

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΚΡΗΤΗΣ

ΔΑΝΙΗΛ Γ. ΜΩΡΑΙΤΗΣ
Γεωλόγος

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ
 $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$,
ΣΕ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΚΑΙ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ
ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΧΑΝΙΑ 2006

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΑΝΙΗΛ Γ. ΜΩΡΑΙΤΗ

Γεωλόγου

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$,
 $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$,
ΣΕ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΚΑΙ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΜΕ
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της διδακτορικής διατριβής του κ Δανιήλ Μωραίτη πτυχιούχου Γεωλόγου, συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πολυτεχνείο Κρήτης (συνεδρία 5/15-2-06) και παρακολούθησε την υποστήριξη της διδακτορικής διατριβής με τίτλο «θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, σε κλινοπτιλόλιθο και κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία γάμα»

Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η διδακτορική διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της επιστήμης.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπληρωτής καθηγητής Γ. Χρηστίδης-Επιβλέπων καθηγητής

Καθηγητής Β. Περδικάτσης-Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής

Καθηγητής Θ. Μαρκόπουλος-Μέλος συμβουλευτικής επιτροπής

Καθηγητής Α. Φιλλιπιδής-Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Καθηγητής Γ. Κωστάκης-Πολυτεχνείο Κρήτης

Αναπληρώτρια καθηγήτρια Ε. Γρηγοροπούλου-Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Καθηγητής Ε. Μπόσκος-Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Στην μητέρα μου Ειρήνη και στην
αδερφή μου Μαρίτα που με
στήριξαν με όλα τα μέσα για να
καταφέρω να τελειώσω.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος

Περίληψη

Abstract

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	6
ΓΕΝΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	6
2.Γενικά	6
2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση ζεόλιθων	6
2.1.i Σύσταση του μητρικού υλικού	6
2.1.ii Χημεία των διαλυμάτων αντίδρασης-εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού	7
2.1.iii Θερμοκρασία και πίεση	10
2.1.iv Κατανομή των ζεόλιθων σε σχέση με το χρόνο	11
2.2 Περιβάλλοντα γένεσης	11
2.2.i Αλατούχες αλκαλικές λίμνες	12
2.2.ii Εδάφη	15
2.2.iii Ιζήματα βαθιάς θάλασσας	19
2.2.iv Υδροθερμική εξαλλοίωση	24
2.2.v Ανοικτά υδρολογικά συστήματα	29
2.2.vi Ζεόλιθοι σε περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού και πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης	32
2.2.vii Γεωαυτόκλειστα	34
3.Εμφανίσεις ζεολίθων στην Ελλάδα	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	42
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ	42
3.1Θεωρία της ισορροπίας ιοντοανταλλαγής	42
3.2 Ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής	43
3.3 Τύποι ισόθερμων καμπυλών	45
3.4 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής	47
3.4.i Διόρθωση ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα	51
3.4.ii Διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο στερεό	54
3.4.iii Υπολογισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων για μερική ιοντοανταλλαγή	58
3.5 Επίδραση της ενεργότητας του νερού και της προσρόφησης αλάτων στη	

θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής.....	60
3.6 Συνοψίζοντας τους υπολογισμούς για την θερμοδυναμική μελέτη ενός συστήματος ιοντοανταλλάκτη-διάλυμα.....	62
3.7 Πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής σε μεταβολές της κανονικότητας N του διαλύματος.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	70
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	70
4.Μεθοδολογία έρευνας.....	70
4.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	70
4.1.i Υλικά.....	70
4.1.ii. Αρχική επεξεργασία.....	71
4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X.....	72
4.2.i. Ορυκτολογικοί προσδιορισμοί.....	72
4.2.ii Ημιοποσοτικός προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων και αμόρφου υλικού.....	72
4.2.iiα Μέθοδος RIR (Reference Intensity Ratio).....	72
4.2.iiβ Εκλέπτυνση δομής με τη Μέθοδο Rietveld.....	77
4.2.iiγ Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld.....	82
4.3 Πειράματα μέτρησης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας.....	84
4.4 Κινητικά πειράματα ιοντοανταλλαγής.....	88
4.5 Πειράματα ιοντοανταλλαγής δυαδικών συστημάτων για την κατασκευή ισόθερμων καμπυλών.....	90
4.6 Πειράματα αντιστρεψιμότητας της ιοντοανταλλαγής.....	91
4.7 Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.....	92
4.7.i ΦΑΑΦ για τα διαλύματα $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow Na^+$	96
4.8 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)-Μικροανάλυσεις.....	99
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	103
ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΧΙΟΥΛΑΝΔΙΤΗ.....	103
5.1 Χημισμός των ζεόλιθων.....	103
5.2 Ταξινόμηση ζεόλιθων.....	105
5.3 Η δομή της ομάδας του Χιουλανδίτη.....	107
5.4 Διαφορές μεταξύ του χιουλανδίτη και του κλινοπιτιλόλιθου.....	113
5.5 Θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων της ομάδας του χιουλανδίτη.....	115
5.5.i Αφυδάτωση κλινοπιτιλόλιθου.....	119
5.6 Συνοπτικά για την θερμική συμπεριφορά του κλινοπιτιλόλιθου.....	121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	122
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	122
ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΩΝ, ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X,	122
ΕΚΛΕΠΤΥΝΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD	122
6.1 Μικροαναλύσεις	122
6.2 Ανάλυση Γωνιογραμμάτων Περιθλασιμέτριας Ακτίνων-X	128
6.3 Αποτελέσματα της εκλέπτυνσης της δομής με τη μέθοδο Rietveld	131
6.3.i Εκλέπτυνση δομής Na-ούχου κλinoπτιολίθου (N0, N1, N2, N4)	132
6.3.ii Εκλέπτυνση δομής καισιούχου κλinoπτιολίθου (N0, N2, N3, N4)	135
6.4 Σύγκριση των νατριούχων μορφών με τις καισιούχες μορφές	138
6.5 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού με τη μέθοδο Rietveld	138
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	141
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΓΙΑ K^+, Cs^+	141
7.Ισόθερμες Καμπύλες Ιοντοανταλλαγής	141
7.1 Προσδιορισμός ιοντοανταλλακτικής ικανότητας	141
7.2 Στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων της ιοντοανταλλαγής	147
7.2.i Απλή γραμμική παλινδρόμηση για τα αποτελέσματα της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ και $Cs^+ \rightarrow Na^+$	148
7.3 Προσδιορισμός του εύρους σφάλματος των πειραματικών σημείων των ισόθερμων καμπυλών	153
7.4 Ιοντοανταλλαγή K^+ με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N0, N1, N2, N4	154
7.4.i Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N0	154
7.4.ii Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N1	158
7.4.iii Ιοντοανταλλαγή K^+ και Na^+ στο δείγμα N2	160
7.4.iv Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N4	161
7.5 Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N0, N1, N2, N4	165
7.5.i Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N0	165
7.5.ii Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N1	168
7.5.iii Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N2	170
7.5.iv Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N4	172
7.6 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής K^+-Na^+ για τα δείγματα N0, N1, N2, N4	175
7.7 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για τα δείγματα N0, N1, N2, N4	183
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	189

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΓΙΑ Sr^{2+}, Ca^{2+} ΚΑΙ Mg^{2+}	189
8.Ισόθερμες Καμπύλες Ιοντοανταλλαγής	189
8.1 Ιοντοανταλλαγή Sr^{2+} με τα Na-ούχα μορφές των δειγμάτων N0, N1, N2, N3, N4	189
8.1.i Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N0	189
8.1.ii Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N1	192
8.1.iii Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N2	194
8.1.iv Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N3	196
8.1.v Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N4	198
8.2 Ιοντοανταλλαγή Ca^{2+} με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N0, N1, N2, N4	200
8.2.i Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N0	200
8.2.ii Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N1	203
8.2.iii Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N2	204
8.2.iv Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N4	205
8.3 Ιοντοανταλλαγή Mg^{2+} με τα Na-ούχα δειγμάτων N0, N1, N2, N4	209
8.3.i Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N0	209
8.3.ii Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N1	210
8.3.iii Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N2	212
8.3.iv Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στο δείγμα N4	215
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	243
ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	243
9.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων N0, N1, N2, N3, N4	243
9.2 Ιοντοανταλλαγή $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στα δειγμάτων N0, N1, N2, N4	245
9.3 Ιοντοανταλλαγή $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στα δειγμάτων N0, N1, N2, N4	247
9.4 Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δειγμάτων N0, N1, N2, N3, N4	250
9.5 Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δειγμάτων N0, N1, N2, N4	252
9.6 Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δειγμάτων N0, N1, N2, N4	254
9.7 Επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ	256
9.2 Μέθοδος Rietveld	260
9.2.1 Ποσοτικός προσδιορισμός	260
9.2.2 Συμπεράσματα από την εκλέπτυνση της δομής	261
9.3 Συμπεράσματα	263
9.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων	265
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I	268
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II	279

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....	292
Βιβλιογραφία.....	323

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή έχει σα στόχο τη μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας β και γ στην ιδιότητα της ιοντοανταλλαγής του κλινοπτιλολίθου. Επίσης γίνεται μελέτη των δομικών μεταβολών που προκαλούνται στον κρύσταλλο του κλινοπτιλολίθου από την επίδραση της ακτινοβολίας β και γ . Τα συμπεράσματα που εξάγονται θεωρούνται καινοτόμα και δύναται να έχουν αποδέκτες σε ομάδες ερευνητών με διαφορετικό επιστημονικό υπόβαθρο

Στην διεκπεραίωση της έρευνας μου συνέβαλαν πολλοί άνθρωποι, στους οποίους οφείλω τις ευχαριστίες μου. Καταρχήν ευχαριστώ τον επιβλέποντα αναπληρωτή καθηγητή. Γ. Χρηστίδη ο οποίος με εισήγαγε στην επιστήμη της γεωχημείας των ζεολίθων και στην θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής. Η συνεχής καθοδήγηση του και η συμπαράσταση του κατά τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής συνέβαλε ουσιαστικά στα τελικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν. Επίσης ευχαριστώ τον καθηγητή. Β. Περδικάτση, μέλους της τριμελούς επιτροπής, για τις υποδείξεις του, και τον χρόνο που διέθεσε, για την ανάλυση των κρυσταλλογραφικών στοιχείων με τη μέθοδο Rietveld, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατόν να μελετήσω την δομή του κλινοπτιλολίθου. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή. Θ. Μαρκόπουλο για τις υποδείξεις του στην ορυκτολογία των ζεολίθων αλλά και στο κεφάλαιο της γένεσης των ζεολίθων καθώς και τις διορθώσεις του στη σύνταξη του κειμένου.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: α) τον καθηγητή Α. Φιλιππίδη για τις υποδείξεις του σχετικά με τα φαινόμενα προσρόφησης και απορρόφησης στην επιφάνεια και στη δομή του κλινοπτιλολίθου αντίστοιχα, καθώς και για την χρήσιμη βιβλιογραφία που μου υπέδειξε, β) τον καθηγητή Γ. Κωστάκη για τις διορθώσεις του στην ορολογία και στην τελική μορφή του κειμένου, γ) την αναπληρώτρια καθηγήτρια Ε. Γρηγοροπούλου για τις διορθώσεις και τις υποδείξεις στην θεωρία και στα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής, δ) τον καθηγητή Ε. Μπόσκο για τις διορθώσεις του στις χημικές αναλύσεις και στα ορυκτολογικά αποτελέσματα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στο προσωπικό των εργαστηρίων του τμήματος

Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ευχαριστώ την Δρ. Δ. Πεντάρη για το μεγάλο πλήθος μετρήσεων που πραγματοποίησε με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης για τη διδακτορική διατριβή καθώς και για τις φιλικές πολύτιμες συμβουλές τις.

Ευχαριστώ στην Δρ. Ρεπούσκου για την εκπαίδευση που μου έκανε στην χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Ευχαριστώ τον Α. Στρατάκη για τις πολύωρες μετρήσεις των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

Ευχαριστώ τον Σ. Μαυριγιαννάκη ο οποίος είχε πάντα λύσεις για κάθε πρόβλημα που παρουσιάστηκε στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές που έκανα χρήση.

Ευχαριστώ τον Α. Σκουνάκη και τον Γ. Αποστολάκη για την επίλυση πολλών πρακτικών προβλημάτων στο εργαστήριο γεωχημείας

Ευχαριστώ την Ο. Παντελάκη για την συμπαράσταση της τα πρώτα χρόνια της διατριβής μου.

Σημαντική ήταν η καθοδήγηση του ομότιμου καθηγητή Α. Φώσκολου σε θέματα θερμοδυναμικής μελέτης καθώς και οι υποδείξεις του για τη σχετική βιβλιογραφία. Ευχαριστώ τον καθηγητή εφαρμογών Ν. Λυδάκη για τις συμβουλές του στα τελευταία στάδια της διδακτορικής διατριβής σχετικά με θέματα χημείας, καθώς και για την υπομονή που επέδειξε στην διόρθωση της τελικής παρουσίασης της διατριβής.

Ευχαριστώ το φίλο μου Α. Πρατικάκη για την εκτύπωση της διατριβής αυτής, καθώς και την βιβλιοθηκονόμο Ε. Τσουράκη για το πλήθος των επιστημονικών άρθρων που μου παρείχε από βιβλιοθήκες του εξωτερικού.

Τέλος ευχαριστώ τον Δρ. Ι Μάραντο για τις μικροαναλύσεις των δειγμάτων και για τις «καθαρές» εικόνες που πήραμε από το μικροαναλυτή. Μέσω του ίδιου ευχαριστώ και όλο το προσωπικό της διεύθυνσης ορυκτολογίας του ΙΓΜΕ που με καλοδέχτηκε και με βοήθησε κατά τη διάρκεια της επίσκεψής μου στο ΙΓΜΕ.

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής για τα δυαδικά συστήματα $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$, σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο από το κοίτασμα Nor Kokhb της Αρμενίας και κλινοπτιλόλιθο από το ίδιο κοίτασμα που δέχθηκε ακτινοβολία β και ακτινοβολία γ . Ο κλινοπτιλόλιθος δέχθηκε ακτινοβολία β με τρεις διαφορετικές δόσεις 10^{12}e/cm^2 , 10^{15}e/cm^2 , $3 \times 10^{16} \text{e/cm}^2$, ενώ κλινοπτιλόλιθος δέχθηκε ακτινοβολία γ με δόση 70 Mrad.

Ο στόχος της εργασίας ήταν η θερμοδυναμική της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής για τα παραπάνω δυαδικά συστήματα στον φυσικό κλινοπτιλόλιθο και στον κλινοπτιλόλιθο που δέχθηκε ακτινοβολία β και γ . Τα δυαδικά συστήματα που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν ώστε να είναι δυνατή, η σύγκριση των αποτελεσμάτων με την διεθνή βιβλιογραφία καθώς και για τη διερεύνηση της ιοντοανταλλαγής σε στοιχεία τα οποία συνήθως υπάρχουν σε ραδιενεργά υγρά απόβλητα.

Πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων για τα προαναφερθέντα συστήματα. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι της ιοντοανταλλαγής περιλαμβάνουν την διορθωμένη σταθερά της ισορροπίας K_a , το συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland (K_c), την ελεύθερη ενέργεια ΔG και τους συντελεστές ενεργότητας F_A και F_B των ιόντων στο στερεό. Οι παραπάνω υπολογισμοί έγιναν μετά την μέτρηση των διαλυμάτων ισορροπίας τόσο στο εισερχόμενο όσο και στο εξερχόμενο ιόν από το ζεόλιθο. Οι παραπάνω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

Μετά την εξαγωγή των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld με μετρήσεις κόνεως περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), ώστε να εντοπισθούν τυχόν μεταβολές στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τα παραπάνω αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν και συνδυάστηκαν με τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μελέτης της ιοντοανταλλαγής. Επίσης πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός του αμόρφου υλικού στο δείγμα με την

ίδια μέθοδο. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν με μετρήσεις κόνεως περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Έγιναν χημικές αναλύσεις του κλινοπτιλολίθου με μικροαναλυτή.

Η επίδραση της ακτινοβολίας β επηρεάζει τον «αυθορμητισμό» της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής για όλα τα στοιχεία που μελετήθηκαν εκτός το K^+ . Ο «αυθορμητισμός» της αντίδρασης αυξάνεται για τα στοιχεία του Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (δηλαδή ο κλινοπτιλολίθος γίνεται πιο ενεργός για τα παραπάνω στοιχεία). Επίσης η επεξεργασία με την ακτινοβολία γ αυξάνει τον «αυθορμητισμό» της ιοντοανταλλαγής για τα μονοσθενή στοιχεία K^+ και Cs^+ . Στα στοιχεία Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} παρατηρείται μια βαθμιαία μεταβολή στην ιοντοανταλλαγή, μετά την επίδραση της ακτινοβολίας γ ανάλογα με το κατιόν που παίρνει μέρος στην αντίδραση, η οποία δύναται να σχετίζεται με το μέγεθος των κατιόντων.

Η εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων δείχνει ότι η επεξεργασία με ακτινοβολία β , δόσης 10^{15} e/cm^2 , επηρεάζει τις ανταλλάξιμες θέσεις στο δίαυλο Α μειώνοντας το ποσοστό της κατάληψης των θέσεων αυτών. Επίσης παρατηρείται μετατόπιση των παραπάνω θέσεων προς τη δομή. Οι παραπάνω μεταβολές συνδέονται με την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης. Οι επιδράσεις της ακτινοβολίας γ στις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων είναι παρόμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλολίθο με ακτινοβολία β . Για μεγαλύτερη δόση ακτινοβολίας β ($3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$) παρατηρήθηκε μείωση της CEC (ιοντοανταλλακτικής ικανότητας) και αύξηση του αμόρφου υλικού στο δείγμα.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται στην παρούσα διατριβή βοηθούν στην κατανόηση της επίδρασης της ακτινοβολίας σε ορυκτά που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και/ή επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων αλλά και στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατακράτηση ραδιενεργών στοιχείων. Η ακτινοβολία β μέχρι δόσης 10^{15} e/cm^2 οδηγεί σε αύξηση της επιλεκτικότητας του κλινοπτιλολίθου για τα στοιχεία Cs^+ , Sr^{2+} χωρίς να μειώνεται σημαντικά η CEC του ζεολίθου. Αυτό το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για τέτοιες δόσεις ακτινοβολίας η συμπεριφορά του κλινοπτιλολίθου βελτιώνεται. Για μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας ($3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$) παρατηρείται σημαντική μείωση

της CEC.

Abstract

The present thesis deals with the study of the following binary ion exchange systems $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$, in clinoptilolite.. The sample come from Armenia (Nor Kokhb). Part of the sample was treated with β radiation and γ radiation. Three different doses were applied for β radiation $10^{12}e/cm^2$, $10^{15}e/cm^2$, $3 \times 10^{16}e/cm^2$ and one dose for γ radiation (70 Mrad).

The aim of this research was the thermodynamic treatment of the binary ion exchange in natural clinoptilolite and in clinoptilolite treated with β και γ radiation. The derived results for the natural clinoptilolite were compared with other references. The derived results, especially for the Cs^+ Sr^{2+} were evaluated for their presence in nuclear liquid wastes.

The thermodynamic parameters calculated were, the rational thermodynamic equilibrium constant K_a , the corrected selectivity coefficient Kielland (K_c) the standard free energy (Gibbs ΔG) and the activity coefficients F_A and F_B for the extraframework ions in the zeolite. The experimental results were obtained by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) in the equilibrium solutions.

The thermodynamic treatment of the binary ion exchange systems were followed by structure refinement with Rietveld method. The structure refinement was conducted in order to study crystal changes after radiation treatment. The results derived were study in relation with the thermodynamic parameters. Rietveld method was also applied for the quantitative analysis of the amorphous material presence in the sample. Mineralogical analysis was obtained by X-Ray Diffraction Analysis (XRD). In addition microanalysis was conducted for the natural clinoptilolite.

The β radiation affects the standard free energy for all binary systems but that of K^+ .

The ion exchange reaction “spontaneousness” increases for the following systems, $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}$. The standard free energy (ΔG) decrease is related with the cation hydration radius. The bigger the hydration radius the less the standard free energy change after radiation. γ Radiation increases the reaction “spontaneousness” for K^+ , Cs^+ . Variation in standard free energy after γ radiation is also related with the cation hydration radius.

Structure refinement exhibits changes in crystal structure after β radiation. Dose 10^{15} e/cm² introduces changes in extraframework cation sites in channel A. In addition some of the cation sites in the same channel are shifted toward crystal structure. The γ radiation introduces the same changes as the β radiation. In addition, higher doses of β radiation (3×10^{16} e/cm²) produces amorphous material in the sample and decreases the cation exchange capacity (CEC).

The present results are in great interest of the nuclear waste treatment sector. The understanding of the changes introduced in solids after radiation, is vital for the modeling of the materials behavior in long term nuclear waste storage. β Radiation with dose 10^{15} e/cm², improves the clinoptilolite selectivity for Cs^+ and Sr^{2+} without seriously affecting CEC. For higher doses of β radiation, clinoptilolite CEC decreases. γ Radiation with dose 70 Mrad, also improves the clinoptilolite selectivity for Cs^+ and Sr^{2+} without seriously affecting CEC.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ποικίλες εφαρμογές, οι οποίες οφείλονται στις ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες που εμφανίζουν. Οι φυσικές ιδιότητες τους ελέγχονται από την κρυσταλλική δομή και το χημισμό των ζεόλιθων. Η κρυσταλλική τους δομή χαρακτηρίζεται από ανοικτούς κενούς χώρους οι οποίοι δημιουργούν ένα είδος «διαύλων». Η ιδιαιτερότητα του χημισμού των ζεόλιθων οφείλεται στην αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στα τετράεδρα πυριτίου οξυγόνου και στην ικανότητά τους να φιλοξενούν ιόντα μέσα στους διαύλους. Λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους ανήκουν στην κατηγορία των βιομηχανικών ορυκτών.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι δημιουργούνται κυρίως από την εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων ιδιαίτερα τόφφων. Ζεόλιθοι έχουν προσδιοριστεί σε ιζηματογενή, πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Στα ιζηματογενή πετρώματα έχουν αναφερθεί 20 διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων ενώ οκτώ από αυτούς έχουν τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και είναι οι ανάλκιμος, χαμπαζίτης, κλινοπτιλόλιθος, εριονίτης, χιουλανδίτης, μορντενίτης και λωμοντίτης. (Hay and Sheppard 2001). Το υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διδακτορική διατριβή περιέχει υψηλό ποσοστό κλινοπτιλολίθου ο οποίος βρίσκεται μέσα σε εξαλλοιωμένους τόφφους.

Οι ζεόλιθοι αποτελούν αντικείμενο συζήτησης και έρευνας σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία όπως είναι η ορυκτολογία, η γεωλογία, η ανόργανη και οργανική χημεία, η φυσικοχημεία, η χημεία κολλοειδών, η βιοχημεία, η χημεία επιφανειών, η ωκεανογραφία, η κρυσταλλογραφία, κ.ά. Το ευρύ φάσμα εφαρμογών των φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων περιλαμβάνει το διαχωρισμό και την ανάκτηση υδρογονανθράκων, το διαχωρισμό αερίων, την τεχνολογία ψύξης, την δέσμευση ισοτόπων από υγρά ραδιενεργά απόβλητα, την ανάκτηση διοξειδίου του άνθρακα και

ενώσεων του θείου από φυσικό αέριο, κρυογενείς αντιδράσεις, διαχωρισμό ισοτόπων υδρογόνου και απομάκρυνση ατμοσφαιρικών ρυπαντών όπως διοξείδιο του θείου, προσθετικό σε ζωοτροφές, τη διαχείριση υδάτων και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Fillipidis & Kantiranis 2005, Fillipidis et al 2005, Fokas et al. 2004, Katranas et al. 2003, Vlessidis et al. 2001, Filippidis & Kassoli-Fournaraki 2000, Faghihian et al 1999, Valcke et al. 1997, Breck, 1974).

Μετά το ατύχημα στο πυρηνικό εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας στο Chernobyl, το 1986, ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί σε μεθόδους απορρύπανσης και αποκατάστασης εδαφών από ραδιενεργά στοιχεία, στην επεξεργασία υγρών ραδιενεργών αποβλήτων (Mercer και Ames 1978), αλλά και σε μεθόδους και χώρους αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων (Ιστοσελίδα του έργου Yucca Mountain Project, <http://www.ympr.gov>). Ο αντικειμενικός στόχος στην απορρύπανση των εδαφών είναι η δέσμευση των ραδιενεργών στοιχείων με χρήση ζεόλιθων ώστε να μην είναι βιοδιαθέσιμα (Campbell και Davis 1997). Επίσης η απομάκρυνση των ραδιενεργών στοιχείων από τα υγρά απόβλητα των πυρηνικών σταθμών αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο της ορθολογικής διαχείρισης αποβλήτων υψηλής επικινδυνότητας (Παράδειγμα British Nuclear Fuels, Kalló 2001). Η προσρόφηση των ραδιενεργών ισοτόπων σε ζεόλιθους, δίνει τη δυνατότητα αποθήκευσης των αποβλήτων αυτών για μεγάλο χρονικό διάστημα με τη μεγαλύτερη ασφάλεια σε σύγκριση με την αποθήκευση των αποβλήτων σε υγρή μορφή (αποφυγή διαρροών). Η περιοχή Yucca Mountain στην Nevada των ΗΠΑ αποτελείται από αποθέσεις συμπαγοποιημένων ηφαιστειακών τόφφων οι οποίοι αναπτύσσονται σε μεγάλο βάθος. Οι στοές φύλαξης των ραδιενεργών αποβλήτων έχουν σχεδιαστεί σε βάθος 300 m εντός σειράς τόφφων (σειρά Toporah Spring). Κάτω από το χώρο σχεδίασης και κατασκευής των στοών βρίσκεται ένα στρώμα τόφφων (σειρά Calico Hills) πλούσιων σε κλινοπτιλόλιθο, το οποίο θεωρείται επιπλέον φυσικό εμπόδιο σε περίπτωση διαρροής ραδιενεργών ισοτόπων (Ιστοσελίδα του έργου Yucca Mountain Project, <http://www.ympr.gov>).

Οι εν δυνάμει εφαρμογές των ζεόλιθων, οι οποίες μελετήθηκαν ιδιαίτερα κατά τη δεκαετία του '50, οδήγησαν στην λεπτομερή μελέτη των ιδιοτήτων τους αλλά και της δομής τους. Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων αναφέρονται τόσο στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής, όσο και στη δομή των ζεόλιθων. Ιδιαίτερη έμφαση υπήρξε σε ζεόλιθους οι οποίοι εμφανίζουν υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα για

συγκεκριμένα ιόντα και είναι διαθέσιμοι σε μεγάλα αποθέματα στον κόσμο. Τέτοιο παράδειγμα αποτελούν οι ζεόλιθοι της ομάδας του χιουλανδίτη (χιουλανδίτης και κλινοπτιλόλιθος). Η μελέτη της ιοντοανταλλαγής στον κλινοπτιλόλιθο παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής επιλεκτικότητας που παρουσιάζει ο ζεόλιθος σε ιόντα όπως το NH_4^+ (Παράδειγμα: Colorado city, Kansas City, Lake Tahoe-California, Virginia)(<http://www.water-remediation.com/case.htm>, Kalló 2001) ^{137}Cs , και ^{90}Sr (Παράδειγμα: απορρύπανση υγρών ραδιενεργών αποβλήτων από την Διεθνή εταιρεία British Nuclear Fuels- <http://www.bnfl.com>, Kalló 2001). Μετά τη δεκαετία του '50, η παραγωγή του κλινοπτιλόλιθου ήταν πολύ περιορισμένη παρότι οι φυσικές του ιδιότητες και οι πιθανές εφαρμογές του ήταν ήδη γνωστές. Το παραπάνω γεγονός πιθανώς οφείλεται στο μικρό αριθμό κοιτασμάτων τα οποία ήταν γνωστά έως τότε. Τα νέα κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου στην Ν. Ζηλανδία (ηφαιστειακή ζώνη Ταυρο) στην Ιαπωνία (Itaya) και τις ΗΠΑ (California, New Mexico, Oregon, Texas κ.α.) (Vitira R.L. 2003, ετήσια έκθεση της παγκόσμιας παραγωγής ζεόλιθων από την Αμερικάνικη Γεωλογική Υπηρεσία) αύξησαν την παραγωγή του και συνεπώς εξάπλωσαν τη χρήση του.

Ένα σημαντικό στοιχείο το οποίο θεωρείται συγκριτικό πλεονέκτημα για την χρήση του κλινοπτιλόλιθου στην δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων είναι η ανθεκτικότητα του στην ακτινοβολία γ (Fullerton 1961). Όπως αναφέρεται δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ικανότητα δέσμευσης των κατιόντων Na^+ , Co^+ , Ba^{++} μετά την επεξεργασία του ζεόλιθου με ακτινοβολία γ . (δόση: $9,6 \times 10^9$ Rad). Ο ίδιος ερευνητής αναφέρει 42% μείωση του συντελεστή κατανομής του Ca^{++} μετά από επίδραση με ακτινοβολία γ (δόση: $9,6 \times 10^9$ Rad). Αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση ακτινοβολίας γ σε χαμπαζίτη (Komarneni et.al. 1983) δεν έδειξαν μεταβολή στην δέσμευση του Cs^+ ενώ σε συνθετικό ζεόλιθο 4A παρατηρήθηκε μείωση της δέσμευσης του Cs^+ (Daniels and Puri 1986) Αντίθετα με την ακτινοβολία γ , δεν υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά στοιχεία σχετικά με την επίδραση ακτινοβολίας β σε ζεόλιθο. Η ακτινοβολία β είναι η συνηθέστερη εκπεμπόμενη ακτινοβολία από υγρά ραδιενεργά απόβλητα πυρηνικών αντιδραστήρων.

Οι αναφορές στην επίδραση της ακτινοβολίας γ σε ζεόλιθους και συγκεκριμένα σε κλινοπτιλόλιθο παρουσιάζουν τις μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού (βλέπε μείωση

του συντελεστή κατανομής Ca^{++} -Fullerton 1961). Αντίθετα δεν βρέθηκαν αποτελέσματα τα οποία να περιγράφουν τις τυχόν μεταβολές που έχει υποστεί η δομή του ζεόλιθου μετά την επίδραση της ακτινοβολίας-γ. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε μελέτη της επίδρασης ακτινοβολίας β και γ σε φυσικό κλινοπτιλολίθο. Διερευνήθηκε η επίδραση της ακτινοβολίας στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής σε δυαδικά συστήματα ηλεκτρολυτών $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$. Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου περιελάμβανε ακτινοβολία β με δόσεις 10^{12} e/cm², 10^{15} e/cm² καθώς και ακτινοβολία γ με δόση 70 Mrad. Η θερμοδυναμική μελέτη των παραπάνω δυαδικών συστημάτων αποτελεί ένα ισχυρό μέσο για την παρατήρηση τυχόν μεταβολών στη δομή του κλινοπτιλολίθου σε συνδυασμό με τη μελέτη άλλων ιδιοτήτων του κλινοπτιλολίθου.

Η μεθοδολογία περιελάμβανε συνοπτικά:

- Αρχική επεξεργασία των φυσικών και επεξεργασμένων με ακτινοβολία δειγμάτων κλινοπτιλολίθου με λειοτρίβηση του δείγματος ώστε να περνάει από κόσκινο με οπή διαμέτρου 125 μm. Στη συνέχεια το υλικό κατέστη ομοιόνοτικό αντιδρώντας 8 ημέρες με διάλυμα 1N NaCl, με καθημερινή αντικατάσταση του διαλύματος κορεσμού.
- Μελέτη της ιοντοανταλλαγής σε δυαδικά υδατικά διαλύματα. Ο ομοιόνοτικός κλινοπτιλολίθος προστέθηκε σε διάλυμα το οποίο περιείχε ένα από τα προαναφερθέντα ζεύγη ιόντων. Το σύστημα παρέμεινε για χρονικό διάστημα 8 ημερών ώστε να ισορροπήσει και κατόπιν αποχωρίστηκε το στερεό από το διάλυμα. Έγινε μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων μετά από την αντίδραση.
- Ποιοτικός ορυκτολογικός προσδιορισμός των δειγμάτων φυσικού και επεξεργασμένου με ακτινοβολία κλινοπτιλολίθου με περιθλασιμετρία ακτίνων-X με το λογισμικό EVA της εταιρείας Socabim.
- Εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld μετά τις δοκιμές της ιοντοανταλλαγής.
- Ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων με τη μέθοδο Rietveld
- Ποσοτικός προσδιορισμός του άμορφου υλικού που περιέχεται στα δείγματα με το λογισμικό Autoquan.

- Σχηματική τρισδιάστατη απεικόνιση του κρυστάλλου του κλινοπτιλολίθου με το λογισμικό CP Atoms

Οι αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν συνοπτικά

- Μετρήσεις συγκεντρώσεων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών των δυαδικών διαλυμάτων με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ΦΑΑΦ) με τη συσκευή Perkin-Elmer Model **2100AA**.
- Μετρήσεις της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων με τη συσκευή Kjeldahl μετά από κορεσμό με οξικό αμμώνιο.
- Ορυκτολογικός προσδιορισμός με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (μοντέλο: Siemens D500).
- Μικροαναλύσεις στον μικροαναλυτή τύπου Jeol JSM 5600 της Διεύθυνσης Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του ΙΓΜΕ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΝΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

2.Γενικά

Ευμεγέθεις κρύσταλλοι ζεόλιθων έχουν παρατηρηθεί σε έγκοιλα βασαλτών. Η μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης ζεόλιθων παρατηρείται σε ιζηματογενή πετρώματα και αναφέρονται ως «ιζηματογενείς ζεόλιθοι». Ο όρος «ιζηματογενής» δεν χρησιμοποιείται με την συνήθη έννοια της μεταφοράς και εναπόθεσης αλλά αναφέρεται σε ζεόλιθους οι οποίοι βρίσκονται κατανεμημένοι σε όλη τη μάζα του πετρώματος ανεξάρτητα από το περιβάλλον γένεσης (Gottardi and Obradovic 1978).

2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση ζεόλιθων.

2.1.i Σύσταση του μητρικού υλικού

Για την δημιουργία ζεόλιθων είναι αναγκαία μία πηγή πυριτίου και αργιλίου η οποία να μπορεί εύκολα και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες να αποδεσμεύει τα ιόντα αυτά. Μία τέτοια πηγή αποτελούν και οι ηφαιστειακοί τόφφοι. Σε ηφαιστειακούς τόφφους ποικίλης σύστασης (όξινη έως και βασική) έχουν μετατραπεί σε ζεόλιθους. Ο σχηματισμός John Day στο Oregon των ΗΠΑ, αποτελεί παράδειγμα μετασχηματισμού όξινης τέφρας σε μία σειρά από αυθιγενή ορυκτά. Τα ανώτερα τμήματα του σχηματισμού περιέχουν αυθιγενή ορυκτά όπως μοντμοριλλονίτη και οπάλιο ενώ σε μεγαλύτερο βάθος παρατηρείται κλινοπτιλόλιθος και μοντμοριλλονίτης (Sheppard και Hay 2001). Άλλα υλικά, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν μητρικό υλικό για τη γένεση των ζεόλιθων είναι τα αργιλικά ορυκτά και το βιογενές πυρίτιο (CT-Opal). Αυθιγενής κλινοπτιλόλιθος έχει βρεθεί σε ιζήματα πελαγικών αργίλων (Hay 1978). Κλινοπτιλόλιθος έχει αναπτυχθεί σε αργίλους στον ατλαντικό ωκεανό και στα περιθώρια του ειρηνικού ωκεανού (Iijima 1980). Επίσης

βιογενές πυρίτιο (CT-Opal) το οποίο προέρχεται από διάλυση διατόμων και ραδιολαρίων αποτελεί το μητρικό υλικό για τη δημιουργία ζεολιθών (Iijima 1978).

2.1.ii Χημεία των διαλυμάτων αντίδρασης-εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού

Η δημιουργία των ζεολιθών εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση των διαλυμάτων τα οποία έρχονται σε επαφή με τα μητρικά πετρώματα (όξινοι, αλκαλικοί τόφοι κ.α.). Ένας καθοριστικός παράγοντας είναι ο υψηλός λόγος των ενεργοτήτων

$$\frac{[Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}]}{[H^+]}$$
 (Hay and Sheppard 2001).

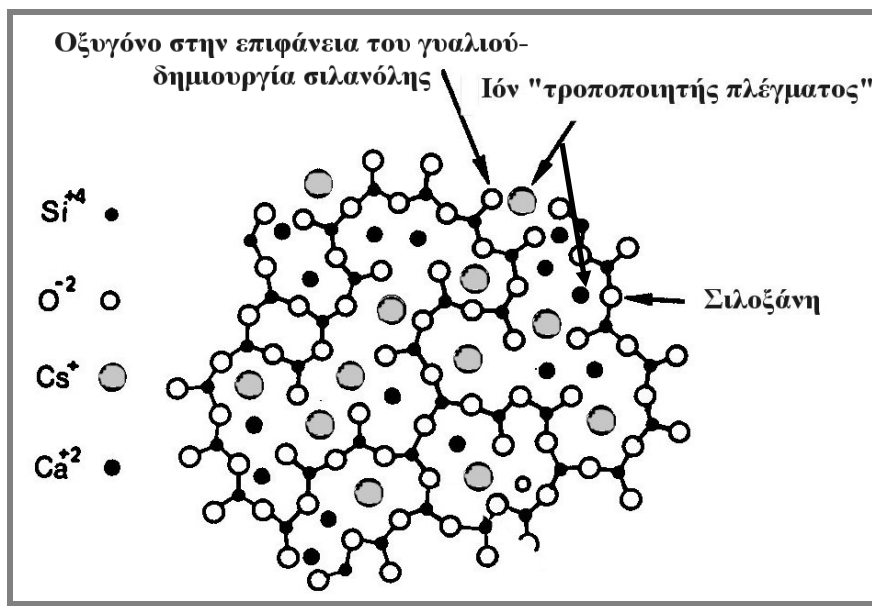
Η εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού εξαρτάται από τη δομή και τη χημική σύσταση του γυαλιού, από τη χημική σύσταση των διαλυμάτων που προσβάλουν το γυαλί καθώς και από τη θερμοκρασία. Το γυαλί εξαλλοιώνεται έντονα με την επίδραση αλκαλικών διαλυμάτων. Ο σχηματισμός αργιλικών ορυκτών ή ζεολιθών εξαρτάται άμεσα από το pH του συστήματος. Ο υψηλός λόγος H^+ προς Na^+ ευνοεί την δημιουργία φυλλοπυριτικών ορυκτών (όξινο pH δίνει καολινίτη κ.α.) (Hay 1978). Οι κυρίαρχες χημικές αντιδράσεις είναι α) η ενυδάτωση, β) η ιοντοανταλλαγή και γ) η υδρόλυση του ηφαιστειακού γυαλιού. Λόγω των παραπάνω αντιδράσεων υπάρχει κινητοποίηση του Si^{4+} και σε μικρό βαθμό του Al^{3+} . Επιπλέον κινητοποιούνται και άλλα στοιχεία όπως K^+ , Na^+ , Ca^{++} κτλ.

Το ηφαιστειακό γυαλί αποτελείται από αλυσίδες τετραέδρων $[SiO_4]^{4-}$ τα οποία ενώνονται μεταξύ τους περίπου σε πεντάδες. Το κέντρο του τετραέδρου αποτελείται από ένα άτομο πυριτίου το οποίο ονομάζεται «κατασκευαστής» πλέγματος (network formers). Μέρος του πυριτίου μπορεί να αντικαθιστάται από αργίλιο. Μεταξύ των τετραέδρων υπάρχουν στοιχεία όπως το Na^+ και το Ca^{++} τα οποία ονομάζονται «τροποποιητές» πλέγματος (network modifiers). Οι τροποποιητές πλέγματος αναπτύσσουν κυρίως ιοντικούς δεσμούς με τα οξυγόνα τα οποία ενώνονται μόνο με ένα τετράεδρο πυριτίου (non-bridging oxygens) Επιπλέον τα παραπάνω ιόντα εξουδετερώνουν το έλλειμμα φορτίου που υπάρχει στο πλέγμα λόγω των αντικαταστάσεων πυριτίου από αργίλιο (Σχήμα 2-1, Casey and Bunker 1990).

Οι δραστικές ομάδες οι οποίες αντιδρούν με τα ρευστά των πόρων είναι,

α) οι τροποποιητές πλέγματος που βρίσκονται στα κενά της δομής του γυαλιού (Na^+ , Ca^{++})

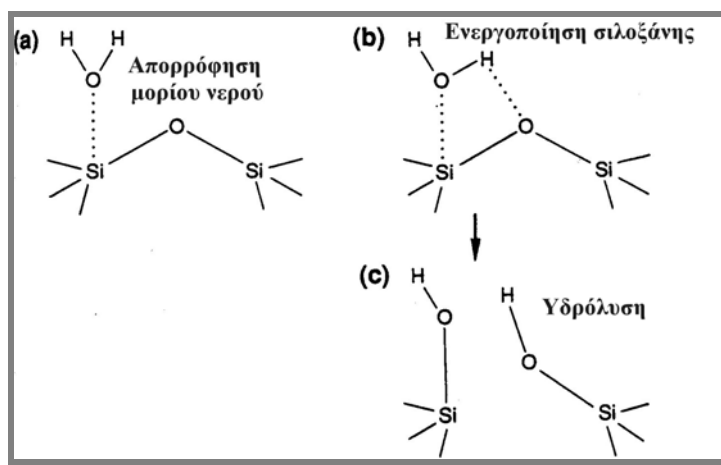
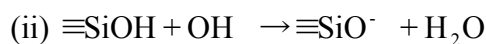
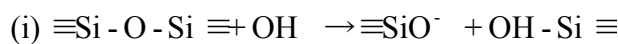
β) τα οξυγόνα που είναι κοινά σε δύο τετράεδρα πυριτίου (σιλοξάνες, $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$). Κατά την υδρόλυση του γυαλιού παράγονται υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του γυαλιού οι οποίες ενώνονται με ιόντα πυριτίου και αργιλίου σχηματίζοντας τις σιλανόλες (silanols: $\equiv \text{SiOH}$) και αλουμινόλες (Aluminols = AlOH) (Sposito 1984) (Lasaga 1990).



Σχήμα 2-1 Δομή ηφαιστειακού γυαλιού (Πηγή: Casey and Bunker 1990)

Η ενυδάτωση των τροποποιητών πλέγματος (network modifier) προκαλεί την διάσπαση της συνεκτικότητας της δομής του γυαλιού. Με την ενυδάτωση των ιόντων αυτών εξασθενούν οι ιοντικοί δεσμοί με τα οξυγόνα των τετραέδρων με αποτέλεσμα την απομάκρυνση τους με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής με τα ιόντα του διαλύματος (White and Classen 1980). Οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής εξαρτώνται από τις συνθήκες γένεσης του ηφαιστειακού γυαλιού και από τη χημική σύσταση του ρευστού. Για παράδειγμα το ηφαιστειακό γυαλί το οποίο κρυσταλλώθηκε με πολύ γρήγορο ρυθμό περιέχει μεγάλους χώρους όπου μπορούν να φιλοξενοούνται τα ιόντα «τροποποιητές» και να λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής (network modifiers) (Shiraki and Iiyama 1990). Σύμφωνα και με τους Petit et al 1990 η αντίδραση που συμβαίνει πρώτα είναι η ιοντοανταλλαγή κατιόντων με H^+ και OH_3^+ ή άλλα κατιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Τα μόρια του νερού διεισδύουν στα κενά όπου γίνεται η ιοντοανταλλαγή και στην συνέχεια διασπώνται οι δεσμοί Si-O ή Al-O

(σιλοξάνες $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$) και τελικά διαταράσσεται η δομή του γυαλιού. Η παραπάνω αντίδραση λαμβάνει χώρα διότι τα ιόντα πυριτίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του γυαλιού τείνουν να κάνουν δεσμούς με τα οξυγόνα του νερού (τελικά το Si να συνδέεται με 5 οξυγόνα). Επιπλέον το pH του αντιδρώντος διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στον ιονισμό και τη διάρρηξη των δεσμών $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ (αντίδραση (i), Σχήμα 2-2) (Petit et al. 1990). Επίσης οι σιλανόλες και οι αλουμινόλες που δημιουργούνται από την αντίδραση (i) στην επιφάνεια του γυαλιού απορροφούν μόρια νερού, ενώ σε υψηλό pH ιονίζονται σύμφωνα με την αντίδραση (ii). Στις αντιδράσεις (i) και (ii) το σύνολο ($\equiv \text{SiO}^-$) αποτελεί σπασμένες γέφυρες σιλοξάνων οι οποίες μπορούν να υδρολυθούν. Η περαιτέρω υδρόλυση των σιλανολών οδηγεί στην διαλυτοποίηση του πυριτίου με τη μορφή $\text{Si}(\text{OH})_4$. Η σιλανόλη ενώνεται με τα μόρια νερού μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου της σιλανόλης και του υδρογόνου του νερού ή το αντίστροφο.



Σχήμα 2-2 Υδρόλυση σιλοξάνης (Πηγή: Lasaga 1990)

Η συμπύκνωση των κατιόντων πυριτίου και αργιλίου και ο σχηματισμός αργιλο-πυριτικών ενώσεων προϋποθέτει την παρουσία υδροξυλίων. Η ποσότητα των υδροξυλίων τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα θα επηρεάσουν το είδος του ζεόλιθου το οποίο θα σχηματισθεί, έτσι:

- Σε υψηλό pH σχηματίζονται ζεόλιθοι πλούσιοι σε αργίλιο, ενώ σε χαμηλότερο pH σχηματίζονται ζεόλιθοι πλούσιοι σε πυρίτιο.

- Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης των ζεόλιθων το pH αυξάνεται. Η δημιουργία τετράεδρων μεταξύ των ελεύθερων ριζών πυριτίου ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) απελευθερώνει υδροξύλια.
- Η υψηλή διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου σε αυξημένο pH δεν επιτρέπει πλήρη δημιουργία πλέγματος τετράεδρων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ατέλειες της μορφής $\equiv \text{SiO}^- \text{M}^+$ (όπου M^+ κατιόν) (Guth και Kessler 1999)

2.1.iii Θερμοκρασία και πίεση

Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό των αντιδράσεων των διαφόρων τύπων ζεόλιθων που σχηματίζονται. Οι λιγότεροι ένυδροι τύποι ζεόλιθων όπως ο λωμοντίτης, ο ανάλκιμος, και βαϊρακίτης είναι σταθερές σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις ένυδρες φάσεις όπως είναι ο κλινοπιτιλόλιθος, ο χαμπαζίτης και ο στιλβίτης (Hay and Sheppard 2001). Όλοι οι ζεόλιθοι σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από 250°C εκτός από το ανάλκιμο και το βαιρακίτη οι οποίοι συνεχίζουν να σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C. Τέτοιες θερμοκρασίες έχουν παρατηρηθεί σε υδροθερμικά συστήματα (Chiperă and Apps 2001). Σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού παρατηρούνται διαφορετικές θερμοκρασίες για διαφορετικές ζώνες ανάπτυξης ζεόλιθων. Στη ζώνη ανάπτυξης του κλινοπιτιλόλιθου η θερμοκρασία κυμαίνεται από 41°C έως 53°C. Στη ζώνη ανάπτυξης του χιουλανδίτη και του ανάλκιμου η θερμοκρασία κυμαίνεται από 76°C έως 91°C, ενώ στη ζώνη μετατροπής του ανάλκιμου σε αλβίτη η θερμοκρασία κυμαίνεται από 120°C έως 124°C (Iijima and Ogihara 1993)

Η αύξηση της πίεσης πιθανόν οδηγεί σε ζεόλιθους μεγαλύτερου ειδικού βάρους, οι οποίοι είναι και οι λιγότεροι ένυδροι. Επιπλέον η ταυτόχρονη αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας με το βάθος οδηγεί πιθανόν σε λιγότερο ένυδρους ζεόλιθους. Η υδροστατική πίεση (P_{H_2O}) μπορεί να μεταβάλει τις ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες αναμένονται στη συγκεκριμένη πίεση. Έτσι όταν η υδροστατική πίεση αποτελεί έστω το 1/3 της ολικής πίεσης (P_{total}), η αφυδάτωση πραγματοποιείται με πολύ χαμηλότερο ρυθμό (Hay 1966). Σε σταθερή θερμοκρασία (200°C), η ισορροπία της αντίδρασης $\text{λωμοντίτης} \rightleftharpoons 2\text{χαλαζίας} + \text{λωζωνίτης} + 2\text{H}_2\text{O}$ μετατοπίζεται από 2,9

kbar όταν $P_{H_2O} = P_{total}$ σε πίεση 2 kbar όταν $P_{total} = 2\text{kbar}$ και $P_{H_2O} = 1,5\text{kbar}$. Η

μεταβολή του λόγου $\frac{P_{H_2O}}{P_{total}}$ επηρεάζει άμεσα τις αντιδράσεις που απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες νερού όπως η αντίδραση χιουλανδίτη προς καλιούχο άστριο (Boles 1981).

2.1.iv Κατανομή των ζεόλιθων σε σχέση με το χρόνο

Η κατανομή των ζεόλιθων σε θαλάσσια ιζήματα μεταβάλλεται με το χρόνο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι εμφανίσεις φιλλιπσίτη και κλινοπτιλόλιθου. Ο φιλλιπσίτης είναι άφθονος σε ιζήματα του Μειοκαίνου και ο κλινοπτιλόλιθος είναι άφθονος σε ιζήματα του Ηωκαίνου και παλαιότερα. Η περιεκτικότητα του φιλλιπσίτη αυξάνει από τα σύγχρονα ιζήματα έως και σε ιζήματα του Μειοκαίνου. Η περιεκτικότητα του φιλλιπσίτη μειώνεται στο Μειόκαινο ενώ αυξάνει ταυτόχρονα η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου έως και σε ιζήματα του Κρητιδικού (Boles 1978, 1981). Η χρονική κατανομή του φιλλιπσίτη και του κλινοπτιλόλιθου δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις σταθερή αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η προσθήκη SiO_2 βιογενούς προέλευσης. Έτσι εμφανίσεις κλινοπτιλόλιθου υπάρχουν και ιζήματα νεώτερα του Μειοκαίνου του Ειρηνικού και του Ινδικού ωκεανού στα οποία η ενεργότητα του SiO_2 είναι υψηλή λόγω της παρουσίας όξινων τόφφων (Iijima 1980). Έχουν παρατηρηθεί κρύσταλλοι φιλλιπσίτη ηωκαινικής ηλικίας οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό βαθμό εξαλλοίωσης, ενώ κρύσταλλοι φιλλιπσίτη του Μειοκαίνου δεν δείχνουν ίχνη εξαλλοίωσης (Rex 1967, Bernat and Goldberg 1969). Λαμβάνοντας υπόψη ότι α) ο κλινοπτιλόλιθος αναπτύσσεται καθώς ελαττώνεται η συγκέντρωση του φιλλιπσίτη β) ο κλινοπτιλόλιθος και ο φιλλιπσίτης αναπτύσσεται σε παρόμοιους τύπους ιζημάτων γ) και τα δύο ορυκτά έχουν την ίδια χημική σύσταση σχετικά με τα ανταλλάξιμα ιόντα που υπάρχουν στους διαύλους τους, ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να δημιουργηθεί από φιλλιπσίτη με τη προσθήκη SiO_2 και νερού (Boles and Wise 1978).

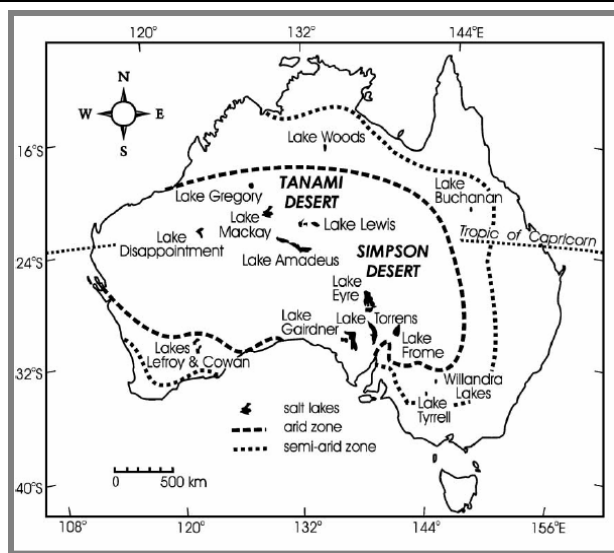
2.2 Περιβάλλοντα γένεσης

Πολλοί ερευνητές έχουν συγκεντρώσει και έχουν καταγράψει τις διαφορετικές εμφανίσεις των ζεόλιθων (Seppard and Hay 2001, Gottardi 1989, Hay 1981, Iijima 1980). Τα περιβάλλοντα γένεσης των ζεόλιθων ταξινομήθηκαν σε επτά διαφορετικούς τύπους.

1. Αλκαλικές αλατούχες λίμνες
2. Εδάφη
3. Ιζήματα βαθιάς θάλασσας
4. Υδροθερμική εξαλλοίωση
5. Ανοικτά συστήματα
6. Διαγένεση ενταφιασμού
7. Γεωαντόκλειστα

2.2.i Αλατούχες αλκαλικές λίμνες.

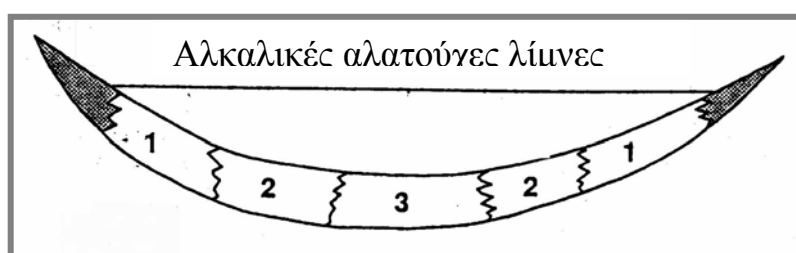
Το pH σε περιβάλλοντα αλατούχων λιμνών είναι πολύ υψηλό (9,5 έως 10). Τα κοιτάσματα των ζεόλιθων σε τέτοια περιβάλλοντα έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθους. Οι αλατούχες λίμνες αναπτύσσονται σε περιβάλλοντα ερημικά ημι-ερημικά με μικρό ύψος βροχοπτώσεων (μικρότερο από 508-635mm). Η έντονη εξάτμιση προκαλεί αύξηση της αλατότητας και καταβύθιση ασβεστίτη στη λίμνη, καθορίζοντας έτσι άμεσα το χημισμό της λίμνης. Σύγχρονα περιβάλλοντα αλατούχων αλκαλικών λιμνών εμφανίζονται στην ανατολική Αφρική, στο Ισραήλ, στις δυτικές ΗΠΑ, και στην Αυστραλία (Σχήμα 2.3) (English 2001) (Iijima 1980). Οι αλατούχες λίμνες αναπτύσσονται σε υδρολογικά συστήματα στα οποία δεν υπάρχει ανανέωση των υδάτων από επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα αλλά μόνο από πρόσκαιρες βροχοπτώσεις. Τέτοια περιβάλλοντα έχουν θεωρηθεί ως «κλειστά υδρολογικά συστήματα» (Surdam 1981). Τη τελευταία δεκαετία ο όρος «κλειστά υδρολογικά συστήματα» χρησιμοποιείται για συστήματα τα οποία αυστηρά δεν ανταλλάσσουν διαλύματα με το εξωτερικό περιβάλλον και οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται χωρίς τη διάχυση ιόντων από και προς αυτά (Sheppard and Hay 2001). Σαν κλειστό σύστημα μπορεί να θεωρηθούν οι λεπτόκκοκες αποθέσεις βαθιών θαλασσών όπου η διαπερατότητα είναι χαμηλή και τα ρευστά των πόρων βρίσκονται σε στασιμότητα.



Σχήμα 2-3 Κατανομή σημαντικών σύγχρονων αλατούχων λιμνών στην Αυστραλία. Η έντονη εστιγμένη γραμμή περικλείει περιοχές ερημικού κλίματος και η ασθενής εστιγμένη γραμμή περικλείει ημι-ερημικές περιοχές (Πηγή: English 2001)

Οι αλατούχες αλκαλικές λίμνες παρουσιάζουν ορυκτολογική ζώνωση από τις όχθες προς το κέντρο της λίμνης. Η ζώνωση σχετίζεται με την αύξηση της αλατότητας και του pH προς το κέντρο της λίμνης. Οι ζώνες έχουν ως εξής:

- α) μία εξωτερική ζώνη στις όχθες της λίμνης στην οποία υπάρχει μη εξαλλοιωμένο γυαλί και λίγο σμηκτίτη, β) μία εσωτερικότερη ζώνη με προϊόντα εξαλλοίωσης όπως φιλλιπσίτης, κλινοπτιλόλιθος και εριονίτης. Η ορυκτολογική σύνθεση δείχνει τη σταδιακή αύξηση του αλατότητας και του pH προς το κέντρο της λίμνης,
- γ) μία ζώνη υψηλότερης αλατότητας με κύρια ορυκτολογική φάση τον ανάλκιμο,
- δ) μία ζώνη στο χαμηλότερο σημείο της λεκάνης με κύρια ορυκτολογική φάση τον καλιούχο άστριο (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2-4 Απεικόνιση των ορυκτολογικών ζωνών σε μία σύγχρονη αλατούχα αλκαλική λίμνη. 1. ζώνη φιλλιπσίτη, κλινοπτιλόλιθου, εριονίτη, 2. ζώνη ανάλκιμου, 3. ζώνη καλιούχου αστρίου. Η σκιασμένη περιοχή είναι η ζώνη αναλλοίωτου γυαλιού (Πηγή: Sheppard & Hay 2001)

Χαρακτηριστική θέση εμφάνισης της ορυκτολογικής ζώνωσης αποτελεί η θέση Big Sandy formation στην Arizona των ΗΠΑ. Στη θέση αυτή χαρακτηρίστηκαν τρεις ζώνες α) μία ζώνη τόφφων στους οποίους δεν υπάρχει το ορυκτό ανάλκιμος β) μία ζώνη τόφφων στην οποία υπάρχει το ορυκτό ανάλκιμος γ) μία ζώνη στην οποία υπάρχει το ορυκτό καλιούχος άστριος. Τα όρια μεταξύ των ζωνών δεν είναι σαφή και υπάρχει πλευρική σταδιακή μετάβαση από τη μία ζώνη στην άλλη. Οι ζεολιθικές ορυκτολογικές φάσεις, εκτός του ανάλκιμου, δημιουργήθηκαν άμεσα από την εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού. Ο ανάλκιμος είχε σαν μητρικό υλικό γένεσης τις ζεολιθικές φάσεις ενώ ο καλιούχος άστριος δημιουργήθηκε από τον ανάλκιμο (Sheppard and Gude 1973). Σε άλλες αποθέσεις από αλατούχων αλκαλικών λιμνών δεν υπάρχει η ζώνη του ανάλκιμου και παρατηρείται πλευρική μετάβαση από τη ζώνη των ζεόλιθων κλινοπιτολίθου και φιλλιπσίτη στη ζώνη του καλιούχου αστρίου (Lake Tecopa, Sheppard and Gude 1968). Επίσης σε αλατούχες λίμνες στις οποίες δεν υπάρχουν αποθέσεις τόφφων αλλά αργίλων, παρατηρείται αυθιγένεση ανάλκιμου σε αργιλικά στρώματα (σύγχρονη λίμνη: Lewis Lake, English 2001).

Οι πιθανές αντιδράσεις γένεσης δευτερογενών ορυκτών σε μία αλκαλική αλατούχο λίμνη στην οποία υπάρχουν αποθέσεις ηφαιστειακών τόφφων έχουν ως εξής:

Η επίδραση των αλκαλικών διαλυμάτων εξαλλοιώνει το ηφαιστειακό γυαλί δίνοντας αρχικά δευτερογενή αργιλικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης. Τα αργιλικά ορυκτά

ευνοούνται από τη χαμηλή τιμή του λόγου $\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+}{\text{H}^+}$. Η πρόοδος της εξαλλοίωσης

του ηφαιστειακού γυαλιού αυξάνει τον παραπάνω λόγο και πλέον ευνοείται η γένεση των ζεολίθων. Τα πρώτα ορυκτά των ζεολίθων που κρυσταλλώνονται είναι ο φιλλιπσίτης, ο εριονίτης και κατόπιν ο κλινοπιτλόλιθος. Στη συνέχεια τα ορυκτά αυτά θα είναι τα μητρικά υλικά για την δημιουργία του ανάλκιμου καθώς συμβαίνουν οι παρακάτω αντιδράσεων (1) και (2) (Sheppard and Gude 1973)

1. Ζεόλιθοι σε αλατούχα και αλκαλικά εδάφη από μη ηφαιστειακά μητρικά πετρώματα.
2. Ζεόλιθοι σε αλατούχα και αλκαλικά εδάφη από ηφαιστειακά μητρικά πετρώματα.
3. Υπολειμματικοί ζεόλιθοι σε εδάφη τα οποία δημιουργήθηκαν από μη ηφαιστειακά μητρικά πετρώματα.
4. Υπολειμματικοί ζεόλιθοι σε εδάφη τα οποία δημιουργήθηκαν από ηφαιστειακά μητρικά πετρώματα.
5. Υπολειμματικοί ζεόλιθοι σε αιολικές και ποτάμιες αποθέσεις.
6. Ζεόλιθοι σε άλλα εδαφικά περιβάλλοντα.

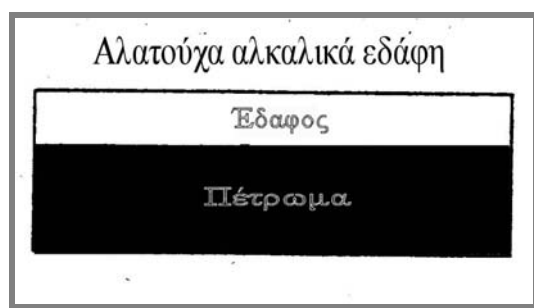
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται το σύστημα ταξινόμησης εδαφών το οποίο αναπτύχθηκε από το Αμερικανικό Υπουργείο Γεωργίας (Soil Survey Staff 1975). Η ταξινόμηση προσδιορίζει διαγνωστικούς ορίζοντες. Οι παραπάνω ορίζοντες χωρίζονται σε δύο τύπους, στον ορίζοντα της επιφάνειας του εδάφους και στους ορίζοντες που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Σύμφωνα με τους διαγνωστικούς ορίζοντες που υπάρχουν σε ένα έδαφος αυτό ταξινομείται σε μία από τις 11 κατηγορίες εδαφών που έχουν δημιουργηθεί (βλέπε παράρτημα Α) (Pierzynski et al. 1994).

Οι εμφανίσεις των ζεολίθων σχετίζονται με εδάφη τα οποία παρουσιάζουν pH μεγαλύτερο από 7. Τα εδάφη χαρακτηρίζονται σαν αλατούχα και αλκαλικά. Το υψηλό pH οφείλεται στην συγκέντρωση ανθρακικού και δισανθρακικού νατρίου από τη δράση της εξατμισιοδιαπνοής σε περιοχές ερημικές, ημι-ερημικές (Ming and Boettinger 2001, Hay 1981, 1978). Η κίνηση των νερών των πόρων γίνεται από κάτω προς τα πάνω λόγω της έντονης εξάτμισης η οποία συμβαίνει στην επιφάνεια. Έτσι παρατηρείται έντονη μεταφορά και κατακάθιση Na_2CO_3 . Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα εδάφη στα όρια της λίμνης Bogoria στην Κένυα (Renaut 1993). Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανάλκιμο μειώνεται καθώς αυξάνεται το βάθος. Επιπλέον μειώνεται η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανάλκιμο με την αύξηση της απόστασης από τη λίμνη. Τα μητρικά πετρώματα αποτελούνται από αργιλικούς πηλίτες, ιλυόλιθους και πηλίτες (Renaut 1993).

Η γένεση ζεολίθων σε εδάφη τα οποία αποτελούνται από αποθέσεις ηφαιστειακών υλικών εξαρτάται από το pH, το λόγο Si/Al, την ενεργότητα του ιόντος του πυριτίου

κ.α.. Η περιοχή της Τανζανίας όπου βρίσκεται η στενή κοιλάδα Olduvai αποτελεί ένα παράδειγμα γένεσης ζεολίθων σε έδαφος το οποίο αποτελείται από βασαλτικά ηφαιστειακά αδρόκκοκα υλικά. Οι ζεόλιθοι αναπτύχθηκαν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους σε συνθήκες ημι-ερημικές με υψηλή αλατότητα διαλυμάτων (υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο). Οι ζεόλιθοι περιλαμβάνουν κυρίως κρυστάλλους φιλλιπσίτη με σφαιροειδείς και ανεδρικές μορφές (Hay 1981,1978). Μία άλλη θέση ζεολίθων σε εδάφη (χαμπαζίτη) βρίσκεται σε ηφαιστειακές αποθέσεις έχει εντοπιστεί στην Ανταρκτική στην περιοχή της κοιλάδας Wright (Gibson et al.1983). Οι παραπάνω ερευνητές πιστεύουν στην αυθιγενή δημιουργία του χαμπαζίτη στο έδαφος εφόσον οι κρύσταλλοι παρουσιάζονται ιδιόμορφοι χωρίς ίχνη μεταφοράς (ρωγμές, γραμμώσεις).

Οι υπολειμματικοί ζεόλιθοι δημιουργούνται σε περιβάλλοντα ανοικτού υδρολογικού συστήματος σε ηφαιστειακά πετρώματα. Εφόσον το ηφαιστειακό πέτρωμα έρθει στην επιφάνεια τότε δημιουργείται ορίζοντας εδάφους με υπολειμματικούς ζεολίθους οι οποίοι δημιουργήθηκαν πριν την διεργασία σχηματισμού του εδάφους. Σε τέτοια περιβάλλοντα δημιουργείται συνήθως κλινοπτιλόλιθος και λιγότερο συχνά μορντενίτης, γισμονδίτης και στιλβίτης (Ming and Boettinger 2001). Στιλβίτης έχει εντοπιστεί σε έδαφος το οποίο αναπτύχθηκε πάνω σε υδροθερμικά εξαλλοιωμένο βασάλτη στην έρημο Mojave στην Καλιφόρνια. Το pH του εδάφους βρέθηκε 7,58 έως 8,33 αυξανόμενο με το βάθος. Η κύρια ορυκτολογική φάση είναι ο σελαδονίτης (Fe, Mg-μαρμαρυγίας) ο οποίος αποσαθρώθηκε σε σμηκτίτη κατά τη γένεση του εδάφους. Άλλα υπολειμματικά ορυκτά που προέρχονται από τον υποκείμενο βασάλτη είναι χριστοβαλίτης και χαλκηδόνιος (Reid 1988)



Σχήμα 2-5 Ανάπτυξη εδάφους με παρουσία ζεολίθων. Το υποκείμενο πέτρωμα μπορεί να είναι ηφαιστειακής ή άλλης προέλευσης (Πηγή: Sheppard & Hay 2001)

Μία άλλη κατηγορία εδαφών με υπολειμματικούς ζεόλιθους είναι αυτή στην οποία το έδαφος δημιουργήθηκε πάνω σε μη ηφαιστειακά εδάφη. Τα ορυκτά τα οποία έχουν προσδιοριστεί είναι κλινοπτιλόλιθος, χιουλανδίτης, και λωμοντίτης (Ming and Boettinger 2001). Στην βορειοανατολική Δανία εμφανίζεται χιουλανδίτης σε έδαφος το οποίο έχει αναπτυχθεί σε κρητίδα βιογενούς προέλευσης. Οι ζεόλιθοι ενσωματώθηκαν στο έδαφος κατά τη διάρκεια της δημιουργίας του και εμφανίζονται σαν υπολειμματικοί στους ορίζοντες A και C (Nørnberg 1990). Εντοπίστηκε επίσης λωμοντίτης σε εδάφη της νότιας Καλιφόρνιας (Graham et al. 1988, Taylor et al. 1990). Από τους Taylor et al. 1990 εντοπίστηκε λωμοντίτης σε τρία εδάφη Entisols στην Καλιφόρνια. Τα εδάφη αναπτύσσονται σε κεκλιμένες πλαγιές όπου τα υποκείμενα μητρικά πετρώματα περιλαμβάνουν ανορθοσίτη, γρανοδιορίτη και αρκόζες. Ο λωμοντίτης σχηματίστηκε μέσω υδροθερμικών διεργασιών και προϋπήρχε πριν την εδαφογένεση. Οι ζεόλιθοι στον ορίζοντα A εμφανίζουν ενδείξεις έντονης αποσάθρωσης (αποστρογγυλεμένοι κόκκοι, κενά διάλυσης τα οποία πληρώνονται με καολινίτη κτλ.), ενώ στον ορίζοντα C εμφανίζονται γωνιώδεις κρύσταλλοι, χωρίς ενδείξεις αποσάθρωσης.

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μικρά ειδικά βάρη ($1,9-2,2 \text{ g/cm}^3$) και είναι δυνατή η μεταφορά τους από το νερό ή τον αέρα κατά τη διαδικασία της αποσάθρωσης πετρωμάτων. Εδάφη τα οποία αναπτύσσονται σε αιολικές αποθέσεις ιζημάτων συνήθως παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεολίθων στον ορίζοντα A. Οι ζεόλιθοι οι οποίοι εντοπίστηκαν σε εδάφη που δημιουργήθηκαν από τύπου Löss ιζήματα περιλαμβάνουν το χαμπαζίτη, τον κλινοπτιλόλιθο το φιλλιψίτη και το στιλβίτη. Στην περιοχή της βόρειας Utah των ΗΠΑ εντοπίστηκαν σημαντικές ποσότητες χιουλανδίτη και κλινοπτιλόλιθου στον επιφανειακό ορίζοντα του εδάφους. Η περιεκτικότητα των ζεολίθων στο έδαφος ελαττώνεται με την αύξηση του βάθους. Ο ορίζοντας C δεν περιέχει ζεόλιθους. Οι εμφανίσεις των ζεολίθων στον επιφανειακό ορίζοντα ερμηνεύτηκαν με βάση την αιολική μεταφορά και απόθεση (Graham and Southard 1983). Επιπλέον υποστηρίχτηκε ότι η πηγή προέλευσης των ζεολίθων βρίσκεται σε απόσταση 250 Km. Παρόμοιες εμφανίσεις ζεολίθων με κύριο συστατικό το στιλβίτη αναφέρθηκαν στην βόρεια Utah στις οποίες θεωρείται ότι οι ζεόλιθοι μεταφέρθηκαν με τον άνεμο από τα ιζήματα της προϊστορικής λίμνης Bonneville (Σχήμα 2-6) (Jalalian and Southard 1986). Στην περιοχή της βόρεια Utah εμφανίζονται ορίζοντες οι οποίοι δεν αντιστοιχούν στον ίδιο τύπο εδάφους. Τα υποκείμενα στρώματα αποτελούνται από ορίζοντες εδάφους Alfisol με παρουσία

οριζόντων E και Bt. Τα υπερκείμενα στρώματα αποτελούνται από ζεόλιθους, αμφιβόλους και αστρίους με χαρακτηριστικά εδάφους mollisol. Οι ανώτεροι ορίζοντες εδάφους mollisol περιέχουν κόκκους διαμέτρου <100μm και παρουσιάζουν εναλλαγές αργίλων και ιλύος. Οι ορίζοντες αυτοί θεωρείται ότι έχουν αιολική προέλευση (Jalalian and Southard 1986)

Τέλος έχουν εντοπισθεί εμφανίσεις ζεόλιθου οι οποίες δεν έχουν ερμηνευτεί πλήρως ως προς τον τρόπο γένεσης. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η εμφάνιση κλινοπιτιλόλιθου σε έδαφος Ultisol στη περιοχή Potomac River στο Maryland. Στην περιοχή αυτή δεν έχει προσδιοριστεί το μητρικό πέτρωμα από το οποίο προήλθε ο κλινοπιτιλόλιθος (Ming and Boettinger 2001).



Σχήμα 2-6 Τμήμα των αλατούχων αποθέσεων της προϊστορικής λεκάνης της λίμνης Bonneville ηλικίας ανωτέρω πλειστοκαίνου (Πηγή: http://acclaimimages.com/_gallery/_pages/)

2.2.iii Ιζήματα βαθιάς θάλασσας.

Ζεόλιθοι αφθονούν σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας ακόμα και όταν το μητρικό πέτρωμα δεν είναι ηφαιστειακό. Ο φιλλιψίτης και ο κλινοπιτιλόλιθος είναι οι ζεόλιθοι που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Τα περισσότερα στοιχεία για την γένεση ζεόλιθων σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας προέρχονται από το πρόγραμμα DSDP (Deep Sea Drilling Project 1968-1975) και το DOP (Deep Ocean Project 1976-1996). Το παραπάνω έργο αποτελεί σημαντική πηγή πληροφοριών για την ερμηνεία των εμφανίσεων ζεόλιθων σε ιζήματα θαλάσσιας προέλευσης (πελαγικά ή νηριτικά) που σήμερα βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Παράδειγμα θαλάσσιων ιζημάτων τα οποία βρίσκονται πάνω από το

επίπεδο της θάλασσας και περιέχουν ζεόλιθους αποτελούν οι αποθέσεις βόρεια της περιοχής Honshu στην Ιαπωνία (Iijima 1978). Η γεωγραφική κατανομή των εμφανίσεων των ζεόλιθων σε θαλάσσια ιζήματα σε σύγχρονες υποθαλάσσιες λεκάνες δείχνουν ότι τα 2/3 αυτών αποτελούνται από κλινοπτιλόλιθο το 1/4 από φιλλιπσίτη και λιγότερο από 1/10 από ανάλκιμο. Στα ιζήματα του ατλαντικού ωκεανού παρουσιάζεται 88% κλινοπτιλόλιθος και πολύ μικρό ποσοστό φιλλιπσίτη. Στα ιζήματα του ειρηνικού έχουμε αφθονία φιλλιπσίτη σε μία περιοχή η οποία διαχωρίζεται από τα ηπειρωτικά περιθώρια με βαθιές ωκεάνιες τάφρους. Κοντά στα ηπειρωτικά περιθώρια του Ειρηνικού ωκεανού αναπτύσσεται κυρίως κλινοπτιλόλιθος. Στον Ινδικό ωκεανό παρουσιάζεται περισσότερο κλινοπτιλόλιθος σε ποσοστό 59% και λιγότερο φιλλιπσίτης σε ποσοστό 22% και ανάλκιμος σε ποσοστό 17% (Iijima 1978).

Εκτός από τους προαναφερθέντες ζεόλιθους έχουν εντοπιστεί και άλλοι τύποι ζεολίθων όπως χαρμότομος, χιουλανδίτης, μορντενίτης, εριονίτης, χαμπαζίτης, γκμελινίτης, θομσονίτης, νατρόλιθος, βαϊρακίτης και μερλινοϊτης. Η παρουσία βαϊρακίτη, ανάλκιμου, χιουλανδίτη και μορντενίτη οφείλεται πιθανόν στην υψηλή γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής που εντοπίστηκαν (Vitali et al. 1995). Ο φιλλιπσίτης απαντά κυρίως σε βάθος έως 150 μέτρα από το θαλάσσιο πυθμένα. Επιπλέον εμφανίζεται κυρίως σε ιζήματα νεώτερα του Μειόκαινου μαζί με σμηκτίτη και παλαγονίτη¹. Ο κλινοπτιλόλιθος βρίσκεται σε βάθος μεγαλύτερο από 100 m από την επιφάνεια του πυθμένα της θαλάσσιας λεκάνης. Εμφανίζεται κυρίως σε ιζήματα του Ηωκαίνου και Κρητιδικού και συνήθως βρίσκεται μαζί με ορυκτά όπως ο οπάλιος-CT, ο σμηκτίτης, ο σεπιόλιθος και ο παλυγορσκήτης (Iijima 1978).

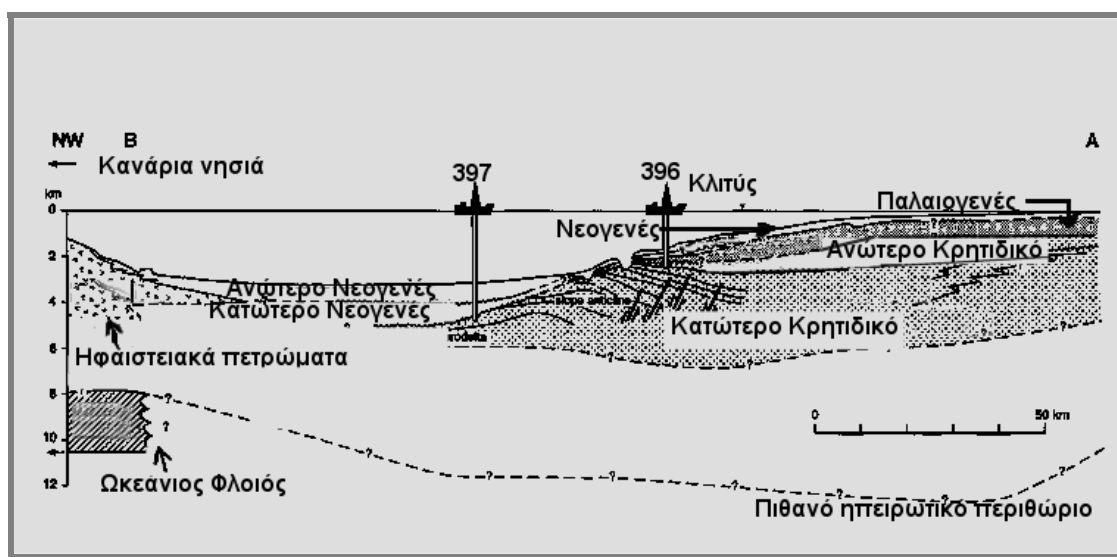
Οι ζεόλιθοι σε ιζήματα σύγχρονων λεκανών βαθιάς θάλασσας σχετίζονται κυρίως με τρεις διεργασίες σχηματισμού, τις υδροθερμικές, τις διαγενετικές και τις μεταμορφικές διεργασίες. Ο φιλλιπσίτης και ο κλινοπτιλόλιθος σχετίζονται κυρίως με διαγενετικές διαδικασίες διότι παρουσιάζουν καθολική ανάπτυξη στους ωκεάνιους πυθμένες, βρίσκονται σε νέα ιζήματα και σε μικρό βάθος στην στρωματογραφική στήλη. Η παλαγονιτίωση θεωρείται η διαδικασία που σχετίζεται με τη γένεση του φιλλιπσίτη σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας (Honnorez 1978). Σε πολλά δείγματα δεν υπάρχει πάντα άμεση συσχέτιση του εξαλλοιωμένου ηφαιστειακού γυαλιού

¹ (παλαγονίτης: υπολειμματικό υλικό από την εξαλλοίωση γυαλιού βασαλτικής σύστασης σε περιβάλλον υποθαλάσσιο ή σε περιβάλλον ενταφιασμού, Honnorez 1978)

(παλαγονιτίωση) και του φιλλιπσίτη. Οι κρύσταλλοι του φιλλιπσίτη, κοντά στην επιφάνεια του πυθμένα, παρουσιάζουν επιφάνειες με έντονη διάβρωση (χάραξη). Η έντονα διαβρωμένη επιφάνεια του φιλλιπσίτη αποδίδεται είτε σε φαινόμενα υποθαλάσσιας μεταφοράς ή σε φαινόμενα υποθαλάσσιας αποσάθρωσης του ορυκτού (Giresse and Wiewiora 1999, Ijima 1978). Επιπλέον φιλλιπσίτης εντοπίζεται σε μεγαλύτερο βάθος μέσα στην ιζηματογενή στήλη με εμφανή ζωνώδη ανάπτυξη (Bernat et al. 1970). Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι ο φιλλιπσίτης δημιουργείται από την αλληλεπίδραση του νερού των πόρων με τους κόκκους του ιζήματος και ιδιαίτερα με τα υαλώδη τεμάχια. Ο φιλλιπσίτης συνδέεται με ένα περιβάλλον χαμηλής ενεργότητας πυριτίου και υψηλότερης ενεργότητας αργιλίου και καλίου. Συνήθως συνδέεται με ιζήματα που περιέχουν ηφαιστειακά τεμάχια βασαλτικής σύστασης καθώς και αργίλους θαλάσσιας προέλευσης (Ijima 1978). Επιπλέον έχει μελετηθεί το πεδίο πίεσης-θερμοκρασίας στο οποίο ο φιλλιπσίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερός και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το περιβάλλον βαθιάς θάλασσας ευνοεί τη γενεσή του. Η εμφάνιση του φιλλιπσίτη σε μικρό βάθος και σε νεώτερα ιζήματα δείχνει ότι είναι μία μετασταθής φάση η οποία γρήγορα μεταπίπτει σε κλινοπιλόλιθο. Η εμφάνιση του φιλλιπσίτη σαν αρχικό προϊόν της εξαλλοίωσης του ηφαιστειακού γυαλιού πιθανόν να ελέγχεται από την κινητικότητα των αντιδράσεων. Μετά το πέρας κατάλληλου χρονικού διαστήματος μεταπίπτει σε μια πιο σταθερή φάση, τον κλινοπιλόλιθο (Boles and Wise 1978) (Kastner and Stonecipher 1978)

Ο κλινοπιλόλιθος δεν εντοπίζεται μόνο σε πετρώματα που περιέχουν ηφαιστειακό γυαλί. Στους δειγματοληπτικούς πυρήνες ιζημάτων βαθιάς θάλασσας βρέθηκε κλινοπιλόλιθος σε αργιλικά και ανθρακικά πελαγικά ιζήματα (Boles 1981). Η παρουσία του σηκίτη μαζί με τον κλινοπιλόλιθο, συνδέεται με την παρουσία ηφαιστειακού γυαλιού (Kastner and Stonecipher 1978). Η απουσία ηφαιστειακού γυαλιού στα ιζήματα τα οποία εμφανίζεται ο κλινοπιλόλιθος ερμηνεύεται με δύο υποθέσεις α) Ο κλινοπιλόλιθος δεν έχει σα μητρικό πέτρωμα το ηφαιστειακό γυαλί. β) Το ηφαιστειακό γυαλί εξαλλοιώθηκε και δεν έχουν διατηρηθεί ίχνη του ενώ αυτό το οποίο παρατηρείται σήμερα είναι μόνο τα προϊόντα της εξαλλοίωσης (Boles 1981). Στη γεώτρηση με αριθμό 397 (Σχήμα 2-7) του έργου DSDP εντοπίστηκαν τα αυθιγενή ορυκτά φιλλιπσίτης και σηκίτης σε ιζηματογενή πετρώματα τα οποία περιέχουν τεμάχια ηφαιστειακού γυαλιού (ρυολιθικής σύστασης) προερχόμενα από τα γειτονικά ηφαιστειακά κέντρα των Κανάριων νησιών. Ο κλινοπιλόλιθος

εντοπίστηκε στο Μέσο και Κατώτερο Μειόκαινο χωρίς την παρουσία φιλλιπσίτη σε αδρόκκοκους πηλίτες, με ενδιαστρώσεις ασβεστιτικές και δολομιτικές οι οποίοι δεν περιείχαν ηφαιστειακά τεμάχια (ιζήματα:). Σε μεγαλύτερο βάθος στη στήλη των ιζημάτων του κατώτερου μειόκαινου υπάρχουν εμφανίσεις ανάλκιμου και γκμελινίτη. Επιπλέον παρατηρήθηκαν εμφανίσεις που περιείχαν κλινοπτιλόλιθο ανάλκιμο και φιλλιπσίτη σε ψαμμίτες Μέσου Μειόκαινου με ηφαιστειακά υαλώδη τεμάχια. Η γένεση του κλινοπτιλόλιθου συνδέεται με ένα περιβάλλον υψηλής ενεργότητας πυριτίου και χαμηλότερης ενεργότητας αργιλίου (De Ros et al. 1997). Σε περιπτώσεις που το μητρικό πέτρωμα αποτελείται από βασικής σύστασης ηφαιστειακά τεμάχια υπάρχει τροφοδοσία πυριτίου από άλλα μητρικά υλικά όπως το βιογενές διοξείδιο του πυριτίου (Ijima 1978). Η γένεση του κλινοπτιλόλιθου συνδέεται με το φιλλιπσίτη μέσω της αντίδρασης που ακολουθεί.



