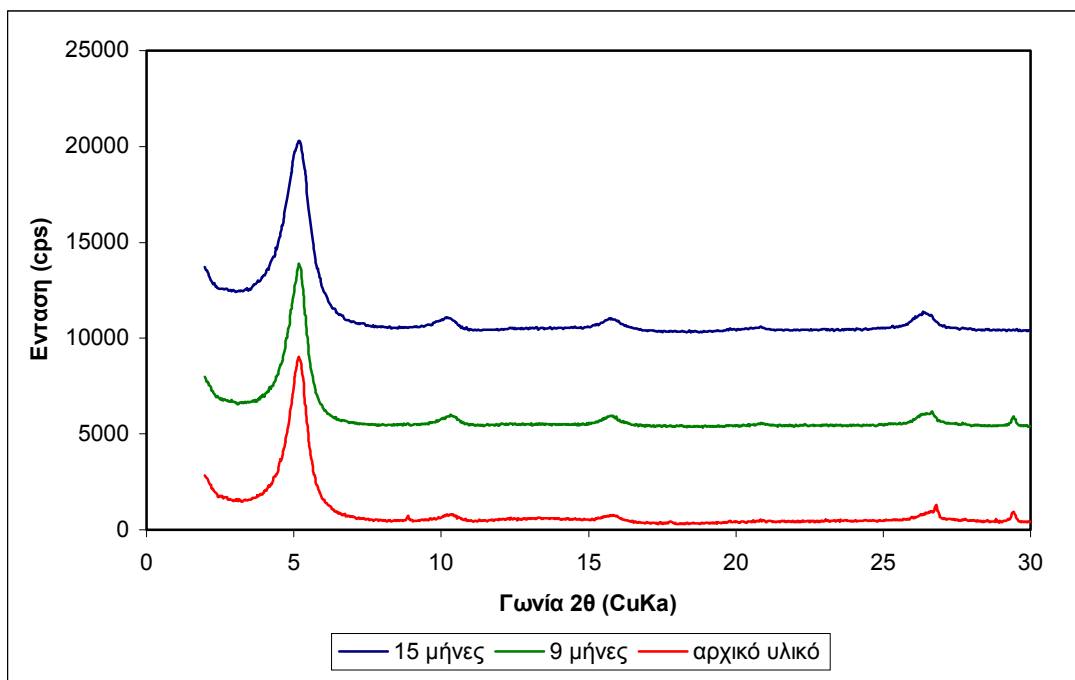
Ο όρος φορτίο κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιείται για να εκφράσει το μέγεθος του καθαρού αρνητικού κρυσταλλικού φορτίου, που είναι χαρακτηριστικό για όλα τα σμεκτιτικά αργιλικά ορυκτά και όπως ήδη έχει αναφερθεί στην Παράγραφο 3.2 μπορεί να κυμανθεί από 0.2 έως 0.66 φορτία ανά S_4O_{10} .

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής οφείλεται στις εσωτερικές χημικές αντικαταστάσεις του πυριτίου από τρισθενή κατίοντα στις τετραεδρικές στοιβάδες και ειδικά από τις αντικαταστάσεις τρισθενών και δισθενών στοιχείων από δισθενή και μονοσθενή στοιχεία στην οκταεδρική στοιβάδα.

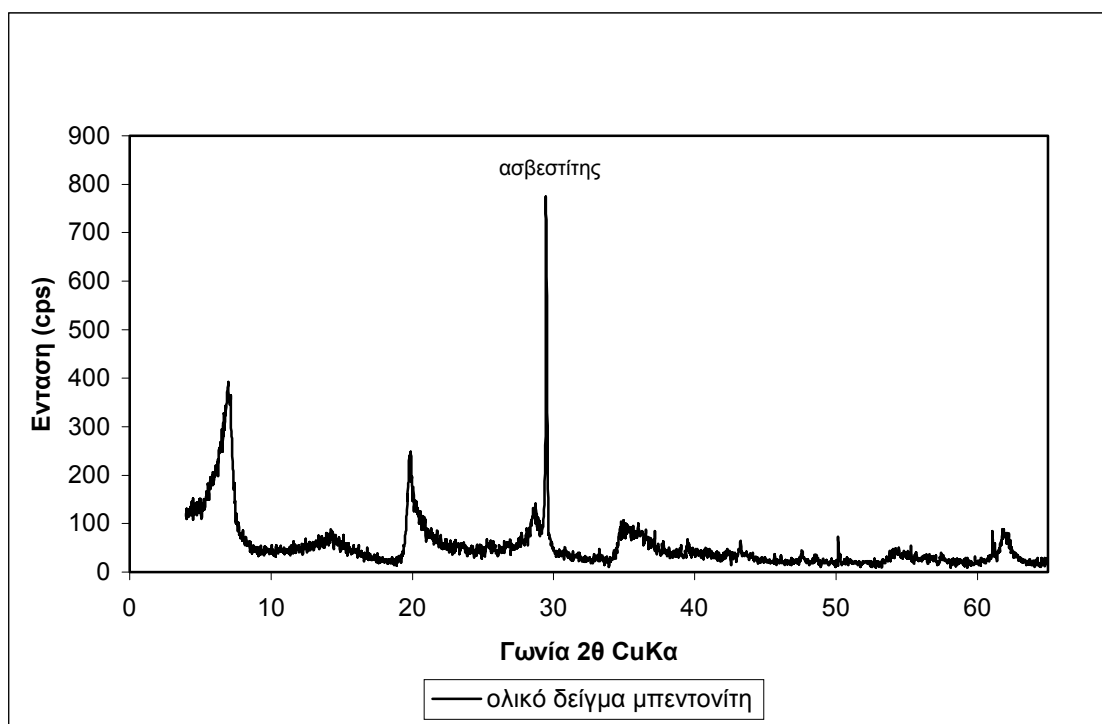
Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από τα κατίοντα που παρεμβάλλονται μεταξύ των δομικών μονάδων στις ενδοστρωματικές θέσεις. Τα κατίοντα αυτά, που είναι συνήθως μέταλλα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και είναι ενυδατωμένα, όπως και η επιφάνεια των ενδοστρωματικών θέσεων, μπορούν να ανταλλάγουν και να συνεισφέρουν στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Έτσι όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο κρυσταλλικής δομής ενός σμεκτίτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η ιοντοεναλλακτική του ικανότητα.

Για τη μελέτη του φορτίου κρυσταλλικής με περιθλασιμετρία ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκαν 3 προσανατολισμένα δείγματα μπεντονίτη (αρχικό υλικό, 9 μήνες και 15 μήνες), στα οποία πραγματοποιήθηκε ανάλυση στο διάστημα $2-35^\circ$, με βήμα σάρωσης (step) 0.03° και χρόνο παραμονής 5 sec ανά step. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ανάλυση του αρχικού υλικού στο διάστημα $2-70^\circ$, με βήμα σάρωσης (step) 0.04° και χρόνο παραμονής 1 sec ανά step.

Τα ακτινοδιαγράμματα, που προέκυψαν από τις αναλύσεις, τόσο για τα προσανατολισμένα δείγματα όσο και για το ολικό δείγμα παρατίθενται παρακάτω. Με χρήση του προγράμματος Layer Charge (Eberl & Christidis, 2002) μετρήθηκε το φορτίο κρυσταλλικής δομής και βρέθηκε 0.42 (Σχήμα 6.1).



Σχήμα 6. 1: Ακτινοδιαγράμματα προσανατολισμένων δειγμάτων: αρχικό υλικό, 9 μήνες, 15μήνες.



Σχήμα 6. 2: Ακτινοδιάγραμμα ολικού μη προσανατολισμένου δείγματος μπεντονίτη

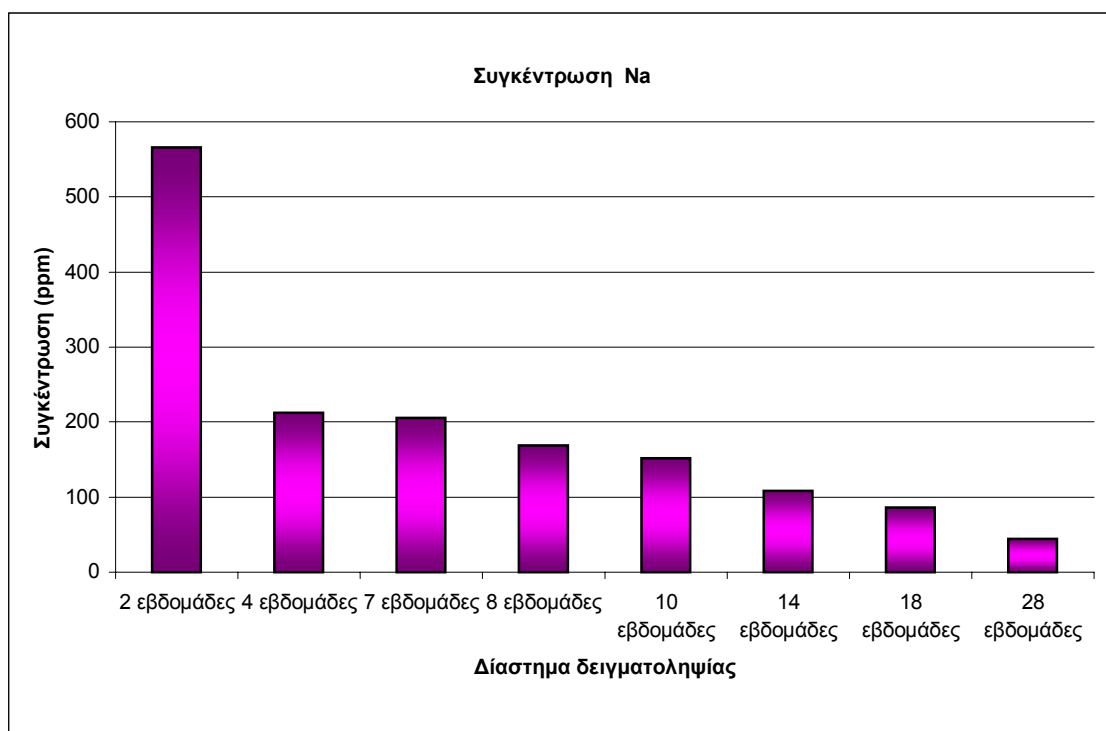
Ο ασβεστίτης που παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα του ολικού μη προσανατολισμένου δείγματος μπεντονίτη είναι δευτερογενής και σχηματίζεται εξαιτίας της ενεργοποίησης του μπεντονίτη με Na_2CO_3 κατά την οποία τα ιόντα Ca^{++} αντικαθιστούν τα ιόντα Na^+ με αποτέλεσμα να σχηματίζεται CaCO_3 .

6.2 Χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης περιλάμβαναν προσδιορισμό της συγκέντρωσης του στοιχείου Na.

Για τον προσδιορισμό του Na παρασκευάστηκε ένα δείγμα με αναλογία μπεντονίτη / διαλύματος Ca(OH)_2 1:25, στο οποίο κάθε 2 εβδομάδες γινόταν αλλαγή του διαλύματος έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του pH μεταξύ των τιμών 11.5-12. Σκοπός αυτής της δοκιμής ήταν ο προσδιορισμός του βαθμού ανταλλαγής Na από Ca με αύξησης του χρόνου αντίδρασης για χρονικά διαστήματα δειγματοληψίας 2, 4, 7, 8, 10, 14, 18 και 28 εβδομάδων.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις κατασκευάστηκε ιστόγραμμα (Σχήμα 6.3) των συγκεντρώσεων Na συναρτήσει του χρόνου δειγματοληψίας των προς μέτρηση διαλυμάτων.



Σχήμα 6. 3: Ιστόγραμμα συγκεντρώσεων Na συναρτήσει του χρόνου δειγματοληψίας των διαλυμάτων

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων του στοιχείου Na στο διάλυμα παρατίθενται στον πίνακα 6.1

Πίνακας 6. 1: Αποτελέσματα μετρήσεων συγκεντρώσεων του στοιχείου Na

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1	
Διάστημα δευματοληψίας	Συγκέντρωση Na (ppm)
2 εβδομάδες	566
4 εβδομάδες	212
7 εβδομάδες	205.6
8 εβδομάδες	168.7
10 εβδομάδες	151.4
14 εβδομάδες	108.6
18 εβδομάδες	86.2
28 εβδομάδες	44.3

6.3 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης και ιξώδους

6.3.1 Αποτελέσματα μετρήσεων ελεύθερης διόγκωσης

Η μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης πραγματοποιήθηκε αρχικά σε όλα τα δείγματα χωρίς να προηγηθεί ενεργοποίηση του μπεντονίτη με Na_2CO_3 . Οι τιμές του δείκτη ελεύθερης διόγκωσης (Δ.Ε.Δ) που προέκυψαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6. 2: Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης Δ.Ε.Δ μη ενεργοποιημένων δειγμάτων

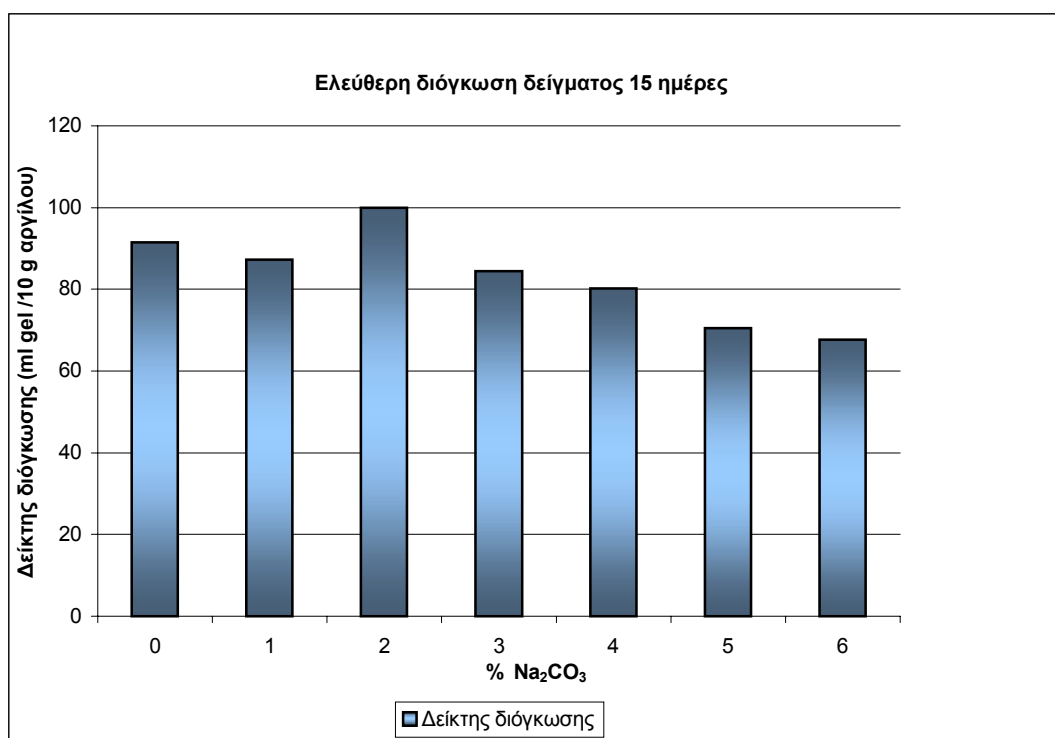
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2								
Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης Δ.Ε.Δ (ml gel / 10 g αργίλου)								
αρχικό υλικό	15 μέρες	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες	6 μήνες	9 μήνες	12 μήνες	15 μήνες
109.78	91.52	81.69	95.73	111.18	116.80	113.99	80.28	64.83

Στη συνέχεια όλα τα δείγματα, εκτός από το αρχικό υλικό, ενεργοποιήθηκαν με Na_2CO_3 σε ποσοστό 1, 2, 3, 4, 5 και 6%, όπως ήδη έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο (Παράγραφος 5.4.1), και μετρήθηκε η ελεύθερη διόγκωση σε κάθε μία περίπτωση ξεχωριστά. Οι τιμές του δείκτη διόγκωσης όλων των ενεργοποιημένων δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.