Σχήμα 2-7 Γεωτρήσεις για το έργο DSDP μεταξύ των Κανάριων νησιών και του βόρειο-δυτικού περιθωρίου της Αφρικανικής ηπείρου. (Πηγή: De Ros et al. 1997)

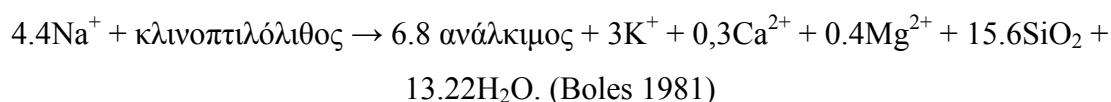
Ο φιλλιπσίτης και ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζουν το ίδιο είδος ανταλλάξιμων κατιόντων στο πλέγμα τους με αποτέλεσμα η παραπάνω αντίδραση να πραγματοποιείται μόνο με προσθήκη διοξειδίου του πυριτίου (Boles 1981, Boles and Wise 1978). Το βιογενές πυρίτιο και η μετατροπή του σημαντική σε ιλλίτη αποτελούν πιθανές πηγές SiO₂.

Στον Ινδικό ωκεανό εμφανίζονται ζεόλιθοι σε όξινες ηφαιστειακές αποθέσεις αλλά και σε βασικά ηφαιστειακά τεμάχια. Παρατηρήθηκαν καλά σχηματισμένοι κρύσταλλοι φιλλιπσίτη πάνω σε κονδύλους σιδήρου-μαγγανίου. Ο μεγαλύτερος μονο-κρύσταλλος φιλλιπσίτη (21x10x8 mm) έχει βρεθεί στο εσωτερικό ενός κονδύλου σιδήρου-μαγγανίου (Mukhopadhyay et al. 2002). Ο φιλλιπσίτης στο σχήμα 2-8 σχηματίστηκε από την εξαλλοίωση σε πυροκλαστικό τεμάχιο του Ανώτερου Μειόκαινου σε περιβάλλον με συνθήκες χαμηλής ενεργότητας πυριτίου και υψηλής αλκαλικότητας (Mukhopadhyay et al. 2002).



Σχήμα 2-8 Ο μεγαλύτερος κρύσταλλος φιλλιπσίτη σε κονδύλους μαγγανίου και σιδήρου (Mukhopadhyay et al. 2002).

Ο ανάλκιμος είναι το τρίτο σε συχνότητα εμφάνισης ορυκτό σε πελαγικά ιζήματα σύγχρονων θαλασσών. Οι εμφανίσεις του ανάλκιμου αυξάνονται όσο αυξάνεται η ηλικία των ιζημάτων όπως παρατηρείται και με τον κλινοπτιλόλιθο. Σε πολλές εμφανίσεις ο ανάλκιμος παρουσιάζεται μαζί με τον κλινοπτιλόλιθο και πολύ λιγότερο μαζί με τον φιλλιπσίτη. Σε άλλα περιβάλλοντα γένεσης, όπως σε αλατούχες αλκαλικές λίμνες καθώς και περιβάλλοντα μεταμόρφωσης ενταφιασμού, είναι γνωστή η αντίδραση μετατροπής του κλινοπτιλόλιθου σε ανάλκιμο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

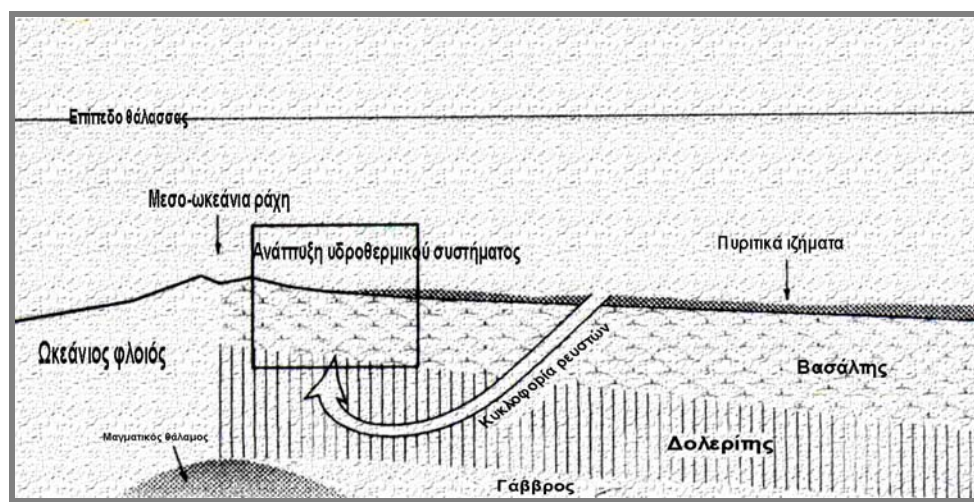


Όπως φαίνεται από την παραπάνω αντίδραση η παρουσία Na^+ αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη δημιουργία του ανάλκιμου. Σε πελαγικά ιζήματα τα οποία βρίσκονται πάνω από το επίπεδο της θάλασσας η γένεση του ανάλκιμου γίνεται σε θερμοκρασίες 84-91 °C σε ένα περιβάλλον κορεσμένο σε διοξείδιο του πυριτίου. Η θερμοκρασία της γένεσης ανάλκιμου σε πελαγικά ιζήματα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας είναι χαμηλή και πιθανόν δεν αποτελεί τον κρίσιμο παράγοντα για τη δημιουργία του (Iijima 1978).

2.2.iv Υδροθερμική εξαλλοίωση

Ως υδροθερμική εξαλλοίωση ορίζεται η κρυστάλλωση νέων ορυκτών ή η ορυκτολογική μεταβολή προϋπαρχόντων ορυκτών με την επίδραση θερμών διαλυμάτων τα οποία οφείλουν την ύπαρξη τους στη διεύθυνση μάγματος σε μεγαλύτερα βάθη. Η υδροθερμική εξαλλοίωση εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: χημική σύσταση του υδροθερμικού διαλύματος, θερμοκρασία, διαπερατότητα του πετρώματος και ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων που διαβρέχονται από τα υδροθερμικά ρευστά (Utada 2001).

Η γένεση των ζεόλιθων από τη δράση υδροθερμικού συστήματος εμφανίζεται σε περιοχές που παρουσιάζουν υψηλή γεωθερμική βαθμίδα. Συνήθως παρουσιάζεται ζώνωση των ορυκτολογικών συστατικών στο χώρο γύρω από την πηγή θερμότητας. Η ζώνωση των ζεόλιθων γύρω από τη πηγή της θερμότητας δεν είναι ένα χαρακτηριστικό το οποίο διατηρείται πάντα (Kristmannsdottir and Tomasson 1978). Οι περιοχές οι οποίες εμφανίζουν ζεόλιθους υδροθερμικής προέλευσης περιλαμβάνουν γεωθερμικά πεδία όπως το εθνικό πάρκο Yellowstone, στη πολιτεία Wyoming των ΗΠΑ, η περιοχή Wairakei στη Νέα Ζηλανδία, η περιοχή Reykjavik στην Ισλανδία καθώς και άλλες περιοχές στην Ιταλία, στη Ρωσία και στην Ιαπωνία. Στην Ισλανδία αναφέρονται ζεόλιθοι όπως χαμπαζίτης, μεσολίτης, σκολεσίτης, στυλβίτη και λωμοντίτη σε θερμοκρασία έως 190°C και μορντενίτης, χιουλανδίτης, λωμοντίτης και ανάλκιμος σε θερμοκρασία έως 250°C (Kristmannsdóttir and Tómasson 1978). Η υδροθερμική γένεση των ζεόλιθων συνδέεται και με περιβάλλοντα μέσο-ωκεάνιων ραχών όπως στη βόρεια Ιαπωνία. (Σχήμα 2-9).

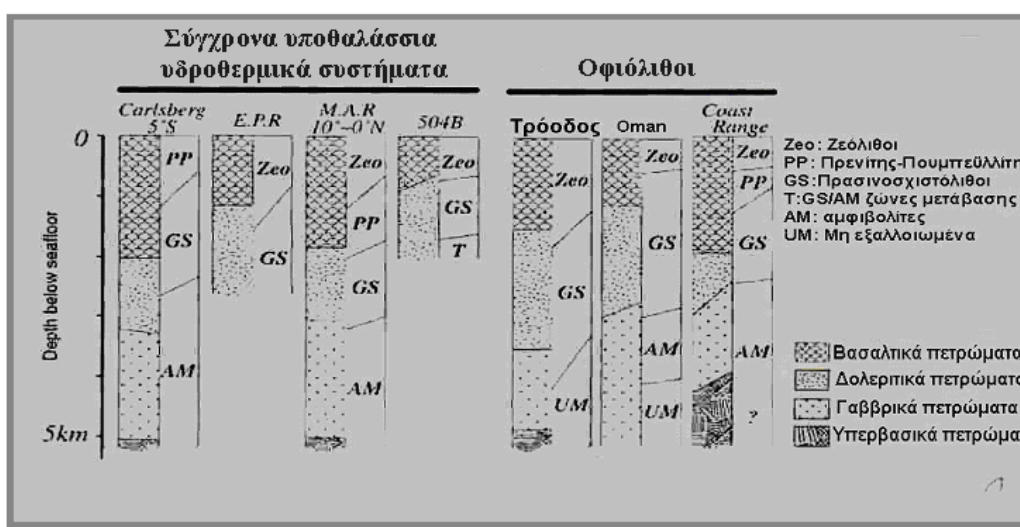


Σχήμα 2-9 Ανάπτυξη υποθαλάσσιου υδροθερμικού συστήματος κοντά σε μέσο-ωκεάνια ράχη (Kitajima et al. 2001)

Στο σχήμα 2-9 παρατηρούμε την ανάπτυξη ενός υποθαλάσσιου υδροθερμικού συστήματος. Σημαντικοί παράγοντες στη γένεση των ορυκτών που συνδέονται με την ανάπτυξη του υδροθερμικού συστήματος αποτελούν ο χημισμός του θαλάσσιου νερού καθώς και ο χημισμός των περιβαλλόντων πετρωμάτων που θα διατρέξει το θαλάσσιο νερό. Στο σχήμα 2-10 παρουσιάζονται συνοπτικά οι ζώνες που αναπτύσσονται από τη δράση υδροθερμικών ρευστών σε σύγχρονα υποθαλάσσια υδροθερμικά συστήματα καθώς και σε «απολιθωμένα» υδροθερμικά συστήματα σε οφιολιθικά συμπλέγματα που βρίσκονται σήμερα πάνω από το επίπεδο της θάλασσας. Οι υδροθερμικοί ζεόλιθοι αποτελούν μία συνήθη ορυκτολογική παραγένεση σε τέτοια περιβάλλοντα. Χαρακτηριστική διαφοροποίηση αποτελούν οι εμφανίσεις οφιολιθικού συμπλέγματος στη βόρειο ανατολική Αυστραλία (περιοχή North pole) όπου αντίθετα από τις συνήθεις εμφανίσεις υδροθερμικών ζεόλιθων αναπτύσσονται εμφανίσεις ασβεστίτη, δολομίτη, Fe-δολομίτη (Kitajima et al. 2001). Τα ανθρακικά ορυκτά οφείλουν την εμφάνισή τους στην ενεργότητα του CO₂ στα υδροθερμικά ρευστά.

Οι εξαλλοιώσεις που δημιουργούνται από τη δράση υδροθερμικών ρευστών ταξινομούνται σύμφωνα με τους Meyer and Hemley (1967) ανάλογα με τα κύρια ορυκτολογικά τους χαρακτηριστικά ως εξής: Προπυλιτική-ενδιάμεση-αργιλική-προχωρημένη αργιλική-σερικιτική-καλιούχος-πυριτική-ανθρακική καθώς και άλλες όπως η αλουνιτώση, η σερπεντινιώση, η τουρμαλινιτώση, η φενιτώση (Reed 1997). Οι ζεόλιθοι δεν αναφέρονται στην παραπάνω ταξινόμηση. Ο Utada (1980) εισήγαγε

μια νέα ταξινόμηση η οποία περιλαμβάνει όλα τα παραπάνω καθώς και τους ζεόλιθους. Η νέα ταξινόμηση περιλαμβάνει τρεις ομάδες υδροθερμικών εξαλλοιώσεων (πίνακας 2-11), την αλκαλική, την ενδιάμεση και την όξινη. Στην αλκαλική ομάδα συμπεριλαμβάνονται οι ζεόλιθοι. Επιπλέον η αλκαλική ομάδα χωρίζεται σε δύο υποομάδες την ασβεστο-πυριτική και την νατριο-πυριτική. Κάθε υποομάδα διαχωρίζεται σε ζώνες ανάλογα την θερμοκρασία της υδροθερμικής εξαλλοίωσης αλλά και των ζεολιθικών φάσεων που σχηματίζονται. Επιπλέον σε πολλά περιβάλλοντα έχει αναγνωριστεί και η μικτή νάτριο-ασβεστο-πυριτική ομάδα.



Σχήμα 2-10 Παράθεση στρωματογραφικών στηλών από γεωτρήσεις σε σύγχρονα υποθαλάσσια υδροθερμικά συστήματα και σε οφιολίθους που υπάρχουν πάνω από το επίπεδο της θάλασσας.

(Kitajima et al. 2001)

Η ασβεστο-πυριτική σειρά περιλαμβάνει τις εξής ζώνες: αυξανόμενης της απόστασης από τη πηγή της θερμότητας παρατηρείται η εξής ακολουθία:

βαϊρακίτης→λωμοντίτης→στιλβίτης+χιουλανδίτης→χαμπαζίτης

Οι ζεόλιθοι της ασβεστο-πυριτικής υποομάδας εμφανίζονται σε διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα όπως ηφαιστειακά τόξα, ωκεάνιες ράχες, ζώνες λέπτυνσης του ηπειρωτικού φλοιού. Σε καλδέρες ηφαιστειακών περιοχών εμπλέκεται η υδροθερμική δημιουργία ζεολίθων με άλλους μηχανισμούς γένεσης όπως της διαγένεσης ενταφιασμού σε πετρώματα μεταμόρφωσης χαμηλού βαθμού. Σε πολλές περιπτώσεις οι ζεόλιθοι υδροθερμικής γένεσης επικρατούν των ζεολίθων από διαγένεση ενταφιασμού, ειδικότερα γύρω από ρήγματα και κανάλια που διατρέχονταν από τα

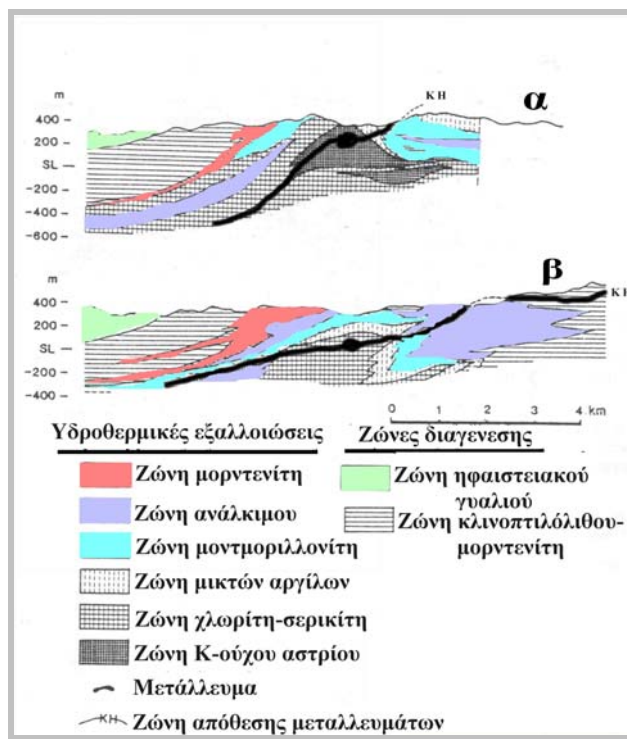
υδροθερμικά ρευστά (Utada 2001). Χαρακτηριστική εμφάνιση της Na-Ca- πυριτικής ομάδας αποτελεί το εθνικό πάρκο Yellowstone στις ΗΠΑ (Bargar and Keith 1995). Οι εμφανίσεις του Yellowstone πιθανόν να οφείλονται τόσο στην υδροθερμική δράση όσο και στην διαγένεση ενταφιασμού, όπως αναφέρθηκε και στις καλδέρες ηφαιστειών. Η νάτριο-πυριτική ομάδα (πίνακας 2-1) εμφανίζεται κυρίως γύρω από κοιτάσματα τύπου Kuroko, στα οποία διακρίνονται έξι ζώνες εξαλλοίωσης. Η ζώνη η οποία βρίσκεται πιο κοντά στο κοίτασμα είναι η ζώνη του καλιούχου αστρίου (Σχήμα 2-11 α) ενώ στα μικρά κοιτάσματα ο καλιούχος άστριος αντικαθίσταται από το σερίκίτη και το χλωρίτη (Σχήμα 2-11 β). Οι υπόλοιπες ζώνες που βρίσκονται περιμετρικά της ζώνης αστρίου ή σερίκίτη περιλαμβάνουν (με αύξηση της απόστασης από τη πηγή θερμότητας): ζώνη μικτών αργίλων, ζώνη σμηκτίτη, ζώνη ανάλκιμου, ζώνη μορντενίτη, ζώνη κλινοπιλολίθου και μορντενίτη, ζώνη μη εξαλλοιωμένου ηφαιστειακού γυαλιού (Utada 1988).

ΤΥΠΟΣ			ΖΩΝΗ					
ΟΞΙΝΗ ΟΜΑΔΑ	Θειικά	Αλουνίτης+Οπάλιος			Αλουνίτης+Χαλαζίας			
	Al- Πυριτικά	Αλλοϋσίτης		Καολινίτης		Δικίτης+nacrite		Πυροφιλίτης
ΕΝΔΙΑΜΕ ΣΗ	K- Πυριτικά	Σμηκτίτης			Μικτά αργιλικά στρώματα	Σερικίτης	K-ούχος Άστριος	Βιοτίτης
						Propylite		Πρενίτης- Πουμπελλίτης
ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΟΜΑΔΑ	Ca- Πυριτικά	Χαμπαζίτης+ Φύλλιπσιτης	Στιλβίτης+ Χιουλανδίτη ς	Ινώδης ζεόλιθοι	Λομωνί της	Γουερικίτης		Ανορθίτης
	Na- Πυριτικά	Κλινοπιτλό λιθος	Μορντενίτης	Ανάγκιμος	Αλβίτης			

Πίνακας 2-1 Τύποι υδροθερμικής εξαλλοίωσης και ορυκτολογικές ζώνες (Utada 1980)

Οι ζεόλιθοι υδροθερμικής προέλευσης συγκεντρώνονται σε ηφαιστειακά τόξα της περί-Ειρηνικής ζώνης καθώς και στις ορογενετικές ζώνες των Άλπεων και των Ιμαλαΐων . Στην περί-Ειρηνική ζώνη αναπτύσσονται υδροθερμικά συστήματα στην Νέα Ζηλανδία στην ηφαιστειακή περιοχή Ταυρο με ορυκτά όπως τον μορντενίτη, το λωμοντίτη και το βαϊρακίτη. Στην Ιαπωνία υπάρχουν σημαντικότερες εμφανίσεις ζεολίθων σε ενεργά υδροθερμικά πεδία αλλά και σε υδροθερμικά πεδία του Τεταρτογενούς έως και κατώτερου Κρητιδικού-Μειόκαινου. Χαρακτηριστικές είναι οι εμφανίσεις ζεόλιθων γύρω από τις μεταλλικές αποθέσεις τύπου Kuroko στην περιοχή Hokkaido. Οι ζεόλιθοι στην περιοχή Hokkaido προέρχονται από

υδροθερμική εξαλλοίωση σε υποθαλάσσιο περιβάλλον. Η περιοχή Green Tuff (= πράσινος τόφος) στο βόρειο Honshu περιέχει τις μεγαλύτερες αποθέσεις υδροθερμικών εξαλλοιώσεων σύγχρονων γεωθερμικών πεδίων. Ο μορντενίτης, ο ανάλκιμος, ο λωμοντίτης και ο βαϊρακίτης είναι οι συνηθέστεροι ζεόλιθοι στην περιοχή Honshu. Η γεωθερμική δραστηριότητα είναι έντονη στις δυτικές ακτές των ΗΠΑ και της νότιας Αμερικής αλλά οι εμφανίσεις ζεόλιθων περιορίζονται σε ορισμένες περιοχές όπως το εθνικό πάρκο Yellowstone στο Wyoming (Σχήμα 2-12) και το Boewawe στη Nevada (Utada 2001).



Σχήμα 2-11 Υδροθερμικές εξαλλοιώσεις γύρω από αποθέσεις μεταλλευμάτων τύπου Kuroko α) εξαλλοιώσεις με χαρακτηριστική ζώνη K-ούχου αστρίου γύρω από το μετάλλευμα β) εξαλλοιώσεις με χαρακτηριστική ζώνη σερικήτη γύρω από το μετάλλευμα (Utada 1988)

Στις ορογενετικές ζώνες των Άλπεων και των Ιμαλαίων παρουσιάζονται λίγες αποθέσεις ζεόλιθων υδροθερμικής προέλευσης. Στο υδροθερμικό πεδίο Larderello στην Ιταλία έχει αναφερθεί βαϊρακίτης (Utada 2001). Επιπλέον έχουν αναφερθεί ζεόλιθοι υδροθερμικής προέλευσης στο ηφαιστειακό τόξο του Αιγαίου και συγκεκριμένα στο νησί Σάμος (Pe-Piper and Tsolis-Katagas 1991). Ο μορντενίτης που εμφανίζεται στο νησί Σάμος παρουσιάζει χαμηλή περιεκτικότητα σε Na^+ η οποία αποδίδεται είτε στον υψηλό λόγο K^+/Na^+ του ηφαιστειακού γυαλιού είτε στην υψηλή περιεκτικότητα σε κάλιο των υδάτων του Μειόκαινου (βλέπε παράγραφος 3).



Σχήμα 2-12 Επιφανειακά χαρακτηριστικά (φουμαρόλες) υδροθερμικού συστήματος εθνικό πάρκο Yellowstone (www.nps.gov)

Στην ηπειρωτική ρηξιγενή ζώνη της ανατολικής Αφρικής στην (Αιθιοπία) εμφανίζονται ζεόλιθοι και συγκεκριμένα χιουλανδίτης και

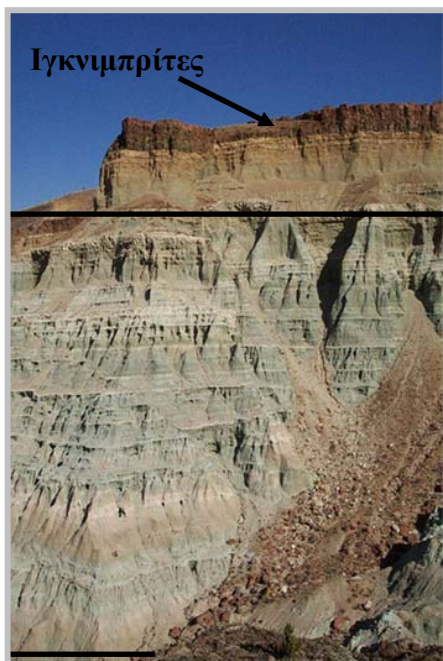
λωμοντίτης. Στην βόρεια Αμερική βρέθηκαν ζεόλιθοι διάσπαρτοι καθώς και σε φλέβες σε ηφαιστειακά πετρώματα. Οι ζεόλιθοι μέσα στις φλέβες και τα κενά του πετρώματος θεωρήθηκαν υδροθερμικής προέλευσης ενώ οι διάσπαρτοι δε θεωρούνται υδροθερμικής γένεσης (Utada 2001).

2.2.v Ανοικτά υδρολογικά συστήματα

Στα ανοικτά υδρολογικά συστήματα ζεόλιθοι και άλλα αυθιγενή ορυκτά δημιουργούνται σε ηφαιστειακές αποθέσεις με τη δράση των μετεωρικών υδάτων που διηθούνται προς τα κάτω. Παρατηρείται συνήθως κατακόρυφη ζώνωση των ορυκτολογικών φάσεων των ζεόλιθων που αντικατοπτρίζει την μεταβολή του χημισμού των υδάτων με το βάθος. Η υδρόλυση του ηφαιστειακού γυαλιού είναι η κύρια αντίδραση η οποία μεταβάλλει το χημισμό των κατερχόμενων υδάτων. Το μητρικό υλικό γένεσης των ζεόλιθων σε ανοικτό υδρολογικό σύστημα είναι ηφαιστειακοί τόφφοι ή ιζήματα που αποτέθηκαν σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον ή σε ηπειρωτικό περιβάλλον είτε σε ένα περιβάλλον επανα-κινητοποίησης και απόθεσης σε ποτάμια και δελταϊκές περιοχές (Sheppard and Hay 2001).

Ο σχηματισμός John Day (Άνω Ηώκαινο- Κάτω Μειόκαινο) αποτελείται από ενστρώσεις ηφαιστειακών υλικών, από ιγκνιμπρίτες και από ροές λάβας ρυολιθικής σύστασης (Σχήμα 2-13). Η αντικατάσταση του ηφαιστειακού γυαλιού συνοδεύτηκε από απομάκρυνση Si^{4+} , Na^+ , K^+ και από προσθήκη ιόντων όπως ο Fe^{3+} , Ti^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} και λιγότερο P^{5+} (Hay and Sheppard 1981). Οι ραδιοχρονολογήσεις δείχνουν ότι οι αποθέσεις της βάσης του σχηματισμού John Day έχουν ηλικία 32 εκ. χρ. ενώ οι ραδιοχρονολογήσεις για το σελαδονίτη και τον καλιούχο άστριο από τα ζεολιθικά στρώματα δείχνουν ηλικίες έως 22 εκ.χρ. Έτσι η γένεση των αυθιγενών ορυκτών έγινε μετά την απόθεση των πρώτων 500 μέτρων ηφαιστειακών υλικών (Hay 1966).

Ο σχηματισμός έχει πάχος 600-900 m και το ανώτερο τμήμα (300-450 m) δεν παρουσιάζει έντονη εξαλλοίωση. Το ανώτερο τμήμα περιέχει μη εξαλλοιωμένο ηφαιστειακό γυαλί ή γυαλί το οποίο έχει μετατραπεί σε μοντμοριλλονίτη και οπάλιο. Ο κλινοπτιλόλιθος και ο μοντμοριλλονίτης και λιγότερο ο σελαδονίτης και ο οπάλιος είναι τα ορυκτά εξαλλοίωσης τα οποία επικρατούν στο χαμηλότερο τμήμα του σχηματισμού και αντικατοπτρίζουν την αλλαγή της σύστασης των διαλυμάτων, καθώς αυτά κατέρχονται. Η μετάβαση από τη μη εξαλλοιωμένη ζώνη στην ζώνη των ζεολίθων γίνεται με μία ζώνη 2-20 mm (Sheppard and Hay 2001).



Σχήμα 2-13 Ο σχηματισμός John Day αναπτύσσεται ανάμεσα στις δύο μαύρες γραμμές.(εικόνα από την επίσημη ιστοσελίδα των εθνικών πάρκων των ΗΠΑ, www.nps.gov/joda/)

Ο σχηματισμός John Day βρίσκεται στη πολιτεία του Oregon, ενώ στην γειτονική πολιτεία της Nevada βρίσκεται ο σχηματισμός του Yucca Mountain. Η περιοχή του Yucca Mountain (Σχήμα 2-14) έχει προταθεί σε χώρος απόθεσης ραδιενεργών αποβλήτων. Οι αποθέσεις των ηφαιστειακών υλικών έχουν πάχος 1,500-3000 m

με ηλικία από 11,4 έως 14,1 εκ. έτη. Οι σχηματισμοί οι οποίοι περιέχουν ηφαιστειακά υλικά περιλαμβάνουν το σχηματισμό Timber Mountain-Oasis Valley caldera και το σχηματισμό Callico Hills. Στους σχηματισμούς των ηφαιστειακών υλικών αναπτύσσονται τέσσερις ζώνες αυθιγενών ορυκτών κάθετα προς την επιφάνεια. Στη ζώνη I παρουσιάζεται μη εξαλλοιωμένο γυαλί, οπάλιος και σμηκτίτης. Η ζώνη II περιλαμβάνει αντικατάσταση ηφαιστειακού γυαλιού από κλινοπτιλόλιθο, μορντενίτη, οπάλιο-CT, και λιγότερο σμηκτίτη, χαλαζία και καλιούχο άστριο. Η ζώνη III αποτελείται από ανάλκιμο, χαλαζία, καλιούχο άστριο και λιγότερο ιλλίτη, σμηκτίτη και ασβεστίτη. Η ζώνη IV χαρακτηρίζεται από αλβίτη, καλιούχο άστριο, χαλαζία και λιγότερο σμηκτίτη, χλωρίτη και ασβεστίτη. Οι ζώνες I και II δημιουργήθηκαν σε ένα ανοικτό σύστημα. Η χημική σύσταση των ζωνών III και IV είναι παρόμοια με αυτή της ζώνης II παρά τις ορυκτολογικές διαφορές μεταξύ των ζωνών αυτών. Οι ζώνες III και IV είναι πλούσιες σε αλκαλικούς ζεόλιθους και θεωρείται ότι δημιουργήθηκαν σε κλειστό σύστημα, δηλαδή δεν υπήρξε ανταλλαγή ιόντων με το περιβάλλον. Καθώς η

διαγένεση εξελισσόταν σε βάθος, οι ζώνες ΙΙΙ και ΙV γίνονταν λιγότερο διαπερατές και η κίνηση των υδάτινων διαλυμάτων των πόρων γινόταν πιο δυσχερής, με αποτέλεσμα το σύστημα να μετατραπεί από ανοικτό σε κλειστό (Broxton et al. 1987).



Σχήμα 2-14 Προτεινόμενη περιοχή (Yucca Mountain) για την αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων υψηλής ραδιενέργειας. Εικόνα από την ιστοσελίδα του υπουργείου ενέργειας των ΗΠΑ (<http://www.ocrwm.doe.gov/ym/>)

Στους κίτρινους τόφφους της Νάπολης στην Ιταλία εμφανίζονται ζεόλιθοι όπως ο φιλλιπσίτης και ο χαμπαζίτης οι οποίοι θεωρούνται ότι αναπτύχθηκαν σε ένα περιβάλλον ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Τα αυθιγενή ορυκτά των τόφφων της Νάπολης δεν παρουσιάζουν κατακόρυφη ζώνωση όπως συνήθως παρατηρείται σε ανοικτά υδρολογικά συστήματα. Επιπλέον όπως έδειξαν εργαστηριακές δοκιμές σε θερμοκρασία 200 °C με επίδραση απιονισμένου νερού σε τραχειτικής σύστασης ηφαιστειακό γυαλί, η παρουσία φιλλιπσίτη ακολουθείται από την εμφάνιση ανάλκιμου και καλιούχου αστρίου και όχι χαμπαζίτη όπως παρατηρείται στη συγκεκριμένη θέση. Η ανάπτυξη των δύο διαφορετικών αυθιγενών ορυκτών δείχνει διαφορετικές συνθήκες κρυστάλλωσης σε παρόμοιο χημικό περιβάλλον, εφόσον ο λόγος Si/Al είναι όμοιος και στους δύο τύπους ζεόλιθων (Gennaro et al. 1990).

Ο κρατήρας Koko στη Hawaii είναι μία άλλη περίπτωση ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Οι αποθέσεις των ηφαιστειακών υλικών έχουν βασική σύσταση. Το χαρακτηριστικό των αποθέσεων του κρατήρα Koko είναι η ανάπτυξη της ζώνωσης ανοικτού υδρολογικού συστήματος σε μικρό πάχος ιζημάτων, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μεγάλο πάχος ιζημάτων (>500 m). Η ζώνωση είναι ασύμφωνη με τη στρωματογραφική ακολουθία, γεγονός το οποίο δεικνύει ότι η ανάπτυξη των αυθιγενών ορυκτών οφείλεται στην δράση των κατερχόμενων υδάτων και όχι σε υδροθερμικά διαλύματα (Sheppard and Hay 2001).

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι ζεόλιθοι οι οποίοι αναπτύσσονται με διαδικασίες ανοικτού υδρολογικού συστήματος συνήθως παρουσιάζουν μεγάλο πάχος, και η εξόρυξη τους θεωρείται οικονομικά βιώσιμη συγκρινόμενη με ζεόλιθους άλλων περιβαλλόντων γένεσης (Sheppard and Hay 2001).

2.2.vi Ζεόλιθοι σε περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού και πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης

Η ανάπτυξη ζεόλιθων σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού ιζημάτων εξαρτάται κυρίως από δύο παράγοντες α) το βάθος ενταφιασμού β) τη γεωθερμική βαθμίδα της περιοχής. Με αύξηση του βάθους ενταφιασμού παρατηρείται μεταβολή από ζεόλιθους ένυδρους και πυριτικούς σε ζεόλιθους λιγότερο ένυδρους και πυριτικούς (Hay 1966). Η γεωθερμική βαθμίδα μπορεί να χαρακτηριστεί χαμηλή (L) <30 (°C/km), μέτρια (M) 30-45 (°C/km), υψηλή (H) 45-60 (°C/km) και πολύ υψηλή (VH) >60(°C/km). Η τέταρτη κατηγορία αναφέρεται σε συνθήκες σε περιβάλλοντος καλδέρας (Utada 2001) .

Χαρακτηριστική ανάπτυξη ζεόλιθων σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού χαμηλής γεωθερμικής βαθμίδας σε πάχος ιζημάτων πάνω από 9000 μέτρα παρουσιάζεται στην περιοχή Taringatura της Νέας Ζηλανδίας. Στα ανώτερα τμήματα της σειράς, όπου βρίσκονται και τα περισσότερα όξινα ηφαιστειακά υλικά, αναπτύχθηκαν χιουλανδίτης, κλινοπιλόλιθος και ανάλκιμος. Στα κατώτερα στρώματα της σειράς όπου επικρατούν ανδεσιτικής και βασαλτικής-ανδεσιτικής σύστασης τόφφοι αναπτύσσεται ο λωμοντίτης. Ο χιουλανδίτης φαίνεται να αντικαθίσταται από τον λωμοντίτη ο οποίος είναι επιπλέον προϊόν της αλβιτίωσης του πλαγιокλάστου. Επίσης εντοπίζεται πουμελλύτης και πρενίτης στα κατώτερα στρώματα της σειράς σε αντικατάσταση του λωμοντίτη, σελαδονίτη και του χλωρίτη (Utada 2001) Με τη μέθοδο των ισοτόπων οξυγόνου έχουν υπολογιστεί στην περιοχή Hokonui οι θερμοκρασίες σχηματισμού του λωμοντίτη οι οποίες είναι ίδιες με αυτές του αυθιγενή αλβίτη (145°-170° C κατά Stallard and Boles 1989).

Περιοχές με ενδιάμεση έως υψηλή γεωθερμική βαθμίδα εμφανίζονται στην Ιαπωνία. Εκεί εκτός από τους ζεόλιθους αναπτύσσονται λόγω της διαγένεσης ενταφιασμού και ζεόλιθοι υδροθερμικής προέλευσης (έχουν αναφερθεί στην παράγραφο 2.2.iv), οι οποίοι εμφανίζουν μεγαλύτερους κρυστάλλους από τους ζεόλιθους της διαγένεσης ενταφιασμού. Επιπλέον οι ζεόλιθοι της διαγένεσης μεταμόρφωσης ενταφιασμού παρουσιάζουν κατακόρυφη ζώνωση, και ο λωμοντίτης και ο βαϊρακίτης εμφανίζονται στο μεγαλύτερο βάθος. Ο τελευταίος τεκμηριώνει μεταμόρφωση ενταφιασμού. Σε

πολλές περιπτώσεις οι ζεόλιθοι των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων αναπτύσσονται γύρω από τις διόδους μετακίνησης ρευστών. Για παράδειγμα ο λωμοντίτης και ο βαϊρακίτης αναπτύσσονται σε μικρότερα βάθη με αποτέλεσμα την αλληλοεπικάλυψη φάσεων διαγένεσης ενταφιασμού και υδροθερμικών εξαλλοιώσεων (Utada 2001).

Περιοχές με υψηλή γεωθερμική βαθμίδα αναπτύσσονται σε καλδέρες ηφαιστειών. Συχνή είναι η αλληλοεπικάλυψη μεταξύ ζωνών υδροθερμικών εξαλλοιώσεων και ζωνών ανάπτυξης ζεόλιθων από φαινόμενα διαγένεσης μεταμόρφωσης ενταφιασμού. Χαρακτηριστική ανάπτυξη ζεόλιθων σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού καλδέρας ηφαιστείου αποτελεί η περιοχή Sanzugawa στη βόρειο-ανατολική Ιαπωνία. Αναγνωρίστηκαν πέντε ζώνες ανάπτυξης ζεόλιθων εκ των οποίων μία διαχωρίστηκε σε δύο υπό-ζώνες. Από την επιφάνεια με αυξανόμενο το βάθος οι ζώνες που εμφανίζονται έχουν ως εξής: Μη εξαλλοιωμένο ηφαιστειακό γυαλί \Leftrightarrow Ζώνη κλινοπτιλόλιθου-μορντενίτη (μία υπό-ζώνη με κύριο ορυκτό τον κλινοπτιλόλιθο και μία υποκείμενη με κύριο ορυκτό τον μορντενίτη) \Leftrightarrow Ζώνη ανάλκιμου \Leftrightarrow Ζώνη λωμοντίτη \Leftrightarrow Ζώνη βαϊρακίτη. Η μέση τιμή γεωθερμικής βαθμίδας στην περιοχή είναι 175°C/km (Utada 2001).

Η διείδυση πλουτωνίων σωμάτων σε ηφαιστειακά πετρώματα προκαλεί την ανάπτυξη ζωνών μεταμόρφωσης επαφής. Στην οροσειρά Tanzawa στην κεντρική Ιαπωνία έχει παρατηρηθεί η ανάπτυξη ζωνών μεταμόρφωσης επαφής γύρω από τη διείδυση χαλαζιακού διορίτη. Οι ζώνες μεταμόρφωσης, που αναπτύχθηκαν από την εσωτερικότερη ζώνη προς την εξωτερική, περιλαμβάνουν τα εξής: ζώνη κεροστίλβης \Leftrightarrow Ζώνη ακτινολίθου \Leftrightarrow Ζώνη πουμπελλύτη-πρενίτη-χλωρίτη \Leftrightarrow Ζώνη λωμοντίτη με χλωρίτη και αργιλικά ορυκτά \Leftrightarrow Ζώνη στιλβίτη με κλινοπτιλόλιθο και βερμικουλίτη. Η ζώνη του λωμοντίτη αναπτύσσεται σε ηφαιστειακά πετρώματα του Μειόκαινου όσο και σε κροκαλοπαγή και ψαμμίτες του Πλειστοκαίνου (Utada 2001).

Εκτός από τα φαινόμενα επικάλυψης μεταξύ ζωνών υδροθερμικής εξαλλοίωσης και διαγένεσης μεταμόρφωσης ενταφιασμού ή μεταμόρφωσης επαφής που ήδη αναφέρθηκαν, παρατηρούνται ομοιότητες και μεταξύ περιβαλλόντων ανοικτών υδρολογικών συστημάτων και διαγένεσης ενταφιασμού. Στην περιοχή Yucca Mountain (ανοικτό υδρολογικό σύστημα) τα ιζήματα παρουσιάζουν μεγάλο πάχος έως και 3000 m. Στα ιζήματα αυτά οι ζεολιθικές φάσεις αναπτύσσονται σε ζώνες

όπως και σε περιοχές με διαγένεση ενταφιασμού. Οι διαφορές μεταξύ των δύο περιβαλλόντων εντοπίζονται ως εξής: Στα ανοικτά υδρολογικά συστήματα παρουσιάζεται απότομη μετάβαση από τη μία ζώνη στην άλλη ενώ στη διαγένεση ενταφιασμού εμφανίζεται βαθμιαία μετάβαση. Επιπλέον τα πάχη των ζωνών στη διαγένεση ενταφιασμού είναι της τάξης μερικών χιλιομέτρων ενώ στα ανοικτά υδρολογικά συστήματα ανέρχονται μερικές εκατοντάδες μέτρα. Τα ανοικτά υδρολογικά συστήματα αναπτύσσονται κυρίως σε χερσαία ιζήματα και η δημιουργία των ζεόλιθων πραγματοποιείται κυρίως σε σύντομο χρονικό διάστημα σε σχέση με το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για την ανάπτυξη αυθιγενών ζεόλιθων σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού (Sheppard & Hay 2001).

2.2.vii Γεωαυτόκλειστα

Στην κεντρική Ιταλία, πετρώματα ιγκνιμπριτών έχουν εξαλλοιωθεί προς χαμπαζίτη ενώ οι υπερκείμενοι και οι υποκείμενοι τόφοι παρόμοιας χημικής σύστασης δεν παρουσιάζουν ανάπτυξη ζεόλιθων. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν τους Lenzi & Passaglia (1974) να θεωρήσουν ότι δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη των ζεόλιθων σε ένα ανοικτό υδρολογικό σύστημα. Διατυπώθηκε ο όρος γεωαυτόκλειστο για παρόμοιες εμφανίσεις στην Βουλγαρία (Aleksiev and Diourovna 1975). Πιο πρόσφατες αναφορές περιγράφουν τόφους στην Νοτιοανατολική Τενερίφη στους οποίους ο φιλλιψίτης παρουσιάζει διαφορετική χημική σύσταση σε σχέση με φιλλιψίτες από άλλα περιβάλλοντα γένεσης (ιζήματα σε βαθιές θάλασσες, διαγένεση ενταφιασμού κτλ.). Αναφέρεται ότι η ανάπτυξη των παραπάνω ζεόλιθων έγινε με τη δράση θερμών ατμών που εγκλωβίστηκαν κατά την γρήγορη απόθεση των πυροκλαστικών υλικών (Hernandez et al. 1993).

Η θεωρία του γεωαυτόκλειστου υποστηρίζει ότι η πίεση μέσα σε αυτό είναι πολύ μεγαλύτερη από την λιθοστατική πίεση ενώ η θερμοκρασία διατηρείται υψηλή μετά την γρήγορη απόθεση των πυροκλαστικών υλικών. Το νερό στο εσωτερικό ενός αυτόκλειστου παραμένει σε υγρή μορφή έως το κρίσιμο σημείο (374° C σε 1 atm). Για να διατηρηθεί η πίεση υψηλή σε ένα σχηματισμό πυροκλαστικών αποθέσεων είναι αναγκαία η συγκόλληση των κόκκων και τελικά η στεγανοποίηση του ανώτερου ορίζοντα των αποθέσεων. Η πλήρης στεγανοποίηση του ανώτερου ορίζοντα δεν είναι εφικτή και συνήθως η μέγιστη στεγανοποίηση επιτυγχάνεται περίπου στο μέσον ενός

σχηματισμού. Επιπλέον το νερό το οποίο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη ζεολίθων είναι περίπου 10% της μάζας του ηφαιστειακού γυαλιού το οποίο θα εξαλλοιωθεί. Τέτοια ποσότητα νερού δεν είναι δυνατόν να έχει μαγματική προέλευση εφόσον είναι γνωστό ότι σε ρυολιθικά μάγματα περιέχεται έως και 5% νερό στον ηφαιστειακό θάλαμο ενώ μετά την έκρηξη και απόθεση των πυροκλαστικών υλικών η ποσότητα του νερού δεν είναι πάνω από 1,5% (Thomas et al. 1994). Η ποσότητα του νερού η οποία είναι απαραίτητη για την εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού καθώς και η ανυπαρξία στεγανών σχηματισμών κυρίως στους ανώτερους ορίζοντες, τροποποιεί σημαντικά την υπόθεση των γεωαυτόκλειστων (Hall 2000).

Επιπλέον των παραπάνω διαπιστώσεων παρατηρείται ότι το pH των υδάτων σε ηφαιστειακές περιοχές μετά από περιόδους ηφαιστειακής δραστηριότητας είναι έντονα όξινο λόγω κυρίως του HCl το οποίο απελευθερώνεται και προκαλεί όξινη βροχή. Επίσης απελευθερώνεται και SO₂ το οποίο οξειδώνεται με πολύ αργό ρυθμό έχοντας σαν αποτέλεσμα την μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις και τη δημιουργία επίσης όξινης βροχής. Το HCl προκαλεί όξινη βροχή σε περιοχές κοντά στο ηφαίστειο από το οποίο απελευθερώθηκε διότι διαλύεται άμεσα. Η παρουσία όξινων διαλυμάτων συνοδεύεται από εξαλλοιώσεις με ορυκτά όπως ο καολινίτης ο αλλουνίτης, ο α- και β- χριστοβαλίτης, ο σιδηροπυρίτης και ο γκαιτίτης. Ο σιδηροπυρίτης δημιουργείται από την αναγωγή οξειδίων σιδήρου με το H₂S ενώ περαιτέρω οξείδωση του σιδηροπυρίτη δίνει και πάλι αιματίτη, γκαιτίτη κτλ. (Keith 1991). Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη ζεολίθων σε πυροκλαστικά πετρώματα είναι η θερμοκρασία απόθεσης των ηφαιστειακών υλικών καθώς και το χρονικό διάστημα διατήρησης της θερμοκρασίας σε ένα εύρος τιμών κατάλληλο για την ανάπτυξη των ζεολίθων. Σε μεγάλες εκρήξεις ηφαιστειών όπως του όρους St. Helen των ΗΠΑ, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία σε πυροκλαστικά υλικά έπεσε από 335°C στους 100°C σε τρεις μήνες (Hall 1998, 2000). Γενικά παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ελαττώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό και δεν είναι δυνατή η διατήρηση θερμοκρασίας έως και 200 ° C για την ανάπτυξη ζεολίθων. Αντίθετα, περισσότερο πιθανή είναι η αναθέρμανση των αποθέσεων μετά από άνοδο μαγματικών σωμάτων κοντά στην περιοχή απόθεσης. Τα μαγματικά σώματα μπορούν να αναθερμάνουν τους τόφφους ή να προκαλέσουν τη κίνηση θερμών διαλυμάτων. Οι ζεολίθοι στους τόφφους της Νάπολης στην Ιταλία αναπτύχθηκαν σε ένα ηφαιστειακό περιβάλλον μέσα σε χρονικό διάστημα 12,000 ετών (Αναφέρθηκε στη παρούσα εργασία στην παράγραφο για τα «ανοικτά υδρολογικά συστήματα»). Στο παραπάνω

παράδειγμα ο καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη των ζεόλιθων πιθανόν δεν είναι η θερμοκρασία απόθεσης των υλικών (300° C, de Gennaro et al. 1990) αλλά η παρουσία μαγματικών σωμάτων σε βάθος 4-6 km τα οποία μεταδίδουν θερμότητα μέσω της κίνησης διαλυμάτων και της θέρμανσης των κατεισδυόμενων μετεωρικών νερών. (Hall 1998,2000). Άλλες περιοχές όπως στο Yucca Mountain πιθανόν να επηρεάστηκαν από μαγματικά σώματα τα οποία βρίσκονταν σε μικρό βάθος και μετέδιδαν θερμότητα στους τόφφους. Η ύπαρξη θερμών σωμάτων μετά από ηφαιστειακή δραστηριότητα έχει μελετηθεί και διαπιστωθεί μέσω των ατμίδων και φουμαρολών ή άλλων φαινομένων που δημιουργούνται μετά από την ηφαιστειακή δραστηριότητα ή μεταξύ περιόδων ηφαιστειακής ηρεμίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η κοιλάδα των «10,000 καπνών» που βρίσκεται κοντά στον ηφαιστειακό δόμο Novarupta στην Αλάσκα και στην οποία εμφανίζονται φουμαρόλες με θερμά διαλύματα θερμοκρασίας έως και 600° C. Η τροφοδοσία της κοιλάδας των «10,000 καπνών » με θερμά διαλύματα γινόταν αρχικά από το στρώμα ζεστού τόφφου που αποτέθηκε εκεί. 75 χρόνια μετά από την έκρηξη του ηφαιστείου παρατηρείται συνεχής τροφοδοσία διαφόρων ζωνών με θερμά διαλύματα τα οποία προέρχονται από το σωλήνα τροφοδοσίας του ηφαιστείου και όχι από το στρώμα τόφφων στο οποίο η θερμοκρασία έχει ελαττωθεί και είναι ίση με αυτή του περιβάλλοντος (Ballard et al. 1991).

Ένα άλλο παράδειγμα μεταφοράς θερμότητας μέσω διαλυμάτων αποτελεί η ατόλη Mururoa. Η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των θαλάσσιων υδάτων και των βασαλτών στην ατόλη Mururoa πιθανών προκαλεί την κίνηση των ρευστών μέσα στα βασαλτικά πετρώματα. Η θερμοκρασία των θαλάσσιων υδάτων σε βάθος 1000m είναι 4°C ενώ η θερμοκρασία των βασαλτών στο ίδιο βάθος είναι περίπου 35°C. Η παραπάνω διαφορά είναι ικανή να προκαλέσει μετακίνηση ρευστών και ανάπτυξη υδροθερμικού συστήματος (Henry et al. 1996). Η θερμοκρασία των ηφαιστειακών σωμάτων μπορεί να καθορίσει τη γένεση αυθιγενών ορυκτών ακόμα και όταν δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε άμεσα να επηρεάσει τις αντιδράσεις ανάπτυξης ζεόλιθων. Αυτό συμβαίνει διότι μικρές διαφορές στη θερμοκρασία των ηφαιστειακών πετρωμάτων και του περιβάλλοντός τους μπορεί να οδηγήσει στην μετανάστευση ρευστών (Hall 2000).

3.Εμφανίσεις ζεολίθων στην Ελλάδα

Οι εμφανίσεις ζεόλιθων στην Ελλάδα εντοπίζονται κυρίως σε δύο περιοχές: α) Στην Ανατολική Θράκη (Πετρωτά, Δαρμένη Λευκίμη, Μεταξάδες, Φέρε, Σκόλωμα) και μία θέση στη βάθυ Κιλκίς (Perraki & Orfanoudaki 2004, Koshiaris et al. 2002, Μάραντος κ.α. 2001, Stamatakis et al. 1998, , Filippidis et al. 1995, Koutles et al. 1995, Skarpelis et al 1993, Τσιραμπίδης 1991, Marantos et al. 1989, Fillipidis 1988). β) Στο κεντρικό και ανατολικό Αιγαίο (Κίμωλος, Πολύαιγος, Σαντορίνη, Σάμος). Επιπλέον μικρότερες εμφανίσεις ζεολίθων έχουμε στο Ιόνιο πέλαγος (Λευκάδα, Κεφαλληνία, Ζάκυνθο) (Σχήμα 2-15, Stamatakis et al. 1996)

Στη λεκάνη των Φερών αναγνωρίστηκαν ζεόλιθοι της ομάδας του χιουλανδίτη (και κλινοπιλόλιθος), μορντενίτης, λωμοντίτης, ανάλκιμο και στιλβίτης. Στην παραπάνω περιοχή εμφανίζονται έντονα εξαλλοιωμένοι σχηματισμοί σε νεώτερους στρωματογραφικούς ορίζοντες (Μάραντος 2004). Οι παρατηρήσεις αυτές αποκλείουν τις περιπτώσεις διαγένεσης ενταφιασμού ή ανοικτού υδρολογικού συστήματος κατά τις οποίες αναπτύσσεται μια ζώνωση με αύξηση του βάθους. Οι Tsolis-Katagas and C. Katagas (1990) υποστηρίζουν την ανάπτυξη των ζεόλιθων στην περιοχή των Μεταξάδων σε ένα περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού με την εμφάνιση μίας ζώνης ζεόλιθων αντίστοιχη με τη ζώνη II όπως περιγράφεται από άλλους ερευνητές (Iijima 1978). Οι άλλες ζώνες απουσιάζουν, ενώ το μέγιστο βάθος ενταφιασμού των τόφφων είναι 1500 m. Η απουσία άλλων αυθιγενών ορυκτών που αντιστοιχούν σε ζώνες που δεν εμφανίζονται στην περιοχή των Μεταξάδων οφείλεται κατά τους ίδιους ερευνητές στις συνθήκες ενταφιασμού οι οποίες δεν ήταν ικανές για να γίνουν με αντιδράσεις κλινοπιλόλιθος→αλβίτης και χιουλανδίτης→λωμοντίτης. Στην παραπάνω ερευνητική εργασία δεν εντοπίζεται αυθιγενής K-ούχος άστριος. Αντίθετα, από τους Stamatakis et al. (1996) στην περιοχή των Μεταξάδων και στα Πετρωτά παρατηρήθηκαν εμφανίσεις αυθιγενούς K-ούχου αστρίου που χαρακτηρίζει ένα περιβάλλον παρόμοιο με αλατούχες λίμνες, (βλέπε παράγραφο 2.2i). Πάνω από τις αποθέσεις των τόφφων εμφανίζονται ιζήματα ρηχής θάλασσας έως ιζήματα παράκτιου περιβάλλοντος, χωρίς την εμφάνιση εβαποριτών που θα έδειχναν ένα αλκαλικό περιβάλλον. Επιπλέον το ηφαιστειακό υλικό είναι πολύ λεπτομερές γεγονός που υποδηλώνει ότι το ηφαιστειακό κέντρο ήταν μακριά επομένως δεν αναπτύχθηκαν ζεόλιθοι σε περιβάλλον υψηλής γεωθερμικής βαθμίδας. Από τους ίδιους ερευνητές υποστηρίζεται η άποψη της ανάπτυξης των ζεόλιθων σε ένα περιβάλλον ανοικτού υδρολογικού συστήματος (βλέπε παράγραφος 2.2.v).



Σχήμα 2-15 Εμφανίσεις ζεολίθων στην Ελλάδα (Stamatakis et al. 1996)

Στην περιοχή Σκάλωμα εμφανίζονται κυρίως δύο τύποι εξαλλοίωσης: α) εξαλλοίωση σε σμηκτίτη β) εξαλλοίωση σε χιουλανδίτη και μορντενίτη. Τα πετρώματα της περιοχής περιλαμβάνουν ψαμμίτες, πηλίτες, κροκαλοπαγή, ανδεσιτικούς τόφρους-τοφφίτες και δακιτικούς-ρυοδακιτικούς τόφρους. Οι τόφφοι του Σκαλώματος είναι επωθημένοι στους τόφρους της περιοχής Δαρμένης όπου παρατηρείται εξαλλοίωση προς ανάλκιμο, Κ-ούχο άστριο και αργιλικά ορυκτά μικτών δομικών μονάδων ιλίτη/σμηκτίτη. Θεωρείται ότι οι εμφανίσεις αργιλικών ορυκτών μικτής δομής, ανάλκιμου και αλβίτη στη περιοχή Δαρμένη οφείλονται στην μετατροπή του κλινοπιλόλιθου, σμηκτίτη και μορντενίτη στα παραπάνω ορυκτά, λόγω διαγένεσης ενταφιασμού (Μάραντος 2004).

Στην Κίμωλο εμφανίζονται ιγκνιμπρίτες οι οποίοι έχουν εξαλλοιωθεί κυρίως σε σμηκτίτη. Επίσης παρατηρούνται μικρότερες εμφανίσεις οπάλιου-CT, χαλαζία, κλινοπιλόλιθου, μορντενίτη, κλινοπιλόλιθου και Κ-ούχου αστρίου (Μαρκόπουλος, Χρηστίδης 1989). Επιπλέον οι παραπάνω ερευνητές θεώρησαν ένα υδροθερμικό σύστημα το οποίο επηρέασε την γένεση των αυθιγενών ορυκτών. Το υδροθερμικό σύστημα τροφοδοτούνταν από θαλάσσιο νερό. Τα διαφορετικά αυθιγενή ορυκτά που εμφανίζονται εξαρτώνται άμεσα από το pH των υδροθερμικών διαλυμάτων. Αντίθετα

στο νησί Πολύαιγος επικρατεί ο μορντενίτης με μικρές εμφανίσεις κλινοπιλολίθου. Επίσης εμφανίζεται ιλλίτης με σμηκτίτη. Παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξαν θραύσματα χιουλανδίτη τα οποία έχουν εξαλλοιωθεί. Επιπλέον θεωρείται ότι το πρόδρομο ορυκτό για τη γένεση του μορντενίτη ήταν ο χιουλανδίτης. Οι παράγοντες που επηρέασαν τη γένεση των ζεολίθων ήταν η δημιουργία υδροθερμικού συστήματος το οποίο τροφοδοτείτο από τη θάλασσα. Η διείσδυση μαγματικών σωμάτων κοντά στις εμφανίσεις των ζεολίθων αύξησε τη θερμοκρασία στην περιοχή και προκάλεσε τη δημιουργία υδροθερμικού συστήματος. Αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας ήταν και η μετατροπή μέρους του σμηκτίτη μικτής δομής ιλλίτη/σμηκτίτη (Kitsopoulos 1997). Η παρουσία μικτών δομικών μονάδων ιλλίτη/σμηκτίτη (I/S) είναι αποτέλεσμα αύξησης θερμοκρασίας. Παράδειγμα αποτελεί η θέση Τσαντίλη στην ανατολική Μήλο όπου στρώματα I/S σχηματίστηκαν σε θερμοκρασία μεταξύ 100-170°C (Christidis 1995).

Οι εμφανίσεις ζεολίθων στη Σάμο συνδέονται με αποθέσεις μαργών, ασβεστόλιθων και εβαποριτών σε περιβάλλον αλκαλικής λίμνης (κρίση αλατότητας του Μειόκαινου). Οι εμφανίσεις των ζεολίθων περιλαμβάνουν κλινοπιλόλιθο, ανάλκιμο, χαμπαζίτη και μορντενίτη καθώς και αυθιγενή K-ούχο άστριο. Επίσης παρατηρείται ζώνωση όπως αυτή έχει αναφερθεί σε περιβάλλον αλκαλικών αλατούχων λιμνών (Stamatakis 1989a, 1989b). Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι μορντενίτης έχει σχηματιστεί σε ορισμένες θέσεις στη περιοχή Κουμέϊκα σε βάρος του σμηκτίτη ο οποίος προηγήθηκε της γένεσης του πρώτου. Επιπλέον η υψηλή περιεκτικότητα του μορντενίτη σε K^+ συνδέεται με τις υψηλές περιεκτικότητες K^+ στα ιζήματα του Καρλοβασίου. Πιθανόν, η αλκαλική λίμνη της περιοχής να τροφοδοτούσε ένα υδροθερμικό σύστημα το οποίο δημιούργησε το μορντενίτη στην περιοχή Κουμέϊκα (Pe-Piper and Tsolis-Katagas 1991).

Στην Σαντορίνη εμφανίζονται δακτιτικοί τόφφοι οι οποίοι έχουν εξαλλοιωθεί προς μορντενίτη, κλινοπιλόλιθο, οπάλιο-CT και αργιλικά ορυκτά. Οι ζεολίθοι δεν εμφανίζονται σε ζώνες. Στους εξαλλοιωμένους τόφφος περιέχονται και ορυκτά των εβαποριτών, κυρίως αλίτης. Η ανομοιογένεια στις εμφανίσεις των ζεολίθων πιθανώς να οφείλεται σε τοπικές διαφορές στη θερμοκρασία, σε διαφορές στην ενεργότητα των ιόντων στα διαλύματα που κυκλοφορούσαν, καθώς και σε μεταβολές στην διαπερατότητα των τόφφων. Οι Tsolis-Katagas και Katagas (1989) προτείνουν αρχικά, ένα ανοικτό σύστημα όπου κυκλοφορούσαν θερμά διαλύματα, ενώ στη

συνέχεια, λόγω μεταβολής της διαπερατότητας από την επικάθηση αυθιγενών ορυκτών, δημιουργήθηκαν διαφορετικά κλειστά συστήματα. Διαλύματα εγκλωβίστηκαν σε διάφορες θέσεις των τόφων και αποτέθηκε αλίτης ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άλατα.

Οι εμφανίσεις ζεολίθων στα Ιόνια νησιά (Ζάκυνθος Κεφαλλονιά, Λευκάδα) βρίσκονται σε ιζήματα κερατολίθων βαθιάς θάλασσας ηλικίας Κατώτερου-Μέσου μείοκαινου. Τα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από γη διατόμων καθώς και πυριτόλιθους και πορσελανίτες. Στους πυριτόλιθους εμφανίζεται αυθιγενής χαλκηδόνιος ενώ στους πορσελανίτες εμφανίζεται σμηκτίτης, οπάλιος-CT, κλινοπιτόλιθος και βαρύτης. Τα ιζήματα αυτά πιθανόν έδωσαν τη γένεση σε αυθιγενή ορυκτά σε ένα περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού με μητρικό υλικό το βιογενές διοξείδιο πυριτίου (Stamatakis and Hein 1993). Επίσης εμφανίσεις ζεολίθων έχουν αναφερθεί στο νησί Μήλος με τα ορυκτά κλινοπιτόλιθος, μορντενίτης, ανάλκιμος (Marcopoulos & Kraniotis 1982)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Γενικά	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	6
ΓΕΝΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	6
2. Γενικά	6
2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση ζεολίθων	6
2.1.i Σύσταση του μητρικού υλικού	6
2.1.ii Χημεία των διαλυμάτων αντίδρασης εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού	7
2.1.iii Θερμοκρασία και πίεση	10
2.1.iv Κατανομή των ζεολίθων σε σχέση με το χρόνο	11
2.2 Περιβάλλοντα γένεσης	11
2.2.i Αλατούχες αλκαλικές λίμνες	12
2.2.ii Εδάφη	15
2.2.iii Ιζήματα βαθιάς θάλασσας	19
2.2.iv Υδροθερμική εξαλλοίωση	24
2.2.v Ανοικτά υδρολογικά συστήματα	29
2.2.vi Ζεολίθοι σε περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού και πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης	32
2.2.vii Γεωαυτόκλειστα	34
3. Εμφανίσεις ζεολίθων στην Ελλάδα	36

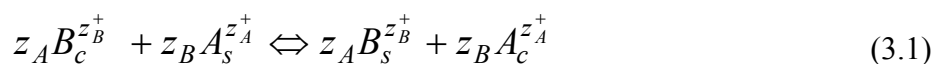
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ

3.1 Θεωρία της ισορροπίας ιοντοανταλλαγής

Τα συστήματα, στα οποία μελετάται η ισορροπία της ιοντοανταλλαγής, αποτελούνται από έναν ιοντοανταλλάκτη (ζεόλιθος) ο οποίος είναι κορεσμένος σε ένα ιόν B (co-ion). Ο ιοντοανταλλάκτης βυθίζεται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη A (counter-ion) και το σύστημα ισορροπεί με τη διέλευση συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος. Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής μελετάται όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Η μελέτη της ιοντοανταλλαγής γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία και σταθερή κανονικότητα στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

Η ιοντοανταλλαγή του ιόντος $A^{z_A^+}$ (το οποίο βρίσκεται στο διάλυμα: counter-ion) με το ιόν $B^{z_B^+}$ (το οποίο βρίσκεται στο ζεόλιθο: co-ion) απεικονίζεται με την παρακάτω σχηματική αντίδραση



Οι δείκτες (s) και (c) αναφέρονται στο διάλυμα και στον κρύσταλλο αντίστοιχα και Z_A , Z_B τα σθένη των στοιχείων A, B. Η ισορροπία του παραπάνω συστήματος απεικονίζεται από την ισόθερμη καμπύλη. Το διάγραμμα της ισόθερμης καμπύλης (σχήμα 3-1) απεικονίζει στον άξονα των τεταγμένων το *ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος A στο διάλυμα* και στον άξονα των τετμημένων το *ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος A στο ζεόλιθο*. Το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος $A^{z_A^+}$ στο διάλυμα δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$A_s = \frac{Z_A m_A}{(Z_A m_A + Z_B m_B)} \quad (3.2.a)$$

Τα σύμβολα m_A και m_B αντιστοιχούν στη συγκέντρωση των ιόντων (mol/dm^3) στο διάλυμα και Z_A , Z_B τα σθένη των ιόντων A και B αντίστοιχα.

Το ισοδύναμο κλάσμα κάθε ιόντος στο ζεόλιθο δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$A_c = \frac{Z_A M_A}{(Z_A M_A + Z_B M_B)} \quad (3.2.\beta)$$

Τα σύμβολα $M_{A,B}$ αντιστοιχούν στη συγκέντρωση των ιόντων στο ζεόλιθο σε mol/Kgr . Τα αντίστοιχα ισοδύναμα κλάσματα ισχύουν για το ιόν B στο οποίο είναι κορεσμένος ο ζεόλιθος.

Η χρήση των παραπάνω μαθηματικών τύπων θα μας οδηγήσει στην κατασκευή της ισόθερμης καμπύλης της ιοντοανταλλαγής καθώς και στον υπολογισμό άλλων παραμέτρων οι οποίες περιγράφουν την ισορροπία της ιοντοανταλλαγής. Οι παράμετροι περιλαμβάνουν:

το συντελεστή επιλεκτικότητας α

το διορθωμένο συντελεστή επιλεκτικότητας (συντελεστής Kielland) K_c και

τη σταθερά της ισορροπίας K_a

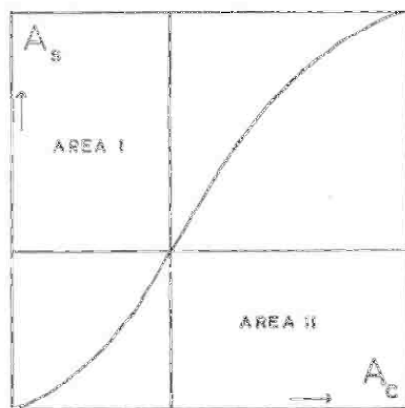
3.2 Ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής

Η ισόθερμη καμπύλη μπορεί να κατασκευαστεί από τις τιμές των ισοδυναμικών κλασμάτων του ιόντος A (A_c , A_s) ή από τις τιμές του ισοδυναμικού κλάσματος του ιόντος B (B_c , B_s). Ισχύουν πάντα οι ακόλουθες σχέσεις:

$$1 - A_s = B_s \quad (3.3.\alpha)$$

$$1 - A_c = B_c \quad (3.3.\beta)$$

Από το σχήμα 3-1 φαίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιοχή II (Area II) τόσο υψηλότερη προτίμηση (επιλεκτικότητα) παρουσιάζει ο ζεόλιθος για το ιόν A (Dyer and Enamy 1981)



Σχήμα 3-1 Ισόθερμη καμπύλη

Η επιλεκτικότητα του ζεολίθου για το εισερχόμενο ιόν A (counter-ion) εκφράζεται από το συντελεστή επιλεκτικότητας α , ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$\alpha = \frac{A_C m_B}{B_C m_A} \quad (3.4)$$

Επειδή $m_B = \frac{B_C}{Z_B}$ και $m_A = \frac{A_C}{Z_A}$ η σχέση (3.4) γίνεται:

$$a = \frac{Z_A}{Z_B} \frac{A_C B_S}{A_S B_C} \quad (3.5)$$

Από το σχήμα 3-1 προκύπτει ότι

$$a = \frac{Z_A}{Z_B} \frac{\text{Area I}}{\text{Area II}} \quad (3.6)$$

Οι συνθήκες οι οποίες ισχύουν σύμφωνα με το σχήμα 3-1 είναι οι εξής:

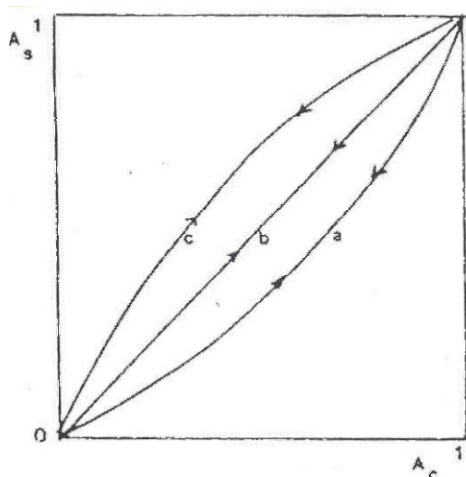
$$a > \frac{Z_A}{Z_B} \quad \text{επιλεκτικότητα για το ιόν } A^{Z_A^+}$$

$$a = \frac{Z_A}{Z_B} \quad \text{επιλεκτικότητα για κανένα ιόν}$$

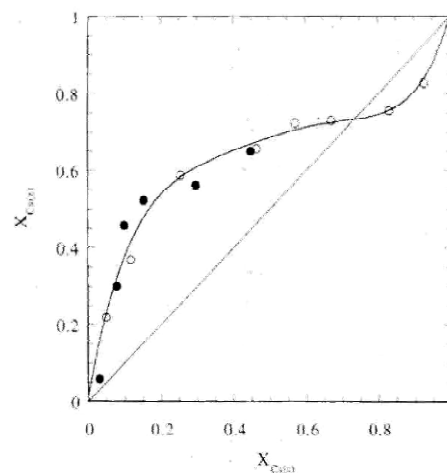
$$a < \frac{Z_A}{Z_B} \quad \text{επιλεκτικότητα για το ιόν } B^{Z_B^+}$$

3.3 Τύποι ισόθερμων καμπυλών

Οι μορφές των ισόθερμων καμπυλών εκφράζουν την επιλεκτικότητα ως προς το ιόν $A^{Z_A^+}$ και ως προς το ιόν $B^{Z_B^+}$. Οι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων καμπυλών συνοψίζονται στο σχήμα 3-2



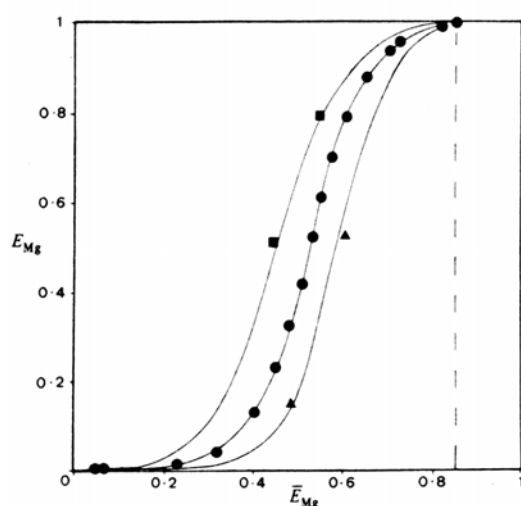
Σχήμα 3-2 Τύποι ισόθερμων καμπυλών



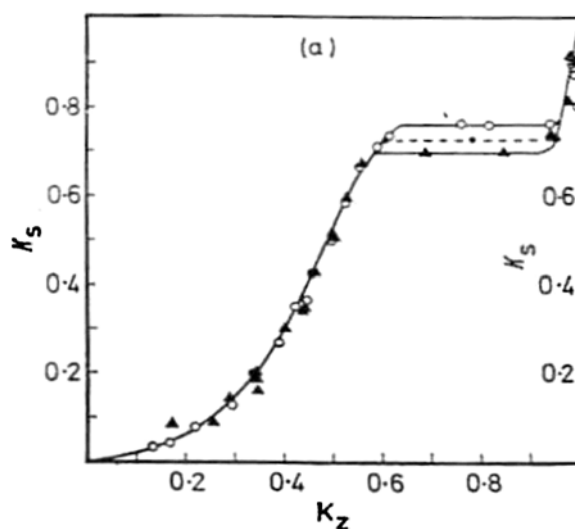
Σχήμα 3-3 Σιγμοειδής ισόθερμη

Η καμπύλη b αναφέρεται σε ιοντοανταλλάκτη ο οποίος δεν εμφανίζει επιλεκτικότητα για κανένα από τα δύο ιόντα στο διάλυμα. Η ισόθερμη καμπύλη a αναφέρεται σε ιοντοανταλλάκτη ο οποίος εμφανίζει σταθερή επιλεκτικότητα για το ιόν $A^{Z_A^+}$ αντί του ιόντος $B^{Z_B^+}$ (Na/Ag σε ζεόλιθο X) (Fletcher και Townsend 1981) Η καμπύλη c δείχνει ιοντοανταλλάκτη με σταθερή επιλεκτικότητα για το ιόν $B^{Z_B^+}$ αντί του ιόντος $A^{Z_A^+}$ (Na/Li σε ζεόλιθο Y) (Sherry 1966).

Επίσης μία άλλη μορφή ισόθερμης καμπύλης είναι η σιγμοειδής (Na/Cs σε φιλλιπσίτη στο σχήμα 3-3) (Adabbo M *et al.* 1999). Ίδιας μορφής ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζουν και οι Pabalan και Bertetti (1994) για ιοντοανταλλαγή Na/Sr σε κλινοπιλόλιθο. Στην ισόθερμη καμπύλη του σχήματος 3-3 παρατηρούμε μεταβολή της επιλεκτικότητας από το ιόν $A^{Z_A^+}$ στο ιόν $B^{Z_B^+}$. Η μεταβολή της επιλεκτικότητας οφείλεται σε διαφορετικούς τύπους θέσεων στον ιοντοανταλλάκτη. Ο συγκεκριμένος ιοντοανταλλάκτης συμπεριφέρεται ως μίγμα δύο διαφορετικών ιοντοανταλλακτών (Helfferich 1992)



Σχήμα 3-4 Ισόθερμες καμπύλες μερικής
ιοντοανταλλαγής



Σχήμα 3-5 Υστέρηση στην ισόθερμη καμπύλη

Η μερική ιοντοανταλλαγή απεικονίζεται από την ισόθερμη καμπύλη του σχήματος 3-4, (Na/Mg σε συνθετικό ζεόλιθο τύπου A) (Franklin και Townsend 1985). Η μορφή της ισόθερμης του σχήματος 3-4 οφείλεται σε δύο παράγοντες:

- ανταλλάξιμες θέσεις στο κρύσταλλο οι οποίες δεν καταλήφθηκαν από το ιόν A^{Z_A+} πιθανόν γιατί έχει μεγαλύτερο μέγεθος από την ανταλλάξιμη θέση (ion-size effects) (Helfferich 1992).
- φαινόμενα στέρησης (volume steric effect), τα οποία έχουν σαν αποτέλεσμα να καταλαμβάνεται ο όγκος των ανταλλάξιμων θέσεων από μικρότερο αριθμό ιόντων σε σχέση με τον αριθμό των θέσεων (Barrer et.al., 1967, Fletcher και Townsend, 1981).

Η ισόθερμη του σχήματος 3-5 περιγράφει φαινόμενα υστέρησης κατά την ιοντοανταλλαγή. Ο ιοντοανταλλάκτης παρουσιάζει δύο κρυσταλλικές φάσεις. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε ανακρυστάλλωση τμημάτων του ιοντοανταλλάκτη κατά τη διάρκεια της ιοντοανταλλαγής (Barrer και Munday, 1971)

3.4 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής

Η μελέτη των θερμοδυναμικών εξισώσεων, οι οποίες απορρέουν από την εφαρμογή των θερμοδυναμικών νόμων, έγινε αρχικά για συστήματα ιδανικών αερίων. Τα συστήματα στα οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της ιοντοανταλλαγής περιλαμβάνουν έναν ιοντοανταλλάκτη ο οποίος είναι βυθισμένος σε αραιό διάλυμα ηλεκτρολυτών. Οι εξισώσεις οι οποίες περιγράφονται παρακάτω έχουν μελετηθεί σε συστήματα τα οποία περιλαμβάνουν ιοντοανταλλάκτες (ζεόλιθους) διεσπαρμένους μέσα σε αραιά υγρά διαλύματα (Kielland 1935).

Ο συντελεστής ενεργής μάζας για την ιοντοανταλλαγή, σύμφωνα με την αντίδραση (3.1), έχει ως εξής:

$$K_m = \frac{A_c^{Z_B} m_B^{Z_A}}{B_c^{Z_A} m_A^{Z_B}} \quad (3.7)$$

Η σχέση (3.7) συνδέεται με τον συντελεστή επιλεκτικότητας ως εξής:

$$a = K_m^{(1/Z_A)} \left(\frac{A_c}{m_A} \right)^{(Z_A - Z_B/Z_A)} \quad (3.8)$$

Ο συντελεστής της επιλεκτικότητας a υπολογίζεται από τη σχέση (3.6) μέσω της ισόθερμης καμπύλης. Έτσι για δεδομένη τιμή A_c υπολογίζεται από τη σχέση (3.8) ο συντελεστής ενεργής μάζας K_m . Ο συντελεστής ενεργής μάζας K_m μπορεί να προσδιοριστεί και από τη σχέση (3.7). Οι τιμές του συντελεστή ενεργής μάζας K_m οι οποίες υπολογίζονται από τις παραπάνω σχέσεις, για δεδομένη τιμή A_c παρουσιάζουν αποκλίσεις οι οποίες οφείλονται στην απόκλιση του συστήματος από την ιδανική κατάσταση. Τα συστατικά του συστήματος (ιόντα, νερό, ιοντοανταλλάκτης) αποκλίνουν από τις ιδανικές τους καταστάσεις.

Ο νόμος του Raoult και ο νόμος του Henry περιγράφουν τη συμπεριφορά ιδανικών διαλυμάτων (Atkins 2000). Ο νόμος του Raoult περιγράφει ικανοποιητικά, σε ένα σύστημα, το συστατικό το οποίο είναι σε περίσσεια (διαλύτης) καθώς το

γραμμομοριακό του κλάσμα τείνει στη μονάδα. Έτσι εάν θεωρήσουμε το νόμο του Raoult για το ιόν Α έχουμε $a_A = \gamma_A \chi_A$. Όπου a_A είναι η ενεργότητα του ιόντος, γ_A είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος και χ_A είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του ιόντος. Όταν το χ_A τείνει στη μονάδα τότε και το γ_A τείνει στη μονάδα και a_A γίνεται ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα.

Ο νόμος του Henry ισχύει σε ένα σύστημα για το συστατικό το οποίο απαντά σε μικρή συγκέντρωση. Έτσι για το ιόν Α το οποίο είναι σε μικρή συγκέντρωση ισχύει $a_A = \gamma_A \chi_A$. Όταν το γραμμομοριακό κλάσμα χ_A τείνει στο μηδέν τότε ο συντελεστής ενεργότητας γ_A τείνει στη μονάδα και η ενεργότητα του ιόντος a_A γίνεται ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα.

Θεωρούμε ιδανικά τα διαλύματα στα οποία ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος ισούται με τη μονάδα.

Στα συστήματα, τα οποία μελετώνται στη παρούσα εργασία σαν ιδανικά διαλύματα θεωρούνται αυτά τα οποία υπακούουν στο νόμο του Henry. Έτσι ιδανικό θεωρείται το διάλυμα στο οποίο το ιόν Α είναι σε μικρή συγκέντρωση (αραιό διάλυμα) διότι τότε στη σχέση $a_{A(s)} = \gamma_A \chi_A$ έχουμε $a_{A(s)} = \chi_A$ ενώ $A_s \rightarrow 0$. Τα παραπάνω περιγράφονται ως εξής: όταν το γραμμομοριακό κλάσμα χ_A τείνει στο μηδέν τότε ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος στο διάλυμα γ_A τείνει στη μονάδα και η ενεργότητα του ιόντος $a_{A(s)}$ γίνεται ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα.

Σαν ιδανικός ιοντοανταλλάκτης θεωρείται εκείνος ο οποίος υπακούει στο νόμο του Raoult. Σύμφωνα με τον παραπάνω νόμο ο ιοντοανταλλάκτης απαντά στην ομοϊοντική μορφή και βυθίζεται σε ένα απείρως αραιό διάλυμα του ίδιου ιόντος. Έτσι για το ιόν A^{Z_A+} στον ιοντοανταλλάκτη σε ιδανική κατάσταση $A_c = a_{A(c)} = f_A = 1$. Όταν το γραμμομοριακό κλάσμα χ_A τείνει στην μονάδα τότε ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος στο στερεό (ιοντοανταλλάκτης) f_A τείνει στη μονάδα και η ενεργότητα του ιόντος στον ιοντοανταλλάκτη $a_{A(c)}$ γίνεται ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα.

Το νερό το οποίο υπάρχει στα συστήματα τα οποία μελετάμε βρίσκεται στο διάλυμα και στο εσωτερικό του ιοντοανταλλάκτη. Το χημικό δυναμικό του νερού θεωρείται ίδιο σε όλες τις φάσεις του (στερεή, υγρή και αέρια)

$$\mu_{w(v)} = \mu_{w(s)} = \mu_{w(c)} \quad (3.9)$$

όπου

$\mu_{w(v)}$ χημικό δυναμικό του νερού στους υδρατμούς

$\mu_{w(s)}$ χημικό δυναμικό του νερού στο διάλυμα

$\mu_{w(c)}$ χημικό δυναμικό του νερού στον κρύσταλλο

Η σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας εκφράζεται ως:

$$K_a = \frac{\alpha_{A(c)}^{z_B} \alpha_{B(s)}^{z_A}}{\alpha_{B(c)}^{z_A} \alpha_{A(s)}^{z_B}} \quad (3.10)$$

και επομένως:

$$K_a = \frac{A_c^{z_B} f_A^{z_B} m_B^{z_A} \gamma_B^{z_A}}{B_c^{z_A} f_B^{z_A} m_A^{z_B} \gamma_A^{z_B}} \quad (3.11)$$

όπου:

$a_{A(c)}^{z_B}$ είναι η ενεργότητα του ιόντος A^{z_A+} στον ιοντοανταλλάκτη

$\gamma_B^{z_A}, \gamma_A^{z_B}$ είναι οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων B^{z_B+}, A^{z_A+} στο διάλυμα όταν το διάλυμα περιέχει μόνο το κάθε ιόν χωριστά.

$f_B^{z_A}, f_A^{z_B}$ είναι οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων B^{z_B+}, A^{z_A+} στον ιοντοανταλλάκτη όταν αυτός είναι ομοϊοντικός σε κάθε ιόν χωριστά.

Η σχέση (3.10) αναφέρεται στη (molal) μοριακή σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας (Helfferich 1992). Για τον υπολογισμό της παραπάνω σχέσης θεωρούμε τα εξής:

- Η κατάσταση αναφοράς του διαλύματος είναι ένα αραιό διάλυμα στο οποίο οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων A και B είναι ίσοι με τη μονάδα και σαν πρότυπη κατάσταση είναι το διάλυμα με συγκέντρωση 1M.

- Η κατάσταση αναφοράς του ιοντοανταλλάκτη είναι ένα αραιό στερεό διάλυμα ενώ το διάλυμα των πόρων είναι επίσης ένα αραιό διάλυμα. Η πρότυπη κατάσταση είναι το διάλυμα με συγκέντρωση 1M.

Η σχέση (3.11) αναφέρεται στην διορθωμένη (rational) σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας, στην οποία οι πρότυπες καταστάσεις αναφοράς των συστατικών του συστήματος (ιοντοανταλλάκτης-νερό-ανταλλάξιμα ιόντα) λαμβάνονται υπόψη ως εξής:

- Το διάλυμα ακολουθεί το νόμο του Henry.
- Ο ιοντοανταλλάκτης ακολουθεί το νόμο του Raoult.
- Το χημικό δυναμικό του νερού είναι το ίδιο για όλες τις φάσεις στις οποίες βρίσκεται (βλέπε σχέση 3.9).

Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής θα γίνεται χρήση της διορθωμένης σταθεράς θερμοδυναμικής ισορροπίας (σχέση 3.11)

Από τις σχέσεις (3.11), (3.7) έχουμε:

$$K_a = K_m \Gamma \frac{f_A^{Z_B}}{f_B^{Z_A}} \quad (3.12)$$

όπου Γ είναι ο λόγος των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων $B^{Z_B^+}$, $A^{Z_A^+}$ όταν βρίσκονται στο διάλυμα το κάθε ένα χωριστά:

$$\Gamma = \frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}} \quad (3.13)$$

Όπως παρατηρούμε από τον τύπο (3.12) ο υπολογισμός της σταθεράς θερμοδυναμικής ισορροπίας περιλαμβάνει δύο διορθώσεις α) διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα και β) διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων τα οποία βρίσκονται στον ιοντοανταλλάκτη.

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την ιοντοανταλλαγή κάθε γραμμοϊσοδυνάμου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{Z_A Z_B} \ln K_a \quad (3.14)$$

Ο υπολογισμός της παραπάνω σχέσης προϋποθέτει ότι τα προϊόντα και τα αντιδρώντα της αντίδρασης (3.1) βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους. Επίσης υποθέτουμε ότι τα αντιδρώντα αντιδρούν πλήρως για τη παραγωγή των προϊόντων.

3.4.1 Διόρθωση ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα

Στη σχέση (3.13) οι τιμές των $\gamma_A^{Z_B} \gamma_B^{Z_A}$, δεν μπορούν να υπολογιστούν πειραματικά διότι τα κατιόντα βρίσκονται στο διάλυμα πάντα με τη παρουσία ανιόντων. Ο συντελεστής της μέσης γραμμομοριακής ενεργότητας των αλάτων $A_m X_n, B_d X_f$ δίνεται από την παρακάτω σχέση (Robinson και Stokes 1970) :

$$\gamma_{\pm(AX)} = (\gamma_A^{Z_X} \gamma_X^{Z_A})^{\frac{1}{Z_A + Z_X}} \quad (3.15)$$

και αντίστοιχα για το ιόν B

$$\gamma_{\pm(BX)} = (\gamma_B^{Z_X} \gamma_X^{Z_B})^{\frac{1}{Z_B + Z_X}} \quad (3.16)$$

Οι δείκτες m, n και d, f αναφέρονται στη στοιχειομετρία των αλάτων και παραλείπονται για την απλοποίηση των σχέσεων (3.15), (3.16).

Ο συνδιασμός των σχέσεων (3.15), (3.16) και (3.13) μας δίνει τα παρακάτω

$$\Gamma = (\gamma_{\pm(BX)})^{\frac{Z_A(Z_B + Z_X)}{Z_X}} \cdot (\gamma_{\pm(AX)})^{\frac{Z_B(Z_A + Z_X)}{Z_X}} \quad (3.17)$$

Η σχέση (3.17) μας δίνει το λόγο Γ για τα άλατα $A_m X_n$, $B_d X_f$ στην καθαρή μορφή τους σε χωριστά διαλύματα. Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής έχουμε διαλύματα τα οποία περιέχουν και τα δύο άλατα. Απαιτείται ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας των αλάτων σε διαλύματα τα οποία περιέχουν και τα δύο άλατα. Για το μίγμα των δύο αλάτων δίνεται ο παρακάτω τύπος (Glueckauf, 1949)

$$\log \gamma_{(\pm AX)}^{(BX)} = \log \gamma_{\pm(AX)} - \left(\frac{m_B}{4I} \right) \left\{ \kappa_1 \log \gamma_{\pm(AX)} - \kappa_2 \log \gamma_{\pm(BX)} - \frac{\kappa_3}{(1+I^{-1/2})} \right\} \quad (3.18)$$

$$\log \gamma_{(\pm BX)}^{(AX)} = \log \gamma_{\pm(BX)} - \left(\frac{m_A}{4I} \right) \left\{ \kappa_4 \log \gamma_{\pm(BX)} - \kappa_5 \log \gamma_{\pm(AX)} - \frac{\kappa_6}{(1+I^{-1/2})} \right\} \quad (3.19)$$

όπου k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6 είναι σταθερές και έχουμε (Dyer et al. 1981):

$$k_1 = Z_B(2Z_B - Z_A + Z_X)$$

$$k_2 = Z_A(Z_B + Z_X)^2(Z_A + Z_X)^{-1}$$

$$k_3 = 0.5[Z_A Z_B Z_X (Z_A - Z_B)^2 (Z_A + Z_X)^{-1}]$$

$$k_4 = Z_A(2Z_A - Z_B + Z_X)$$

$$k_5 = Z_B(Z_A + Z_X)^2(Z_B + Z_X)^{-1}$$

$$k_6 = 0.5[Z_A Z_B Z_X (Z_B - Z_A)^2 (Z_B + Z_X)^{-1}]$$

όπου I είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$I = 0.5 \sum_i m_i Z_i^2 \quad (3.20)$$

Στη σχέση (3.20) m είναι η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα (mol/dm) και Z είναι το σθένος του κάθε ιόντος.

Οι τιμές των $\gamma_{\pm(AX)}$, $\gamma_{\pm(BX)}$ αναφέρονται στα άλατα AX , BX στην καθαρή τους μορφή σε διαλύματα τα οποία έχουν την ίδια ιοντική ισχύ με αυτή των διαλυμάτων τα οποία χρησιμοποιούμε για την εξαγωγή των πειραματικών δεδομένων. Οι τιμές των $\gamma_{\pm(AX)}$,

$\gamma_{\pm(BX)}$ δίνονται στη βιβλιογραφία για διαλύματα ορισμένης ιοντικής ισχύος (Robinson και Stokes, 1970)

Σε περιπτώσεις για τις οποίες τα βιβλιογραφικά δεδομένα δεν καλύπτουν τις τιμές των συντελεστών ενεργότητας για την ιοντική ισχύ με την οποία πραγματοποιούμε τα πειράματα τότε κάνουμε χρήση της σχέσης Debye-Huckel στην οποία έχουμε τα εξής (Dyer 1981)

$$\text{Log} \gamma_{\pm(AX)} = \frac{-A|z_A z_B| \sqrt{I}}{(I + Ba\sqrt{I})} + bI \quad (3.21)$$

$$\text{όπου } A = \sqrt{\frac{2\pi L}{1000}} \frac{e^3}{2.303 (4\pi\epsilon\kappa T)^{\frac{3}{2}}}$$

$$B = \left(\frac{Le^2}{(500 \epsilon\kappa T)^{\frac{1}{2}}} \right)$$

L σταθερά Avogadro

e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου

ϵ διηλεκτρική σταθερά

a, b είναι παράμετροι, οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν από ένα σύστημα δύο εξισώσεων με τη χρήση της σχέσης (3.21) για ζεύγη βιβλιογραφικών τιμών γ_{AX} και I.

Μία απλούστερη μορφή της εξίσωσης (3.21) δίνεται από τον Guntelberg(1926) για ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασία 25°C και διαλύματα ιοντικής ισχύος έως $I < 0,1$. Η σχέση 3.21 γίνεται

$$\log \gamma_{\pm AX} = \frac{A|z_A z_X| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.21\alpha)$$

Εάν η ιοντοανταλλαγή γίνεται μεταξύ ιόντων διαφορετικού σθένους τότε αντικαθιστούμε στις σχέσεις (3.18), (3.19) την ιοντική ισχύ I με το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο διάλυμα A_s .

Συνοψίζοντας, για τον υπολογισμό του λόγου Γ , ο οποίος εισάγει τη διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα, πρέπει να υπολογίσουμε τις γραμμομοριακές ενεργότητες των αλάτων των αντίστοιχων ιόντων σε μικτά διαλύματα AX, BX.

Ο συντελεστής επιλεκτικότητας ή συντελεστής Kielland (K_c) ορίζεται ως εξής:

$$K_c = K_m \Gamma \quad (3.22)$$

Η σχέση (3.22) μας δίνει τελικά έναν διορθωμένο συντελεστή ενεργούς μάζας κατά την ιοντοανταλλαγή.

Από τις σχέσεις (3.12), (3.22) προκύπτει

$$K_a = K_c \left(\frac{f_A^{Z_B}}{f_B^{Z_A}} \right) \quad (3.23)$$

3.4.ii Διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο στερεό

Η διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο στερεό στηρίζεται στην εξίσωση Gibbs-Duhem, η οποία χρησιμοποιήθηκε από τους Gaines και Thomas. Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο, στην κατάσταση ισορροπίας το χημικό δυναμικό για όλες τις φάσεις του νερού είναι το ίδιο (σχέση 3.9).

Επίσης από τον ορισμό του χημικού δυναμικού για σταθερή θερμοκρασία και πίεση γνωρίζουμε ότι:

$$\mu_W(c) = \mu_W(c)^\ominus + RT \ln a_W(c) \quad (3.24)$$

Για τα ιόντα A,B, το χημικό δυναμικό είναι ίσο για όλες τις φάσεις των ιόντων (στερεή και υγρή)

$$\mu_A(s) = \mu_A(c) = \mu_A(c)^\ominus + RT \ln a_A(c) = \mu_A(c)^\ominus + RT \ln A_c f_A \quad (3.25)$$

$$\mu_B(s) = \mu_B(c) = \mu_B(c)^\ominus + RT \ln a_B(c) = \mu_B(c)^\ominus + RT \ln B_c f_B \quad (3.26)$$

όπου

$a_W(c)$ είναι η ενεργότητα του νερού στον ιοντοανταλλάκτη.

$\mu_W(c)$ είναι το χημικό δυναμικό του νερού στον ιοντοανταλλάκτη.

$\mu_W(c)^\ominus$ είναι το χημικό δυναμικό του νερού στην πρότυπη κατάσταση*

Αντίστοιχα με τα παραπάνω είναι και τα σύμβολα για $\mu_A(c), \mu_A(c)^\ominus, \mu_B(c), \mu_B(c)^\ominus$

Για ισόθερμες μεταβολές σε κατάσταση ισορροπίας έχει οριστεί η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως

$$G = H - TS \quad (3.27)$$

Για απειροστές μεταβολές έχουμε

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3.28)$$

αντικαθιστώντας όπου dH με

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (3.29)$$

έχουμε

$$dG = Vdp - SdT \quad (3.30)$$

Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού είναι η μερική γραμμοριακή συνάρτηση Gibbs

$\mu_A = \frac{dG}{dn_A}$ (όπου n_a αριθμός γραμμομορίων και μ_a χημικό ισοδύναμο). Για ένα μείγμα

* Πρότυπη κατάσταση είναι η υποθετική κατάσταση στην οποία η ουσία είναι καθαρή σε 1 Atm πίεση και θερμοκρασία 25° C

συστατικών η ολική συνάρτηση Gibbs δίνεται από τη παρακάτω σχέση (Atkins, 1989)

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (3.31)$$

Σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία η σχέση (3.30) οδηγεί στην εξίσωση Gibbs-Duhem η οποία εκφράζει το γεγονός ότι οι μεταβολές των χημικών δυναμικών μείγματος είναι αλληλοεξαρτώμενες, έτσι ισχύουν τα παρακάτω

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.32)$$

όπου

n_i : αριθμός γραμμομορίων

$d\mu_i$: μεταβολή του χημικού δυναμικού για απειροστή μεταβολή της σύστασης.

Για να ισχύει η σχέση (3.32) θα πρέπει να μην παρουσιάζεται απορρόφηση άλατος στο σύστημα, δηλαδή όλες οι ανταλλάξιμες θέσεις του ιοντοανταλλάκτη είναι διαθέσιμες.

Από τις σχέσεις (3.25), (3.26), (3.27) και (3.32) προκύπτει το παρακάτω άθροισμα

$$n_w RT d \ln a_w(c) + n_A RT d \ln A_c f_A + n_B RT d \ln B_c f_B = 0 \quad (3.33)$$

Πολλαπλασιάζοντας με τον παράγοντα $\frac{z_A z_B}{z_A n_A + z_B n_B}$ εισάγουμε στη σχέση (3.33) το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στον ιοντοανταλλάκτη (A_c , B_c). Λαμβάνοντας υπόψη ότι $A_c + B_c = 1$ έχουμε

$$n_w z_A z_B d \ln a_w(c) + z_B A_c d \ln A_c f_A + z_A B_c d \ln B_c f_B = 0 \quad (3.34)$$

Μετασχηματισμός της παραπάνω σχέσης οδηγεί στην

$$n_w z_A z_B d \ln a_w(c) + z_B d A_c + z_A d B_c + A_c d \ln f_A^{z_B} + B_c d \ln f_B^{z_A} = 0 \quad (3.35)$$

Λογαριθμώντας τη σχέση (3.23) έχουμε

$$\ln K_a = \ln K_c + \ln f_A^{z_B} - \ln f_B^{z_A} \quad (3.36)$$

και

$$0 = d \ln K_c + d \ln f_A^{z_B} - d \ln f_B^{z_A} \quad (3.37)$$

Συνδυάζοντας τη σχέση (3.35) και τη σχέση (3.37) έχουμε μαθηματικές εκφράσεις για τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας f_A f_B των ιόντων στο στερεό.

$$d \ln f_B^{z_A} = -(z_B - z_A) dA_c - A_c d \ln K_c - n_w z_A z_B d \ln a_w(c) \quad (3.38)$$

$$d \ln f_A^{z_B} = (z_B - z_A) dB_c - B_c d \ln K_c - n_w z_A z_B d \ln a_w(c) \quad (3.39)$$

Υπολογίζουμε τα ολοκληρώματα των παραπάνω σχέσεων (3.38), (3.39) (Gaines & Thomas 1953) μεταξύ των τιμών στην πρότυπη κατάσταση και την πειραματική για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στον ιοντοανταλλάκτη. Θεωρούμε ότι η ενεργότητα του νερού στον ιοντοανταλλάκτη είναι αμελητέα (Barrer & Klinowski 1974). Εάν θεωρήσουμε την ενεργότητα του νερού αμελητέα τότε $f_A^{z_B} = 1$ όταν $A_c = 1$ ακόμα και όταν υπάρχουν και άλλα ιόντα στο διάλυμα (Fletcher και Townsend 1981)

Η ολοκλήρωση των παραπάνω σχέσεων (3.38) και (3.39) οδηγεί στις παρακάτω σχέσεις

$$\ln f_B^{z_B} = -(z_B - z_A) A_c + A_c \ln K_c^{(A_c)} - \int_0^{A_c} \ln K_c dA_c \quad (3.40)$$

$$\ln f_A^{z_B} = (z_B - z_A) B_c - \ln K_c^{(A_c)} + A_c \ln K_c^{(A_c)} + \int_{A_c}^1 \ln K_c dA_c \quad (3.41)$$

όπου $\ln K_c^{(A_c)}$ είναι η τιμή του συντελεστή Kielland για τη τιμή A_c .

Η αντικατάσταση των σχέσεων (3.40) και (3.41) στη σχέση (3.23) μας δίνει τη παρακάτω σχέση.

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c dA_c \quad (3.42)$$

Η σχέση (3.42) μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της σταθεράς της θερμοδυναμικής ισορροπίας γραφικά από διάγραμμα $\ln K_c / A_c$.

3.4.iii Υπολογισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων για μερική ιοντοανταλλαγή

Οι θερμοδυναμικές εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση ισορροπίας του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής, ισχύουν σε συστήματα τα οποία μπορούν να οδηγηθούν σε πλήρη εξέλιξη της αντίδρασης δηλαδή στην πλήρη αντικατάσταση του ιόντος B (co-ion) από το ιόν A (counter-ion). Στα περισσότερα συστήματα τα οποία μελετώνται παρατηρείται μερική και όχι πλήρης ιοντοανταλλαγή (Sherry 1966, Moirou *et al.*, 2000).

Η μερική ιοντοανταλλαγή σε συστήματα ιοντοανταλλάκτη -διάλυμα αποτελεί ένδειξη για τρία κυρίως φαινόμενα (Barrer *et al.*, 1973)

- Το σύστημα έφτασε σε «ψευδο-ισορροπία». Το σύστημα έχει φτάσει σε ένα σημείο στο οποίο η ταχύτητα της αντίδρασης έχει μειωθεί και παρατηρείται φαινομενική στασιμότητα. Εάν το σύστημα παραμείνει για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να αντιδράσει τότε παρατηρείται μεταβολή στην επιλεκτικότητα η οποία δεν είναι αναστρέψιμη για το χρονικό διάστημα το οποίο εκτελούμε στο πείραμα. Θερμοδυναμική μελέτη δεν εφαρμόζεται σε αυτή τη περίπτωση.
- Η «πραγματική» ισορροπία επιτυγχάνεται σύντομα αλλά η ιοντοανταλλαγή δεν είναι πλήρης για το εισερχόμενο ιόν A (counter-ion). Το σημείο στο οποίο καταλήγει η ιοντοανταλλαγή δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι

αντιστρέψιμο. Η θερμοδυναμική μελέτη είναι δυνατή χρησιμοποιώντας κανονικοποιημένες τιμές.

- Η «πραγματική» ισορροπία επιτυγχάνεται σύντομα αλλά η ιοντοανταλλαγή δεν είναι πλήρης για το εισερχόμενο ιόν A (counter-ion). Το σημείο στο οποίο σταματάει η ιοντοανταλλαγή εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι αντιστρέψιμο.

Η κανονικοποίηση των τιμών των ισοδύναμων κλασμάτων των ιόντων στο διάλυμα γίνεται πολλαπλασιάζοντας κάθε τιμή με τον παράγοντα κανονικοποίησης f_N

$$f_N = \frac{1}{A_{c(\max)}} \quad (3.43)$$

Έτσι οι κανονικοποιημένες A_c^N έχουν ως εξής

$$A_c^N = f_N A_c \quad (3.44)$$

Επίσης

$$B_c^N = 1 - A_c^N \quad (3.45)$$

Τα ιόντα τα οποία δεν ανταλλάσσονται με το εισερχόμενο ιόν θεωρούνται μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος. Για την θερμοδυναμική μελέτη των κανονικοποιημένων τιμών οι πρότυπες καταστάσεις παραμένουν αμετάβλητες. Το στοιχείο το οποίο αλλάζει είναι η μέγιστη τιμή της ιοντοανταλλαγής την οποία λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς. Μέγιστη τιμή της ιοντοανταλλαγής θεωρείται η τιμή η οποία επιτυγχάνεται με το ιόν A (counter-ion) και όχι αυτή η οποία επιτυγχάνεται με το ιόν B (co-ion).

Οι σχέσεις (3.40), (3.41) και (3.42) μπορούν να εφαρμοσθούν και με τη χρήση των κανονικοποιημένων τιμών των $K_c^N A_c^N B_c^N$. Έτσι οι (3.40), (3.41) και (3.42) μετασχηματίζονται ως εξής:

$$\ln f_B^{Z_B} = -(z_B - z_A)A_c^N + A_c^N \ln K_c^{N(A_c)} - \int_0^{A_c^N} \ln K_c^N dA_c^N \quad (3.46)$$

$$\ln f_A^{Z_B} = (z_B - z_A)B_c^N - \ln K_c^{N(A_c)} + A_c^N \ln K_c^{N(A_c)} + \int_{A_c^N}^1 \ln K_c^N dA_c^N \quad (3.47)$$

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c^N dA_c^N \quad (3.48)$$

Η ιδανική κατάσταση για τον ιοντοανταλλάκτη στο ιόν A(counter-ion) δεν αναφέρεται πλέον στην μορφή την οποία έχουν αντικατασταθεί από το ιόν A όλες οι δυνατές θέσεις. Σαν ιδανική κατάσταση λαμβάνεται αυτή στην οποία το ιόν B έχει καταλάβει συνολικά όλες τις θέσεις στον ιοντοανταλλάκτη.

3.5 Επίδραση της ενεργότητας του νερού και της προσρόφησης αλάτων στη θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής.

Στη θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής δύο ιόντων (δυναμικό σύστημα) παραλείπεται ο υπολογισμός της ενεργότητας του νερού καθώς και η επίδραση της προσρόφησης αλάτων (δηλαδή κατιόντα και ανιόντα) από τον ιοντοανταλλάκτη.

Οι Gaines και Thomas έθεσαν δύο επιπλέον όρους στον υπολογισμό της σταθεράς της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Έτσι η σχέση (3.42) γίνεται

$$\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c dA_c + \Delta + \psi \quad (3.49)$$

Οι όροι Δ και ψ αναφέρονται αντίστοιχα στην ενεργότητα του νερού και στην προσρόφηση αλάτων στον ιοντοανταλλάκτη.

Η προσρόφηση αλάτων στον ιοντοανταλλάκτη είναι αμελητέα για συγκεντρώσεις μικρότερες από 1 mole/l (Barrer και Walker 1964)

Ο όρος Δ δίνεται από τη σχέση (Barrer και Klinowski 1974)

$$\Delta = -z_A z_B [n_w^{-A} \ln a_w^{(\alpha)} + n_w^{-AB} \ln \frac{a_w^{(b)}}{a_w^{(a)}} - n_w^{-B} \ln a_w^{(b)}] \quad (3.50)$$

Όπου:

n_w^{-A} , n_w^{-B} είναι οι μέσες τιμές των γραμμομορίων νερού στον ομοιοντικό ιοντοανταλλάκτη A και B αντίστοιχα

n_w^{-AB} είναι η μέση τιμή των γραμμομορίων νερού όταν ο ιοντοανταλλάκτης μεταπίπτει από την ομοιοντική μορφή A στην ομοιοντική μορφή B.

$a_w^{(a)}$, $a_w^{(b)}$ είναι οι ενεργότητες του νερού στον ομοιοντικό ιοντοανταλλάκτη A και B αντίστοιχα.

Όταν η ιοντοανταλλαγή πραγματοποιείται σε αραιό διάλυμα τότε ο όρος $\ln \frac{a_w^{(b)}}{a_w^{(a)}}$ τείνει στο μηδέν έτσι η σχέση (3.50) μετασχηματίζεται ως εξής:

$$\Delta = -z_A z_B [n_w^{-A} - n_w^{-B}] \ln a_w \quad (3.51)$$

Οι τιμές του όρου Δ υπολογίστηκαν (Barrer και Klinowski 1974) και θεωρήθηκαν αμελητέες σε κανονικότητες διαλυμάτων έως και 1 N. Συγκρίνοντας τα σφάλματα τα οποία υπολογίστηκαν σε συστήματα ιοντοανταλλαγής $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ (± 60 cal/greq) (Barrer *et al* 1963) με τα σφάλματα τα οποία εισάγονται θεωρώντας τον όρο Δ αμελητέο ± 0.514 cal/greq βλέπουμε ότι το δεύτερο σφάλμα είναι μικρότερο κατά δύο τάξεις μεγέθους.

Η σταθερά χημικής ισορροπίας K_a υπολογίζεται και στην παρούσα εργασία χωρίς να ληφθούν υπόψη οι όροι Δ και ψ .

3.6 Συνοψίζοντας τους υπολογισμούς για την θερμοδυναμική μελέτη ενός συστήματος ιοντοανταλλάκτη-διάλυμα

Συνοπτικά, η σειρά των υπολογισμών οι οποίοι πρέπει να γίνουν ώστε να υπολογισθεί η σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας και η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής έχει ως εξής.

- Οι διορθώσεις της ενεργότητας των ιόντων στο στερεό και στο διάλυμα μας έδωσαν τις σχέσεις (3.23), (3.40) και (3.41). Ο συνδυασμός των παραπάνω σχέσεων μας δίνει την τελική σχέση υπολογισμού της διορθωμένης σταθεράς θερμοδυναμικής ισορροπίας: $\ln K_a = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c dA_c$
- Για τον υπολογισμό της παραπάνω σχέσης πρέπει να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα $\int_0^1 \ln K_c dA_c$. Αυτό γίνεται εφόσον σχεδιαστεί ένα διάγραμμα $\ln K_c / A_c$.
- Ο υπολογισμός του συντελεστή Kielland, K_c , γίνεται για κάθε τιμή A_c σύμφωνα με τη σχέση (3.22): $K_c = K_m \Gamma$
- Ο λόγος των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα Γ και ο συντελεστής ενεργής μάζας K_m υπολογίζονται από τις σχέσεις (3.13) και (3.7).
- Για τον υπολογισμό του λόγου Γ πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων $\gamma_{(\pm AX)}^{(BX)}$ και $\gamma_{(\pm BX)}^{(AX)}$ οι οποίοι αναφέρονται στα ιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα παρουσία και των αντίστοιχων ανιόντων τους.
- Ο υπολογισμός των παραπάνω ενεργοτήτων απαιτεί τον υπολογισμό της ιοντικής ισχύος από τη σχέση (3.20). Η ιοντική ισχύς μας παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας κάθε ιόντος γ_{AX}, γ_{BX} παρουσία του αντίστοιχου ανιόντος από τη σχέση (3.21).
- Τέλος εφόσον από τα παραπάνω υπολογίσουμε την σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας μπορούμε να υπολογίσουμε και την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^0 από τη σχέση (3.14).

3.7 Πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής σε μεταβολές της κανονικότητας N του διαλύματος

Τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία εξάγονται από πειράματα ιοντοανταλλαγής σε δυαδικά συστήματα (δύο κατιόντα στο διάλυμα) μας παρέχουν τη δυνατότητα υπολογισμού της σταθεράς της ισορροπίας K_a καθώς και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της ιοντοανταλλαγής. Η σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του διαλύματος στο οποίο υπολογίστηκε. Έτσι από την τιμή της θερμοδυναμικής σταθεράς, η οποία υπολογίστηκε από ένα σύνολο πειραματικών αποτελεσμάτων για ορισμένη κανονικότητα διαλύματος καθώς και ορισμένη θερμοκρασία, είναι δυνατόν να κατασκευάσουμε τις ισόθερμες καμπύλες και για άλλες τιμές της κανονικότητας του διαλύματος.

Οι Barrer και Klinowski (1974) έδειξαν ότι οι συντελεστές ενεργότητας του ιόντος στον ιοντοανταλλάκτη f_A, f_B μεταβάλλονται ανάλογα τη συγκέντρωση του διαλύματος το οποίο μετέχει στο σύστημα, χωρίς όμως να μεταβάλλεται ο λόγος των παραπάνω συντελεστών.

Οι μαθηματικές εκφράσεις των συντελεστών ενεργότητας f_A, f_B δίνονται παρακάτω έχοντας συμπεριλάβει στον υπολογισμό τους και την ενεργότητα του νερού (Gaines και Thomas 1953)

$$\ln f_B^{Z_B} = -(z_B - z_A)A_c + A_c \ln K_c^{(A_c)} - \int_0^{A_c} \ln K_c dA_c + z_A z_B \left[\int_{a_w^{(A_c)}}^{a_w^{(b)}} n_w^{AB} d \ln a_w - \int_1^{a_w^{(b)}} n_w^B d \ln a_w \right] \quad (3.51)$$

$$\ln f_A^{Z_A} = (z_B - z_A)B_c - \ln K_c^{(A_c)} + A_c \ln K_c^{(A_c)} + \int_{A_c}^1 \ln K_c dA_c - z_A z_B \left[\int_1^{a_w^{(a)}} n_w^A d \ln a_w + \int_{a_w^{(a)}}^{a_w^{(A_c)}} n_w^{AB} d \ln a_w \right] \quad (3.52)$$

Διαιρώντας τις εξισώσεις (3.51), (3.52) οι οποίες μας δίνουν τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων στον ιοντοανταλλάκτη έχουμε την παρακάτω μαθηματική σχέση.

$$\ln \left[\frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}} \right] = (z_B - z_A) - \ln K_c^{A_c} + \int_0^1 \ln K_c dA_c + \Delta \quad (3.53)$$

Λόγω της σχέσης (3.47) η (3.53) γίνεται

$$\ln \left[\frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}} \right] = \ln K_a - \ln K_c^{A_c} + \Delta \quad (3.54)$$

Από τη παραπάνω σχέση συμπεραίνουμε ότι ο λόγος $\frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}}$ είναι ανεξάρτητος από την μεταβολή της κανονικότητας του διαλύματος το οποίο μετέχει στο σύστημα. Το παραπάνω συμπέρασμα ισχύει διότι ο όρος Δ θεωρείται αμελητέος (βλέπε σελ. 61) (Barrer και Klinowski, 1974). Επίσης και η προσρόφηση αλάτων στον κρύσταλλο του ιοντοανταλλάκτη θεωρείται αμελητέα σε χαμηλές κανονικότητες του διαλύματος το οποίο μετέχει στο σύστημα (Barrer και Walker, 1964). Από τις παραπάνω παρατηρήσεις στην έκφραση (3.54) συμπεραίνουμε ότι για δεδομένη τιμή A_c έχουμε σταθερό λόγο $\frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}}$ ο οποίος είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Από τις σχέσεις (3.7) και (3.12) προκύπτει ότι

$$\left(\frac{m_B^{z_A}}{m_A^{z_B}} \right) \Gamma = \left[\frac{K_a f_B^{z_A}}{f_A^{z_B}} \right] \frac{(1 - A_c)^{z_A}}{A_c^{z_B}} = \text{σταθερό (Loizidou, 1982)}$$

Επίσης οι τιμές της ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα για τις περιεκτικότητες των διαλυμάτων των συστημάτων των οποίων θέλουμε να προβλέψουμε τη συμπεριφορά πρέπει να είναι γνωστές. Με τα παραπάνω δεδομένα μπορούμε να υπολογίσουμε το λόγο $\frac{m_B^{z_A}}{m_A^{z_B}}$ για διαφορετικές αναλογίες των ιόντων A^{z_A+}, B^{z_B+} , σε διαφορετικές κανονικότητες του διαλύματος του συστήματος. Για τον υπολογισμό των τιμών m_A

για κάθε τιμή A_c σε ένα εύρος κανονικοτήτων του αρχικού διαλύματος του συστήματος λαμβάνουμε υπόψη την παρακάτω σχέση (Fletcher και Townsend, 1981)

$$z_A m_A + z_B m_B = T_N$$

όπου T_N είναι η κανονικότητα του διαλύματος.

3.8 Πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής σε μεταβολές θερμοκρασίας (T) και πίεσης (P).

Οι τιμές της θερμοδυναμικής ισορροπίας K_a και της ελεύθερης ενέργειας ΔG οι οποίες υπολογίζονται πειραματικά σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, μπορούν να μας οδηγήσουν στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος όταν μεταβάλλεται η πίεση ή η θερμοκρασία.

Από τις σχέσεις (3.28) και (3.29) έχουμε τη σχέση (3.30)

$$dG = Vdp - SdT \quad (3.30)$$

Επίσης σε σταθερή θερμοκρασία έχουμε τη μεταβολή του συστήματος από την πρότυπη κατάσταση ως εξής:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (3.55)$$

Η σχέση (3.31) γίνεται για την πρότυπη κατάσταση των συστατικών

$$d\Delta G^\ominus = \Delta V^\ominus dP - \Delta S^\ominus dT \quad (3.56)$$

όπου

ΔH^\ominus είναι η πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής.

ΔV^\ominus είναι η πρότυπη μεταβολή του όγκου του συστήματος ιοντοανταλλάκτη-διάλυμα-ατμοί (Loizidou, 1982).

Σε σταθερή θερμοκρασία η σχέση (3.56) γίνεται

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial P} \right)_T = \Delta V^\ominus \quad (3.57)$$

επίσης ξέρουμε ότι

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a \quad (3.58)$$

άρα

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ominus}{RT} \quad (3.59)$$

Η παραπάνω έκφραση μας δίνει τη σχέση της σταθεράς θερμοδυναμική ισορροπίας με τη μεταβολή της πίεσης. Σε ιοντοεναλλάκτες όπως οι ζεόλιθοι δεν παρατηρούνται μεταβολές πίεσης οι οποίες επηρεάζουν το σύστημα (Helffferich 1992)

Σε σταθερή πίεση η σχέση (3.56) μας δίνει

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^\ominus \quad (3.60)$$

Μετασχηματίζοντας τη σχέση (3.55) με τη βοήθεια της σχέσης (3.60) έχουμε

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus + T \left(\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} \right)_P \quad (3.61)$$

Επίσης αντικαθιστώντας στη σχέση (3.61) το ΔG^\ominus από τη σχέση (3.58) έχουμε

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (3.62)$$

Η παραπάνω έκφραση μας δίνει τη σχέση της θερμοκρασίας με τη σταθερά της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η χρήση της σχέσης (3.62) μπορεί να θεωρηθεί ως μη εφαρμόσιμη διότι αλλαγές στη θερμοκρασία μπορεί να επιφέρουν αλλαγές στη δομή του ιοντοανταλλάκτη. Οι παραπάνω αλλαγές μας μεταβάλλουν τις πρότυπες καταστάσεις αναφοράς τις οποίες ορίσαμε για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών δεδομένων.

3.9 Υπολογισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων με τη χρήση του κανόνα των τριών

Ο κανόνας των τριών χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών παραμέτρων για αντιδράσεις οι οποίες σχετίζονται μεταξύ τους μέσω κατάλληλων προσθέσεων και αφαιρέσεων. Έτσι εάν έχουμε υπολογίσει τις παραμέτρους K_a , ΔG° για την ιοντοανταλλαγή Cs/Na και K/Na για ένα συγκεκριμένο ιοντοανταλλάκτη τότε μπορούμε να υπολογίσουμε τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της ιοντοανταλλαγής Cs/K για τον ίδιο ιοντοανταλλάκτη.

Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων της ιοντοανταλλαγής $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^+$ χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι των ιοντοανταλλαγών $\text{Cd}^{2+}/\text{Na}^+$ και $\text{Pb}^{2+}/\text{Na}^+$ σε μορντενίτη (Townsend, et al 1983). Ομοίως υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής στοιχείων μεταπτώσεως (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) (Barrer & Townsend 1976).

Σε περιπτώσεις στις οποίες έχουμε μερική ιοντοανταλλαγή, δεν είναι δυνατή η χρήση του κανόνα των τριών. Αιτία των παραπάνω θεωρείται η διαφορά των προτύπων καταστάσεων αναφοράς για κάθε ζεύγος ιοντοανταλλαγής (Townsend, et al., 1983). Εφαρμογή του κανόνα των τριών θα μπορούσαμε να έχουμε σε περιπτώσεις στις οποίες η μερική ιοντοανταλλαγή φτάνει στο ίδιο ποσοστό και για τα δύο ζεύγη του κανόνα των τριών.

3.10 Αξιολόγηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι δυνατός εφόσον είναι αντιστρέψιμο το φαινόμενο. Το σύστημα θα πρέπει κάτω από οποιαδήποτε αναλογία των ιόντων στο διάλυμα και στον ιοντοανταλλάκτη (διατηρώντας σταθερή την κανονικότητα) να καταλήγει στην ισορροπία την οποία έχουμε ήδη εντοπίσει. Πολλά

θερμοδυναμικά δεδομένα παρουσιάζονται χωρίς τον προσδιορισμό αντιστρόφων σημείων στην ισόθερμη καμπύλη. Τα πειράματα υπολογισμού θερμοδυναμικών δεδομένων πρέπει να περιλαμβάνουν αποτελέσματα της αντιστρεψιμότητας της διαδικασίας ώστε να θεωρούνται αξιόπιστα (Sherry 1966 Pabalan και Bertetti 1994 Faghihian. *et al.* 1999).

Υψηλό ποσοστό ακρίβειας πρέπει να υπάρχει στον υπολογισμό των πειραματικών δεδομένων. Ανακρίβεια στις μετρήσεις ιδιαίτερα στα άκρα της ισόθερμης καμπύλης μπορεί να προκαλέσει μεγάλες αποκλίσεις στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων (Townsend 1986). Πιθανή αιτία σφαλμάτων αποτελεί και η εισαγωγή ενός ή περισσότερων επιπλέον συστατικών στο σύστημα. Συνέπεια του παραπάνω γεγονότος θα είναι η μελέτη ενός τριαδικού (ternary) ή τετραδικού (quaternary) συστήματος ιοντοανταλλαγής (δηλαδή με τη παρουσία πάνω από δύο ιόντων στο διάλυμα) αντί ενός δυαδικού. Η παρουσία των ιόντων αυτών μπορεί να οφείλεται σε ιοντεναλλαγή οξωνίου (H_3O^+) (Drummond *et al.* 1983) ή ιοντοανταλλαγή ιόντων τα οποία παρέμειναν στον κρύσταλλο και μετά τον κορεσμό του κρυστάλλου με ένα ιόν (Loizidou. 1982).

Άλλη αιτία πιθανών σφαλμάτων είναι ο λανθασμένος υπολογισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του υλικού το οποίο χρησιμοποιούμε. Τα δείγματα ζεολίθων συνήθως προέρχονται από ηφαιστειακούς τόφφους και επομένως να συνοδεύονται από άλλα ορυκτά. Τα παραπάνω ορυκτά επηρεάζουν την τελική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας την οποία υπολογίζουμε. Εάν ο υπολογισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας γίνεται με τη μέθοδο προσδιορισμού του ποσοστού Al^{3+} (αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στο πλέγμα του ιοντοανταλλάκτη) τότε η παρουσία αστρίων στο δείγμα το οποίο εξετάζουμε θα μας οδηγήσει σε λανθασμένες τιμές, διότι αντικατάσταση συμβαίνει και σε άλλα ορυκτά εκτός των ζεολίθων.

Η ύπαρξη αργιλικών ορυκτών με ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) όπως ο σμεκτίτης ή ο βερμικουλίτης (100-150 meq/gr) επηρεάζει τον προσδιορισμό της CEC. Εάν το δείγμα το οποίο προσμετράται περιέχει κάποιο από τα προαναφερθέντα αργιλικά ορυκτά σε συγκεκριμένη περιεκτικότητα τότε η CEC, η οποία θα υπολογισθεί, θα είναι πιθανόν μικρότερη από την πραγματική, λόγω των μικρότερων τιμών ιοντοανταλλαγής τις οποίες εμφανίζουν τα αργιλικά ορυκτά.

Επίσης ο υπολογισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με το προσδιορισμό των ανταλλάξιμων ιόντων στο πλέγμα του κρυστάλλου (για παράδειγμα Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} κ.α.) μπορεί να μας οδηγήσει σε σφάλματα λόγω της παρουσίας άλλων ορυκτών όπως ο ασβεστίτης ή άλλων αλάτων διότι στον υπολογισμό του αθροίσματος των κατιόντων μπορεί να συμπεριληφθούν ιόντα τα οποία δεν σχετίζονται με τους (Loizidou 1982).

Τα παραπάνω πειραματικά σφάλματα μπορούν να αποφευχθούν με λεπτομερή ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων (χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων x). Επίσης αναγκαίος είναι σε διάφορες περιπτώσεις ο εμπλουτισμός των δειγμάτων ως προς τον ιοντοανταλλάκτη με μεθόδους διαλυτοποίησης των ευδιάλυτων συστατικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	42
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ	42
3.1 Θεωρία της ισορροπίας ιοντοανταλλαγής	42
3.2 Ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής	43
3.3 Τύποι ισόθερμων καμπυλών	45
3.4 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής	47
3.4.i Διόρθωση ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα	51
3.4.ii Διόρθωση της ενεργότητας των ιόντων στο στερεό	54
3.4.iii Υπολογισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων για μερική ιοντοανταλλαγή	58
3.5 Επίδραση της ενεργότητας του νερού και της προσρόφησης αλάτων στη θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής	60
3.6 Συνοψίζοντας τους υπολογισμούς για την θερμοδυναμική μελέτη ενός συστήματος ιοντοανταλλάκτη διάλυμα	62
3.7 Πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος ιοντοανταλλαγής σε μεταβολές της κανονικότητας N του διαλύματος	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.Μεθοδολογία έρευνας

Στο κεφάλαιο “Μεθοδολογία έρευνας” περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Προετοιμασία των δειγμάτων
- Περιθλασιμετρία ακτίνων X
 - Ορυκτολογικοί προσδιορισμοί
 - Εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής
 - Ημιποσοτικός προσδιορισμός του αμόρφου υλικού
- Πειράματα κινητικής της ιοντοανταλλαγής
- Πειράματα ιοντοανταλλαγής για την κατασκευή ισόθερμων καμπυλών
- Πειράματα αντιστρεψιμότητας της ιοντοανταλλαγής
- Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης.
- Μικροαναλύσεις

4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

4.1.1Υλικά

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι από το κοίτασμα Nor Kohb στην Αρμενία. Μέρος του ζεόλιθου επεξεργάστηκε στο εργαστήριο Φυσικής του Ινστιτούτου Φυσικών Επιστημών της Αρμενίας με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Επιπλέον μέρος του υλικού επεξεργάστηκε με ακτινοβολία γάμα στο Ινστιτούτο Πυρηνικής Χημείας του CNR στην Ιταλία. Οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι για

ακτινοβολία ηλεκτρονίων, 10^{12} e/cm², 10^{15} e/cm², 3×10^{16} e/cm² και για ακτινοβολία-γ δόση 70 Mrad. Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερμων καμπυλών χαρακτηρίστηκαν με ένα κωδικό όπως δίνεται στο πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 4-1 Δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή ισόθερμων καμπυλών.

Δείγμα	Κωδικός
Φυσικός ζεόλιθος Αρμενίας	N ₀
Ζεόλιθος επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων με δόση 10^{12} e/cm ²	N ₁
Ζεόλιθος επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων με δόση 10^{15} e/cm ²	N ₂
Ζεόλιθος επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων με δόση $3 \cdot 10^{16}$ e/cm ²	N ₃
Ζεόλιθος επεξεργασμένος με γ ακτινοβολία με δόση 70 Mrad	N ₄

4.1.ii. Αρχική επεξεργασία.

Τα δείγματα προέρχονται από ιζηματογενείς αποθέσεις και περιέχουν προσμίξεις και άλλων ορυκτών. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να γίνει εμπλουτισμός προς το ζεόλιθο. Στην παρούσα εργασία ο όρος ζεόλιθος αναφέρεται σε όλο το ίζημα το οποίο περιέχει το ζεόλιθο. Το υλικό λειοτριβήθηκε σε γουδί αχάτη μέχρι μεγέθους 125 μm και στη συνέχεια έγινε ομοιοντικό σε Na με κορεσμό σε διάλυμα 1M NaCl. Ο κορεσμός έγινε με παραμονή του ζεόλιθου στο διάλυμα για 8 ημέρες με καθημερινή αλλαγή των διαλυμάτων σε θερμοκρασία 70° C (Loizidou 1982). Τα δείγματα πλύθηκαν 5 φορές με ανάδευση και φυγοκέντριση και στη συνέχεια ξηράθηκαν σε θερμοκρασία 105°C για 2 ώρες πριν ζυγιστούν για τα πειράματα ιοντοανταλλαγής.

4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

4.2.i. Ορυκτολογικοί προσδιορισμοί

Οι ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων X (Siemens D500, λυχνία Cu, ακτινοβολία CuK α , 35kV, 35mA, μονοχρωμάτορας γραφίτη). Οι συνθήκες μέτρησης για τους ορυκτολογικούς προσδιορισμούς ήταν 5°-70° με βήμα 0,03° και χρόνο 1 sec ανά βήμα. Για την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Diffrac Plus από την εταιρεία Socabim.

4.2.ii Ημιποσοτικός προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων και αμόρφου υλικού.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων από τα δεδομένα περιθλασιμετρίας ακτίνων X μπορεί να πραγματοποιηθεί με την «κλασσική» μέθοδο RIR (Reference Intensity Ratio) ενώ ο ποσοτικός με τη μέθοδο εκλέπτυνσης κρυσταλλικής δομής Rietveld. Στα παρούσα διατριβή έγινε χρήση της δεύτερης μεθόδου. Παρατίθενται παρακάτω οι βασικές αρχές των δύο τεχνικών προκειμένου να γίνουν σαφή τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης τους.

4.2.ii.a Μέθοδος RIR (Reference Intensity Ratio)

Σε δείγματα πολλών φάσεων, όπως αυτά της παρούσας διατριβής με διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις, ένα από τα βασικά προβλήματα είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας λόγω της διαφορετικής ποσοτικής και ποιοτικής σύστασης των κρυσταλλικών φάσεων. Για παράδειγμα σε μίγματα γαληνίτη PbS 95%, χαλαζία SiO₂ 5% και ασβεστίτη 95%, χαλαζία 5%, οι εντάσεις του χαλαζία στο 2ο μίγμα θα είναι σημαντικά ψηλότερες δεδομένου ότι ο γαληνίτης λόγω του Pb απορροφά την ακτινοβολία ακτίνων X, πολύ ισχυρότερα απ' ότι ο ασβεστίτης. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι, παρόλη την ίδια περιεκτικότητα του SiO₂, οι εντάσεις να είναι διαφορετικές. Στα παραπάνω δείγματα ο συντελεστής απορρόφησης μάζας (μ) είναι

πολύ μεγαλύτερος στο 1ο μίγμα απ' ότι στο 2ο . Επειδή κατά κανόνα δε γνωρίζουμε τη χημική σύσταση του δείγματος δε μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή απορρόφησης μάζας και κατά συνέπεια δεν μπορούμε να διορθώσουμε τις εντάσεις αυτών.

Η ένταση της ανάκλασης I_i μιας κρυσταλλικής φάσης i σε μίγμα n φάσεων δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$I_i = K_i \frac{x_i/p_i}{\mu_t} \quad (1)$$

όπου

K_i :εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή της φάσης i .

x_i :είναι το βάρος της φάσης i στο δείγμα.

p_i :είναι η πυκνότητα της φάσης i στο δείγμα.

μ_t :είναι ο συντελεστής απορρόφησης μάζας και εξαρτάται από τη χημική σύσταση του δείγματος. Ο συντελεστής μ_t δίνεται από το τύπο

$$\mu_t = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i \quad (2)$$

όπου

μ_i :συντελεστής απορρόφησης μάζας της φάσης i

n :αριθμός κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν στο δείγμα

i :ο δείκτης αναφέρεται σε χημικό στοιχείο

Αντίστοιχα για την ένταση της ακτινοβολίας της καθαρής κρυσταλλικής φάσης I_i^o θα έχουμε

$$I_i^o = K_i \frac{x_i/p_i}{\mu_t} \quad (3)$$

Αντικαθιστώντας την (2) στην (1) και (3) και διαιρώντας στη συνέχεια την (1) με την (3) έχουμε

$$\frac{I_i}{I_i^o} = x_i \frac{\mu_i}{\mu_t} \quad (4)$$

Οι διορθώσεις που εισάγονται μέσω των συντελεστών απορρόφησης μ_i , μ_t οφείλονται

στην αλληλεπίδραση της μάζας με την ακτινοβολία (Matrix effects).

Αν υποθέσουμε ότι προσθέτουμε βάρος x_a μιας γνωστής ουσίας στο δείγμα x_o , τότε ισχύει

$$x_a + x_o = x_a + \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

Αντίστοιχα με τη εξίσωση (4) έχουμε για την φάση x_a

$$\frac{I_a}{I_a^o} = x_a \frac{\mu_a}{\mu_t} \quad (6)$$

όπου

I_a ένταση της ακτινοβολίας της φάσης που προσθέσαμε παρουσία και των υπολοίπων n φάσεων.

I_a^o ένταση της ακτινοβολίας της καθαρής φάσης

μ_a συντελεστής απορρόφησης μάζας της φάσης a

Διαιρώντας την (4) με την (6) έχουμε

$$\frac{I_i}{I_a} \frac{I_a^o}{I_i^o} = \frac{x_i}{x_a} \frac{\mu_i}{\mu_a} \quad (7)$$

Η επιτροπή JCPDS (Join Committee Powder Diffraction Standards) έχει επιλέξει σαν πρόσθετη φάση το κορούνδιο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Το κορούνδιο είναι βιομηχανικό προϊόν με απόλυτη καθαρότητα, συγκεκριμένη κοκκομετρία, υψηλή κρυσταλλικότητα, και χωρίς σχισμό και κατά κανόνα δε συναντάται σε γεωλογικά δείγματα εκτός εξαιρέσεων. Έτσι στη θέση του δείκτη a μπαίνει ο δείκτης c για το κορούνδιο και η σχέση (6) γίνεται

$$\frac{I_c}{I_c^o} = x_c \frac{\mu_c}{\mu_t} \quad (8)$$

Διαιρώντας την (4) με την (8) έχουμε

$$\frac{I_i}{I_c} \frac{I_c^o}{I_i^o} = \frac{x_i}{x_c} \frac{\mu_i}{\mu_c} \quad (9)$$

Θεωρώντας ότι $x_i = x_c$ έχουμε

$$\frac{I_i}{I_c} \frac{I_c^o}{I_i^o} = \frac{\mu_i}{\mu_c} \quad (10)$$

Ο λόγος $\frac{I_i}{I_c} = K_i$ ονομάζεται συντελεστής του λόγου εντάσεων της φάσης i ως προς

την ένταση του κορουινδίου (Reference Intensity Ratio). Έτσι η (10) γίνεται

$$\frac{I_c^o}{I_i^o} = \frac{1}{K_i} \frac{\mu_i}{\mu_c} \quad (11)$$

Για οποιαδήποτε άλλη φάση **a** που θέλουμε να προσθέσουμε στο δείγμα ισχύει η σχέση (11)

$$\frac{I_c^o}{I_a^o} = \frac{1}{K_a} \frac{\mu_a}{\mu_c} \quad (12)$$

Διαιρώντας την (11) με την (12) έχουμε

$$\frac{I_a^o}{I_i^o} = \frac{K_a}{K_i} \frac{\mu_i}{\mu_a} \quad (13)$$

Αντικατάσταση της σχέσης (7) από τη σχέση (13) δίνει

$$\frac{I_i}{I_a} \frac{K_a}{K_i} = \frac{x_i}{x_a} \quad (14)$$

Καταλήγουμε μετά από μετασχηματισμό στην εξίσωση

$$x_i = x_a \frac{K_a}{K_i} \frac{I_i}{I_a} \quad (15)$$

Η εξίσωση (15) δεν περιέχει τις διορθώσεις των συντελεστών απορρόφησης. Στη θέση του δείκτη *a* χρησιμοποιείται συνήθως ο δείκτης *c* διότι χρησιμοποιούμε σαν γνωστή φάση το κορούνδιο. Ο λόγος **K_i** έχει υπολογιστεί για τις περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Για το κορούνδιο ισχύει **K_a=K_c=1** άρα η σχέση (15) γίνεται

$$x_i = \frac{x_c}{K_i} \frac{I_i}{I_c} \quad (16)$$

Εάν είναι γνωστοί οι συντελεστές **K_i** μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση χωρίς τη παρουσία κορούνδιου με τη σχέση 16α

$$x_i = \frac{I_i}{K_i} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} \quad (16\alpha)$$

Όπως φαίνεται από τη σχέση (16α) μπορούμε να υπολογίσουμε τη περιεκτικότητα οποιασδήποτε κρυσταλλικής φάσης εφόσον ξέρουμε το συντελεστή **K_i**. Για πολλές φάσεις έχει μετρηθεί ή υπολογιστεί ο συντελεστής **K_i** ως προς την ένταση του κορούνδιου. Ο συντελεστής **K_i** εξαρτάται από τα παρακάτω τα οποία μπορεί να είναι και πηγές λαθών ως προς την ακρίβεια της μεθόδου.

- ♣ Μέγεθος κρυσταλλιτών (επηρεάζουν ένταση και μορφή ανακλάσεων)
- ♣ Χημισμός σε μικτούς κρυστάλλους (διαφορετικοί παράγοντες κρυσταλλικής δομής και κατά συνέπεια διαφορετική ένταση)
- ♣ Κοκκομετρία (μικροαπορρόφηση)
- ♣ Τρόπος παρασκευής δείγματος (ο προσανατολισμός επηρεάζει την ένταση)

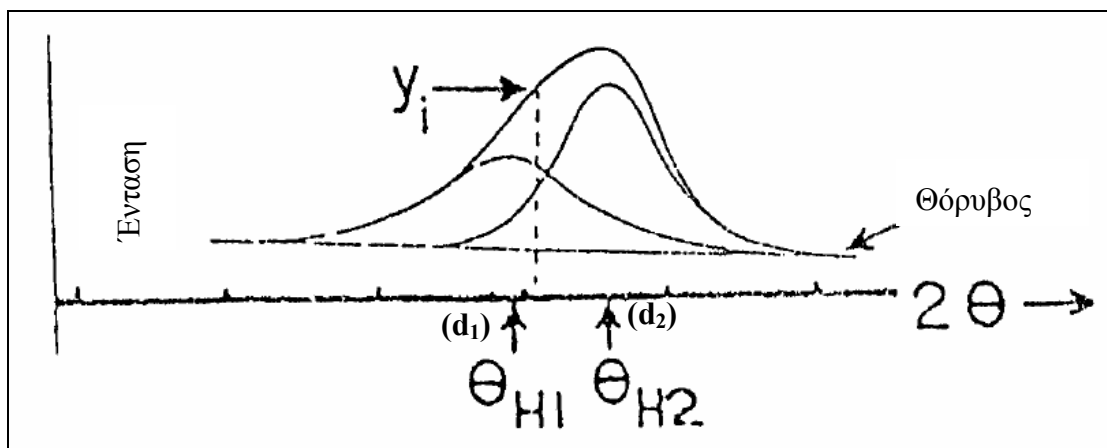
Από την εξίσωση (16α) προκύπτει κανονικοποίηση του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων στο 100. Χωρίς την προσθήκη του κορουνδίου γίνεται υπολογισμός των κρυσταλλικών φάσεων παραλείποντας τον προσδιορισμό του άμορφο υλικού που δύναται να υπάρχει στο δείγμα. Η εξίσωση 16α είναι ο τύπος για τη μέθοδο Reference Intensity Ratio (RIR).

Το λογισμικό EVA της εταιρείας Socabim κάνει χρήση της σχέσης 16α για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Επιπλέον κάνοντας μέτρηση των δειγμάτων με τη μέθοδο των ακτίνων X φθορισμού (XRF) και εισάγοντας τη χημική σύσταση στο λογισμικό EVA, έχουμε τη δυνατότητα χημικού ισολογισμού με τη θεωρητική σύσταση που προκύπτει από την ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων. Το παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα να έχουμε ποσοτικό προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων με υψηλότερη ακρίβεια.

4.2.iiβ Εκλέπτυνση δομής με τη Μέθοδο Rietveld

Ο ποσοτικός προσδιορισμός με τη μέθοδο Rietveld προέκυψε σαν επιπλέον εργαλείο από την αρχική ανάγκη εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής ορυκτών με μετρήσεις κόνεως περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Η εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής γίνεται κυρίως σε μονοκρυστάλλους ορυκτών. Στην παρούσα διατριβή τα δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά. Η μέθοδος Rietveld δίνει τη δυνατότητα της διερεύνησης της δομής σε πολυκρυσταλλικά υλικά με δεδομένα από την περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων X. Επιπλέον γίνεται και ποσοτικός προσδιορισμός των διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων. Προσθέτοντας γνωστή ποσότητα μιας κρυσταλλικής φάσης που δεν συμμετέχει στο δείγμα μας μπορούμε να προσδιορίσουμε εκ νέου τις κρυσταλλικές φάσεις και το ποσό του αμόρφου (Post & Bish 1989).

Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων με όμοιο d και διαφορετικούς δείκτες hkl αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα στην εκλέπτυνση της δομής σε δείγματα πολυκρυσταλλικών φάσεων. Η συνέπεια των παραπάνω είναι ότι υπάρχει δυσκολία στην εκτίμηση της έντασης για κάθε ανάκλαση (σχήμα 4.1)



Σχήμα 4-1 Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων και συμβολή των εντάσεων στις γωνίες Θ_1 και Θ_2 .

Η βασική αρχή της μεθόδου είναι ότι κάθε σημείο (γωνία 2θ) του γωνιογράμματος αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Η πειραματική τιμή της έντασης σε κάθε θέση του γωνιογράμματος αποτελείται από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων μιας ή περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος μας στο συγκεκριμένο σημείο ($\Delta 2\theta$) και την ένταση του θορύβου. Η σχέση που δίνει την ένταση Y_i σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος ($\Delta 2\theta$) δίνεται παρακάτω.

$$Y_{i(c)} = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A \cdot p_{hkl} + Y_{bi} \quad (17)$$

όπου

- ♣ S : Συντελεστής προσαρμογής
- ♣ L_{hkl} : Συντελεστής Lorentz και Polarization
- ♣ F_{hkl} : Παράγων δομής, $F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$, f_i είναι ο ατομικός παράγων σκέδασης, x_j , y_j , z_j είναι οι συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα.
- ♣ p_{hkl} : Συντελεστής προσανατολισμού
- ♣ P_{hkl} : Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης
- ♣ A : Συντελεστής απορρόφησης
- ♣ Y_{bi} : Ένταση θορύβου στη θέση i
- ♣ Φ : Συνάρτηση μορφής της ανάκλασης

Με την παραπάνω βασική αρχή και τη σχέση (17) η μέθοδος Rietveld επιλύει το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης και επιτρέπει την εξαγωγή των περισσοτέρων πληροφοριών από το γωνιογράμμα. Όπως προκύπτει από τη σχέση (17) για τη μέθοδο Rietveld απαιτείται ένα αρχικό μοντέλο δομής το οποίο να ομοιάζει με την προς διερεύνηση κρυσταλλική φάση προκειμένου να υπολογίσει τα F . Η παραπάνω μέθοδος δεν αποτελεί εργαλείο για τον προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής δομής αλλά αποτελεί το εργαλείο για την εκλέπτυνση μιας δομής με τη χρήση ενός αρχικού μοντέλου.

Η συνάρτηση Φ περιλαμβάνει τεχνικές ιδιαιτερότητες του οργάνου καθώς και ιδιαιτερότητες του υλικού που μελετάται. Οι Klug και Alexander (1974) αναγνώρισαν 6 παράγοντες που τροποποιούν τη φυσική καμπύλη περίθλασης που προκύπτει από ένα δείγμα. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν (1) γεωμετρία της πηγής των ακτίνων x (2) ανωμαλίες στην επίπεδη επιφάνεια του δείγματος (3) αξονική απόκλιση των ακτίνων x (4) διαπερατότητα και διαφάνεια του δείγματος, (αν το δείγμα αποτελείται από βαριά στοιχεία το βάθος διείσδυσης είναι μικρό) (5) διαρρήξεις που δημιουργούνται στα μηχανικά μέρη της διάταξης (6) μη ευθυγράμμιση του περιθλασιμέτρου. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των καμπυλών του γωνιογράμματος είναι η Gauss (G), η Lorentz (L), η Pseudo-Voigt (pv) και η Pearson VII. Ιδιαιτερότητες του δείγματος περιγράφονται καλά από την εξίσωση Lorentz (L) ενώ η τροποποίηση της καμπύλης του γωνιογράμματος λόγω μηχανικών χαρακτηριστικών της διάταξης περιγράφονται από την εξίσωση Gauss. Ο συνδυασμός των εξισώσεων Gauss και Lorentz δίνουν τις εξισώσεις Pseudo-Voigt και Pearson VII οι οποίες περιγράφουν τα διαφορετικά φαινόμενα που τροποποιούν τις καμπύλες του γωνιογράμματος (Klug and Alexander 1974)

Η ένταση του θορύβου Y_{bi} προκύπτει από παράγοντες όπως ο φθορισμός του δείγματος, ο θόρυβος του ανιχνευτή, η παρουσία άμορφου υλικού στο δείγμα, η παρουσία ατελειών στους κρυστάλλους που προκαλούν σκέδαση σε τυχαία γωνία, η σκέδαση ακτινοβολίας από τον αέρα, η σκέδαση ακτινοβολίας από το δειγματολήπτη και η ελαστική σκέδαση (Rayleigh scatter-Potts 1987) από τα άτομα του δείγματος. Η ένταση του θορύβου σε κάθε σημείο υπολογίζεται με μία πολυωνυμική συνάρτηση.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των αποτελεσμάτων περιλαμβάνουν i) το μέγεθος των κόκκων του δείγματος ii) φαινόμενα προσανατολισμού κατά την παρασκευή του δείγματος iii) επιλογή του βήματος και του χρόνου μέτρησης.

Το μέγεθος κόκκων προτείνεται να είναι μικρότερο από 10 μm . Ο σχισμός που παρατηρείται σε πολλά ορυκτά δημιουργεί επιφάνειες προσανατολισμού και οι κρύσταλλοι δεν παρουσιάζουν τυχαία κατανομή με αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης των συγκεκριμένων κορυφών στο γωνιόγραμμα. Η λειοτρίβηση σε μικρό μέγεθος κόκκων αποτελεί τη λύση στα φαινόμενα προσανατολισμού (Klung and Alexander 1974). Η αύξηση του χρόνου μέτρησης και η μείωση το βήματος (step) θα αυξήσει την ακρίβεια της μέτρησης. Προτείνεται χρόνος ο οποίος θα συγκεντρώνει μερικές χιλιάδες κρούσεις (4000-5000 counts) για την ισχυρότερη ένδειξη (peak) και βήμα μέτρησης το οποίο είναι το ένα πέμπτο του μικρότερου εύρους της μισής έντασης (FWHM: **F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum). Επιπλέον οι μετρήσεις σε μεγάλη γωνία 2 θ παρουσιάζουν μείωση της έντασης των ενδείξεων λόγω μείωσης της ικανότητας των ατόμων να σκεδάζουν την ακτινοβολία και πιθανώς να χρειάζεται αύξηση του χρόνου μέτρησης για τις γωνίες αυτές (Post & Bish 1989).

Η εκλέπτυνση της δομής περιλαμβάνει παράγοντες όπως η θέση των ατόμων στο πλέγμα, το ποσοστό κατάληψης των θέσεων από τα άτομα αυτά, τις παραμέτρους διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και τους συντελεστές θορύβου. Όλοι οι παραπάνω συντελεστές και παράμετροι εκλεπτύνονται με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων ώστε το θεωρητικό μοντέλο να προσαρμοστεί στο γωνιόγραμμα που προκύπτει από τις μετρήσεις. Η ποσότητα που ελαχιστοποιείται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και αποτελεί μέτρο της προσαρμογής του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$R_{\min} = \sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (18)$$

όπου

Y_{io} είναι η πειραματική τιμή της έντασης σε κάποιο σημείο του γωνιογράμματος

Y_{ic} είναι η υπολογισμένη τιμή κατά την εκλέπτυνση

w_i είναι το σχετικό σφάλμα που δίνεται σε κάθε σημείο του γωνιογράμματος και ισούται με το αντίστροφο του τυπικού σφάλματος (τυπικό σφάλμα ισούται με τη τετραγωνική ρίζα της έντασης σε ένα σημείο)

i είναι το βήμα της μέτρησης

Οι παράμετροι που δείχνουν την εξέλιξη της εκλέπτυνσης μεταξύ του θεωρητικού μοντέλου και του πειραματικών δεδομένων είναι οι εξής:

$$R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}} \quad (19)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad (20)$$

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (21)$$

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P)}{\sum w_i Y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad (22)$$

$$GofF = \frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{(N - P)} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (23)$$

όπου

Y_{io} , Y_{ic} , w_i περιγράφηκαν παραπάνω.

I_{ko} , I_{kc} είναι η πειραματική ένταση Bragg καθώς και η υπολογισμένη τιμή για την ανάκλαση k , αντίστοιχα.

N , P είναι ο αριθμός των υπολογισμένων σημείων στο γωνιόγραμμα και P είναι ο αριθμός των παραμέτρων στις οποίες έγινε εκλέπτυνση.

Ο υπολογισμός των συντελεστών R_{wp} και $GofF$ (Goodness of fit) αποτελεί το κύριο κριτήριο για την εξέλιξη της εκλέπτυνσης. Ο συντελεστής $GofF$ για συντομία δίνεται και ως συντελεστής προσαρμογής S . Οι παραπάνω ποσότητες ελαχιστοποιούνται με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Ο συντελεστής R_{exp} είναι η

μικρότερη τιμή που μπορεί να πάρει ο συντελεστής R_{wp} . Στην ιδανική περίπτωση της τέλει σύμπτωσης του θεωρητικού μοντέλου με το πειραματικό θα είχαμε $R_{wp}=R_{exp}$ και $S=1$ τιμή $S>1.5$ λανθασμένη εκλέπτυνση εκλέπτυνση ενώ όταν $S<1$ η εκλέπτυνση είναι καλή αλλά με περισσότερες παραμέτρους εκλέπτυνσης από ότι επιτρέπει η ποιότητα των μετρήσεων. Μία μικρή τιμή S μπορεί να προκύψει από μία υψηλή τιμή R_{exp} λόγω μικρού χρόνου μέτρησης καθώς και μια μικρή R_{wp} που προκύπτει από υψηλές τιμές θορύβου σε περίπτωση που δεν έχει προσαρμοστεί σωστά η ένταση του θορύβου (Περδικάκης 2003). Ο συντελεστής R_{Bragg} είναι το μέτρο της σύμπτωσης μεταξύ των υπολογισμένων τιμών από το θεωρητικό μοντέλο και των πειραματικών τιμών των εντάσεων Bragg. Τιμή μεγαλύτερη από 0,1 για το συντελεστή R_{Bragg} σημαίνει ότι δεν υπάρχει ακρίβεια στην απεικόνιση της δομής και πιθανόν υπάρχουν συστηματικά σφάλματα. Ο έλεγχος των τιμών των συντελεστών που περιγράφηκαν παραπάνω δεν είναι ικανός να μας πιστοποιήσει την ακρίβεια με την οποία έχουμε περιγράψει το μοντέλο μας. Η φυσική υπόσταση της δομής που έχουμε περιγράψει (αποστάσεις δεσμών, ποσοστό κατοχής των θέσεων από ιόντα, φορτίο της δομής) καθώς και ο οπτικός έλεγχος του πειραματικού γωνιογράμματος είναι τα στοιχεία που ολοκληρώνουν τον έλεγχο της εκλέπτυνσης της δομής (Post & Bish 1989).

Οι συνθήκες μέτρησης για την εκλέπτυνση της δομής στην παρούσα διατριβή ήταν 5-80° με βήμα 0,03° και χρόνο μέτρησης 10 sec ανά βήμα.

4.2.iiγ Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld

Η ποσοτική ανάλυση μέσω της μεθόδου Rietveld έδειξε ότι μέσω των συντελεστών προσαρμογής S σε πολυκρυσταλλικές φάσεις μπορεί φτάσει σε ικανοποιητικό επίπεδο ακρίβειας (Hill & Howard 1987), (Bish & Howard 1988). Κατά τους Hill & Howard 1988 ισχύει η σχέση (24) για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής φάσης p.

$$W_p = \frac{S_p \cdot (Z \cdot M \cdot V)_p}{\sum_{i=1}^n S_i \cdot (Z \cdot M \cdot V)_i} \quad (24)$$

όπου

W_p: Η περιεκτικότητα της φάσης p στο δείγμα.

S_p: Συντελεστής προσαρμογής

Z: Αριθμός μορίων στην κυψελίδα

M: Μοριακό Βάρος.

V: Όγκος της κυψελίδας

i: Δείκτης φάσης

Η παραπάνω σχέση κανονικοποιεί τα αποτελέσματα στο 100%. Εάν προστεθεί ένα εσωτερικό πρότυπο (π.χ. κορούνδιο) μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του αμόρφου υλικού σύμφωνα με την παρακάτω σχέση

$$A = \frac{1 - \frac{W_s}{R_s}}{100 - W_s} \cdot 10^4 \quad (25)$$

όπου

A: Ποσοστό άμορφης μάζας

W_s: Βάρος εσωτερικού προτύπου που προσθέσαμε

R_s: Το Βάρος του εσωτερικού προτύπου όπως υπολογίζεται από την μέθοδο Rietveld.

Η σχέση (25) επεξηγείται με το παράδειγμα που ακολουθεί:

Εάν έχουμε για παράδειγμα τις φάσεις A και B χωρίς τη προσθήκη του κορούνδιου θα υπολογιστούν οι περιεκτικότητες των φάσεων και θα κανονικοποιηθούν στο 100 ακόμα και αν το άθροισμα των περιεκτικότητων τους στο δείγμα είναι 70% λόγω αμόρφου (A 30% και B 40% και άμορφο 30%). Προσθέτοντας το κορούνδιο έχουμε τις φάσεις A, B και C (κορούνδιο). Η περιεκτικότητα του κορούνδιου θα είναι γνωστή (παράδειγμα 20%). Η μέθοδος και πάλι θα κανονικοποιήσει την περιεκτικότητα των φάσεων στο 100%. Έχοντας γνωστή όμως τη περιεκτικότητα μιας κρυσταλλικής φάσης μπορεί να γίνει έλεγχος εάν υπάρχει άμορφο στο δείγμα μας. Εάν η περιεκτικότητα της φάσης C υπολογιστεί ίση με το ποσοστό που προστέθηκε (20%) τότε δεν υπάρχει άμορφο. Εάν μετά την κανονικοποίηση το ποσοστό της φάσης C είναι μεγαλύτερο από 20% τότε υπάρχει άμορφο στο δείγμα

μας. Ακολουθώντας τα ποσοστά που αναφέρθηκαν παραπάνω θα έχουμε τα εξής :

- ♣ Προσθέτοντας 20% κορούνδιο C οι φάσεις A και B λαμβάνουν ποσοστό περιεκτικότητας $30 \cdot 80 / 100$ και $40 \cdot 80 / 100$ αντίστοιχα
- ♣ Έτσι οι πραγματικές περιεκτικότητες στο δείγμα θα είναι A 24%, B 32% και C 20% που δίνουν ένα άθροισμα 76%, ενώ το υπόλοιπο είναι το άμορφο που δεν καθορίζεται από την περιθλασιμετρία ακτίνων x
- ♣ Μετά την κανονικοποίηση θα έχουμε τις εξής περιεκτικότητες A $24 \cdot 100 / 76 = 31,5\%$ B $32 \cdot 100 / 76 = 42,1\%$ και η φάση C $20 \cdot 100 / 76 = 26,31\%$.
- ♣ Έχοντας γνωστή την φάση C παρατηρούμε την υπερεκτίμηση του ποσοστού κατά 30%, τόσο είναι το άμορφο που υπάρχει στο δείγμα.

Ο παραπάνω προσδιορισμός έγινε προσθέτοντας 0,3 gr κορούνδιο Al_2O_3 (εσωτερικό πρότυπο 99% καθαρό) σε 1,5 gr δείγματος. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν $5^\circ-70^\circ$, με βήμα $0,04^\circ$ και χρόνο μέτρησης ανά βήμα 4 sec.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Rietveld συνοψίζονται ως εξής:

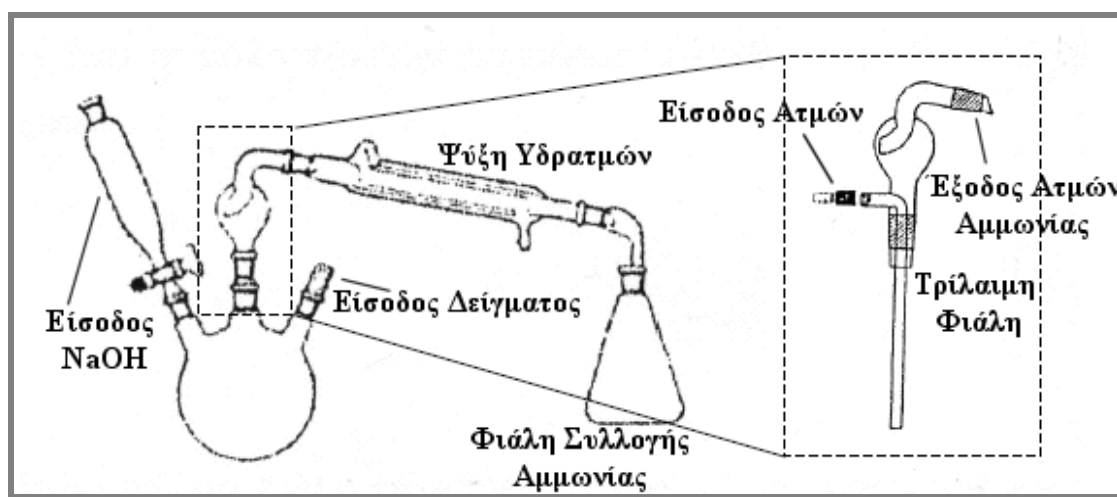
- ♣ Η εκλέπτυνση ανταποκρίνεται στο χημισμό, στις σταθερές πλέγματος, το εύρος ανακλάσεων
- ♣ Το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης των ανακλάσεων επιλύεται
- ♣ Χρησιμοποιούνται όλες οι ανακλάσεις, άρα όλες οι δυνατές πληροφορίες που μπορούμε να συλλέξουμε από το γωνιόγραμμα
- ♣ Τα προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπόψη

4.3 Πειράματα μέτρησης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας.

Η μέτρησης της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) έγινε με τρεις μεθόδους, **α)** με κορεσμό με οξικό αμμώνιο (CH_3COONH_4) **β)** με κορεσμό με K^+ ως κατιόν δείκτη που στη συνέχεια αντικαταστάθηκε με Cs^+ (Ming 1991, Ming and Boettinger 2001) **γ)** με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ανταλλάξιμων ιόντων από τις σημειακές μικροαναλύσεις των ζεόλιθων. Επιπλέον προσδιορίστηκε το ποσοστό του ζεόλιθου που υπάρχει στο δείγμα με περιθλασιμετρία ακτίνων-X και έγινε αναγωγή της τιμής CEC που προσδιορίστηκε από τις παραπάνω μεθόδους στο πραγματικό

βάρος του ζεόλιθου.

Τα δείγματα είχαν υποστεί κορεσμό με 1M NaCl για οκτώ μέρες με καθημερινή αλλαγή του διαλύματος. Στη συνέχεια έγινε πλύση 5 φορές με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί τυχόν περίσσεια χλωριούχου νατρίου από την επιφάνεια του δείγματος, φυγοκέντριση, και ξήρανση του υλικού. Έγινε κορεσμός με οξικό αμμώνιο 1M για οκτώ ημέρες με καθημερινή αλλαγή των διαλυμάτων κορεσμού. Τα δείγματα πλύθηκαν για πέντε φορές με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθεί τυχόν περίσσεια οξικού αμμωνίου από την επιφάνεια του δείγματος και φυγοκέντριση. Τα δείγματα μετά την παραπάνω επεξεργασία μετρήθηκαν στη συσκευή Kjeldahl.



Σχήμα 4-2 Διάταξη συσκευής Kjeldahl

Σύμφωνα με τη μέθοδο κορεσμού με οξικό αμμώνιο το δείγμα εισάγεται στη συσκευή Kjeldahl σαν αιώρημα και κατόπιν εισάγεται περίσσεια 5N NaOH. Τα ιόντα Na^+ αντικαθιστούν τα ιόντα NH_4^+ τα οποία απομακρύνονται με τη μορφή ατμών αμμωνίας (NH_3) και συλλέγονται σε κωνική φιάλη. Στην οποία έχουν προστεθεί 25 ml διαλύματος 1N H_3BO_3 5 σταγόνες δείκτη πράσινου βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το τελικό διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα 0,05N H_2SO_4 .

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC Cation Exchange Capacity) δίνεται από το παρακάτω τύπο:

$$CEC = \frac{(N \cdot V)}{W} \text{ (meq/gr)} \quad (26)$$

όπου

N η κανονικότητα του διαλύματος

V ο όγκος του θεικού οξέος που καταναλώθηκε στη τιτλοδότηση

W το βάρος του δείγματος (μετά από ξήρανση)

Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει κορεσμό με 1M KCl για 8 ημέρες με καθημερινή αλλαγή των διαλυμάτων. Ακολουθεί πλύση του δείγματος πέντε φορές για απομάκρυνση της περίσσειας KCl με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση. Στη συνέχεια γίνεται κορεσμός με διάλυμα 1M CsCl για οκτώ ημέρες με καθημερινή αλλαγή των διαλυμάτων. Τα διαλύματα που προκύπτουν από τις καθημερινές αλλαγές αποθηκεύονται και γίνεται μέτρηση του K^+ που έχει εξέλθει από το ζεόλιθο με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με διέγερση φλόγας (ΦΑΑΦ) (Ming & Dixon 1986). Οι Abusafa και Yucel (2002), Pabalan (1994), Loizidou (1982) προτείνουν το συνεχές κορεσμό του δείγματος με NaCl και συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού σε θερμοκρασία 60-90° με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού. Από την παραπάνω διαδικασία το στερεό γίνεται ομοιοντικό και στη συνέχεια χρησιμοποιείται ανταλλάξιμο κατιόν για το οποίο ο ζεόλιθος παρουσιάζει υψηλότερη επιλεκτικότητα σε σχέση με το Na^+ (πχ. Cs^+).

Η τρίτη μέθοδος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ανταλλάξιμων κατιόντων από την σημειακή μικροανάλυση που πραγματοποιήθηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεων. Από τις χημικές αναλύσεις υπολογίζεται η επί της εκατό αναλογία των ανταλλάξιμων ιόντων που υπάρχουν (K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++}) στο κρύσταλλο. Διαιρώντας κάθε ιόν με την ποσότητα σε gr που αναλογεί σε ένα γραμμοϊσοδύναμο του ιόντος, προσδιορίζεται ο αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων που υπάρχουν ανά γραμμάριο υλικού.

Σύμφωνα με τον Inglezakis (2005) η ιοντοανταλλακτική ικανότητα ορίζεται ανάλογα με την μέθοδο προσδιορισμού που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της.

- Η θεωρητική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του ζεόλιθου (TEC:

Theoretical Exchange Capacity) προσδιορίζεται μέσω της χημικής ανάλυσης των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων.

- Όταν το δείγμα που εξετάζεται αποτελείται μόνο από ζεόλιθους τότε η θεωρητική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας ονομάζεται ιδεατή τιμή ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (IEC: Ideal Exchange Capacity). Συνήθως οι ζεόλιθοι εμφανίζονται σε εξαλλοιωμένους τόφφους και ο προσδιορισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας γίνεται σε τόφφους που περιέχουν μεγάλο ποσοστό προσμίξεων (impurities). Λόγω των παραπάνω, αυτό που συνήθως υπολογίζουμε είναι η θεωρητική ιοντοανταλλακτική ικανότητα και όχι η ιδεατή.
- Η πραγματική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (REC: Real Exchange Capacity) προσδιορίζεται από τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του δείγματος σε ζεόλιθο (για παράδειγμα εφόσον πρόκειται για τόφφο) και πολλαπλασιάζοντας το ποσοστό αυτό με την τιμή TEC ($REC = P_z \times TEC$, όπου P_z το ποσοστό του ζεόλιθου στο δείγμα).
- Η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα (MEL: Maximum Exchange Level)) προσδιορίζεται από τη μέθοδο οξικού αμμωνίου ή τη μέθοδο κορεσμού με CsCl εφόσον το υλικό έχει γίνει ομοιοντικό μετά από συνεχείς κορεσμούς με NaCl. Η τιμή MEL εξαρτάται από τις συνθήκες κορεσμού (θερμοκρασία) καθώς και το είδος των ανταλλάξιμων ιόντων.
- Συνήθως η ιοντοανταλλακτική ικανότητα MEC είναι μεγαλύτερη από την REC. Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι ορισμένα ιόντα εγκλωβίζονται σε διάφορες θέσεις στο πλέγμα του ορυκτού και δεν ανταλλάσσονται ή ένα μέρος των ιόντων αυτών αποτελούν προσμίξεις και όχι ανταλλάξιμα ιόντα. Σε ιδανικές συνθήκες όπου η πλήρης ιοντοανταλλαγή μπορεί να πραγματοποιηθεί, η MEL ισούται με την REC (εφόσον τα κατάλληλα ιόντα χρησιμοποιηθούν για την ιοντοανταλλαγή πχ. Cs) .

Ανάλογες ταξινομήσεις στην ονοματολογία αναφέρονται από την IUPAC (1972) (International Union of Pure Applied Chemistry) καθώς και από τον Helfferich (1995).

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τιμής της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας

που υπολογίστηκε από τη μέθοδο ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Cs^+$. Η τιμή της CEC διαιρέθηκε με το ποσοστό του ζεόλιθου σε κάθε δείγμα (όπως υπολογίστηκε από την ορυκτολογική ανάλυση) ώστε να γίνει χρήση της διορθωμένης τιμής στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Επιπλέον όταν αναφερόμαστε στην ιδιότητα της ιοντοανταλλαγής χωρίς να προσδιορίζεται ποσοτικά η ιοντοανταλλαγή χρησιμοποιείται ο συμβολισμός CEC (Cation Exchange Capacity). Όταν ποσοτικά προσδιορίζεται η ιοντοανταλλαγή χρησιμοποιείται το σύμβολο ανάλογα με τη μέθοδο προσδιορισμού (TEC, REC, MEL) όπως προτείνεται από τον Inglezakis 2005.

4.4 Κινητικά πειράματα ιοντοανταλλάγης

Επιπλέον των πειραμάτων ιοντοανταλλαγής με συνεχείς αλλαγές των διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα ιοντοανταλλαγής για διαφορετικούς χρόνους κορεσμού του υλικού με δύο διαφορετικά ανταλλάξιμα κατιόντα (Cs^+ και NH_4^+). Οι παραπάνω δοκιμές έγιναν ώστε να διαπιστωθεί ο απαιτούμενος χρόνος για να επιτευχθεί η μέγιστη πραγματική ιοντοανταλλακτική ικανότητα (MEL=REC). Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε μόνο ο φυσικός κλινοπιλόλιθος. Ο ζεόλιθος έγινε ομοιοντικός με Na^+ για τις δοκιμές με οξικό αμμώνιο και ομοιοντικός με K^+ (1M KCl) για τις δοκιμές με Cs^+ (8 ημέρες, 70°, με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού).

Έγιναν δοκιμές για τους χρόνους, 1, 3, 6, 12 και 24 ώρες, 3, 5 και 8 ημέρες. Για τους χρόνους 3, 5, 8, ημέρες πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές η πρώτη με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού για κάθε ημέρα και η δεύτερη χωρίς αλλαγή του διαλύματος κορεσμού. Τα αποτελέσματα των κινητικών δοκιμών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής για διαφορετικούς χρόνους με μία ή καθημερινές αλλαγές διαλύματος κορεσμού. (h: ώρες, d: ημέρες, /1: μία αλλαγή, /3 τρεις αλλαγές). Το σχετικό σφάλμα προσδιορισμού των παρακάτω τιμών είναι 1,2%

Ιοντοανταλλακτική ικανότητα ($\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$)		Ιοντοανταλλακτική ικανότητα ($\text{Cs}^+ - \text{K}^+$)	
Δείγμα	meq/gr	Δείγμα	meq/gr
1h	0,934	1h	1,150
3h	1,079	3h	1,230
6h	1,097	6h	1,285
12h	1,017	12h	1,262
1d	1,000	1d	1,288
3d/1	1,006	3d/1	1,283
5d/1	1,243	5d/1	1,279
3d/3	1,340	3d/3	1,369
5d/5	1,318	5d/5	1,364
8d/8	1,340	8d/8	1,364

Όπως παρατηρούμε στον πίνακα 4-2 η ιοντοανταλλαγή για τις πρώτες ώρες 1h, 3h δεν ολοκληρώνεται. Η ιοντοανταλλαγή φτάνει στην μέγιστη τιμή για το σύστημα $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ μετά από 3 ημέρες με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού. Ομοίως συμβαίνει και για τις δοκιμές με οξικό αμμώνιο. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τους χρόνους έως και 1 ημέρα (1d) αλλά και τις δοκιμές 3 και 5 ημερών χωρίς αλλαγή διαλύματος κορεσμού παρατηρούμε ότι για τις δοκιμές με οξικό αμμώνιο η ιοντοανταλλαγή έχει πάντα μικρότερη τιμή. Η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα με το οξικό αμμώνιο επιτυγχάνεται στον ίδιο χρόνο (με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού) με τις δοκιμές Cs^+ . Για μικρότερους χρόνους ιοντοανταλλαγής παρατηρείται καθυστέρηση στην ιοντοανταλλαγή σε σύγκριση με το σύστημα $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$.

Ο χρόνος των 8 ημερών κορεσμού με συνεχείς αλλαγές θεωρείται επαρκής για την πλήρη ιοντοανταλλαγή (σε 25^ο). Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι μπορεί να ελαττωθεί ο χρόνος κορεσμού σε 3 ημέρες με συνεχείς αλλαγές. Επιπλέον η μέθοδος του οξικού αμμωνίου δίνει παρόμοιες τιμές ιοντοανταλλαγής με τη μέθοδο Cs^+ σε χρόνους κορεσμού άνω των τριών ημερών με συνεχείς αλλαγές του διαλύματος κορεσμού.

4.5 Πειράματα ιοντοανταλλαγής δυαδικών συστημάτων για την κατασκευή ισόθερμων καμπυλών.

Τα πειράματα ιοντοανταλλαγής πραγματοποιήθηκαν για τα ζεύγη κατιόντων $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$, $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$, $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$, $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$, για τα δείγματα N₀, N₁, N₂, N₃, N₄. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 4-3:

Πίνακας 4-3 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισόθερμων καμπυλών

Αντιδραστήριο	Εταιρεία
NaCl	MERCK
KCl	MERCK
CsCl	FLUKA
SrCl ₂ ·6H ₂ O	FLUKA
MgCl ₂ ·6H ₂ O	PANREAC
CaCl ₂ ·2H ₂ O	RIEDEL-DE HAEN

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία 25° C και σε διαλύματα με σταθερή κανονικότητα 0,025N. Επιλέχθηκε μια σειρά από αναλογίες ιόντων που περιέχεται σε κάθε διάλυμα στο οποίο προστέθηκε ο ζεόλιθος. Τα αρχικά διαλύματα ήταν σταθερής κανονικότητας και έτσι η αναλογία των ιόντων συνεπάγεται και αναλογία των όγκων των διαλυμάτων που αναμίχθηκαν (πίνακας 4-4). Οι αντιδράσεις έγιναν σε πλαστικά φιαλίδια για χρονικό διάστημα 8 ημερών (σύμφωνα με τις δοκιμές κινητικής της παραγράφου 4.3). Καθημερινά γινόταν ανάδευση των φιαλιδίων. Το δείγμα του ζεόλιθου που προστέθηκε στα φιαλίδια προς αντίδραση είχε πάντα το ίδιο βάρος περίπου 0,2 gr. Επιλέχθηκαν 13 αναλογίες ιόντων για 13 σημεία στην ισόθερμη καμπύλη. Όπως φαίνεται στο πίνακα (4-4) το άθροισμα του αριθμού χλιοστοισοδυνάμων (meq) των ιόντων στο διάλυμα είναι σταθερό (0,625 meq) και ο λόγος του όγκου των διαλυμάτων προς το στερεό είναι σταθερός (25ml / 0,2gr). Μόνο για τα σημεία 100 και 50 ο λόγος του όγκου του διαλύματος με το στερεό μεταβάλλεται ώστε να επιτύχουμε σημεία στη καμπύλη τα οποία βρίσκονται κοντά στις τιμές A_c=1, A_s=1 (A_c, A_s: ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό και στο διάλυμα αντίστοιχα). Η αρίθμηση των διαφορετικών διαλυμάτων όπως παρουσιάζονται στην πρώτη στήλη του πίνακα 4-4 διατηρήθηκε η ίδια σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών ιοντοανταλλαγής ώστε κάθε νούμερο διαλύματος να

αντιστοιχεί σε μια αναλογία ιόντων

Πίνακας 4-4 Παρασκευή διαφορετικών διαλυμάτων για την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών.