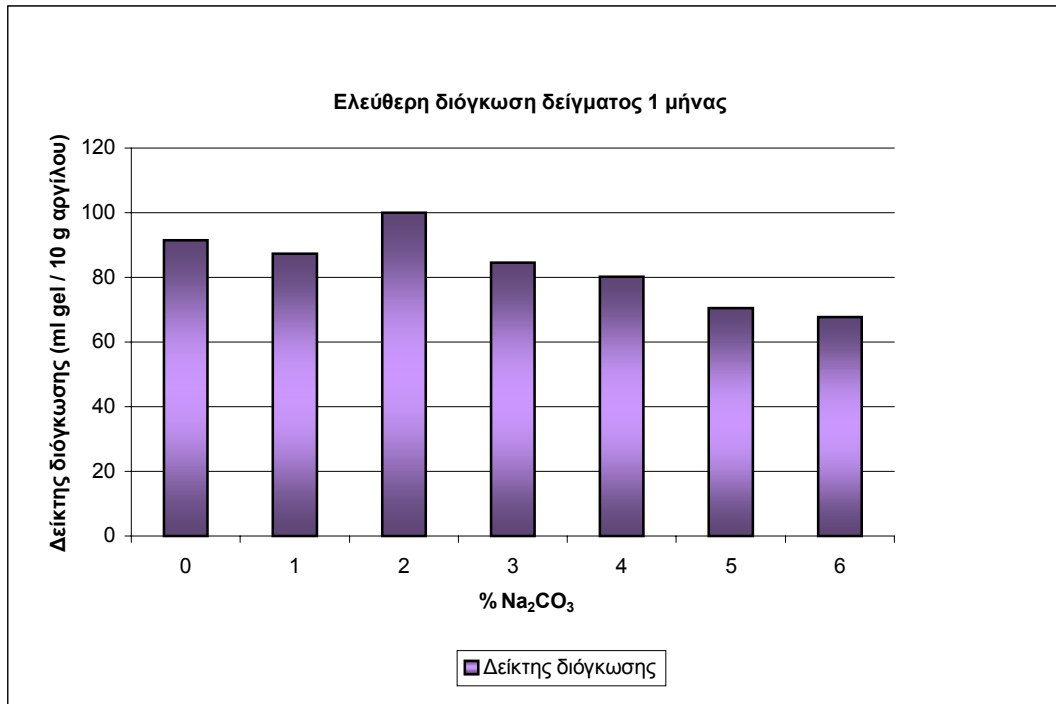
Πίνακας 6. 3: Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης (Δ.Ε.Δ) ενεργοποιημένων δειγμάτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3								
% ποσοστό Na_2CO_3	Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης Δ.Ε.Δ (ml gel / 10 g αργίλου)							
	15 μέρες	1 μήνας	2 μήνες	3 μήνες	6 μήνες	9 μήνες	12 μήνες	15 μήνες
1	87.31	99.95	90.12	106.97	104.18	109.78	70.45	52.19
2	99.95	106.97	99.95	108.37	121.01	119.61	71.86	63.43
3	84.50	104.16	109.78	116.80	126.63	122.42	91.52	74.67
4	80.28	92.92	104.16	84.50	92.92	104.16	101.35	77.47
5	70.45	87.31	84.50	76.07	88.71	94.33	94.33	70.45
6	67.64	87.64	83.09	74.67	78.88	91.52	91.52	67.64

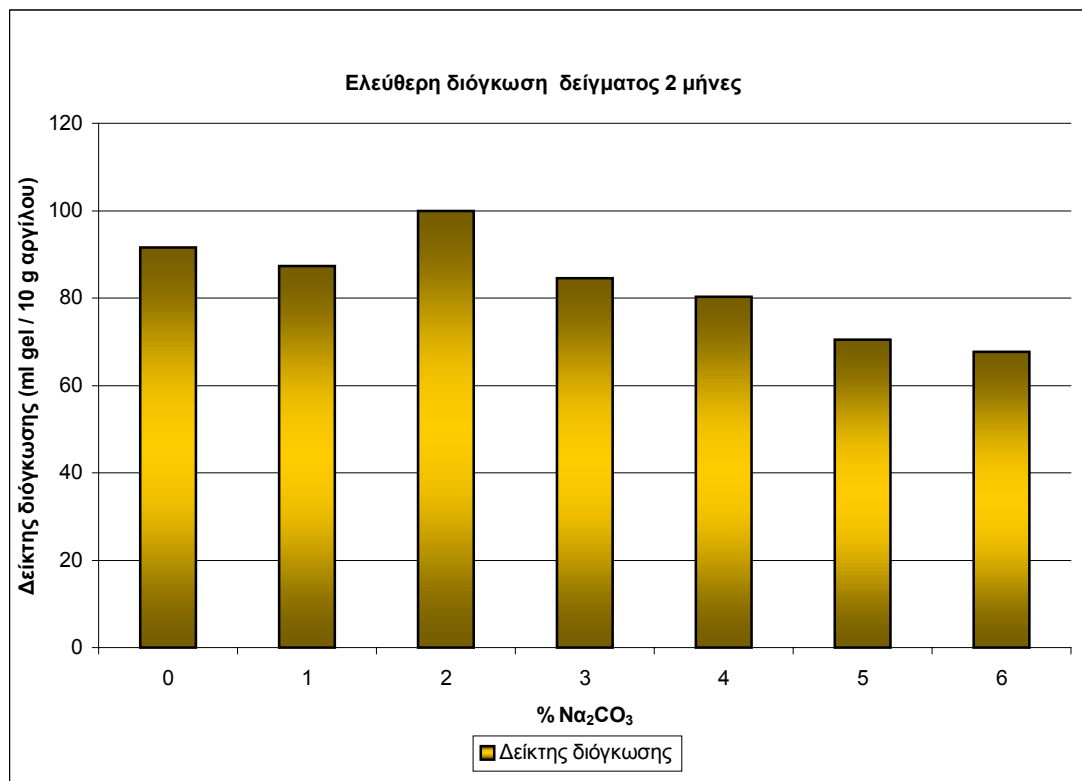
Βάσει του παραπάνω πίνακα κατασκευάστηκε για κάθε δείγμα ιστόγραμμα του δείκτη διόγκωσης του μπεντονίτη συναρτήσει του επί τοις εκατό ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση του μπεντονίτη.



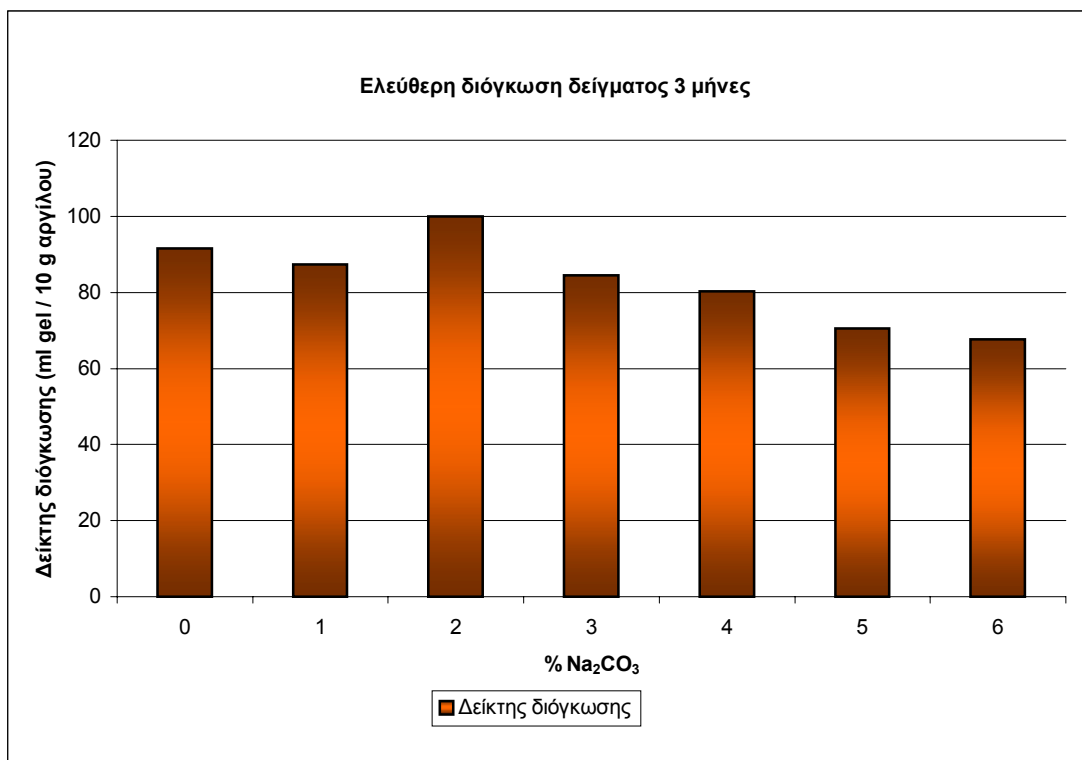
Σχήμα 6. 4: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 15 ημερών.



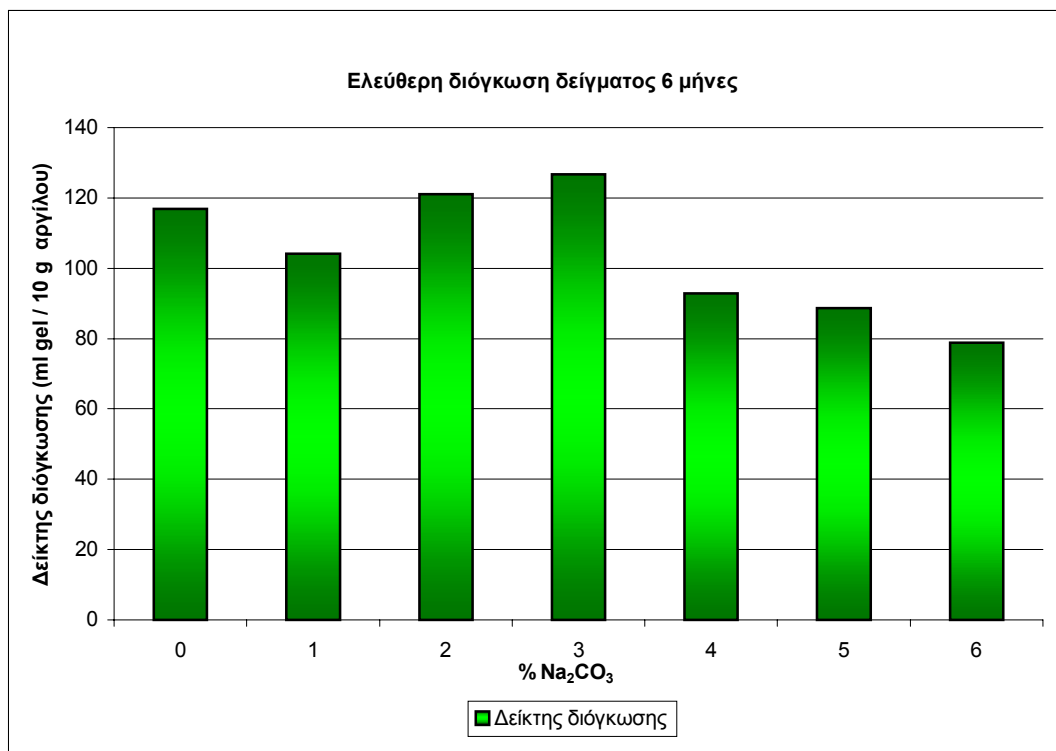
Σχήμα 6. 5: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 1 μήνα.



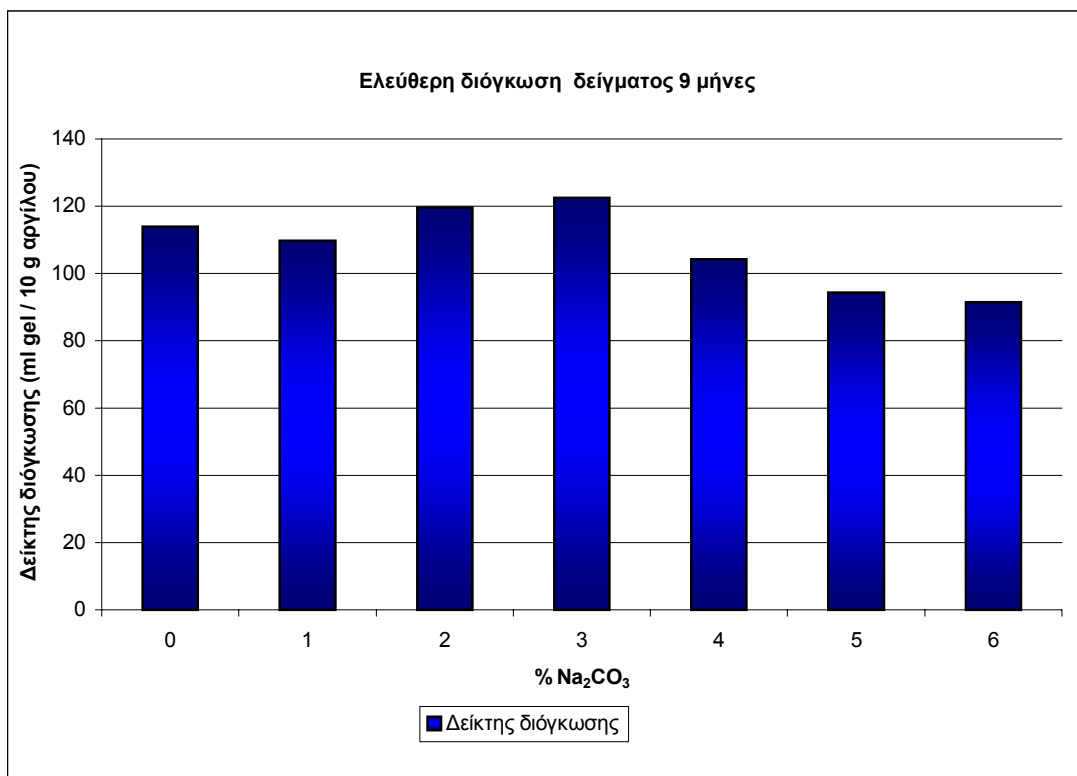
Σχήμα 6. 6: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 2 μηνών.



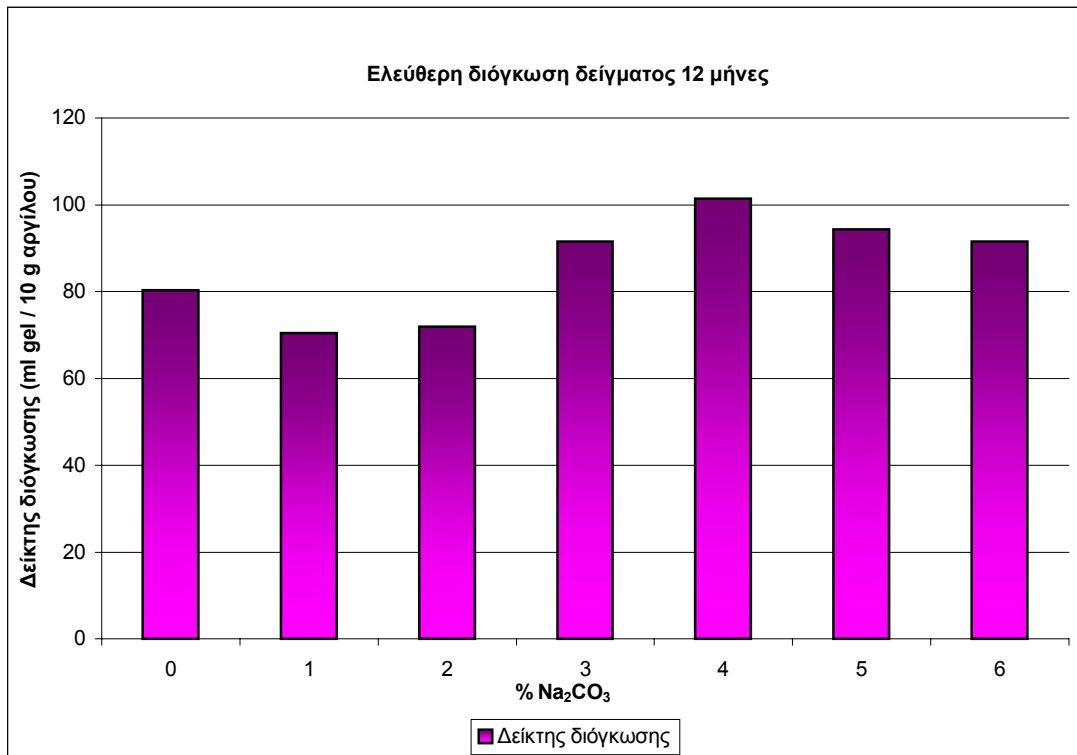
Σχήμα 6. 7: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 3 μηνών.



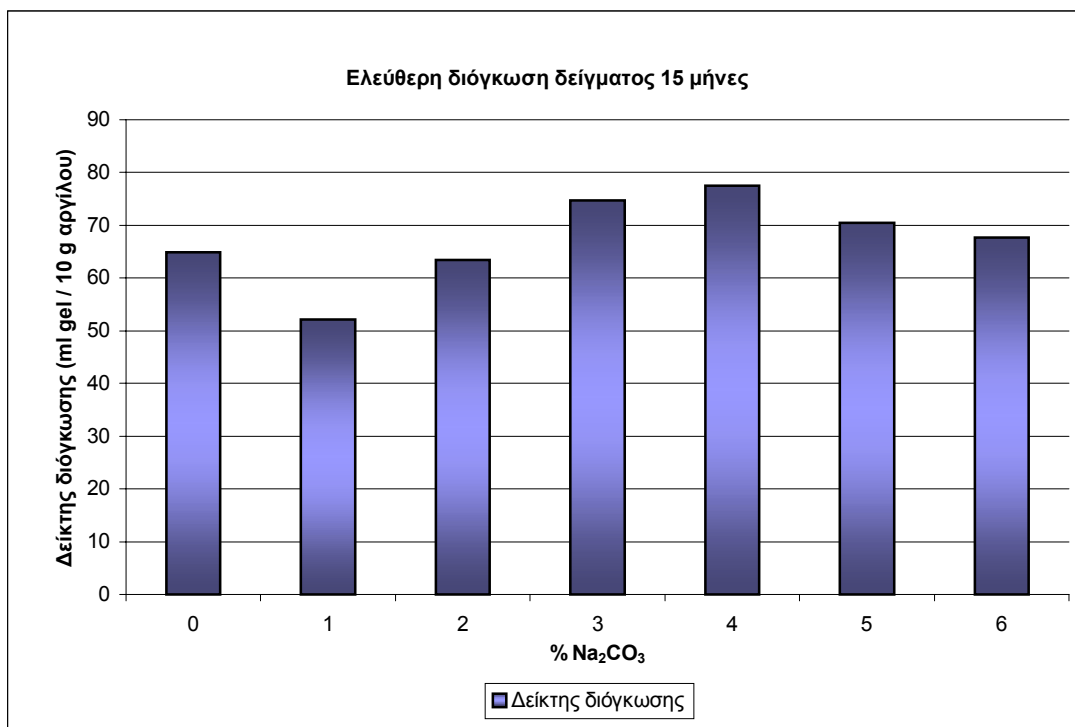
Σχήμα 6. 8: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 6 μηνών



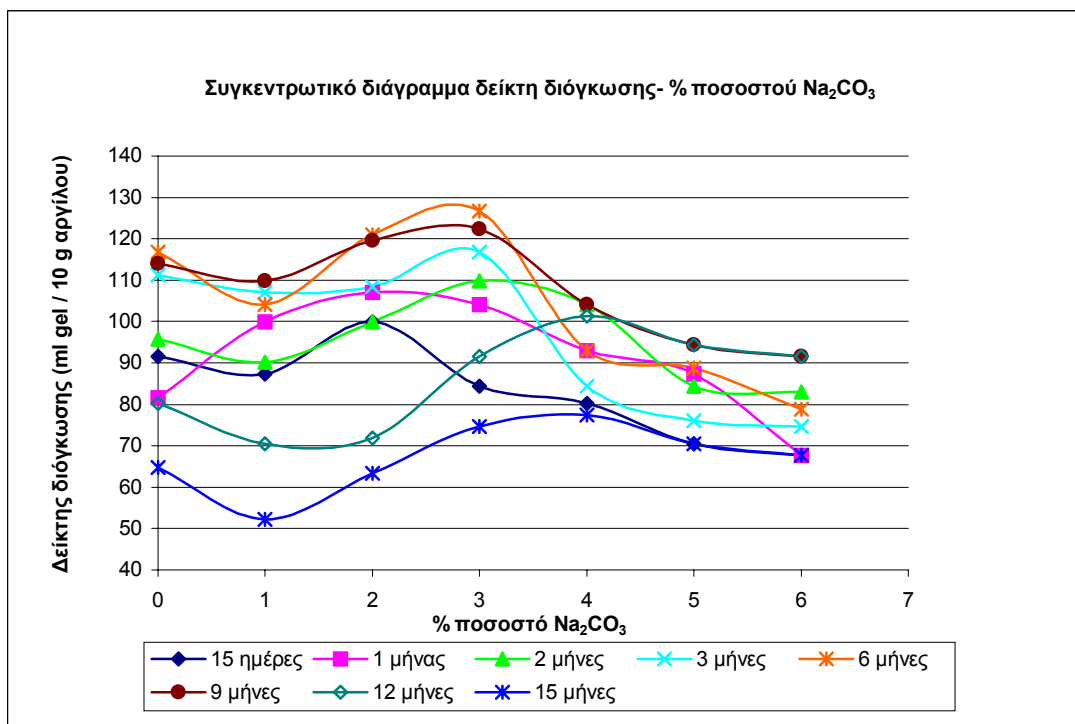
Σχήμα 6. 9: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 9 μηνών.