Κωδικός δείγματος	Αναλογία ιόντων M^{+x}/Na^{+} ($M^{+x}=K^{+1} Cs^{+1}$ $Sr^{+2} Ca^{+2}, Mg^{+2}$)	Αριθμός meq ιόντων στο διάλυμα	Όγκοι που αναμίχθηκαν M^{+x}/Na^{+1} (ml)	Βάρος ζεόλιθου που αντέδρασε (gr)
100	100/0	2.5/0	100/0	0.2
50	100/0	1.25/0	50/0	0.2
1	100/0	0.625/0	25/0	0.2
2	90/10	0.5625/0.0625	22.5/2.5	0.2
3	80/20	0.5/0.125	20/5	0.2
4	70/30	0.4375/0.1875	17.5/7.5	0.2
5	65/35	0.40625/0.21875	16.25/8.75	0.2
6	55/45	0.34375/0.28125	13.75/11.25	0.2
7	40/60	0.25/0.375	10/15	0.2
8	30/70	0.1875/0.4375	7.5/17.5	0.2
9	20/80	0.125/0.5	5/20	0.2
10	10/90	0.0625/0.5625	2.5/22.5	0.2
11	5/95	0.03125/0.59375	1.25/23.75	0.2

4.6 Πειράματα αντιστρεψιμότητας της ιοντοανταλλαγής.

Αντίστροφα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για όλες τις ισόθερμες καμπύλες, σε επιλεγμένα συγκεκριμένα σημεία της ισόθερμης καμπύλης. Από τα επιλεγμένα διαλύματα για τη διεξαγωγή των αντίστροφων πειραμάτων αφαιρέθηκε όγκος 20 ml διαλύματος μετά το χρονικό διάστημα των οκτώ ημερών που απαιτείται για τον προσδιορισμό των σημείων της ισόθερμης καμπύλης. Στα διαλύματα αυτά προστέθηκε ίσος όγκος διαλύματος από το ιόν που ήταν σε μικρό ποσοστό στο αρχικό διάλυμα. Έτσι εάν το αρχικό διάλυμα αντίδρασης περιείχε υψηλό ποσοστό από το μέταλλο M^{+x} που προσροφήθηκε στο ζεόλιθο τότε το διάλυμα που προσθέσαμε για το αντίστροφο πείραμα ήταν της ίδιας κανονικότητας με το αρχικό (0,025N) αλλά περιείχε μόνο το μέταλλο Na^{+} . Το σύστημα μετά την προσθήκη του νέου διαλύματος αφέθηκε για άλλες οκτώ ημέρες να ισορροπήσει. Τα σημεία τα

οποία παράγονται από τα αντίστροφα πειράματα θα πρέπει να συμπίπτουν με την ισόθερμη καμπύλη ώστε να αποδεικνύεται η αντιστρεψιμότητα του συστήματος .

Ο έλεγχος της αντιστροφής του συστήματος μπορεί να γίνει εφαρμόζοντας άλλες μεθόδους. Χαρακτηριστική είναι μέθοδος μεταβολής της θερμοκρασίας (Maes and Cremes 1973). Σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, 50mg ζεόλιθου αφήνονται να ισορροπήσουν με 40 ml διαλύματος που περιέχει μείγμα των δύο ιόντων (δυναμικό σύστημα) σε θερμοκρασία 5° C και 45° C. Το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει για 24 ώρες και κατόπιν αφαιρείται η μισή ποσότητα δείγματος από τη θερμοκρασία 45°C και τοποθετείται σε θερμοκρασία 5°C αντίστροφα. Το σύστημα αφήνεται άλλες 24 ώρες και κατόπιν γίνεται προσδιορισμός των ιόντων στο διάλυμα. Εάν το σύστημα παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα τότε η συγκέντρωση των ιόντων πρέπει να είναι ίδια στο διάλυμα που άλλαξε θερμοκρασία από 5°C σε 45°C αντίστροφα.

Στις δοκιμές της αντιστρεψιμότητας της ιοντοανταλλαγής είναι απαραίτητο να αποφεύγεται το στάδιο της ξήρανσης του υλικού, γιατί έχει παρατηρηθεί η ανακατανομή των ιόντων μέσα στο πλέγμα των ζεόλιθων σε περιπτώσεις ξήρανσης. Τα παραπάνω συμβαίνουν πιθανόν λόγω της απομάκρυνσης των μορίων νερού που ενυδατώνουν τα ανταλλάξιμα ιόντα τα οποία εισέρχονται σε θέσεις που δεν ευνοούν αντιστρεψιμότητα κατά την ανταλλαγή κατιόντων. (Barrer and Townsend 1976, Dyer and Enamy 1981).

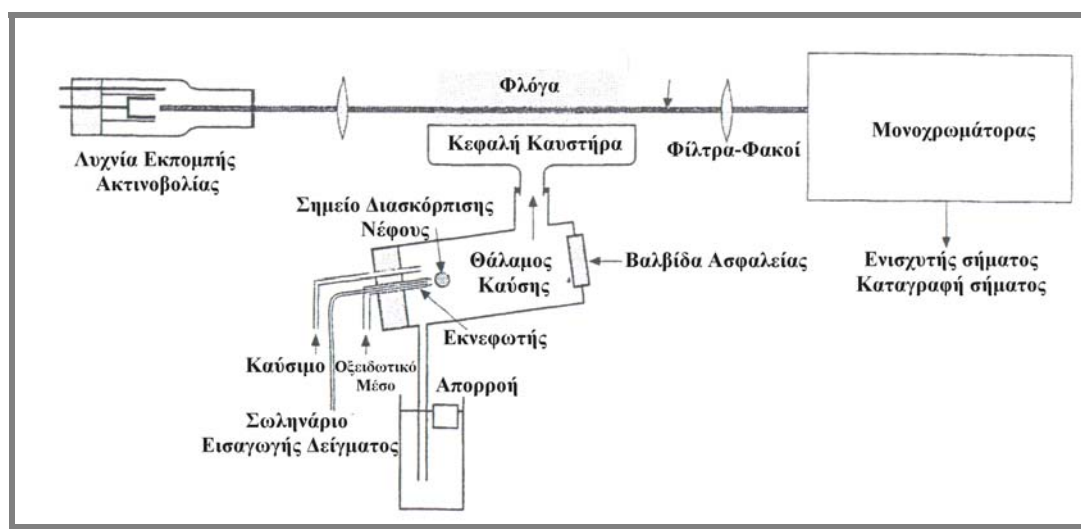
4.7 Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης

Οι μετρήσεις των περιεκτικοτήτων των ιόντων στα διαλύματα για την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών και για τον έλεγχο της αντιστρεψιμότητας της διαδικασίας έγινε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (ΦΑΑΦ). Επίσης οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των ιόντων στα πειράματα της κινητικής της ιοντοανταλλαγής έγιναν με την ίδια μέθοδο. Η ΦΑΑΦ συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης όπως η φασματοσκοπία ακτίνων x φθορισμού κ.α.. Το μοντέλο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Perkin-Elmer A Analyst 100.

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει τη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από

άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση¹ για το στοιχείο που εξετάζουμε. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρώματα (Σχήμα 4-3) (Gill 1997).

Σχήμα 4-3 Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill 1997)



Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία (μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε (Σχήμα 4-4).

¹ Θεμελιώδης κατάσταση: Ένα άτομο στο οποίο κάθε ηλεκτρόνιο του κατέχει τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη του τότε βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάστασή του. Όταν στο άτομο αυτό εισάγουμε ενέργεια με τη μορφή της θερμότητας, της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή ενεργών σωματιδίων (για παράδειγμα ηλεκτρόνια) τότε ιονίζουμε το άτομο προκαλώντας τη μετατόπιση ενός ηλεκτρονίου σε στοιβάδα υψηλότερης ενέργειας ή απομακρύνοντας το ηλεκτρόνιο οριστικά από το άτομο.

Για κάθε στοιχείο που ανιχνεύουμε συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία. Έχουν κατασκευαστεί λυχνίες με τις οποίες μπορούν να ανιχνευτούν περισσότερα από ένα διαφορετικά στοιχεία.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στον καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_o}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (27)$$

όπου

A είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P_o είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

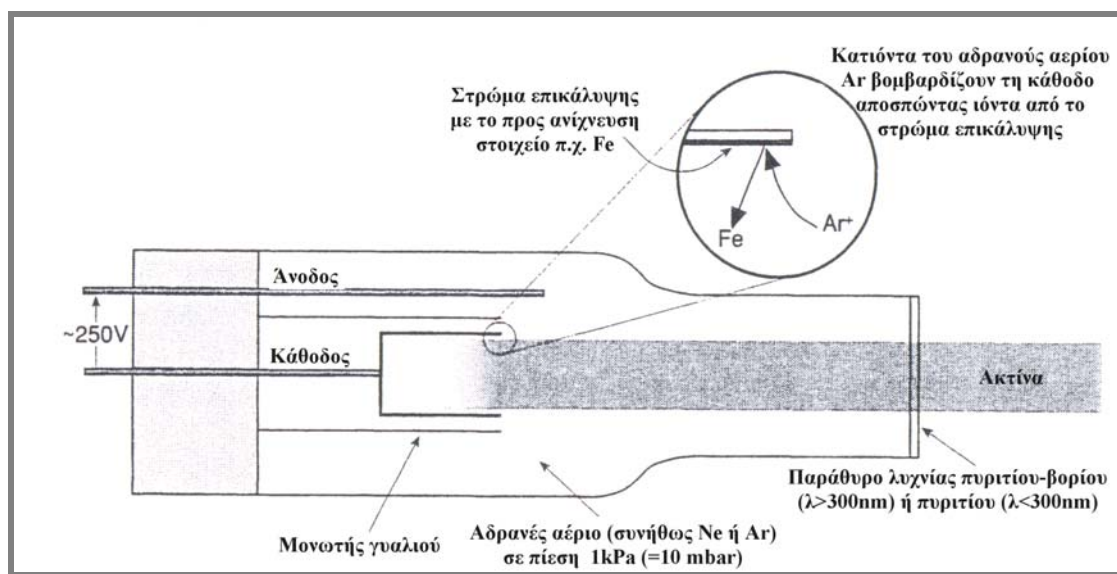
T είναι η διαπερατότητα

b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε μοριακή απορροφητικότητα

c συγκέντρωση (Πεντάρη 2002)

Σχήμα 4-4 Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας (Gill 1997)



Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N_2O). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από 5 μm) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση. Για παράδειγμα αναφέρεται ο προσδιορισμός του ασβεστίου που παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στο ύψος του καυστήρα. Δοκιμάζοντας ένα πρότυπο διάλυμα προσπαθούμε να πετύχουμε τη μέγιστη απορρόφηση (μεγαλύτερη από 0,2) (Gill 1997).

Για τα στοιχεία που χρειάζονται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.α.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O). Με τη χρήση μίγματος ακετυλενίου- N_2O χρησιμοποιείται καυστήρας με μικρότερο άνοιγμα (50mm) σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιείται στο μίγμα του ακετυλενίου-αέρα (100mm). Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου- N_2O παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback) (Gill 1997).

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλεί ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή (K^+ , Na^+ , Cs^+ κ.α.). Ο ιονιστής πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το στοιχείο προς ανάλυση. Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της

καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες στα προς εξέταση διαλύματα και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που μοιάζουν στις φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε.

4.7.i ΦΑΑΦ για τα διαλύματα $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow Na^+$.

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με την ΦΑΑΦ χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά πρότυπα τα οποία ομοιάζαν στη σύνθεση με τα προς εξέταση δείγματα. Τα πρότυπα κατασκευάστηκαν από την διαλυτοποίηση των αντιδραστηρίων που δίνονται στο πίνακα (4-3). Επιπλέον όλες οι μετρήσεις των διαφόρων ιόντων έγιναν με συνεχή παρακολούθηση του μήκους κύματος και της ενέργειας της λυχνίας ώστε να διαπιστώνεται η σταθερότητα της απόδοσης της λυχνίας (πίνακας 4-5).

Πίνακας 4-5 Έλεγχος της λειτουργίας της λυχνίας (μήκος κύματος εκπομπής και ενέργεια ακτινοβολία εκπομπής) και της ευαισθησίας (απορρόφηση σε προκαθορισμένη συγκέντρωση) για κάθε κύκλο μετρήσεων.

Στοιχείο προς ανάλυση	Αριθμός μετρήσεων σε διαφορετικούς χρόνους	Συγκέντρωση Διαλύματος (ppm)	Απορρόφηση	Μήκος κύματος ακτινοβολίας (Å)	Ενέργεια (keV)
K^+	1	2	0.450	766.5	71
	2	2	0.670	766.5	70
	3	2	0.712	766.5	70
	4	2	0.680	766.5	71
	5	2	0.670	766.5	70
	6	2	0.708	766.5	70
Cs^+	1				
	2	10	0.265	852.1	63
	3	10	0.503	852.1	67
	4	10	0.512	852.1	65
	5	10	0.312	852.1	66

	6	10	0.472	852.1	67
	7	10	0.427	852.1	68
	8	10	0.450	852.1	61
	9	10	0.390	852.1	67
	10	10	0.384	852.1	70
	11	10	0.320	852.1	64
Sr ²⁺	1				
	2	5	0.250	460.7	50
	3	5	0.306	460.7	50
	4	5	0.245	460.7	50
	5	5	0.380	460.7	51
	6	5	0.245	460.7	52
	7	5	0.380	460.7	52
	8	5	0.340	460.7	51
	9	5	0.287	460.7	51
	10	5	0.460	460.7	50
	11	5	0.216	460.7	50
	12	5	0.367	460.7	50
	13	5	0.2	460.7	50
Mg ²⁺	1				
	2	0.3	0.222	285.2	64
	3	0.3	0.229	285.2	64
	4	0.3	0.233	285.2	64
	5	0.3	0.245	285.2	64
	6	0.3	0.237	285.2	64
	7	0.3	0.245	285.2	64
	8	0.3	0.225	285.2	64
Ca ²⁺	1				
	2	4	0.270	422.7	58
	3	4	0.258	422.7	58
	4	4	0.302	422.7	57
	5	4	0.285	422.7	57
	6	4	0.280	422.7	57
	7	4	0.220	422.7	57

Για τις μετρήσεις των διαλυμάτων που περιείχαν τα ιόντα $K^+ \rightarrow Na^+$ προστέθηκε ποσότητα ιονιστή CsCl 1% για τον έλεγχο της ατομοποίησης. Το μίγμα καύσης ήταν ακετυλένιο-αέρας. Κόκκινο φίλτρο χρησιμοποιήθηκε για την απορρόφηση της ακτινοβολίας με μήκος κύματος κάτω από 650nm. Επιπλέον σε κάθε μέτρηση

ελέγχθηκε η απορρόφηση με τη χαρακτηριστική συγκέντρωση που προτείνει ο κατασκευαστής.

Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που περιείχαν τα στοιχεία $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ μετρήθηκαν με την ΦΑΑΦ με την προσθήκη ιονιστή (KCl 1%) για τον έλεγχο της ατομοποίησης. Επιπλέον έγινε χρήση κόκκινου φίλτρου για την απορρόφηση της ακτινοβολίας κάτω από τα 650nm. Το μίγμα καύσης ήταν ακετυλένιο-αέρας.

Στις μετρήσεις των διαλυμάτων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ προστέθηκε ένωση KCl ως ιονιστής και το μίγμα καύσης ήταν πρωτοξείδιο του αζώτου-ακετυλένιο. Για τις μετρήσεις των διαλυμάτων $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ έγινε προσθήκη KCl ως ιονιστή και το μίγμα καύσης ήταν ακετυλένιο-αέρας. Παρατηρήθηκε ότι το ασβέστιο παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στις μεταβολές του ύψους του καυστήρα. Η παραπάνω παράμετρος επηρεάζει το ύψος από το οποίο περνάει η ακτίνα της λυχνίας μέσα στη φλόγα. Για τα διαλύματα $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ προστέθηκε KCl ως ιονιστής και το μίγμα καύσης ήταν ακετυλένιο-αέρας.

Παρατηρούμαι ότι για μερικές από τις λυχνίες (Cs, Sr) υπάρχει διακύμανση στην τιμή της απορρόφησης, ενώ για τις υπόλοιπες παρατηρείται μεγαλύτερη σταθερότητα. Υπολογίστηκαν οι τυπικές αποκλίσεις και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις για την διακύμανση της απορρόφησης. Η διακύμανση της απορρόφησης μπορεί να οφείλεται στο ύψος που βρίσκεται ο καυστήρας σε σχέση με τη δέσμη της ακτινοβολίας της λυχνίας. Απορρόφηση πάνω από 0,250 θεωρείται ικανοποιητική. Παρακάτω δίνεται πίνακας της τυπικής απόκλισης από το μέσο όρο απορρόφησης που εμφανίζουν οι λυχνίες καθώς και τη σχετική απόκλιση.

Πίνακας 4-6 Διακύμανση στην απορρόφηση της δέσμης ηλεκτρονίων

Λυχνία	Μέσος όρος		
	απορρόφησης	Τυπική απόκλιση	Σχετική απόκλιση %
K^+	0.65	0.098	15.2
Cs^+	0.4	0.084	20.9
Sr^{2+}	0.31	0.079	26
Ca^{2+}	0.25	0.019	7.9
Mg^{2+}	0.27	0.028	10.4

Επίσης ότι ο μέσος όρος απορρόφησης είναι πάντα μεγαλύτερος από 0,2 που είναι το

όριο της αποδεκτής ευαισθησίας του μηχανήματος.

Τα αρχικά δυαδικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ιοντοανταλλαγής του κλινοπτιλολίθου (πίνακας 4-4) και την κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών ελέγχθηκαν πριν αναμιχθούν με το στερεό. Από τις μετρήσεις των αρχικών διαλυμάτων υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα που οφείλεται αρχικά στα διαλύματα (Παράρτημα Ι). Το σχετικό σφάλμα είναι σημαντικό κυρίως για τα διαλύματα που καθορίζουν τα άκρα της ισόθερμης καμπύλης (διαλύματα 2,3,10,11, πίνακας 4-4). Η εύρεση του σχετικού σφάλματος βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό του εύρους της αβεβαιότητας των πειραματικών σημείων της ισόθερμης καμπύλης. Επιπλέον των παραπάνω ελέγχων έγινε καταγραφή του σχετικού σφάλματος στον προσδιορισμό κάθε μέτρησης με τη ΦΑΑΦ. Τρεις επαναλήψεις ορίστηκαν για κάθε μέτρηση μέσω του λογισμικού του ΦΑΑΦ. Το λογισμικό υπολογίζει για κάθε μέτρηση το σχετικό σφάλμα των επαναληπτικών μετρήσεων (Παράρτημα Ι).

4.8 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)-Μικροαναλύσεις

Μετρήσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έγιναν στο ΙΓΜΕ σε μικροσκόπιο τύπου Jeol JSM 5600. Επιπλέον έγιναν ποιοτικές αναλύσεις με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 5400 του Πολυτεχνείου Κρήτης του εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας. Οι αναλύσεις έγιναν σε στιλπνές τομές του δείγματος και σε θραυσμένες επιφάνειες του δείγματος. Αναλύθηκαν σε ζεόλιθους, σε αργιλικά ορυκτά και σε ηφαιστειακό γυαλί.

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στηρίζεται στο βομβαρδισμό της επιφάνειας του δείγματος με ηλεκτρόνια τα οποία είτε επανεκπέμπονται από την επιφάνεια είτε προκαλούν ιονισμό του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος καταγράφονται με ανιχνευτές και μας δίνουν την εικόνα που παρατηρούμε (Gill1997).

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η φωτεινότητα μιας περιοχής του δείγματος οφείλεται στον αριθμό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το σημείο που προσέκρουσε η

δέσμη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά προκύπτουν από την ελαστική κρούση τους με ηλεκτρόνια των ατόμων των στοιχείων (back-scattered electrons BSEs). Τα ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από το δείγμα με χαμηλότερη ενέργεια είναι αυτά που προέρχονται από τον ιονισμό του ίδιου του δείγματος (secondary electrons). Οι παραπάνω διαφορές στις ενέργειες των ηλεκτρονίων καταγράφονται από τους ανιχνευτές. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε περιοχές με μεγαλύτερο μέσο όρο ατομικού βάρους Z (ο μέσος όρος των ατομικών βαρών όλων των στοιχείων στο σημείο που προσκρούει η ακτίνα, ανηγμένο προς τη συγκέντρωση κάθε στοιχείου στην περιοχή).

Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι το νήμα υψηλής τάσης που παράγει τη δέσμη ηλεκτρονίων (Electron gun), τους συγκεντρωτικούς και αντικειμενικούς φακούς, την τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και τους ανιχνευτές ηλεκτρονίων γύρω από την τράπεζα του μικροσκοπίου (Σχήμα 4-5). Αντί των συγκεντρωτικών φακών που έχουν τα συμβατικά μικροσκόπια, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο περιέχει μια σειρά από κυλινδρικούς ηλεκτρομαγνήτες που έχουν την ικανότητα να εστιάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων έως και 1 μm διάμετρο. Ανάλογα με την τάση που εφαρμόζουμε στους μαγνητικούς συγκεντρωτικούς φακούς ρυθμίζουμε α) την απόσταση εργασίας του μικροσκοπίου και β) το λόγο της έντασης της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων προς την ένταση της δέσμης που διέρχεται από την οπή A2 (Σχήμα 4-5) η οποία φτάνει στο δείγμα. Ο δεύτερος παράγοντας είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων εφόσον η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσκρούουν στο δείγμα καθορίζει (μαζί με τη συγκέντρωση του στοιχείου) την ένταση των ακτίνων x που θα λάβουμε στο μετρητή μας.

Επιπλέον στα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια υπάρχει ενσωματωμένο φασματόμετρο ακτίνων x ώστε να έχουμε ταυτόχρονα με την εικόνα και στοιχειακή ανάλυση στη περιοχή που προσκρούει η δέσμη των ηλεκτρονίων. Το φασματόμετρο είναι είτε Διασποράς Ενέργειας (ED) είτε Διασποράς Μηκών Κύματος (WD). Στην πρώτη διάταξη γίνεται χρήση του ανιχνευτή πυριτίου-λιθίου (ημιαγωγός Si με εμφύτευση Li) και υπάρχει ψυκτικός μηχανισμός υγρού αζώτου ώστε ο θόρυβος λόγω υψηλής θερμοκρασίας να διατηρείται χαμηλός. Στη δεύτερη διάταξη υπάρχει ο αναλυτής κρύσταλλος (LiF, TIAP, PET κ.α.) που βρίσκεται πάντα σε μία σταθερή

συμμετρία με τον ανιχνευτή (ανιχνευτής ροής αερίου: gas flow detector). Οι ακτίνες x περιθλώνται από τον αναλυτή κρύσταλλο σύμφωνα το νόμο του Bragg

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (28)$$

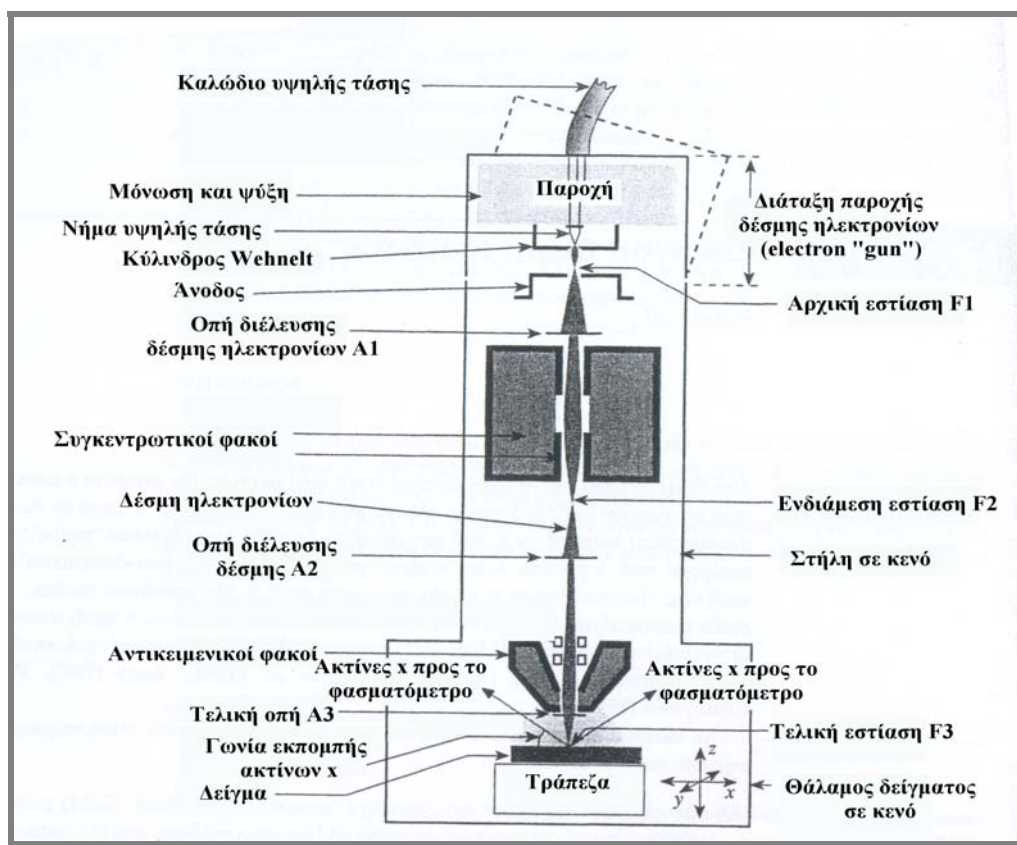
όπου

n είναι η τάξη της ανάκλασης

λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που περιθλάται από τον αναλυτή

d είναι η ενδοκρυσταλλική απόσταση του μονοκρυστάλλου αναλυτή

θ είναι η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτίνα με τον αναλυτή κρύσταλλο.



Σχήμα 4-5 Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM (Gill 1997)

Ένα από τα προβλήματα που παρουσιάζει η ανάλυση των ζεόλιθων είναι ότι η δέσμη των ηλεκτρονίων εξαερώνει το δείγμα και ελαφριά στοιχεία όπως το νάτριο απομακρύνονται με τη μορφή αερίου. Για την ελαχιστοποίηση του παραπάνω προβλήματος χρησιμοποιήθηκε χαμηλή ένταση ρεύματος (3,2 και 1,5 nA), μη εστιασμένη ανοικτή δέσμη ηλεκτρονίων (10 μm) και χρόνος μέτρησης 20 sec. Τα

πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φυσικά και συνθετικά ορυκτά όπως: βολλαστονίτης (Ca), αλβίτης (Na), ορθόκλαστο (K), μεταλλικό πυρίτιο (Si), κορούνδιο (Al), περίκλαστο (Mg), σιδηροπυρίτης (Fe), βαρύτης (Ba).

Η ποιότητα των αναλύσεων αξιολογήθηκε με υπολογισμό της παραμέτρου E(%) από την παρακάτω εξίσωση (Gottardi and Galli, 1985):

$$E = \frac{Al + Fe - [2(Ca + Mg + Ba) + K + Na]}{2(Ca + Mg + Ba) + K + Na} \times 100 \quad (29)$$

Οι αναλύσεις που παρουσίασαν E>10% απορρίφθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

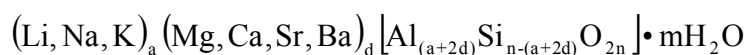
ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΧΙΟΥΛΑΝΔΙΤΗ

Η δομή των ζεόλιθων χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τετραέδρων που συνδέονται μεταξύ τους και αποτελούνται από ένα κατιόν (Si^{4+} , Al^{3+}) με τέσσερα οξυγόνα γύρω του. Η δομή περιλαμβάνει κενούς χώρους με τη μορφή καναλιών και κελιών. Οι κενοί χώροι περιέχουν συνήθως μόρια νερού και ανταλλάξιμα κατιόντα (extra-framework cations) τα οποία εξισορροπούν τα αρνητικά φορτία λόγω της αντικατάστασης των ιόντων Si^{4+} από Al^{3+} . Τα κανάλια έχουν μέγεθος που επιτρέπει την κίνηση και την ανταλλαγή των ιόντων που φιλοξενούν. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αφυδάτωση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C και είναι αντιστρέψιμη. (Coombs et al 1998).

5.1 Χημισμός των ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι ανήκουν μαζί με το χαλαζία και τους αστρίους στα τεκτοπυριτικά ορυκτά. Τα τεκτοπυριτικά ορυκτά έχουν τρισδιάστατο πλέγμα από τετράεδρα πυριτίου με οξυγόνα $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Όλα τα οξυγόνα ανήκουν σε δύο τετράεδρα ταυτόχρονα για την κατασκευή του πλέγματος.

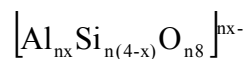
Ένας γενικός χημικός τύπος μπορεί να παρασταθεί ως :



Τα ιόντα στις αγκύλες του παραπάνω χημικού τύπου είναι τα άτομα της κρυσταλλικής δομής (τετραεδρικά), τα ιόντα στην παρένθεση είναι τα ανταλλάξιμα. Ισχύει ο κανόνας Löwenstein όπου $\text{Si} \geq \text{Al}$ (Gottardi & Galli 1985). Η ύπαρξη σιδήρου σε τετραεδρικές θέσεις του πλέγματος δεν έχει πιστοποιηθεί. Εκτός του πυριτίου και του αργιλίου, στις τετραεδρικές θέσεις υπάρχουν και

ιόντα Be για ορισμένους τύπους ζεόλιθων (roggianite, lovdarite) (Passaglia & Sheppard 2001).

Οι ζεόλιθοι ανήκουν στα τεκτοπυριτικά ορυκτά. Η αναλογία ιόντων πυριτίου (και αργιλίου) προς το οξυγόνο παραμένει σταθερή και ίση με 1:2. Η αντικατάσταση πυριτίου από αργίλιο δημιουργεί έλλειμμα φορτίου που εξουδετερώνεται από την παρουσία των ανταλλάξιμων ιόντων στη δομή. Σαν γενικό τύπο των ζεόλιθων θεωρούμε



όπου n είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων που αποτελούν την μοναδιαία κυψελίδα.

Εάν θέσουμε n=9 και x=1 τότε ο παραπάνω χημικός τύπος παίρνει τη μορφή $[Al_9Si_{27}O_{72}]^9$. Η παραπάνω δομή χρειάζεται 9 θετικά φορτία ώστε να γίνει ηλεκτρικά ουδέτερη. Μία πιθανή λύση είναι να προσθέσουμε Na^+ , K^+ , Ca^{++} στον παραπάνω χημικό τύπο ως εξής $(Na,K)Ca_4[Al_9Si_{27}O_{72}]$. Τα παραπάνω ιόντα τοποθετούνται στα κανάλια και έλκονται από οξυγόνα της δομής των τετραέδρων που έχουν επιπλέον φορτίο. Το κέλυφος ενυδάτωσης των κατιόντων έλκεται προς τις πλευρές των ιόντων που είναι εκτεθειμένες στα κανάλια. Προσθέτοντας μόρια νερού ο παραπάνω τύπος γίνεται $(Na,K)Ca_4[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 24H_2O$. Ο παραπάνω χημικός τύπος ανήκει στον χιουλανδίτη. Ο κλινοπτιλόλιθος έχει παρόμοια δομή με λιγότερες αντικαταστάσεις πυριτίου από αργίλιο. Το έλλειμμα φορτίου στον κλινοπτιλόλιθο είναι -6 και ο χημικός τύπος παίρνει τη μορφή $(Na,K)_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$. Ο κλινοπτιλόλιθος περιέχει λιγότερα μόρια νερού από τον χιουλανδίτη. Τα δισθενή ιόντα του (Mg^{2+} , Ca^{2+}) του χιουλανδίτη έχουν μεγαλύτερες σφαίρες ενυδάτωσης από τα μονοσθενή ιόντα. Επιπλέον υπάρχει περισσότερος ελεύθερος χώρος μέσα στα κανάλια όταν υπάρχει ένα δισθενές ιόν (Ca^{2+}) σε σχέση με δύο μονοσθενή ιόντα (Na^+) (Armbruster & Gunter 2001).

Το ποσοστό αντικατάστασης των ιόντων πυριτίου από αργίλιο στις τετραεδρικές θέσεις καθορίζει τον αριθμό αλλά και τη θέση των ανταλλάξιμων κατιόντων μέσα στο πλέγμα των ζεόλιθων. Σύμφωνα με τη θεωρία του Pauling (1939) ο χημικός τύπος οποιασδήποτε δομής θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά ουδέτερος καθώς και κάθε ιόν θα πρέπει να βρίσκεται σε ένα ηλεκτρικά ουδέτερο περιβάλλον μέσα στη δομή. Σύμφωνα με το δεύτερο κανόνα του Pauling σε μία σταθερή δομή το φορτίο των ιόντων ισούται με το άθροισμα της ηλεκτροστατικής ισχύος των δεσμών με άλλα γειτονικά ιόντα στη δομή. Κάθε δεσμός οξυγόνου με το πυρίτιο έχει ισχύ $4/4=1$ (Ηλεκτροστατική ισχύς δεσμού κατιόντος=σθένος κατιόντος /αριθμό συναρμογής) ενώ κάθε δεσμός του οξυγόνου με το αργίλιο έχει ισχύ $3/4=0,75$. Εάν ένα οξυγόνο είναι κοινό σε ένα τετράεδρο αργιλίου και σε ένα τετράεδρο πυριτίου το άθροισμα της ισχύος των παραπάνω δεσμών είναι 1,75. Το σθένος του οξυγόνου είναι -2 και έτσι υπάρχει έλλειμμα φορτίου 0,25. Το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να ενωθεί με ένα ιόν ασβεστίου με αριθμό σύνταξης 8 (Armbruster & Gunter 2001).

5.2 Ταξινόμηση ζεόλιθων

Για την αναγνώριση των ζεόλιθων χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές ταξινομήσεις. Για τον διαχωρισμό των ζεόλιθων, οι δύο από τις ταξινομήσεις περιέχουν ορυκτολογικά χαρακτηριστικά ενώ η τρίτη περιέχει ιστορικά κριτήρια.

Οι Meier et al. (1996) προτείνουν μία ταξινόμηση που αναγνωρίζει τις διαφορετικές δομές των ζεόλιθων και δίνεται ένας κωδικός με τρία γράμματα. Για παράδειγμα στην ομάδα του χιουλανδίτη δίνεται ο κωδικός HEU. Η ομάδα HEU περιλαμβάνει τον χιουλανδίτη και τον κλινοπτιλόλιθο. Το όνομα της ομάδας οφείλεται στον χιουλανδίτη επειδή ανακαλύφθηκε νωρίτερα από τον κλινοπτιλόλιθο. Ένα ορυκτολογικό κριτήριο που περιέχει η παραπάνω ταξινόμηση είναι η πυκνότητα της δομής (FD: Framework Density). Η πυκνότητα της δομής είναι το πλήθος των ιόντων πυριτίου ή αργιλίου των τετραέδρων που βρίσκονται ανά 1000 \AA^3 . Τα ορυκτά που παρουσιάζουν FD μεγαλύτερο από 21 δεν κατατάσσονται στους ζεόλιθους. Συνήθως οι ζεόλιθοι έχουν FD περίπου 12,1 έως 20,6.

Το επόμενο σύστημα κατάταξης χρησιμοποιεί τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBU: Secondary Building Units). Οι πρωτεύουσες δομικές μονάδες είναι τα τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Ο συνδυασμός των τετραέδρων (πρωτεύουσες δομικές μονάδες) δημιουργεί τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες. Ο αριθμός των δευτερευουσών δομικών μονάδων που μπορεί να παραχθεί από το συνδυασμό των πρωτευουσών δομικών μονάδων είναι άπειρος.

Καταγράφοντας τις δομές των ζεόλιθων έχουν δημιουργηθεί δευτερογενείς ομάδες σύνθετων δομικών μονάδων (Gottardi & Galli 1985).

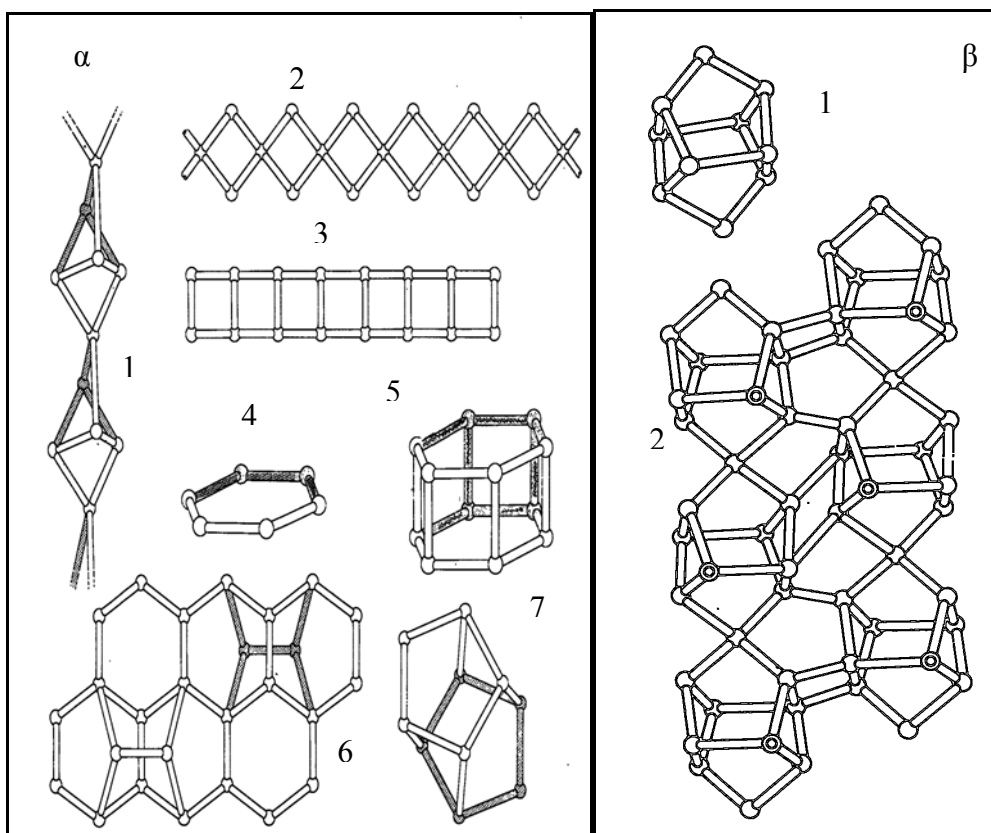
- ♣ Ινώδεις μορφές συνδεμένων τετραέδρων (Σχήμα 5.1 α) 1)
- ♣ Μονές αλυσίδες από δακτυλίους τεσσάρων τετραέδρων (Σχήμα 5.1 α) 2)
- ♣ Διπλές αλυσίδες από δακτυλίους τεσσάρων τετραέδρων (Σχήμα 5.1 α) 3)
- ♣ Μονές και διπλές αλυσίδες από δακτυλίους 6 τετραέδρων (Σχήμα 5.1 α) 4,5)
- ♣ Επίπεδα με εξάγωνα τετραέδρων και παρουσία δύο τετραέδρων που δίνουν το σχήμα χερουλιού (Σχήμα 5.1 α) 6)
- ♣ Δομή τύπου χιουλανδίτη (Σχήμα 5.1 α) 7)

Σε κάθε ομάδα οι δομές ενώνονται σε πιο σύνθετες για το σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής των ζεόλιθων. Υπάρχουν περιπτώσεις που ενώνονται δομές από διαφορετικές ομάδες.

Οι ομάδες που κατατάσσονται οι ζεόλιθοι σύμφωνα με τους Gottardi και Galli (1985) έχουν ως εξής:

- ♣ Ινώδεις ζεόλιθοι
- ♣ Ζεόλιθοι με μονή αλυσίδα δακτυλίων τεσσάρων τετραέδρων
- ♣ Ζεόλιθοι με διπλή αλυσίδα δακτυλίων τεσσάρων τετραέδρων
- ♣ Ζεόλιθοι με δακτυλίους έξι τετραέδρων και ζευγάρια τετραέδρων προσκολλημένα πάνω στους δακτυλίους με τη μορφή χερουλιού
- ♣ Ζεόλιθοι της ομάδας μορντενίτη

♣ Ζεόλιθοι της ομάδας του χιουλανδίτη.

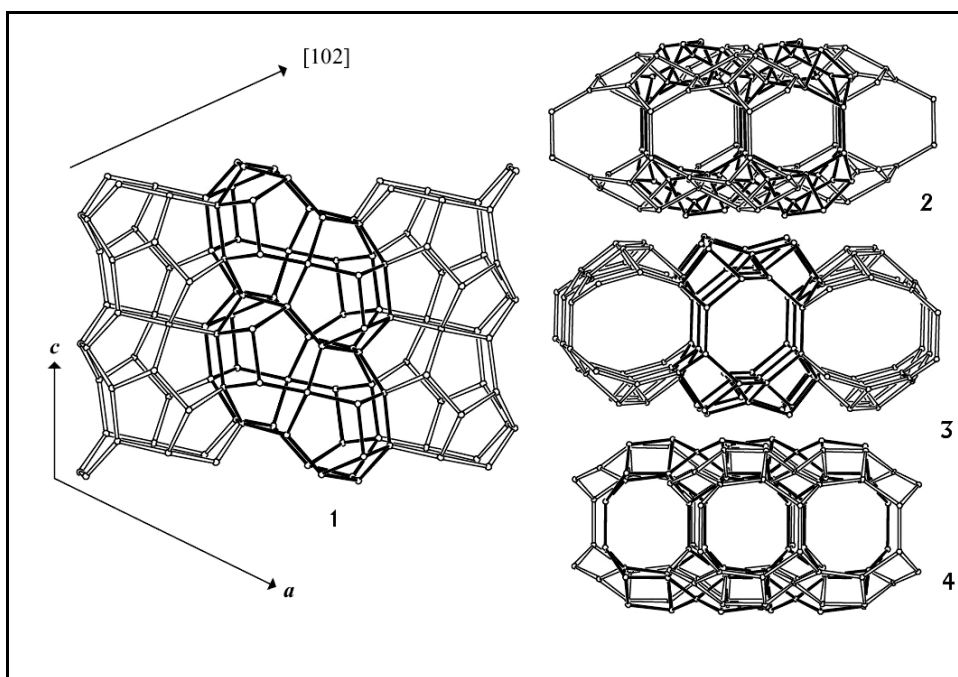


Σχήμα 5-1 α) Οι δομικές μονάδες που παράγουν τις σύνθετες κρυσταλλικές δομές των ζεόλιθων β) 1. Η δευτερογενής δομική μονάδα της ομάδας του χιουλανδίτη (4-4-1-1) 2. Η σύνθετη κρυσταλλική δομή του χιουλανδίτη, οι διπλοί κύκλοι δείχνουν τα ελεύθερα οξυγόνα που ενώνονται μέσω κατοπτρικών επιπέδων με αντίστοιχα πλέγματα. Οι κύκλοι είναι τα τετράεδρα πυριτίου, οι γέφυρες είναι δεσμοί οξυγόνου, οι σκιασμένες γέφυρες δείχνουν ότι βρίσκονται στο πίσω μέρος του επιπέδου της εικόνας. Πηγή: Gottardi & Galli 1985

5.3 Η δομή της ομάδας του Χιουλανδίτη

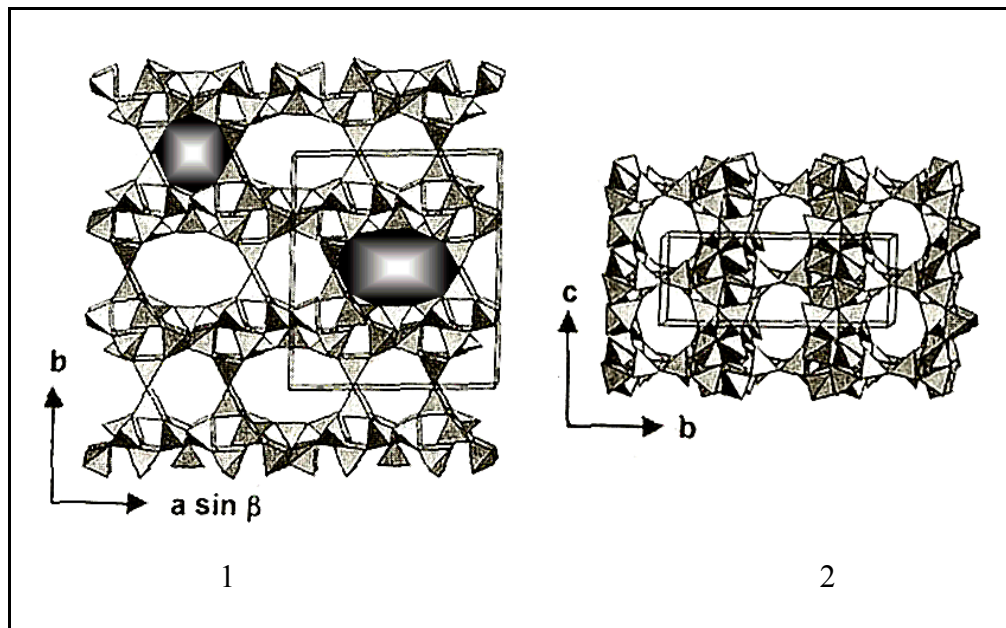
Η ομάδα του ευαλανδίτη περιλαμβάνει τον ευαλανδίτη και τον κλινοπιλόλιθο. Η δευτερεύουσα δομική μονάδα της ομάδας του ευαλανδίτη αποτελείται από 10 τετράεδρα και η δομή αυτή είναι γνωστή ως 4-4-1-1 (σχήμα 5.1 β.1). Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες ενώνονται με ένα ή με δύο δεσμούς μεταξύ των τετραέδρων και δημιουργούν δισδιάστατο δίκτυο τετραέδρων (πλέγμα τετραέδρων) (σχήμα 5.1β.2). Επαναλαμβάνοντας το δισδιάστατο δίκτυο σε κατοπτρικές θέσεις στο χώρο δημιουργείται η δομή του χιουλανδίτη. Τα

κατοπτρικά δισδιάστατα επίπεδα ενώνονται μεταξύ τους μέσω τετραέδρων που έχουν ένα ελεύθερο οξυγόνο (Gottardi & Galli 1985).



Σχήμα 5-2 Η δομή της ομάδας του χιουλανδίτη 1) Τομή παράλληλα στον άξονα b 2) Τομή παράλληλα στον άξονα a 3) Τομή παράλληλα στον άξονα c 4) Τομή παράλληλα στο επίπεδο (102) Πηγή: Meier WM, et al 1996

Η κρυσταλλική δομή του χιουλανδίτη και του κλινοπιτόλιθου ανήκει στο μονοκλινές σύστημα κρυστάλλωσης με ομάδα συμμετρίας χώρου $C2/m$, $a_0=17.7$, $b_0=17.8$, $c_0=7.4$ Å $\beta=116.4^\circ$, $Z=1$ (Z : αριθμός μορίων ανά κυψελίδα) (Koyama and Takeuchi 1977, Armbruster and Gunter 1991, Armbruster 1993, Gunter et al 1994, Cappalletti et al 1999). Επιπλέον έχουν αναφερθεί χαμηλότερης συμμετρίας δομές όπως Cm και $C\bar{1}$ (Alberti 1972, Merkle and Slaughter 1968, Gunter et al 1994, Yang and Armbruster 1996a, Stolz et al 2000a). Στη δομή του χιουλανδίτη υπάρχουν τρία κανάλια που διασταυρώνονται και βρίσκονται στο επίπεδο (010). Δύο από τα παραπάνω κανάλια είναι παράλληλα με τον άξονα c και ονομάζονται A και B. Το κανάλι A αποτελείται από δακτυλίους 10 τετραέδρων ελλειψοειδούς σχήματος διαστάσεων 3.0×7.6 Å. Το κανάλι B αποτελείται από δακτυλίους 8 τετραέδρων με διαστάσεις 3.3×4.6 Å. Το κανάλι C είναι παράλληλο στον άξονα a (παράλληλο στην έδρα 102) και αποτελείται από δακτυλίους 8 τετραέδρων με διαστάσεις 2.6×4.7 Å (Σχήμα 5-2, 5-3).



Σχήμα 5-3 Δομή του κρυστάλλου της ομάδας του χιουλανδίτη 1) Τομή παράλληλα στο επίπεδο (001), όπου φαίνονται τα κανάλια A (10 τετραέδρων) και B (8 τετραέδρων) 2) Τομή κάθετα στον άξονα a όπου φαίνεται το κανάλι C (δακτύλιοι 8 τετραέδρων). Πηγή: Armbruster και Gunter 2001

Στα κανάλια A, B και C βρίσκονται οι θέσεις που καταλαμβάνονται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Οι Merkle και Slaughter (1968) προτείνουν για τον ασβεστούχο χιουλανδίτη τρεις θέσεις ανταλλάξιμων κατιόντων Ca(1), Ca(2) και Ca(3). Οι παραπάνω θέσεις βρίσκονται αντίστοιχα στην τομή των καναλιών A, B και C. Και οι τρεις θέσεις έχουν αριθμό συναρμογής 8 (τα ανταλλάξιμα κατιόντα κάνουν ηλεκτροστατικούς δεσμούς με τρία οξυγόνα τετραέδρων και πέντε μόρια νερού). Οι Hambley και Taylor (1984) εντόπισαν τις θέσεις CS1 (cation site 1) και CS2 (cation site 2) στα κανάλια A, B της δομής του χιουλανδίτη ενώ δεν αναφέρουν την παρουσία της τρίτης θέσης (Ca(3)). Η θέση CS1 καταλαμβάνεται από 50% Na^+ και 50% Ca^{2+} με αριθμό συναρμογής 7 (δεσμούς με δύο οξυγόνα της δομής και με 5 οξυγόνα από μόρια νερού). Η θέση CS2 περιέχει μόνο Ca^{2+} με αριθμό συναρμογής 8 (δεσμούς με τρία οξυγόνα της δομής και πέντε οξυγόνα των μορίων νερού). Τις ίδιες θέσεις εντόπισαν ο Alberti (1975) και οι Alberti και Vezzalini 1983. Οι Stolz et al (2000) εντόπισαν τις θέσεις ανταλλάξιμων κατιόντων Cd^{2+} σε χιουλανδίτη κορεσμένο με Cd^{2+} . Οι θέσεις που εντοπίστηκαν συμπίπτουν με αυτές που δόθηκαν από τους Koyama και Takeuchi (1977) για το φυσικό κλινοπιλόλιθο. Επιπλέον εντοπίστηκαν εφτά νέες θέσεις για το Cd^{2+} με χαμηλό ποσοστό κατάληψης των θέσεων. Στο κανάλι A εντοπίστηκαν πέντε νέες

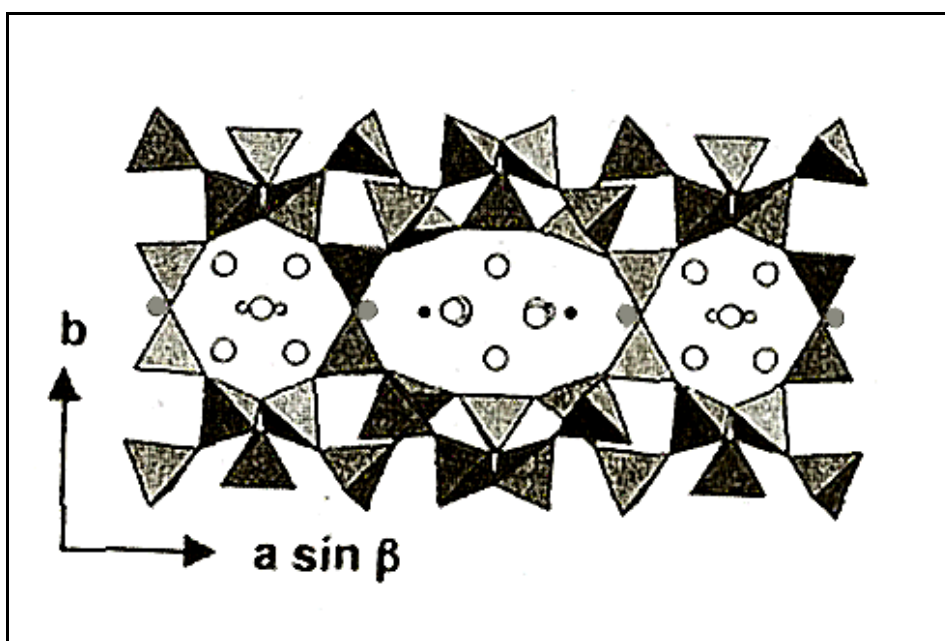
θέσεις για το Ca^{2+} ενώ στο κανάλι B και στο κανάλι C εντοπίστηκε από μία θέση. Σε μερικώς και πλήρως κορεσμένο σε Ag χιουλανδίτη εντοπίστηκαν οι ίδιες ανταλλάξιμες θέσεις με το φυσικό χιουλανδίτη όπως εντοπίστηκαν και από τους Merkle και Slaughter (1968) και Alberti (1975). Επιπλέον προσδιορίστηκε μία νέα θέση του Ag από τους Bresciani-Pahor et al 1981. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι οι ανταλλάξιμες θέσεις στη δομή του χιουλανδίτη δεν εξαρτώνται μόνο από τη δομή του κρυστάλλου αλλά και από το είδος του ανταλλάξιμου ιόντος που εισέρχεται στη δομή.

Για τον κλινοπιλόλιθο εντοπίστηκαν τέσσερις θέσεις ιοντοανταλλαγής από τους Koyama και Takeuchi (1977).

- ♣ Στο κανάλι A βρίσκεται η θέση M1 στην οποία τοποθετούνται συνήθως κατιόντα Na^+ και λιγότερο Ca^{2+} . Ο αριθμός συναρμογής της θέσης είναι 7 (από δύο οξυγόνα της δομής και από πέντε οξυγόνα μορίων νερού)
- ♣ Στο κανάλι B βρίσκεται η θέση M2. Στη θέση M2 τοποθετούνται κυρίως Ca^{2+} και λιγότερο Na^+ . Η θέση έχει αριθμό συναρμογής 8 (από 3 άτομα οξυγόνου της δομής και από 5 οξυγόνα των μορίων νερού)
- ♣ Στο κανάλι C βρίσκεται η θέση M3. Στη θέση M3 τοποθετείται κατιόν K^+ . Ο αριθμός συναρμογής της θέσης είναι 9 (από 6 οξυγόνα δομής και 3 οξυγόνα μορίων νερού).
- ♣ Στο κανάλι A βρίσκεται η θέση M4. Στην παραπάνω θέση τοποθετείται Mg^{2+} . Ο αριθμός συναρμογής είναι 6 (από 6 οξυγόνα των μορίων νερού).

Οι Armbruster και Gunter (1991) προσδιόρισαν τις ίδιες θέσεις με τις παραπάνω και τις αναφέρουν όμως ως Na1, Ca2, K3, Mg4 από το ιόν που παρουσιάζει μέγιστη προτίμηση για τη θέση αυτή (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). Οι πρώτες δύο θέσεις (Na1, Ca2 αντίστοιχα M1 και M2) είναι οι ίδιες που έχουν εντοπιστεί και για τον κρύσταλλο του χιουλανδίτη (Merkle και Slaughter 1968). Οι Smyth et al.(1990) εντόπισαν τις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων σε κλινοπιλόλιθο κορεσμένο σε ιόντα Cs^+ . Οι θέσεις των κατιόντων του Cs^+ είναι διαφορετικές από τις θέσεις

που έχουν αναφερθεί από τους Armbruster και Gunter (1991) και τους Koyama και Takeuchi (1977). Οι Gunter et al (1994) προσδιόρισαν για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο τις ίδιες θέσεις με τους Koyama και Takeuchi (1977) εκτός από την θέση Mg4. Στην ίδια εργασία προσδιορίστηκαν οι θέσεις κατιόντων Pb^{2+} σε κλινοπτιλόλιθο κορεσμένο σε Pb^{2+} . Οι θέσεις Pb1, Pb2 και Pb3 συμπίπτουν με τις θέσεις M1, M2 και M3 (Koyama και Takeuchi 1977) και επιπλέον προσδιορίστηκαν δύο νέες θέσεις για το μόλυβδο Pb4, Pb5 με αριθμό συναρμογής 5 και 3 αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις απορρόφησης βαρέων μετάλλων σημειώνεται ότι πρέπει να ληφθούν υπόψη και έντονα φαινόμενα προσρόφησης και επιφανειακής επικάθησης όπως έχουν αναφερθεί σε κορεσμένες μορφές χιουλανδίτη με χαλκό, κοβάλτιο και νικέλιο (Γκοντελίτσας 1995).



Σχήμα 5-4 : Θέσεις ανταλλάξιμων κατιόντων στα κανάλια Α και Β Οι μαύροι μικροί κύκλοι αντιστοιχούν στη θέση M1(συνήθως με Na^+), οι γκρι κύκλοι αντιστοιχούν στη θέση M3 (συνήθως καταλαμβάνεται από K^+), οι μικροί άσπροι κύκλοι αντιστοιχούν στη θέση M2 (συνήθως καταλαμβάνεται από Ca^{2+}). Οι μεγάλοι λευκοί κύκλοι αντιστοιχούν σε μόρια νερού Πηγή: Armbruster και Gunter 2001

Παρακάτω παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία των ορυκτών της ομάδας του χιουλανδίτη όπως παρουσιάζονται από διαφορετικούς ερευνητές. Η εκλέπτυνση της δομής έχει γίνει σε μονοκρύσταλλο ζεόλιθου. Όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας (4.2iiβ), η εκλέπτυνση σε πολυκρυσταλλικά

υλικά παρουσιάζει δυσκολίες, οι οποίες αντιμετωπίζονται μέσω της μεθόδου Rietveld.

Φυσικός χιουλανδίτης	Φυσικός κλινοπιτλόλιθος
C2/m	C2/m
$\alpha=17.7 \text{ \AA}$	$\alpha=17.62$
$b=17.94$	$b=17.91$
$c=7.42$	$c=7.39$
$\beta=116^\circ 24'$	$\beta=116^\circ 16'$
(Gottardi and Galli 1985)	(Gottardi and Galli 1985)
K-ούχος χιουλανδίτης	Φυσικός κλινοπιτλόλιθος
C2/m	C2/m
$\alpha=17.767$	$\alpha=17.660$
$b=17.958$	$b=17.963$
$c=7.431$	$c=7.400$
$\beta=115^\circ 93'$	$\beta=116^\circ 47'$
(Galli et al 1983)	(Koyama and Takeuchi 1977)
Φυσικός χιουλανδίτης	Φυσικός κλινοπιτλόλιθος
C2/m	C2/m
$\alpha=17.767$	$\alpha=17.633$
$b=17.958$	$b=17.941$
$c=7.431$	$c=7.400$
$\beta=115^\circ 93'$	$\beta=115^\circ 93'$
(Armbruster Gunter 1991)	(Armbruster Gunter 1991)
	Cs-ούχος κλινοπιτλόλιθος
	C2/m
	$\alpha=17.692$
	$b=17.945$
	$c=7.404$
	$\beta=116^\circ 36'$
	(Smyth et al. 1990)

Πίνακας 5-1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα εκλέπτυνσης δομής σε μονοκρυσταλλούς χιουλανδίτη.

5.4 Διαφορές μεταξύ του χιουλανδίτη και του κλινοπτιλόλιθου

Ο διαχωρισμός των ορυκτών της ομάδας του χιουλανδίτη (HEU) έγινε με τη χρήση διαφόρων ιδιοτήτων. Μερικές από τις ιδιότητες που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν δεν αποτελούσαν ανεξάρτητα κριτήρια ταξινόμησης των διαφορετικών ορυκτών αλλά είχαν άμεση εξάρτηση από τη δομή και τη χημική σύσταση του κρυστάλλου. Παράδειγμα των κριτηρίων αποτελεί η ταξινόμηση του χιουλανδίτη και του κλινοπτιλόλιθου μέσω της σύστασης των ανταλλάξιμων θέσεων (Mason and Sand 1960) μέσω της θερμικής συμπεριφοράς (Mumpton 1960) ή μέσω της χημικής σύστασης των τετραέδρων που δομούν τον κρύσταλλο (Boles 1972).

Ο Mumpton (1960) διαχωρίζει τον χιουλανδίτη από τον κλινοπτιλόλιθο από τη θερμική συμπεριφορά που παρουσιάζει. Ο ίδιος συγγραφέας θεωρεί ότι η θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου (σταθερή δομή έως 750° C) οφείλεται στην χημική σύσταση των τετραέδρων της δομής και όχι στο είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων αν και ο ασβεστούχος κλινοπτιλόλιθος έδειξε σταθερότητα έως 550° C. Επιπλέον ο ίδιος θεωρεί ότι η θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου οφείλεται στον υψηλό λόγο του πυριτίου/αργιλίου. Οι Mason και Sand (1960) θεώρησαν τον κλινοπτιλόλιθο σα νατριούχο ή και καλιούχο μέλος της ομάδας του χιουλανδίτη ενώ τον χιουλανδίτη σαν το ασβεστούχο μέλος.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα μπορούν να ποικίλουν ανάλογα με το περιβάλλον γένεσης του ζεόλιθου και έτσι δεν πρέπει ν' αποτελούν κριτήριο διαχωρισμού. Παράδειγμα των παραπάνω είναι οι ηφαιστειακές αποθέσεις στη βορειο-δυτική Σαρδηνία όπου εμφανίζεται κλινοπτιλόλιθος πλούσιος σε ασβέστιο μέσα σε επικλαστίτες και κλινοπτιλόλιθος πλούσιος σε μαγνήσιο μέσα σε πυροκλαστικά ιζήματα. Τα παραπάνω ηφαιστειακά πετρώματα οφείλουν σχηματίστηκαν από ασβεστο-αλκαλική ηφαιστειότητα (Cappelletti et al. 1999). Επιπλέον στην περιοχή Yucca Mountain Nevada οι ανώτεροι ορίζοντες των τόφφων έχουν κατακρατήσει ιόντα Mg^{2+} , Ca^{2+} και Sr^{2+} λόγω της παρουσίας του κλινοπτιλόλιθου. Η περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στα παραπάνω ιόντα μειώνεται με το

βάθος. Η μεταφορά των ιόντων γίνεται από τα κατεισδυόμενα ύδατα της περιοχής (Vaniman et al 2001). Ο Μάραντος (2004) εντόπισε ασβεστούχο κλινοπτιλόλιθο στις λεκάνες Ορεστιάδας, Λευκίμης, Δαδιάς, και Κομοτηνής που οφείλεται πιθανόν στη φύση των κατερχόμενων διαλυμάτων.

Ο Boles (1972) πρότεινε το διαχωρισμό των ορυκτών της ομάδας του χιουλανδίτη από το λόγο πυριτίου/αργιλίου. Ο Munpton (1960) έδωσε για τον χιουλανδίτη ένα λόγο πυριτίου/αργιλίου ίσο με 2,75 έως 3,25 και για τον κλινοπτιλόλιθο 4,25-5,25. Επιπλέον ο Boles (1972) εντόπισε σε ζεόλιθους της ομάδας του χιουλανδίτη ενδιάμεσες τιμές του λόγου Si/Al μεταξύ 3,25 και 4,25 και τα ορυκτά αυτά τα ονόμασε ενδιάμεσα μέλη (I: Intermediate) της ομάδας του χιουλανδίτη.

Από τον Boles (1972) και Alietti (1972) προσδιορίστηκαν παρόμοιες θερμικές συμπεριφορές μεταξύ των διαφόρων ζεόλιθων της ομάδας του χιουλανδίτη. Οι Η ταξινόμηση ανάλογα με τη θερμική συμπεριφορά (κατά Alietti 1972) περιλαμβάνει: χιουλανδίτη τύπου 1 στον οποίο το πλέγμα καταστρέφεται μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 450° C για 15 ώρες, χιουλανδίτη τύπου 2 με μερική καταστροφή του πλέγματος μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 450° C για 15 ώρες, χιουλανδίτη τύπου 3 (συμπεριφορά τυπικού κλινοπτιλόλιθου) με διατήρηση του πλέγματος μετά από θέρμανση σε θερμοκρασία 450 ° C για 15 ώρες. Ο Mumpston (1960) σύνδεσε τη θερμική συμπεριφορά με το ποσοστό του πυριτίου που υπάρχει στη δομή (υψηλό ποσοστό πυριτίου συνεπάγεται αντοχή στην θέρμανση= κλινοπτιλόλιθος). Οι Bish και Boak (2001) πρόβαλαν τις χημικές αναλύσεις των Alietti (1972), Boles (1972), Stonecipher (1978) και Broxton (1984) σε ένα διάγραμμα $Al^{3+} + Fe^{3+}$ προς το άθροισμα του συνόλου των ανταλλάξιμων κατιόντων $(Mg^{2+} + Ca^{2+} + Ba^{2+} + Sr^{2+}) + (Na^{+} + K^{+})$ στο κρύσταλλο. Επιπλέον για τα ίδια δείγματα απεικόνισαν και τη θερμική συμπεριφορά (κατά Alietti 1972) ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν όρια στη χημική σύσταση που συμπίπτουν με τις τρεις διαφορετικές θερμικές συμπεριφορές. Από τον παραπάνω συσχετισμό φαίνεται ότι συμπίπτει το χημικό όριο με $Si^{4+}/Al^{3+} > 4$ για κλινοπτιλόλιθο και $Si^{4+}/Al^{3+} < 4$ για χιουλανδίτη με τη θερμική συμπεριφορά του τυπικού χιουλανδίτη και του τυπικού κλινοπτιλόλιθου. Δείγματα με θερμική συμπεριφορά χιουλανδίτη τύπου 2 (I: Intermediate) προβάλλονται άλλοτε στο

πεδίο του χιουλανδίτη και άλλοτε στο πεδίο του κλिनоптиλόλιθου. Η κατανομή αυτή μπορεί να οφείλεται σε ζώνωση των κρυστάλλων ή σε φαινόμενα μικτών κρυστάλλων χιουλανδίτη και κλिनоптиλόλιθου. Επιπλέον οι ζεόλιθοι με θερμική συμπεριφορά τύπου 2 μπορεί να έχουν χημισμό ενδιάμεσο μεταξύ χιουλανδίτη και κλिनоптиλόλιθου. Η Διεθνής Ορυκτολογική Επιτροπή (International Mineralogical Association) όρισε το λόγο $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ως το μόνο κριτήριο για τον διαχωρισμό των ορυκτών της ομάδας του χιουλανδίτη (HEU) (Coombs et al. 1997).

Μακροσκοπικά οι κρύσταλλοι του χιουλανδίτη και του κλινоптиλόλιθου παρουσιάζουν χαρακτηριστικές μορφές «κοφινιού» (coffin). Ο κλινоптиλόλιθος σε ιζηματογενή πετρώματα εμφανίζεται σε μεγάλα συσσωματώματα, όπου όλοι οι κρύσταλλοι είναι τοποθετημένοι παράλληλα με την έδρα (010) (Mumpton και Ormsby 1976). Ο χιουλανδίτης και ο κλινоптиλόλιθος μπορεί να είναι διαφανείς ή να έχουν κόκκινο έως φαιοέρυθρο χρώμα. Η σκληρότητα τους στην κλίμακα Mohs είναι 3,5 έως 4 (Gottardi and Galli 1985).

5.5 Θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων της ομάδας του χιουλανδίτη

Η θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων οφείλεται σε παράγοντες όπως το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων που υπάρχουν στη δομή του ζεόλιθου (για παράδειγμα το ιοντικό δυναμικό του ιόντος), ο λόγος $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$, η παρουσία νερού, η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος θέρμανσης των ζεόλιθων (Bish & Carey 2001).

Η θερμική συμπεριφορά όπως περιγράφηκε από τους Alietti (1972) και Boles (1972) και διατυπώθηκε και από τους Gottardi και Galli 1985 αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο. Υπάρχουν τρεις τύποι θερμικών συμπεριφορών (θερμική συμπεριφορά τύπου 1, 2, και 3) και επιπλέον ο χιουλανδίτης εμφανίζει τρεις φάσεις ανάλογα με τις μεταβολές που έχει υποστεί το κρυσταλλικό πλέγμα από την αφυδάτωση και την ικανότητα της επαναφοράς της κυψελίδας στις αρχικές παραμέτρους σε συνθήκες δωματίου.

Χιουλανδίτης φάσης A: σε θερμοκρασία 200°C ο κρύσταλλος συρρικνώνεται ελάχιστα και επαναφέρεται στις αρχικές παραμέτρους όταν ο κρύσταλλος βρεθεί σε συνθήκες δωματίου. Η φάση A είναι ο φυσικός χιουλανδίτης.

Χιουλανδίτης φάσης B: σε θερμοκρασία από 230°C έως 260°C ο κρύσταλλος συρρικνώνεται (μείωση κατά 15% του όγκου της κυψελίδας) και όταν επιστρέψει σε συνθήκες δωματίου τότε δεν επαναφέρεται στις αρχικές παραμέτρους. Μετά από παραμονή μηνών σε συνθήκες δωματίου ο κρύσταλλος δεν ενυδατώνεται πλήρως αλλά μεταπίπτει σε μία φάση που ονομάζεται ενδιάμεση I (I: Intermediate βλέπε προηγούμενη παράγραφο). Η ενδιάμεση φάση έχει παραμέτρους κυψελίδας σχεδόν ίδιες με τη φάση A.

Οι Alietti et al. (1974) υποστηρίζουν ότι η θερμική συμπεριφορά του χιουλανδίτη επηρεάζεται από τα ανταλλάξιμα ιόντα του κρυστάλλου. Ειδικά τα στοιχεία με το χαμηλότερο δυναμικό ιόντος (ionic potential) έχουν την ικανότητα να δίνουν μεγαλύτερη αντοχή στα κανάλια του χιουλανδίτη κατά τη θέρμανση ώστε να μην πραγματοποιείται συρρίκνωση και τελικά κατάρρευση της δομής. Ο ίδιος συγγραφέας υποστηρίζει ότι το χαμηλότερο δυναμικό του ιόντος έλκεται με μικρότερες ηλεκτροστατικές δυνάμεις από τα ιόντα του πλέγματος όταν τα μόρια του νερού έχουν απομακρυνθεί και έτσι το πλέγμα δεν καταρρέει.

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα συνεισφέρουν στη διαφορετική θερμική συμπεριφορά, όπως φαίνεται και από τη διαφορετική ενέργεια ενυδάτωσης που παρουσιάζουν (πίνακας 5.2). Ο Armbruster (1993) έδειξε ότι η θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων της ομάδας του χιουλανδίτη οφείλεται στο συνδυασμό του λόγου $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ και του είδους των ανταλλάξιμων κατιόντων. Ο ίδιος συγγραφέας έδειξε ότι το οξυγόνο στη θέση O1 συνδέεται με δύο τετράεδρα (T-O-T) που παρουσιάζουν μεγάλη συχνότητα κατάληψης από αργίλιο. Λόγω της κατάληψης ενός τετραέδρου από αργίλιο, το φορτίο του οξυγόνου που συνδέεται με τα δύο τετράεδρα δεν εξουδετερώνεται (Βλέπε παράγραφο 5.1) και έχει την ικανότητα να δημιουργεί ηλεκτροστατικούς δεσμούς με τα ανταλλάξιμα κατιόντα στη θέση Ca2. Όταν το τετράεδρο καταλαμβάνεται από αργίλιο αυξάνεται η ηλεκτροστατική ισχύς του δεσμού μεταξύ του οξυγόνου και του κατιόντος στη θέση Ca2. Στον χιουλανδίτη το ποσοστό του αργιλίου είναι υψηλό και το ασβέστιο στη θέση Ca2 ενώνεται με ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις με το

οξυγόνο, με αποτέλεσμα να έλκεται από τη δομή κατά την αφυδάτωση του δείγματος. Οι ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις των ανταλλάξιμων κατιόντων ευνοούν την κατάρρευση της δομής κατά τη θέρμανση (Flatten structure). Στον κλινοπιλόλιθο το ποσοστό του αργιλίου είναι χαμηλό και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του Ca^{2+} και της δομής δεν είναι ισχυρές με αποτέλεσμα το Ca^{2+} να μεταναστεύει μέσα στα κανάλια κατά την αφυδάτωση. Οι Koyama και Takeuchi (1977) θεωρούν ότι το Ca^{2+} και το Na^+ δεν έχουν το κατάλληλο μέγεθος ώστε να αποτρέψουν τη συρρίκνωση στα κανάλια κατά την αφυδάτωση. Το K^+ στη θέση K3 είναι αρκετά μεγάλο ώστε να σταθεροποιεί τη δομή. Επιπλέον ο Armbruster και Gunter (1991) θεωρούν ότι στον κρύσταλλο του χιουλανδίτη (υψηλό ποσοστό αργιλίου) το Ca^{2+} παραμένει στη θέση του μετά την αφυδάτωση χωρίς να έχει τη δυνατότητα να μετακινηθεί μέσα στα κανάλια. Στον κλινοπιλόλιθο (χαμηλό ποσοστό πυριτίου) το Ca^{2+} μπορεί να μετακινηθεί κατά την αφυδάτωση σε θέσεις όπως την K3. Κατά τους ίδιους συγγραφείς και τα κατιόντα των υπολοίπων ανταλλάξιμων θέσεων τείνουν να μετακινηθούν προς τη θέση K3, γεγονός που προσδίδει μεγαλύτερη θερμική αντοχή λόγω της «στήριξης» των καναλιών από τα ιόντα αυτά.

Η συμπεριφορά του κλινοπιλόλιθου κατά τη θέρμανση για μεγάλο χρονικό διάστημα έδειξε παρόμοια αποτελέσματα σε σύγκριση με τη θέρμανση για μικρό χρονικό διάστημα (Bish 1990). Τα δείγματα κλινοπιλολίθου με χαμηλό λόγο $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ και κορεσμένα σε Na^+ έδειξαν ότι σε θέρμανση για μεγάλο χρονικό διάστημα (200°C για 1 έτος) μεταπίπτουν σε μία φάση παρόμοια με την φάση χιουλανδίτη B. Τα φυσικά δείγματα κλινοπιλολίθου που ήταν πλούσια σε K^+ δεν έδειξαν σημαντική συρρίκνωση του πλέγματος σε θέρμανση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα παραπάνω αποτελέσματα συμπίπτουν με αυτά του Bish (1984) για θέρμανση για μικρό χρονικό διάστημα. Ο ίδιος συγγραφέας παρατηρεί μέγιστη συρρίκνωση (μείωση όγκου) της δομής όταν ο κλινοπιλόλιθος είναι Na-ούχος (8,4% σε θερμοκρασία 300°C για μισή ώρα). Σε Ca-ούχο κλινοπιλόλιθο η δομή συρρικνώθηκε κατά 3,6% και σε K-ούχο κλινοπιλόλιθο παρατηρήθηκε μείωση του όγκου κατά 1,6%. Σημειώνεται ότι ο κλινοπιλόλιθος μπορεί να παρουσιάσει μείωση όγκου κυψελίδας η οποία εξαρτάται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα αλλά η δομή του δεν καταστρέφεται μέχρι θερμοκρασίες έως 700°C για 12 ώρες. Πιθανόν η συμπεριφορά αυτή να εξαρτάται κυρίως από το λόγο πυριτίου και

αργιλίου καθώς και από τον αριθμό των ανταλλάξιμων κατιόντων στη δομή. Οι Allietti et al (1974) αναφέρουν ότι ο υψηλός λόγος πυριτίου προς αργίλιο προσδίδει στη δομή ανθεκτικότητα προς τη θέρμανση λόγω του υψηλότερου φορτίου του πυριτίου αλλά και του μικρού αριθμού ανταλλάξιμων κατιόντων που προκύπτει από το χαμηλότερο έλλειμμα φορτίου της δομής. Η μεγαλύτερη μείωση του όγκου της κυψελίδας παρατηρείται κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα b ο οποίος είναι κάθετος στα κανάλια A και B. Οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν και πάλι ότι το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά του ζεόλιθου.

Παρόμοια συμπεράσματα παρουσιάζουν και οι Langella et al (2003). Οι παραπάνω συγγραφείς παρατηρούν ότι στοιχεία με μεγάλη ακτίνα ιόντος (δηλαδή χαμηλό δυναμικό ιόντος όπως π.χ. K^+ και Cs^+) προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στη δομή κατά τη θέρμανση σε σχέση με άλλα μικρότερα ιόντα (και με μεγαλύτερο δυναμικό ιόντος π.χ. Li^+ , Ca^{2+} κτλ.). Όσο μικρότερο είναι το δυναμικό του ιόντος (σθένος/ακτίνα ιόντος) τόσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενυδάτωσης (Μεταβολή ενθαλπίας κατά την ενυδάτωση) και έτσι έλκει λιγότερο το «κέλυφος» των μορίων νερού της ενυδάτωσης (πίνακας 5.2). Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα ιόντα να αφυδατώνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Επιπλέον ιόντα με υψηλή ενέργεια ενυδάτωσης σχηματίζουν μεγαλύτερη ακτίνα ενυδατωμένου ιόντος (πίνακας 5.2). Έτσι ο κλινοπτιλόλιθος που περιέχει Ca^{2+} σαν ανταλλάξιμο κατιόν θα αφυδατωθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτόν που περιέχει Na^+ και επιπλέον θα παρουσιάσει τη μεγαλύτερη απώλεια όγκου. Σε παρόμοια αποτελέσματα έφτασαν οι Carey και Bish (1996-1997) υπολογίζοντας την ενέργεια ενυδάτωσης της ασβεστούχου της καλιούχου και της νατριούχου φάσης του κλινοπτιλόλιθου. Η μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης παρατηρήθηκε για τον ασβεστούχο κλινοπτιλόλιθο. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σημαντικές για την μοντελοποίηση της θερμικής συμπεριφοράς του υπεδάφους σε περιοχές αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων (Yucca Mountain Project). Η παραπάνω περιοχή θα επιβαρυνθεί με θερμικά φορτία μετά την τοποθέτηση ραδιενεργών αποβλήτων υψηλού βαθμού ραδιενέργειας (www.ocrwm.doe.gov/ympr).

Ιόν	Ακτίνα ιόντος (Å)	Ακτίνα ενυδατωμένου ιόντος (Å)	Μεταβολή Ενθαλπίας
			κατά την ενυδάτωση του ιόντος ΔH_{hyd} kJ/mol
H ⁺		2,82	-1091
Na ⁺	0,95	3,58	-405
K ⁺	1,33	3,31	-321
Cs ⁺	1,69	3,29	-263
Mg ²⁺	0,65	4,28	-1922
Ca ²⁺	0,99	4,12	-1592
Sr ²⁺	1,13	4,12	-1445

Πίνακας 5-2 Το μέγεθος του ιόντος και η αντίστοιχη ενέργεια ενυδάτωσης. Πηγή :
για την ενέργεια ενυδάτωσης Burgess (1978), για το μέγεθος ιόντος Nightingale (1959)

5.5.i Αφυδάτωση κλινοπτιλολίθου

Η χρήση θερμιδομετρικών μεθόδων έχει σα στόχο τον προσδιορισμό των διαφορετικών δεσμών μεταξύ των μορίων νερού και της δομής του κρυστάλλου. Οι Knowlton et al (1981) προσδιόρισε τα είδη των δεσμών για τον κλινοπτιλόλιθο ως εξής: Επιφανειακό νερό (external water), ασθενώς συνδεδεμένα μόρια νερού (loosely bound water) και μόρια νερού συνδεδεμένα με πιο ισχυρές δυνάμεις (tightly bound water). Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς ο τρόπος με τον οποίο είναι συνδεδεμένα τα μόρια του νερού στον κλινοπτιλόλιθο εξαρτάται από τα γειτονικά ιόντα της θέσης που βρίσκονται τα μόρια (δεσμοί με οξυγόνα της τετραεδρικής δομής ή με ανταλλάξιμα κατιόντα). Οι Bish και Carey (2001) προτείνουν το διαχωρισμό του νερού που είναι δεσμευμένο στους ζεόλιθους σε τρεις κατηγορίες.

- ♣ Μόρια νερού που η παρουσία τους επηρεάζεται από μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και της πίεσης.
- ♣ Μόρια νερού που αποσπώνται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συγκεκριμένη πίεση.
- ♣ Νερό προσροφημένο στην επιφάνεια των κόκκων.

Η παραπάνω ταξινόμηση μπορεί να συσχετιστεί με αυτή των Knowlton et al. (1981) ως εξής:

Η πρώτη κατηγορία αποτελεί το νερό που οι Gottardi και Galli (1985) το ονομάζουν ζεολιθικό νερό και περιλαμβάνει αυτό που οι Knowlton et al (1981) ονομάζουν σαν ασθενώς συνδεδεμένα μόρια νερού στη δομή του ζεόλιθου.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει μόρια νερού που δημιουργούν δεσμούς παρόμοιους με αυτούς των ενυδατωμένων αλάτων όπως η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Δεν έχει προσδιοριστεί η ύπαρξη τέτοιου είδους ενώσεων νερού στη δομή του ζεόλιθου.

Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει νερό που βρίσκεται στην επιφάνεια των κρυστάλλων και είναι λιγότερο σε σύγκριση με το νερό που βρίσκεται μέσα στη δομή των ζεόλιθων. Η ποσότητα του επιφανειακού νερού πιθανώς δεν επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά των ζεόλιθων.

Η αφυδάτωση του κλινοπιλόλιθου εξαρτάται έντονα από τα ανταλλάξιμα κατιόντα (βλέπε προηγούμενη παράγραφο). Επιπλέον σημαντικό ρόλο, στη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται η αφυδάτωση, έχουν όχι μόνο τα ανταλλάξιμα κατιόντα αλλά και η πίεση των ατμών. Σε υψηλότερη τάση ατμών η αφυδάτωση επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία σε σχέση με την θερμοκρασία αφυδάτωσης σε χαμηλότερη πίεση ατμών. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν γενικότερα την αφυδάτωση του κλινοπιλόλιθου είναι το μέγεθος των κρυστάλλων και το μέγεθος των καναλιών. Η ενυδάτωση του ζεόλιθου μετά από ένα στάδιο αφυδάτωσης εξαρτάται επίσης από τους παραπάνω φυσικούς παράγοντες (π.χ. μέγεθος καναλιών). Εάν η αφυδάτωση προχωρήσει στο στάδιο κατάρρευσης της δομής τότε δεν είναι πλέον αντιστρέψιμη.

5.6 Συνοπτικά για την θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλολίθου.

Οι δομικές μεταβολές που προκαλούνται στη δομή του κλινοπτιλολίθου κατά την αφυδάτωση οφείλονται στην απομάκρυνση των μορίων του νερού καθώς και στην μετακίνηση των ανταλλάξιμων κατιόντων (Na1, Ca2 και Mg4) προς τη θέση K3. Τα παραπάνω προκαλούν στρέψη των δεσμών των τετραέδρων T-O-T και μεταβολή των γωνιών μεταξύ των δεσμών των πλησιέστερων των οξυγόνων των τετραέδρων. Η συρρίκνωση της δομής οφείλεται στη στροφή των δεσμών των τετραέδρων. Επιπλέον όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό του ιόντος που βρίσκεται στα κανάλια (ανταλλάξιμα κατιόντα) τόσο πιο πιθανή είναι η γρήγορη κατάρρευση της δομής του κλινοπτιλολίθου κατά την θέρμανση.

Η θερμοκρασία και η τάση των ατμών που απαιτείται για την αφυδάτωση του κλινοπτιλολίθου και άλλων ζεόλιθων εξαρτώνται από τους δεσμούς που δημιουργούν τα μόρια του νερού με τη δομή του κλινοπτιλολίθου. Τα μόρια του νερού ενώνονται με ισχυρότερες δυνάμεις με το Ca^{2+} σε σύγκριση με το K^+ (λόγω μεγέθους και φορτίου ιόντος βλέπε πίνακα 3.1). Επιπλέον τα μόρια του νερού που ενώνονται με ανταλλάξιμα κατιόντα στη θέση Na1 θα παρουσιάσουν διαφορετική συμπεριφορά από τα μόρια νερού που ενώνονται με ανταλλάξιμα κατιόντα σε άλλη ανταλλάξιμη θέση (Ca2, K3, Mg4). Όπως έχει αναφερθεί κατά την αφυδάτωση τα ανταλλάξιμα κατιόντα μπορούν να μετακινούνται μέσα στη δομή του ζεόλιθου, το ίδιο συμβαίνει και με τα μόρια του νερού. Η δομή του ζεόλιθου μεταβάλλεται κατά την εξέλιξη της αφυδάτωσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς λαμβάνοντας υπόψη τη δομή του ζεόλιθου σε συνθήκες δωματίου. Για την ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η δομή του ζεόλιθου στις εκάστοτε συνθήκες (Bish και Carey 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΩΝ, ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ, ΕΚΛΕΠΤΥΝΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ RIETVELD

6.1 Μικροαναλύσεις

Οι μικροαναλύσεις ελέγχθηκαν όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας με το λόγο

$$E = \frac{Al + Fe - [2(Ca + Mg + Ba) + K + Na]}{2(Ca + Mg + Ba) + K + Na} * 100$$

Οι αναλύσεις που έγιναν δεκτές ήταν αυτές που ο λόγος E είναι μικρότερος από 10%. Επιπλέον επιλέχθηκαν οι αναλύσεις που έχουν συνολικό άθροισμα οξειδίων περίπου 80%. Οι μικροαναλύσεις έγιναν στο φυσικό δείγμα σε τομή που κατασκευάστηκε στα εργαστήρια του ΙΓΜΕ.

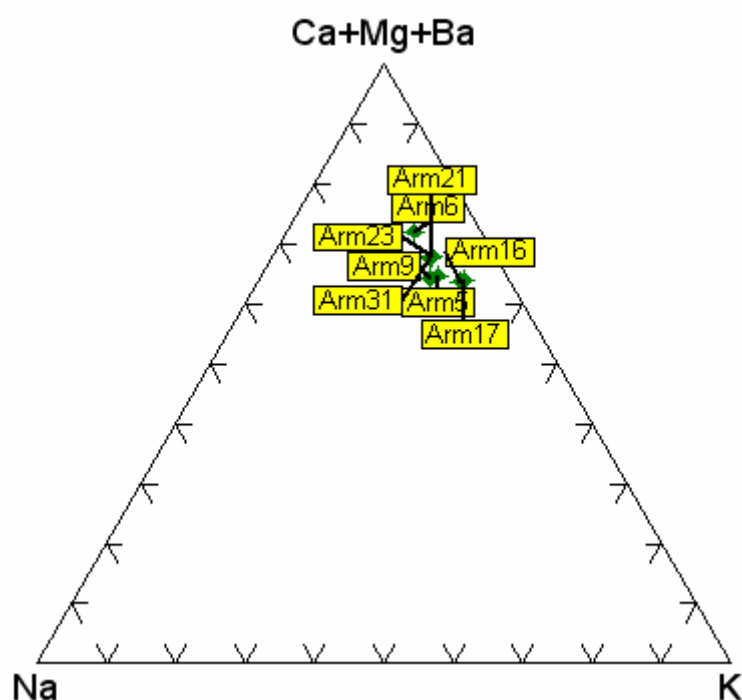
Ο μέσος όρος των αθροισμάτων των οξειδίων είναι περίπου 82%. Από τις αναλύσεις των πινάκων 6-1 μπορούμε να υπολογίσουμε το λόγο του πυριτίου προς το αργίλιο καθώς και την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλολίθου. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα υπολογίζεται από το άθροισμα των χιλιοστο-ισοδυνάμων όπως δίνεται από τη χημική ανάλυση. Το χιλιοστο-ισοδύναμο υπολογίστηκε διαιρώντας κάθε ποσοστό επί τοις εκατό του εκάστοτε οξειδίου (τα ανταλλάξιμα είναι τα: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) από την χημική ανάλυση, με το βάρος του αντίστοιχου οξειδίου που περιέχει 8 μέρη βάρους οξυγόνου.

Πίνακας 6-1 Αποτελέσματα μικροανάλυσεων κλινοπτιλολίθου, (-):κάτω από το όριο ανίχνευσης

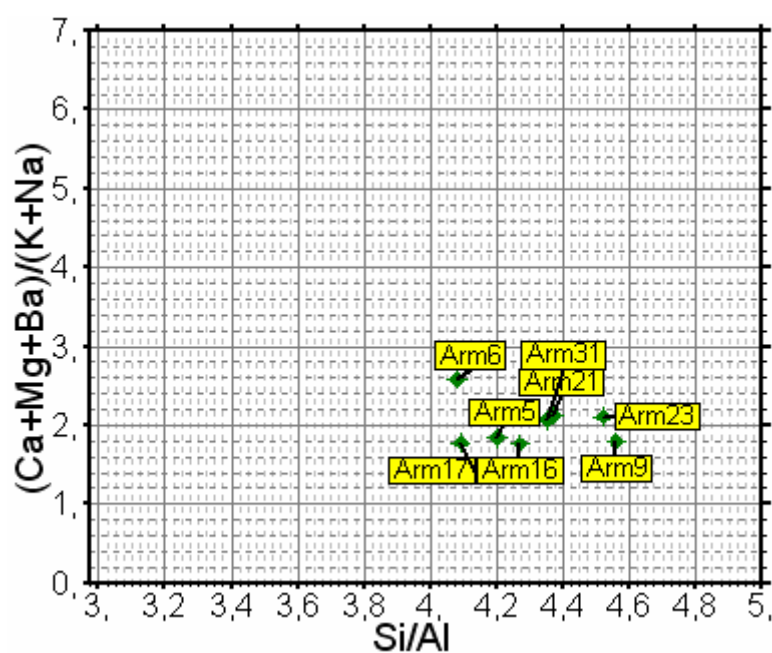
	Arm5	Arm6	Arm9	Arm16	Arm17	Arm21	Arm23	Arm31
	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο	% ανά οξείδιο
Na ₂ O	1,15	0,8	1,02	1,19	1,13	0,92	0,98	0,97
MgO	0,73	0,72	0,53	0,48	0,69	0,44	0,59	0,53
Al ₂ O ₃	13,43	12,86	11,82	12,06	13,35	11,85	12,72	12,75
SiO ₂	66,46	61,94	63,57	60,73	64,24	61,02	67,8	65,31
K ₂ O	0,68	0,63	0,71	0,44	0,44	0,56	0,59	0,63
CaO	4,29	4,64	4,07	4,02	4,26	4,35	4,42	4,45
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-
Totals	86,5	81,59	80,7	78,52	83,81	78,99	86,7	83,67
Na	0.98	0.73	0.92	1.11	1.17	0.86	0.83	0,85
Mg	0.48	0.54	0.37	0.35	0.47	0.32	0.38	0.36
Al	6.96	7.10	6.49	6.86	7.11	6.73	6.54	6.76
Si	29.24	28.99	29.6	29.30	29.05	29.38	29.58	29.38
K	0.38	0.38	0.42	0.27	0.25	0.34	0.33	0.36
Ca	2.02	2.33	2.03	2.08	2.06	2.24	2.07	2.15
O	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00
E%	9,43	3,65	5,70	9,94	9,72	6,49	7,92	8,51
Si ⁴⁺ /Al ³⁺	4,20	4,08	4,56	4,27	4,09	4,37	4,52	4,35
CEC meq/gr	2,344	2,350	2,134	2,104	2,280	2,140	2,255	2,240

Πίνακας 6-2 Χημική ανάλυση τόφου Nor Kochb

SiO ₂	65,97
TiO ₂	0,29
Al ₂ O ₃	11,44
Fe ₂ O ₃	1,56
FeO	0,36
CaO	4,19
MgO	0,92
Na ₂ O	0,62
K ₂ O	2,11
H ₂ O	12,53
SUM	100



Εικόνα 6-1 Προβολή μικροαναλύσεων κλινοπτιλόλιθων



Εικόνα 6-2 Προβολή μικροαναλύσεων κλινοπτιλόλιθων

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα που υπολογίζεται από τις μικροαναλύσεις για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο κυμαίνεται από 2,104 έως 2,35. Ο μέσος όρος των μετρήσεων

της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας είναι 2,23 meq/gr. Οι μετρήσεις της CEC μετά από ιοντοανταλλαγή με οξικό αμμώνιο και Cs-K έδωσαν τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο 1,36 (Κεφάλαιο 7 παράγραφος 7.1). Η αναγωγή της παραπάνω τιμής ως προς την περιεκτικότητα του φυσικού δείγματος σε κλινοπτιλόλιθο (όπως αυτή προέκυψε από την εκλέπτυνση της δομής με την μέθοδο Rietveld) μας δίνει την τιμή 2,43 meq/gr. Οι τιμές που προσδιορίζονται και από τις τρεις μεθόδους βρίσκονται κοντά στις τιμές που παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία (παράγραφος 7.1). Σύμφωνα με τον Inglezaki 2005 η ιοντοανταλλακτική ικανότητα που υπολογίζεται από την χημική ανάλυση (μικροανάλυση) είναι η θεωρητική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (TEC). Παρατηρούμε ότι οι τιμές που προέκυψαν από τις μικροαναλύσεις στο ίδιο φυσικό δείγμα παρουσιάζουν διακύμανση η οποία οφείλεται σε παράγοντες όπως

- ♣ Απώλεια νατρίου λόγω του μικρού του ατομικού βάρους και συνεπώς της πτητικότητας του καθώς βομβαρδίζεται το σημείο ανάλυσης με ηλεκτρόνια. Τα παραπάνω μπορεί να οδηγήσουν σε υποεκτίμηση της περιεκτικότητας σε Na^+ άρα και της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας
- ♣ Η δέσμη των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζει την επιφάνεια των κόκκων μπορεί να σαρώσει και εκτός των ορίων του κρυστάλλου και κατά συνέπεια να πάρουμε υπο-εκτιμημένες ή υπερ-εκτιμημένες τιμές

Οι παραπάνω παράγοντες ελέγχονται ως εξής: α) με σάρωση μικρής επιφανείας κρυστάλλου β) με επιλογή κρυστάλλου $> 10 \mu^2$.

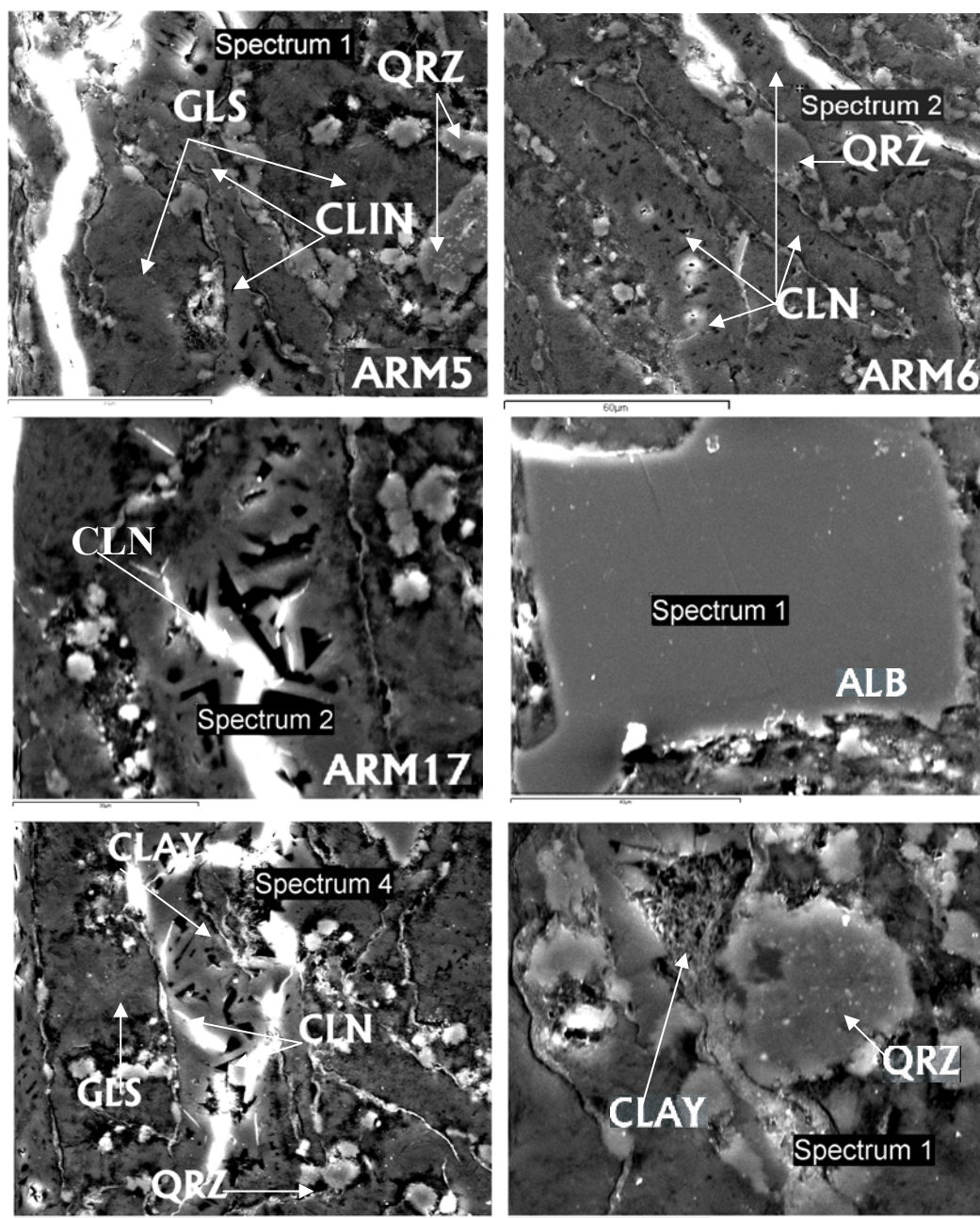
Η διαφορά των τιμών της CEC μεταξύ των μικροαναλύσεων και των μεθόδων ιοντοανταλλαγής είναι περίπου 8% σχετικό σφάλμα. Η διαφορά δεν θεωρείται μεγάλη εάν λάβουμε υπόψη τα πειραματικά σφάλματα που λαμβάνουν μέρος τόσο κατά την μικροανάλυση όσο και κατά την εφαρμογή των μεθόδων κορεσμού και ιοντοανταλλαγής. Στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών δεδομένων έγινε χρήση της τιμής CEC όπως υπολογίστηκε από τις δοκιμές της ιοντοανταλλαγής (παράγραφο 7.1). Η παραπάνω επιλογή έγινε, εφόσον η μέτρηση της CEC μέσω των μεθόδων της ιοντοανταλλαγής παρουσιάζει σφάλμα 1,2%. Επιπλέον η τιμή αυτή αποτελεί την

πραγματική ικανότητα ιοντοανταλλαγής του υλικού που τελικά θα επηρεάσει και την ισορροπία της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής.

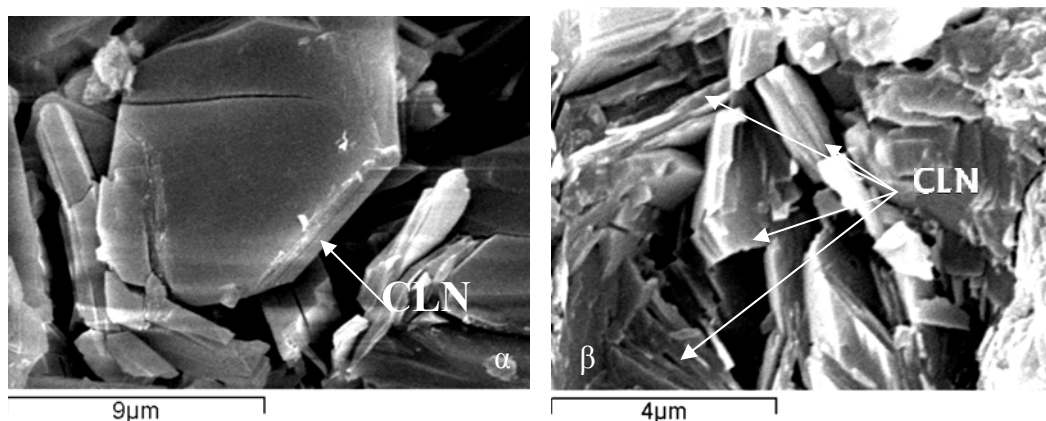
Ο λόγος $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ είναι για όλες τις μικροανάλυσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 6-1 μεγαλύτερος από 4 (εικόνα 6.2). Σύμφωνα με τους Coombs et al 1998 και τη διεθνή ορυκτολογική επιτροπή (IMA) ο παραπάνω ζεόλιθος είναι τυπικός κλινοπτιλόλιθος. Ο μέσος όρος των λόγων $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ των μικροανάλυσεων είναι 4,3. Επιπλέον στις εικόνες 6.1 και 6.2 παρατηρούμε ότι το φυσικό δείγμα είναι κυρίως πλούσιο σε Ca^{2+} ενώ περιέχει και Mg^{2+} . Στις ίδιες εικόνες φαίνεται ότι τα μονοσθενή ιόντα είναι λιγότερα σε σύγκριση με τα δισθενή. Συμπεραίνουμε ότι και στα παρόντα δείγματα έχουμε ένα κλινοπτιλόλιθο (με υψηλό λόγο Si/Al) που είναι πλούσιος σε δισθενή ιόντα και κυρίως Ca^{2+} . Όπως ήδη έχει αναφερθεί, αρχικά είχε προταθεί ο διαχωρισμός του ευλανδίτη από τον κλινοπτιλόλιθο σύμφωνα με το είδος των ανταλλάξιμων κατιόντων που υπάρχουν στη δομή του κρυστάλλου. Συγκεκριμένα ως κλινοπτιλόλιθος θεωρήθηκε το μέλος που είναι πλούσιο σε K^+ και Na^+ (Mason και Sand 1960). Η παραπάνω άποψη δεν υποστηρίζεται σήμερα εφόσον υπάρχουν αναφορές για κλινοπτιλολίθους πλούσιους σε δισθενή ιόντα (Tsolis-Katagas and Katagas 1990, Marantos 2004) όπως και στην παρούσα διατριβή.

Στον πίνακα 6-2 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση του τόφφου όπου εμφανίζεται ο κλινοπτιλόλιθος (Zeomaps 2001 annual report). Ο τόφφος παρουσιάζει όξινη σύσταση.

Στην εικόνα 6.3 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές υφές με τις ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται στην τομή που χρησιμοποιήθηκε για μικροανάλυση. Παρατηρούνται κρύσταλλοι κλινοπτιλολίθου, οι οποίοι αναπτύσσονται σε ζώνες, κόκκοι χαλαζία, ηφαιστειακή ύελος και αργίλικα ορυκτά. Στην εικόνα 6.4 α φαίνεται ένας ιδιόμορφος κρύσταλλος κλινοπτιλολίθου με το χαρακτηριστικό σχήμα «κάσας» (coffin shape) και στην 6.4 β συσσωμάτωμα κρυστάλλων κλινοπτιλολίθου (βλέπε παράγραφο 5.4).



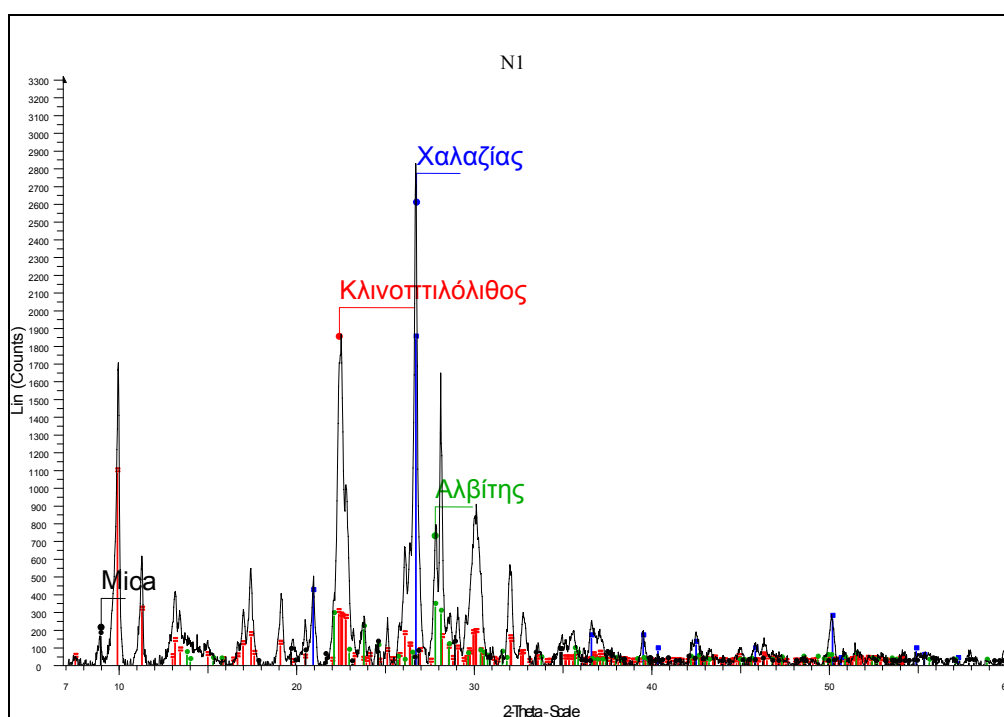
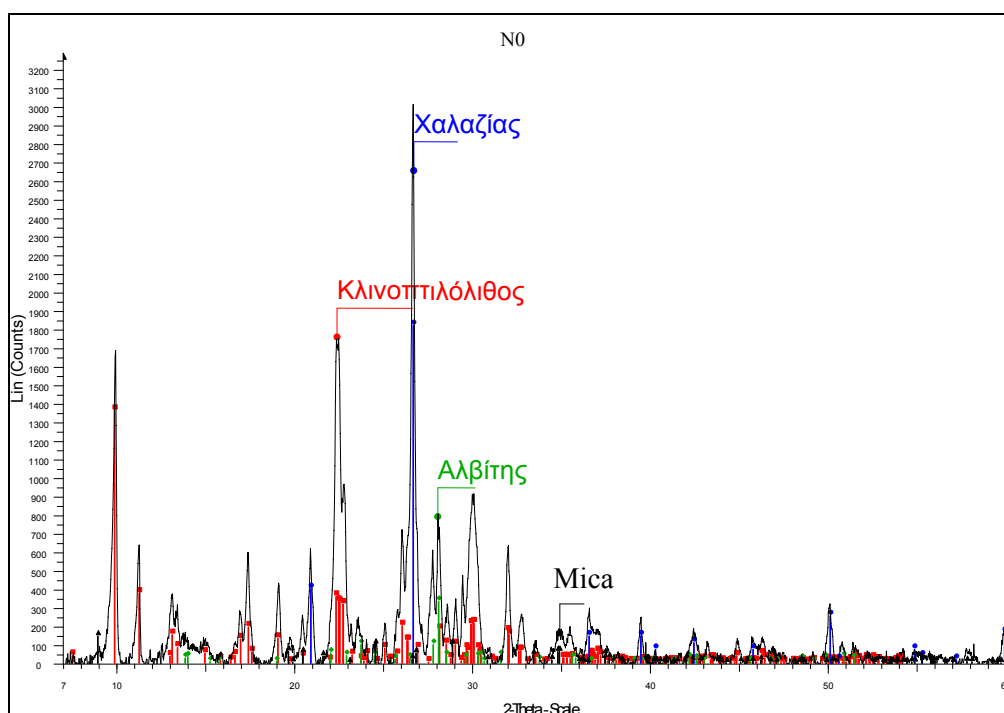
Εικόνα 6-3 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης QRZ: χαλαζίας, CLAY: αργιλικά ορυκτά, CLN: κλινόπτιλόλιθος, GLS άμορφο υλικό, ALB:Αλβίτης

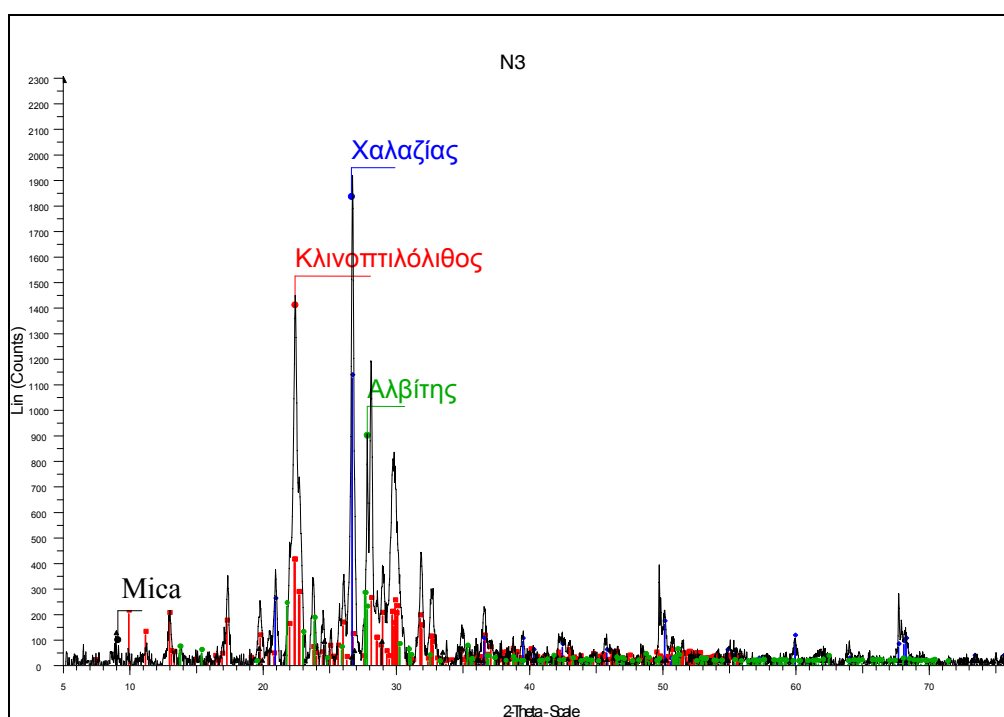
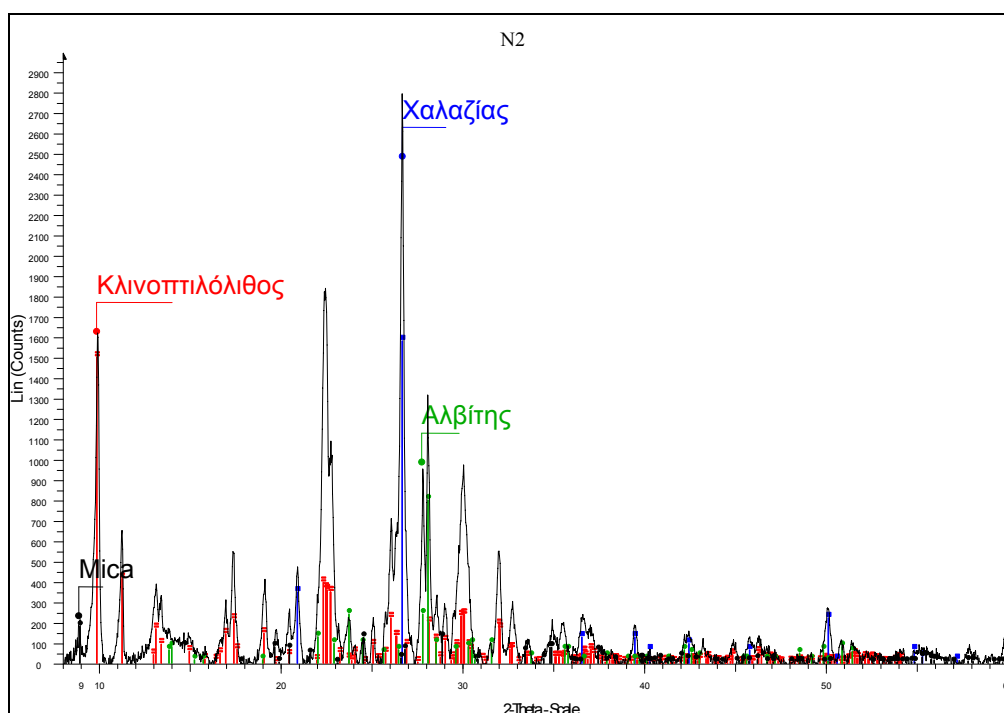


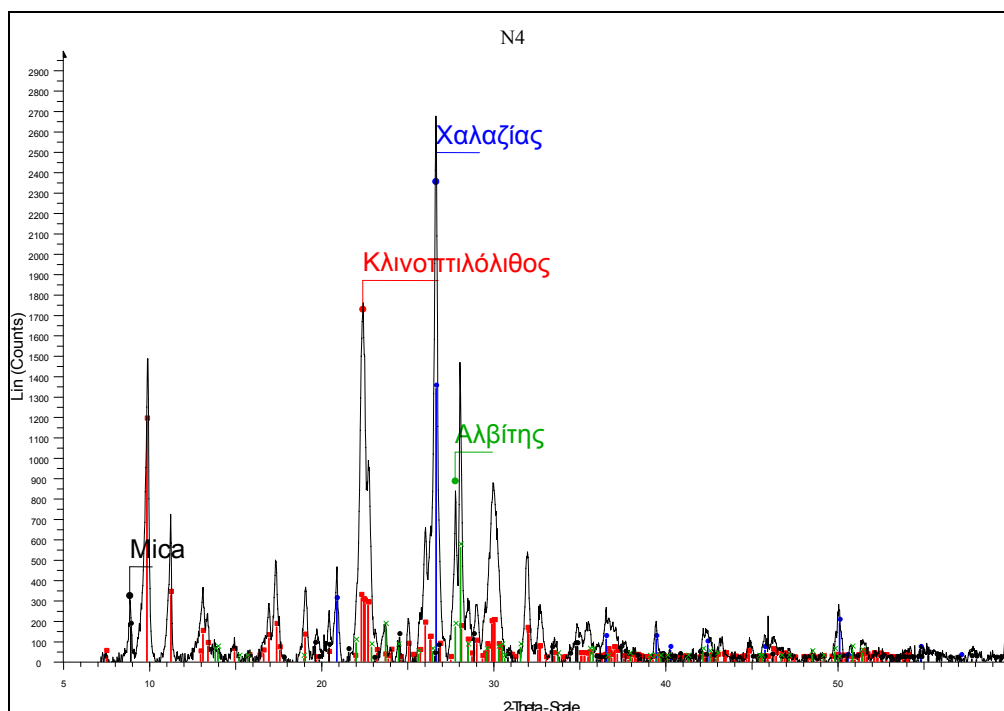
Εικόνα 6-4 Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο α) κρύσταλλος κλινοπιλολίθου σχήματος κάσας (coffin shape) β) συσσωματώματα κρυστάλλων κλινοπιλολίθου.

6.2 Ανάλυση Γωνιογραμμάτων Περιθλασιμέτρίας Ακτίνων-X.

Παρακάτω δίνονται τα γωνιογράμματα περιθλασιμέτρίας ακτίνων-X (εικόνα 6-5, 6-6) όπως ερμηνεύτηκαν με τη χρήση του λογισμικού DiffraC Plus της εταιρείας Socabim. Τα δείγματα που παρουσιάζονται είναι τα N_0 , N_1 , N_2 , N_3 , N_4 (Βλέπε παράγραφο 4.1). Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά είναι ο κλινοπιλολίθος, ο χαλαζίας και ο αλβίτης. Επιπλέον παρατηρείται ορυκτό της ομάδας των μαρμαρυγιών και συμβολίζεται στο διάγραμμα με τη λέξη Mica. Δεν παρατηρούνται ορυκτολογικές μεταβολές για τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β με δόση 10^{12} e/cm² και 10^{15} e/cm² (δείγματα N_1 , N_2). Αντιθέτως για το δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία β και δόση 3×10^{16} e/cm² παρατηρείται μείωση της έντασης των ανακλάσεων του κλινοπιλολίθου ιδιαίτερα για ανακλάσεις που βρίσκονται σε γωνίες μικρότερες από 20°. Οι παραπάνω ανακλάσεις αντιστοιχούν στις έδρες (040), (111), (001), (-210), (111), (200), (020). Από τα παρακάτω ακτινοδιαγράμματα δεν μπορούμε να καθορίσουμε εάν υπάρχει σταδιακή μεταβολή του πλέγματος κατά την αύξηση της δόσης της ακτινοβολίας β ή κάποιο όριο της ακτινοβολίας β πέρα από το οποίο πραγματοποιείται η σταδιακή καταστροφή του πλέγματος. Το δείγμα N_4 δεν παρουσιάζει ορυκτολογικές μεταβολές σε σχέση με το φυσικό δείγμα.

Εικόνα 6-5 Γωνιογράμματα των δειγμάτων N₀ και N₁

Εικόνα 6-6 Γωνιογράμματα των δειγμάτων N₂ και N₃

Εικόνα 6-7 Γωνιόγραμμα του δείγματος N₄

6.3 Αποτελέσματα της εκλέπτυνσης της δομής με τη μέθοδο Rietveld.

Τα δείγματα στα οποία έγινε εκλέπτυνση της δομής αποτελούνται από τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N₀, N₁, N₂, N₄ και τις Cs-ούχες μορφές των δειγμάτων N₀, N₂, N₃, N₄. Ο κορεσμός των παραπάνω δειγμάτων με Na⁺ έγινε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.1.2. Όμοιοι κορεσμοί πραγματοποιήθηκαν και με Cs⁺. Οι συνθήκες μέτρησης αναφέρονται στην παράγραφο 4.2.2γ. Για την εκλέπτυνση της δομής χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό TOPAS της εταιρείας Bruker.

Οι παραδοχές που εισήχθηκαν για την εκλέπτυνση της δομής περιλαμβάνουν:

- ♣ Στα δείγματα δεν πραγματοποιήθηκε καμία διαδικασία εμπλουτισμού των ζεόλιθων και συμπεριλήφθηκαν οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που παρατηρήθηκαν από την ορυκτολογική ανάλυση και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (κλινοπτιλόλιθος, χαλαζίας αλβίτης).
- ♣ Χρησιμοποιήθηκαν γνωστά μοντέλα δομής από τα οποία ξεκίνησε η διαδικασία της εκλέπτυνσής της.
- ♣ Οι θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων θεωρήθηκε ότι καταλήφθηκαν από τα ιόντα με τα οποία πραγματοποιήθηκαν κορεσμοί (Na⁺, Cs⁺)

- ♣ Τα δείγματα περιέχουν και άμορφο υλικό και η ποσοτική ανάλυση αναφέρεται μόνο στις κρυσταλλικές φάσεις με κανονικοποίηση 100.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από την διεθνή βάση δεδομένων ανόργανων κρυσταλλικών δομών (ICSD: International Crystal Structure Database) και περιγράφονται από τους κωδικούς 72712 και 87846. Τα παραπάνω μοντέλα αναφέρονται στην βιβλιογραφία.

- ♣ Ο κωδικός 72712 αντιστοιχεί σε δομή κλινοπτιλολίθου κορεσμένου με Cs (Petrov et al. 1991).
- ♣ Ο κωδικός 87846 αντιστοιχεί σε δομή φυσικού κλινοπτιλόλιθου (Cappelletti et al. 1999)

6.3.ι Εκλέπτυνση δομής Na-ούχου κλινοπτιλολίθου (N_0, N_1, N_2, N_4)

Η εκλέπτυνση για τις Na-ούχες μορφές του κλινοπτιλολίθου έγινε θεωρώντας την κρυσταλλική τάξη συμμετρίας χώρου C2/m. Οι συντεταγμένες των ιόντων πυριτίου και του αργιλίου των θέσεων των τετραέδρων της δομής διατηρήθηκαν οι ίδιες όπως το αρχικό μοντέλο (87864). Η εκλέπτυνση πραγματοποιήθηκε στην κατάληψη (occupancy) των θέσεων από τα άτομα του νατρίου καθώς και στις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους της κυψελίδας. Στον πίνακα 6-3 παρουσιάζονται οι διαστάσεις της κυψελίδας για το φυσικό Na-ούχο κλινοπτιλόλιθο (N_0 -Na) και για τα επεξεργασμένα με ακτινοβολία β (N_1 -Na, N_2 -Na) και ακτινοβολία γ (N_4 -Na) καθώς και για το αρχικό μοντέλο δομής (87846). Οι τιμές των συντελεστών R_{exp} , R_p , R_{wp} , GofF και R_B (βλέπε κεφάλαιο μεθοδολογίας) που προέκυψαν από την εκλέπτυνση θεωρούνται ικανοποιητικές για πολυκρυσταλλικά δείγματα με άμορφο υλικό. Σαν παράδειγμα σύγκρισης αναφέρεται η εκλέπτυνση σε ιζηματογενή φιλλιπσίτη όπου οι συντελεστές R_p , R_{wp} , GofF είναι 9,5, 11,5, και 1,7 αντίστοιχα (Gualtieri et al. 1999). Οι συντεταγμένες (x, y, z) των στοιχείων της κυψελίδας καθώς και η κατάληψη των θέσεων παρουσιάζονται στους πίνακες του παραρτήματος των αποτελεσμάτων της εκλέπτυνσης της δομής. Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 6.2 η στατιστική της εκλέπτυνσης για κάθε δείγμα έδωσε παρόμοια αποτελέσματα. Οι δοκιμές της

εκλέπτυνσης των θέσεων των ανταλλάξιμων κατιόντων δε βελτίωσαν τη στατιστική της εκλέπτυνσης και δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στις συντεταγμένες των θέσεων.

Παρατηρούμε ότι το δείγμα N₀ (μη επεξεργασμένος κλινοπιλόλιθος κορεσμένος με Na⁺) δεν παρουσιάζει μεταβολές στις κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες σε σχέση με το αρχικό μοντέλο δομής (87864). Αντιθέτως τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (N₁, N₂) παρουσιάζουν σταδιακή αύξηση της σταθεράς πλέγματος a₀ και αύξηση του συνολικού όγκου της κυψελίδας (πίνακας 6.3)

Πίνακας 6-3 Πίνακας των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας (οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν την πιθανή απόλυτη απόκλιση ± των δύο τελευταίων δεκαδικών αριθμών)

	Αρχικό μοντέλο (87864)	N ₀ -Na	N ₁ -Na	N ₂ -Na	N ₄ -Na
Παράμετροι κυψελίδας					
a ₀ (Å)	17,67499	17,654(4)	17,667(4)	17,668(4)	17,670(4)
b ₀ (Å)	17,9572	17,965(4)	17,976(4)	17,977(4)	17,976(4)
c ₀ (Å)	7,4091	7,409(1)	7,412(1)	7,412(1)	7,413(2)
β (°)	116,304	116,29(1)	116,33(2)	116,31(2)	116,30(2)
Όγκος κυψελίδας					
(Å ³)	2108,11	2107,03(77)	2110,06(81)	2110,49(80)	2110,79(84)
R _{exp}		5,99	5,96	5,95	5,95
R _{wp}		17,47	17,43	17,17	16,40
R _p		13,60	13,84	13,74	12,87
GofF		2,92	2,93	2,88	2,76
R _B		6,409	7,076	6,710	6,517

Η θέση Na₄ που αντιστοιχεί στην θέση M4 κατά τους Koyama και Takeuchi (1977) δεν είναι κατειλημμένη. Μηδενική κατάληψη της θέσης Na₄ παρατηρήθηκε και από τους Cappelletti et al (1999) σε φυσικό κλινοπιλόλιθο. Οι ίδιοι συμπεραίνουν ότι το Mg που συνήθως κατανέμεται σε αυτή τη θέση μπορεί να κατανέμεται και σε άλλες ανταλλάξιμες θέσεις όπως την M2 (κατά Koyama και Takeuchi 1977). Ο συνεχής

κορεσμός των δειγμάτων με Na έχει απομακρύνει τυχόν δισθενή στοιχεία που καταλάμβαναν τη θέση M4. Οι θέσεις M1 και M3 καθώς και οι M1 με M4 απέχουν απόσταση 2,08 Å και 2,25 Å αντίστοιχα (Armbruster 1993). Λόγω των παραπάνω αποστάσεων δεν είναι δυνατή η ταυτόχρονη κατάληψη των θέσεων από ενυδατωμένα ιόντα νατρίου (ακτίνα ενυδατωμένου ιόντος 3,58 Å, βλέπε παράγραφος 5.3). Επιπλέον το Na^+ είναι ένα ιόν με μικρότερο «κέλυφος» ενυδάτωσης σε σχέση με το Mg^{++} . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προτιμά τη θέση M1, στην οποία σχηματίζει δεσμούς και με τα οξυγόνα των τετραέδρων σε σχέση με τη θέση M4 που σχηματίζει δεσμούς μόνο με οξυγόνα των μορίων νερού. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα κατά τον κορεσμό των δειγμάτων με Na^+ να καταλαμβάνονται πρώτα οι θέσεις για τις οποίες το Na^+ παρουσιάζει μεγαλύτερη προτίμηση (τη θέση M1 σε σχέση με τη θέση M4).

Όπως παρατηρούμε από τους πίνακες των συντεταγμένων της δομής (Παράρτημα II) οι θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων είναι σταθερές για όλα τα δείγματα (N_0 , N_1 , N_2 , N_4). Το ίδιο ισχύει και για το ποσοστό κατάληψης της θέσης. Όπως φαίνεται παρακάτω οι θέσεις των κατιόντων Cs^+ δεν παραμένουν σταθερές μετά την επεξεργασία των δειγμάτων με ακτινοβολία β και γ, όπως συμβαίνει με το κατιόν του νατρίου. Το μέγεθος του ιόντος του νατρίου είναι 0,95 Å σε αντίθεση με αυτό του καισίου που είναι 1,69 Å. Τα μεγαλύτερα κατιόντα όπως το Cs^+ έχουν την ικανότητα να έρχονται πλησιέστερα στη δομή (ενώνονται με περισσότερα οξυγόνα της δομής) ενώ τα μικρότερα κατιόντα περιβάλλονται από περισσότερα μόρια νερού. Οι Yang και Armbruster (1996) παρατηρούν ότι το Na^+ στη θέση C3 (που συμπίπτει με την θέση Na1) ενώνεται με 5 οξυγόνα της δομής ενώ το Cs^+ και το Rb^+ ενώνεται με 6 οξυγόνα στην ίδια θέση. Το ίδιο ισχύει και για τη θέση B4 (συμπίπτει με τη θέση Na2) Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι μεταβολές στη δομή του κλिनοπτιλολίθου που τυχόν συμβαίνουν από την επεξεργασία των δειγμάτων με ακτινοβολία β ή γ έχουν μεγαλύτερη επίδραση στα ανταλλάξιμα κατιόντα που έρχονται πλησιέστερα στη δομή

Στο παράρτημα II παρουσιάζονται σε τρισδιάστατη εικόνα οι δομές του δείγματος N_0 -Na (δομή A) σε τομή παράλληλη με την έδρα (001). Στη δομή B (που είναι ίδια τομή με την δομή A) έχουν αφαιρεθεί τα μόρια νερού ώστε να διακρίνονται οι

τέσσερις διαφορετικές θέσεις όπως προσδιορίστηκαν από τους Koyama και Takeuchi 1977.

6.3.ii Εκλέπτυνση δομής καισιούχου κλινοπτιλόλιθου (N_0 , N_2 , N_3 , N_4)

Η εκλέπτυνση για τις καισιούχες (Cs-ούχες) μορφές του κλινοπτιλόλιθου έγινε θεωρώντας κρυσταλλική τάξη συμμετρίας χώρου $C2/m$. Οι συντεταγμένες των ατόμων πυριτίου και του αργιλίου των θέσεων των τετραέδρων της δομής διατηρήθηκαν οι ίδιες όπως το αρχικό μοντέλο (72712). Εκλέπτυνση έγινε στις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων, στην κατάληψη των θέσεων καθώς και στις κρυσταλλογραφικές παραμέτρους της κυψελίδας. Στον πίνακα 6-4 παρουσιάζονται οι διαστάσεις της κυψελίδας για το φυσικό Cs-ούχο κλινοπτιλόλιθο (N_0 -Cs), για τα επεξεργασμένα με ακτινοβολία β (N_2 -Cs, N_3 -Cs,) για τα επεξεργασμένα με ακτινοβολία γ (N_4 -Cs) καθώς και για το αρχικό μοντέλο δομής (72712). Οι συντελεστές R_{exp} , R_p , R_{wp} , GofF και R_B θεωρούνται ικανοποιητικοί για εκλέπτυνση της δομής σε πολυκρυσταλλικά δείγματα.

Το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a_0 παρουσιάζει μείωση στον κλινοπτιλόλιθο που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία β σε σχέση με τον μη επεξεργασμένο Cs-ούχο κλινοπτιλόλιθο. Ο όγκος του κρυστάλλου παρουσιάζει αύξηση για τον επεξεργασμένο με την υψηλότερη ακτινοβολία β (N_3). Ο κλινοπτιλόλιθος επεξεργασμένος με ακτινοβολία γ παρουσιάζει μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας (δείγμα N_4).

Ο αριθμός των θέσεων των ανταλλάξιμων κατιόντων παρέμεινε ο ίδιος με το αρχικό μοντέλο (72712-Petrov et al. 1991). Πραγματοποιώντας αντιστοιχία με τις ανταλλάξιμες θέσεις που δίνονται από τους Yang και Armbruster (1996) παρατηρούμε τα εξής: Η θέση CS1 αντιστοιχεί στη θέση C3, η θέση CS4 αντιστοιχεί στη θέση B4, η θέση CS3 αντιστοιχεί στην θέση A2' και η θέση CS2 αντιστοιχεί στη θέση A2. (Παράρτημα II δομή B N_0 -Cs)

Στους πίνακες αποτελεσμάτων (Πίνακας 6-4) εκλέπτυνσης της δομής παρατηρούμε μείωση της συντεταγμένης x για τη θέση CS2 για τον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β (N_2 -Cs, N_3 -Cs). Ταυτόχρονα στην ίδια θέση (CS2) παρατηρείται

αύξηση της συντεταγμένης z. Το ποσοστό της κατάληψης της θέσης μειώνεται με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας β από 0,4 στο μη επεξεργασμένο δείγμα (N₀-Cs) σε 0,32 στο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β (N₃-Cs). Η μείωση του ποσοστού κατάληψης της θέσης δεν συνοδεύεται από αύξηση της κατάληψης σε άλλη θέση. Τα παραπάνω συμφωνούν με την μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας που παρουσιάζουν τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (παράγραφος 7.1). Ιδιαίτερα το επεξεργασμένο δείγμα με την υψηλότερη δόση ακτινοβολίας β (N₃) παρουσιάζει μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κατά 26,5% (παράγραφος 7.1). Παρόμοια μείωση ανιχνεύεται και στο ποσοστό κατάληψης της θέσης (περίπου 20%). Επιπλέον όπως θα φανεί παρακάτω παρατηρείται αύξηση του ποσοστού αμόρφου υλικού στο δείγμα N₃ που αναμένεται να συνοδεύεται από μερική καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος και επομένως από καταστροφή κάποιων ανταλλάξιμων θέσεων του κρυστάλλου όπως η θέση CS2. Τα παραπάνω συμφωνούν με τη μείωση του μήκους των κρυσταλλογραφικών αξόνων στα δείγματα N₂-Cs και N₃-Cs (πίνακας 6-4). Παρατηρείται επίσης μεταβολή στις συντεταγμένες x και z της θέσης CS3 για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (Παράρτημα II). Η παραπάνω μεταβολή υποδηλώνει μετατόπιση της θέσης προς τα τοιχώματα του κελιού A.

Πίνακας 6-4 των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας (οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν την πιθανή απόλυτη απόκλιση των δύο τελευταίων δεκαδικών αριθμών)

	Αρχικό μοντέλο (72712)	N ₀ -Cs	N ₂ -Cs	N ₃ -Cs	N ₄ -Cs
Παράμετροι κυψελίδας					
a ₀ (Å)	17,744(6)	17,761(7)	17,751(78)	17,668(35)	17,756(7)
b ₀ (Å)	17,987(5)	18,073(8)	18,074(7)	17,977(4)	18,072(4)
c ₀ (Å)	7,426(2)	7,430(3)	7,439(1)	7,412(1)	7,436(2)
β (°)	116,01(2)	115,740(1)	116,65(16)	116,31(2)	115,94(2)
Όγκος κυψελίδας (Å ³)					
	2130.05	2152,5(17)	2151,4 (18)	2156,49(80)	2145,7(16)
R _{exp}		7,74	7,70	5,46	7,71
R _{wp}		16,59	16,53	13,3	16,08
R _p		13,36	13,23	10,354	12,84
Goff		2,14	2,15	2,44	2,09
R _B		5,760	5,519	4,49	5,618

Το δείγμα που δέχθηκε ακτινοβολία γ εμφανίζει αύξηση της κρυσταλλογραφικής παραμέτρου c_0 ενώ οι παράμετροι a_0 και b_0 παραμένουν σταθερές. Οι μεταβολές που παρατηρούνται στις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων είναι παρόμοιες με αυτές που αναφέρθηκαν για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία β . Η ελάττωση του ποσοστού κατάληψης της θέσης CS2 είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με το ποσοστό της κατάληψης της θέσης CS2 για τα επεξεργασμένα δείγματα με ακτινοβολία β . Αντίθετα με τα δείγματα N_2 -Cs και N_3 -Cs η θέση CS3 δεν παρουσιάζει μετατόπιση για το επεξεργασμένο δείγμα με ακτινοβολία γ (N_4 -Cs).

Παρατηρώντας τα συμπεράσματα στο κεφάλαιο 7 (παράγραφος 7.6, σελ 175) παρατηρείται ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανά γραμμοισοδύναμο ιοντοανταλλαγής αυξάνεται για τα δείγματα που δέχθηκαν ακτινοβολία β και αυτό συνδέεται πιθανόν με τις μεταβολές στη δομή που παρατηρούμε στην παρούσα παράγραφο. Ιδιαίτερα για το δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία β και δόση 10^{15} e/cm^2 (N_2) έχουμε αύξηση της ελεύθερης ενέργειας που δηλώνει αύξηση του αυθορμητισμού της αντίδρασης. Τα παραπάνω συνδυάζονται με την μείωση του ποσοστού της κατάληψης στη θέση CS2. Η θέση CS2 βρίσκεται κοντά στη θέση CS1. Η θέση CS1 είναι αντίστοιχη με τη θέση C3 (Yang και Armbruster 1996) στην οποία το κατιόν φτιάχνει δεσμούς με 6 οξυγόνα της δομής. Σύμφωνα με τους Yang και Armbruster (1996) η θέση C3 εμφανίζει την μεγαλύτερη κατάληψη διότι βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα της δομής και έτσι εξουδετερώνει αρνητικά φορτία σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με τις άλλες θέσεις. Συνεπώς η θέση CS1 καταλαμβάνεται γρηγορότερα από τις υπόλοιπες και εμφανίζει συνήθως την υψηλότερη κατάληψη. Η επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με συνεχώς αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας β οδηγεί στην μείωση της κατάληψης της θέσης CS2 ενώ δεν επηρεάζει τη θέση CS1 (δείγματα N_2 και N_3). Για το δείγμα N_3 δεν έγιναν πειράματα ιοντοανταλλαγής με Cs^+ λόγω μη επαρκούς ποσότητας δείγματος. Πραγματοποιήθηκε μία μόνο δοκιμή για την ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$. Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι παραμένουν ανεπηρέαστες οι θέσεις που παρουσιάζουν έντονη επιλεκτικότητα για ιόντα (θέση CS1). Επιπλέον η θέση CS3 δείχνει ότι μετακινείται πιο κοντά στα τοιχώματα της δομής (αύξηση της τιμής της συντεταγμένης x). Η διατήρηση θέσεων με τη μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για τα κατιόντα Cs^+ και ταυτόχρονη μείωση των θέσεων

που έχουν λιγότερη επιλεκτικότητα για το Cs^+ έχει σαν αποτέλεσμα η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής να γίνεται πιο «αυθόρμητα».

6.4 Σύγκριση των νατριούχων μορφών με τις καισιούχες μορφές

Οι διαστάσεις της κυψελίδας του μη επεξεργασμένου νατριούχου κλिनोπιλόλιθου ($\text{N}_0\text{-Na}$) είναι μικρότερες σε σύγκριση με τον καισιούχο μη επεξεργασμένο κλινοπιλόλιθο ($\text{N}_0\text{-Cs}$). Οι παράμετροι a και b εμφανίζουν αύξηση κατά 0,110 Å περίπου ενώ η παράμετρος c εμφανίζει μικρή αύξηση. Ομοίως ο $\text{N}_0\text{-Cs}$ παρουσιάζει αύξηση όγκου της κυψελίδας σε σύγκριση με τον $\text{N}_0\text{-Na}$. Παρόμοια αύξηση παρατηρήθηκε και από τους Yang και Armbruster (1996) που συνέκριναν Na -ούχες μορφές και Cs -ούχες μορφές ευλανδίτη. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αύξηση της παραμέτρου b κατά 0,164 Å.

Μερικές από τις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων για τα δείγματα που είναι κορεσμένα με Cs^+ δεν συμπίπτουν με τις θέσεις των ανταλλάξιμων κατιόντων όταν τα ίδια δείγματα είναι κορεσμένα με Na^+ . Οι θέσεις που παρουσιάζουν συσχέτιση είναι η θέση CS1 με την θέση Na3 και η θέση CS4 με την θέση Na2. Οι Smyth et al. (1990) παρατήρησαν στο Na -ούχο και στον Cs -ούχο κλινοπιλόλιθο διαφορετικές θέσεις ανταλλάξιμων κατιόντων καθώς και λιγότερα μόρια νερού. Ομοίως παρατηρούμε για τα δείγματα N_0 , N_2 , N_3 , N_4 ελάττωση των θέσεων των μορίων νερού όταν τα δείγματα κορεστούν σε Cs^+ . Τα παραπάνω συσχετίζονται άμεσα με την χαμηλότερη ενέργεια ενυδάτωσης που παρουσιάζει το ιόν του Cs^+ (παράγραφος 5.5).

6.5 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού με τη μέθοδο Rietveld

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων έγινε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.2γ. Οι συνθήκες μέτρησης αναφέρονται στην ίδια παράγραφο. Τα αποτελέσματα για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_3 , N_4 παρουσιάζονται στην εικόνα 6-8

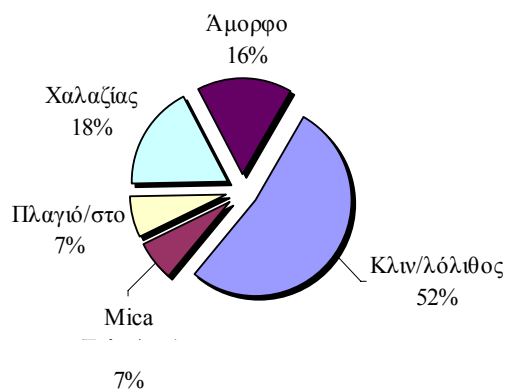
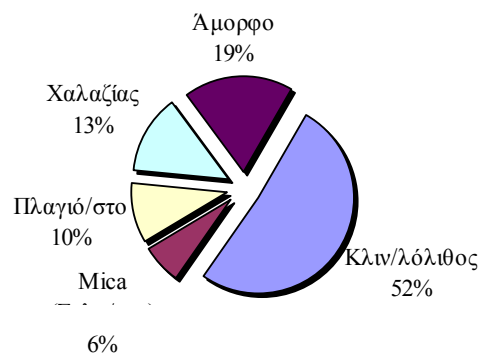
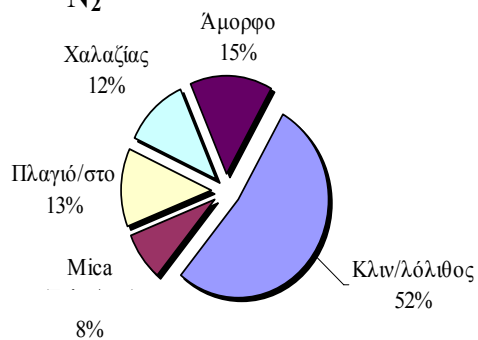
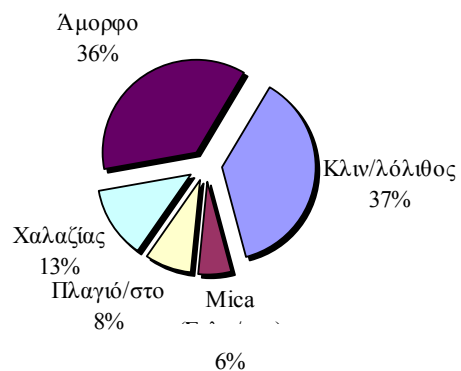
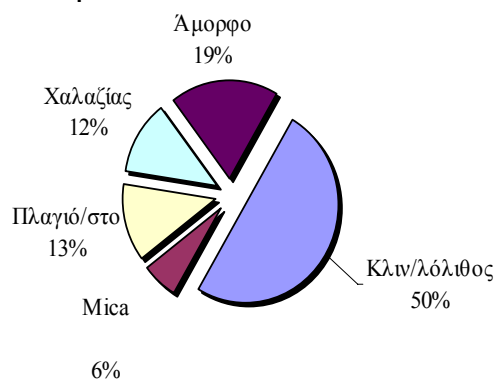
Η περιεκτικότητα του αμόρφου υλικού στο δείγμα παρατηρούμε ότι παραμένει σταθερή για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 και N_4 . Η παρουσία του αμόρφου υλικού είναι

δικαιολογημένη εφόσον τα δείγματα προέρχονται από ηφαιστειακούς τόφφους. Αντίθετα το δείγμα N₃ παρουσιάζει αύξηση στο άμορφο υλικό σχεδόν κατά 50% . Η αύξηση του αμόρφου υλικού συνδέεται άμεσα τόσο με την μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για το δείγμα N₃ όσο και με την μείωση της κατάληψης των θέσεων των ανταλλάξιμων κατιόντων. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα του δείγματος σε κλινοπιτιλόλιθο μειώνεται περίπου 28% σε συμφωνία με τη μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του υλικού κατά (26,5%). Η μικρή απόκλιση των δύο τιμών οφείλεται στα σφάλματα προσδιορισμού των περιεκτικοτήτων των ορυκτολογικών φάσεων (Πίνακας 6-5)

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα δείγματα N₁, N₂ και N₄ δεν παρουσιάζουν μεταβολή στην περιεκτικότητα του αμόρφου υλικού σε σύγκριση με το δείγμα N₀ το οποίο δεν έχει επεξεργαστεί με ακτινοβολία. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων, N₁, N₂ και, N₄ παρουσιάζει μικρή μείωση. Πιθανόν η μικρή μείωση που παρατηρείται στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα να οφείλεται στην περιορισμένη καταστροφή του πλέγματος του κλινοπιτιλόλιθου που δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθεί ως αύξηση του αμόρφου υλικού εξαιτίας των σφαλμάτων μέτρησης που παρουσιάζει η μέθοδος (Πίνακας 6.5).

Πίνακας 6-5 Σχετικό σφάλμα προσδιορισμού των ορυκτολογικών φάσεων με τη μέθοδο Rietveld

Ορυκτά	Σχετικό σφάλμα προσδιορισμού
	της περιεκτικότητας %
Κλινοπιτιλόλιθος	5,22
Mica	1,18
Πλαγιόκλαστο	2,00
Χαλαζίας	1,63
Άμορφο	2,72

N₀**N1****N₂****N₃****N₄**

Εικόνα 6-8 Διαγράμματα ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΓΙΑ K^+ , Cs^+

7.Ισόθερμες Καμπύλες Ιοντοανταλλαγής

Οι ισόθερμες καμπύλες ιοντοανταλλαγής κατασκευάστηκαν με την απεικόνιση σε δύο άξονες του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο διάλυμα (A(s), άξονας x) και του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό (A(c), άξονας y). Οι ισόθερμες καμπύλες στην παρούσα διατριβή αναφέρονται σε συστήματα δύο ιόντων (δυαδικά) και περιλαμβάνουν τα εξής ζεύγη $K^+ \rightarrow Na^+$, $Cs^+ \rightarrow Na^+$, $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιοντοανταλλαγής των μονοσθενών στοιχείων (K^+ , Cs^+)

Σε κάθε ισόθερμη καμπύλη εφαρμόστηκε η βέλτιστη καμπύλη που υπολογίστηκε από ένα θεωρητικό στατιστικό μοντέλο. Επιπλέον υπολογίστηκε η αβεβαιότητα (Uncertainty Analysis) που εισέρχεται στον προσδιορισμό ορισμένων από τα πειραματικά σημεία της ισόθερμης καμπύλης. Σε κάθε ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται η διασπορά που έχουν οι τιμές λόγω των συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων με ένα διάγραμμα μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών y (A(c)). Επιπλέον έγινε θερμοδυναμική μελέτη των αποτελεσμάτων των ισόθερμων καμπυλών και κατασκευάστηκαν διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland καθώς και διαγράμματα ενεργότητας των ιόντων στο στερεό.

7.1 Προσδιορισμός ιοντοανταλλακτικής ικανότητας

Ο προσδιορισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) πραγματοποιήθηκε με τρεις μεθόδους όπως ήδη αναφέρεται στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας. Επιπλέον έχουν ήδη αναφερθεί οι διαφορετικοί ορισμοί της (CEC) ανάλογα τη μέθοδο προσδιορισμού της (TEC, IEC, REC, MEL). Η ιδανική τιμή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του κλινοπτιλολίθου (IEC: Ideal Exchange Capacity-Inglezakis 2005)

είναι 2,2 meq/gr και υπολογίζεται από τον παρακάτω χημικό τύπο: $Na_3K_3(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$.

Ο προσδιορισμός της θεωρητικής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (TEC: Theoretical Exchange- Inglezakis 2005) επιτυγχάνεται μέσω της χημικής ανάλυσης. Ο προσδιορισμός της σύστασης του ζεόλιθου έγινε μέσω μικροανάλυσης του υλικού.

Ο προσδιορισμός της πραγματικής τιμής της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (REC: Real exchange capacity) υπολογίζεται από τις μεθόδους κορεσμού με οξικό αμμώνιο ή με χλωριούχο καίσιο.

Πίνακας 7-1 Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για διαφορετικά δείγματα με τη μέθοδο οξικού αμμωνίου

Δείγμα	Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (4 επαναληπτικά) (meq/gr)				Μέσος όρος
N ₀	1,35	1,4	1,33	1,35	1,36
N ₁	1,3	1,34	1,28	1,34	1,32
N ₂	1,29	1,3	1,32	1,32	1,31
N ₃	0,93	0,93	1,02	1,03	0,98
N ₄	1,28	1,26	1,35	1,37	1,32

Παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα ότι υπάρχει μικρή μείωση στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα για τα δείγματα N₁, N₂, N₃, N₄ τα οποία έχουν επεξεργαστεί με ακτινοβολία β. Ειδικότερα το δείγμα N₃ παρουσιάζει μείωση στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα περίπου κατά 26,5%.

Στον πίνακα 7-2 παρουσιάζονται οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με τη μέθοδο $Cs^+ \rightarrow K^+$. Είναι προφανές ότι οι τιμές που προσδιορίστηκαν με την παραπάνω μέθοδο είναι σχεδόν ταυτόσημες με τις τιμές που προσδιορίστηκαν με την μέθοδο κορεσμού με οξικό αμμώνιο, αν ληφθεί υπόψη το τυπικό σφάλμα της μεθόδου.

**Πίνακας 7-2 Οι τιμές της
ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για
διαφορετικά δείγματα με τη μέθοδο
 $Cs^+ \rightarrow K^+$ (meq/gr)**

N_0	1,36
N_1	1,34
N_2	1,34
N_3	1,01
N_4	1,33

Στον πίνακα 7.3 φαίνονται οι τιμές όπως υπολογίστηκαν με τη μέθοδο $Cs^+ \rightarrow K^+$ και αναγωγή στο βάρος του κλινοπιλολίθου σε κάθε δείγμα (χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή 56% για όλα τα δείγματα στην οποία συμπεριλαμβάνεται και το σφάλμα της μέτρησης +5%).

**Πίνακας 7-3 Ιοντοανταλλακτική
ικανότητα του κλινοπιλολίθου για
διαφορετικά δείγματα με τη μέθοδο**

$Cs^+ \rightarrow K^+$ (meq/gr)	
N_0	2,43
N_1	2,40
N_2	2,40
N_3	2,40
N_4	2,38

Από τις μικροαναλύσεις προσδιορίστηκε επίσης η ιοντοανταλλακτική ικανότητα από το άθροισμα των ανταλλάξιμων κατιόντων (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Η τιμή με τη παραπάνω μέθοδο κατά μέσο όρο ήταν 2,23 (meq/gr).

Πίνακας 7-4 Ιοντανταλλακτική ικανότητα κλινοπιττολίθου που προσδιορίστηκαν με διαφορετικές μεθόδους

Αναφορά	Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (meq/gr)	Μέθοδος προσδιορισμού ιοντοανταλλακτικής ικανότητας
Ames (1964)	2,0	Κορεσμός με Na^+ και ανταλλαγή με Cs^+ (MEL)
Barrer <i>et al</i> (1967)	1,83	Προσδιορισμός του αζώτου μετά από κορεσμό με NH_4^+ (REC)
Barrer & Townsend (1976)	2,14	Προσδιορισμός του Na^+ με χημική ανάλυση μετά από κορεσμό (REC)
Sirkecioglu & Senatarlar (1996)	2,178 / 2,395 / 2,473 / 2,475 / 2,855 / 2,698	Κορεσμός με Na^+ και ανταλλαγή με NH_4^+ (MEL)
Faghihian <i>et al.</i> (1999)	1,42 / 1,24 / 1,44	Κορεσμός με NH_4^+ και μέτρηση των ανταλλάξιμων ιόντων που υπήρχαν στο φυσικό δείγμα (MEL)
Faghihian <i>et al.</i> (1999)	2,335 / 2,096 / 2,357	Προσδιορισμός ανταλλάξιμων κατιόντων με χημική ανάλυση (TEC)
Pabalan & Bertetti (1999)	2,06	Προσδιορισμός ανταλλάξιμων κατιόντων με χημική ανάλυση (TEC)
Langella <i>et al</i> (2000)	2,22 / 2,38	Κορεσμός με Na^+ και ανταλλαγή με K^+ (MEL)
Langella <i>et al</i> (2000)	2,53	Προσδιορισμός αργιλίου με χημική ανάλυση (TEC)
Langella <i>et al</i> (2000)	2,66	Προσδιορισμός ανταλλάξιμων κατιόντων με χημική ανάλυση (TEC)
Guido <i>et al</i> (2002)	2,28	Προσδιορισμός ανταλλάξιμων κατιόντων με σημειακή χημική ανάλυση (TEC)
Guido <i>et al</i> (2002)	1,37/1,08	Κορεσμός με NaCl και προσδιορισμός των ανταλλάξιμων κατιόντων που υπήρχαν αρχικά στο δείγμα (MEL)
Inglezakis <i>et al</i> (2003)	2,62	Προσδιορισμός ανταλλάξιμων κατιόντων με σημειακή χημική ανάλυση (TEC)

Παρατηρούμε από τον πίνακα 7-4 τις διαφορετικές τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για κλινοπιττολίθους που έχουν προσδιοριστεί με διαφορετικές μεθόδους. Η διαφορά που παρατηρείται στις προσεγγίσεις της CEC οφείλεται τόσο διαφορετική φύση του υλικού όσο και στη διαφορετική μεθοδολογία που χρησιμοποιείται.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα σε πολλές περιπτώσεις αναφέρεται στο δείγμα στο οποίο περιέχεται ο ζεόλιθος χωρίς να γίνεται αναφορά ή αναγωγή στο ποσοστό του

περιεχόμενου ζεόλιθου. Έτσι τιμές της CEC που παρατηρούνται στο πίνακα 7-3 όπως 1,42/1,24/1,44 meq/gr (Faghihian *et al.* 1999) ή 1,37/1,08 meq/gr (Guido *et al* 2002) αναφέρονται στον τόφο που περιέχει το ζεόλιθο. Συνήθως άλλα ορυκτά που μπορεί να εμφανίζονται είναι οι άστριοι, ο χαλαζίας, αργιλικά ορυκτά καθώς και ηφαιστειακό γυαλί. Τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν διαφορετική ιοντοανταλλακτική ικανότητα, ενώ ο χαλαζίας, οι άστριοι και το ηφαιστειακό γυαλί δεν έχει CEC. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας των ορυκτών φάσεων στο δείγμα (συνήθως με τη μέθοδο Rietveld) σε συνδυασμό με τη σημειακή χημική ανάλυση στο ζεόλιθο, δίνει μια καλή προσέγγιση στον προσδιορισμό της συνολικής συμβολής των ορυκτών φάσεων (εκτός του ζεόλιθου) στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Επιπλέον ο προσδιορισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των ορυκτών φάσεων εκτός του ζεόλιθου μπορεί να γίνει με τη χρήση του ιόντος t-βουτυλαμμωνίου (t-butylammonium) (Ming and Dixon 1987). Η παραπάνω μέθοδος παρουσιάζει μειονεκτήματα λόγω περιορισμένης κινητικότητας του ιόντος του βουτυλαμμωνίου σε φάσεις εκτός του ζεόλιθου (Sirkecioglu & Senatalar 1996). Στην παρούσα διατριβή οι ορυκτολογικές φάσεις, επιπλέον του κλινοπτιλολίθου, είναι ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (σελαδονίτης), χαλαζίας αλβίτης και ηφαιστειακό γυαλί. Σύμφωνα με τις ποσοτικές ορυκτολογικές αναλύσεις (κεφάλαιο 6^ο) το ορυκτό της πρώτης ομάδας συμμετέχει με ποσοστό 7%, ο χαλαζίας με 18%, το πλαγιόκλαστο με 7% και το ηφαιστειακό γυαλί με 18%. Εάν υποθέσουμε ότι το ορυκτό της ομάδας των μαρμαρυγιών είναι σελαδονίτης τότε η ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι παρόμοια με αυτή του ιλλίτη 0,1 έως 0,4 meq/gr. Κάνοντας αναγωγή της παραπάνω τιμής στο ποσοστό της περιεκτικότητας του ορυκτού καταλαβαίνουμε ότι η συμβολή του σελαδονίτη στην συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα είναι αμελητέα (0,02 meq/gr). Το πλαγιόκλαστο και ο χαλαζίας δεν εμφανίζουν γενικά ιοντοανταλλακτική ικανότητα αλλά έχει παρατηρηθεί ότι ιζήματα πλούσια σε χαλαζία μπορούν να παρουσιάζουν μικρή τιμή CEC (0,02-0,035 meq/gr) (Inglezakis *et al* 2005). Λόγω των μικρών τιμών των ιοντοανταλλακτικών ικανοτήτων που παρουσιάζουν τα παραπάνω ορυκτά καθώς και λόγω της δυσκολίας προσδιορισμού της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των επιμέρους ορυκτολογικών φάσεων εκτός του κλινοπτιλολίθου, θεωρήθηκε ότι η συμβολή των παραπάνω ορυκτολογικών φάσεων στην τελική τιμή CEC είναι αμελητέα.

Ατέλειες στην κρυσταλλική δομή των κόκκων μπορεί να προκαλούν δυσχέρεια στην κίνηση των ιόντων μέσα στο πλέγμα και τελικά να μεταβάλλεται η κινητικότητα των ιόντων (Jastrebski 1987). Επιπλέον ο λόγος Si/Al δεν είναι σταθερός σε δείγματα από διαφορετικές περιοχές και έτσι το φορτίο της κρυσταλλικής δομής διαφέρει. Η επιλεκτικότητα του ζεόλιθου εξαρτάται από το φορτίο της δομής. Διαφορετικό φορτίο επιφέρει διαφορετικές ελκτικές δυνάμεις προς τα ιόντα της ανταλλαγής. Οι επιπτώσεις του παραπάνω φαινομένου διαπιστώνονται και στους υπολογισμούς θερμοδυναμικών παραμέτρων (Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG κτλ.) όπου για την ίδια ορυκτή φάση (κλινοπτιλόλιθο) παρατηρούμε διαφορετικά θερμοδυναμικά αποτελέσματα στην θερμοδυναμική της ιοντοανταλλαγής των ίδιων ιόντων.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μέτρηση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας σε δείγματα όπου ο ζεόλιθος είναι μία καθαρή ορυκτή φάση είναι οι εξής:

- ♣ ο χρόνος κορεσμού,
- ♣ η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ιοντοανταλλαγή
- ♣ η συγκέντρωση του διαλύματος κορεσμού
- ♣ τα ιόντα που χρησιμοποιούνται στο διάλυμα κορεσμού (μονοσθενή, δισθενή)

Ο ζεόλιθος παρουσιάζει διαφορετική επιλεκτικότητα για διαφορετικά ανταλλάξιμα κατιόντα. Κατιόντα με μεγάλη ενέργεια ενυδάτωσης (Ca^{2+} , Mg^{2+}) παρουσιάζουν δυσκολία στην μετακίνηση μέσα από τα κανάλια του ζεόλιθου σε σύγκριση με τα ιόντα με χαμηλότερη ενέργεια ενυδάτωσης (Na^+ , K^+). Η δυσκολία στη μετακίνηση των διαφορετικών ιόντων συνεπάγεται διαφορετική κινητική στην ιοντοανταλλαγή. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ανάλογα με το διάλυμα κορεσμού θέτουμε και ανάλογο χρόνο ώστε να πραγματοποιηθεί η ιοντοανταλλαγή σε όλες τις θέσεις του κρυστάλλου (Inglezakis *et al.* 2001). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία των Guido *et al.* 2002 στην οποία έγινε προσδιορισμός της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με δύο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος περιελάμβανε την ανταλλαγή με Na^+ για την απομάκρυνση των ιόντων K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και στη συνέχεια εκ νέου ανταλλαγή με K^+ και απομάκρυνση των ιόντων Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Οι κορεσμοί συνεχίστηκαν μέχρι η ανιχνεύσιμη συγκέντρωση των προσδιοριζόμενων ιόντων στο διάλυμα έκπλυσης να είναι μικρότερη από $0,5 \text{ mg/dm}^3$. Η δεύτερη μέθοδος

περιελάμβανε την ίδια διαδικασία με 2 h παραμονή του διαλύματος κορεσμού στο στερεό πριν την απομάκρυνση του με φυγοκέντριση. Με τη δεύτερη μέθοδο προσδιορίστηκαν τιμές CEC μεγαλύτερες κατά 30% - 40%.

Πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές συγκεντρώσεις οδηγούν σε διαφορετική συμπεριφορά των ιόντων στην ιοντοανταλλαγή (Woods & Gunter 2001). Γενικά η ιοντοανταλλαγή των ιόντων K^+ από Cs^+ ή Na^+ έδειξε αύξηση της ιοντοανταλλαγής με αύξηση του χρόνου κορεσμού και αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος κορεσμού (Cs^+ , Na^+). Συγκεκριμένα το K^+ εμφανίζει μέγιστη ιοντοανταλλαγή με Na^+ σε θερμοκρασία 90°C, ενώ σε ανταλλαγή από Cs^+ εμφανίζει μέγιστη ιοντοανταλλαγή σε θερμοκρασία 5°C. Σύμφωνα με τους Woods & Gunter (2001) η διαφορετική συμπεριφορά του καλίου οφείλεται στο «κέλυφος» ενυδάτωσης το οποίο διογκώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Στην ανταλλαγή των δισθενών στοιχείων Ca^{2+} και Mg^{2+} από Sr^{2+} παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά (Palmer & Gunter 2001). Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δυσχεραίνει την ιοντοανταλλαγή μεταξύ του Sr^{2+} (διάλυμα κορεσμού) και των ιόντων Ca^{2+} και Mg^{2+} πιθανώς λόγω της μεταβολής του ακτίνας του ενυδατωμένου ιόντος με την θέρμανση (διόγκωση του κελύφους ενυδάτωσης) (Palmer & Gunter 2001).

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τιμής της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας που υπολογίστηκε από τη μέθοδο ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Cs^+$. Η τιμή της CEC διαιρέθηκε με το ποσοστό του ζεόλιθου σε κάθε δείγμα (όπως υπολογίστηκε από την ορυκτολογική ανάλυση) ώστε να γίνει χρήση της διορθωμένης τιμής στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Οι τελικές τιμές φαίνονται στον πίνακα 7-3.

7.2 Στατιστική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων της ιοντοανταλλαγής

Στα σημεία της ισόθερμης καμπύλης προσαρμόστηκαν οι βέλτιστες καμπύλες για να περιγράψουν το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής. Η προσαρμογή έγινε με γραμμική παλινδρόμηση μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Έγινε έλεγχος των μηδενικών υποθέσεων μέσω της μεθόδου ANOVA. Για τις ισόθερμες καμπύλες που παρουσιάζουν σιγμοειδή μορφή εφαρμόστηκαν διαφορετικές καμπύλες για τα

πειραματικά σημεία που βρίσκονται χαμηλά στην ισόθερμη καμπύλη (κοντά στα $A(c)$, $A(s)-0, 0$) και διαφορετικές καμπύλες για τα σημεία που βρίσκονται ψηλότερα στην ισόθερμη καμπύλη.

Οι τιμές που προκύπτουν από την στατιστική επεξεργασία ($y=A(c)$) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων των ισόθερμων καμπυλών. Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης είναι καθοριστικά για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων και ιδιαίτερα της μέγιστης ιοντοανταλλακτικής ικανότητας $Ac(max)$. Η τιμή $Ac(max)$ υπολογίζεται όταν στην θεωρητική βέλτιστη καμπύλη θέσουμε $y=1$ (δηλαδή $A(s)=1$). Η τιμή $Ac(max)$ που προκύπτει όταν θέσουμε $y=1$ διαιρείται με όλες τις τιμές $A(c)$ ώστε να κανονικοποιηθούν και να γίνει δυνατός ο θερμοδυναμικός έλεγχος της αντίδρασης. Όπως δείχνει η Loizidou (1982), μικρές μεταβολές στην τιμή $Ac(max)$ προκαλούν μεταβολές στα θερμοδυναμικά αποτελέσματα. Η επιλογή του κατάλληλου θεωρητικού μοντέλου που περιγράφει την ιοντοανταλλαγή μας εξασφαλίζει τα ορθότερα θερμοδυναμικά αποτελέσματα.

7.2.i Απλή γραμμική παλινδρόμηση για τα αποτελέσματα της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ και $Cs^+ \rightarrow Na^+$

Η μορφή των ισόθερμων καμπυλών για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ και $Cs^+ \rightarrow Na^+$ σε όλα τα δείγματα προσεγγίζει αυτή της λογαριθμικής καμπύλης. Η μορφή της καμπύλης έχει άμεση σχέση με την περιγραφή του φυσικού φαινομένου. Έτσι η παρουσία σημείου καμπής στην καμπύλη που περιγράφει την ισόθερμη μεταβολή δείχνει αλλαγή στην επιλεκτικότητα του ζεόλιθου για το ιόν που μελετάται. Η μορφή μιας ισόθερμης καμπύλης όπως της λογαριθμικής δείχνει υψηλή επιλεκτικότητα του ζεόλιθου για το εισερχόμενο ιόν σε μικρές τιμές του ισοδύναμου κλάσματος στο διάλυμα. Όσο αυξάνεται η τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του εισερχομένου ιόντος στο στερεό και στο διάλυμα η επιλεκτικότητα ελαττώνεται. Η εξίσωση που περιγράφει την ισόθερμη καμπύλη είναι της μορφής

$$y = \alpha \ln(x) + \beta \quad (7-1)$$

Πραγματοποιώντας μετασχηματισμό της παραπάνω σχέσης παίρνουμε μια νέα εξίσωση που περιγράφει ένα απλό γραμμικό μοντέλο (ευθεία γραμμή). Έτσι θέτουμε όπου $\ln(x)$ ίσο με x και η μεταβλητή y παραμένει σταθερή.

$$y = ax + \beta \quad (7-2)$$

Δεχόμαστε την υπόθεση ότι η ανεξάρτητη μεταβλητή x δεν παρουσιάζει σφάλμα κατά την μέτρηση της και έτσι είναι προσδιορίσιμη. Το σφάλμα που παρατηρείται στον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής A_s ($A_s = x$) είναι μικρό σε σχέση με την μεταβλητή A_c ($A_c = y$) (παράγραφος 7.3). Οι κόκκινες μπάρες στα διάγραμμα των ισόθερμων καμπυλών απεικονίζουν γραφικά το σφάλμα στο πειραματικό προσδιορισμό των μεταβλητών x, y . Το μικρό σφάλμα στον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής A_s επιβεβαιώνει την παραδοχή ότι η μεταβλητή x είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή.

Η επιλογή της καμπύλης η οποία θα απεικονίσει το σύστημα που μελετάται γίνεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Το παραπάνω κριτήριο επιλέγει το γραμμικό μοντέλο που παράγει το μικρότερο άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων που παρατηρούνται μεταξύ των θεωρητικών τιμών \hat{y} (υπολογισμένων από το γραμμικό μοντέλο) και των πειραματικών τιμών y . Το γραμμικό μοντέλο πρέπει να ικανοποιεί την παρακάτω σχέση

$$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \text{minimum} \quad (7-3)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών α και β της εξίσωσης (1), γίνεται με τις παρακάτω σχέσεις

$$\alpha = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \quad (7-4)$$

$$\beta = \frac{1}{n}(\sum y - \alpha \sum x) \quad (7-5)$$

Ο προσδιορισμός των παραπάνω παραμέτρων έγινε με την Ανάλυση Παλινδρόμησης (Regression Analysis) στο λογισμικό Microsoft Excel το οποίο περιέχει και τον στατιστικό έλεγχο με την μεθοδολογία ANOVA (Analysis of Variance). Οι παράμετροι που προκύπτουν από την ανάλυση παλινδρόμησης είναι οι εξής:

- Συντελεστής συσχέτισης R ο οποίος δείχνει την συσχέτιση μεταξύ της πειραματικής τιμής y και της θεωρητικής τιμής \hat{y} υπολογισμένη από την παλινδρόμηση.
- Συντελεστής προσδιορισμού (R^2) ο οποίος δείχνει το ποσοστό της απόκλισης γύρω από τη μέση τιμή y το οποίο δικαιολογείται με το γραμμικό μοντέλο που χρησιμοποιούμε (goodness-of-fit). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής συσχέτισης έχει στενή σχέση με τον συντελεστή προσδιορισμού ($r = \sqrt{R^2}$) αλλά ο πρώτος αποτελεί μία προσέγγιση της συνδιακύμανσης των δύο μεταβλητών μέσα στον πληθυσμό ενώ ο δεύτερος είναι μία εκτίμηση της μεταβλητικότητας της y που ερμηνεύει η μεταβλητή x , η οποία υποθέτουμε ότι δεν είναι τυχαία μεταβλητή. Επιπλέον ο συντελεστής συσχέτισεως είναι μέτρο μόνο της γραμμικής συσχέτισεως ή εξαρτήσεως δύο μεταβλητών.
- Τροποποιημένος συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι ο παραπάνω συντελεστής τροποποιημένος σε σχέση με τους βαθμούς ελευθερίας.
- Απόλυτο σφάλμα (Standard Error) είναι η τυπική απόκλιση των διαφορών των θεωρητικών \hat{y} και των πειραματικών y (Pyzdek 1996)

Από την ανάλυση σφάλματος ANOVA εξετάζουμε δύο διαφορετικές μηδενικές υποθέσεις (null hypothesis) Η πρώτη περιλαμβάνει την υπόθεση ότι το θεωρητικό μοντέλο (π.χ. γραμμικό) έχει τυχαία συσχέτιση με τις πειραματικές τιμές. Η δεύτερη υπόθεση εξετάζει αν οι συντελεστές που υπολογίζονται από την γραμμική παλινδρόμηση είναι μηδέν. Ελέγχοντας τις μηδενικές υποθέσεις καταλήγουμε αν το γραμμικό μοντέλο που επιλέξαμε είναι το κατάλληλο. Οι στατιστικές παράμετροι του μοντέλου γραμμικών παλινδρομήσεων που υπολογίζονται είναι οι εξής:

Στατιστικοί παράμετροι του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης.

- Άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών της πειραματικής τιμής y από τη

μέση τιμή \bar{y} (SS_T : Total Sum of Squares)

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (7-6)$$

- Άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών της θεωρητικής τιμής \hat{y} και της μέσης τιμής \bar{y} (SS_R : Total Sum of Squares due to regression).

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (7-7)$$

- Άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων των πειραματικών τιμών y και των θεωρητικών τιμών \hat{y} (SS_D : Sum of Squares due to deviation)

$$SS_D = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (7-8)$$

- Μέση τιμή (MS_R) του αθροίσματος των συντελεστών SS_R ο οποίος δείχνει τη διαφορά μεταξύ των μέσων τιμών των πληθυσμών δεδομένων που ελέγχονται
- Μέση τιμή (MS_D) του αθροίσματος των συντελεστών SS_D ο οποίος δείχνει την διακύμανση των δεδομένων.
- Η σύγκριση των παραπάνω μέσων τιμών γίνεται με το συντελεστή F που είναι ίσος με το λόγο των παραπάνω μέσων τιμών ($\frac{MS_R}{MS_D}$) (Davis 1986). Οι τιμές F

για ορισμένες τιμές ορίων εμπιστοσύνης και ορισμένου αριθμού βαθμών ελευθερίας δίνονται σε πίνακες (Weiss and Hassett 1987). Συγκρίνουμε η τιμή F που προκύπτει από την ανάλυση του σφάλματος με τη τιμή F από στατιστικούς πίνακες για ορισμένο όριο εμπιστοσύνης (αν η πιθανότητα να ισχύει η μηδενική υπόθεση είναι μικρότερη από 5% τότε απορρίπτεται). Εάν η τιμή F που υπολογίζουμε είναι μεγαλύτερη από την τιμή F των στατιστικών πινάκων τότε είναι μέσα στην περιοχή του ορίου 5% και η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται.