Σχήμα 6. 10: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 12 μηνών.



Σχήμα 6. 11: Ιστόγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3 που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα 15 μηνών.



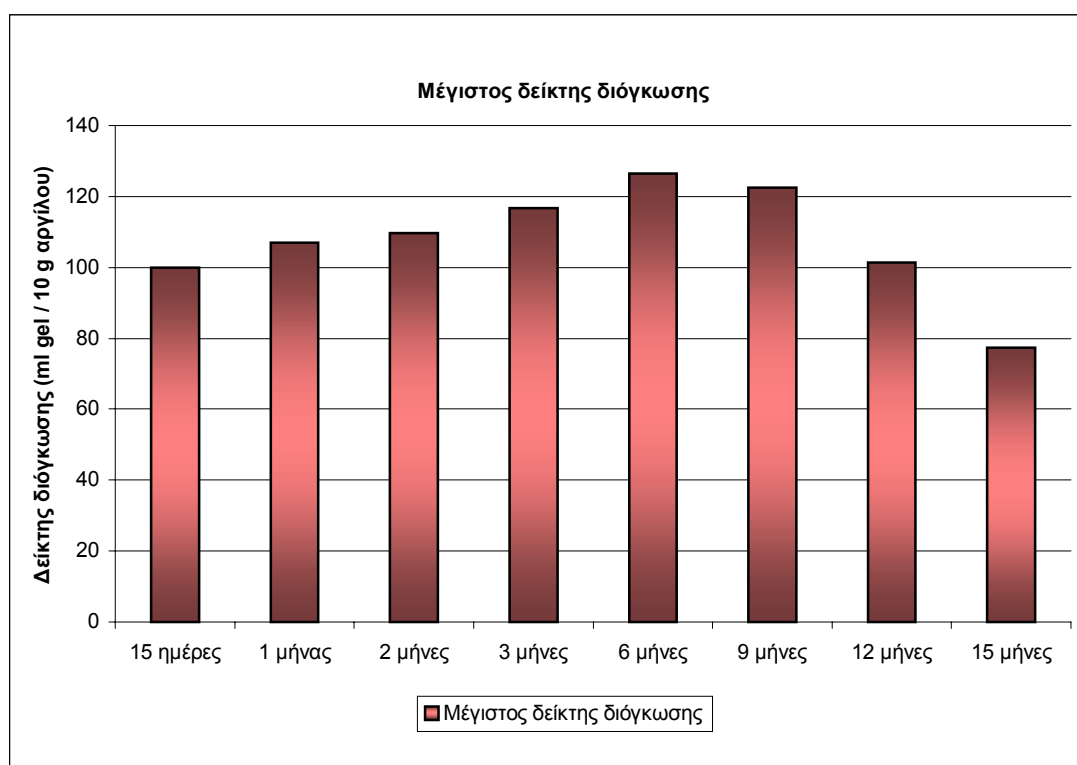
Σχήμα 6. 12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δείκτη διόγκωσης συναρτήσει του % ποσοστού Na_2CO_3

Συνολικά, ο μέγιστος δείκτης διόγκωσης και το % ποσοστό Na_2CO_3 , στο οποίο αυτός παρατηρείται για κάθε δείγμα, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.4).

Πίνακας 6. 4: Μέγιστος δείκτης διόγκωσης κάθε δείγματος

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4		
Δείγμα	Μέγιστος δείκτης διόγκωσης (ml gel / 10 g αργίλου)	% Na ₂ CO ₃
15 μέρες	99.95	2 %
1 μήνας	106.97	2 %
2 μήνες	109.78	3 %
3 μήνες	116.8	3 %
6 μήνες	126.43	3 %
9 μήνες	122.42	3 %
12 μήνες	101.35	4 %
15 μήνες	77.47	4 %

Βάσει του πίνακα 6.4 κατασκευάζεται ιστόγραμμα του μέγιστου δείκτη διόγκωσης για κάθε δείγμα.



Σχήμα 6. 13: Ιστόγραμμα μέγιστου δείκτη διόγκωσης δειγμάτων μπεντονίτη

6.3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους

Κατά τη μέτρηση του ιξώδους των δειγμάτων καταγράφεται η γωνία απόκλισης θ σε κάθε ταχύτητα περιστροφής ω , για την οποία στη συνέχεια υπολογίζεται το φαινομενικό ιξώδες του υλικού και η διατμητική τάση.

Για τη μέτρηση του ιξώδους κάθε δείγματος παρασκευάζεται πολφός μπεντονίτη ενεργοποιημένος με Na (Na_2CO_3) σε ποσοστό τέτοιο που το υλικό να έχει τη μεγαλύτερη ελεύθερη διόγκωση (μέγιστος δείκτης διόγκωσης). Η παρασκευή και η ωρίμανση του πολφού γίνεται με τον τρόπο που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο (Παράγραφος 5.4.2.2.).

Από τη διαδικασία της ενεργοποίησης του πολφού εξαιρείται μόνο το αρχικό δείγμα, στο οποίο η μέτρηση της ελεύθερης διόγκωσης πραγματοποιήθηκε χωρίς προσθήκη Na (Na_2CO_3).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιξώδους για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πίνακας 6. 5: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους του αρχικού δείγματος

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5				
ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	64.5	32.25	1021	327.47
300	61	61	511	309.70
200	56	84	340	284.31
100	54	162	170	274.16
6	46	2300	10.2	233.54
3	45.5	4550	5.1	231.00

Πίνακας 6. 6: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους του δείγματος 15 ημέρες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6				
15 ΜΕΡΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	10	5	1021	50.77
300	6.5	6.5	511	33.00
200	6	9	340	30.46
100	4	12	170	20.31
6	1.5	75	10.2	7.62
3	1	100	5.1	5.08

Πίνακας 6. 7: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους του δείγματος 1 μήνας

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7				
1 ΜΗΝΑΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	5.5	2.75	1021	27.92
300	3	3	511	15.23
200	2	3	340	10.15
100	1.5	4.5	170	7.62
6	0.5	25	10.2	2.54
3	0.5	50	5.1	2.54

Πίνακας 6. 8: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους του δείγματος 2 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.8				
2 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	11	5.5	1021	55.85
300	6.5	6.5	511	33.00
200	6	9	340	30.46
100	4	12	170	20.31
6	1.5	75	10.2	7.62
3	1	100	5.1	5.08

Πίνακας 6. 9: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους δείγματος 3 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.9				
3 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}_i$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	19.5	9.75	1021	99.00
300	14.5	14.5	511	73.62
200	12.5	18.75	340	63.46
100	9	27	170	45.69
6	4	200	10.2	20.31
3	4	400	5.1	20.31

Πίνακας 6. 10: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους δείγματος 6 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.10				
6 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	25	12.5	1021	126.93
300	19.5	19.5	511	99.00
200	18	27	340	91.39
100	12.5	37.5	170	63.46
6	5.5	275	10.2	27.92
3	5	500	5.1	25.39

Πίνακας 6. 11: Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους δείγματος 9 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.11				
9 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	22.5	11.25	1021	114.23
300	19	19	511	96.46
200	17	25.5	340	86.31
100	12	36	170	60.92
6	5.5	275	10.2	27.92
3	5.5	550	5.1	27.92

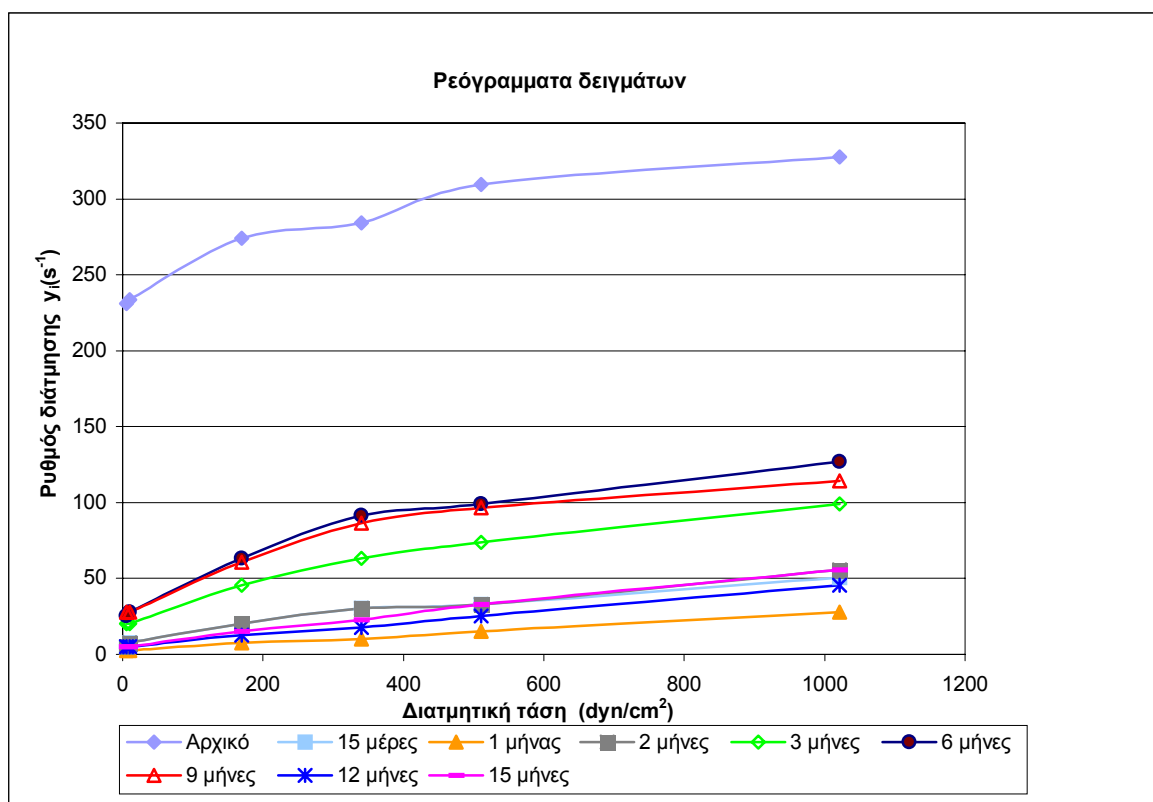
Πίνακας 6. 12: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους δείγματος 12 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.12				
12 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	9	4.5	1021	45.69
300	5	5	511	25.39
200	3.5	5.25	340	17.77
100	2.5	7.5	170	12.69
6	1	50	10.2	5.08
3	1	100	5.1	5.08

Πίνακας 6. 13: Αποτελέσματα μέτρησης ιξώδους δείγματος 15 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.13				
15 ΜΗΝΕΣ				
Ταχύτητα περιστροφής ω (rpm)	Γωνία απόκλισης θ (cp)	Φαινομενικό ιξώδες $N\eta$ (cp)	Ρυθμός διάτμησης $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Διατμητική τάση (dyn/cm^2)
600	11	5.5	1021	55.85
300	6.5	6.5	511	33.00
200	4.5	6.75	340	22.85
100	3	9	170	15.23
6	1	50	10.2	5.08
3	1	100	5.1	5.08

Από τις μετρήσεις του ιξώδους των δειγμάτων κατασκευάστηκε το παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα των ρεογραμμάτων τους (Σχήμα 6.15).



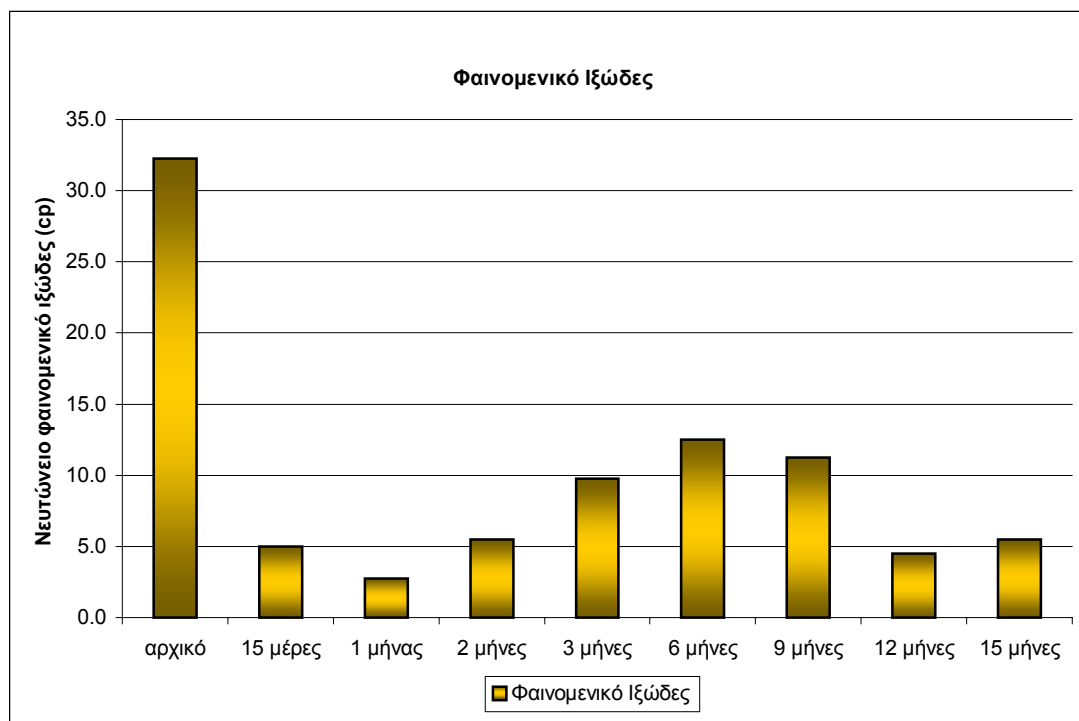
Σχήμα 6. 14: Συγκεντρωτικό διάγραμμα των ρεογραμμάτων των δειγμάτων

Το Νευτώνειο φαινομενικό ιξώδες, το πλαστικό ιξώδες και η διατμητική τάση διολίσθησης (yield point), που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις μετρήσεις των γωνιών απόκλισης θ , παρατίθενται στον πίνακα 6.14.

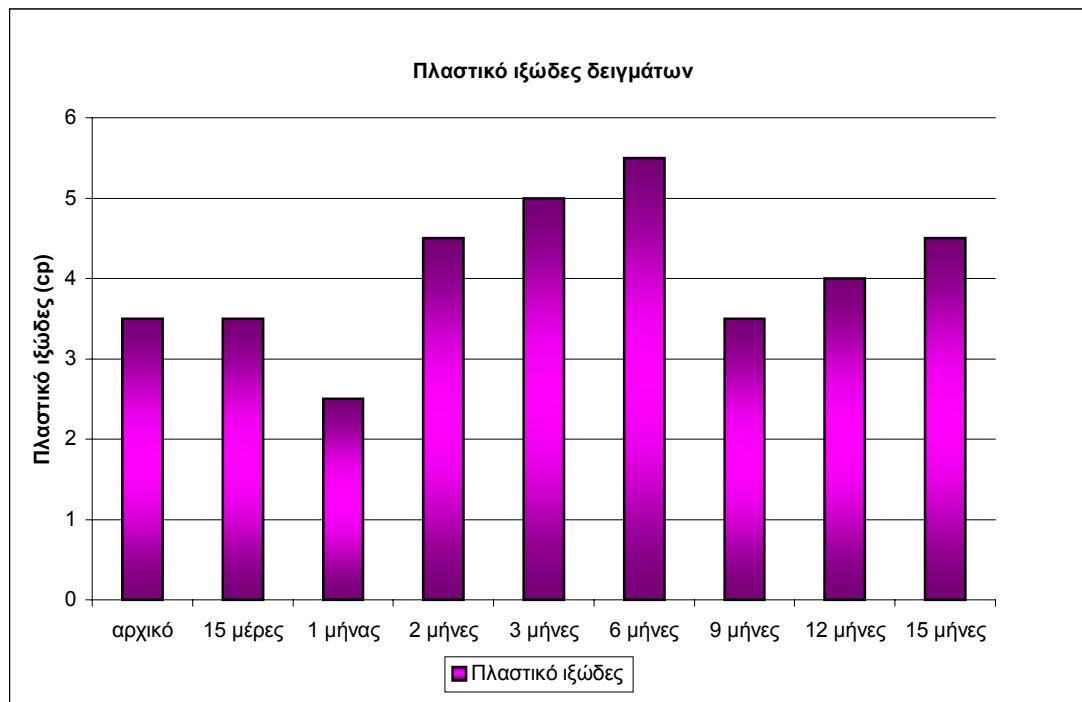
Πίνακας 6. 14: Αποτελέσματα υπολογισμού Νευτώνειου φαινομενικού ιξώδους, πλαστικού ιξώδους και διατμητικής τάσης διολίσθησης

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.14			
Δείγμα	Νευτώνειο φαινομενικό ιξώδες (cp)	Πλαστικό ιξώδες (cp)	Διατμητική τάση διολίσθησης - Yield point (lbs/100ft²)
Αρχικό	36.0	3.5	57.5
15 ημέρες	5.8	3.5	3
1 μήνας	2.8	2.5	0.5
2 μήνες	6.3	4.5	2
3 μήνες	11.1	5	9.5
6 μήνες	14.5	5.5	14
9 μήνες	13.1	3.5	15.5
12 μήνες	4.5	4	1
15 μήνες	5.6	4.5	2.0

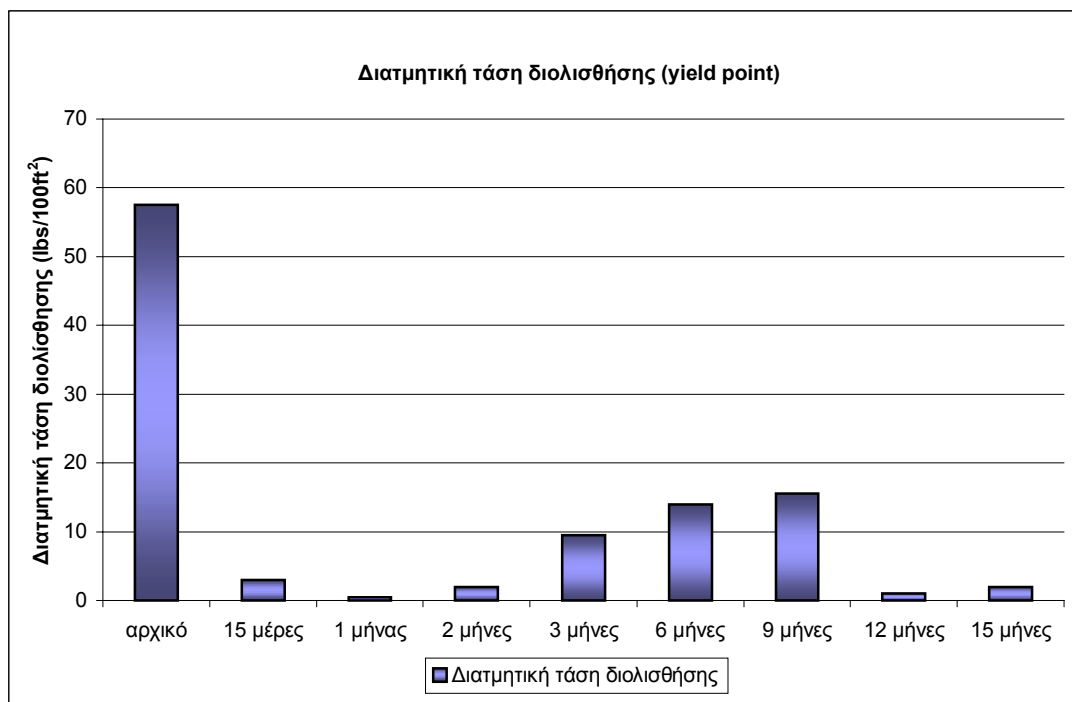
Από τις τιμές του πίνακα 6.14 κατασκευάζονται τα ιστογράμματα του φαινομενικού (Σχήμα 6.16) και πλαστικού ιξώδους (Σχήμα 6.17) καθώς επίσης και το ιστόγραμμα της διατμητικής τάσης διολίσθησης (Σχήμα 6.18).