Οι τιμές των παραμέτρων SS_T και SS_R είναι ίσες όταν οι τιμές y και \hat{y} συμπίπτουν. Επίσης η τιμή της παραμέτρου SS_D μηδενίζεται όταν το γραμμικό μοντέλο περιγράφει πλήρως τις πειραματικές τιμές. Ο λόγος των παραμέτρων SS_R και SS_T ισούται με το συντελεστή προσδιορισμού R^2 .

Επίσης εξετάζουμε την πιθανότητα οι συντελεστές α και β να μην είναι αληθείς υπολογίζοντας διάφορες στατιστικές παραμέτρους. Οι παράμετροι που υπολογίζουμε για τους συντελεστές α και β της εξίσωσης που προκύπτει από την γραμμική παλινδρόμηση έχουν ως εξής

- Τυπικό σφάλμα δίνει την τυπική απόκλιση των συντελεστών α , β της εξίσωσης.
- Τεστ t αναφέρεται στην κατανομή t και εξετάζει την πιθανότητα οι συντελεστές α , β να είναι ίσοι με το μηδέν. Ο τύπος υπολογισμού της τιμής t δίνεται από την εξίσωση (7-9).

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s_e} \quad (7-9)$$

όπου \bar{x} είναι η μέση τιμή των πειραματικών τιμών, μ_0 είναι η υποθετική μέση τιμή και s_e είναι το απόλυτο σφάλμα υπολογισμού της μέσης τιμής.

Συγκρίνουμε τη τιμή t που προκύπτει από την ανάλυση του σφάλματος με τη τιμή t από στατιστικούς πίνακες για ορισμένο όριο εμπιστοσύνης (αν η πιθανότητα να ισχύει η μηδενική υπόθεση είναι μικρότερη από 5% τότε απορρίπτεται). Εάν η τιμή t που υπολογίζουμε είναι μεγαλύτερη από την τιμή t των στατιστικών πινάκων τότε είναι μέσα στην περιοχή του ορίου 5% και η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται.

- Ο συντελεστής p περιγράφει το ποσοστό του εμβαδού της περιοχής που βρίσκεται πέρα από τη τιμή t στην κατανομή t. Συντελεστής p μικρότερος της τιμής 0,05 (δηλαδή ποσοστό 5% του συνολικού εμβαδού) είναι ισχυρή ένδειξη ότι οι συντελεστές α , β είναι διαφορετικοί του μηδέν (Pyzdek 1996).

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση σφάλματος (ANOVA) δίνονται με συγκεκριμένη μορφή πίνακα όπως παρατίθεται παρακάτω (Weiss and Hasset 1987)

Πίνακας 7-5. Πίνακας παρουσίασης αποτελεσμάτων ανάλυσης του σφάλματος (ANOVA).

Όπου k είναι ο αριθμός των διαφορετικών πληθυσμών των δεδομένων που ελέγχονται και n είναι το σύνολο των δεδομένων.

	df (βαθμοί ελευθερίας)	SS (Άθροισμα τετραγώνων)	MS (Μέση τιμή των SS)	F (Συντελεστής κατανομής F)	Significance F (πιθανότητα να ισχύει η μηδενική υπόθεση)
	k-1	SS_R	MS_R	F	Significance F
Σφάλμα	n-k	SS_D	MS_D		
Σύνολο	n-1	SS_T			
	Συντελεστής β	Απόλυτο σφάλμα	t-test		p-value
	Συντελεστής α	Απόλυτο σφάλμα	t-test		p-value

7.3 Προσδιορισμός του εύρους σφάλματος των πειραματικών σημείων των ισόθερμων καμπυλών.

Το εύρος του σφάλματος γύρω από μία πειραματική τιμή περιλαμβάνει το τυχαίο σφάλμα (random error) και το συστηματικό σφάλμα (systematic error). Στην παρούσα διατριβή έγινε χρήση της γενικής μαθηματικής μεθόδου υπολογισμού σφάλματος γύρω από μία πειραματική τιμή. Η γενική μέθοδος συνδυάζει το συστηματικό και τυχαίο σφάλμα χωρίς να γίνεται διαχωρισμός και αναφορά στον κάθε τύπο σφάλματος χωριστά. Για την χρήση των παρακάτω μαθηματικών τύπων γίνεται η παραδοχή ότι τα συστηματικά και τυχαία σφάλματα σε κάθε μετρήσιμη παράμετρο ακολουθούν την κανονική κατανομή Gauss.

Η αβεβαιότητα για κάθε πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος A_c και A_s εξαρτάται από την αβεβαιότητα στον υπολογισμό του πλήθους j των μετρήσιμων παραμέτρων X_i (όπως βάρος, όγκος, συγκέντρωση κ.α.)

$$A_c = A_c(X_1, X_2, \dots, X_j) \quad (7-10)$$

Η παραπάνω σχέση είναι μια αναγωγή της πειραματικής τιμής ως προς τις παραμέτρους που προσδιορίζονται για τον υπολογισμό της. Το εύρος σφάλματος για τον προσδιορισμό της πειραματικής τιμής δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$U_{Ac} = \left(\frac{\partial A_c}{\partial X_1} \right)^2 U^2_{X_1} + \left(\frac{\partial A_c}{\partial X_2} \right)^2 U^2_{X_2} + \dots + \left(\frac{\partial A_c}{\partial X_j} \right)^2 U^2_{X_j} \quad (7-11)$$

όπου U είναι το απόλυτο σφάλμα στον προσδιορισμό των παραμέτρων X_i . Όλες οι τιμές των απόλυτων σφαλμάτων προσδιορίστηκαν με ένα επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Η σχέση (7-11) μετασχηματίζεται στην σχέση (7-12) η οποία είναι ανεξάρτητη από τις μονάδες μέτρησης των φυσικών παραμέτρων. Ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται διαιρώντας κάθε όρο με A_c^2 και πολλαπλασιάζουμε κάθε όρο του δεξιού μέλους της εξίσωσης με $(X_i/X_1)^2$ το οποίο βέβαια ισούται με ένα.

$$\frac{U_{Ac}^2}{A_c^2} = \left(\frac{X_1}{A_c} \frac{\partial A_c}{\partial X_1} \right)^2 \left(\frac{U_{X_1}}{X_1} \right)^2 + \left(\frac{X_2}{A_c} \frac{\partial A_c}{\partial X_2} \right)^2 \left(\frac{U_{X_2}}{X_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{X_j}{A_c} \frac{\partial A_c}{\partial X_j} \right)^2 \left(\frac{U_{X_j}}{X_j} \right)^2 \quad (12)$$

Στη σχέση (7-12) ο όρος $\frac{U_{Ac}^2}{A_c^2}$ αναφέρεται στο σχετικό σφάλμα υπολογισμού του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό A_c (ομοίως και για το ισοδύναμο κλάσμα ιόντος στο διάλυμα A_s) και ο όρος $\frac{U_{X_i}}{X_i}$ αναφέρεται στο σχετικό σφάλμα για κάθε μετρήσιμη παράμετρο X_i . Στο παράρτημα Β δίνεται ο υπολογισμός των παραγώγων για την επίλυση της εξίσωσης (7-12) για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό A_c και στο διάλυμα A_s . Ομοίως έγιναν οι υπολογισμοί των σφαλμάτων για το συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland (Coleman and Steele 1999).

7.4 Ιοντοανταλλαγή K^+ με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N_0, N_1, N_2, N_4

7.4.i Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0

Το δείγμα N_0 αντιστοιχεί στον φυσικό κλινοπιτλόλιθο. Η ισόθερμη καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 7.1α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει πλήρη αντιστρεψιμότητα και

μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το ιόν K^+ . Η ισόθερμη καμπύλη δεν παρουσιάζει σημείο κάμψης και μπορεί να περιγραφεί από ένα θεωρητικό μοντέλο με τη μέθοδο της απλής γραμμικής παλινδρόμησης (σχήμα 7.1β). Η μέγιστη πειραματική τιμή $K(c)_{\max}$ είναι 0,88 ενώ η υπολογισμένη τιμή μέσω του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,93.

Στον πίνακα 7-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης. Οι βαθμοί ελευθερίας σχετίζονται με τα διαφορετικά διαλύματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικά σημεία στην ισόθερμη καμπύλη (στην παρούσα περίπτωση 23 σημεία). Ο συντελεστής συσχέτισης $R=0,98$ δείχνει μια καλή συσχέτιση μεταξύ των υπολογισμένων τιμών $K(c)$ από το μοντέλο παλινδρόμησης και των πειραματικών τιμών $K(c)$. Το απόλυτο σφάλμα των διαφορών μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών είναι 0,06. Ο τροποποιημένος συντελεστής R^2 πλησιάζει τη μονάδα (0,96) και δείχνει ότι η εξίσωση που επιλέχθηκε για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης ταυτίζεται καλά με τα πειραματικά σημεία. Στο σχήμα 7.1β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $y(K(c))$

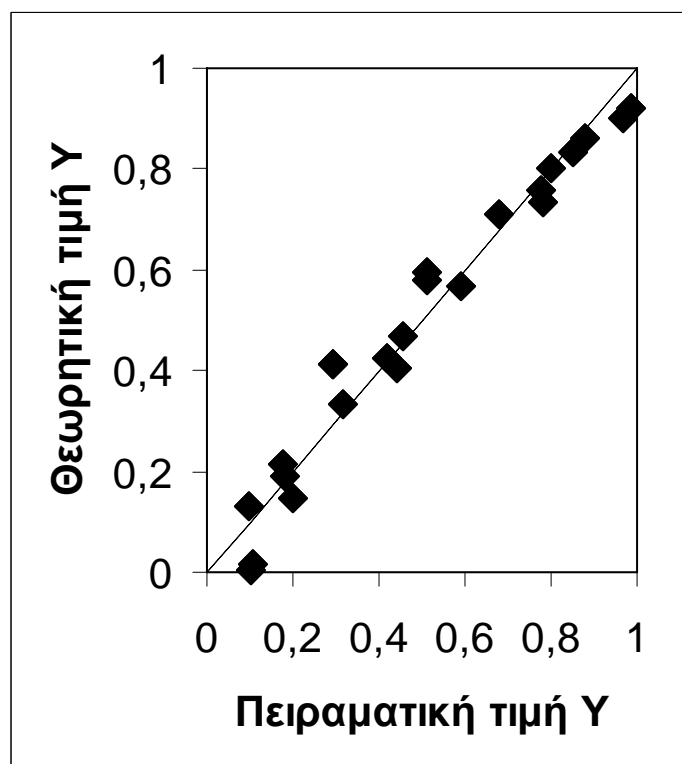
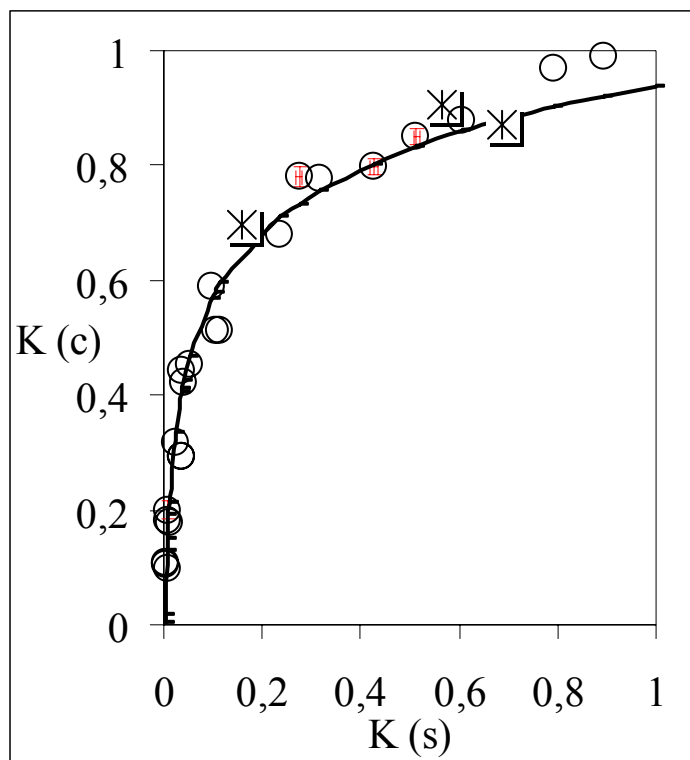
Στον πίνακα 7.7 παρατηρούμαι εάν ισχύουν οι μηδενικές υποθέσεις α) το γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης είναι ακατάλληλο και β) οι συντελεστές α , β είναι μηδέν. Το ποσοστό πιθανότητας απόρριψης της μηδενικής υπόθεσης που επιλέχθηκε είναι 5%. Η τιμή F για 22 βαθμούς ελευθερίας και 5% πιθανότητα να ισχύει η μηδενική υπόθεση είναι 4,30. Η τιμή που υπολογίζεται από τη σύγκριση πειραματικών τιμών και των τιμών του γραμμικού μοντέλου είναι 493,93 συνεπώς το μοντέλο παλινδρόμησης είναι κατάλληλο. Η τιμή t από τους στατιστικούς πίνακες είναι 1,714 για 23 βαθμούς ελευθερίας και πιθανότητα 5% να ισχύει η μηδενική υπόθεση. Στον έλεγχο της μηδενικής υπόθεσης για τους συντελεστές α , β , παρατηρούμαι ότι οι τιμές του ελέγχου t είναι 39,77 και 22,23 αντίστοιχα. Επομένως η υπόθεση ότι οι συντελεστές είναι μηδέν δεν ισχύει.

ισόθερμη καμπύλη K^+-Na^+ στο δείγμα N_0, N_1, N_2, N_4				
	N_0	N_1	N_2	N_4
Συντελεστής συσχέτισης R	0,98	0,99	0,97	0,98
Συντελεστής προσδιορισμού R^2	0,96	0,97	0,95	0,97
Τροποποιημένος R^2	0,96	0,97	0,95	0,96
Απόλυτο σφάλμα	0,06	0,052	0,07	0,055
Βαθμοί ελευθερίας	23	16	22	15

Πίνακας 7-7 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 .

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	Df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση	1	1,83	1,83	493,93	4,507E-16
Διαφορά K_c θεωρ και K_c πειραμ	22	0,08	0,004		
Σύνολο	23	1,9			

	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value
Συντελεστής β	0,94	0,024	39,77	2,96E-21
Συντελεστής α	0,16	0,007	22,23	4,51E-16



Σχήμα 7-1α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

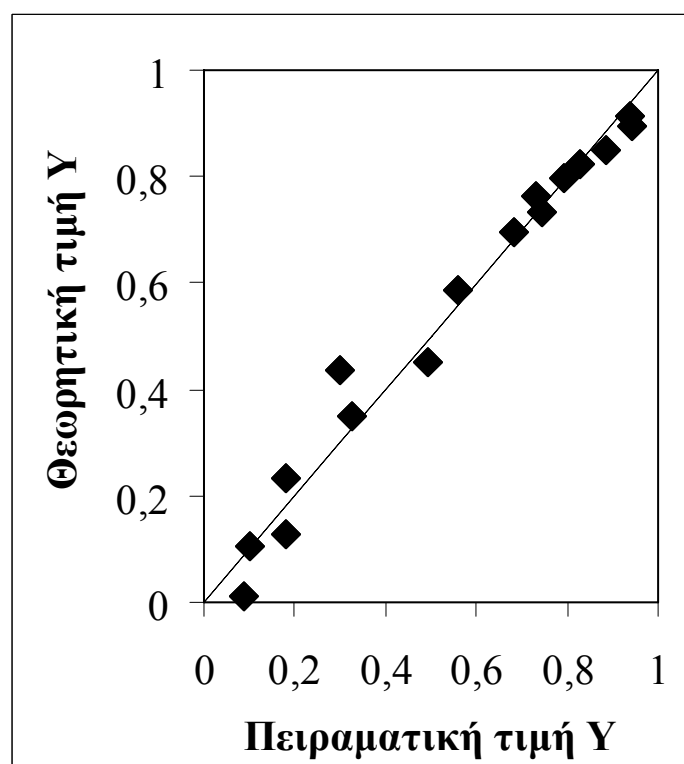
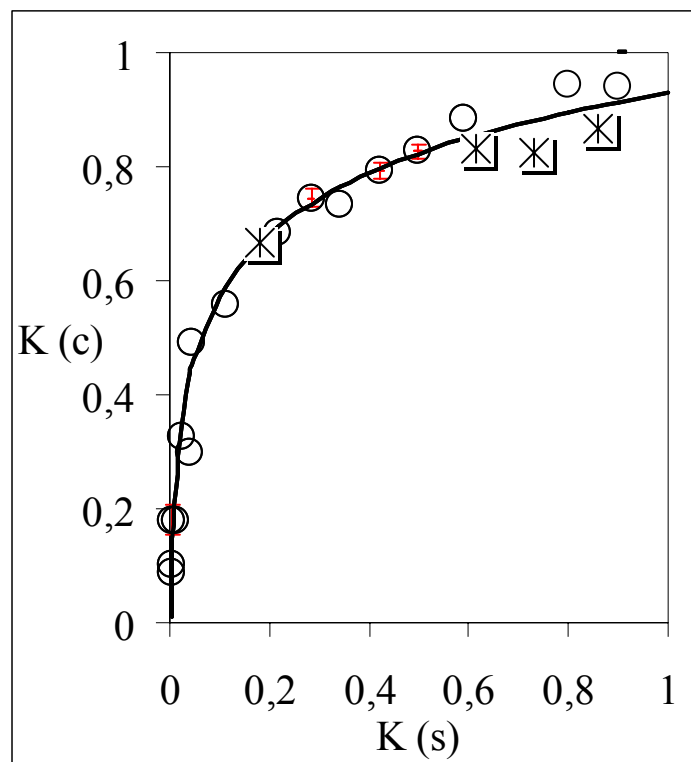
Σχήμα 7-1β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης

7.4.ii Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_1

Το δείγμα N_1 αντιστοιχεί στο ζεόλιθο το οποίο έχει δεχθεί ακτινοβολία β με δόση 10^{12} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι (σχήμα 7.2α). Η μορφή της ισόθερμης καμπύλης παρουσιάζει ομοιότητα με αυτήν του φυσικού κλινοπιτιλολίθου για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$. Η ισόθερμη καμπύλη δείχνει την επιλεκτικότητα του στερεού για το K^+ σε σχέση με το διάλυμα. Το σύστημα μπορεί να περιγραφεί με ένα θεωρητικό μοντέλο μέσω της απλής γραμμικής παλινδρόμησης. Η μέγιστη πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του εισερχομένου ιόντος στο ζεόλιθο Ac_{\max} είναι 0,94 ενώ η θεωρητική τιμή που προκύπτει από την γραμμική παλινδρόμηση είναι 0,91.

Ο πίνακας 7-6 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης. Ο συντελεστής συσχέτισης R είναι 0,99 και δείχνει καλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών σημείων και του γραμμικού μοντέλου που επιλέχτηκε. Η διακύμανση των αποκλίσεων μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών K_c είναι 0,052. Στο σχήμα 7.2β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $y(K(c))$

Από το πίνακα 7-8 γίνεται έλεγχος της καταλληλότητας του γραμμικού μοντέλου που επιλέχτηκε. Η τιμή F από το πίνακα 7-5 είναι μεγαλύτερη από αυτή που δίνεται στους στατιστικούς πίνακες με 14 βαθμούς ελευθερίας (4,60), συνεπώς το γραμμικό μοντέλο είναι κατάλληλο. Επιπλέον δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση για τους συντελεστές α και β εφόσον ο συντελεστής t είναι μεγαλύτερος από τη τιμή που δίνεται στους στατιστικούς πίνακες (1,746).



Σχήμα 7-2α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_1 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος

Σχήμα 7-2β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης

Πίνακας 7-8 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_1 .

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση	1	1,41	1,41	512,20	2E-12
Διαφορά $K_{\text{θεωρ}}$ και $K_{\text{πειραμ}}$	14	0,039	0,0028		
Σύνολο	15	1,45			
	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value	
Συντελεστής β	0,93	0,021	43,50	2,42E-16	
Συντελεστής α	0,155	0,0069	22,63	2E-12	

7.4.iii Ιοντοανταλλαγή K^+ και Na^+ στο δείγμα N_2 .

Το δείγμα N_2 αντιστοιχεί στον κλινοπιτλόλιθο ο οποίος δέχτηκε ακτινοβολία β με δόση 10^{15} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 7.3α και το πειραματικό μέγιστο ισοδύναμο κλάσμα στο ζεόλιθο $A(c)_{\text{max}}$ είναι 0,97 ενώ η θεωρητική που προκύπτει από την γραμμική παλινδρόμηση είναι 0,985. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και είναι δυνατός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Η μορφή της ισόθερμης καμπύλης δείχνει ότι το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το K^+ . Το σύστημα περιγράφεται με ένα θεωρητικό μοντέλο μέσω της απλής γραμμικής παλινδρόμησης.

Στο πίνακα 7-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης για το σύστημα $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 . Ο συντελεστής συσχέτισης R είναι 0,97 και δείχνει την καλή συσχέτιση του μοντέλου παλινδρόμησης με τα πειραματικά σημεία. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι 0,95 και παρουσιάζει το ποσοστό της μεταβλητότητας γύρω από τη μέση τιμή που εξηγείται από το γραμμικό μοντέλο που επιλέχτηκε. Στο σχήμα 7.3β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $y(K(c))$.

Στον πίνακα 7-9 παρουσιάζεται η ανάλυση του σφάλματος για το σύστημα $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 . Η τιμή F είναι μεγαλύτερη από την τιμή των στατιστικών πινάκων για 20 βαθμούς ελευθερίας και 1 πληθυσμό μετρήσεων (4,35). Από τα παραπάνω

καταλήγουμε ότι γραμμικό μοντέλο είναι κατάλληλο. Επίσης ο έλεγχος t για τους συντελεστές της εξίσωσης του γραμμικού μοντέλου δείχνει ότι δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση και οι συντελεστές δεν είναι μηδέν. Η τιμή t από τους στατιστικούς πίνακες για 22 βαθμούς ελευθερίας είναι 1,717.

Πίνακας 7-9 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 .

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	Df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση	1	1,91	1,910	383,3	1,62E-14
Διαφορά $K_{c\text{θεωρ}}$ και $K_{c\text{πειραμ}}$	20	0,099	0,0049		
Σύνολο	21	2,01			
	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value	
Συντελεστής β	1,003	0,024524	40,90	9,37E-21	
Συντελεστής α	0,167	0,00854	19,58	1,62E-14	

7.4.iv Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 .

Το δείγμα N_4 αντιστοιχεί στο ζεόλιθο που δέχθηκε ακτινοβολία γ με δόση 70 Mrad. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 7.4α και το πειραματικό μέγιστο ισοδύναμο κλάσμα του εισερχομένου στον κρύσταλλο ιόντος $A(c)$ max είναι 0,95 ενώ η θεωρητική τιμή από το γραμμικό μοντέλο είναι 1. Το μέγιστο ισοδύναμο κλάσμα στο ζεόλιθο επιτυγχάνεται με αντίστοιχη τιμή $A(s)$ max 0,69. Η παραπάνω παρατήρηση δείχνει την αυξημένη την επιλεκτικότητα του στερεού για το K^+ σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστήματα ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ (φυσικός κλινοπιλόλιθος, και επεξεργασμένος με ακτινοβολία β). Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορεί να γίνει ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων.

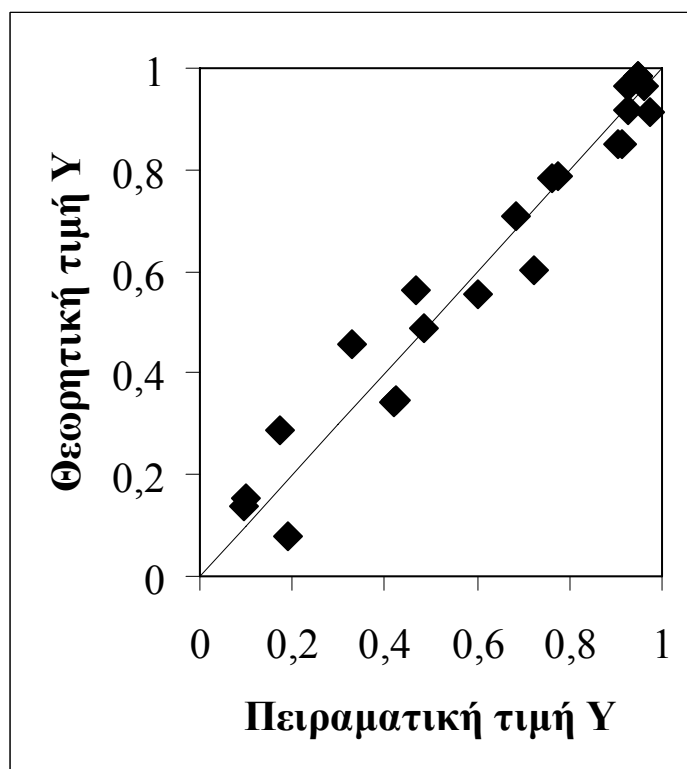
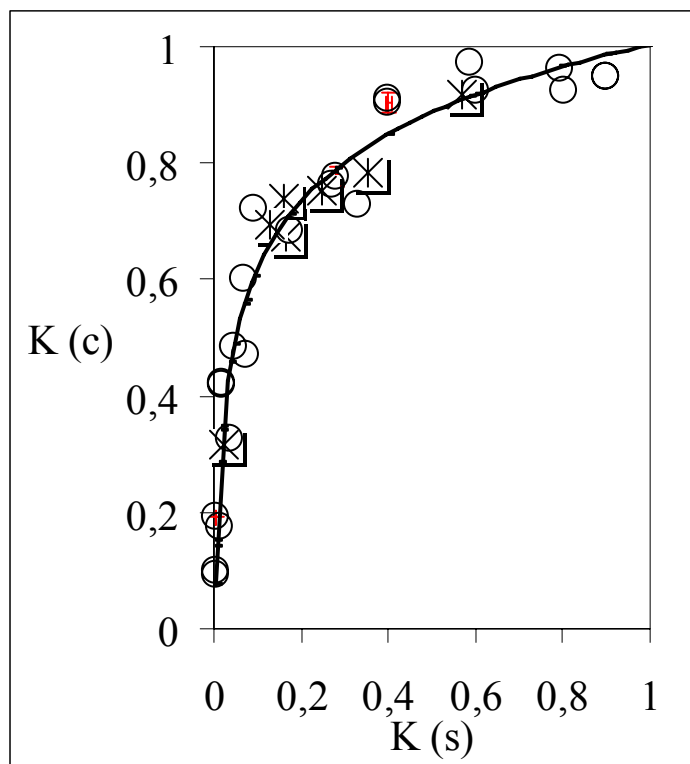
Ο συντελεστής συσχέτισης R είναι 0,98 και η εξίσωση του γραμμικού μοντέλου εμφανίζει καλή ταύτιση με τις πειραματικές τιμές. Ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι 0,97 και δείχνει το ποσοστό της μεταβλητότητας που ερμηνεύεται με το γραμμικό μοντέλο. Το παραπάνω αποτέλεσμα δείχνει ότι το 97% της διακύμανσης

γύρω από το μέσο \bar{y} ερμηνεύεται με την εξίσωση που επιλέχτηκε (πίνακας 7.6). Στο σχήμα 7.4β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών y (K_c)

Στον πίνακα 7-10 ελέγχονται οι μηδενικές υποθέσεις, ότι η εξίσωση που επιλέχτηκε ερμηνεύει τυχαία τη μεταβλητότητα των μετρήσεων καθώς και οι συντελεστές της εξίσωσης είναι μηδέν. Ο συντελεστής F είναι μεγαλύτερος από την τιμή των στατιστικών πινάκων (4,60) και η μηδενική υπόθεση απορρίπτεται. Επιπλέον η τιμή t είναι μεγαλύτερη από αυτή των στατιστικών πινάκων (1,761) για πιθανότητα 5% και 14 βαθμούς ελευθερίας. Οι συντελεστές α και β είναι διαφορετικοί του μηδέν και δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση.

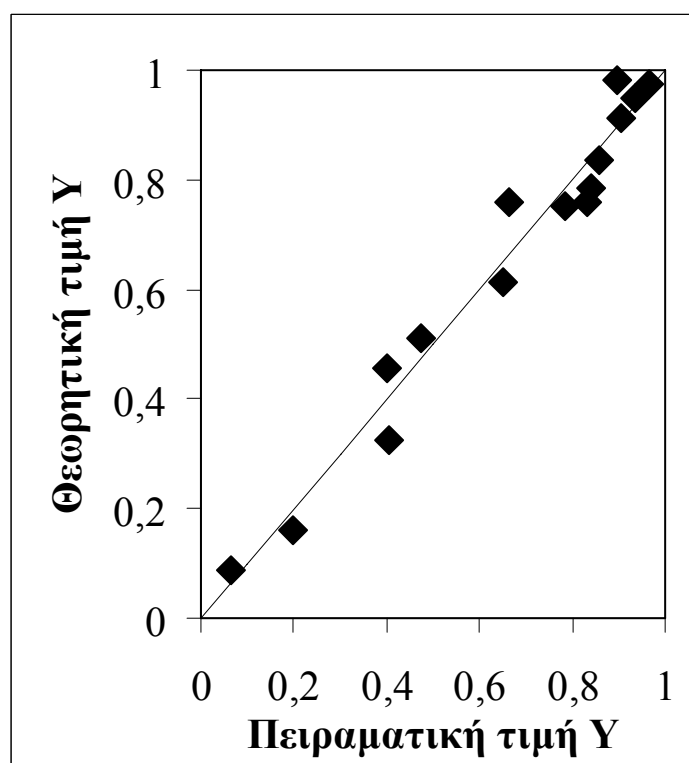
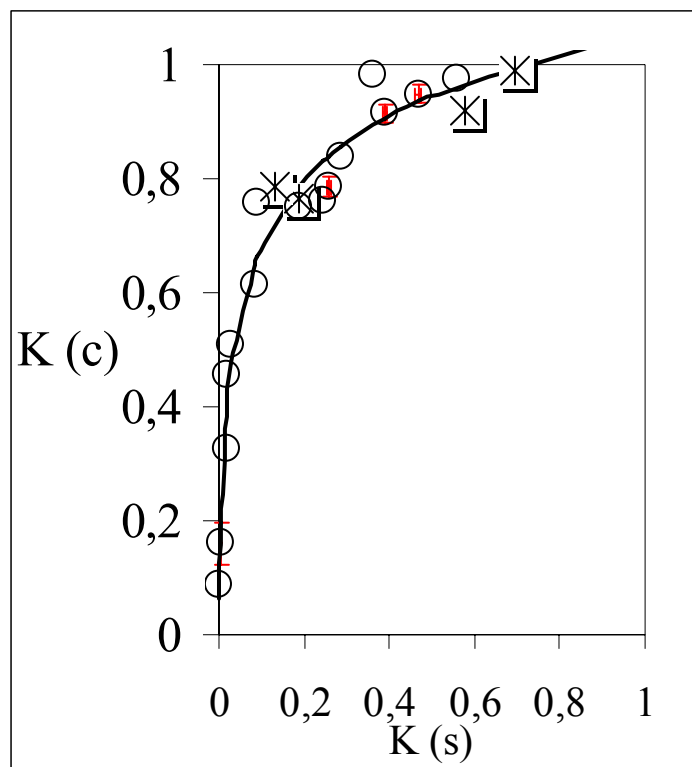
Πίνακας 7-10 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 .

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	Df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση		1,14	1,14	369,17	6,3E-11
Διαφορά $K_{c\text{θεωρ}}$ και $K_{c\text{πειραμ}}$	13	0,04	0,0031		
Σύνολο	14	1,18			
	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat		p-value
Συντελεστής β	1,062	0,025	41,7		3,13E-15
Συντελεστής α	0,165	0,009	19,21		6,3E-11



Σχήμα 7-3α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 7-3β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.



Σχήμα 7-4α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία, και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 7-4β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.

7.5 Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N_0 , N_1 , N_2 , N_4 7.5.i Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N_0

Η ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής του συστήματος $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο φαίνεται στο σχήμα 7.5α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζεται αντιστρέψιμη και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Το στερεό δείχνει αυξημένη επιλεκτικότητα για το Cs^+ . Η μέγιστη τιμή του ισοδύναμου κλάσματος στο στερεό που επιτεύχθηκε πειραματικά ($Ac (max)$) είναι 0,92 και η μέγιστη θεωρητική που υπολογίστηκε από το γραμμικό μοντέλο είναι 0,93.

Πίνακας 7-14 Αποτελέσματα γραμμικής παλινδρόμησης για την ισόθερμη καμπύλη $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0, N_1, N_2, N_4

	N_0	N_1	N_2	N_4
Συντελεστής συσχέτισης R	0,98	0,98	0,99	0,99
Συντελεστής προσδιορισμού R^2	0,96	0,95	0,97	0,97
Τροποποιημένος R^2	0,96	0,95	0,97	0,97
Απόλυτο σφάλμα	0,053	0,068	0,048	0,047
Βαθμοί ελευθερίας	28	24	28	26

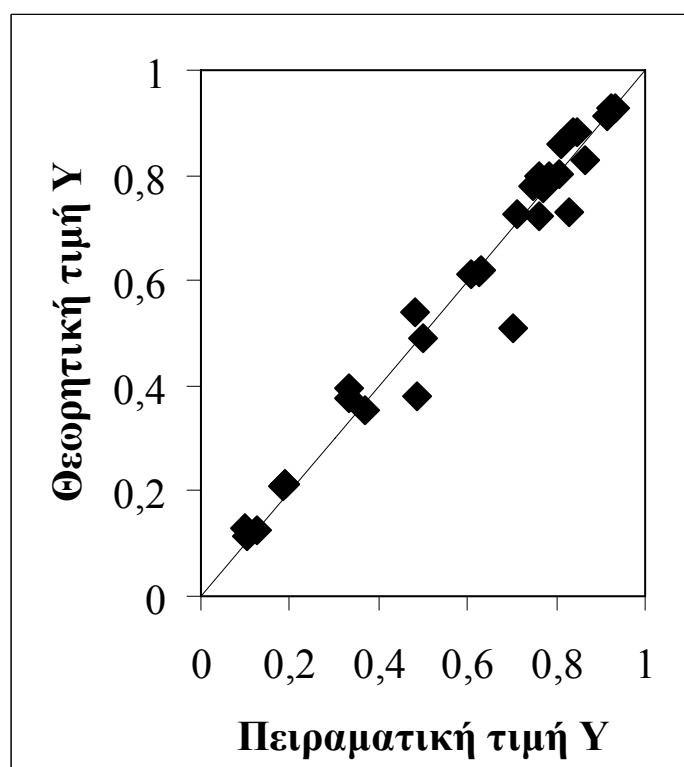
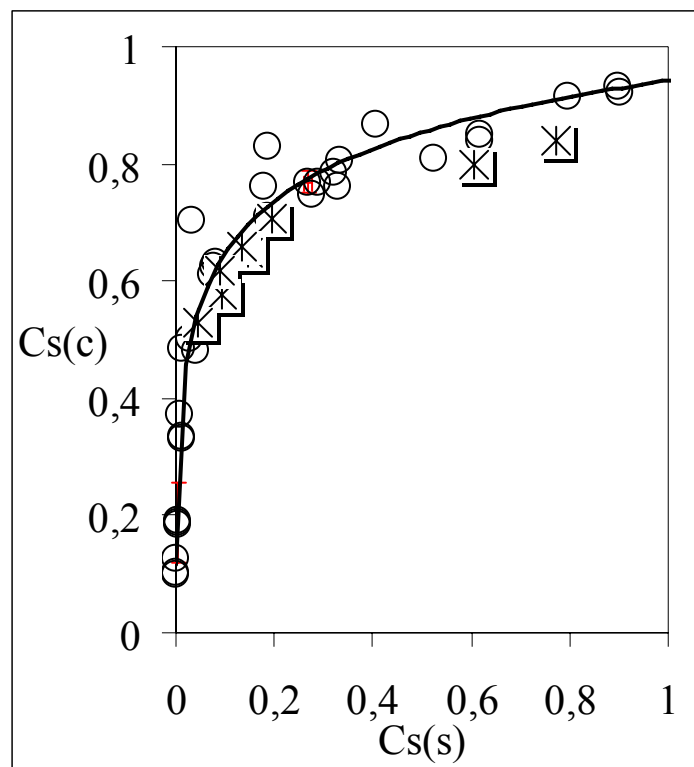
Στον πίνακα 7-14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο φυσικό κλινοπτιλόλιθο. Ο συντελεστής συσχέτισης (0,98) δείχνει ότι το γραμμικό μοντέλο είναι κατάλληλο για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης. Επιπλέον ο συντελεστής προσδιορισμού δείχνει ότι το 96% της διακύμανσης γύρω από τη μέση τιμή y μπορεί να περιγραφεί με το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε. Στο σχήμα 7.5β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών y (K_c)

Πίνακας 7-15 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 .

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					Significance
	df	SS	MS	F	F
Παλινδρόμηση	1	2,21	2,21	797,33	3,62E-23
Διαφορά $K_{\text{θεωρ}}$ και $K_{\text{πειραμ}}$	30	0,0832	0,0027		
Σύνολο	31	2,29			

	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value
Συντελεστής β	0,94	0,015	61,09	4,86E-33
Συντελεστής α	0,13	0,0045	28,24	3,62E-23

Στον πίνακα 7-15 παρουσιάζεται ο έλεγχος των μηδενικών υποθέσεων. Η τιμή F που προσδιορίστηκε είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή των στατιστικών πινάκων (4,17) για 30 βαθμούς ελευθερίας (για 1 πληθυσμό τιμών) και έτσι απορρίπτεται η μηδενική υπόθεση. Η δεύτερη μηδενική υπόθεση για τους συντελεστές β και α εξετάζεται με τον στατιστικό έλεγχο t. Οι τιμές που υπολογίζονται για τη κατανομή t είναι μεγαλύτερες από τη τιμές των στατιστικών πινάκων (1,645) και έτσι η μηδενική υπόθεση για τους συντελεστές β και α απορρίπτεται.



Σχήμα 7-5α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία, και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος

Σχήμα 7-5β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.

7.5.ii Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N_1

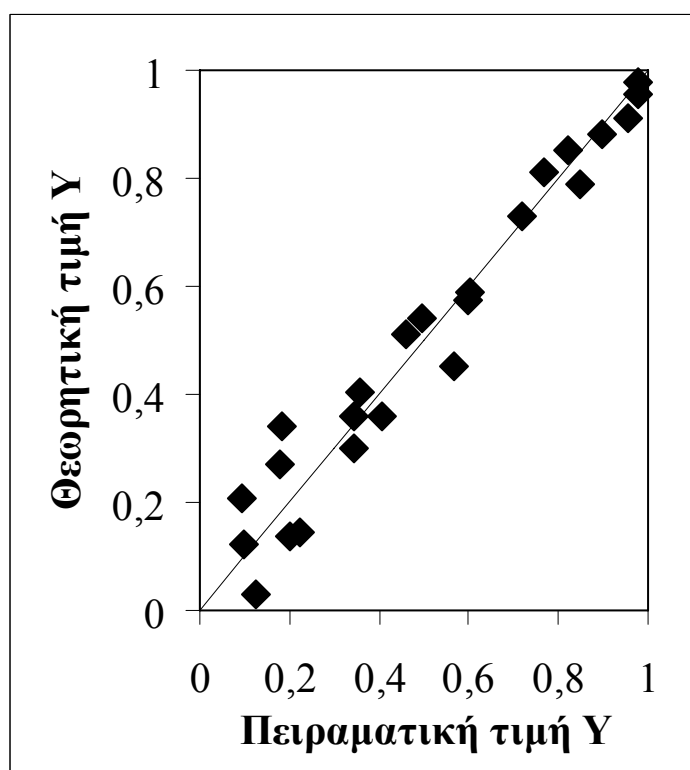
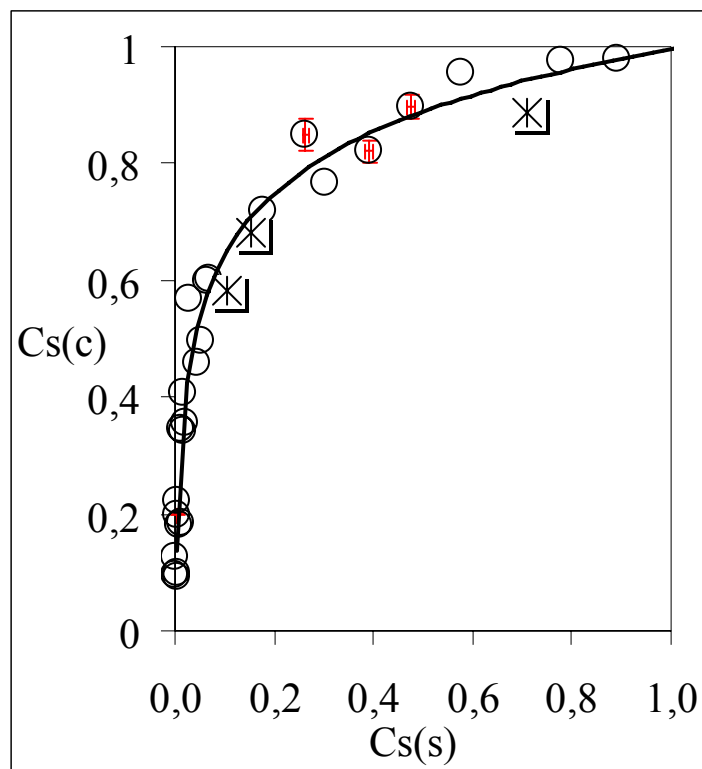
Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για τον κλινοπιτλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β με δόση 10^{12} e/cm^2 φαίνεται στην καμπύλη 7-6α. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζει υψηλή επιλεκτικότητα του Cs^+ για το ζεόλιθο. Η καμπύλη είναι αντιστρέψιμη.

Στον πίνακα 7-14 φαίνεται η στατιστική που προέκυψε από τη γραμμική παλινδρόμηση των πειραματικών τιμών. Ο συντελεστής συσχέτισης (0,98) δείχνει ότι η σχέση μεταξύ των x και y είναι γραμμική. Επιπλέον ο συντελεστής προσδιορισμού δείχνει ότι το 95% της μεταβλητικότητας του y καλύπτεται από το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε. Στο σχήμα 7.6β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών y ($Cs(c)$)

Στον πίνακα 7-16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA). Η τιμή της κατανομής F που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερη από αυτή των στατιστικών πινάκων και δείχνει ότι η μεταβλητότητα της τιμής y δεν είναι τυχαία αλλά σχετίζεται με την τιμή x. Επιπλέον οι συντελεστές α, β του γραμμικού μοντέλου διαφέρουν από το μηδέν εφόσον η τιμή t που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερη από αυτή που δίνεται στους στατιστικούς πίνακες. Η τιμή στους στατιστικούς πίνακες για την κατανομή F και την κατανομή t για 23 βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο εμπιστοσύνης 5% είναι 4,28 (για 1 πληθυσμό) και 1,714 αντίστοιχα.

Πίνακας 7-16 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_1

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση	1	2,001	2,001	432,7	3,62E-23
Διαφορά $K_{c\text{θεωρ}}$ και $K_{c\text{πειραμ}}$	22	0,10	0,0046		
Σύνολο	23	2,10			
Απόλυτο					
	Συντελεστές	Σφάλμα	t Stat	p-value	
Συντελεστής β	0,99	0,027	36,68	3,16E-21	
Συντελεστής α	0,15	0,0073	20,80	5,85E-16	



Σχήμα 7-6α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής Cs^+-Na^+ στο δείγμα N_1 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία, και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος

Σχήμα 7-6β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.

7.5.iii Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N_2

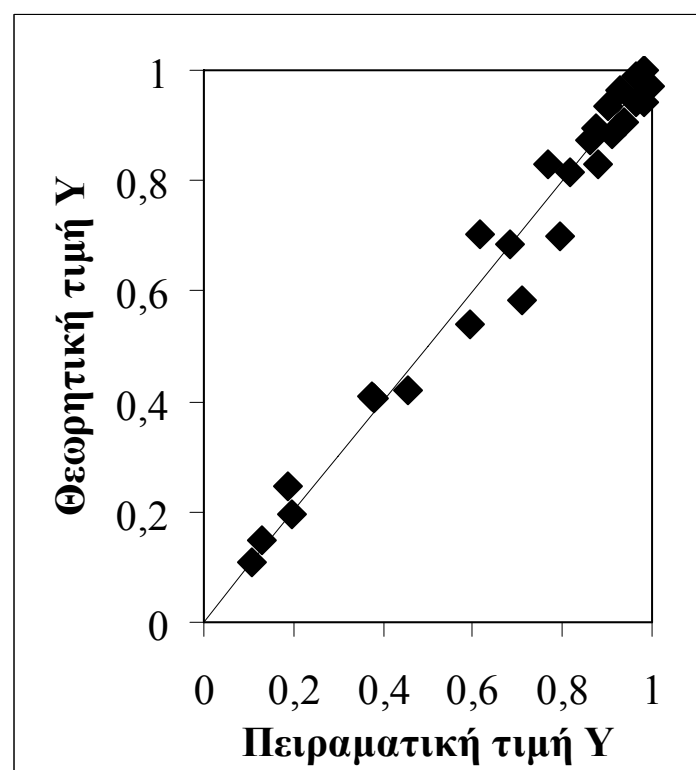
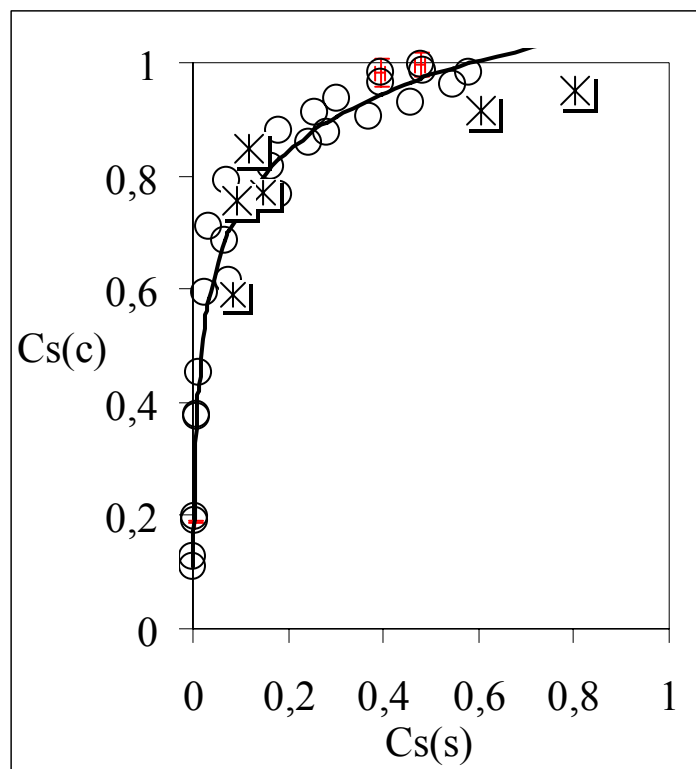
Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 παρουσιάζεται στο σχήμα 7-7α. Όπως παρατηρούμε 7α η ιοντοανταλλαγή ολοκληρώνεται πολύ γρήγορα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Η μέγιστη ιοντοανταλλαγή είναι 0,99 και επιτυγχάνεται όταν το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο διάλυμα είναι περίπου 0,5. Επιπλέον το φαινόμενο είναι αντιστρέψιμο.

Στον πίνακα 7-14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την γραμμική παλινδρόμηση. Ο συντελεστής συσχέτισης είναι 0,99 και δείχνει ότι το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε είναι κατάλληλο. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι 0,97 και δείχνει ότι το 97 % της μεταβλητότητας γύρω από τη μέση τιμή μπορεί να προσδιοριστεί από το γραμμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε. Στο σχήμα 7.7β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών y ($Cs(c)$)

Στο πίνακα 7-17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση διακύμανσης για το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε. Η τιμή F που υπολογίζεται από τις θεωρητικές τιμές y του γραμμικού μοντέλου είναι μεγαλύτερη από την τιμή F των στατιστικών πινάκων για 27 βαθμούς ελευθερίας με 1 πληθυσμό τιμών και επίπεδο εμπιστοσύνης 5% (4,21). Το παραπάνω αποτέλεσμα δείχνει ότι το γραμμικό μοντέλο είναι κατάλληλο και η τιμή y εξαρτάται γραμμικά από την τιμή x . Επιπλέον η τιμή t που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερη από την τιμή που δίνεται στους στατιστικούς πίνακες για 27 βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο εμπιστοσύνης 5% (1,703). Επομένως οι συντελεστές α και β είναι διαφορετικοί από το μηδέν όπως προσδιορίζεται από τον στατιστικό έλεγχο t .

Πίνακας 7-17 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη καμπύλη $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					
	Df	SS	MS	F	Significance F
Παλινδρόμηση	1	2,28	2,27	975,2	3,83E-22
Διαφορά $K_{c\text{θεωρ}}$ και $K_{c\text{πειραμ}}$	26	0,061	0,0023		
Σύνολο	27	2,34			
	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value	
Συντελεστής β	1,08	0,015	72,66	1,46E-31	
Συντελεστής α	0,15	0,0046	31,23	3,83E-22	



Σχήμα 7-7α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής Cs^+ - Na^+ στο δείγμα N_2 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία, και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος

Σχήμα 7-7β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.

7.5.iv Ιοντοανταλλαγή Cs^+ με τη Na-ούχα μορφή του δείγματος N_4

Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για το δείγμα N_4 παρουσιάζεται στο σχήμα 7-8α. Η βέλτιστη ισόθερμη καμπύλη προσδιορίστηκε μέσω της χρήσης γραμμικού μοντέλου από την ανάλυση παλινδρόμησης. Η θεωρητική καμπύλη φτάνει στο μέγιστο ιοντοανταλλαγής (Ac_{max}) 0,99 ενώ το ισοδύναμο κλάσμα στο διάλυμα $As(s)$ είναι 0,67. Τα παραπάνω δείχνουν την έντονη επιλεκτικότητα του ζεόλιθου για το Cs^+ . Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα σε αντίθεση με τις ισόθερμες καμπύλες των δειγμάτων N_1 και N_2 που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β στα οποία παρατηρείται υστέρηση για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$.

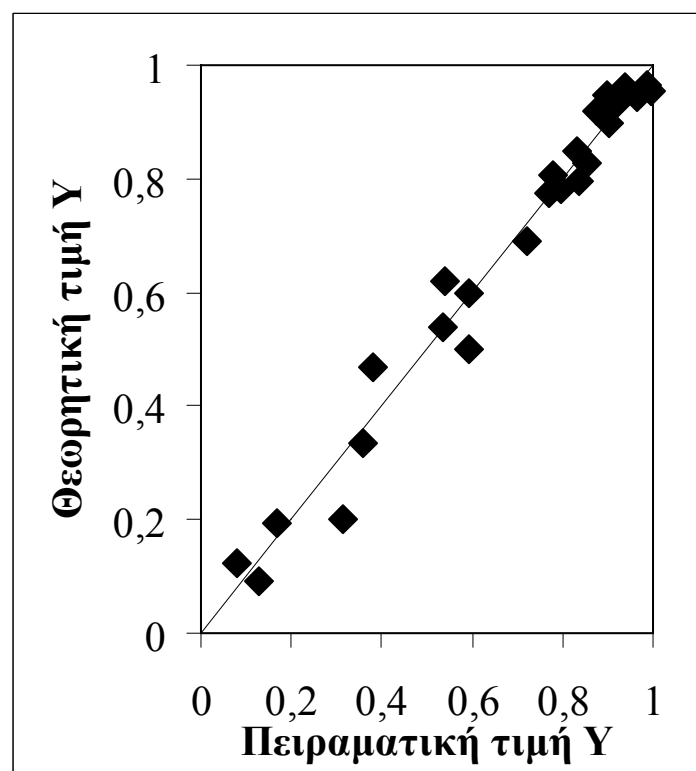
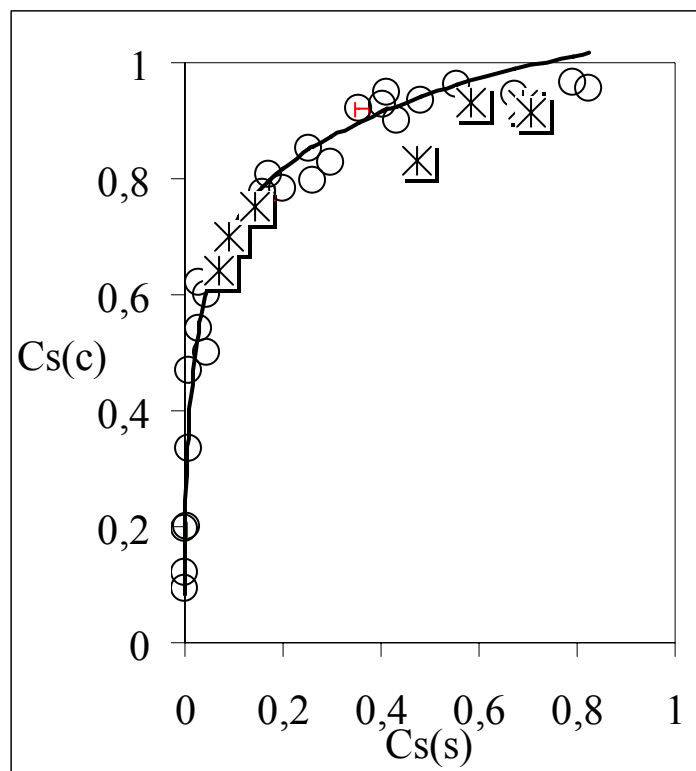
Στον πίνακα 7-14 δίνονται τα στατιστικά αποτελέσματα από τη γραμμική παλινδρόμηση που εφαρμόστηκε στα πειραματικά σημεία της ισόθερμης καμπύλης. Παρατηρούμε υψηλό συντελεστή συσχέτισης ($R=0,99$) και το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε είναι κατάλληλο για την περιγραφή των πειραματικών σημείων της ισόθερμης καμπύλης. Επιπλέον ο συντελεστής προσδιορισμού δείχνει ότι 97% της μεταβλητικότητας που παρουσιάζεται γύρω από τη μέση τιμή y μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του γραμμικού μοντέλου που επιλέχθηκε. Στο σχήμα 7-8β φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών $Cs(c)$.

Στον πίνακα 7-18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση διακύμανσης για το γραμμικό μοντέλο που προσδιορίζει την ισόθερμη καμπύλη του σχήματος 5-8α. Η τιμή F που προσδιορίζεται είναι μεγαλύτερη από αυτή των στατιστικών πινάκων για 25 βαθμούς ελευθερίας (με 1 πληθυσμό δειγμάτων) και επίπεδο εμπιστοσύνης 5% (4,24). Ο υπολογισμός του συντελεστή F δείχνει ότι η τιμή y εξαρτάται από τη τιμή x σύμφωνα με το γραμμικό μοντέλο που επιλέχθηκε. Η τιμή t που προσδιορίζεται από την διακύμανση ανάλυσης είναι μεγαλύτερη από την τιμή των στατιστικών πινάκων (1,708). Από τα παραπάνω φαίνεται ότι δεν ισχύει η μηδενική υπόθεση για τους συντελεστές α και β .

Πίνακας 7-18 Αποτελέσματα από την ανάλυση της διακύμανσης για την ισόθερμη
καμπύλη $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4

Ανάλυση Σφάλματος (ANOVA)					Significance
	df	SS	MS	F	F
Παλινδρόμηση	1	2,006	2,006	906,5	1,41E-20
Διαφορά $K_{c\theta\epsilon\omicron\rho}$ και $K_{c\pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu}$	24	0,053	0,002		
Σύνολο	25	2,06			

	Συντελεστές	Απόλυτο Σφάλμα	t Stat	p-value
Συντελεστής β	1,02	0,015	69,82	3,09E-29
Συντελεστής α	0,137	0,0045	30,11	1,41E-20



Σχήμα 7-8α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής Cs^+-Na^+ στο δείγμα N_4 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία, και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος

Σχήμα 7-8β. Διάγραμμα ελέγχου γραμμικής παλινδρόμησης.

7.6 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής K^+-Na^+ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι για τα δυαδικά συστήματα $K^+ \rightarrow Na^+$ και $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που υπολογίστηκαν περιλαμβάνουν το λόγο Γ των ενεργοτήτων των ιόντων στο διάλυμα ώστε να γίνει διόρθωση του συντελεστή ενεργής μάζας K_m και να υπολογιστεί ο συντελεστής επιλεκτικότητας Kielland K_c . (σχέση 3.22). Από τον παραπάνω συντελεστή υπολογίζουμε την σταθερά ισορροπίας με την ολοκλήρωση της πολυωνυμικής εξίσωσης που προκύπτει από τη γραφική παράσταση $\ln K_c$ και του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό $A(c)$ (σχέση 3.42). Η ιοντική ισχύ του διαλύματος υπολογίστηκε από τη σχέση 3.20. Οι ενεργότητες των ιόντων στο διάλυμα υπολογίστηκαν από την απλοποιημένη μορφή της σχέσης 3.21. Η παράμετρος A στην απλοποιημένη σχέση 3.21α (για ιοντική ισχύ $I < 0,1$) δίνεται σε πίνακες για ηλεκτρολύτες σε διαλύτη νερό για διαφορετικές θερμοκρασίες. Στην παρούσα διατριβή η τιμή A ισούται με 0,5115 σε θερμοκρασία 25° (Robinson & Stokes 2002).

Η σχέση 3.21α (Debye-Huckel) μας δίνει την δυνατότητα του υπολογισμού των ενεργοτήτων των ιόντων στο διάλυμα όταν αυτά είναι σε καθαρή μορφή χωρίς τη παρουσία άλλων ιόντων. Στη παρούσα διατριβή τα ιόντα υπάρχουν στο διάλυμα παρουσία και άλλων διαλυμένων αλάτων. Οι σχέσεις 3.18 και 3.19 δίνουν την δυνατότητα υπολογισμού των ενεργοτήτων των ιόντων στο διάλυμα παρουσία και των υπολοίπων ανιόντων και κατιόντων (Glueckauf 1949).

Για τον υπολογισμό των παραπάνω θερμοδυναμικών παραμέτρων έγινε κανονικοποίηση των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος A_c διαιρώντας την μέγιστη τιμή $A_{c \max}$. Η $A_{c \max}$ που χρησιμοποιήθηκε για την κανονικοποίηση είναι αυτή που προσδιορίστηκε από το γραμμικό μοντέλο το οποίο προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα διότι ο προσδιορισμός της πειραματικής τιμής $A_{c \max}$ περιέχει υψηλή πιθανότητα σφάλματος λόγω των μικρών συγκεντρώσεων Na^+ που θα πρέπει να προσδιοριστούν μέσα σε ένα διάλυμα περίσσειας K^+ (ή Cs^+). Η τιμή της $A_{c \max}$ είναι κρίσιμη εφόσον μικρές διαφορές στην τιμή αυτή επιφέρει σημαντικές

μεταβολές στον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας και της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG° (Loizidou 1982). Τα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας και των ενεργοτήτων των ιόντων στο στερεό αναφέρονται σε κανονικοποιημένες (Normalized) τιμές.

Στα σχήματα 7.9α, 7.10α, 7.11α, 7.12α, παρουσιάζονται οι συντελεστές Kielland (K_c) σε συνάρτηση με το ισοδύναμο κλάσμα του καλίου στο στερεό ($K(c)$). Στα πειραματικά σημεία προσαρμόστηκε η βέλτιστη καμπύλη με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων μέσω του λογισμικού Microsoft office Excel. Όλες οι γραφικές παραστάσεις είναι πολυωνυμικές 2^{ου} βαθμού και παρατηρείται πτώση του συντελεστή επιλεκτικότητας (K_c) με αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος στο στερεό ($K(c)$). Η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης (σχέση 3.49) μας δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της σταθεράς ισορροπίας ($\ln K_a$). Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs προσδιορίζεται από τη σχέση 3.14 για κάθε γραμμοϊσοδύναμο ιοντοανταλλαγής.

Στο σύστημα $K^+ \rightarrow Na^+$ (σχήμα 7.9α) οι υψηλότερες τιμές της επιλεκτικότητας παρατηρούνται για μικρές τιμές του ισοδύναμου κλάσματος $K(c) < 0,2$. Οι παραπάνω τιμές αντιστοιχούν στο χαμηλότερο τμήμα των ισόθερμων καμπύλων που αυξάνεται η επιλεκτικότητα του στερεού για το κάλιο. Οι χαμηλότερες τιμές του συντελεστή επιλεκτικότητας αντιστοιχούν στο ανώτερο τμήμα των ισόθερμων καμπυλών όπου η επιλεκτικότητα μειώνεται λόγω πλήρωσης των ανταλλάξιμων θέσεων. Οι μαύροι κύκλοι στα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας είναι πειραματικά σημεία τα οποία δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της εξίσωσης μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Τα σημεία που απορρίφθηκαν ήταν κυρίως στα άκρα της πειραματικής καμπύλης όπου τα σφάλματα των μετρήσεων είναι μεγαλύτερα λόγω της ανάγκης προσδιορισμού μικρών συγκεντρώσεων ιόντων.

Δείγμα	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανά γραμμοϊσοδύναμο ιοντοανταλλαγής (kJ/greq)
N_0	2,58	-6,38
N_1	2,61	-6,47
N_2	2,56	-6,34
N_4	3,18	-7,88

Πίνακας 7-19 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$

Από τον πίνακα 7-19 παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει μεταβολή στις θερμοδυναμικές παραμέτρους για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο (N_0) και για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β με δόσεις 10^{12} e/cm², 10^{15} e/cm² (N_1 , N_2). Το δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία γ (N_4) παρουσιάζει μεταβολή στην σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας και συνεπώς στην ελεύθερη ενέργεια της ιοντοανταλλαγής. Το αρνητικό πρόσημο των τιμών της ελεύθερης ενέργειας δηλώνει το αυθόρμητο της αντίδρασης (εξόθερμη αντίδραση). Στο δείγμα N_4 η αντίδραση ιοντοανταλλαγής παρουσιάζει αύξηση της ελεύθερης ενέργειας (κατ' απόλυτη τιμή) και δηλώνει την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης και τελικά την ενέργεια που είναι διαθέσιμη κατά την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής.

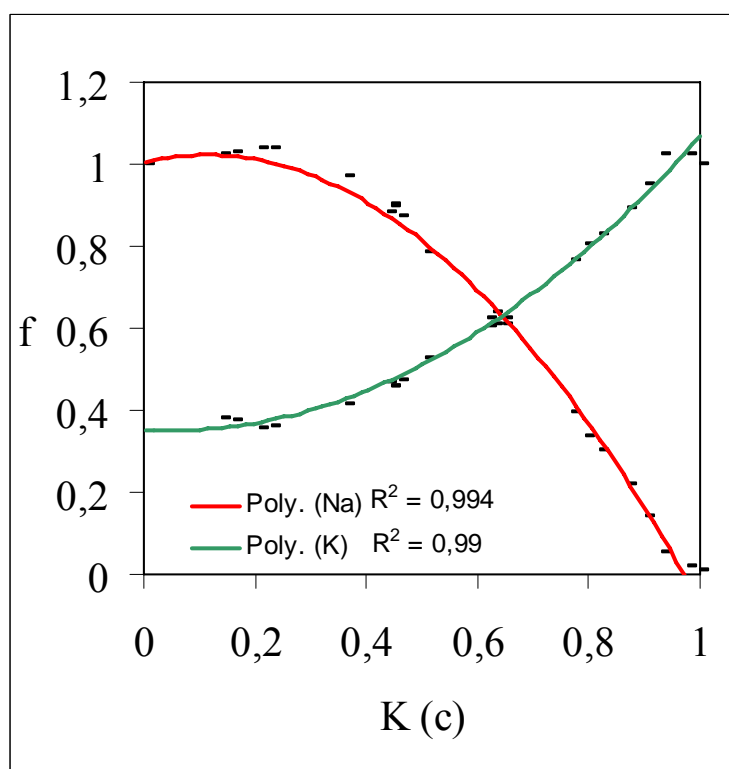
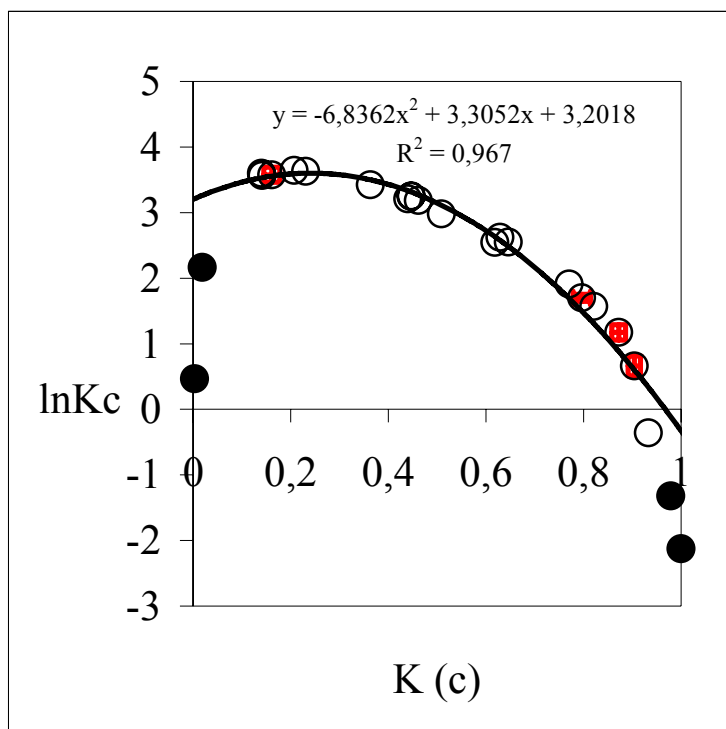
Στα σχήματα 7.9β, 7.10β, 7.11β και 7.12β παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ενεργότητας του ιόντος (K^+ , Na^+) στο στερεό με την μεταβολή του ισοδύναμου κλάσματος του καλίου στο διάλυμα. Με την αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος του καλίου στο στερεό ελαττώνεται η ενεργότητα του Na^+ και αυξάνεται η ενεργότητα του καλίου. Η παραπάνω συμπεριφορά οφείλεται στην πλήρωση των ανταλλάξιμων θέσεων από τα ιόντα καλίου και την σταδιακή απομάκρυνση του νατρίου. Στα πειραματικά σημεία των παραπάνω διαγραμμάτων προσαρμόστηκε η βέλτιστη πολυωνυμική καμπύλη ($2^{ου}$ βαθμού) με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων με τη χρήση του λογισμικού Microsoft office Excel.

Πίνακας 7-20 Θερμοδυναμικά δεδομένα της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ από την διεθνή βιβλιογραφία

Βιβλιογραφική αναφορά	$\ln K_c$	ΔG (Kj)
Pabalan (1994)	3.22	-7.98
Chelishchev et al. (1973)	3.68	-9.03

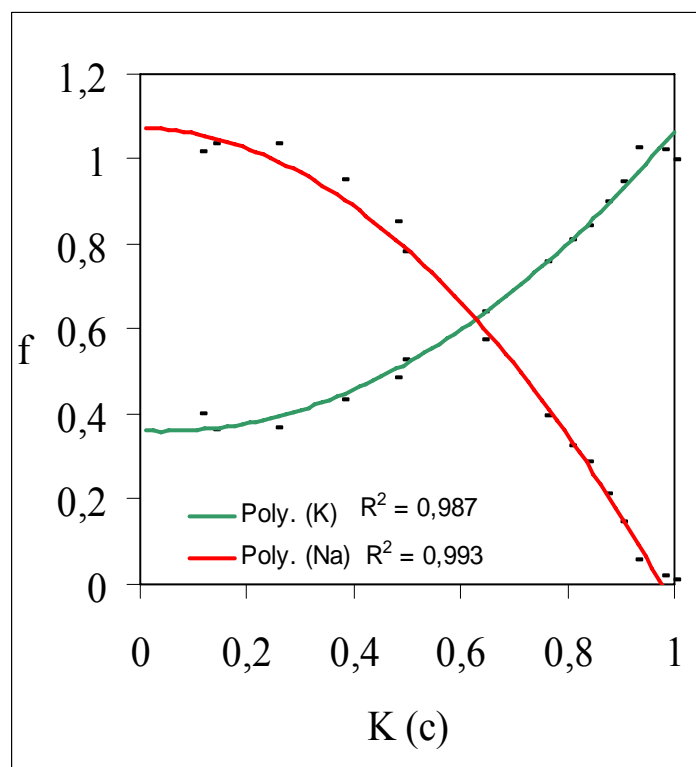
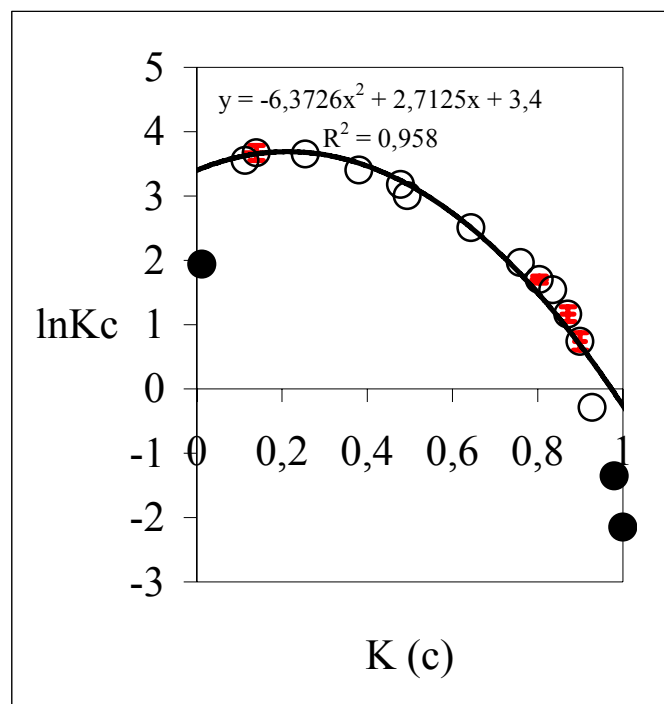
Από τον πίνακα 7-20 παρατηρούμε τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$. Φαίνεται ότι υπάρχει διαφοροποίηση των τιμών στην σταθερά ισορροπίας και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Οι διαφορές οφείλονται σε παράγοντες που αναφέρονται στο κεφάλαιο 8 (παράγραφος 8.4). Συνοπτικά οι παράγοντες περιλαμβάνουν α) διαφορετικό μοντέλο

υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα β) διαφορετικός λόγος Si^{4+}/Al^{3+} γ) κανονικοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών δεδομένων. Διαφορές παρατηρούνται στις τιμές που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία και στην διεθνή βιβλιογραφία. Κανονικοποίηση των τιμών πραγματοποιήθηκε για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων στην παρούσα διατριβή και δικαιολογεί τις αποκλίσεις που εμφανίζονται με την διεθνή βιβλιογραφία. Επίσης στην επόμενη παράγραφο βλέπουμε αποκλίσεις στις θερμοδυναμικές παραμέτρους στην ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ από την διεθνή βιβλιογραφία όπως και αυτές στην ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$.



Σχήμα 7-9α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland (Kc) για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

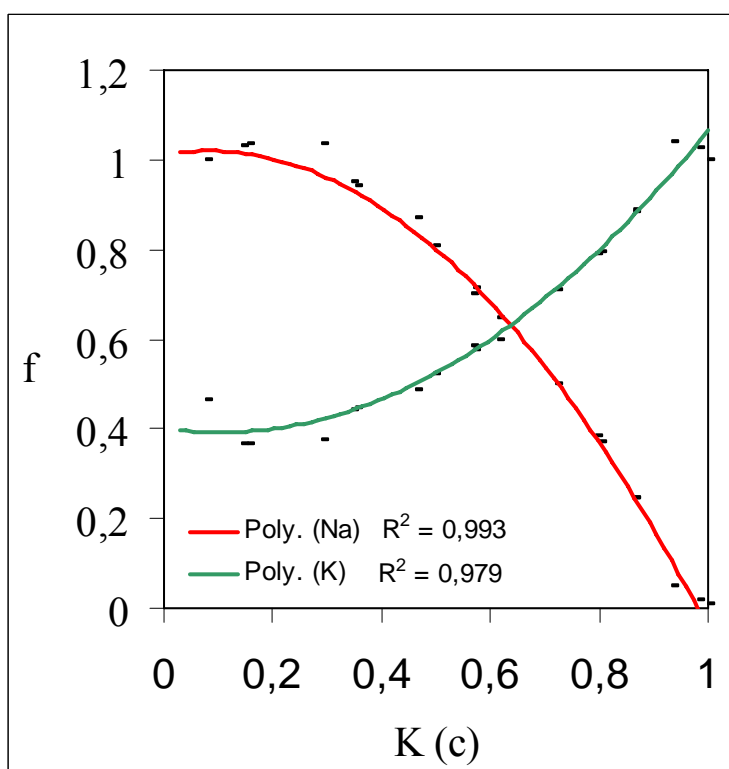
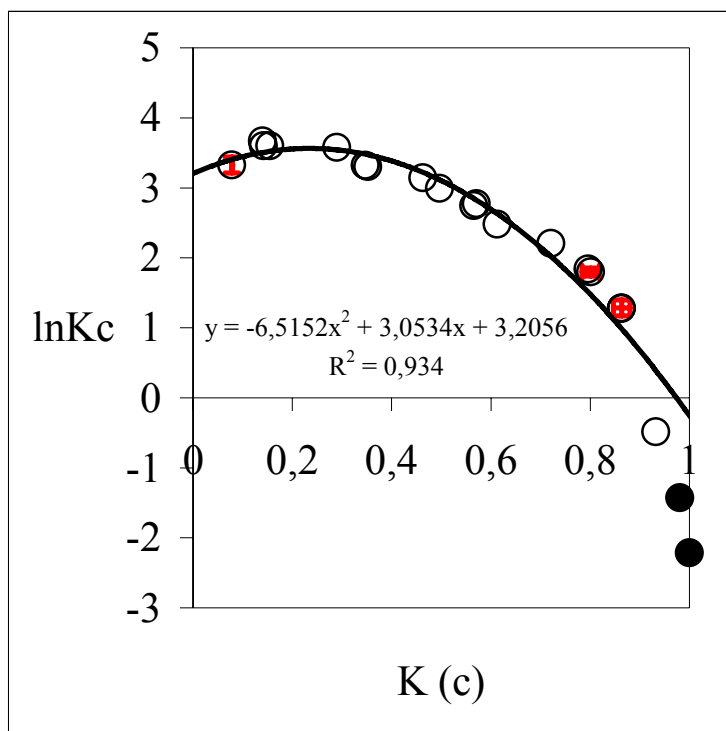
Σχήμα 7-9β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων K^+ και Na^+ στο δείγμα N_0 .



Σχήμα 7-10α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland (Kc) για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N₁. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

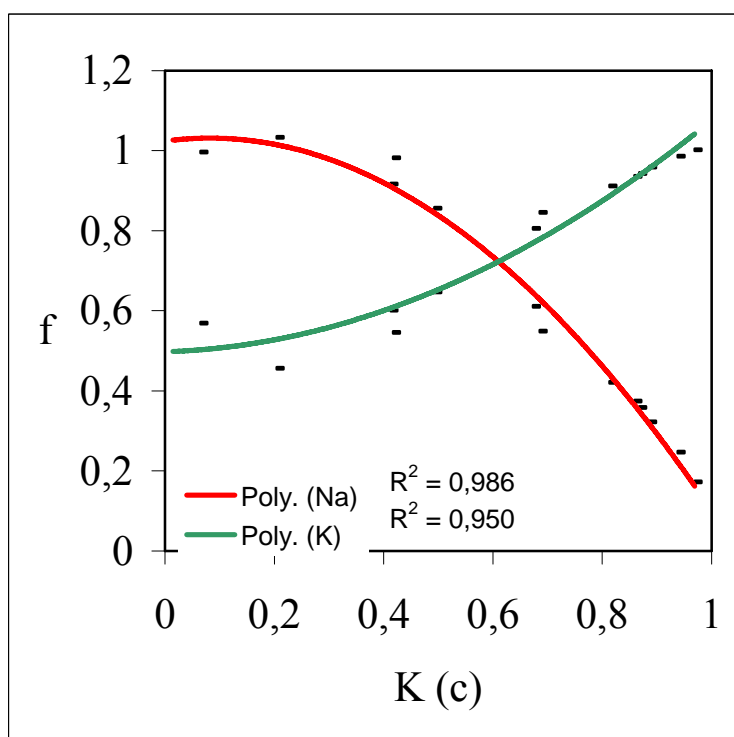
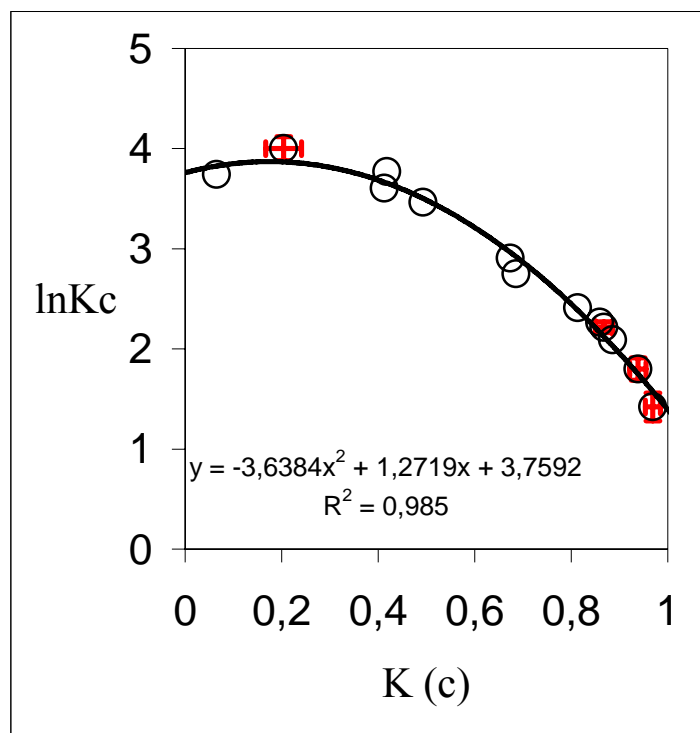
Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-10β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων K^+ και Na^+ στο δείγμα N₁.



Σχήμα 7-11α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 . Οι κόκκινες μάρκες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-11β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων K^+ και Na^+ στο δείγμα N_2 .



Σχήμα 7-12α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-12β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων K^+ και Na^+ στο δείγμα N_4 .

7.7 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται και στο σύστημα $K^+ \rightarrow Na^+$. Στα σχήματα 7.13α, 7.14α, 7.15α και 7.16α παρουσιάζονται τα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας K_c (Kielland) με το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό $Cs(c)$. Παρατηρούμε και στα τέσσερα δείγματα ότι η επιλεκτικότητα ελαττώνεται για το Cs^+ όσο αυξάνεται η κατάληψη των ανταλλάξιμων θέσεων. Οι καμπύλες που περιγράφουν τη μεταβολή της επιλεκτικότητας του Cs^+ περιγράφονται με πολυωνυμικές συναρτήσεις 2^{ου} βαθμού για το φυσικό κλινοπτιλόλιθο (N_0) και για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (N_1 , N_2). Το δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία γ περιγράφεται με εξίσωση 1^{ου} βαθμού στο διάγραμμα του συντελεστή επιλεκτικότητας K_c (Kielland). Παρατηρούμε ότι η καμπυλότητα του συντελεστή επιλεκτικότητας ελαττώθηκε σταδιακά από το δείγμα N_0 προς το δείγμα N_2 για να γίνει τελικά γραμμική στο δείγμα N_4 . Επίσης οι καμπύλες για το N_0 και N_1 ουσιαστικά ταυτίζονται. Από την ολοκλήρωση των παραπάνω εξισώσεων υπολογίζουμε, ομοίως με το σύστημα $K^+ \rightarrow Na^+$, την διορθωμένη σταθερά ισορροπίας και την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Οι μαύροι κύκλοι στα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας είναι πειραματικά σημεία τα οποία δεν ελήφθησαν υπόψη στον υπολογισμό της εξίσωσης μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Τα σημεία που απορρίφθηκαν ήταν κυρίως στα άκρα της πειραματικής καμπύλης όπου τα σφάλματα των μετρήσεων είναι μεγαλύτερα λόγω της ανάγκης προσδιορισμού μικρών συγκεντρώσεων ιόντων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείγμα	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανά γραμμοϊσοδύναμο ιοντοανταλλαγής (kj)
N_0	2,96	-7,33
N_1	2,97	-7,35
N_2	3,56	-8,83
N_4	3,27	-8,09

Πίνακας 7-21 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$

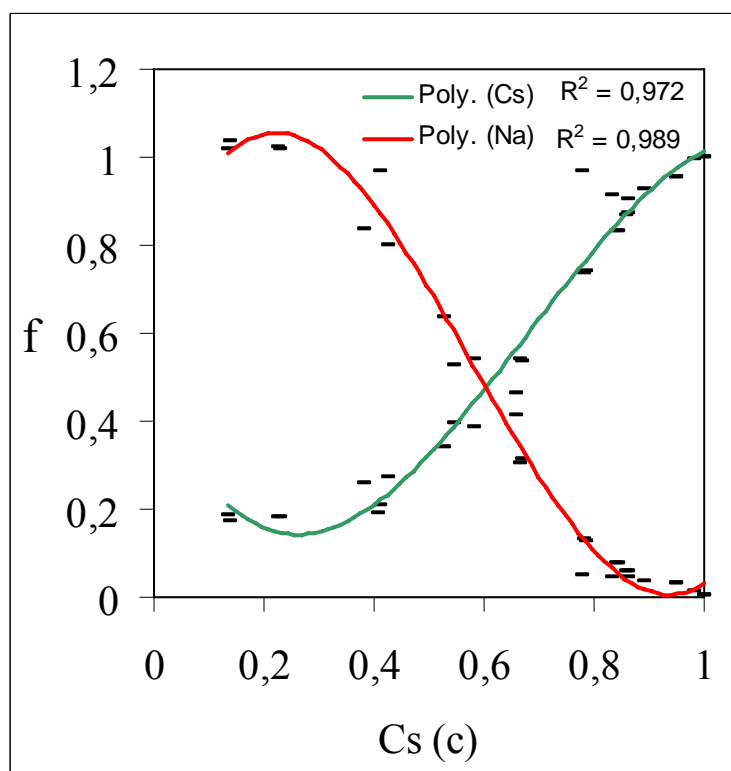
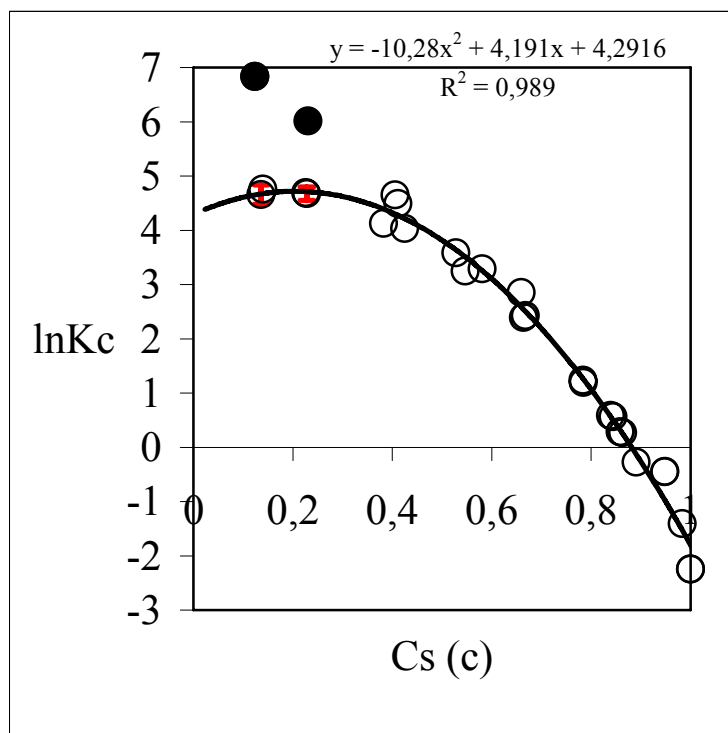
Στον πίνακα 7-21 παρατηρούμε σημαντική μεταβολή των θερμοδυναμικών παραμέτρων για τα δείγματα N_2 και N_4 . Η μεταβολή που παρατηρείται δηλώνει μεγαλύτερο αυθορμητισμό της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ για τον κλινοπιτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β με δόση 10^{15} e/cm^2 (δείγμα N_2) και για τον κλινοπιτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ 70 Mrad (δείγμα N_4).

Στα σχήματα 7.13β, 7.14β, 7.15β και 7.16β παρουσιάζονται τα διαγράμματα του συντελεστή ενεργότητας του Cs^+ στο στερεό. Προσαρμόστηκαν πολυωνυμικές καμπύλες 3^{ου} βαθμού με την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων μέσω του λογισμικού Microsoft Excel. Ομοίως με την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ η ενεργότητα του Cs^+ αυξάνεται με την κατάληψη των ιοντοανταλλακτικών θέσεων στο κλινοπιτιλόλιθο ενώ η ενεργότητα του Na^+ μειώνεται.

Πίνακας 7-32 Θερμοδυναμική δεδομένα της ιοντοανταλλαγής $Cs^+ \rightarrow Na^+$ από την διεθνή βιβλιογραφία

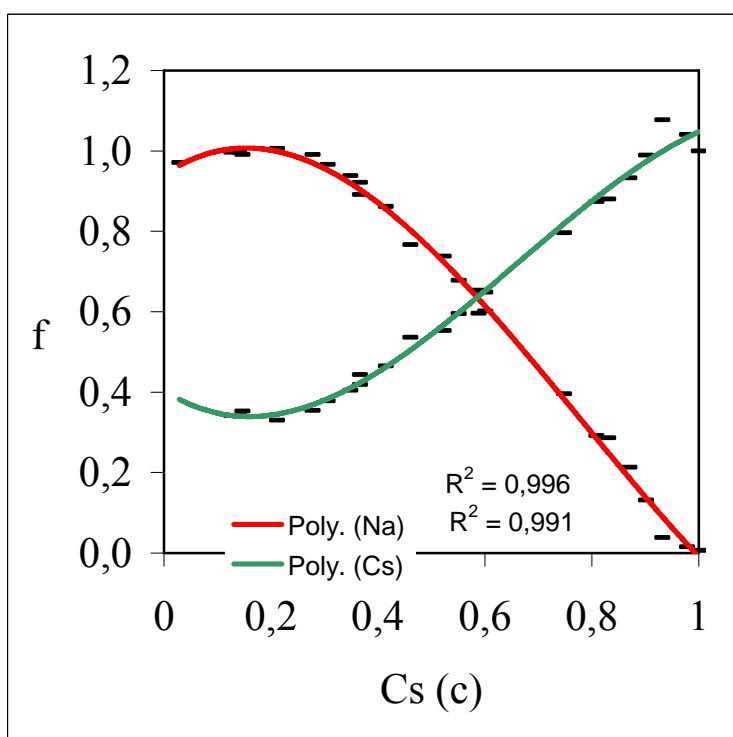
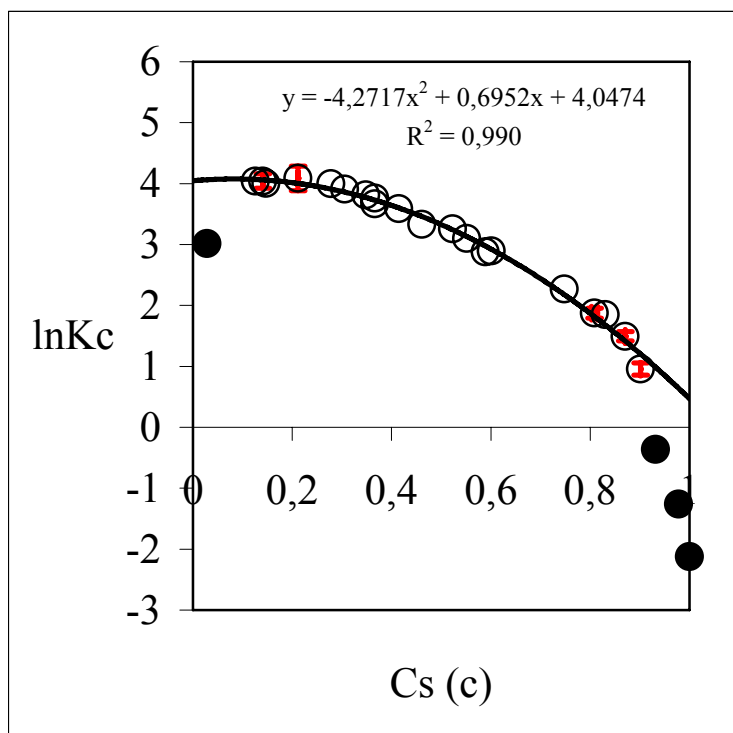
Βιβλιογραφική αναφορά	$\ln K_c$	$\Delta G \text{ (Kj)}$
Chelishchev et al. (1973)	3.91	-9.60
Chelishchev et al. (1973)	4.14	-10.2
Ames (1964a)	3.86	-9.56
Ames (1964a)	3.95	-9.79

Στον πίνακα 7.22 φαίνονται τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η απόκλιση των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων με την παρούσα διατριβή οφείλεται σε παράγοντες όπως αυτούς που αναφέρονται στην προηγούμενη παράγραφο 7.5. Η απόκλιση των θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι όμοια και στην ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$.



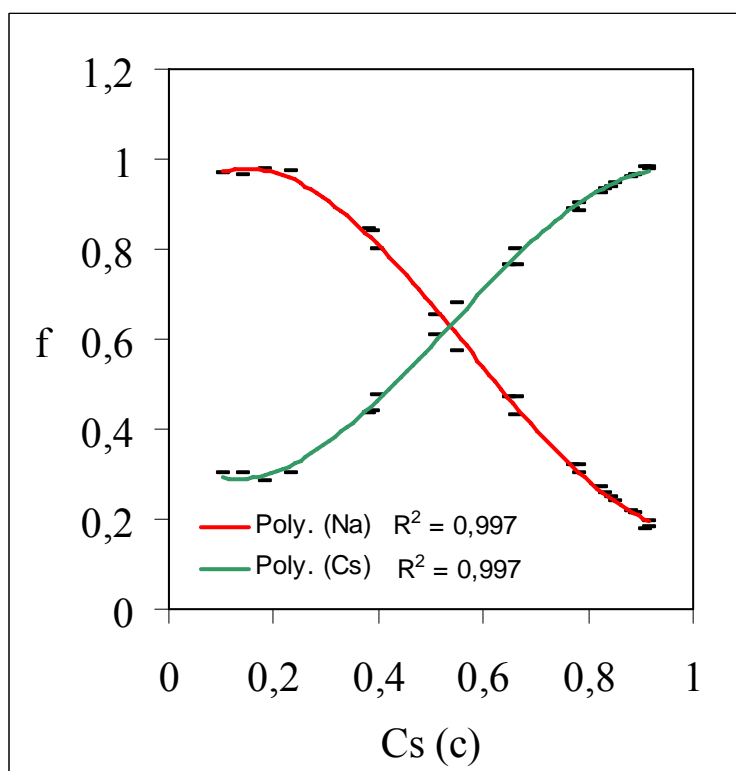
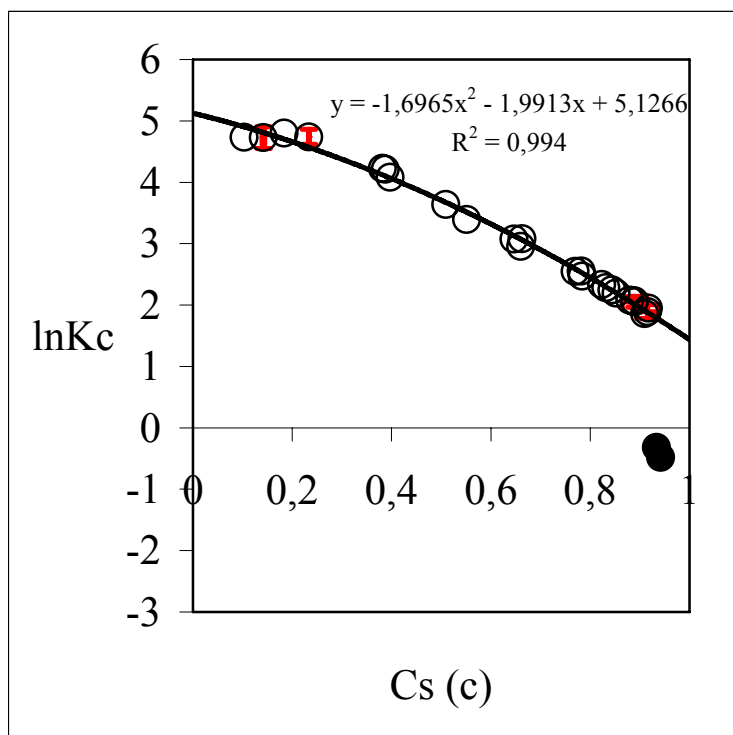
Σχήμα 7-13α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_0 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-13β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Cs^+ και Na^+ στο δείγμα N_0 .



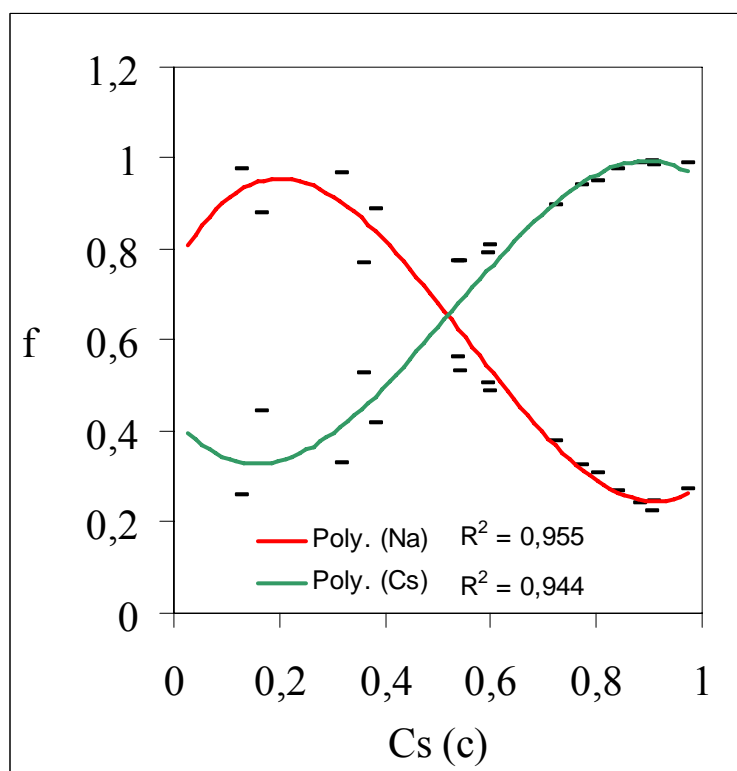
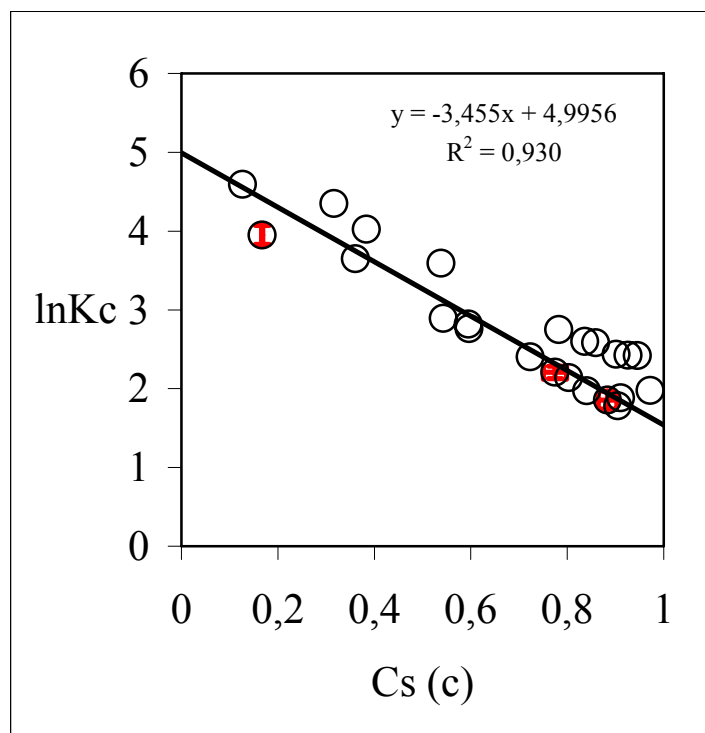
Σχήμα 7-14α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_1 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-14β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Cs^+ και Na^+ στο δείγμα N_1 .



Σχήμα 7-15α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_2 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-15β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Cs^+ και Na^+ στο δείγμα N_2 .



Σχήμα 7-16α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του συντελεστή ελαχίστων τετραγώνων.

Σχήμα 7-16β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Cs^+ και Na^+ στο δείγμα N_4 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΓΙΑ Sr^{2+} , Ca^{2+} ΚΑΙ Mg^{2+} .

8.Ισόθερμες Καμπύλες Ιοντοανταλλαγής

Οι ισόθερμες καμπύλες ιοντοανταλλαγής κατασκευάστηκαν με την απεικόνιση σε δύο άξονες του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο διάλυμα (άξονας x) και του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο ζεόλιθο (άξονας y). Οι ισόθερμες καμπύλες στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται σε συστήματα δύο ιόντων (δυαδικά) και περιλαμβάνουν τα εξής ζεύγη: $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$.

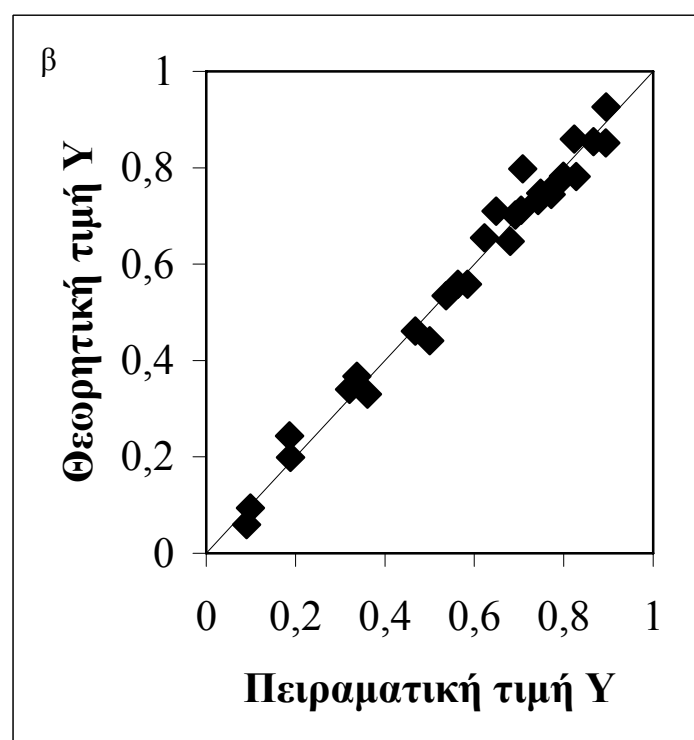
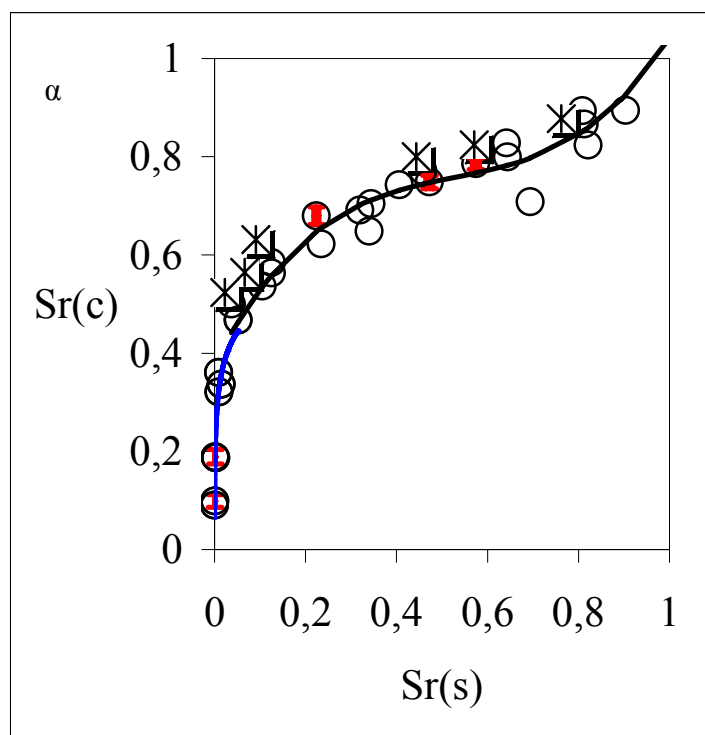
Όπως και στην περίπτωση των μονοσθενών κατιόντων, σε κάθε ισόθερμη καμπύλη εφαρμόστηκε η βέλτιστη καμπύλη που υπολογίστηκε από ένα θεωρητικό στατιστικό μοντέλο. Επιπλέον υπολογίστηκε η αβεβαιότητα (Uncertainty Analysis) που εισέρχεται στον προσδιορισμό ορισμένων από τα πειραματικά σημεία της ισόθερμης καμπύλης. Σε κάθε ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται η διασπορά που έχουν οι τιμές λόγω των συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων με ένα διάγραμμα μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών y (A(c)). Επιπλέον έγινε θερμοδυναμική μελέτη των αποτελεσμάτων των ισόθερμων καμπυλών και κατασκευάστηκαν διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland καθώς και διαγράμματα ενεργότητας των ιόντων στο ζεόλιθο.

8.1 Ιοντοανταλλαγή Sr^{2+} με τα Na-ούχα μορφές των δειγμάτων N_0, N_1, N_2, N_3, N_4

8.1.i Ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_0

Το δείγμα N_0 αντιστοιχεί στον φυσικό κλινοπιτλόλιθο. Η ισόθερμη καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 8.1α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να

υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Ο κλινοπιτλόλιθος παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το ιόν Sr^{2+} σε σχέση με το διάλυμα μέχρι την τιμή $Sr(c)$ 0,67 ενώ για μεγαλύτερες τιμές εμφανίζεται αντιστροφή της επιλεκτικότητας και προτίμηση του Sr^{2+} προς το διάλυμα. Η μεταβολή της επιλεκτικότητας παρουσιάζεται με το σημείο κάμψης της καμπύλης. Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για το δείγμα N_0 παρουσιάζει την ίδια μορφή όπως αυτή των Pabalan και Bertetti (1994) για το ίδιο ζευγάρι ιόντων σε καθαρό δείγμα κλινοπιτλόλιθου. Σε όμοιες ισόθερμες καμπύλες με μεταβολή επιλεκτικότητας, δηλαδή σιγμοειδείς καμπύλες, η Loizidou (1982) παρατήρησε ότι τα σημεία που αντιστοιχούν σε τιμές $A(s)$ 0-0,2 δεν καλύπτονταν ικανοποιητικά από τις πολυωνυμικές εξισώσεις που εφάρμοσε. Η ίδια συγγραφέας δεν συμπεριέλαβε τα σημεία αυτά στον υπολογισμό της θεωρητικής εξίσωσης που περιέγραψε την ισόθερμη καμπύλη ενώ στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων διατήρησε τα ίδια σημεία ως είχαν. Επιπλέον για τα υπόλοιπα σημεία της καμπύλης έλαβε υπόψη τις θεωρητικές τιμές που έδωσε η βέλτιστη πολυωνυμική καμπύλη. Στην παρούσα διατριβή τα αντίστοιχα σημεία δεν συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό της βέλτιστης εξίσωσης που περιγράφει τα υπόλοιπα πειραματικά σημεία. Επιπλέον στα ίδια σημεία εφαρμόστηκε διαφορετική εξίσωση η οποία αντιστοιχεί σε καμπύλη που έδειξε να περιγράφει ικανοποιητικά το φαινόμενο. Παρόλο τον μικρό αριθμό σημείων και επομένως των μικρών βαθμών ελευθερίας στη συγκεκριμένη περιοχή της καμπύλης κρίθηκε απαραίτητο να εφαρμοστεί μια εξίσωση η οποία γραφικά θα παρείχε μια συνέχεια στο φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής σε συνδυασμό με την εξίσωση που περιγράφει τα σημεία της ισόθερμης καμπύλης με υψηλές τιμές $A(s)$. Συνέπεια των παραπάνω είναι ότι για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης εφαρμόστηκαν δύο στατιστικά μοντέλα. Η ισόθερμη καμπύλη από 0 έως 0,46 ($Sr(c)$) περιγράφεται από μία λογαριθμική εξίσωση ενώ η καμπύλη πάνω από αυτές τις τιμές περιγράφεται με πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Η μέγιστη πειραματική τιμή $Sr(c)$ max είναι 0,89 ενώ η υπολογισμένη τιμή μέσω του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης είναι περίπου 1. Στο σχήμα 8-1α, η μπλε περιοχή της ισόθερμης καμπύλης περιγράφεται από την λογαριθμική εξίσωση και η μαύρη περιοχή από το πολυώνυμο τρίτου βαθμού.



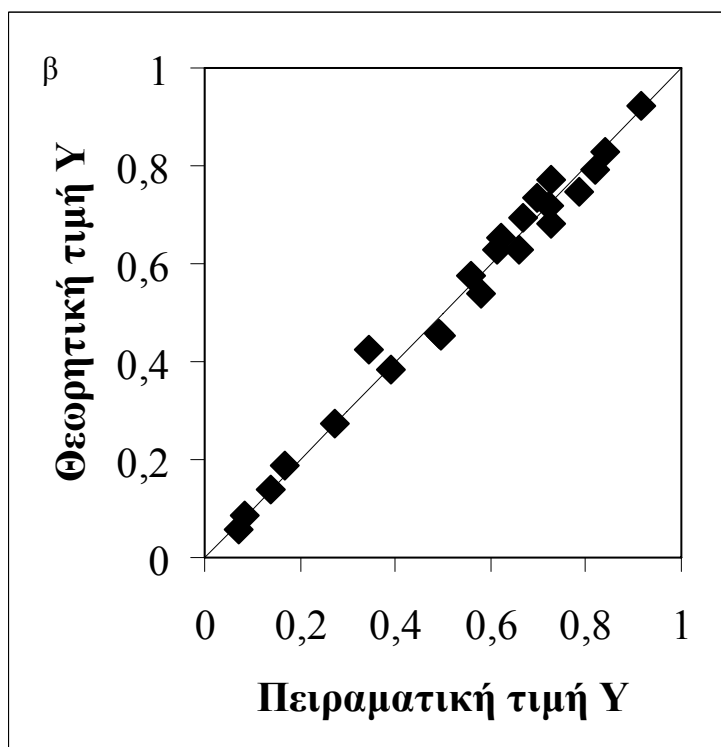
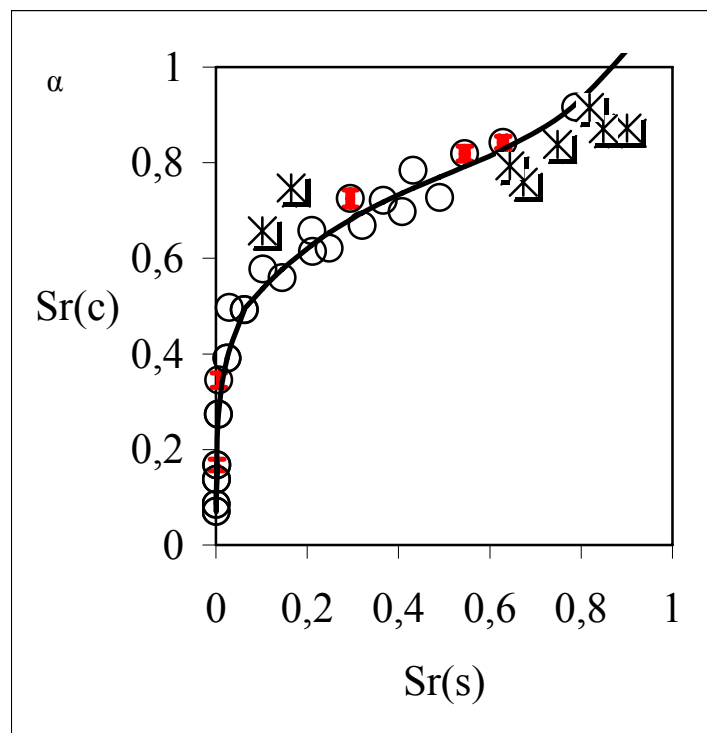
Σχήμα 8-1α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_0 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις.

Σχήμα 8-1β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Sr(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Sr(c)$)

Στο σχήμα 8-1β παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές $Sr(c)$ που υπολογίστηκαν από το στατιστικό μοντέλο για τη περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης και οι πειραματικές τιμές $Sr(c)$ όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις από την διαγώνιο του διαγράμματος είναι μικρές (πάνω στη διαγώνιο υπάρχει ταύτιση πειραματικών και θεωρητικών τιμών) και σύμπτωση μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $Sr(c)$. Τα παραπάνω φαίνονται και στο πίνακα 8.1 που οι συντελεστές προσδιορισμού R^2 για τις εξισώσεις που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη είναι περίπου 0,95. Επιπλέον οι κόκκινες μπάρες στο σχήμα 8-1α δείχνουν την αβεβαιότητα της μέτρησης για το $Sr(c)$ η οποία είναι 1,5% για τα σημεία που βρίσκονται στο μέσον περίπου της καμπύλης και 7-10% για τιμές $Sr(c)$ μικρότερες από 0,2. Για τις τιμές $Sr(s)$ η αβεβαιότητα κυμαίνεται από 1,3% έως 3%.

8.1ii Ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_I

Το δείγμα N_I αντιστοιχεί σε κλινοπιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β δόσης 10^{12} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 8.2α. Τα αντίστροφα πειράματα φαίνονται στο ίδιο σχήμα με αστερίσκους και ακολουθούν την ισόθερμη καμπύλη. Η μικρή απόκλιση που εμφανίζεται αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα και είναι παρόμοια για όλα τα αντίστροφα σημεία. Η καμπύλη δείχνει το στερεό να παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το ιόν Sr^{2+} σε σχέση με το διάλυμα μέχρι την τιμή $Sr(c)$ 0,75 ενώ για μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει αντίστροφη στην συμπεριφορά με επιλεκτικότητα του διαλύματος για το στρόντιο. Η μεταβολή της επιλεκτικότητας παρουσιάζεται με το σημείο κάμψης της καμπύλης. Για την περιγραφή της παραπάνω ισόθερμης καμπύλης εφαρμόστηκαν δύο στατιστικά μοντέλα. Η ισόθερμη καμπύλη για τιμές $Sr(c)$ από 0 έως 0,49 περιγράφεται από μία λογαριθμική εξίσωση (μπλε περιοχή στο σχήμα 8-2α) ενώ για μεγαλύτερες τιμές $Sr(c)$ περιγράφεται με πολυώνυμο τρίτου βαθμού (μαύρη περιοχή στο σχήμα 8-2α). Η μέγιστη πειραματική τιμή $Sr(c)$ max είναι 0,92 ενώ η υπολογισμένη τιμή μέσω του στατιστικού μοντέλου είναι περίπου 1.



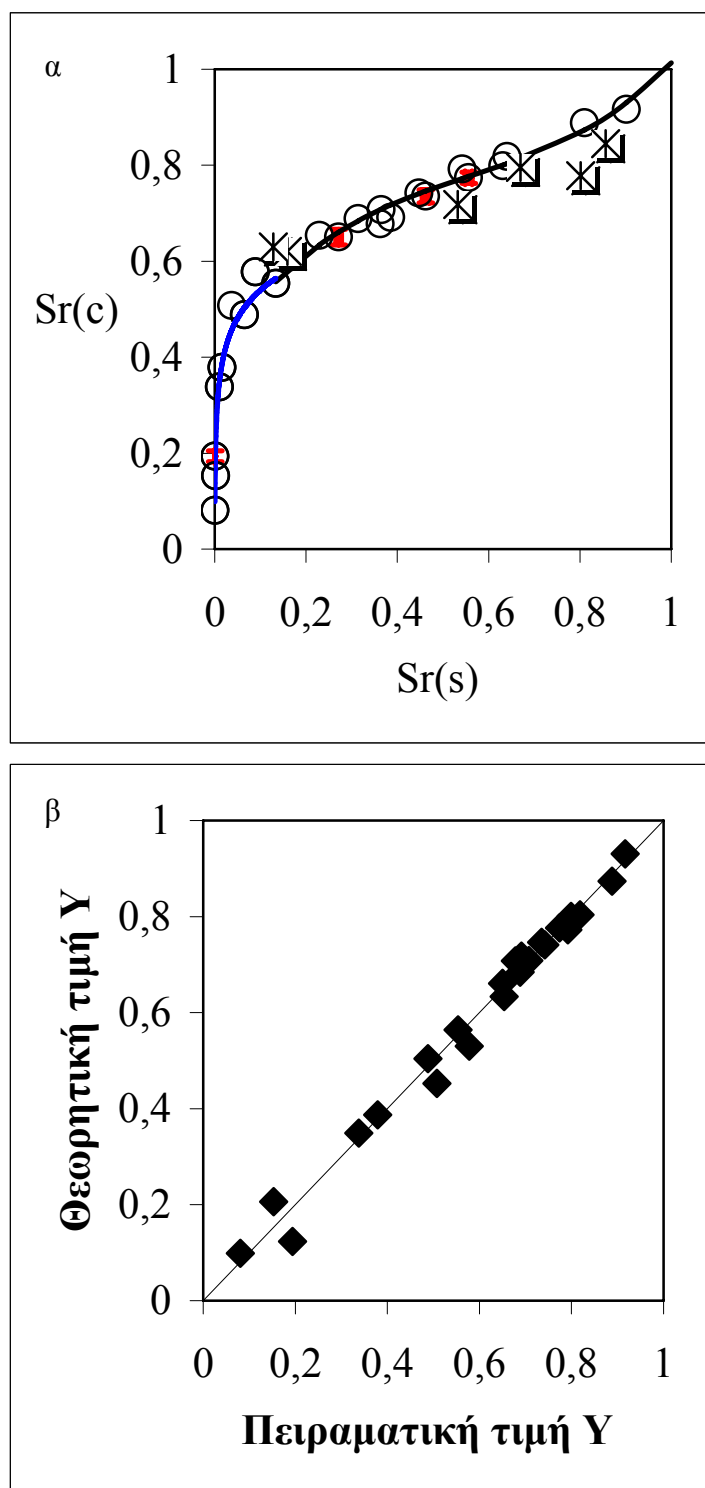
Σχήμα 8-2α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N₁. Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις.

Σχήμα 8-2β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών $y(Sr(c))$ και θεωρητικών τιμών $y(Sr(c))$

Στο σχήμα 8-2β παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές $Sr(c)$ που υπολογίστηκαν από το στατιστικό μοντέλο για τη περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης και οι πειραματικές τιμές $Sr(c)$ όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Παρατηρούνται μικρές αποκλίσεις από την διαγώνιο του διαγράμματος και σύμπτωση μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $Sr(c)$. Τα παραπάνω φαίνονται και στον πίνακα 8.1 όπου οι συντελεστές προσδιορισμού R^2 για τις εξισώσεις που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη είναι πάνω από 0,95. Η αβεβαιότητα των μετρήσεων για τις τιμές $Sr(c)$ είναι 2% για τα σημεία στο μέσον της καμπύλης και 9-14% για τιμές $Sr(c)$ μικρότερες από 0,2. Για τις τιμές $Sr(s)$ η αβεβαιότητα των μετρήσεων κυμαίνεται από 2 έως 3%.

8.1.iii Ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_2

Το δείγμα N_2 αντιστοιχεί σε κλινοπιτόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 8.3α. Τα αντίστροφα πειράματα παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα με αστερίσκους και δείχνουν ότι η αντίδραση είναι αντιστρέψιμη. Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται για τα σημεία πάνω από την τιμή 0,6 ($Sr(c)$) αποδίδονται σε αποκλίσεις λόγω του διαφορετικού χρόνου μέτρησης μεταξύ των αρχικών και των αντίστροφων πειραμάτων. Το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το ιόν του Sr^{2+} σε σχέση με την επιλεκτικότητα του διαλύματος μέχρι την τιμή $Sr(c)$ 0,8 περίπου ενώ για μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά με επιλεκτικότητα του διαλύματος για το στρόντιο. Η μεταβολή της επιλεκτικότητας παρουσιάζεται με το σημείο κάμψης της καμπύλης. Για την περιγραφή της παραπάνω ισόθερμης καμπύλης εφαρμόστηκαν δύο στατιστικά μοντέλα. Η ισόθερμη καμπύλη από 0 έως 0,57 ($Sr(c)$) περιγράφεται από μία λογαριθμική εξίσωση (μπλε περιοχή στο σχήμα 8-3α) ενώ η καμπύλη πάνω από αυτές τις τιμές περιγράφεται με πολυώνυμο τρίτου βαθμού (μαύρη περιοχή στο σχήμα 8-3α). Η μέγιστη πειραματική τιμή $Sr(c)$ max είναι 0,92 ενώ η υπολογισμένη τιμή μέσω του μοντέλου γραμμικής παλινδρόμησης είναι περίπου 1.



Σχήμα 8-3α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_2 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

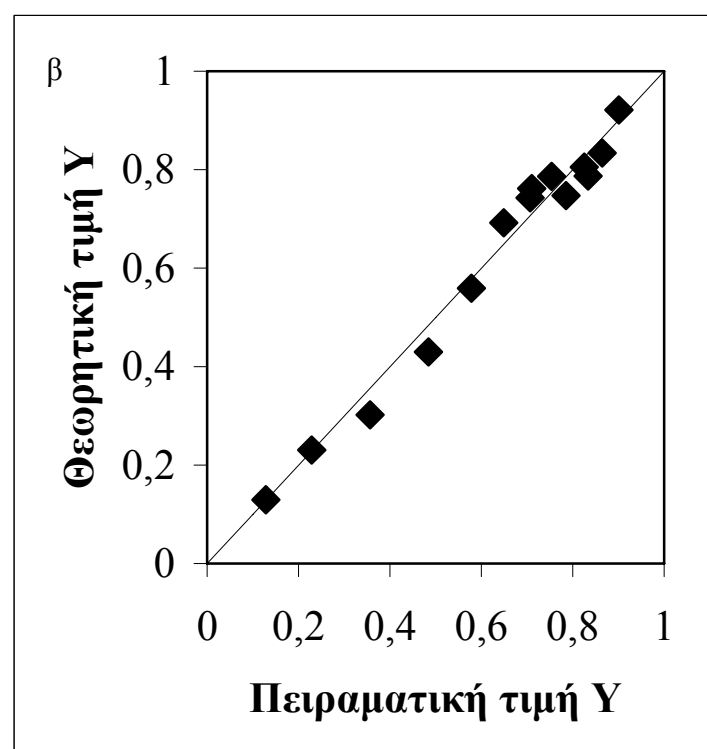
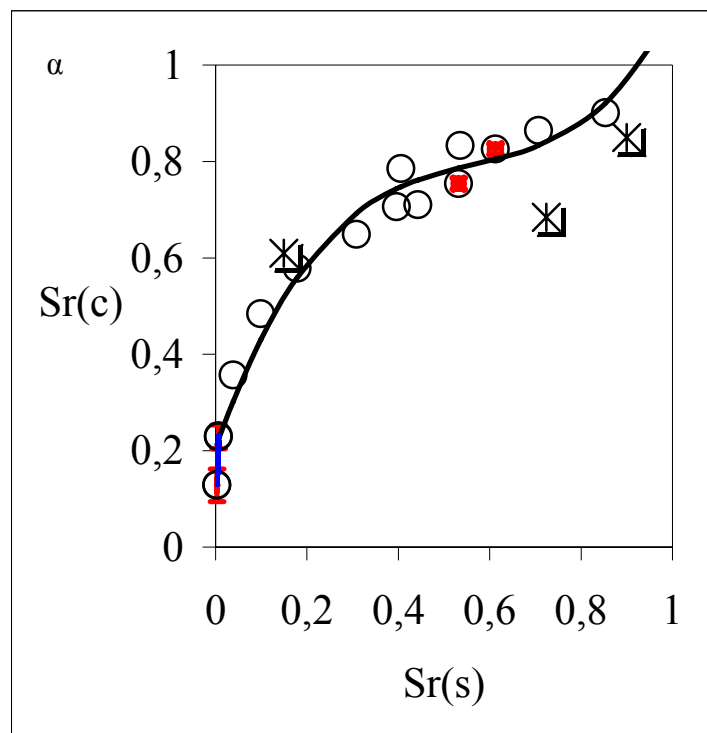
Σχήμα 8-3β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Sr(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Sr(c)$)

Στο διάγραμμα διασποράς μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών παρατηρείται σύμπτωση μεταξύ των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό Sr(c) όπως υπολογίστηκε από τις πειραματικές δοκιμές και από την εφαρμογή των στατιστικών μοντέλων (σχήμα 8-3β). Επίσης στον πίνακα 8-1 παρατηρούμε ότι ο συντελεστής προσδιορισμού και για τα δύο μοντέλα που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη είναι μεγαλύτερος από 0,95. Οι κόκκινες μπάρες στο σχήμα 8-3α δείχνουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων η οποία κυμαίνεται από 1,5% έως 5,6% για τις τιμές Sr(c) και 2-3% για τις τιμές Sr(s).

8.1.iv Ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N₃

Το δείγμα N₃ αντιστοιχεί σε κλινοπιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β δόσης $3 \cdot 10^{16}$ e/cm². Η ισόθερμη καμπύλη φαίνεται στο σχήμα 8.4α. Τα αντίστροφα πειράματα φαίνονται στο ίδιο σχήμα με τους αστερίσκους και δείχνουν μη αντιστρεψιμότητα της αντίδρασης. Η καμπύλη δείχνει ότι το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το ιόν Sr^{2+} μέχρι την τιμή Sr(c) 0,75 περίπου ενώ για μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά και επιλεκτικότητα προς το διάλυμα. Η μεταβολή της επιλεκτικότητας παρουσιάζεται με το σημείο κάμψης της καμπύλης.

Για την κατασκευή της ισόθερμης καμπύλης παρήχθησαν 15 πειραματικά σημεία. Δεν ήταν δυνατή η παραγωγή άλλων πειραματικών σημείων λόγω έλλειψης δείγματος με την επεξεργασία ακτινοβολίας β και δόσης $3 \cdot 10^{16}$ e/cm². Παρά τα όσα αναφέρονται παραπάνω, κρίθηκε αναγκαία η κατασκευή της ισόθερμης καμπύλης ώστε να έχουμε μία ένδειξη για την ισορροπία της ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ μετά από επεξεργασία με υψηλότερη δόση ακτινοβολίας β.



Σχήμα 8-4α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_3 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

Σχήμα 8-4β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών $y(Sr(c))$ και θεωρητικών τιμών $y(Sr(c))$

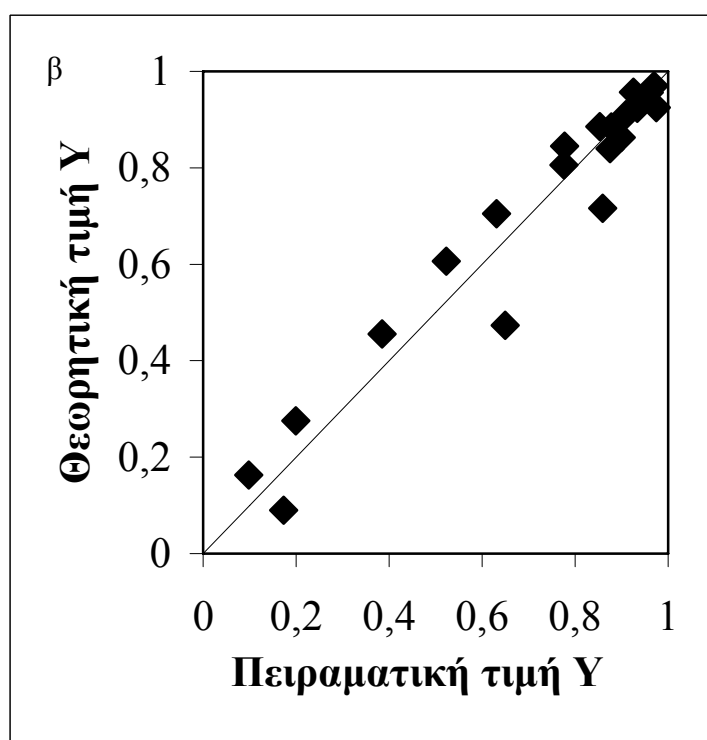
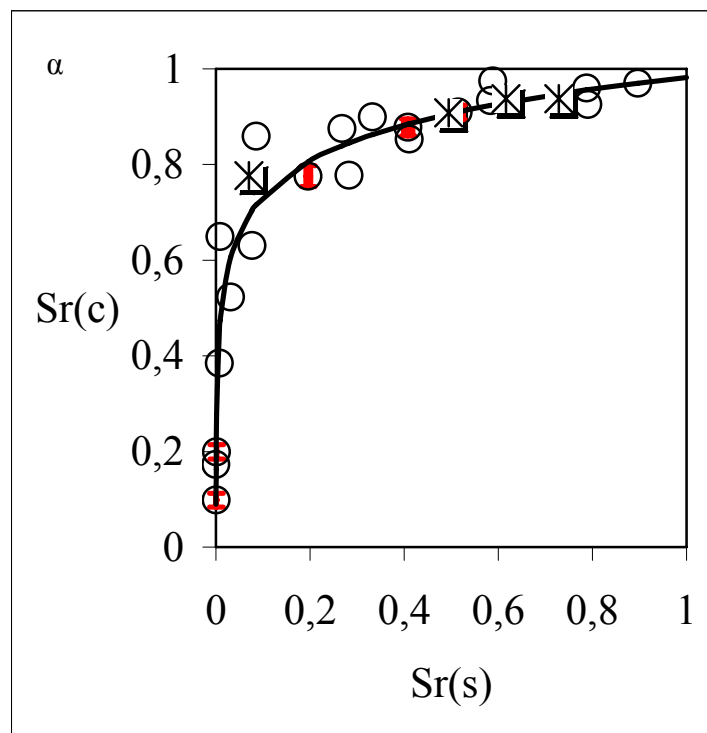
Για την περιγραφή της παραπάνω ισόθερμης καμπύλης εφαρμόστηκε ένα πολυώνυμο τρίτου βαθμού (μαύρη περιοχή στο σχήμα 8-4α). Η μπλε περιοχή της καμπύλης αντιστοιχεί σε δύο σημεία τα οποία δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό της πολυωνυμικής εξίσωσης. Δεν εφαρμόστηκε λογαριθμική εξίσωση για τις χαμηλές τιμές $Sr(c)$ διότι δεν υπήρχαν αρκετά πειραματικά σημεία. Η μέγιστη πειραματική τιμή $Sr(c)$ max είναι 0,90 ενώ η υπολογισμένη τιμή μέσω του στατιστικού μοντέλου είναι 0,92.

Στο σχήμα 8-4β παρατηρείται καλή σύμπτωση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό $Sr(c)$. Στον πίνακα 8-1 παρουσιάζονται οι συντελεστές της πολυωνυμικής εξίσωσης που προσαρμόστηκε στα πειραματικά σημεία καθώς και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 ο οποίος είναι ικανοποιητικός (0,97). Οι κόκκινες μπάρες στο σχήμα 8-4α δείχνουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων η οποία κυμαίνεται από 1,5% έως 15% για τις τιμές $Sr(c)$ και 3% για τις τιμές $Sr(s)$.

8.1.v Ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4

Το δείγμα N_4 αντιστοιχεί στον κλινοπιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ δόσης 70 Mrad. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.5α. Τα αντίστροφα πειράματα φαίνονται στο ίδιο σχήμα με τους αστερίσκους και δείχνουν ότι ισχύει η αντιστρεψιμότητα για το σύστημα. Η ισόθερμη καμπύλη δείχνει ότι το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το στερεό Sr^{2+} για όλο το εύρος των τιμών $Sr(c)$. Η παρούσα ισόθερμη καμπύλη διαφοροποιείται από τις γραφικές παραστάσεις των προηγούμενων δειγμάτων (N_0 , N_1 , N_2 , N_3) και δεν παρουσιάζει σημείο καμπής (αλλαγή στην επιλεκτικότητα).

Η ισόθερμη καμπύλη περιγράφεται με μία λογαριθμική εξίσωση. Οι συντελεστές της εξίσωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 8-1. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι 0,94 και στο σχήμα 8-5β φαίνεται η διασπορά των θεωρητικών και πειραματικών τιμών του $Sr(c)$. Η σύμπτωση των παραπάνω τιμών θεωρείται ικανοποιητική. Οι κόκκινες μπάρες στο σχήμα 8-5α δείχνουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων η οποία κυμαίνεται από 1,5% έως 14% για τις τιμές $Sr(c)$ και 3% για τις τιμές $Sr(s)$.



Σχήμα 8-5α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-5β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών $y(Sr(c))$ και θεωρητικών τιμών $y(Sr(c))$

Πίνακας 8-1 Αποτελέσματα από την στατιστική ανάλυση των μοντέλων που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη για την ιοντανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ Για τα δείγματα N_0, N_1, N_2, N_3 έγινε χρήση δύο εξισώσεων για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης.

	N_0	N_1	N_2	N_3	N_4
Συντελεστές $y = \alpha x^3 + \beta x^2 + \gamma x + \delta$	α: 1,880 β: -2,988 γ: 1,771 δ: 0,379	α: 1,305 β: -1,931 γ: 1,353 δ: 0,417	α: 1,139 β: -1,908 γ: 1,379 δ: 0,404	α: 2,545 β: -4,314 γ: 2,666 δ: 0,206	
Συντελεστής προσδιορισμού R^2	0,93	0,94	0,97	0,97	
Βαθμοί ελευθερίας	21	16	16	14	
Συντελεστές $y = a \ln x + \beta$	α: 0,0741 β: 0,6802	α: 0,0783 β: 0,6741	α: 0,084 β: 0,733		α: 0,108 β: 0,982
Συντελεστής προσδιορισμού R^2	0,95	0,99	0,96		0,94
Βαθμοί ελευθερίας	8	7	8		20
Σύνολο βαθμών ελευθερίας	26	23	23	14	20

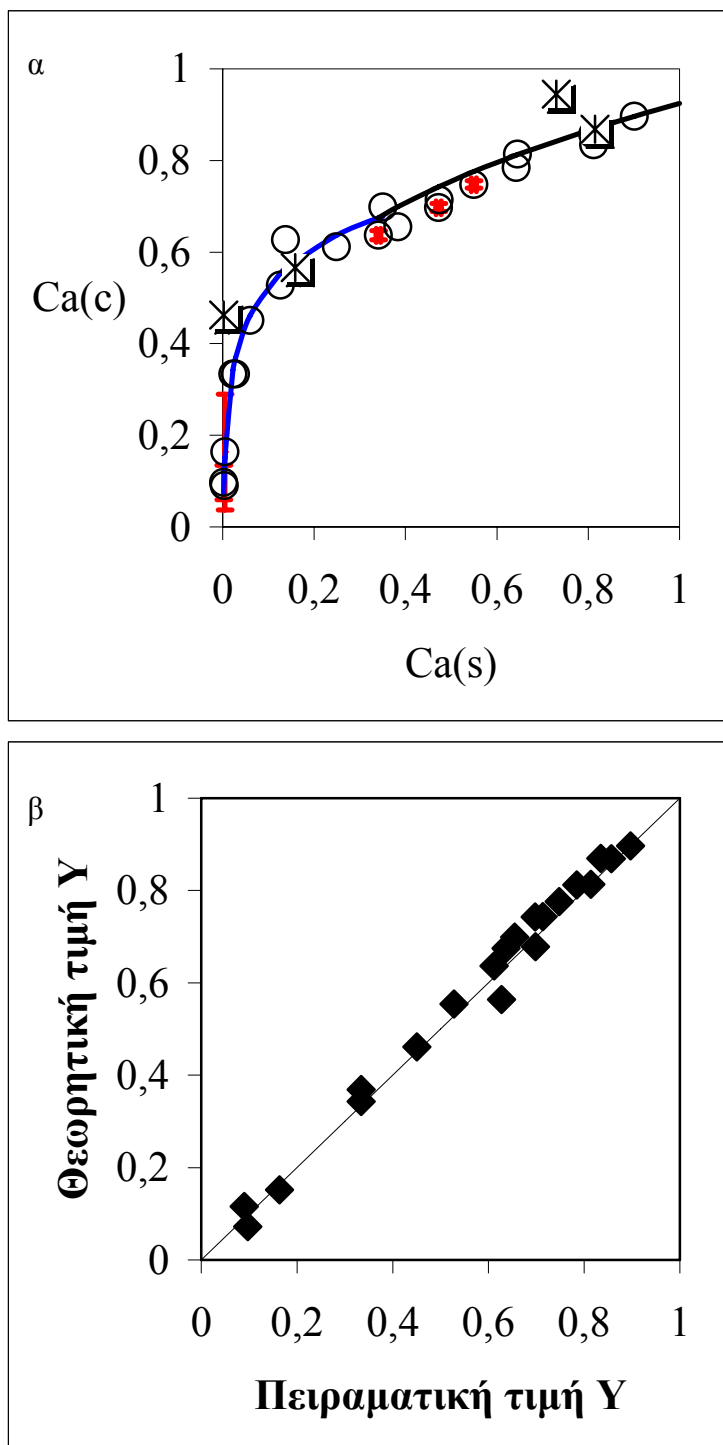
8.2 Ιοντοανταλλαγή Ca^{2+} με τις Na-ούχες μορφές των δειγμάτων N_0, N_1, N_2, N_4

8.2.ι Ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_0

Το δείγμα N_0 αντιστοιχεί στον φυσικό κλινοπιτόλιθο. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.6α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα του Ca^{2+} για μέχρι

την τιμή 0,7 (Ca(c)) ενώ για τις υψηλότερες τιμές μειώνεται η επιλεκτικότητα του στερεού για το ασβέστιο χωρίς όμως να αυξάνεται η επιλεκτικότητα του διαλύματος. Ο Pabalan (1994) παρουσίασε σε ισόθερμες καμπύλες για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ οι οποίες ομοιάζουν με αυτές της παρούσας διατριβής. Πιο συγκεκριμένα για ιοντοανταλλαγή σε διαλύματα κανονικότητας 0,05N εμφανίζεται στην ανώτερη περιοχή της ισόθερμης καμπύλης μεταβολή της επιλεκτικότητας του Ca^{2+} από το στερεό προς το διάλυμα. Όσο ελαττώνεται η κανονικότητα των διαλυμάτων η μεταβολή της επιλεκτικότητας στο ανώτερο τμήμα της καμπύλης εξασθενεί. Στην παρούσα διατριβή η κανονικότητα των διαλυμάτων ιοντοανταλλαγής είναι σταθερή και ίση με 0,025N (βλέπε κεφάλαιο μεθοδολογίας). Τα δεδομένα του Pabalan (1994) συμφωνούν με τη παρούσα ισόθερμη καμπύλη, όπου δεν παρατηρείται επιλεκτικότητα του Ca^{2+} εφόσον η κανονικότητα των αρχικών διαλυμάτων είναι μικρότερη από 0,05N. Η μέγιστη πειραματική τιμή Ca(c) είναι 0,9 και η θεωρητική είναι 0,88.

Η ισόθερμη καμπύλη περιγράφεται από δύο εξισώσεις. Στην υψηλότερη περιοχή της καμπύλης (πάνω από 0,34 Ca(c)) εφαρμόστηκε εκθετική εξίσωση ενώ στο κάτω μέρος της καμπύλης εφαρμόστηκε λογαριθμική εξίσωση. Οι συντελεστές των εξισώσεων καθώς και τα στατιστικά στοιχεία παρουσιάζονται στον πίνακα 8-2. Παρατηρούμε ότι ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 για την εκθετική εξίσωση είναι 0,85 σε αντίθεση με την εξίσωση της χαμηλότερης περιοχής της ισόθερμης καμπύλης όπου ο συντελεστής προσδιορισμού είναι υψηλότερος και ίσος με 0,99. Η επιλογή των εξισώσεων έγινε με κριτήριο τον υψηλότερο συντελεστή προσδιορισμού αλλά και τον οπτικό έλεγχο της καμπύλης ώστε το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής να παρουσιάζει μια συνέχεια στην εξέλιξη του. Επίσης υπάρχουν πειραματικά σημεία που ελήφθησαν υπόψη για το προσδιορισμό και των δύο εξισώσεων. Αυτό συμβαίνει κυρίως για τα σημεία που βρίσκονται κοντά τα άκρα των καμπυλών που περιγράφονται τις δύο εξισώσεις. Παράδειγμα των παραπάνω αποτελούν τα σημεία με Ca(c) από 0,6 έως 0,7 στα οποία επικαλύπτονται οι δύο εξισώσεις που εφαρμόστηκαν για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης. Επίσης λόγω των προαναφερθέντων δε συμπίπτει το σύνολο των βαθμών ελευθερίας που αναφέρονται στον πίνακα 8-2 με το άθροισμα των βαθμών ελευθερίας για κάθε εξίσωση.



Σχήμα 8-6α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_0 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

Σχήμα 8-6β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Ca(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Ca(c)$)

Στο σχήμα 8-6β φαίνεται η σύμπτωση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών Ca(c). Ιδιαίτερα για τα σημεία στην περιοχή της καμπύλης πάνω από 0,34 (Ca(c)) η διασπορά των σημείων από τη διαγώνιο (διαγώνιος = ταύτιση θεωρητικών και πειραματικών σημείων) είναι μικρή και η σύμπτωση είναι καλή παρόλο το μικρότερο συντελεστή προσδιορισμού (0,85) για την ίδια περιοχή. Οι κόκκινες μπάρες στο σχήμα 8-6α δείχνουν την αβεβαιότητα της μέτρησης. Για το σημείο (0,16-0,005) εμφανίζεται υψηλότερη αβεβαιότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα σημεία. Τα παραπάνω οφείλονται στις μικρές συγκεντρώσεις του ασβεστίου που περιείχαν τα αρχικά διαλύματα αντίδρασης για τα συγκεκριμένα σημεία. Ο έλεγχος των αρχικών διαλυμάτων αντίδρασης για το συγκεκριμένο σημείο έδειξε αποκλίσεις 17% από την θεωρητική συγκέντρωση. Στην υπόλοιπη καμπύλη η αβεβαιότητα για τις τιμές Ca(s) κυμαίνεται από 1 έως 2,5%.

8.2.ii Ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N₁

Το δείγμα N₁ αντιστοιχεί στον επεξεργασμένο κλινοπιτλόλιθο με ακτινοβολία β και δόση 10^{12} e/cm². Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.7α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα (οι αστερίσκοι είναι αντίστροφα σημεία). Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το Ca^{2+} μέχρι την τιμή 0,6 (Ca(c)) ενώ για τις υψηλότερες τιμές δεν διακρίνεται επιλεκτικότητα του στερεού για το ασβέστιο σε σχέση με το διάλυμα. Η μέγιστη πειραματική τιμή Ca(c) είναι 0,87 και συμπίπτει με τη μέγιστη θεωρητική τιμή.

Στο πίνακα 8-2 παρουσιάζονται οι συντελεστές των εξισώσεων που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη. Δύο εξισώσεις περιγράφουν την καμπύλη, μία λογαριθμική και μία γραμμική. Η λογαριθμική εξίσωση περιγράφει την καμπύλη έως την τιμή 0,6 Ca(c) με υψηλό συντελεστή προσδιορισμού (0,99). Για τα σημεία τα οποία βρίσκονται ψηλότερα στην καμπύλη εφαρμόστηκε γραμμική εξίσωση και ο συντελεστής προσδιορισμού είναι 0,96. Στο σχήμα 8-7β παρουσιάζεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών όπως προέκυψαν από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων. Η αβεβαιότητα των μετρήσεων είναι υψηλή και πάλι για τα σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης (για Ca(c) έως και 50%:0,084±0,04)

ενώ για τα σημεία με υψηλότερες τιμές $Ca(c)$ η αβεβαιότητα είναι πολύ μικρότερη 1,5%. Η αβεβαιότητα των μετρήσεων στα άκρα της καμπύλης αυξάνεται λόγω των μικρών συγκεντρώσεων που ανιχνεύονται για την προβολή των σημείων αυτών. Για τα σημεία της καμπύλης κοντά στην αρχή των αξόνων απαιτούνται διαλύματα πολύ μικρών συγκεντρώσεων Ca^{2+} , ενώ αντίθετα τα σημεία που βρίσκονται κοντά στο σημείο $(Ca(c)-Ca(s):1,1)$ απαιτούν για τη παρασκευή τους διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις Na^+ . Τα παραπάνω πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό των ισόθερμων καμπυλών προβάλλοντας όσο είναι το δυνατόν περισσότερα πειραματικά σημεία στα άκρα της καμπύλης.

8.2.iii Ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_2

Το δείγμα N_2 αντιστοιχεί στον επεξεργασμένο κλινοπιλόλιθο με ακτινοβολία β και δόση 10^{15} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.8α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει υστέρηση για τα σημεία που βρίσκονται ψηλότερα στην ισόθερμη καμπύλη ($Ca(s)$ μεγαλύτερο από 0,6). Το στερεό παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το Ca^{2+} μέχρι την τιμή 0,6 ($Ca(c)$). Για τις υψηλότερες τιμές $Ca(c)$ η επιλεκτικότητα του στερεού δείχνει να αυξάνεται για το Ca^{2+} σε αντίθεση με τα δείγματα N_0 και N_1 όπου η επιλεκτικότητα για την ίδια περιοχή της καμπύλης ήταν σχεδόν ουδέτερη. Η μέγιστη πειραματική τιμή $Ca(c)$ είναι 0,82 και συμπίπτει με τη μέγιστη θεωρητική τιμή.

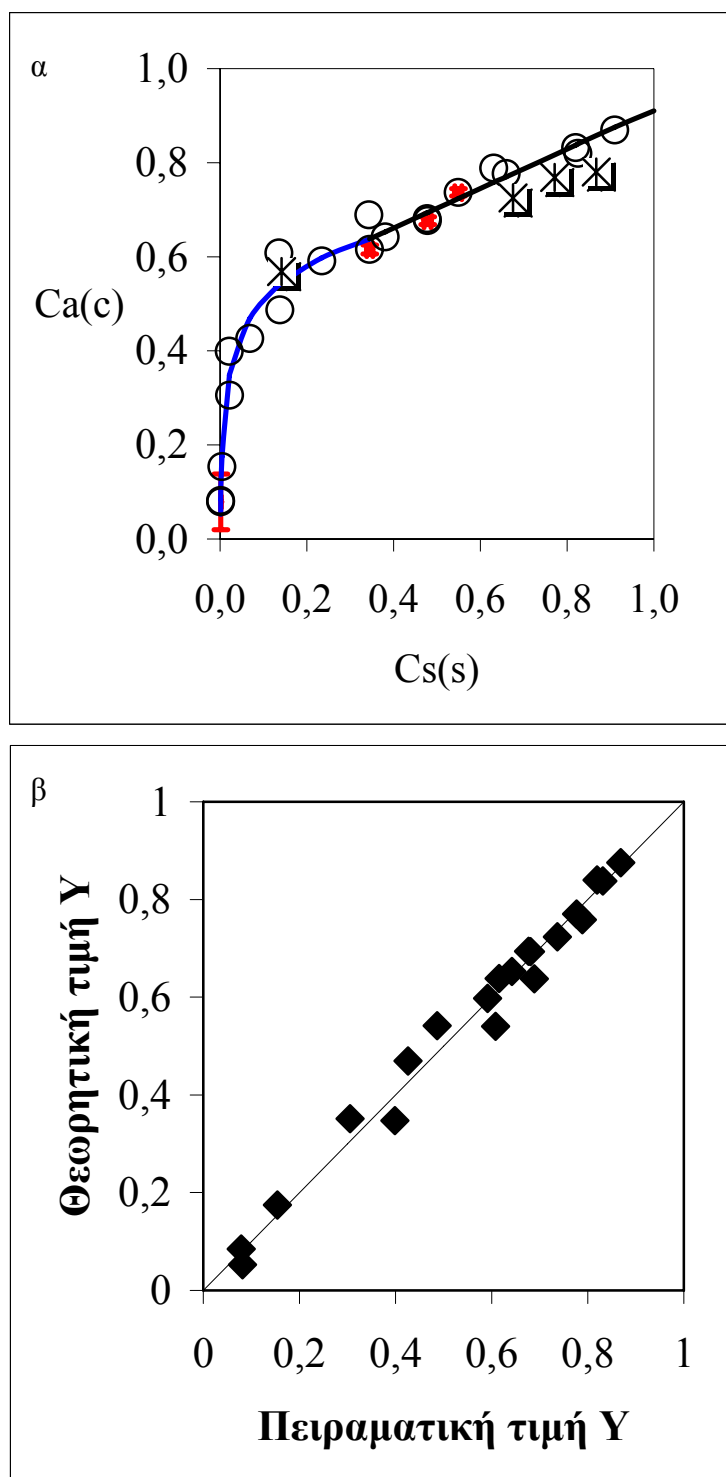
Στον πίνακα 8-2 παρουσιάζονται οι συντελεστές των εξισώσεων που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη. Δύο εξισώσεις περιγράφουν την καμπύλη μία λογαριθμική και μία πολυωνυμική. Η λογαριθμική εξίσωση περιγράφει τη καμπύλη έως την τιμή 0,6 ($Ca(c)$) με υψηλό συντελεστή προσδιορισμού R^2 (0.97). Για τα σημεία τα οποία βρίσκονται ψηλότερα στη καμπύλη εφαρμόστηκε πολυωνυμική εξίσωση και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι 0,95. Στο σχήμα 8-8β παρουσιάζεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών όπως προέκυψαν από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων. Η αβεβαιότητα των μετρήσεων είναι υψηλή για τα σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης (29%) ενώ για τα σημεία με υψηλότερες τιμές $Ca(c)$ η αβεβαιότητα είναι πολύ μικρότερη 1,2%. Οι λόγοι για την εμφάνιση υψηλής αβεβαιότητας στα άκρα της ισόθερμης καμπύλης έχουν ήδη

αναφερθεί προηγουμένως. Για τις τιμές $Ca(s)$ η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών είναι έως 2,2%. Έχει ήδη αναφερθεί ότι η αβεβαιότητα που προσδιορισμού της τιμής $Ca(s)$ είναι μικρή (παράγραφος 7.2.1). Αυτό οφείλεται στην μαθηματική επεξεργασία και την απλοποίηση του τύπου υπολογισμού του παραπάνω σφάλματος που τελικά εμπεριέχει μόνο το σφάλμα προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων ισορροπίας. Στο σχήμα 8-8β παρατηρείται μικρή διασπορά μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών ($Ca(c)$).

8.2.iv Ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4

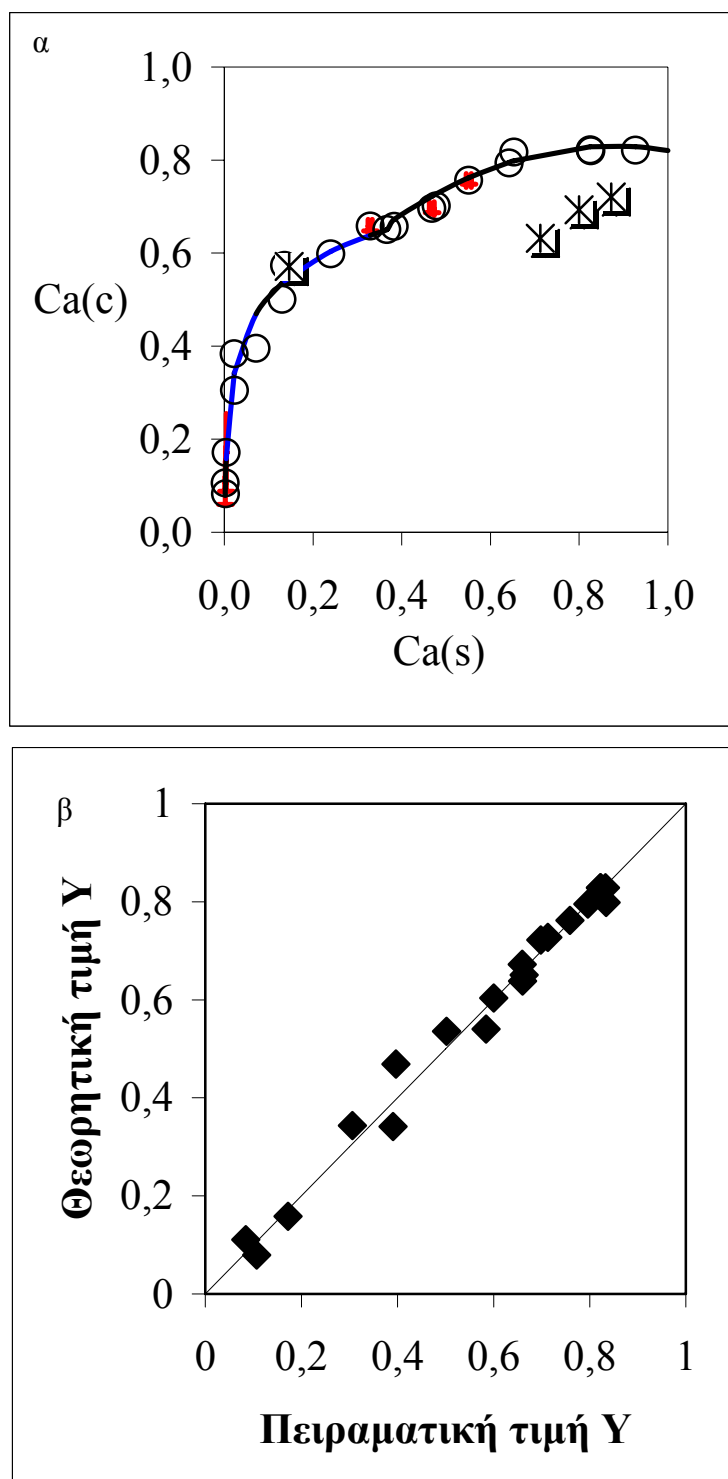
Το δείγμα N_4 αντιστοιχεί στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία γ και δόση 70 Mrad. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.9α. Η καμπύλη παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το Ca^{2+} παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το στερεό μέχρι την τιμή 0,5 ($Ca(c)$). Για τις υψηλότερες τιμές παρατηρούμε ότι το Ca^{2+} δεν παρουσιάζει επιλεκτικότητα για το στερεό ή το διάλυμα. Η επιλεκτικότητα Ca^{2+} για το δείγμα N_4 είναι συγκρίσιμη με αυτή των δειγμάτων N_0 και N_1 . Η μέγιστη πειραματική τιμή $Ca(c)$ είναι 0,76 και συμπίπτει με τη μέγιστη θεωρητική τιμή.

Στον πίνακα 8-2 φαίνονται οι συντελεστές των εξισώσεων που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη. Η εξίσωση για τα χαμηλότερα σημεία της καμπύλης είναι λογαριθμική ενώ για τα σημεία ψηλότερα στην καμπύλη είναι εκθετική. Ο συντελεστής προσδιορισμού για την δεύτερη εξίσωση είναι 0,87 ενώ για την πρώτη είναι 0,96. Παρά τον χαμηλότερο συντελεστή προσδιορισμού για τα σημεία πάνω από την τιμή 0,5 ($Ca(c)$) η διασπορά των θεωρητικών και πειραματικών τιμών $Ca(c)$ (σχήμα 8-9β) είναι μικρή εφόσον παρατηρείται καλή σύμπτωση των σημείων των δύο τιμών. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό $Ca(c)$ κοντά στην αρχή των αξόνων είναι υψηλή (24-30%) ενώ για τα σημεία στο μέσον της ισόθερμης καμπύλης είναι 1,5%. Για τον προσδιορισμό των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο διάλυμα ($Ca(s)$) η αβεβαιότητα είναι χαμηλή (2,2%)



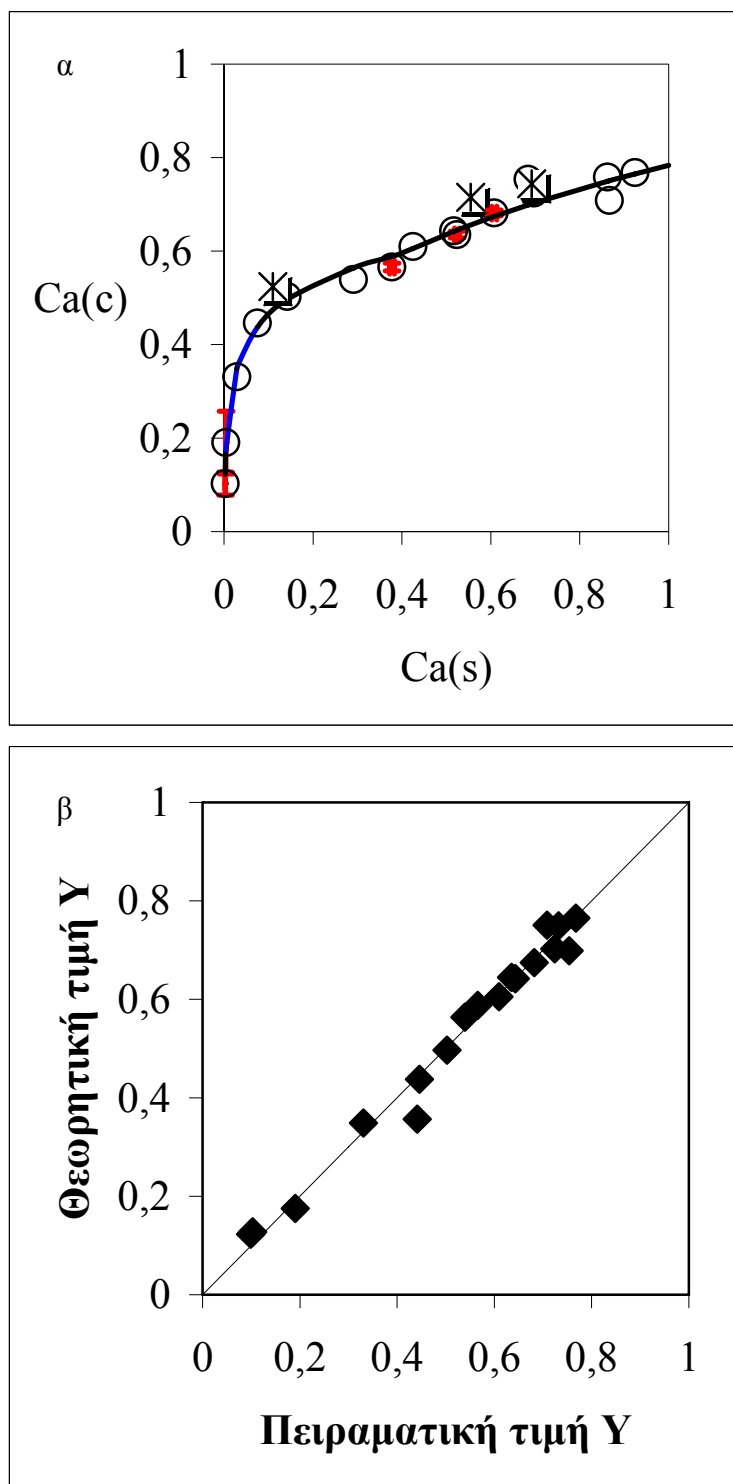
Σχήμα 8-7α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_1 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

Σχήμα 8-7β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Ca(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Ca(c)$)



Σχήμα 8-8α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_2 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

Σχήμα 8-8β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Ca(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Ca(c)$)



Σχήμα 8-9α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N₄. Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Τα διαφορετικά χρώματα της ισόθερμης καμπύλης αντιστοιχούν σε διαφορετικές εξισώσεις

Σχήμα 8-9β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Ca(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Ca(c)$)

Πίνακας 8-2 Αποτελέσματα από την στατιστική ανάλυση των μοντέλων που περιγράφουν την ισόθερμη καμπύλη για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$. Για όλα τα δείγματα έγινε χρήση δύο εξισώσεων για τη περιγραφή των ισόθερμων καμπυλών

	N₀	N₁	N₂	N₄
Συντελεστές	α: 0,121 β: 0,796 y=αlnx+β	α: 0,105 β: 0,749 y=αlnx+β	α: -0,656 β: 1,147 γ: 0,329 y=αx²+βx+γ	α: 0,093 β: 0,679 y=αlnx+β
Συντελεστής προσδιορισμού R ²	0,99	0,97	0,95	0,96
Βαθμοί ελευθερίας	11	9	11	9
Συντελεστές	α: 0,912 β: 0,680 y=αx^β	α: 0,419 β: 0,491 y=αx+β	α: 0,111 β: 0,761 y=αx^β	α: 0,302 β: 0,784 y=αx^β
Συντελεστής προσδιορισμού R ²	0,85	0,96	0,97	0,87
Βαθμοί ελευθερίας	10	9	12	10
Σύνολο βαθμών ελευθερίας	20	12	20	16

8.3 Ιοντοανταλλαγή Mg^{2+} με τα Na-ούχα δείγματα N₀, N₁, N₂, N₄

8.3.i Ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N₀

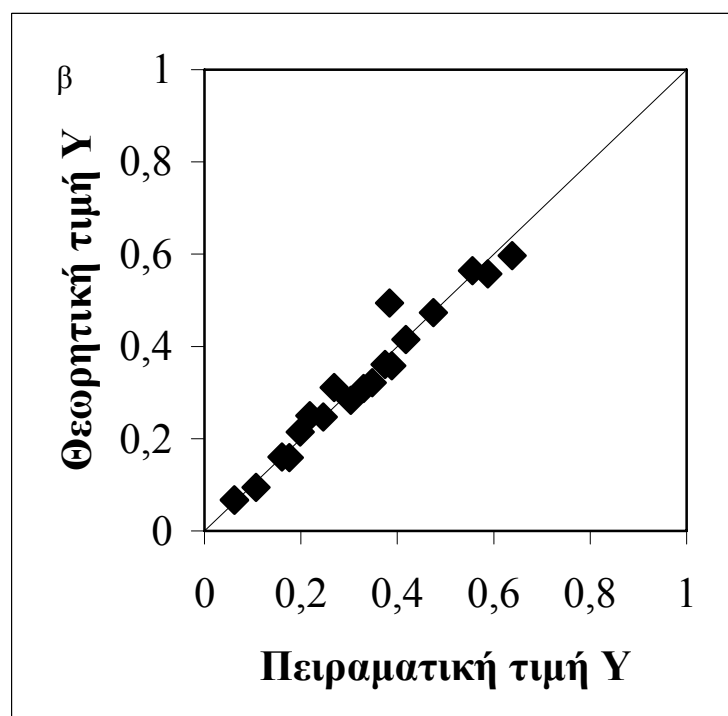
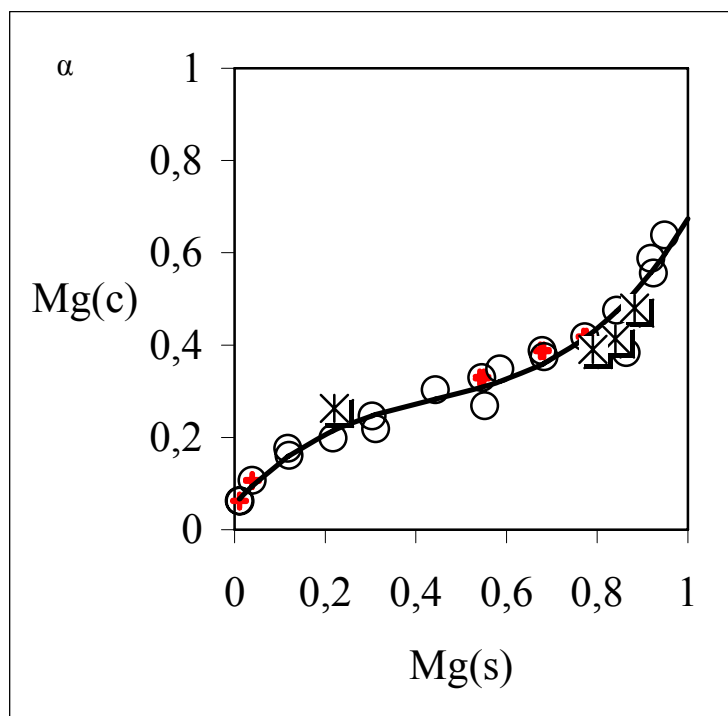
Το δείγμα N₀ αντιστοιχεί στον φυσικό κλινοπιτόλιθο. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.10α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα

και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το στερεό παρουσιάζει μικρή επιλεκτικότητα για το Mg^{2+} μέχρι την τιμή 0,3 (Mg(c)) περίπου, ενώ για τις υψηλότερες τιμές το μαγνήσιο δείχνει έντονη επιλεκτικότητα για το διάλυμα. Η μέγιστη πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του μαγνησίου στο ζεόλιθο (Mg(c)) είναι 0,63 και η θεωρητική τιμή είναι 0,6.

Για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης με ένα στατιστικό μοντέλο εφαρμόστηκε πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού. Οι συντελεστές της εξίσωσης καθώς και ο συντελεστής εφαρμογής δίνονται στον πίνακα 8-3. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι υψηλός (0,96) και στο σχήμα 8-10β παρατηρείται καλή σύμπτωση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών Mg(c). Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών Mg(c) κυμαίνεται από 0,4 έως 2,2%. Για το προσδιορισμό των τιμών Mg(s) η αβεβαιότητα κυμαίνεται από 0,4 έως 1,7%.

8.3.ii Ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N₁.

Το δείγμα N₁ αντιστοιχεί στον επεξεργασμένο κλινοπιτλόλιθο με ακτινοβολία β και δόση 10^{12} e/cm². Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.11α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Το αντίστροφο σημείο κάτω από τη τιμή Mg(c) 0,4 παρουσιάζει μία απόκλιση από την ισόθερμη καμπύλη. Η παραπάνω διαφοροποίηση αποδίδεται σε πειραματικό σφάλμα εφόσον τα υπόλοιπα αντίστροφα σημεία συμπίπτουν με την καμπύλη. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το Mg^{2+} παρουσιάζει μικρή επιλεκτικότητα για το στερεό μέχρι περίπου την τιμή 0,3 (Mg(c)) ενώ για τις υψηλότερες τιμές το μαγνήσιο δείχνει έντονη επιλεκτικότητα για το διάλυμα. Η μέγιστη πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του μαγνησίου στο στερεό Mg(c) είναι 0,77 και η θεωρητική τιμή είναι 0,73.



Σχήμα 8-10α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_0 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

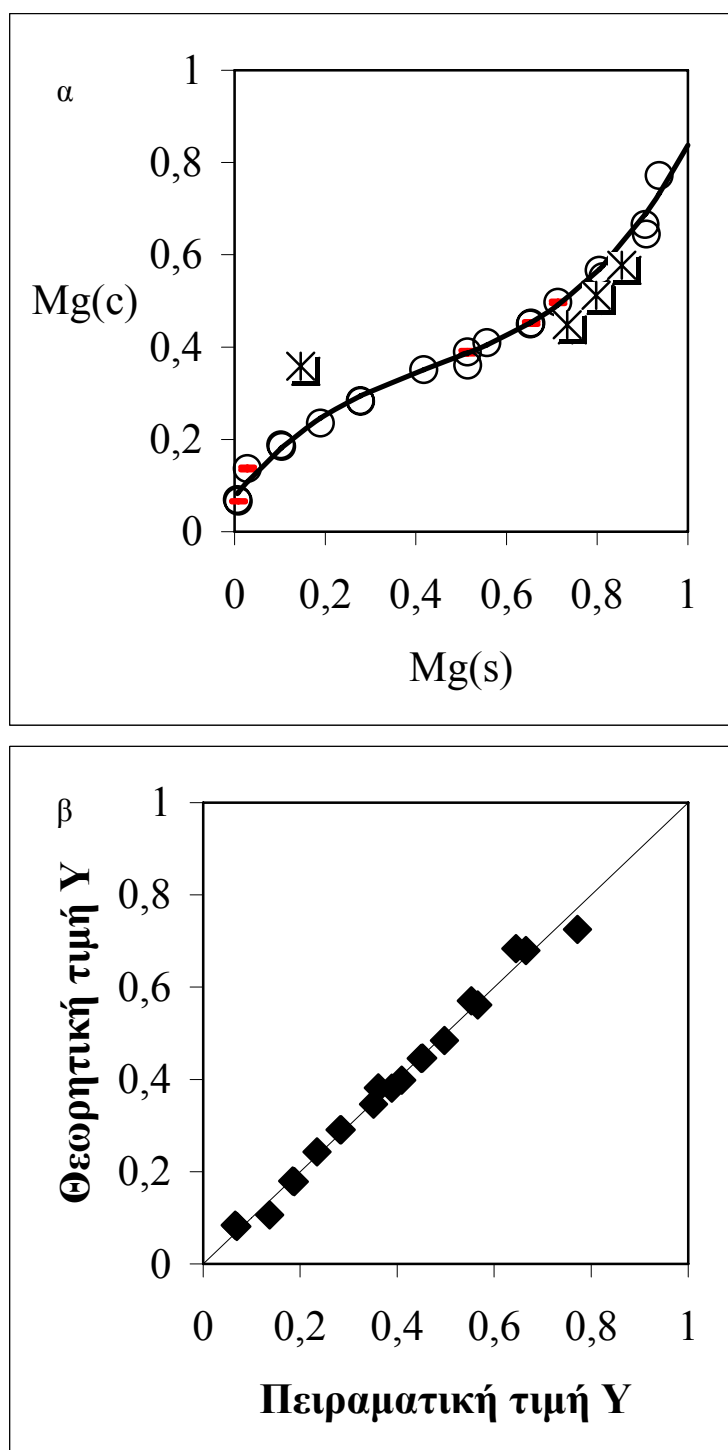
Σχήμα 8-10β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Mg(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Mg(c)$)

Η ισόθερμη καμπύλη περιγράφεται από ένα πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Στον πίνακα 8-3 παρουσιάζονται οι συντελεστές του πολυωνύμου, ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 καθώς και οι βαθμοί ελευθερίας (ανεξάρτητα πειραματικά σημεία). Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι κοντά στην μονάδα (0,99) και στο σχήμα 8-3β φαίνεται η διασπορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών $Mg(c)$. Οι πειραματικές τιμές σχεδόν ταυτίζονται με τις θεωρητικές (οι τιμές πλησιάζουν τη διαγώνιο στο σχήμα 8-11β). Η αβεβαιότητα του προσδιορισμού των τιμών $Mg(c)$ κυμαίνεται έως 2,4% και του προσδιορισμού των τιμών $Mg(s)$ έως 1,7%.

8.3.iii Ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_2

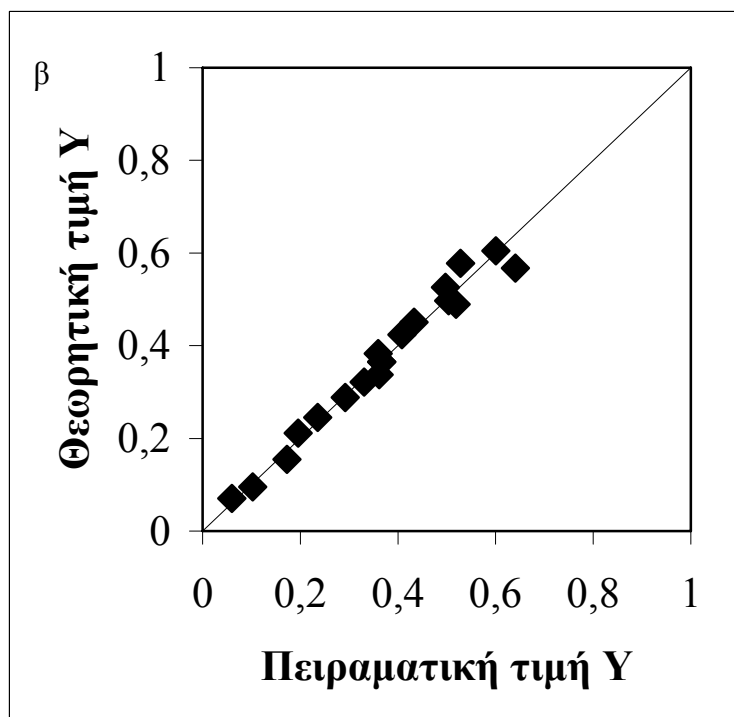
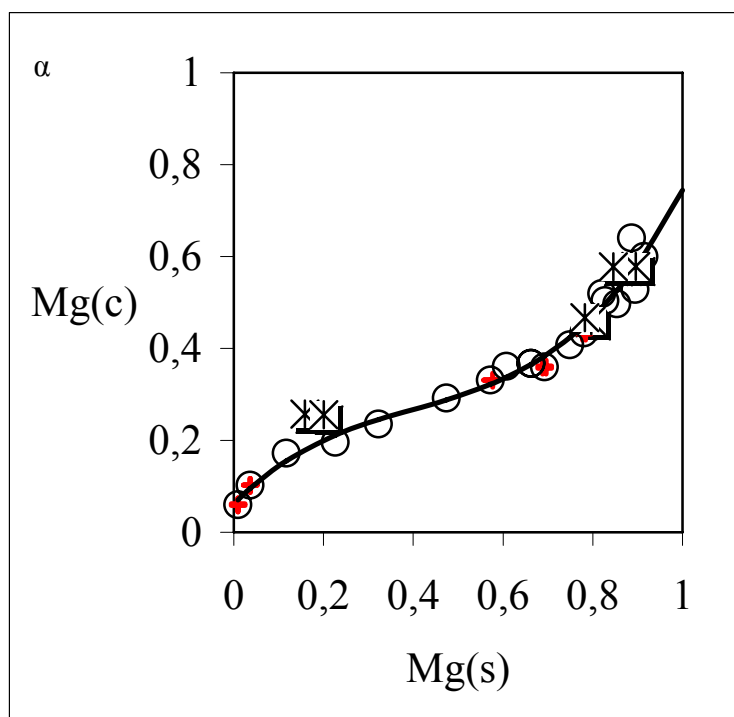
Το δείγμα N_2 αντιστοιχεί σε επεξεργασμένο κλινοπιτόλιθο με ακτινοβολία β και δόση 10^{15} e/cm^2 . Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.12α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη το στερεό παρουσιάζει μικρή επιλεκτικότητα για το Mg^{2+} μέχρι την τιμή $Mg(c)$ περίπου 0,3 ενώ για υψηλότερες τιμές το μαγνήσιο δείχνει έντονη επιλεκτικότητα για το διάλυμα. Η μέγιστη πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του μαγνησίου στο στερεό $Mg(c)$ είναι 0,6 και συμπίπτει με τη θεωρητική τιμή που προέκυψε από την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου. Συγκρίνοντας τις ισόθερμες καμπύλες των δειγμάτων N_0 , N_1 , N_2 για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ παρατηρούμε ότι η καμπύλη δεν έχει αλλάξει μορφή για τα επεξεργασμένα δείγματα με ακτινοβολία β (N_1 , N_2).