Σχήμα 6. 15 : Ιστόγραμμα φαινομενικού ιξώδους δειγμάτων



Σχήμα 6. 16: Ιστόγραμμα πλαστικού ιξώδους δειγμάτων



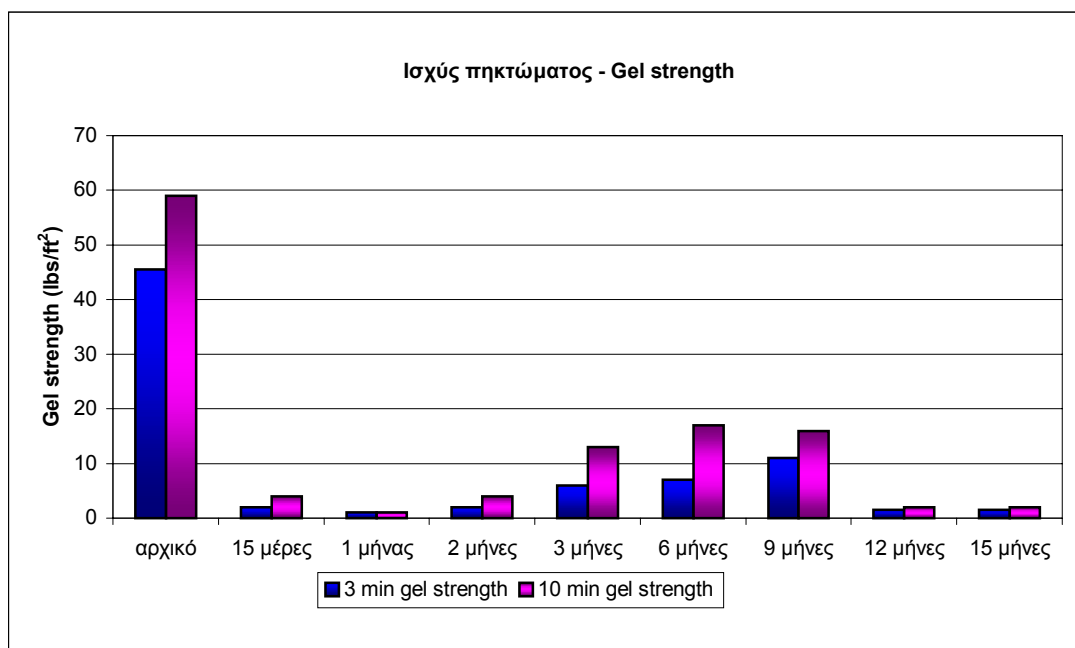
Σχήμα 6. 17: Ιστόγραμμα διατμητικής τάσης διολίσθησης (yield point)

Κατά τη διάρκεια της μέτρησης του ιξώδους των δειγμάτων μετρήθηκε η ισχύς πυκτώματος (gel strength) στις 3 στροφές ανά λεπτό (rpm) στα 3 min και στα 10 min ηρεμίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.15.

Πίνακας 6. 15: Αποτελέσματα μετρήσεων gel strength δειγμάτων

ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 15		
Δείγμα	3 min gel strength (lbs/ft ²)	10 min gel strength (lbs/ft ²)
Αρχικό	45.5	59
15 ημέρες	2	4
1 μήνας	1	1
2 μήνες	2	4
3 μήνες	6	13
6 μήνες	7	17
9 μήνες	11	16
12 μήνες	1.5	2
15 μήνες	1.5	2

Βάσει των μετρήσεων του πίνακα 6.15 κατασκευάστηκε συγκριτικό ιστόγραμμα της ισχύος του πηκτώματος στα 3 και στα 10 min.



Σχήμα 6. 18: Ιστόγραμμα της ισχύος του πηκτώματος (gel strength) των δειγμάτων

6.4 Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας & πορώδους δομής

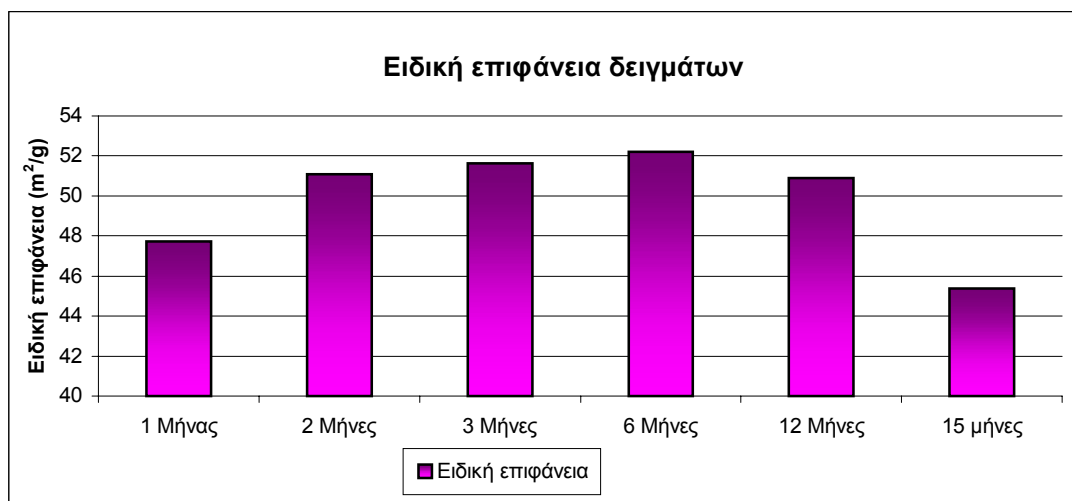
Τα δεδομένα των μετρήσεων, μέσω της συσκευής B.E.T., της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων, της επιφάνειας των πόρων και του συνολικού όγκου των πόρων της παρατίθενται στον πίνακα 6.16.

Πίνακας 6. 16: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας δειγμάτων, επιφάνειας πόρων και συνολικού όγκου των πόρων

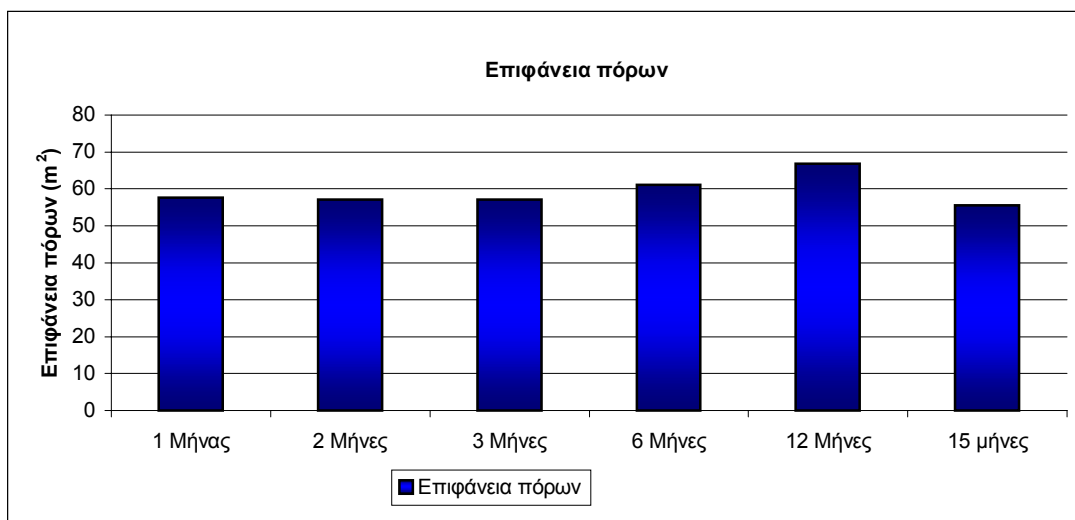
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.16			
Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m²/g)	Επιφάνεια πόρων (m²)	Συνολικός όγκος πόρων* (cm³/g)
1 μήνας	47.72	57.58	0.05745
2 μήνες	51.1	57.18	0.06602
3 μήνες	51.62	57.1	0.06684
6 μήνες	52.21	61.04	0.07063
12 μήνες	50.88	66.75	0.07588
15 μήνες	45.37	55.46	0.05409

* Συνολικός όγκος πόρων για πόρους με διάμετρο < 210 Angstroms

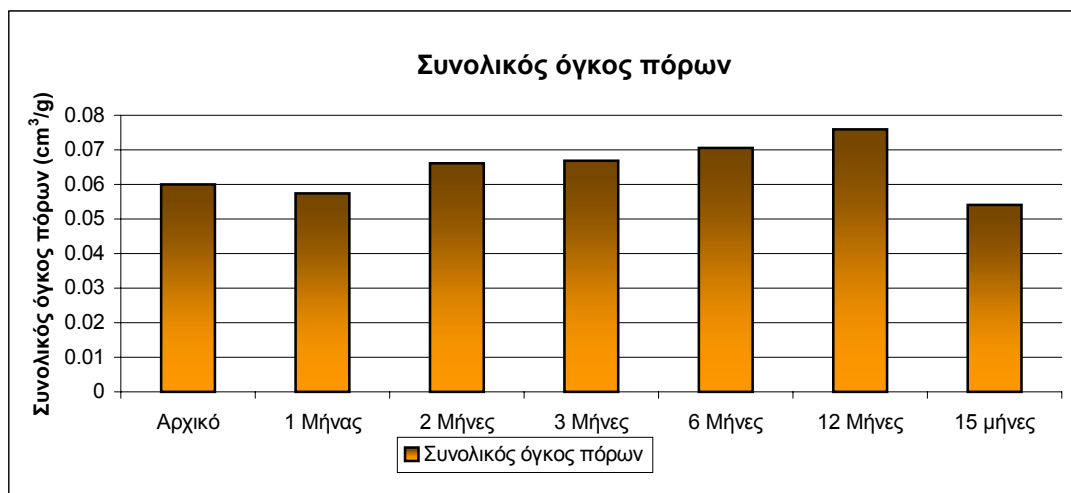
Για κάθε ένα από τα μετρηθέντα μεγέθη του πίνακα 6.16 κατασκευάστηκε ιστόγραμμα των τιμών του για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 6. 19: Ιστόγραμμα ειδικής επιφάνειας δειγμάτων

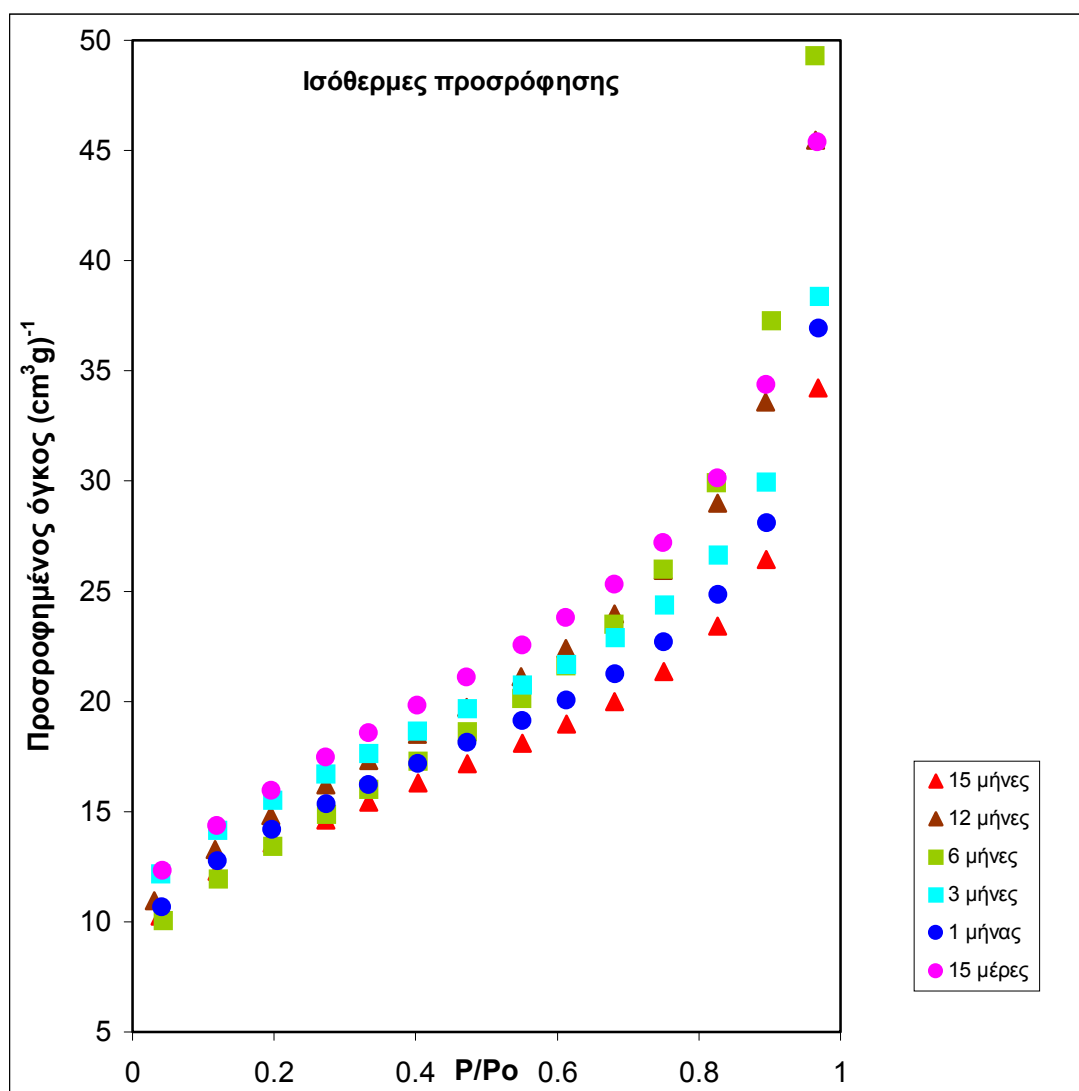


Σχήμα 6. 20: Ιστόγραμμα επιφάνειας πόρων

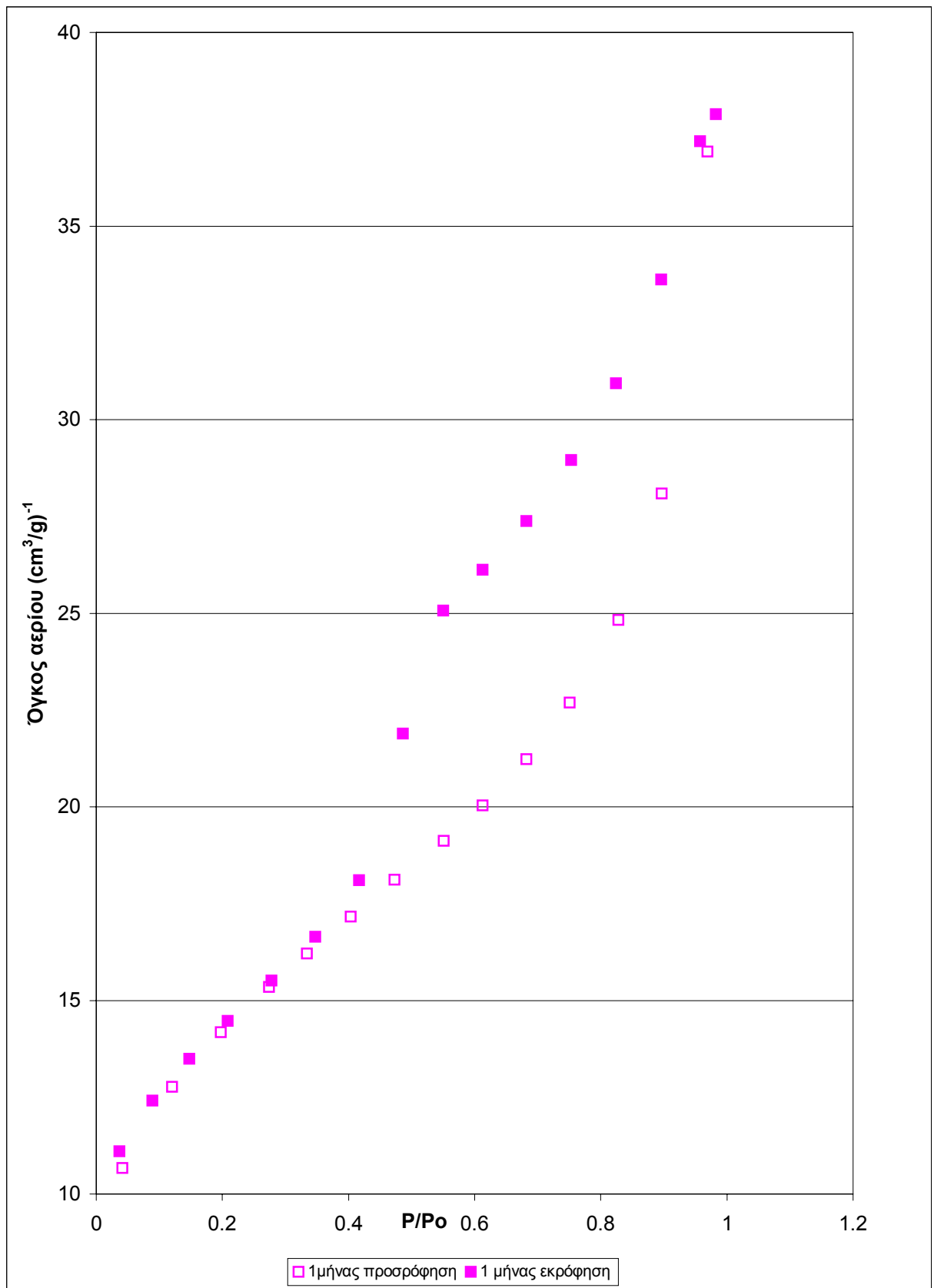


Σχήμα 6. 21: Ιστόγραμμα συνολικού όγκου πόρων

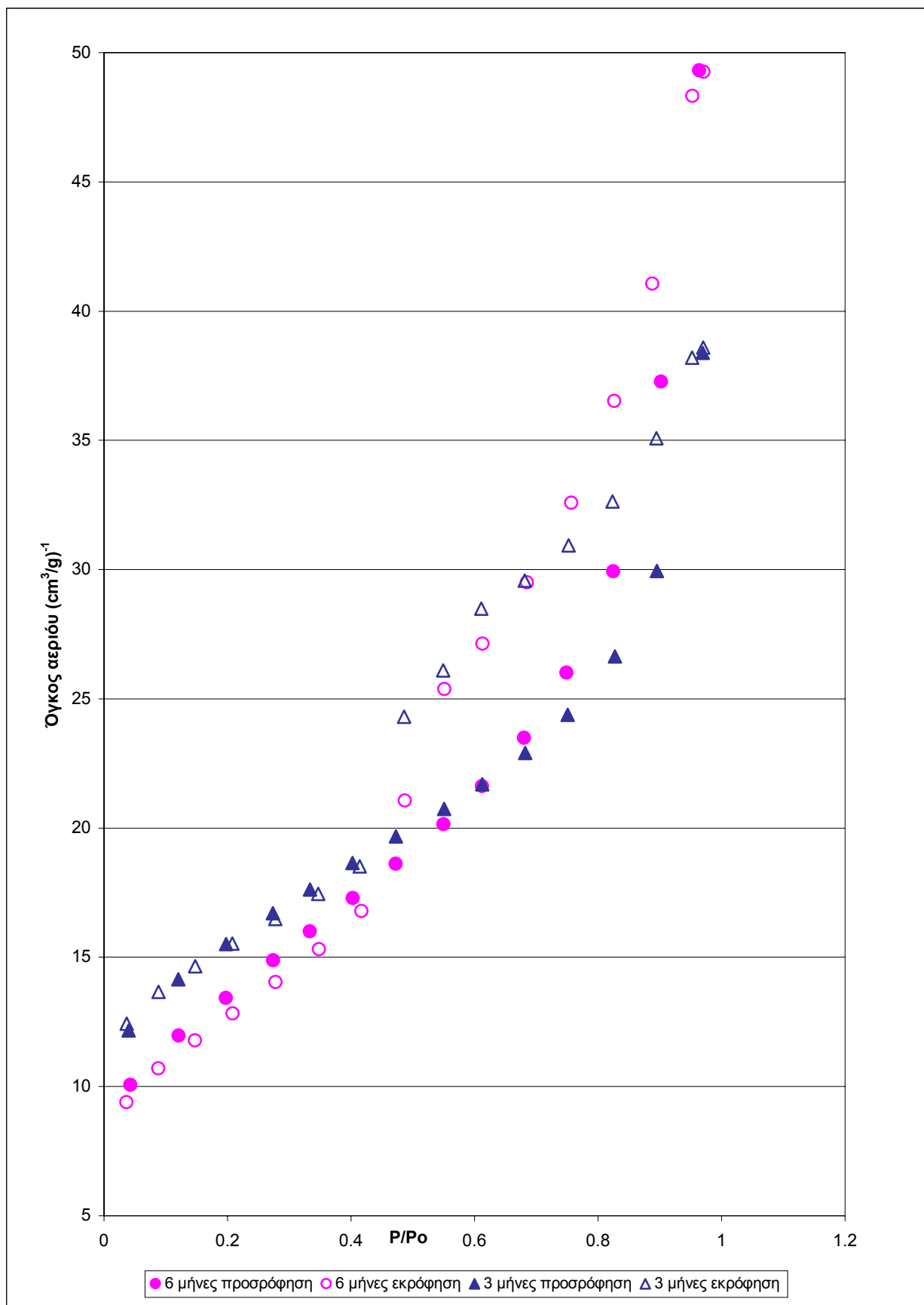
Οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N_2 παρουσιάζονται παρακάτω.



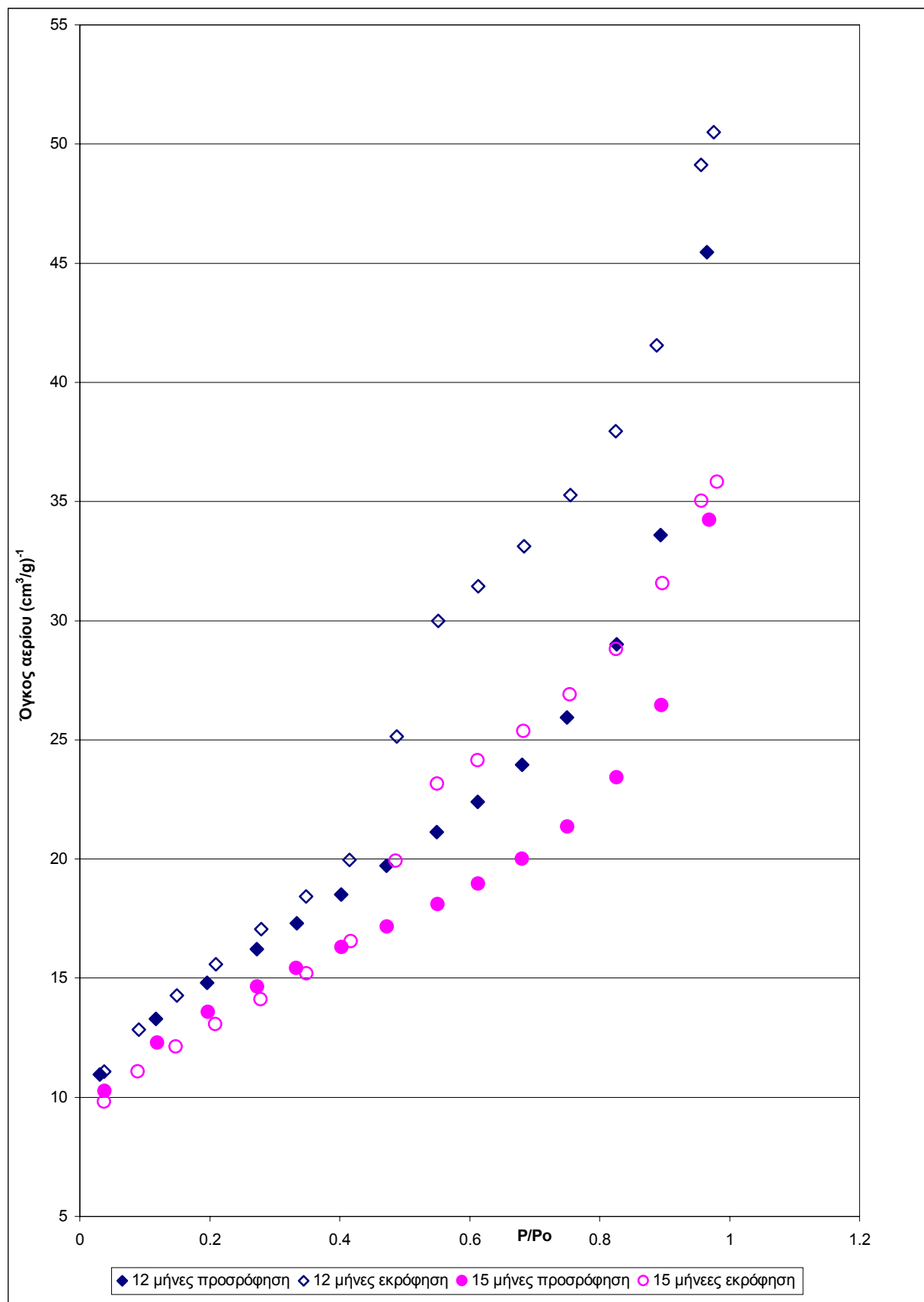
Σχήμα 6. 22: Ισόθερμες προσρόφησης των δειγμάτων μπεντονίτη



Σχήμα 6. 23: Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 1 μήνας



Σχήμα 6. 24: Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 3 μήνες, 6 μήνες



Σχήμα 6. 25: Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης για τα δείγματα: 12 μήνες, 15 μήνες

6.5 Αποτελέσματα μετρήσεων τάσης διόγκωσης & συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις της τάσης διόγκωσης κάθε δείγματος με τη συσκευή του οιδημέτρου καθώς και τα ιστογράμματα που κατασκευάστηκαν προκειμένου να περιγράψουν σε κάθε περίπτωση τη διόγκωση του υλικού παρουσιάζονται στους πίνακες και τα σχήματα που ακολουθούν.

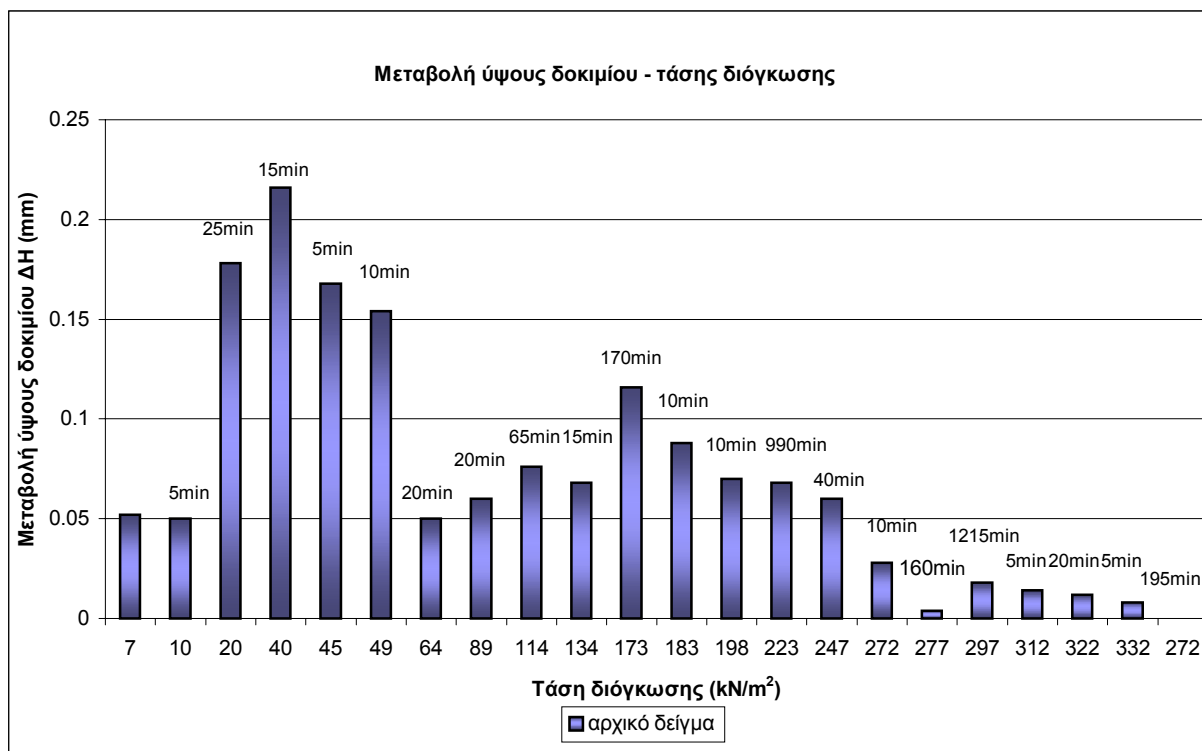
Πίνακας 6. 17: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης αρχικού δείγματος

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.17		
ΑΡΧΙΚΟ		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.052	1.5	7.42
0.05	2	9.90
0.178	4	19.80
0.216	8	39.60
0.168	9.039	44.74
0.154	10	49.50
0.05	13	64.34
0.06	18	89.09
0.076	23	113.84
0.068	27.03	133.79
0.116	35.009	173.28
0.088	37.039	183.33
0.07	40	197.98
0.068	45	222.73
0.06	50	247.48
0.028	55	272.23
0.004	56	277.17
0.018	60	296.97
0.014	63	311.82
0.012	65.03	321.87
0.008	67.03	331.77
0	55	272.23

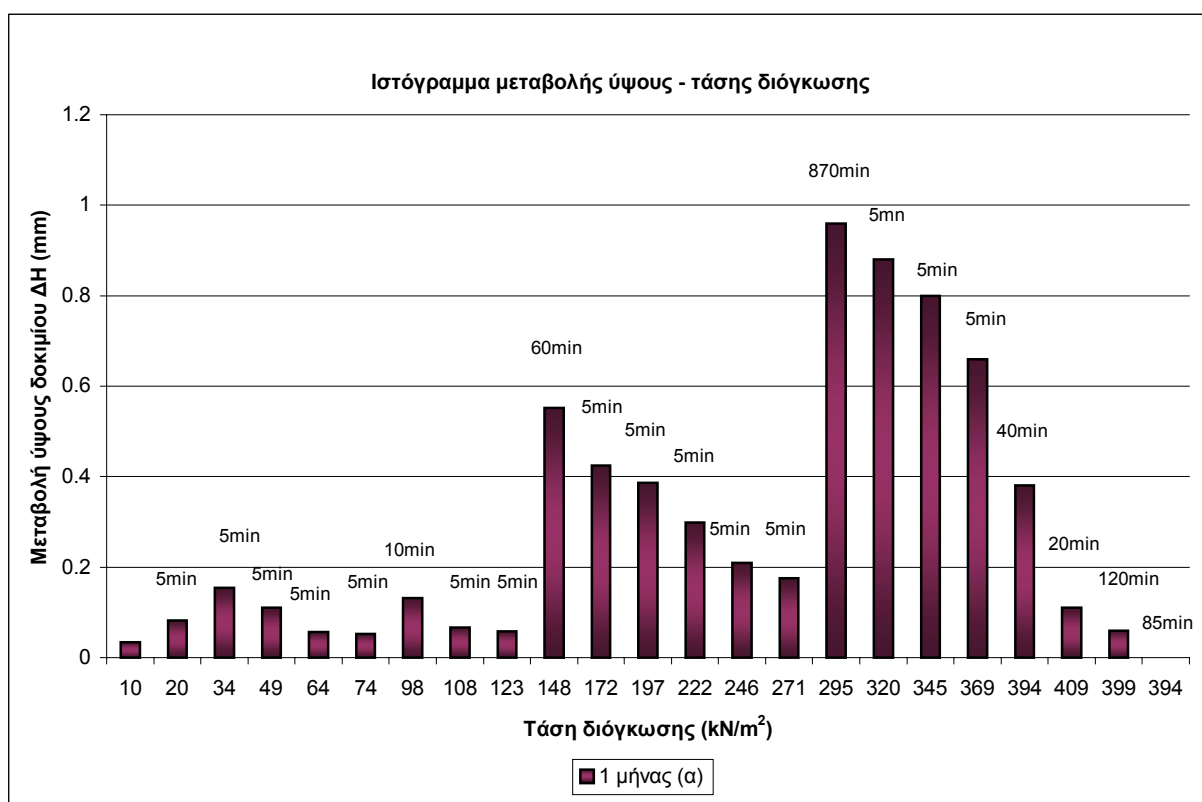
Η δοκιμή μέτρησης της τάσης διόγκωσης στα δείγματα 1 μήνας, 3 μήνες, 6 μήνες και 12 μήνες πραγματοποιήθηκε επιτυχώς δύο φορές σε κάθε περίπτωση, γι' αυτό στους πίνακες 6.18, 6.19, 6.20 και 6.22 παρουσιάζονται μετρήσεις για δύο δείγματα (α) και (β).

Πίνακας 6. 18: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 1 μήνας

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.18					
1 ΜΗΝΑΣ					
Δείγμα (α)			Δείγμα (β)		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)	Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.034	2	9.844	0.384	3	14.886
0.082	4	19.689	0.052	5	24.810
0.154	7	34.456	0.138	8	39.697
0.11	10	49.222	0.52	13.009	64.551
0.056	13	63.989	0.484	15.009	74.476
0.052	15.009	73.878	0.44	18.009	89.362
0.132	20	98.445	0.37	20.009	99.286
0.066	22	108.289	0.354	26	129.014
0.058	25	123.056	0.322	30	148.862
0.552	30	147.667	0.294	35.009	173.717
0.424	35.009	172.322	0.246	38.009	188.603
0.386	40	196.889	0.238	40	198.483
0.298	45.009	221.545	0.174	43	213.369
0.21	50	246.111	0.142	50	248.103
0.176	55.009	270.767	0.07	55.009	272.958
0.96	60	295.334	0.066	58.009	287.844
0.88	65.009	319.989	0.058	61.009	302.731
0.8	70	344.556	0.05	63	312.610
0.66	75.009	369.211	0.046	66	327.496
0.38	80	393.778	0.044	73	362.231
0.11	83.03	408.693	0.118	80.03	397.114
0.06	81	398.700	0.08	88	436.662
0	80	393.778	0	85	421.775



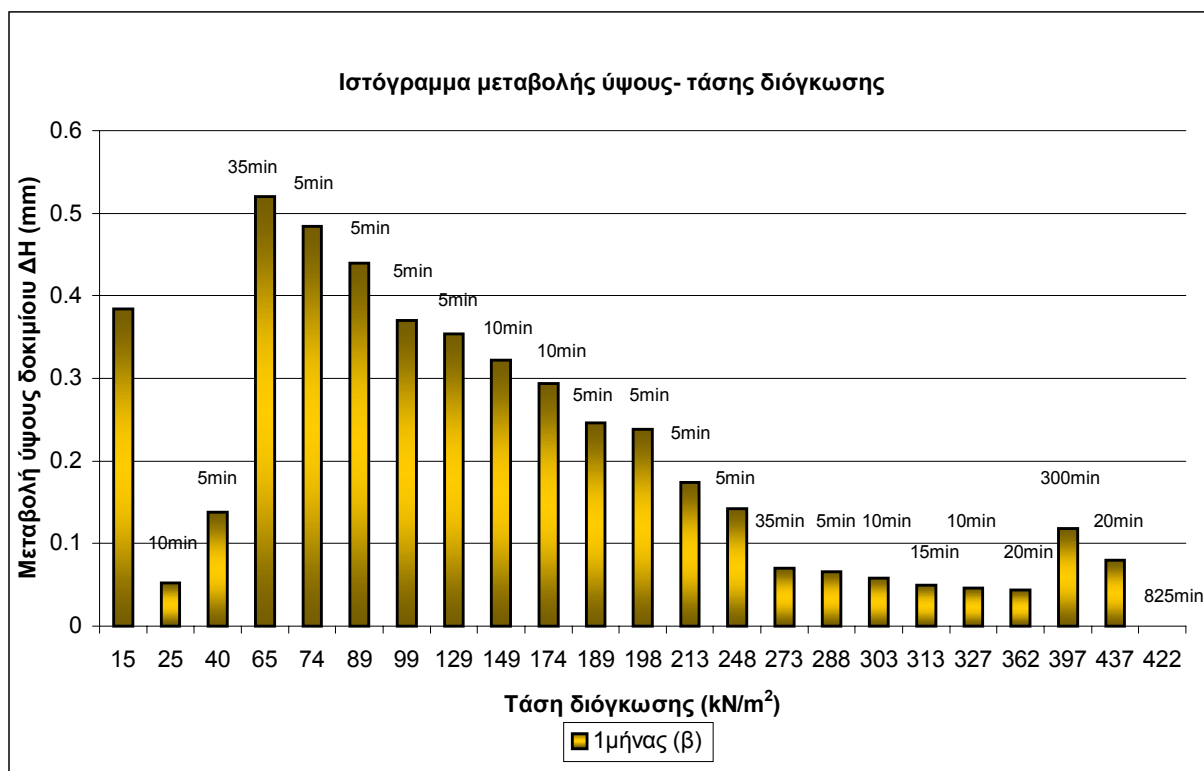
Σχήμα 6. 26: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου αρχικού δείγματος συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.



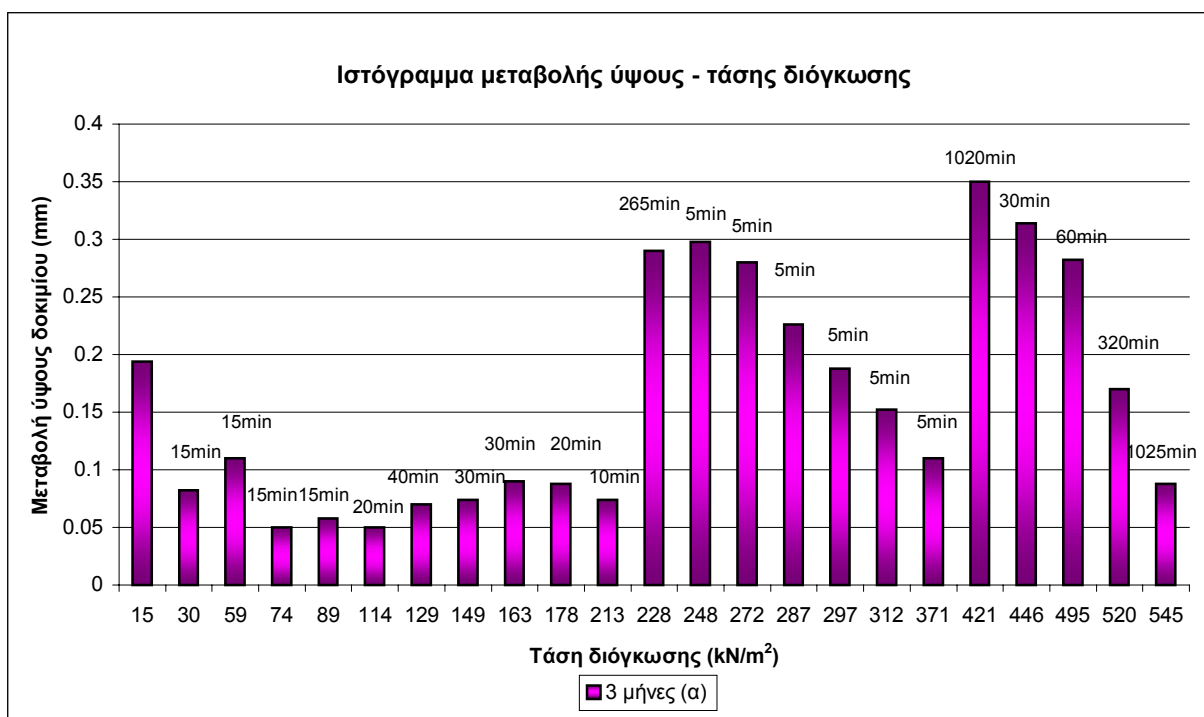
Σχήμα 6. 27: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 1 μήνας (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.

Πίνακας 6. 19: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 3 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.19					
3 ΜΗΝΕΣ					
Δείγμα (α)			Δείγμα (β)		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)	Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.194	3	14.86	0.17	1	4.96
0.082	6	29.71	0.15	2	9.93
0.11	12	59.42	0.162	3	14.89
0.05	15	74.28	0.168	4	19.86
0.058	18	89.14	0.184	6	29.79
0.05	23	113.90	0.174	8	39.72
0.07	26	128.75	0.128	10	49.65
0.074	30	148.56	0.08	12	59.57
0.09	33	163.42	0.08	14	69.50
0.088	36	178.27	0.08	15	74.47
0.074	43	212.94	0.078	18	89.36
0.29	46	227.79	0.056	20	99.29
0.298	50	247.60	0.022	23	114.19
0.28	55.009	272.41	0.004	25	124.11
0.226	58.009	287.26	0.942	35	173.76
0.188	60	297.12	0.916	45	223.41
0.152	63	311.98	0.766	55	273.05
0.11	75.009	371.45	0.646	58	287.95
0.35	85.009	420.97	0.564	60	297.87
0.314	90.03	445.83	0.48	63	312.77
0.282	100.03	495.35	0.424	66	327.66
0.17	105.03	520.11	0.36	70	347.52
0.088	110	544.72	0.304	75.009	372.39
0	110	544.72	0.242	80.03	397.31
			0.132	85.039	422.18
			0.072	90.03	446.96
			0.06	85.03	422.14
			0.044	90.03	446.96
			0.016	95.03	471.78
			0	95.03	471.78



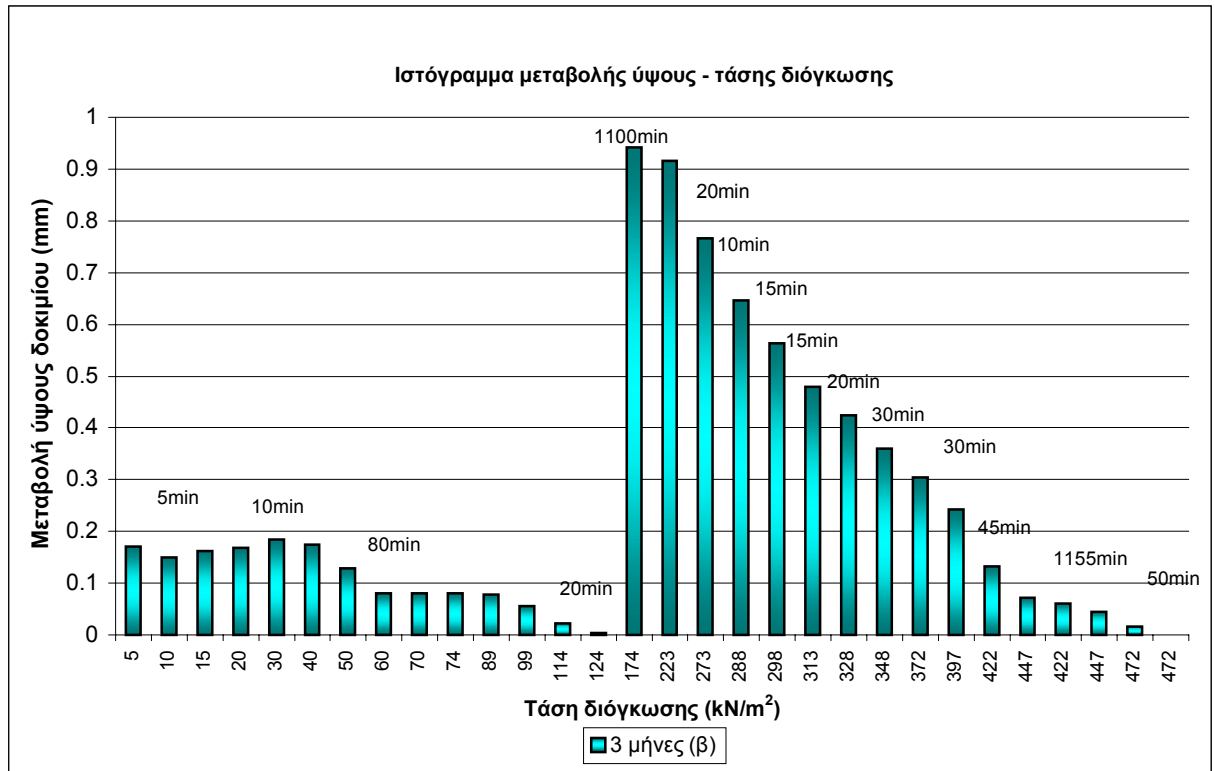
Σχήμα 6. 28: Ιστογράμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 1 μήνας (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.



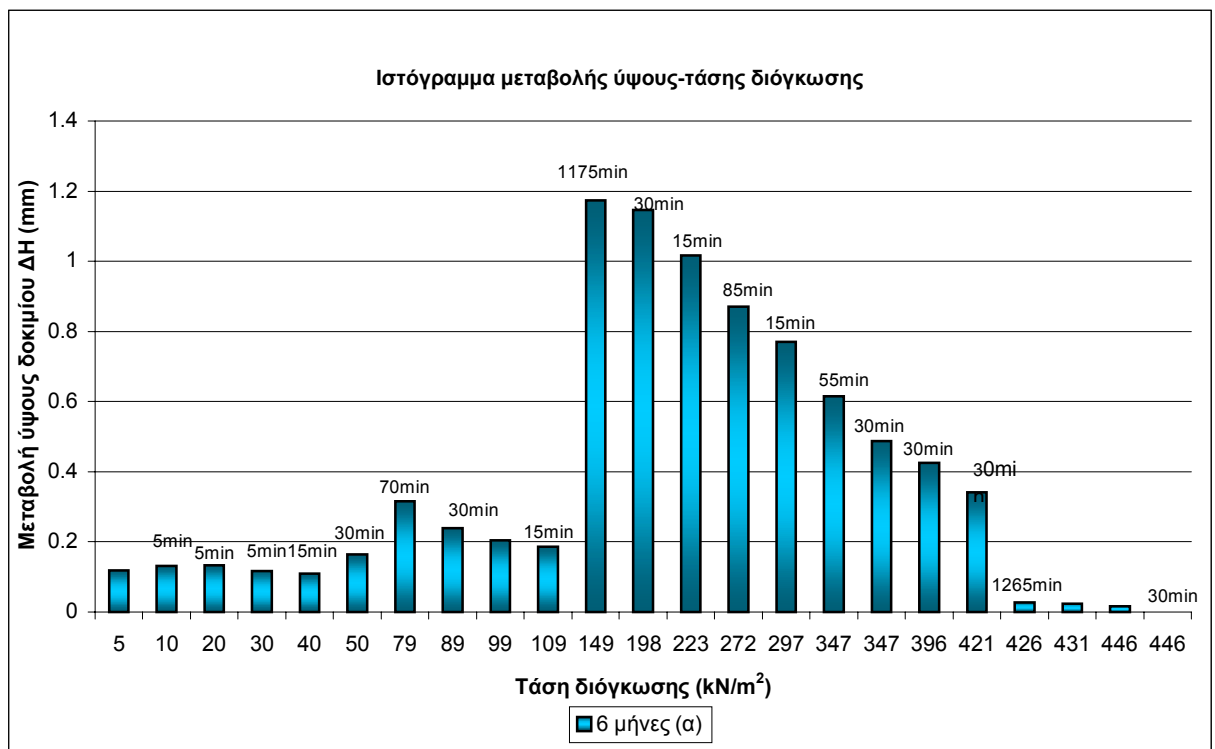
Σχήμα 6. 29: Ιστογράμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 3 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.

Πίνακας 6. 20: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 6μήνες

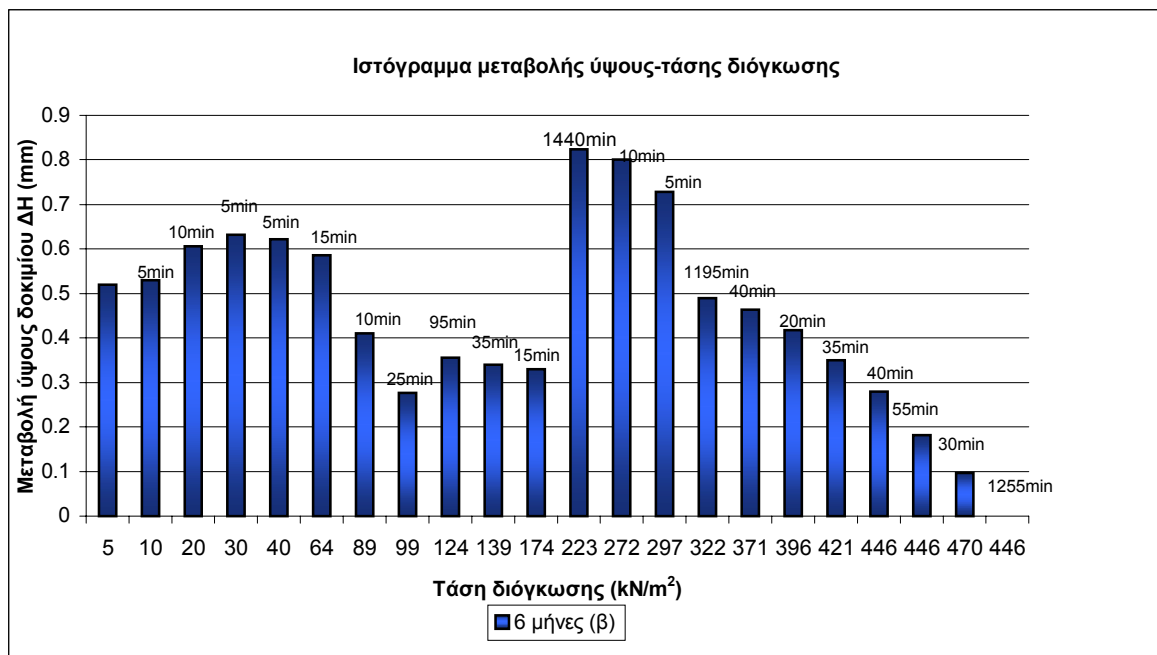
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.20					
6 ΜΗΝΕΣ					
Δείγμα (α)			Δείγμα (β)		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)	Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.118	1	4.95	0.52	1	4.95
0.132	2	9.90	0.53	2	9.90
0.134	4	19.81	0.606	4	19.81
0.116	6	29.71	0.632	6	29.71
0.11	8	39.62	0.622	8	39.62
0.164	10	49.52	0.586	13.009	64.42
0.316	16	79.23	0.41	18	89.14
0.24	18	89.14	0.276	20.03	99.19
0.204	20	99.04	0.356	25.039	123.99
0.186	22	108.94	0.34	28.039	138.85
1.174	30	148.56	0.33	35.039	173.51
1.146	40	198.08	0.824	45.039	223.04
1.016	45.009	222.89	0.8	55	272.36
0.87	55.009	272.41	0.728	60.009	297.17
0.77	60	297.12	0.49	65	321.88
0.616	70	346.64	0.464	75	371.40
0.488	70	346.64	0.418	80.009	396.21
0.426	80	396.16	0.35	85.039	421.12
0.342	85.009	420.97	0.28	90	445.68
0.028	86.009	425.92	0.182	90	445.68
0.024	87.009	430.87	0.096	95.009	470.49
0.016	90	445.68	0	90	445.68
0	90	445.68			



Σχήμα 6. 30: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 3 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.



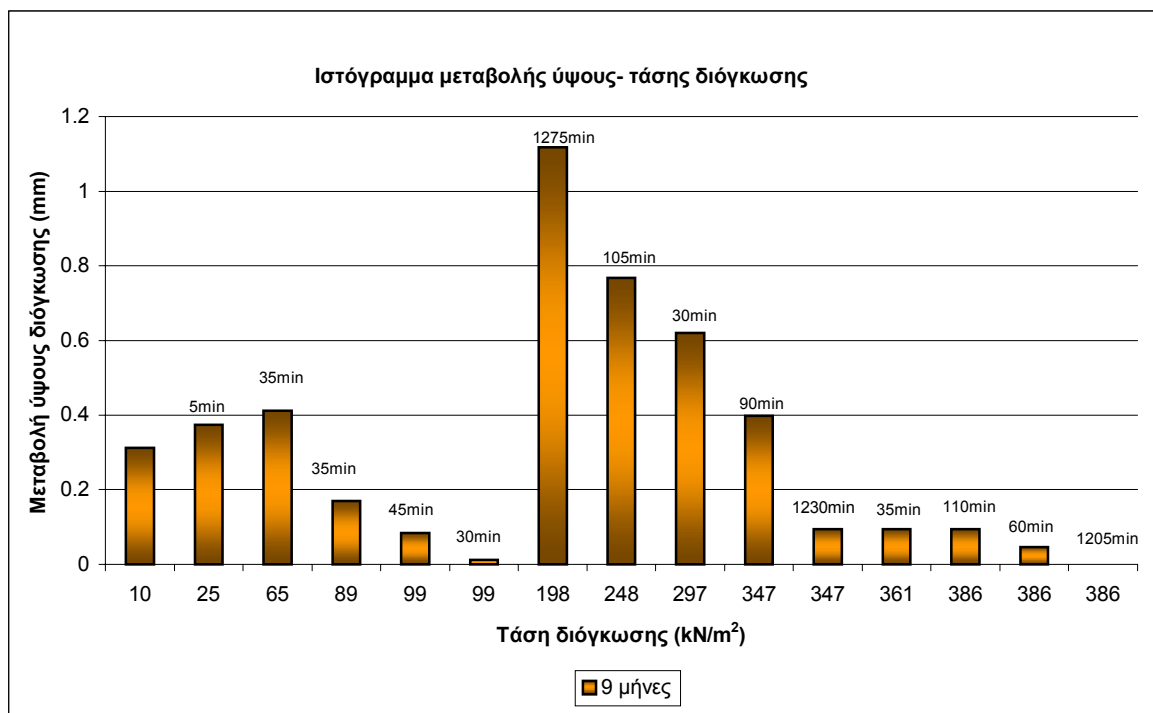
Σχήμα 6. 31: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 6 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.



Σχήμα 6. 32: Ιστογράμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 6 μήνες (β) συναρτήσεως της τάσης διόγκωσής του.

Πίνακας 6. 21: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 9 μήνες

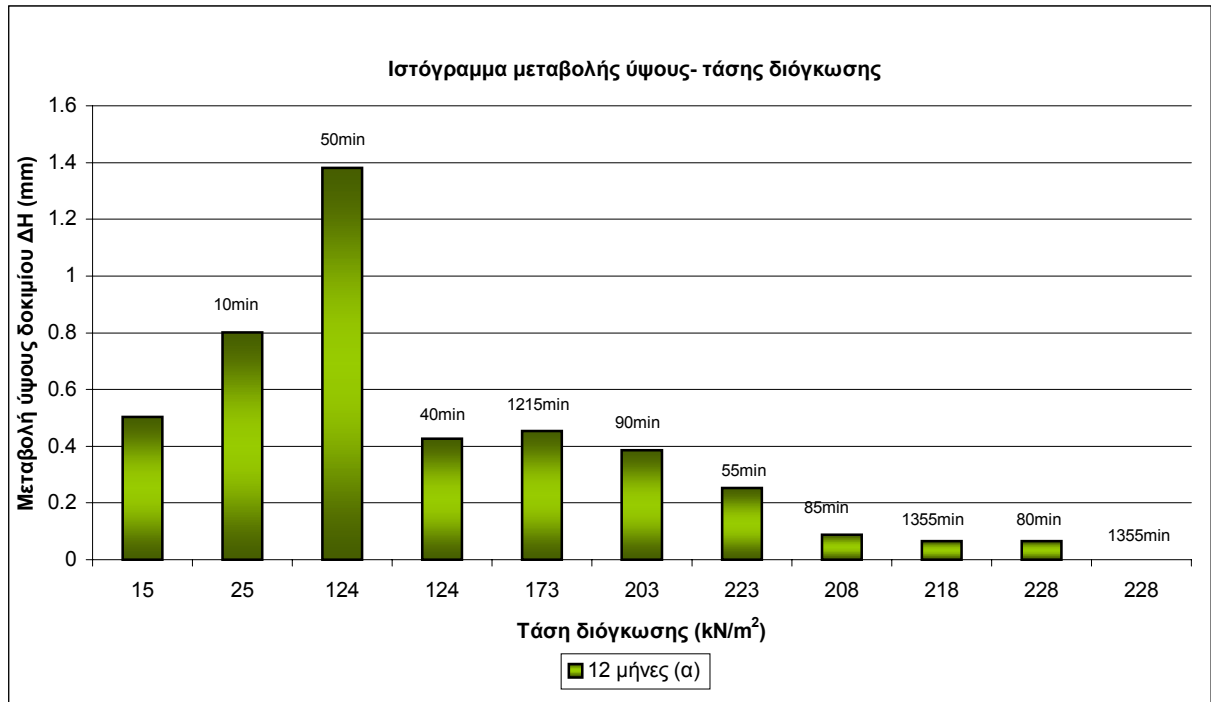
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.21		
9 ΜΗΝΕΣ		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m²)
0.312	2.03	10.05
0.374	5.03	24.91
0.412	13.03	64.53
0.17	18.03	89.29
0.084	20	99.04
0.012	20	99.04
1.118	40	198.08
0.768	50	247.60
0.62	60	297.12
0.398	70	346.64
0.094	70	346.64
0.094	73	361.50
0.094	78.009	386.30
0.046	78.009	386.30
0	78.009	386.30



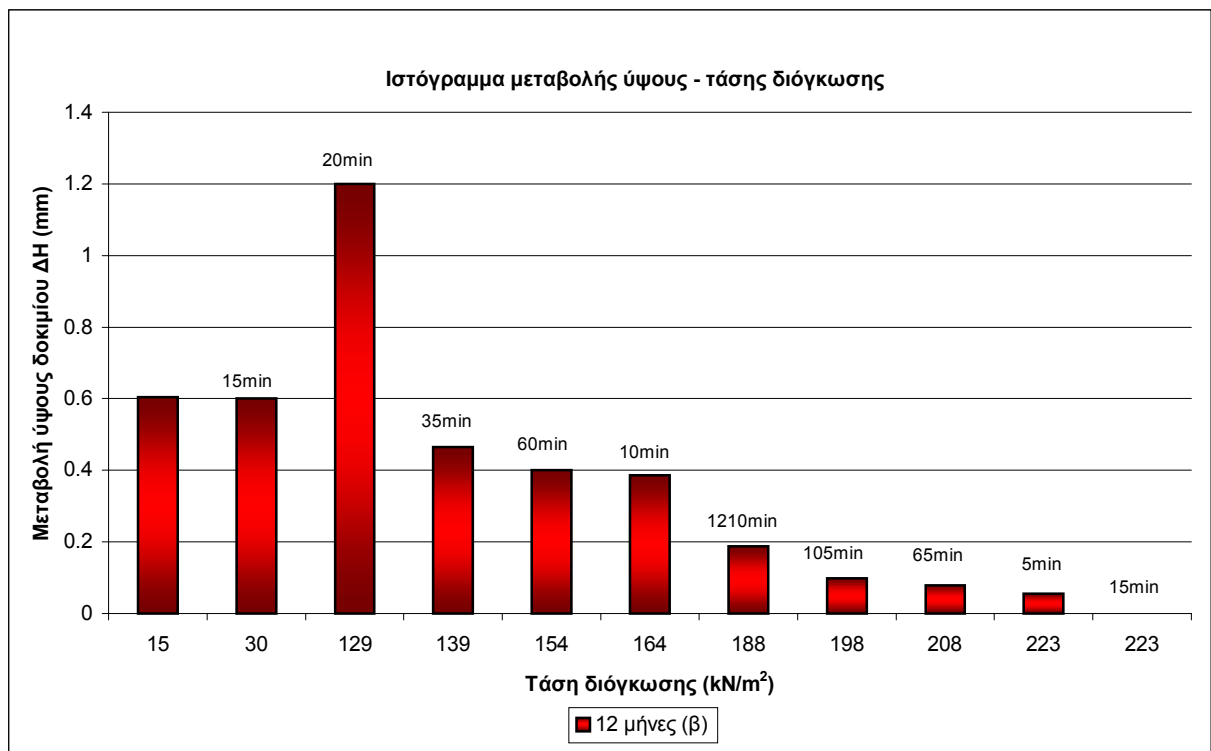
Σχήμα 6.33: Ιστογράμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 9 μήνες συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.

Πίνακας 6.22: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 12 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.22					
12 ΜΗΝΕΣ					
Δείγμα (α)			Δείγμα (β)		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)	Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.504	3	14.86	0.604	3	14.88
0.802	5.03	24.91	0.6	6	29.76
1.38	25.03	123.95	1.2	26	128.95
0.426	25.03	123.95	0.464	28	138.87
0.454	35.03	173.47	0.4	31	153.75
0.386	41.03	203.18	0.386	33	163.67
0.252	45.03	222.99	0.188	38	188.46
0.088	42.03	208.13	0.098	40	198.38
0.066	44.03	218.04	0.078	42.03	208.45
0.066	46.03	227.94	0.056	45.03	223.33
0	46.03	227.94	0	45.03	223.33



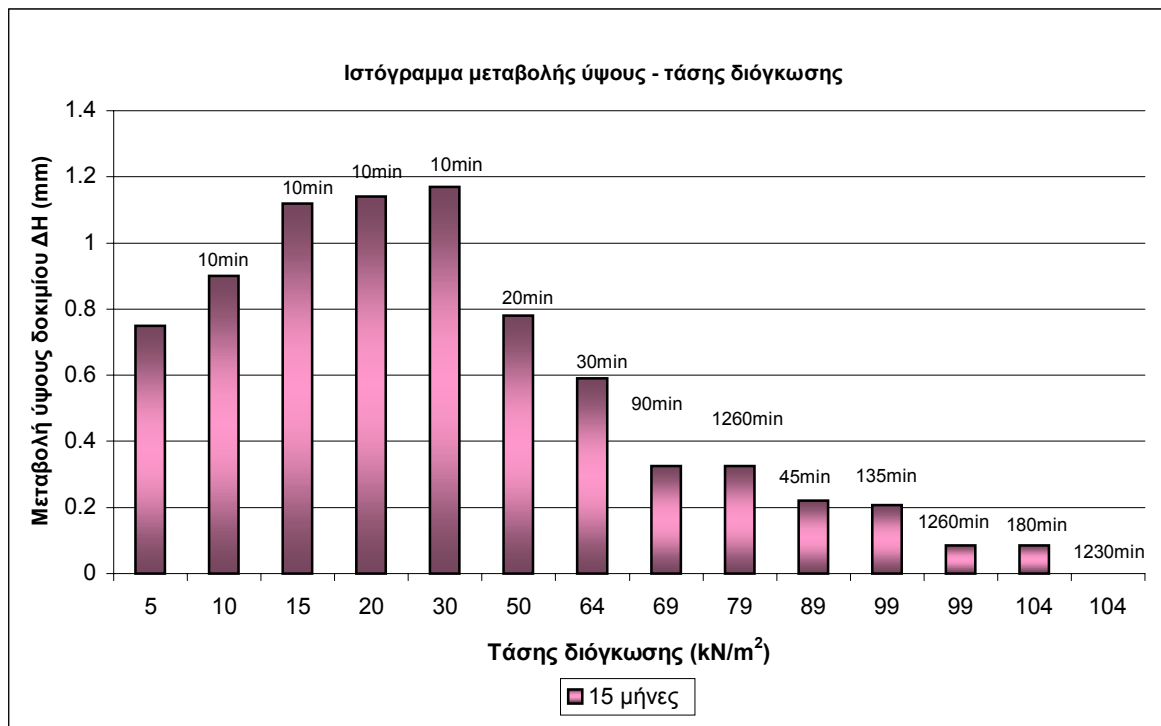
Σχήμα 6. 34: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 12 μήνες (α) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.



Σχήμα 6. 35: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 12 μήνες (β) συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.

Πίνακας 6. 23: Αποτελέσματα μέτρησης τάσης διόγκωσης δείγματος 15 μήνες

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.23		
15 ΜΗΝΕΣ		
Διόγκωση (mm)	Φορτίο (Kg)	Τάση διόγκωσης (kN/m ²)
0.75	1	4.95
0.9	2	9.91
1.12	3	14.86
1.14	4	19.81
1.17	6	29.72
0.78	10	49.53
0.59	13	64.39
0.326	14	69.34
0.326	16	79.25
0.22	18	89.15
0.208	20	99.06
0.086	20	99.06
0.086	21	104.01
0	21	104.01



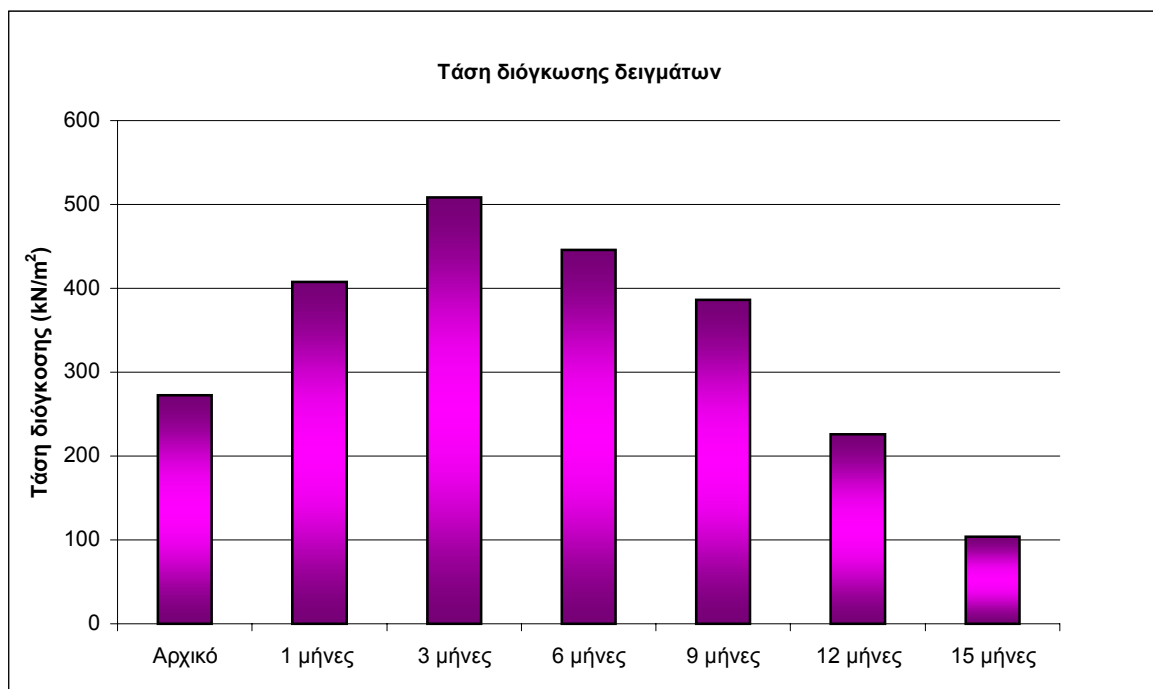
Σχήμα 6. 36: Ιστόγραμμα μεταβολής ύψους δοκιμίου δείγματος 15 μήνες συναρτήσει της τάσης διόγκωσής του.

Συγκεντρωτικά η τάση διόγκωσης κάθε δείγματος καθώς και οι μετρήσεις του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας k παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.24).

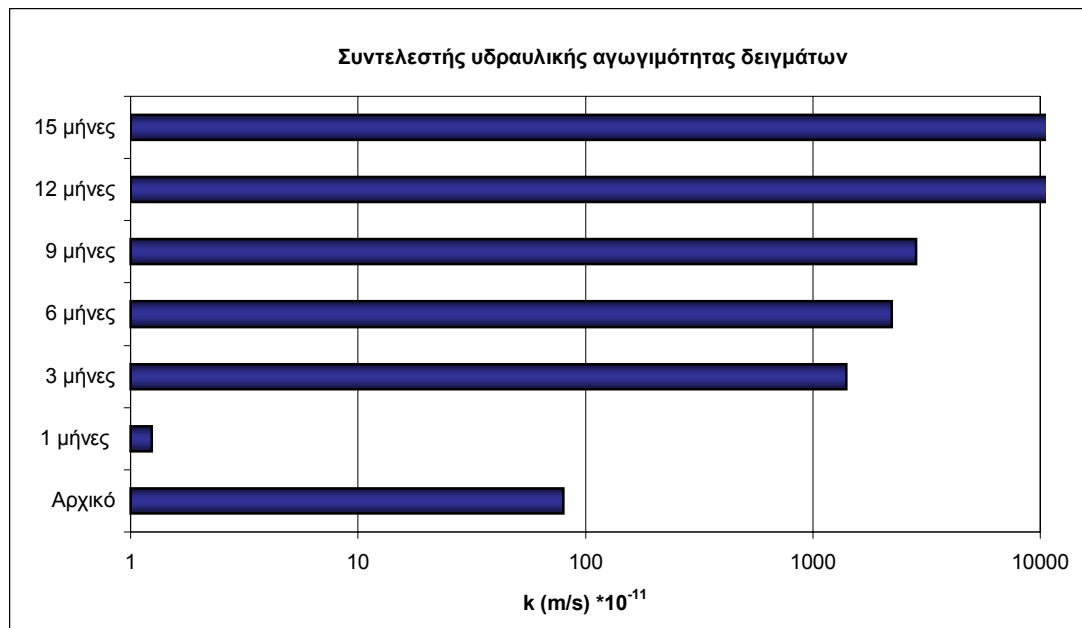
Πίνακας 6. 24: Αποτελέσματα μετρήσεων τάσης διόγκωσης και συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.24		
Δείγμα	Τάση διόγκωσης (kN/m²)	Συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας k (m/ sec)
Αρχικό	272.23	$7.98 \cdot 10^{-10}$
1 μήνας	407.78	$1.24 \cdot 10^{-11}$
3 μήνες	508.26	$1.40 \cdot 10^{-8}$
6 μήνες	445.68	$2.22 \cdot 10^{-8}$
9 μήνες	386.31	$2.85 \cdot 10^{-8}$
12 μήνες	225.64	$4.88 \cdot 10^{-7}$
15 μήνες	104.01	$5.99 \cdot 10^{-7}$

Από τις τιμές του πίνακα 6.24 κατασκευάζονται ιστογράμματα της τάσης διόγκωσης και του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας των δειγμάτων.



Σχήμα 6. 37: Ιστογράμματα σύγκρισης της τάσης διόγκωσης των δειγμάτων



Σχήμα 6. 38: Ιστόγραμμα για σύγκριση του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας k των δειγμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1.1 Φορτίο κρυσταλλικής δομής

Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Παράγραφος 6.1) το φορτίο της κρυσταλλικής δομής του μπεντονίτη παραμένει 0.42 ακόμη και μετά από αντίδραση για 15 μήνες. Δηλαδή παρά την παραμονή του υλικού σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ δεν προέκυψαν μεταβολές στο φορτίο κρυσταλλικής δομής και την κατανομή του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ούτε μετά από 15 μήνες (Σχήμα 6.1).

7.1.2 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Na

Από τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων Na στα αιωρήματα με χρόνο δειγματοληψίας 2,4,7,8,10,14,18 και 28 εβδομάδων, παρατηρείται γενικά μία ελάττωση των ελεύθερων κατιόντων Na. Η μεγαλύτερη ελάττωση Na παρατηρείται στο διάστημα μεταξύ της δεύτερης και τέταρτης εβδομάδας. Ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωση του Na μειώνεται σταδιακά από τα 212 ppm (την 4^η εβδομάδα) στα 44.3 ppm (την 28^η εβδομάδα).

Η μείωση της συγκέντρωσης του Na αποδεικνύει ότι η αύξηση του χρόνου αντίδρασης προκαλεί ανταλλαγή Na από Ca. Αυτό αποδεικνύεται και από το αυξανόμενο ποσοστό Na_2CO_3 που απαιτείται για ενεργοποίηση με αύξηση του χρόνου αντίδρασης (Πίνακας 6.4).

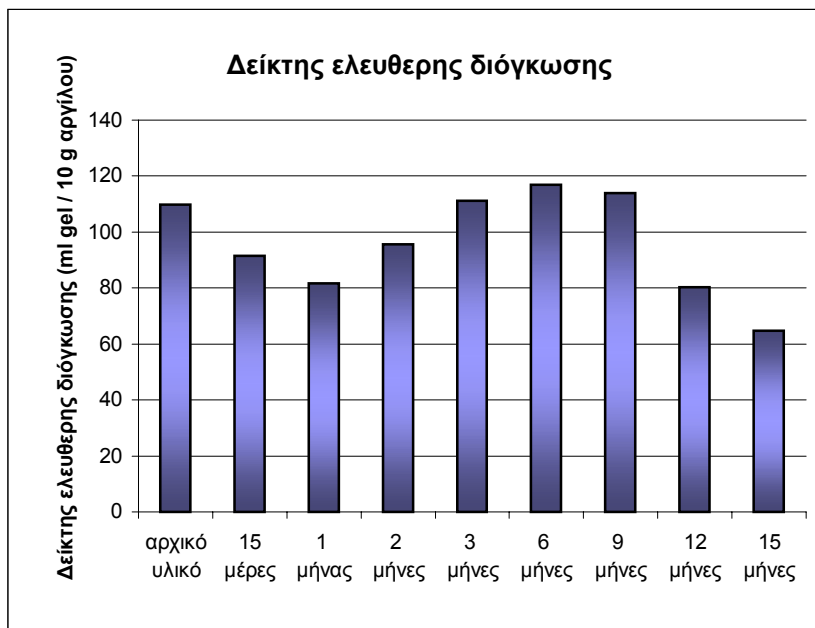
7.1.3 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης και ιξώδους

7.1.3.1 Μετρήσεις ελεύθερης διόγκωσης

Από τις μετρήσεις της ελεύθερης διόγκωσης παρατηρείται ότι:

- ❖ Στα μη ενεργοποιημένα δείγματα ο συντελεστής ελεύθερης διόγκωσης (Σχήμα 7.1) αρχικά μειώνεται από τα 109.78 έως τα 81.69 ml gel / 10 g αργίλου, στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι να πάρει τη μέγιστη τιμή του στο δείγμα 6 μήνες (116.80 ml gel / 10 g αργίλου) και ξαναμειώνεται μέχρι τα 64.83 ml gel / 10 g αργίλου (δείγμα 15 μήνες). Επιπλέον ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο

συντελεστής ελεύθερης διόγκωσης του δείγματος 3 μηνών προσεγγίζει αυτόν του αρχικού υλικού.



Σχήμα 7. 1: Δείκτης ελεύθερης διόγκωσης μη ενεργοποιημένων δειγμάτων

- ❖ Για τα ενεργοποιημένα δείγματα παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος αντίδρασης, αυξάνεται και το τοις εκατό ποσοστό του Na_2CO_3 στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη ελεύθερη διόγκωση. Τα δείγματα 15 μέρες, 1 μήνας, 2 μήνες και 3 μήνες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διόγκωση με 2 % Na_2CO_3 , τα δείγματα 6 μήνες και 9 μήνες έχουν το μεγαλύτερο συντελεστή διόγκωσης με 3% Na_2CO_3 , ενώ στα δείγματα 12 μήνες και 15 μήνες η μέγιστη διόγκωση επιτεύχθηκε με 4 % Na_2CO_3 .

7.1.3.2 Μετρήσεις ιξώδους

Από τις μετρήσεις του ιξώδους στο αρχικό υλικό και στα δείγματα που παρέμειναν σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παρατηρείται ότι το αλκαλικό περιβάλλον επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες του υλικού. Συγκεκριμένα το ιξώδες του μπεντονίτη μειώνεται απότομα όταν αυτός παραμείνει στο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για 15 μέρες και λαμβάνει τη μικρότερες τιμές του στο δείγμα 1 μήνας. Στο δείγμα 2 μήνες το ιξώδες σημειώνει μία μικρή αύξηση και παίρνει τη μέγιστη τιμή του στο δείγμα 6 μήνες. Από τους 6 μήνες έως και τους 15 μήνες το ιξώδες μειώνεται και πάλι. Οι τιμές ωστόσο του ιξώδους στο δείγμα 15 μήνες είναι υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν στην περίπτωση του δείγματος 1

μήνας. Θα μπορούσαμε λοιπόν να πούμε ότι, πέρα από τη γενικότερη επίδραση που έχει η παρουσία κατιόντων ασβεστίου στο μπεντονίτη, το υλικό έχει υποστεί ένα σοκ στον 1 μήνα, πράγμα το οποίο παρατηρήθηκε κατά τις μετρήσεις του συντελεστή ελεύθερης διόγκωσης των μη ενεργοποιημένων με Na_2CO_3 δειγμάτων καθώς και της ισχύος του πηκτώματος (gel strength). Επιπλέον παρατηρείται ότι η ισχύς του πηκτώματος του μπεντονίτη είναι μεγαλύτερη όταν αυτό παραμένει στο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για διάστημα 6-9 μήνες.

7.1.4 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας & πορώδους δομής

7.1.4.1 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Από τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας παρατηρείται ότι η επίδραση του αλκαλικού περιβάλλοντος σε αυτή την ιδιότητα των μπεντονιτών δεν είναι σημαντική. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων που παρέμειναν σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ δεν παρουσιάζουν ουσιαστική απόκλιση μεταξύ τους, όπως δεν διαφέρουν σημαντικά και από την τιμή που μετρήθηκε για το αρχικό υλικό. Το εύρος διακύμανσης της ειδικής επιφάνειας είναι 45.37- 52.21 m^2/g . Ωστόσο τη μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας παρουσίασε το δείγμα 6 μήνες και την ελάχιστη το δείγμα 15 μήνες, η οποία προσεγγίζει την τιμή του αρχικού υλικού.

7.1.4.2 Πορώδης δομής

Την ίδια περίπου εικόνα με τις τιμές της ειδικής επιφάνειας εμφανίζουν και οι μετρήσεις της επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων. Και σε αυτήν την περίπτωση οι μετρήσεις δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ τους, τέτοιες ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την επίδραση της ανταλλαγής του Na από Ca στην πορώδη δομή του μπεντονίτη. Η επιφάνεια των πόρων κυμαίνεται από 51.85 έως 66.75 m^2 . Σύμφωνα με τις μετρήσεις τη μεγαλύτερη επιφάνεια πόρων έχει το δείγμα 12 μήνες, ενώ τη μικρότερη το αρχικό υλικό. Ο συνολικός όγκος των πόρων κυμαίνεται από 0.05409 έως 0.07588 cm^3/g με τη μέγιστη τιμή να σημειώνεται στο δείγμα 12 μήνες και την μικρότερη στο δείγμα 15 μήνες.

Γενικότερα θα μπορούσαμε να πούμε ότι υπάρχει μία αντιστοιχία των τιμών μεταξύ της επιφάνειας των πόρων και του συνολικού όγκου των πόρων. Συγκρίνοντας

όμως τις μετρήσεις της πορώδους δομής με αυτές της ειδικής επιφάνειας δεν προκύπτει συσχέτιση.

Από τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης (Σχήμα 6.23, Σχήμα 6.24, Σχήμα 6.25) παρατηρείται γενικά ότι δεν επικαλύπτει η μία την άλλη αλλά προκύπτει υστέρηση.

7.1.5 Μετρήσεις τάσης διόγκωσης & συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

7.1.5.1 Μετρήσεις τάσης διόγκωσης

Από τις μετρήσεις της τάσης διόγκωσης παρατηρείται γενικά ότι η δοκιμή εξαρτάται από πολλούς αστάθμητους παράγοντες που επηρεάζουν την επιτυχή έκβασή της.

Από τα ιστογράμματα της μεταβολής του ύψους του δοκιμίου συναρτήσει της τάσης διόγκωσης των δειγμάτων φαίνεται ότι ένας από αυτούς τους παράγοντες είναι το χρονικό διάστημα, το οποίο μεσολαβεί μεταξύ δύο φορτίσεων. Η φόρτιση πραγματοποιείται από τον παρατηρητή κατ' εκτίμηση μόλις το μηκυνσιόμετρο καταγράψει τη διόγκωση του δείγματος. Πολλές φορές, λόγω του ότι δεν υπάρχει αυτόματος μηχανισμός επιβολής φορτίου στο οιδήμετρο, είναι αδύνατη η φόρτιση για μεγάλο χρονικό διάστημα, όπως για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όταν το δείγμα αφήνεται χωρίς το κατάλληλο φορτίο δημιουργούνται μεγάλες διογκώσεις, γι' αυτό και στα περισσότερα ιστογράμματα παρατηρούνται μεγάλες κορυφές.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη δοκιμή είναι ο εγκλεισμός φυσαλίδων αέρα στο κελί ή στο μικρό σωλήνα που συνδέει την προχοΐδα με το κελί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του κορεσμού του δείγματος με νερό, γεγονός που απαιτείται προκειμένου να μετρηθεί με ακρίβεια η τάση διόγκωσης του υλικού. Επιπλέον όταν οι φυσαλίδες αέρα εγκλωβίζονται μέσα στο σωλήνα, που συνδέει την προχοΐδα με το κελί, η μέτρηση του συντελεστή διαπερατότητας δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί γιατί το νερό δεν μπορεί να διαπεράσει το δείγμα.

Μία άλλη παρατήρηση που προκύπτει από τις μετρήσεις είναι ότι τα δείγματα αρχικό, 1 μήνας, 3 μήνες και 6 μήνες διογκώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα δείγματα γι' αυτό και απαιτούν αύξηση του φορτίου σε μικρά χρονικά διαστήματα, έτσι ώστε να μην εξελίσσεται ανεξέλεγκτα η διόγκωση. Αυτό φαίνεται και από τα ιστογράμματα της μεταβολής του ύψους του δοκιμίου συναρτήσει της τάσης

διόγκωσης, όπου τα βήματα φόρτισης μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας, είναι πολύ περισσότερα σε αυτά απ' ότι στα δείγματα 9 μήνες, 12 μήνες και 15 μήνες.

Τα πρώτα βήματα φόρτισης αποτελούν συνήθως ένδειξη της μεταβολής της του ύψους του δοκιμίου υπό κανονικές συνθήκες, χωρίς δηλαδή την επίδραση αστάθμητων παραγόντων. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η μεταβολή του ύψους του δοκιμίου στα τελευταία βήματα φόρτισης πρέπει να βρίσκεται περίπου στα ίδια επίπεδα με τα αρχικά, έτσι ώστε η δοκιμή να έχει εκτελεστεί χωρίς σημαντικό σφάλμα. Σε περίπτωση που η μεταβολή του ύψους του δοκιμίου είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη μεταβολή στα πρώτα βήματα, το υλικό έχει στερεοποιηθεί και επομένως η τελική τάση διόγκωσης που καταγράφεται περιέχει κάποιο σφάλμα που δεν είναι δυνατό να εκτιμηθεί. Τέτοια σφάλματα έχουν παρατηρηθεί στην περίπτωση των δειγμάτων αρχικό, 3 μήνες (β), 6 μήνες (α), 9 μήνες, 12 μήνες (α), 12 μήνες (β), 15 μήνες. Για να μειωθούν αυτά τα σφάλματα καθώς και σφάλματα που οφείλονται σε άλλους αστάθμητους παράγοντες, η τελική τάση διόγκωσης υπολογίζεται, για τα δείγματα που μετρήθηκαν δύο φορές, ως ο μέσος όρος των δύο τιμών.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, όπως αυτά προκύπτουν μετά τον υπολογισμό των μέσων όρων (Πίνακας 6.24), παρατηρείται ότι οι διακυμάνσεις της τάσης διόγκωσης των δειγμάτων είναι σημαντικές. Τη μεγαλύτερη τάση διόγκωσης (508-509 kN/m²) την εμφανίζει το δείγμα 3 μήνες και τη μικρότερη το δείγμα 15 μήνες (104 kN/m²). Η τάση διόγκωσης αυξάνεται προοδευτικά με την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, μέχρι την παραμονή του μπεντονίτη στο διάλυμα Ca(OH)₂ για τρεις μήνες και στη συνέχεια μειώνεται για να πάρει τελικά την ελάχιστη τιμή της στο δείγμα που παρέμεινε υπό την επίδραση του Ca για 15 μήνες.

7.1.5.2 Μέτρηση συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν όπως ήδη έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 5 (Παράγραφος 5.6.4) μόλις επήλθε ισορροπία σε κάθε δείγμα. Στα δείγματα που πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις, όπως και στην περίπτωση της τάσης διόγκωσης, ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των δύο τιμών.

Οι διακυμάνσεις του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας είναι σημαντικές. Οι μικρότερες τιμές του εμφανίζονται στα δείγματα αρχικό και 1 μήνας και είναι της τάξης του 10⁻¹¹ m/s. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του μπεντονίτη στο αλκαλικό

διάλυμα, παρατηρείται αύξηση του συντελεστή υδραυλικής αγωγιμότητας. Στη συνέχεια αυξάνεται και μετά από 3 μήνες, έχει τιμή της τάξης των 10^{-8} m/s. Με παραμονή του μπεντονίτη στο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για περισσότερο από τρεις μήνες, ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας αυξάνεται σταδιακά για να πάρει την μεγαλύτερη τιμή του στο δείγμα 15 μήνες.

7.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εκπόνησης αυτής της εργασίας, συνοψίζονται ως εξής:

- ❖ Το φορτίο κρυσταλλικής δομής δεν επηρεάζεται από την αντικατάσταση μέρους των κατιόντων Na του μπεντονίτη από το Ca, καθώς και από την αλκαλικότητα του διαλύματος, στο οποίο παραμένει για διάστημα έως 15 μήνες.
- ❖ Η συγκέντρωση Na ελαττώνεται συναρτήσει του χρόνου παραμονής του μπεντονίτη σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, που σημαίνει ότι πράγματι ένα μέρος των κατιόντων Na της αργίλου αντικαθίστανται από ιόντα Ca.
- ❖ Η ελεύθερη διόγκωση του μπεντονίτη επηρεάζεται από το αλκαλικό περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται. Έτσι το % ποσοστό Na_2CO_3 που προστίθεται στο μπεντονίτη, προκειμένου αυτός να παρουσιάσει τη μέγιστη διόγκωση, αυξάνεται όσο το υλικό παραμένει για μεγαλύτερο διάστημα σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- ❖ Οι ρεολογικές ιδιότητες του μπεντονίτη επηρεάζονται σημαντικά από την ανταλλαγή κατιόντων Na από κατιόντα Ca. Η μείωση του ιξώδους με την παραμονή του μπεντονίτη σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ για 1 μήνα είναι πολύ μεγάλη, ενώ στη συνέχεια το υλικό εμφανίζει μία τάση ανάκαμψης με αποτέλεσμα να αποκτά στους 6 μήνες τη μεγαλύτερη τιμή του, η οποία όμως είναι περίπου το 1/3 της τιμής του ιξώδους του αρχικού υλικού. Από τους 6 μήνες και μετά το ιξώδες ελαττώνεται και πάλι.
- ❖ Η ειδική επιφάνεια, η επιφάνεια και ο συνολικός όγκος των πόρων σε γενικές γραμμές δε μεταβάλλονται καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια εμφανίζει μία πολύ μικρή αύξηση μέχρι διάστημα παραμονής 6 μηνών στο αλκαλικό διάλυμα και στην συνέχεια πάλι ελαττώνεται. Η επιφάνεια και ο συνολικός όγκος των πόρων του μπεντονίτη

εμφανίζουν μία πολύ μικρή αύξηση μέχρι διάστημα παραμονής 12 μηνών στο αλκαλικό διάλυμα και ελαττώνονται στους 15 μήνες.

- ❖ Η τάση διόγκωσης είναι μεγάλη στα δείγματα που παρέμειναν το λιγότερο χρόνο μέσα σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Δηλαδή το αλκαλικό περιβάλλον επηρεάζει σημαντικά τη διόγκωση του μπεντονίτη.
- ❖ Ο συντελεστής υδραυλικής αγωγιμότητας αυξάνεται, όσο αυξάνεται η ταχύτητα αντίδρασης του μπεντονίτη με το διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Αυτό στην πράξη σημαίνει ότι η ικανότητα στεγανοποίησης του μπεντονίτη εξαρτάται από την αλκαλικότητα του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο βρίσκεται.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*Διεθνής Βιβλιογραφία*

1. British Standards Institution: BSI 1377(1990) Methods of test for soils for Civil Engineering Purposes.
2. Christidis, G. / Scott, P. / Marcopoulos, Th. (1995), «**Clays and Clay Minerals**», pp. 63-77, Volume 43, No 1.
3. Grim, R.E and Güven, N. (1978), «**Bentonites**», Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
4. Highley, D.E. (1990), «**Uses and Specification for Bentonite**», Asean course on assessment procedures for clays and ceramic raw materials, Malaysia.
5. Lefond, S.J. (1983), «**Industrial Minerals and Rocks**», pp.585-638, Volume 1, Fifth Edition, New York.
6. Manual of soil Laboratory Testing, Second Edition, Volume 2: Permeability, Shear Strength and Compressibility Tests, pp. 404-410, London.
7. Odom, I.E (1984), «**Smectite Clay Minerals: properties and uses**», Phil. Trans.R.Soc. London, pp. 391-409, Volume A.311.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Δραγάνη, Ε. (2003), Διπλωματική εργασία «**Πυρόλυση/ αεριοποίηση λιγνίτη και βιομάζας παρουσία διαφόρων προσθετικών υλικών για την παρασκευή ενεργών εξανθρακωμάτων**», Χανιά.
2. Καλλίθρακας- Κόντος, Ν. & Νικολακάκη, Σ. (1993), «**Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης**», Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, , σελ. 1-5, Χανιά.
3. Κελεσίδης, Β. (2002), «**Τεχνική Γεωτρήσεων**», Σημειώσεις εργαστηρίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 13, Χανιά.
4. Κελεσίδης, Β. (2001), «**Τεχνική Γεωτρήσεων**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 4.12, Χανιά.

5. Κλειδοπούλου, Μ. & Βαβαδάκης, Δ. (2000), «**Εργαστηριακές Ασκήσεις Υδρογεωλογίας**», Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 38, Χανιά.
6. Κωστάκης, Γ. (1994), «**Εισαγωγή στην Αξιολόγηση Βιομηχανικών Ορυκτών**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 24 & 112-126, Χανιά.
7. Κωστάκης, Γ. (1992), «**Γενική Ορυκτολογία**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Κεφάλαιο ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, σελ.14 & 29-32, Χανιά.
8. Μακρή, Π. (2001), Διπλωματική Εργασία «**Προσδιορισμός πάχους κρυστάλλων βιομηχανικών αργίλων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ**», Χανιά.
9. Peckok, R./ Shields, D. / Cairns, T. / McWilliam, I. (1980), «**Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση**», Εκδόσεις Πνευματικός, σελ. 275 & 312 Αθήνα.
10. Σταμπολιάδης, Η. (1994), «**Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.69-73, Χανιά.
11. Στειακάκης, Μ. (1996), «**Εργαστηριακές Ασκήσεις Τεχνικής Γεωλογίας-Εδαφομηχανικής**», Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 49-51, Χανιά.
12. Φώσκολος, Α. (1998), «**Εισαγωγή στη Γεωχημεία**», Σημειώσεις εργαστηρίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ. 23-24, Χανιά.
13. Χρηστίδης, Γ. (1999), «**Κοιτασματολογία (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)**», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.69-74, Χανιά.

Πηγές Internet

1. Web Site: www.ima-na.org
2. Web Site: www.s.andb.gr
3. Web Site: www.swiftco.com.au