Η εξίσωση που εφαρμόστηκε για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης είναι τρίτου βαθμού και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 είναι 0,97 (πίνακας 8-3). Στο σχήμα 8-12β παρατηρείται καλή σύμπτωση μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών $Mg(c)$. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών $Mg(c)$ κυμαίνεται από 0.4% έως 3% ενώ η αβεβαιότητα προσδιορισμού του $Mg(s)$ κυμαίνεται έως 1.7%. Σημειώνεται ότι η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών των ισοδύναμων κλασμάτων στο στερεό και στο διάλυμα για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ για όλα τα δείγματα είναι μικρή (μέγιστη τιμή 3%).



Σχήμα 8-11α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_1 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-11β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Mg(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Mg(c)$)



Σχήμα 8-12α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_2 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

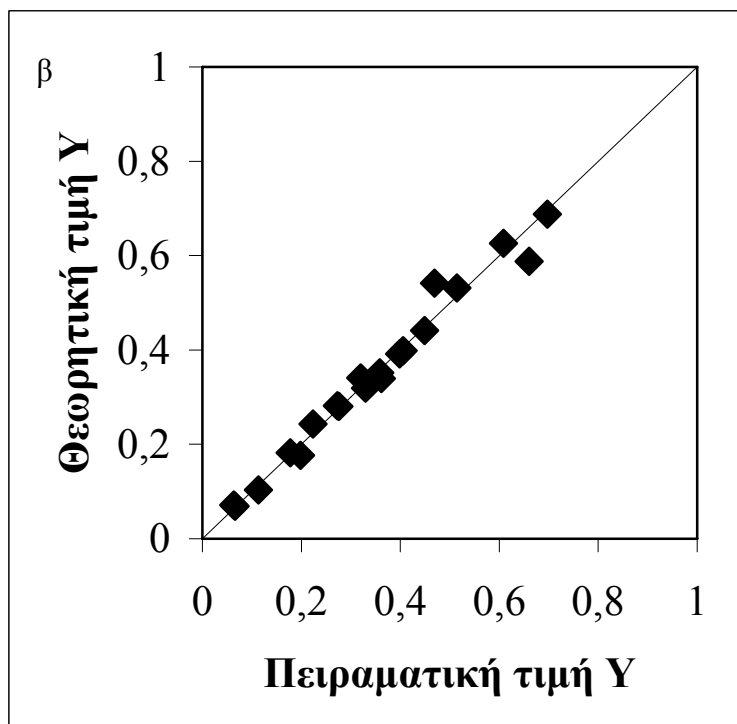
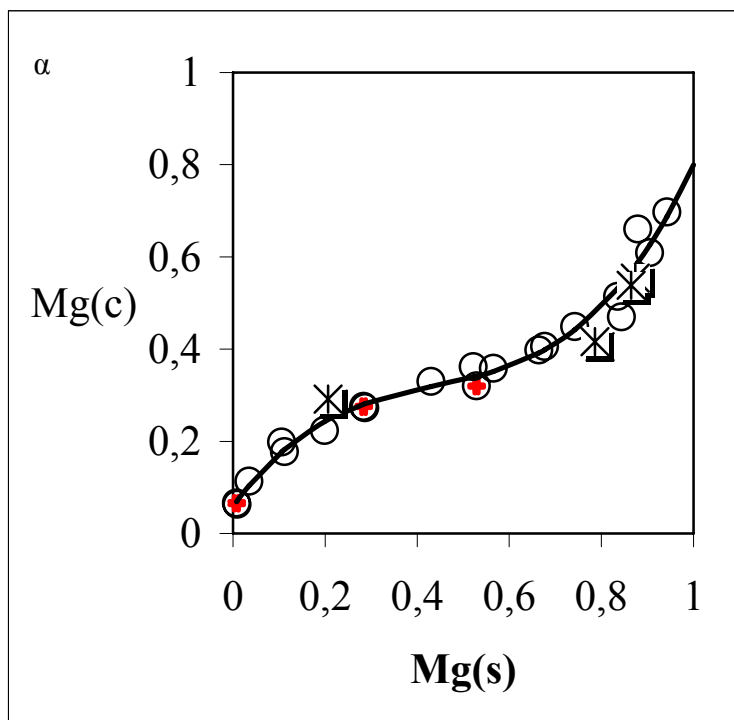
Σχήμα 8-12β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών γ ($Mg(c)$) και θεωρητικών τιμών γ ($Mg(c)$)

Τα παραπάνω οφείλονται στη χαμηλή σχετική απόκλιση μέτρησης του Mg^{2+} και του Na^+ στα διαλύματα ισορροπίας καθώς και στο χαμηλό σφάλμα παραγωγής των αρχικών διαλυμάτων αντίδρασης. Τα πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων του βάρους και του όγκου ήταν ίδια για όλες τις δοκιμές ιοντοανταλλαγής.

8.3.iv Ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_4

Το δείγμα N_4 αντιστοιχεί στον επεξεργασμένο κλινοπιτιλόλιθο με ακτινοβολία γ και δόση 70Mrad. Η ισόθερμη καμπύλη παρουσιάζεται στο σχήμα 8.13α. Η ιοντοανταλλαγή παρουσιάζει αντιστρεψιμότητα και μπορούν να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές παράμετροι. Όπως παρατηρείται στην ισόθερμη καμπύλη, το στερεό παρουσιάζει μικρή επιλεκτικότητα για το Mg^{2+} μέχρι τη τιμή $Mg(c)$ 0,3, ενώ για υψηλότερες τιμές $Mg(c)$ το μαγνήσιο δείχνει έντονη επιλεκτικότητα για το διάλυμα. Η μέγιστη πειραματική τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του μαγνησίου στο στερεό $Mg(c)$ είναι 0,69 και συμπίπτει με τη θεωρητική τιμή που προέκυψε από την εφαρμογή στατιστικού μοντέλου. Συγκρίνοντας τις ισόθερμες καμπύλες του δείγματος N_4 με αυτές των υπόλοιπων δειγμάτων N_0 , N_1 , N_2 για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow Na^+$ παρατηρούμε ότι η καμπύλη δεν έχει αλλάξει μορφή και παραμένει όμοια για όλα τα δείγματα κλινοπιτιλόλιθου (φυσικό και επεξεργασμένο).

Στο σχήμα 8-13β παρατηρείται σύμπτωση μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών $Mg(c)$. Το στατιστικό μοντέλο που εφαρμόστηκε για την περιγραφή της ισόθερμης καμπύλης είναι εξίσωση πολωνύμου τρίτου βαθμού. Στον πίνακα 8-3 παρουσιάζονται οι συντελεστές του πολωνύμου καθώς και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (0,98). Στο σχήμα 8-13β παρουσιάζεται καλή σύμπτωση μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών $Mg(c)$. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού της τιμής $Mg(c)$ είναι 2,4% και της τιμής $Mg(s)$ είναι 1,7%. Παρατηρούμε ότι και στο δείγμα N_4 το σχετικό σφάλμα προσδιορισμού των πειραματικών σημείων της ισόθερμης καμπύλης είναι μικρότερο από 5% και θεωρείται ικανοποιητικό.



Σχήμα 8-13α. Ισόθερμη καμπύλη ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4 . Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά σημεία και οι αστερίσκοι σε αντίστροφα πειράματα. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-13β. Διάγραμμα διασποράς πειραματικών τιμών y ($Mg(c)$) και θεωρητικών τιμών y ($Mg(c)$)

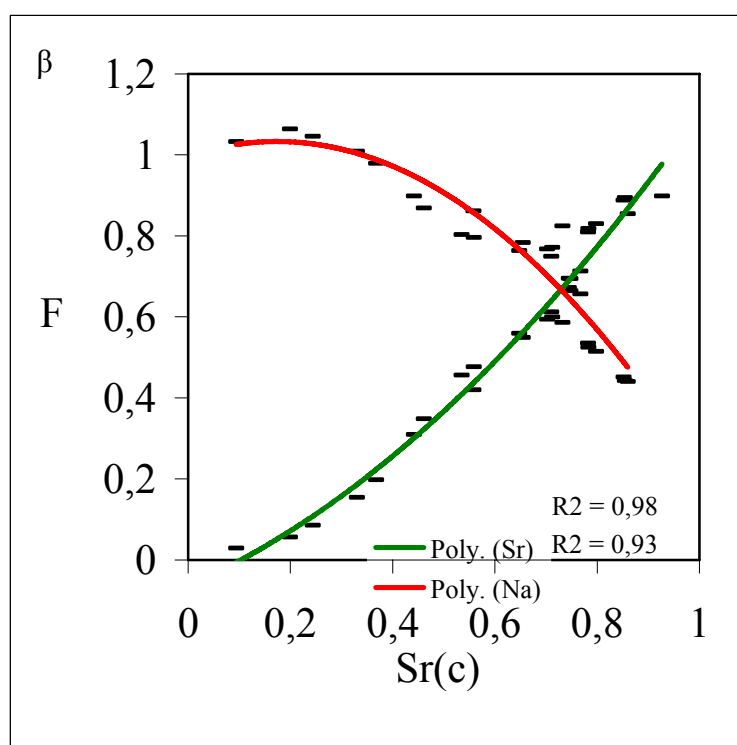
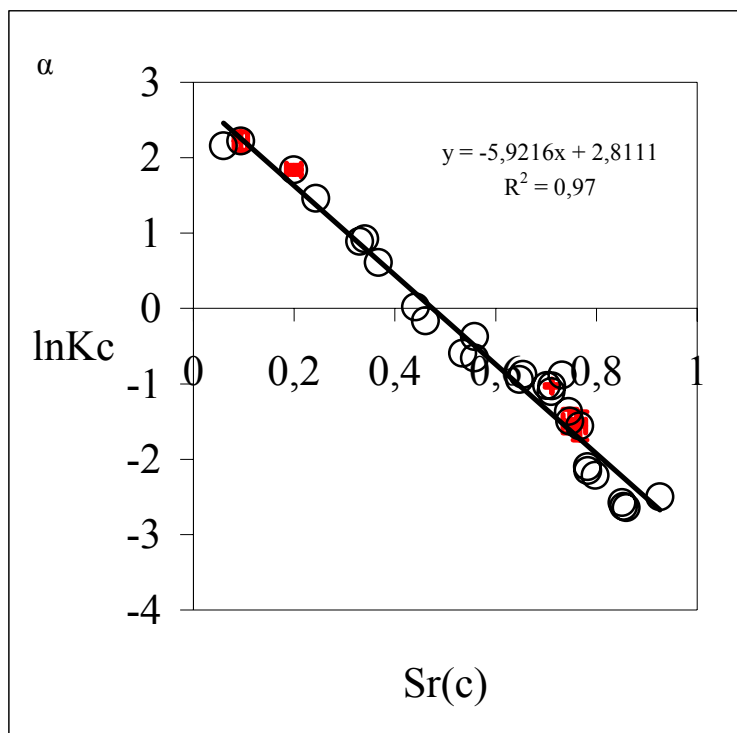
Πίνακας 8-3 Αποτελέσματα από την στατιστική ανάλυση των μοντέλων που περιγράφουν την

ισόθερμη καμπύλη για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$

	N_0	N_1	N_2	N_4
Συντελεστές				
$y=ax^3+bx^2+cx+d$	α: 1,480 β: -1,951 γ: 1,089 δ: 0,055	α: 1,523 β: -1,982 γ: 1,216 δ: 0,073	α: 1,460 β: -1,763 γ: 0,985 δ: 0,062	α: 2,027 β: -2,661 γ: 1,375 δ: 0,059
Συντελεστής προσδιορισμού R^2	0,96	0,99	0,97	0,98
Βαθμοί ελευθερίας	20	20	19	20

8.4 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι υπολογίστηκαν για τα δυαδικά συστήματα $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που υπολογίστηκαν είναι οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στο κεφάλαιο της ιοντοανταλλαγής των μονοσθενών στοιχείων. Για τον υπολογισμό των παραπάνω θερμοδυναμικών παραμέτρων έγινε κανονικοποίηση των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος Ac διαιρώντας με την μέγιστη τιμή Ac_{max} . Η Ac_{max} που χρησιμοποιήθηκε για την κανονικοποίηση είναι αυτή που προσδιορίστηκε από το στατιστικό μοντέλο που εφαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα. Ο προσδιορισμός της πειραματικής τιμής Ac_{max} περιέχει υψηλή πιθανότητα σφάλματος λόγω των μικρών συγκεντρώσεων Na^{+} που θα πρέπει να προσδιοριστούν μέσα σε ένα διάλυμα περίσσειας Sr^{2+} . Η τιμή της Ac_{max} είναι κρίσιμη εφόσον μικρές διαφορές στην τιμή αυτή επιφέρει σημαντικές μεταβολές στον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας και της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG^0 (Loizidou 1982). Τα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας και των ενεργοτήτων των ιόντων στο στερεό αναφέρονται σε κανονικοποιημένες (normalized) τιμές.



Σχήμα 8-14α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_0 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-14β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Sr^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_0 .

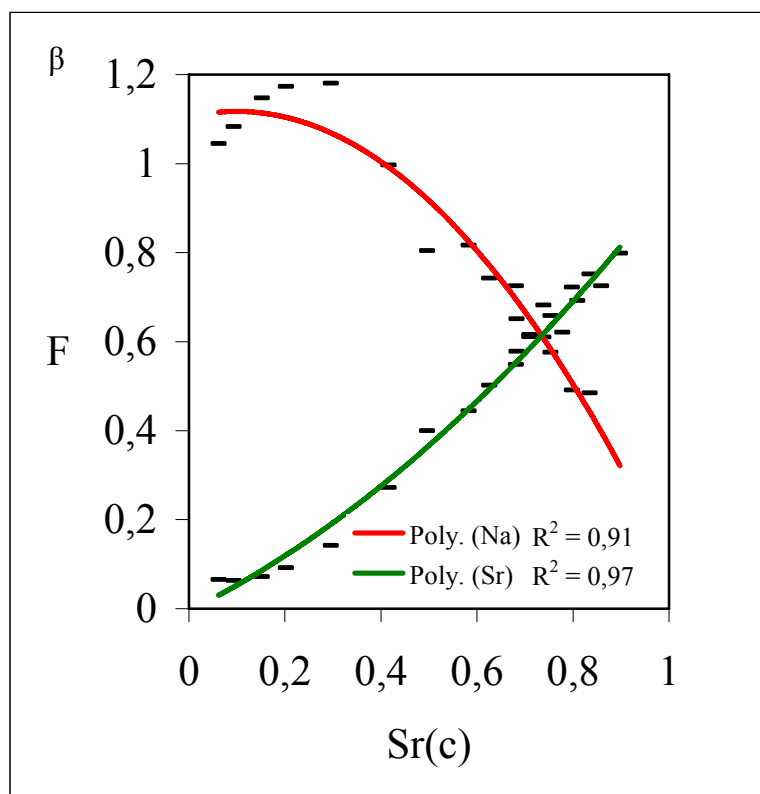
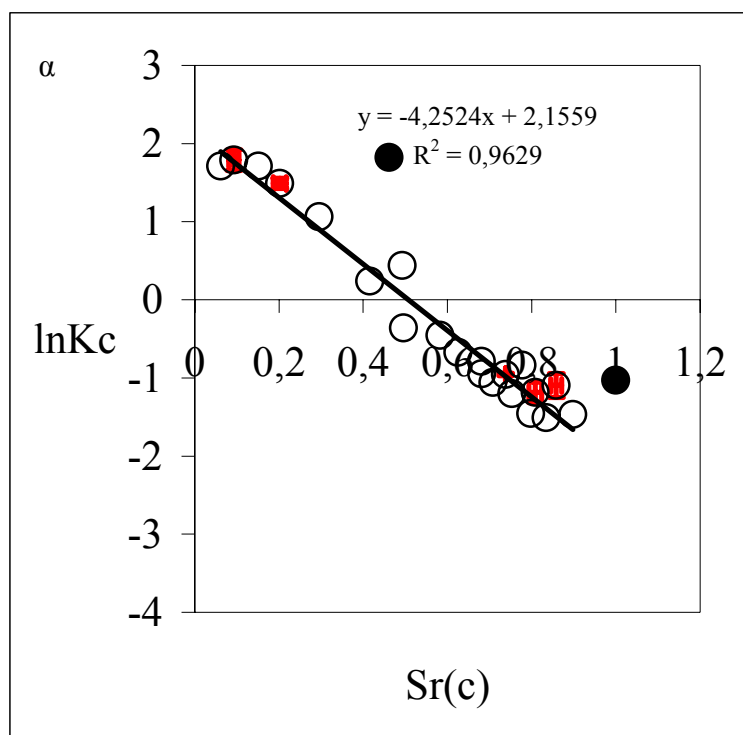
Ο υπολογισμός του συντελεστή Kielland και των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων στο στερεό έγινε λαμβάνοντας υπόψη τις κανονικοποιημένες τιμές των ισοδύναμων κλασμάτων των ιόντων στο στερεό και στο διάλυμα.

Στο σχήμα 8-14α παρουσιάζεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας Kielland με το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό για το δείγμα N_0 (φυσικός κλινοπτιλόλιθος). Η μορφή της καμπύλης του συντελεστή Kielland (σχήμα 8-14α) περιγράφεται ικανοποιητικά με μία ευθεία με συντελεστή προσδιορισμού R^2 0,97. Η επιλεκτικότητα του Sr για το στερεό μειώνεται καθώς αυξάνεται το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό. Το σχετικό σφάλμα προσδιορισμού κυμαίνεται από 1,5% έως 12% για τα σημεία που βρίσκονται στα χαμηλότερα σημεία της καμπύλης (τιμές Sr(c) μεγαλύτερες από 0,7). Στα παραπάνω σημεία το σφάλμα παρασκευής του αρχικού διαλύματος με Na^+ ήταν υψηλότερο από τα υπόλοιπα πειραματικά σημεία γεγονός που αυξάνει την αβεβαιότητα προσδιορισμού του σημείου. Στο σχήμα 8-14β παρουσιάζονται οι ενεργότητες των ιόντων στο στερεό οι οποίες περιγράφονται από πολυωνυμικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού. Η ενεργότητα των ιόντων Na^+ στο στερεό μειώνεται καθώς το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} αυξάνεται.

Στο σχήμα 8-15α παρουσιάζεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας Kielland με το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό για το δείγμα N_1 (επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία β 10^{12} e/cm²). Η καμπύλη του συντελεστή της επιλεκτικότητας Kielland περιγράφεται από μία ευθεία όπως και στο δείγμα N_0 . Η σχετική απόκλιση του προσδιορισμού των τιμών του συντελεστή Kielland (lnKc) κυμαίνεται από 1,7% έως 14%. Την υψηλότερη απόκλιση έχουν τα σημεία στα άκρα της καμπύλης για λόγους που ήδη έχουν περιγραφεί. Στο σχήμα 8-15β παρουσιάζεται η ενεργότητα των ιόντων στο στερεό. Οι καμπύλες που περιγράφουν την μεταβολή της ενεργότητας και για τα δύο ιόντα είναι πολυωνυμικές εξισώσεις. Η ενεργότητα των ιόντων Na^+ στο στερεό μειώνεται και του Sr^{2+} αυξάνεται καθώς το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό αυξάνεται.

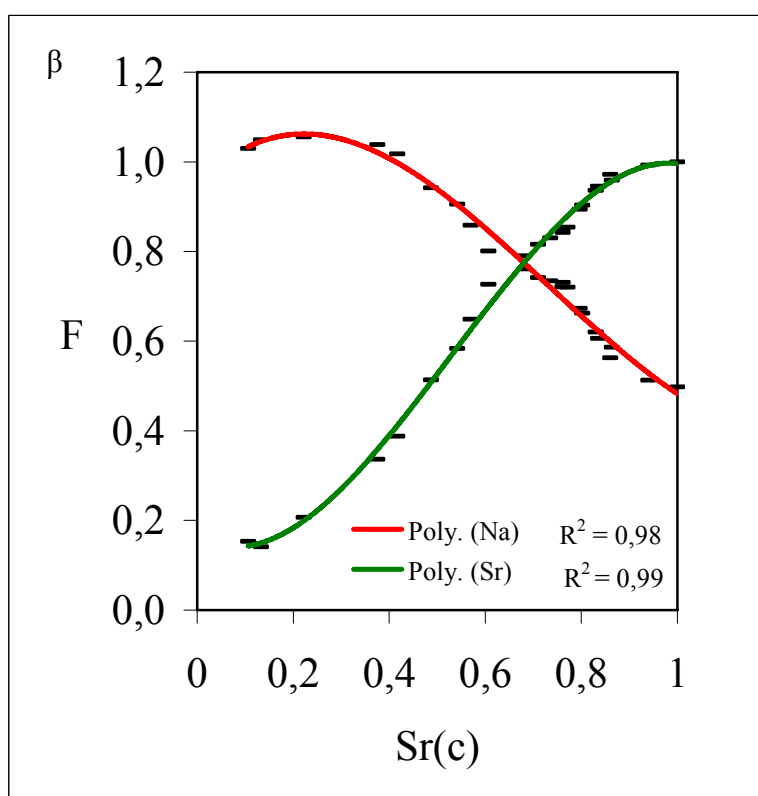
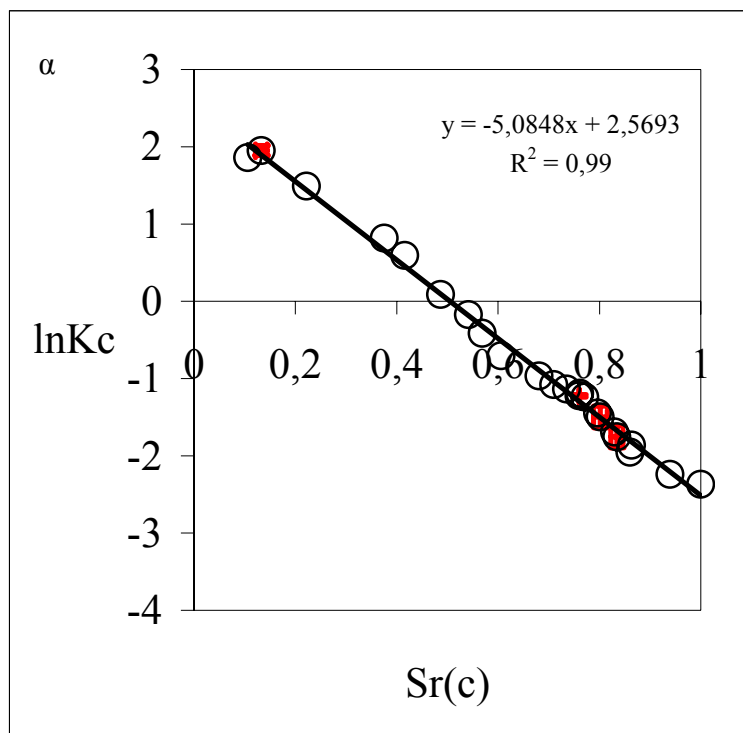
Στο σχήμα 8-16α παρουσιάζεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας Kielland με το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό για το δείγμα N_2 (επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm²). Η καμπύλη του συντελεστή της επιλεκτικότητας Kielland περιγράφεται από μία ευθεία ομοίως με τα δείγματα N_0 και

N₁. Ο συντελεστής επιλεκτικότητας μειώνεται σταθερά καθώς αυξάνεται το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό.



Σχήμα 8-15α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_1 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Οι μαύροι κύκλοι είναι σημεία που δεν συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό της γραμμής τάσης.

Σχήμα 8-15β. Διάγραμμα μεταβολής συντελεστή ενεργότητας ιόντων Sr^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_1 .



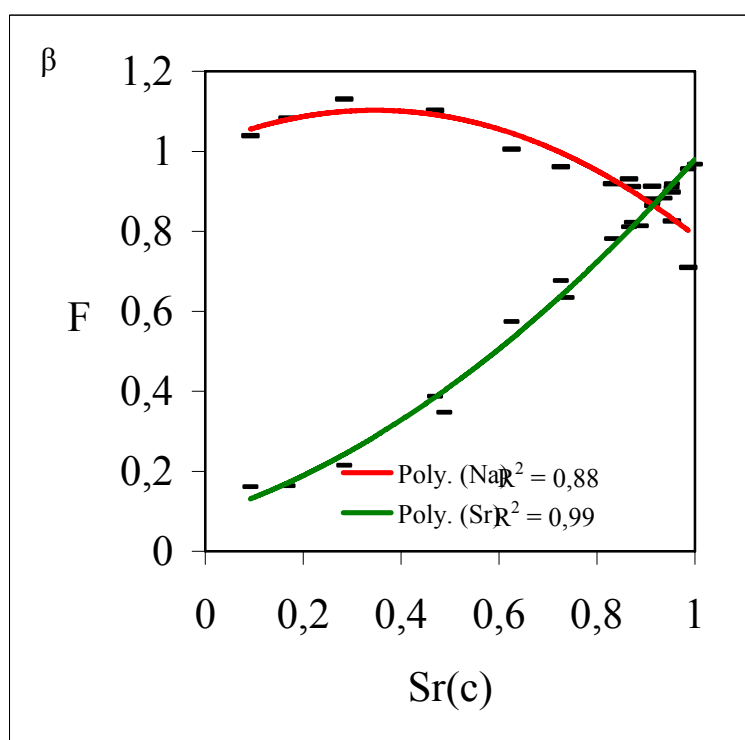
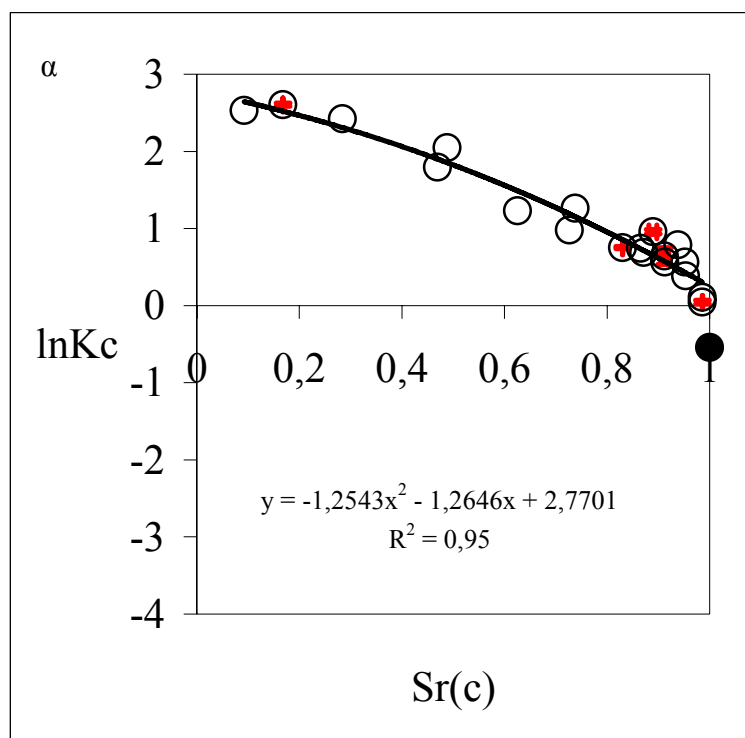
Σχήμα 8-16α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_2 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-16β. Διάγραμμα μεταβολής συντελεστή ενεργότητας ιόντων Sr^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_2 .

Η αβεβαιότητα προσδιορισμού του συντελεστή Kielland κυμαίνεται από 1,3% έως 8%. Στο σχήμα 8-16β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων στο στερεό. Η μεταβολή της ενεργότητας των ιόντων περιγράφεται με ένα πολυώνυμο τρίτου βαθμού και οι συντελεστές προσδιορισμού των εξισώσεων είναι κοντά στη μονάδα (0,98 και 0,99 για το Na^+ και Sr^{2+} αντίστοιχα).

Για το δείγμα N_3 δεν πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη διότι το σύστημα θεωρείται μη αντιστρεπτό. Έτσι η εξέλιξη της αντίδρασης δεν οφείλεται στη θερμοδυναμική του φαινομένου αλλά σε άλλους φυσικούς παράγοντες όπως εγκλωβισμός ιόντων σε διάφορες θέσεις. Επιπλέον ο αριθμός των πειραματικών σημείων θεωρείται μικρός για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων ως προς την θερμοδυναμική κατάσταση του φαινομένου. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, πραγματοποιήθηκε η δοκιμή της ιοντοανταλλαγής ώστε να έχουμε μια ένδειξη της μορφής της ισόθερμης καμπύλης που μπορεί να μας οδηγήσει σε συμπεράσματα ως προς την επίδραση της αύξησης της δόσης της ακτινοβολίας β στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής.

Στο σχήμα 8-17α παρουσιάζεται η καμπύλη του συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland για τον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ 70 Mrad. Στην παραπάνω καμπύλη εφαρμόστηκε εξίσωση 2^{00} βαθμού σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα που οι καμπύλες περιγράφηκαν με ευθεία γραμμή. Η επιλεκτικότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται το ισοδύναμο κλάσμα του Sr^{2+} στο στερεό. Η σχετική απόκλιση του προσδιορισμού των τιμών του συντελεστή Kielland ($\ln K_c$) κυμαίνεται από 1% έως 14%. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις τιμές των σχετικών αποκλίσεων έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω και ισχύουν για όλες τις καμπύλες του συντελεστή επιλεκτικότητας της ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$. Ο μαύρος κύκλος στο σχήμα 8-17α είναι πειραματικό σημείο το οποίο δεν συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό των συντελεστών της εξίσωσης που περιγράφει την καμπύλη του συντελεστή Kielland. Το παραπάνω πειραματικό σημείο παρουσιάζει απόκλιση από το στατιστικό μοντέλο εξαιτίας των υψηλών σφαλμάτων που εμπλέκονται στον προσδιορισμό των σημείων στα άκρα των καμπυλών. Στο σχήμα 8-17β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων στο στερεό.



Σχήμα 8-17α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland (K(c)) για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N₄. Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος. Ο μαύρος κύκλος είναι σημεία που δεν συμπεριλαμβάνονται στον υπολογισμό της γραμμής τάσης.

Σχήμα 8-17β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Sr^{2+} και Na^+ στο δείγμα N₄.

Στον πίνακα 8-4 παρουσιάζεται τα η θερμοδυναμική σταθερά K_a , η ελεύθερη ενέργεια ΔG (kjoule) της ιοντοανταλλαγής όπως προσδιορίστηκαν από τη θερμοδυναμική ανάλυση. Παρατηρούμε μείωση της ελεύθερης ενέργειας (αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης) στα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β. Επίσης το δείγμα N_4 που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία γ δείχνει μεγαλύτερη μείωση της τιμής της ελεύθερης ενέργειας με αποτέλεσμα να αυξάνει πολύ ο «αυθορμητισμός» της αντίδρασης.

Για το δείγμα N_4 έχει παρατηρηθεί και για την ιοντοανταλλαγή στα μονοσθενή στοιχεία ($K^{2+} \rightarrow Na^+$ $Cs^+ \rightarrow Na^+$, βλέπε προηγούμενο κεφάλαιο) μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας και κατά συνέπεια της ελεύθερης ενέργειας, με αποτέλεσμα την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης. Το ίδιο παρατηρείται και για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$. Επίσης στα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β παρατηρείται αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης όπως και στην ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$.

Πίνακας 8-4 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$

Δείγμα	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$ (kjoule)
N_0	-1,15	2,85
N_1	-0,99	2,40
N_2	-0,97	2,41
N_4	0,72	-1,78

Στον πίνακα 8-5 παρουσιάζονται θερμοδυναμικά αποτελέσματα από άλλους συγγραφείς για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$. Παρατηρούμε ότι υπάρχει ταύτιση μεταξύ των τιμών των Pabalan και Bertetti (1999) και των θερμοδυναμικών παραμέτρων που υπολογίζονται στην παρούσα εργασία για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$ στον φυσικό κλινοπιλόλιθο. Οι διαφορές που παρατηρούνται βιβλιογραφικά οφείλονται κυρίως σε δύο λόγους. α) στο διαφορετικό μοντέλο υπολογισμού των ενεργειών των ιόντων στο διάλυμα β) στο διαφορετικό τύπο κλινοπιλολίθου (για παράδειγμα διαφορετικός λόγος Si/Al).

Οι εξισώσεις προσδιορισμού της ενεργότητας των ιόντων στο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία ακολουθούν τη θεωρία των Debye και Huckel και έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο της ισορροπίας της ιοντοανταλλαγής (κεφάλαιο 3). Οι παραπάνω εξισώσεις εφαρμόζονται με ακρίβεια για διαλύματα με ιοντική ισχύ $I < 0,1$. Για υψηλότερες τιμές της ιοντικής ισχύος έχει τροποποιηθεί η εξίσωση των Debye και Huckel προσθέτοντας όρους που λαμβάνουν υπόψη φαινόμενα που συμβαίνουν σε πυκνά διαλύματα όπου τα ιόντα βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους (Short range forces) (Pitzer 1991). Οι παραπάνω εξισώσεις ισχύουν για ιοντική ισχύ μεγαλύτερη από 0,1 (για παράδειγμα θαλασσινό νερό). Στη παρούσα διατριβή τα διαλύματα είναι αραιά και οι εξισώσεις των Debye και Huckel έρχονται σε ικανοποιητική ταύτιση με αυτές του Pitzer.

Ο τύπος του κλινοπιτολίθου επηρεάζει τις θερμοδυναμικές παραμέτρους κυρίως με τον λόγο Si/Al. Ο παραπάνω λόγος επηρεάζει την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του ζεολίθου (μέσω του φορτίου δομής). Επιπλέον οι ανωμαλίες στη δομή του κλινοπιτολίθου που οφείλονται στο περιβάλλον γένεσης μπορούν να επηρεάσουν τις θερμοδυναμικές παραμέτρους. Σαν παράδειγμα αναφέρονται οι προσμίξεις στοιχείων (impurities) σε κενά του κρυσταλλικού πλέγματος (interstitial) καθώς και ανωμαλίες στη κρυσταλλική δομή (dislocations) (Jastrebski, 1987). Τα παραπάνω μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικές τιμές της CEC για τον κλινοπιτολίθο από διαφορετικά περιβάλλοντα γένεσης. Οι Cerri et al. (2002) παρατηρούν ότι δεν συμπίπτουν οι πειραματικές τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας με τη θεωρητική που προκύπτει από το χημικό τύπο και αποδίδουν τις διαφορές σε φαινόμενα κρυσταλλικών ατελειών. Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα των Langella et al. (2000). Επίσης η κανονικοποίηση των τιμών $Sr(c)$ μπορεί να μεταβάλλει τις τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων ανάλογα την τιμή $Sr(c)_{max}$ (Loizidou 1982). Ο προσδιορισμός της τιμής $Sr(c)_{max}$ υπολογίζεται από το στατιστικό μοντέλο όταν θέσουμε $Sr(s)=1$.

Πίνακας 8-5 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα από την διεθνή βιβλιογραφία για την ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$ σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο

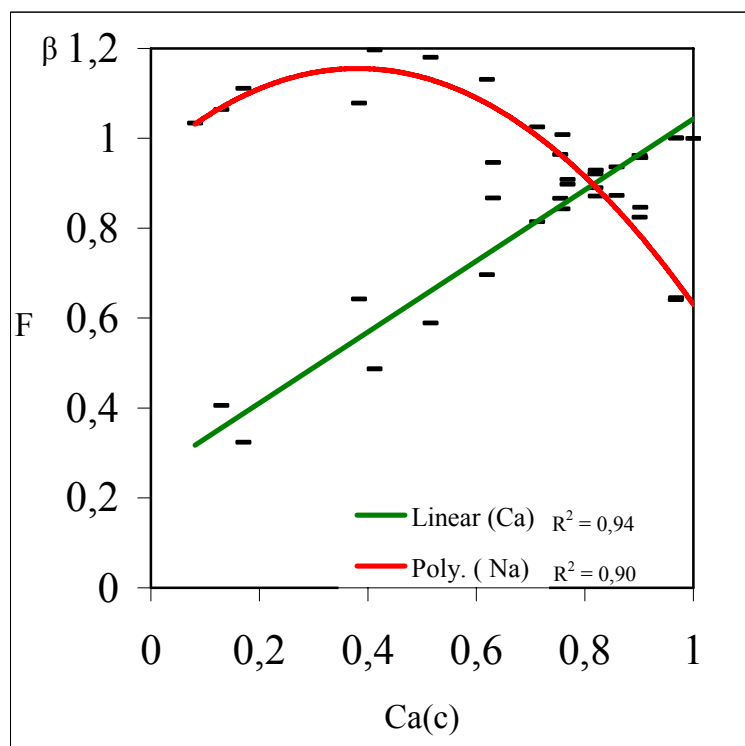
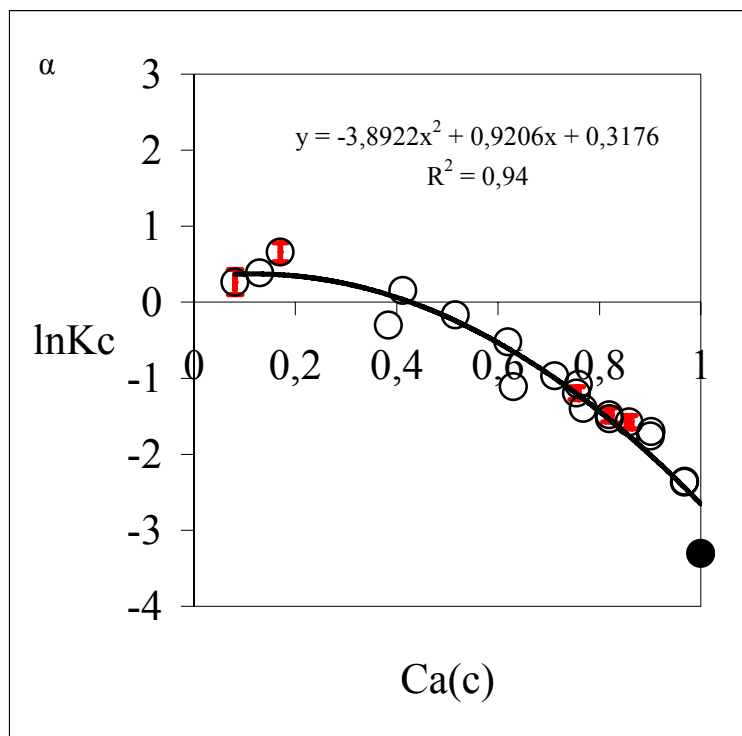
Βιβλιογραφική αναφορά και συνθήκες ιοντοανταλλαγής	Σταθερά ισορροπίας lnKa	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$ (kjoule)
Chelishchev et al. (1973) T=295 K	1,19	-2,92
Pabalan and Bertetti (1999) T=298 K, CEC =2,04 meq/gr	-1,14	2,83
Ames (1964b) T=298 K, CEC=1,7 meq/gr	0,255	-0,632

8.5 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_4

Υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι για το δυαδικό σύστημα $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_4 . Το δείγμα N_2 εξαιρέθηκε διότι η ιοντοανταλλαγή δεν είναι αντιστρεπτή (σχήμα 8-8α). Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που υπολογίστηκαν είναι οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται και στην ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$. Για τον υπολογισμό τους έγινε κανονικοποίηση των τιμών του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος Ac διαιρώντας με τη μέγιστη τιμή Ac max. Τα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας και των ενεργοτήτων των ιόντων στο στερεό αναφέρονται σε κανονικοποιημένες (normalized) τιμές. Ο υπολογισμός του συντελεστή επιλεκτικότητας και των συντελεστών των ενεργοτήτων των ιόντων στο στερεό έγινε με την χρήση των κανονικοποιημένων τιμών των ισοδύναμων κλασμάτων των ιόντων Ac και Bc.

Στο σχήμα 8-18α παρατηρούμε τον συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για το δείγμα N_0 . Ο συντελεστής επιλεκτικότητας μειώνεται με αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος στο ζεόλιθο. Η καμπύλη περιγράφεται με μία πολυωνυμική εξίσωση δευτέρου βαθμού. Η αβεβαιότητα του προσδιορισμού των πειραματικών σημείων του συντελεστή επιλεκτικότητας είναι 5% για τα σημεία που βρίσκονται στις τιμές 0,7-0,8 Ca(c) ενώ για τα σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης η αβεβαιότητα είναι υψηλή έως και 50%. Λόγω των παραπάνω προσδιορίστηκαν τρία πειραματικά σημεία για την περιοχή της

καμπύλης με τιμές μικρότερες από 0,2 Ca(c). Η απόλυτη απόκλιση των τιμών LnKc κάτω από τις τιμές 0,2 Ca(c) είναι μικρή (0,16) αλλά η σχετική απόκλιση είναι υψηλή λόγω των χαμηλών τιμών LnKc. Στο σχήμα 8-18α ο μαύρος κύκλος είναι πειραματικό σημείο που απορρίφθηκε από τον υπολογισμό της εξίσωσης που περιγράφει την μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας



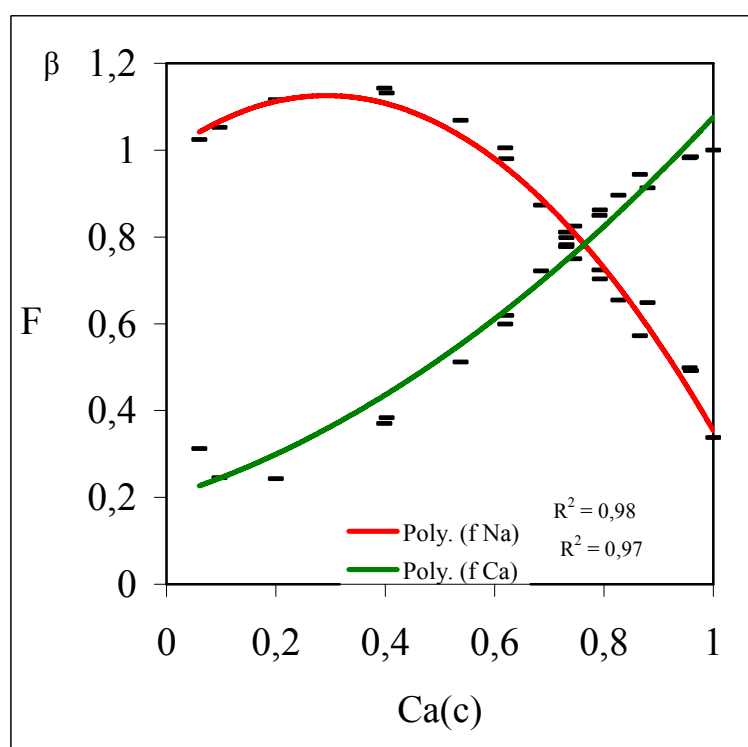
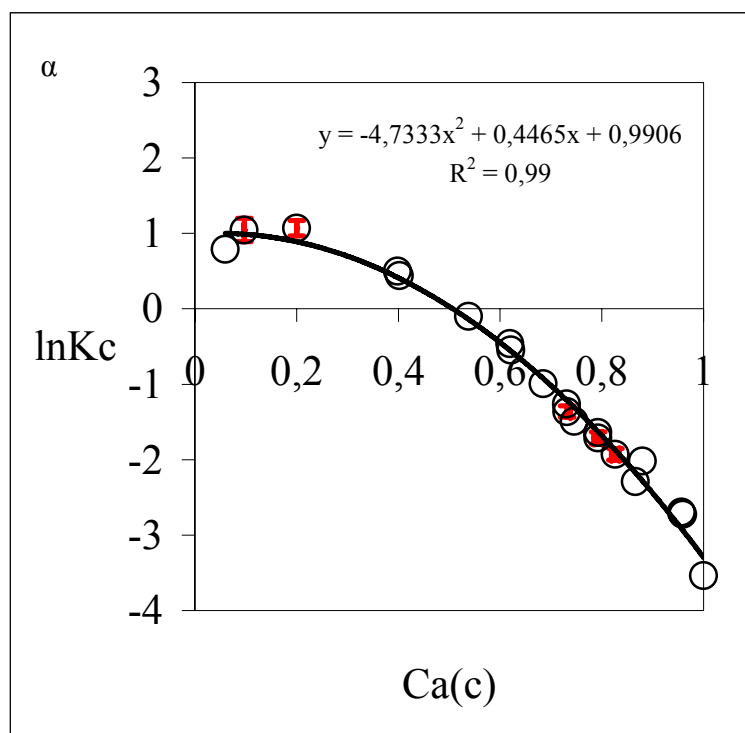
Σχήμα 8-18α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_0 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-18β. Διάγραμμα μεταβολής συντελεστή ενεργότητας ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_0 .

Στο σχήμα 8-18β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} στο στερεό. Η ενεργότητα των ιόντων Ca^{2+} περιγράφεται με ένα πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού ενώ των ιόντων Na^{+} με ένα μία ευθεία. Η διασπορά των σημείων της ενεργότητας των ιόντων Ca^{2+} στο στερεό μας δίνει μια μέτρια ταύτιση της εξίσωσης και των πειραματικών σημείων ($R^2=0,90$). Θεωρείται πιθανό τα σφάλματα του προσδιορισμού των παραπάνω πειραματικών σημείων να μεταβάλουν τελικά το πολυώνυμο (που συνήθως περιγράφει τη μεταβολή της ενεργότητας του ιόντος σε στερεό) σε ευθεία.

Στο σχήμα 8-19α παρατηρείται η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για το δείγμα N_1 . Ο συντελεστής επιλεκτικότητας μειώνεται με την αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος. Η καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά σημεία είναι πολυώνυμο δευτέρου με συντελεστή προσδιορισμού κοντά στη μονάδα (0,99). Η απόλυτη απόκλιση στο προσδιορισμό των πειραματικών τιμών LnK_c παρουσιάζεται στο ίδιο σχήμα με κόκκινες μπάρες. Οι σχετικές αποκλίσεις κυμαίνονται από 4 έως 14%. Όπως παρατηρούμε το ποσοστό της αβεβαιότητας είναι ελαττωμένο σε σχέση με την αβεβαιότητα στο δείγμα N_0 ειδικά για τα σημεία με τιμές χαμηλότερες από 0,2 Ca(c). Τα παραπάνω οφείλονται στο γεγονός ότι οι τιμές LnK_c για το δείγμα N_1 στην συγκεκριμένη περιοχή της καμπύλης είναι υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές για το δείγμα N_0 .

Στο σχήμα 8-19β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} στο στερεό για το δείγμα N_1 . Η μεταβολή του συντελεστή ενεργότητας περιγράφεται με πολυωνυμική εξίσωση δευτέρου βαθμού και για τα δύο ιόντα. Οι συντελεστές προσδιορισμού δείχνουν καλή ταύτιση των πειραματικών σημείων με την εξίσωση που περιγράφει την μεταβολή. Ο συντελεστής ενεργότητας του Ca^{2+} στο στερεό αυξάνεται με την αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό, ενώ για το Na^{+} έχουμε μείωση του συντελεστή ενεργότητας με αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος. Τα παραπάνω δικαιολογούνται εφόσον αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος του Ca^{2+} σημαίνει αύξηση στην πλήρωση των ανταλλάξιμων θέσεων στο στερεό από ιόντα Ca^{2+} και ταυτόχρονη μείωση του αριθμού των ιόντων του Na^{+} .



Σχήμα 8-19α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_1 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-19β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_1 .

Στο σχήμα 8-21α παρουσιάζεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4 . Η εξίσωση που προέκυψε από την περιγραφή της καμπύλης μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων είναι πολυώνυμο δευτέρου βαθμού με καλή ταύτιση ως προς τα πειραματικά δεδομένα ($R^2=0,95$). Οι σχετικές αποκλίσεις για τον προσδιορισμό των $LnKc$ κυμαίνονται από 2,6 έως 11%. Ο συντελεστής επιλεκτικότητας μειώνεται καθώς πληρώνονται οι θέσεις ιοντοανταλλαγής από ιόντα Ca^{2+} . Ο μαύρος κύκλος στο σχήμα 8-21α αντιστοιχεί σε πειραματικό σημείο που δεν συμπεριλήφθηκε στον υπολογισμό της εξίσωσης τάσης. Όπως έχει αναφερθεί ότι στοιχεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης περιέχουν υψηλές πιθανότητες σφάλματος και είναι συνήθης η υψηλή απόκλιση τους από την εξίσωση τάσης που εφαρμόζεται.

Στο σχήμα 8-21β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} για το δείγμα N_4 . Οι μεταβολές των συντελεστών ενεργότητας περιγράφονται από πολυώνυμο δευτέρου βαθμού και για τα δύο ιόντα με συντελεστές προσδιορισμού κοντά στην μονάδα (ταύτιση των πειραματικών σημείων με την πολυωνυμική εξίσωση).

Στον πίνακα 8-6 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$. Παρατηρούμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ελαττώνεται με την επεξεργασία του κλινοπιτολίθου με ακτινοβολία β (δείγμα N_1). Για το δείγμα N_2 δεν υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι λόγω μη αντιστρεψιμότητας του συστήματος. Όπως παρατηρούμε από την ισόθερμη καμπύλη του δείγματος N_2 η επιλεκτικότητα του Ca^{2+} αυξάνεται για τις υψηλότερες τιμές του $Ca(c)$ (πάνω από 0,6) αλλά το σύστημα δεν είναι αντιστρέψιμο. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η επεξεργασία με ακτινοβολία β επηρεάζει την αντίδραση ιοντοανταλλαγής με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η ανταλλαγή των ιόντων Na^{+} από ιόντα Ca^{2+} στο στερεό.

Πίνακας 8-6 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_4

Δείγμα	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$ (kjoule)
N_0	-1,51	3,74
N_1	-1,36	3,38
N_4	-1,51	3,74

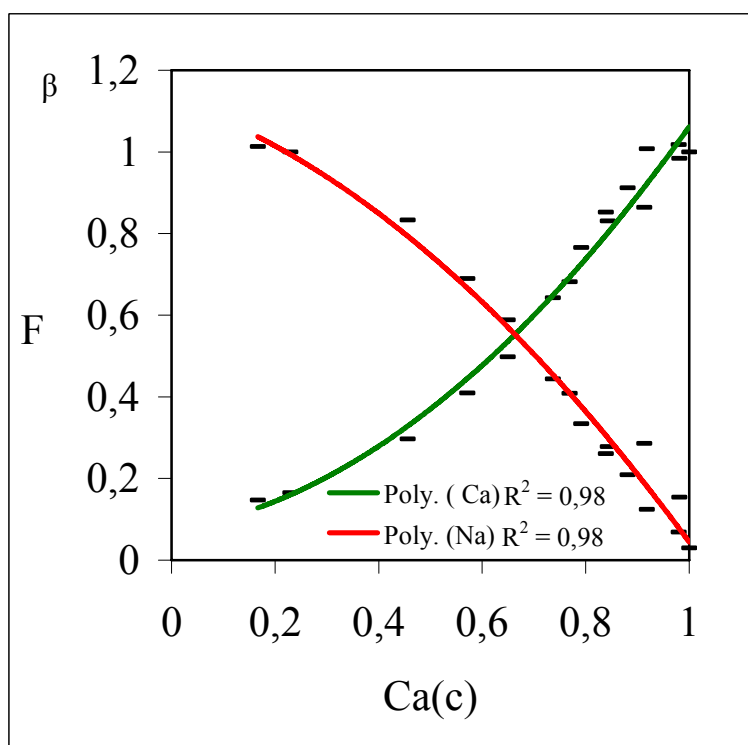
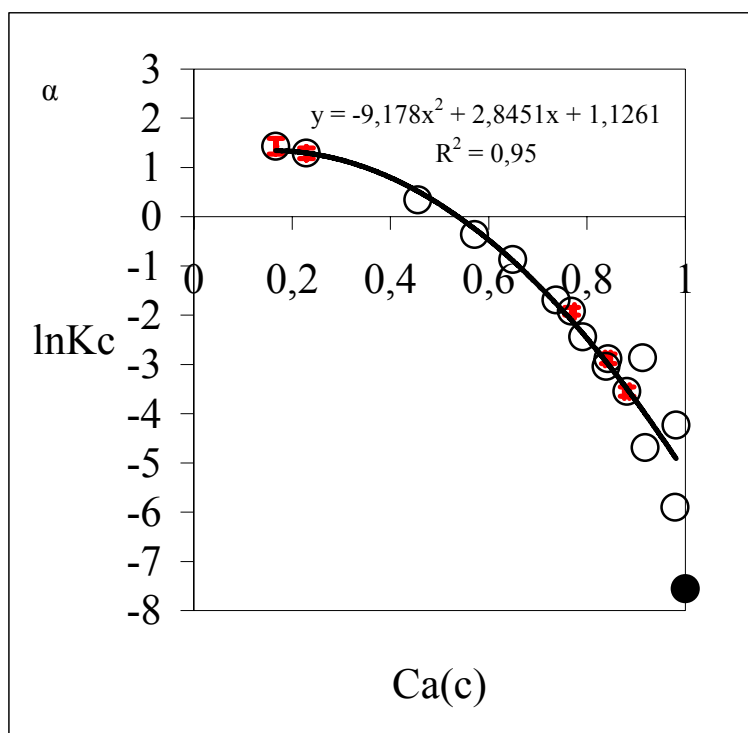
Πίνακας 8-7 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα από την διεθνή βιβλιογραφία για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$ σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο

Βιβλιογραφική αναφορά και συνθήκες ιοντοανταλλαγής	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$ (kjoule)
Pabalan (1994)		
T=298 K, CEC =2,04 meq/gr	-1,65	4,09
Ames (1964b)		
T=298 K, CEC=1,7 meq/gr	-0,161	0,400

Στο δείγμα N_4 παρατηρούμε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι όμοια με το φυσικό δείγμα N_0 . Η επεξεργασία με ακτινοβολία γ και δόση 70 Mrad δεν επηρεάζει την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$.

Στον πίνακα 8-7 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα από τη διεθνή βιβλιογραφία για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na$ σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο. Παρατηρούμε ότι τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι συγκρίσιμα με τ' αντίστοιχα του Pabalan (1994) ενώ δεν συμπίπτουν με αυτά των Ames (1964b). Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι διαφορές στα θερμοδυναμικά δεδομένα στη διεθνή βιβλιογραφία οφείλονται στο διαφορετικό μοντέλο υπολογισμού των ενεργειών των ιόντων στο διάλυμα καθώς και στη διαφορετική φύση του κλινοπτιλόλιθου. Ο Ames (1964b) έκανε χρήση του μοντέλου Clueckauf (1949) και της εξίσωσης των Debye και Huckel για διαλύματα ιοντοανταλλαγής με υψηλή

κανονικότητα (1 N). Οι παραπάνω εξισώσεις εφαρμόζονται καλύτερα για διαλύματα κανονικότητας μικρότερης από 0,1N. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες εξισώσεις με αυτές που έκανε χρήση ο Ames (1964b) αλλά για πολύ μικρότερη κανονικότητα διαλυμάτων ιοντοανταλλαγής (0,025 N) όπου και εφαρμόζονται με ικανοποιητική ακρίβεια (Nordstrom & Munoz 1986).



Σχήμα 8-21α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_4 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

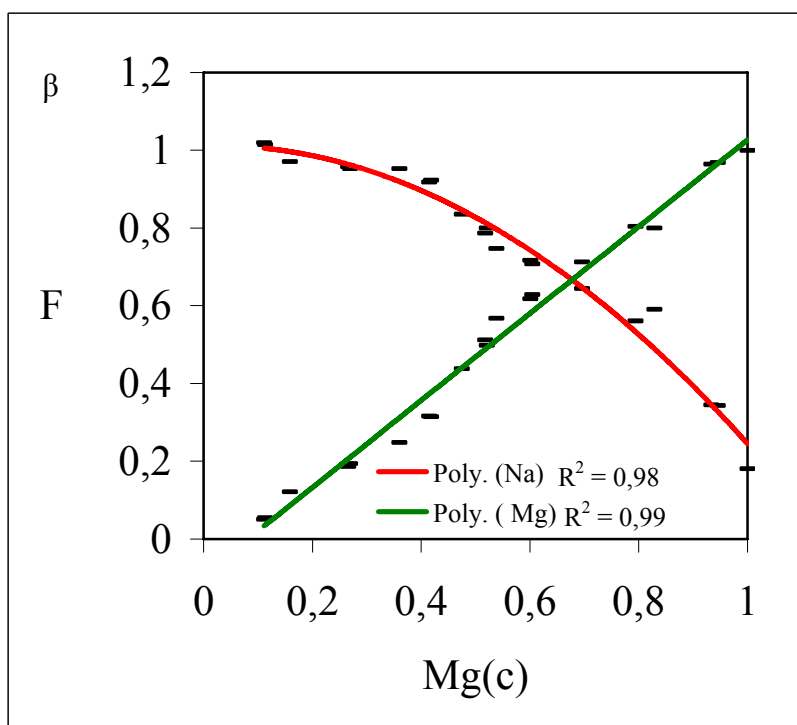
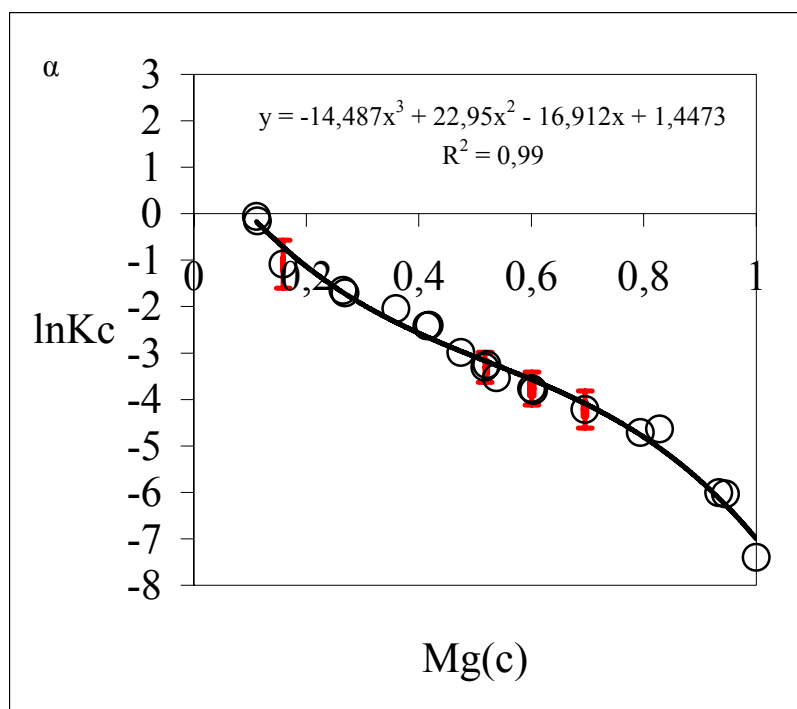
Σχήμα 8-21β. Διάγραμμα μεταβολής συντελεστή ενεργότητας ιόντων Ca^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_4 .

8.6 Θερμοδυναμική μελέτη της ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι για το δυαδικό σύστημα $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που υπολογίστηκαν είναι οι ίδιες με αυτές που αναφέρονται στο και στην ιοντοανταλλαγή $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$. Για τον υπολογισμό των παραπάνω θερμοδυναμικών κανονικοποιήθηκαν οι τιμές του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος Ac διαιρώντας με την μέγιστη τιμή Ac_{max} . Τα διαγράμματα του συντελεστή επιλεκτικότητας και των ενεργοτήτων των ιόντων στο στερεό αναφέρονται σε κανονικοποιημένες (Normalized) τιμές. Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων έγινε με την χρήση των κανονικοποιημένων τιμών.

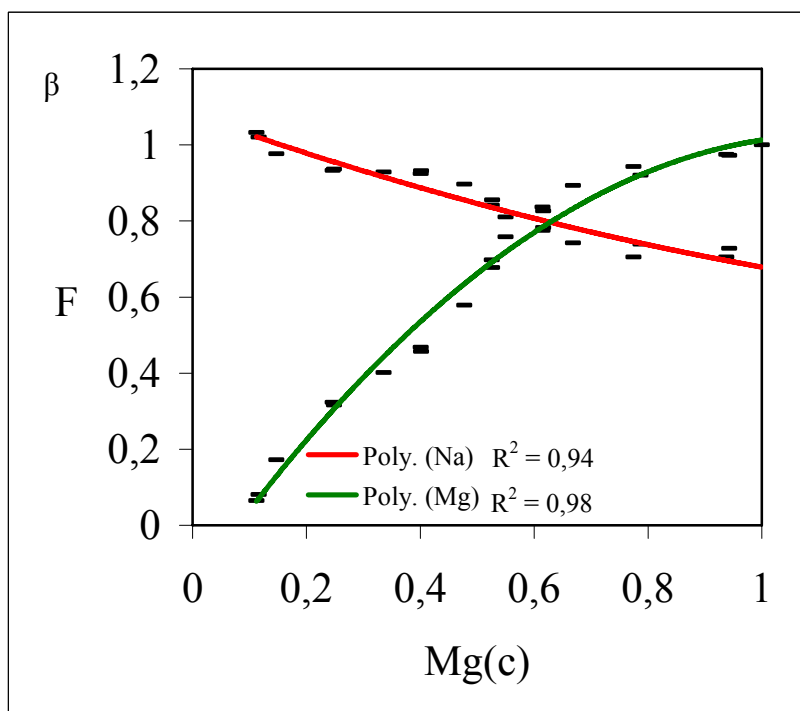
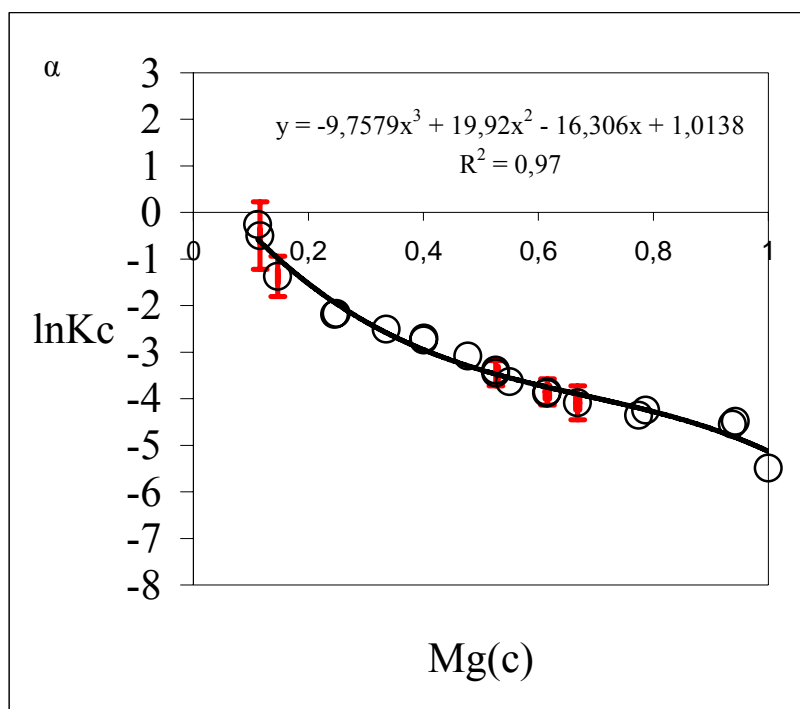
Στο σχήμα 8-22α παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο φυσικό κλινοπιλόλιθο (N_0). Η καμπύλη που περιγράφει τη μεταβολή της επιλεκτικότητας είναι πολυώνυμο τρίτου βαθμού. Παρατηρείται σχεδόν πλήρης ταύτιση των πειραματικών δεδομένων με την θεωρητική καμπύλη ($R^2=0,99$). Η αβεβαιότητα του προσδιορισμού κυμαίνεται από 9 έως 50% για τα σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης. Οι λόγοι παρουσίας των υψηλών σφαλμάτων έχουν ήδη αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους.

Στο σχήμα 8-22β παρουσιάζονται οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων στο στερεό. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή των συντελεστών ενεργότητας είναι πολυωνυμικές δευτέρου βαθμού με υψηλό συντελεστή προσδιορισμού και για τα δύο ιόντα. Η αύξηση του ισοδύναμου κλάσματος του Mg^{2+} στο στερεό ακολουθείται από αύξηση της ενεργότητας του ιόντος Mg^{2+} στο στερεό και ταυτόχρονα από μείωση της ενεργότητας του Na^{+} στο στερεό.



Σχήμα 8-22α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_0 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-22β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Mg^2 και Na^+ στο δείγμα N_0 .



Σχήμα 8-23α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_I . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-23β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Mg^{2+} και Na^+ στο δείγμα N_I .

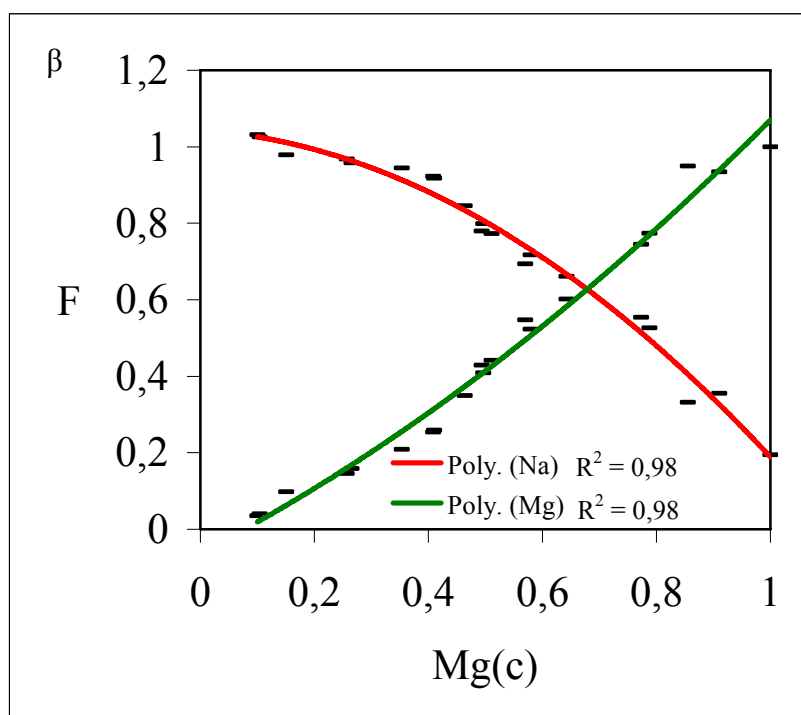
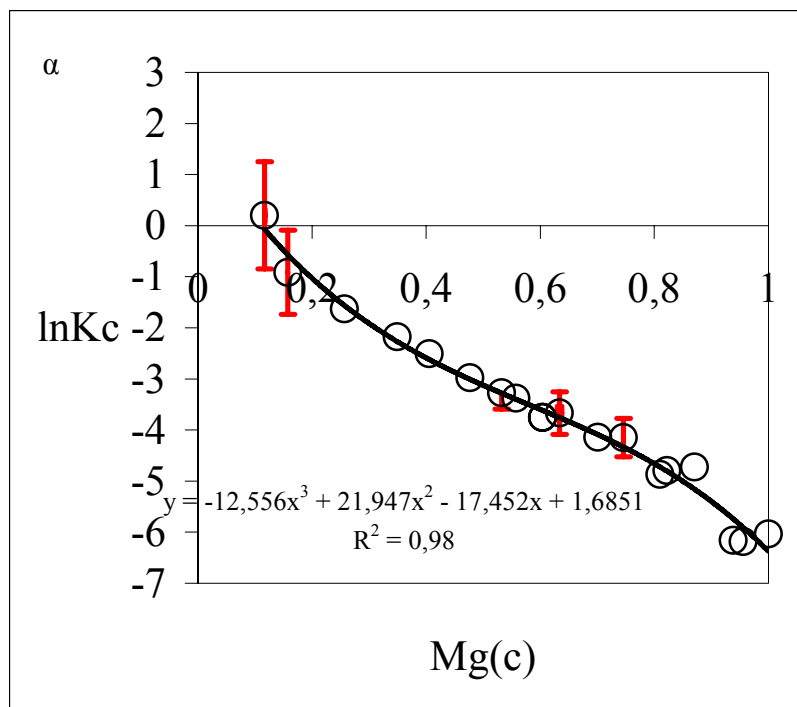
Στο σχήμα 8-23α παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία β δόσης 10^{12} e/cm² (N₁). Η καμπύλη που ταυτίζεται με τα πειραματικά σημεία με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού, όπως και στο δείγμα N₀. Ο συντελεστής προσδιορισμού δείχνει καλή των πειραματικών σημείων με την εξίσωση που επιλέχθηκε. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών LnKc είναι από 8% έως 30% (για τα σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης).

Στο σχήμα 8-23β παρουσιάζεται η μεταβολή της ενεργότητας των ιόντων Mg^{2+} και Na^{+} για το δείγμα N₁. Εφαρμόστηκαν πολυωνυμικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού για να περιγράψουν την μεταβολή. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι ικανοποιητικός για τις εξισώσεις που επιλέχθηκαν και για τα δύο ιόντα.

Στο σχήμα 8-24α παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία β, δόσης 10^{15} e/cm² (N₂). Η μεταβολή της επιλεκτικότητας περιγράφεται από μία εξίσωση πολυωνυμική τρίτου βαθμού όπως και στα δείγματα N₀, N₁. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών LnKc είναι παρόμοια με το δείγμα N₁. Ο συντελεστής προσδιορισμού για την εξίσωση που επιλέχθηκε πλησιάζει την τιμή 1 και δείχνοντας σχεδόν πλήρη ταύτιση των πειραματικών σημείων με την πολυωνυμική εξίσωση.

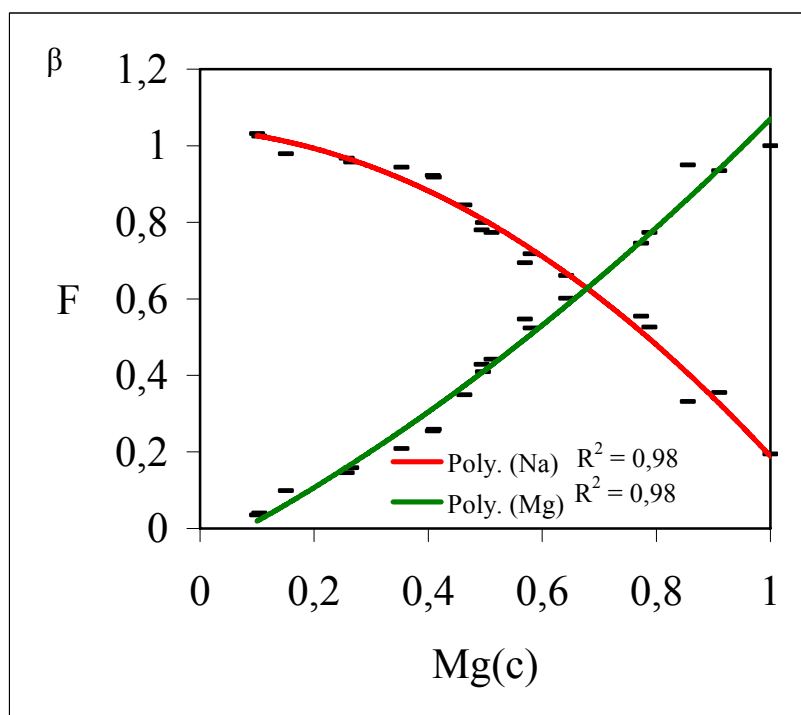
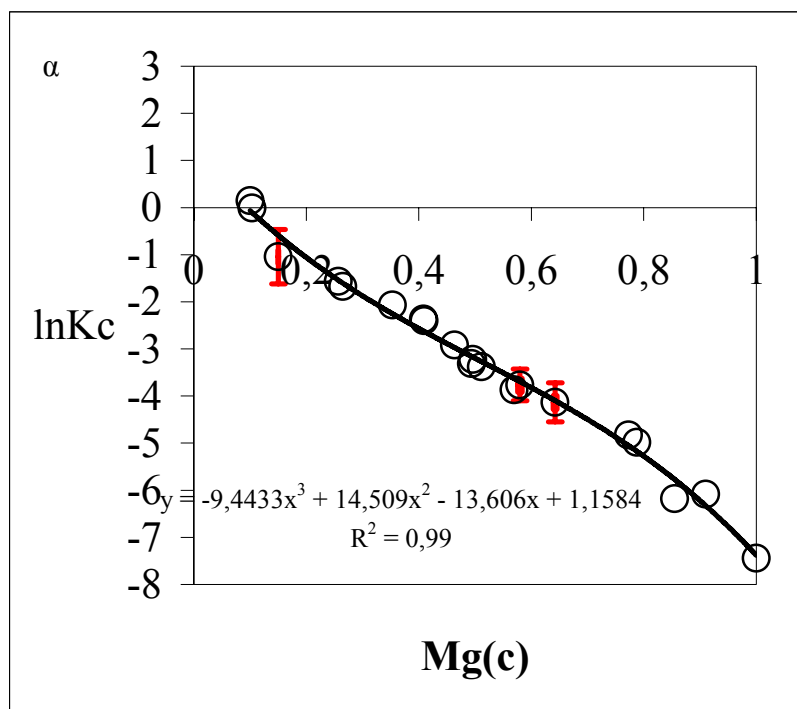
Στο σχήμα 8-24β παρουσιάζεται η μεταβολή του συντελεστή της ενεργότητας των ιόντων Mg^{2+} και Na^{+} για το δείγμα N₂. Εφαρμόστηκαν πολυωνυμικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού για να περιγράψουν την μεταβολή. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι ικανοποιητικός για τις εξισώσεις που επιλέχθηκαν και για τα δύο ιόντα.

Στο σχήμα 8-25α παρουσιάζεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ, δόσης 70 Mrad (N₄). Η μεταβολή της επιλεκτικότητας περιγράφεται από μία εξίσωση πολυωνυμική τρίτου βαθμού όπως και στα δείγματα N₀, N₁, N₂. Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των τιμών LnKc είναι παρόμοια με το δείγμα N₁. Ο συντελεστής προσδιορισμού για την εξίσωση που επιλέχθηκε είναι κοντά στην μονάδα και δείχνει σχεδόν πλήρη ταύτιση των πειραματικών σημείων με την πολυωνυμική εξίσωση.



Σχήμα 8-24α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στο δείγμα N_2 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-24β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Mg^{2+} και Na^{+} στο δείγμα N_2 .



Σχήμα 8-25α. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας-Kielland ($K(c)$) για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στο δείγμα N_4 . Οι κόκκινες μπάρες αντιστοιχούν στο εύρος σφάλματος.

Σχήμα 8-25β. Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ενεργότητας ιόντων Mg^{2+} και Na^+ στο δείγμα N_4 .

Πίνακας 8-7 Θερμοδυναμικά αποτελέσματα για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na$ για τα δείγματα N_0 N_1 N_2 N_4 .

Δείγμα	Σταθερά ισορροπίας $\ln K_a$	Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια Gibbs ιοντοανταλλαγής $Mg^{2+} \rightarrow 2Na$ (kjoule)
N_0	-3,98	9,86
N_1	-3,94	9,75
N_2	-3,86	9,57
N_4	-4,17	10,32

Στο σχήμα 8-25β παρουσιάζεται η μεταβολή της ενεργότητας των ιόντων Mg^{2+} και Na^+ για το δείγμα N_4 . Εφαρμόστηκαν πολυωνυμικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού για να περιγράψουν την μεταβολή. Ο συντελεστής προσδιορισμού είναι ικανοποιητικός για τις εξισώσεις που επιλέχθηκαν και για τα δύο ιόντα.

Στον πίνακα 8-7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$. Παρατηρούμε σταδιακή μείωση ότι της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τα δείγματα με επεξεργασία ακτινοβολίας β. Επίσης η επεξεργασία με ακτινοβολία γ (δόσης 70 Mrad) δείχνει να μειώνει τον «αυθορμητισμό» της αντίδρασης. Ο Ames (1960, 1961) διερεύνησε μέσω πειραμάτων στηλών συνεχής ροής (column experiments) την σειρά επιλεκτικότητας των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών. Ο παραπάνω συγγραφέας τοποθέτησε το μαγνήσιο στη τελευταία θέση της σειράς επιλεκτικότητας των αλκαλικών γαιών. Τα παραπάνω συμπίπτουν με την παρούσα διατριβή. Συγκρίνοντας την σταθερά ισορροπίας και την ελεύθερη ενέργεια της ενέργειας που υπολογίστηκε για τον φυσικό κλινοπιλολίθο για τις αντιδράσεις $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$, $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$ καταλήγουμε στην ίδια σειρά επιλεκτικότητας $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων N_0 , N_1 , N_2 , N_3 , N_4

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) του αρχικού κλινοπτιλόλιθου (δείγμα N_0) προσδιορίστηκε 1,36 ($\pm 0,01$) meq/g. Με αναγωγή της παραπάνω τιμής σε καθαρό κλινοπτιλόλιθο, λαμβάνοντας υπόψη και το ποσοστό του αμόρφου υλικού όπως αυτό προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Rietveld, προσδιορίστηκε τιμή 2,43 ($\pm 0,016$) meq/g. Η τιμή αυτή βρίσκεται μέσα στο εύρος τιμών που έχουν αναφερθεί στη διεθνή ιβλιογραφία, και οι οποίες κυμαίνονται από 1,08 meq/g έως 1,44 meq/g (Faghihian et al 1999, Guido et al 2002). Επιπλέον οι Fahihian et al (1999) στα ίδια δείγματα τόφφου που περιέχει κλινοπτιλόλιθο πραγματοποίησαν μικροαναλύσεις και προσδιόρισαν το άθροισμα των ανταλλάξιμων κατιόντων υπολογίζοντας την CEC από 2,1 έως 2,36 meq/g. Οι Inglezakis et al (2004) προσδιόρισαν την τιμή 1,68 meq/g (CEC) σε τόφφους από την περιοχή του Έβρου οι οποίοι περιείχαν περίπου 70% κλινοπτιλόλιθος. Κάνοντας αναγωγή της παραπάνω τιμής ως προς την περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο προσδιορίζεται η τιμή 2,132 meq/g. Επίσης οι Inglezakis et al. (2001) προσδιόρισαν με μικροαναλύσεις σε κλινοπτιλόλιθο από τις Μεταξάδες, ιοντοανταλλακτική ικανότητα 2,4 meq/g, ενώ οι Inglezakis et al (2003) προσδιόρισαν σε άλλα δείγματα την τιμή 2,62 meq/g. Οι Ming & Dixon (1987) προσδιόρισαν για δείγμα με 100% κλινοπτιλόλιθο την τιμή 1,75 meq/gr, η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από αυτές που αναφέρονται από άλλους ερευνητές για δείγμα καθαρού κλινοπτιλόλιθου. Το παραπάνω γεγονός πιθανόν οφείλεται στο διαφορετικό λόγο Si/Al. Επίσης οι Inglezakis et al. (1999) προσδιόρισαν σε δείγμα τόφφου την τιμή 1,95 meq/gr και πιθανόν συνδέεται με υψηλή περιεκτικότητα κλινοπτιλόλιθου στο δείγμα που μελετήθηκε.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο (N_0) η CEC από μικροαναλύσεις από 2,104 έως 2,35 με μέσο όρο 2,28 meq/g. Η διακύμανση των τιμών είναι αποδεκτή για φυσικό δείγμα, εφόσον στο περιβάλλον γένεσης του κλινοπτιλόλιθου μπορεί να μεταβάλλεται η αναλογία Si:Al και επομένως η ποσότητα

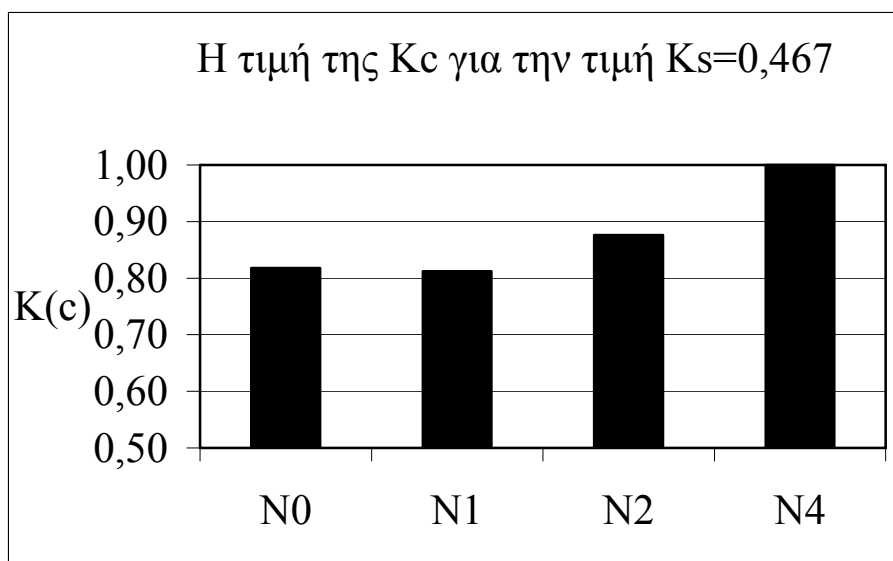
των ανταλλάξιμων κατιόντων αλλά και η προσβασιμότητα που μπορούν να έχουν τα ιόντα προς τον κρύσταλλο του κλινοπιτιλολίθου ανάλογα τη φυσική του κατάσταση. Η φυσική κατάσταση καθορίζεται από παράγοντες όπως την ύπαρξη προσμίξεων (impurities) σε κενά του κρυσταλλικού πλέγματος (interstitial) καθώς και ανωμαλίες-μετατοπίσεις στη κρυσταλλική δομή (dislocations) (Jastrebski, 1987). Τα παραπάνω μεταβάλουν τις τιμές της CEC σε ένα φυσικό δείγμα. Ένας άλλος παράγοντας που μπορεί να διαφοροποιεί τις μετρήσεις της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας στο ίδιο παρασκεύασμα είναι η απώλεια Na^+ κατά τη μικροανάλυση. Η μέτρηση σε μεγαλύτερη επιφάνεια πάνω στο δείγμα μπορεί να ελαττώσει την εξάχνωση του νατρίου. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της τιμής 2,43 meq/g για την κατασκευή της ισόθερμης καμπύλης και τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων και όχι της τιμής CEC που προκύπτει από τις μικροανλύσεις. Η παραπάνω επιλογή έγινε διότι θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνει χρήση της πραγματικής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας που παρουσιάζει το υλικό η οποία προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου ιοντοανταλλαγής $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{K}^+$.

Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β και δόση 10^{12} e/cm^2 , 10^{15} e/cm^2 (δείγματα N_1 και N_2) παρουσιάζουν μικρή μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC 2,4 meq/g). Το σφάλμα προσδιορισμού της CEC υπολογίστηκε 1,2%. Τα παραπάνω δείχνουν ότι η μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας οφείλεται πιθανώς στην επεξεργασία με ακτινοβολία β . Τα παραπάνω ενισχύονται από τη μείωση της CEC για το δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία β δόσης 10^{16} e/cm^2 που ανέρχεται σε 26%. Επίσης η ακτινοβολία γ μειώνει την CEC του κλινοπιτιλολίθου στο ίδιο ποσοστό όπως στα δείγματα N_1 και N_2 . Τα παραπάνω έρχονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του Fullerton (1961) ο οποίος παρατήρησε μείωση του συντελεστή κατανομής του Ca^{2+} σε κλινοπιτιλόλιθο μετά από επεξεργασία με ακτινοβολία γ δόσης $9,6 \times 10^9 \text{ Rad}$. Ο ίδιος ερευνητής δεν παρατήρησε μεταβολή στους συντελεστές κατανομής των ιόντων Na^+ , Co^+ , Ba^{2+} μετά από επεξεργασία με ακτινοβολία γ . Επιπλέον οι Daniels και Puri (1986) παρατήρησαν μείωση της προσρόφησης των ιόντων Cs^+ σε συνθετικό ζεόλιθο-4A με αύξηση της δόσης της ακτινοβολίας γ . Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε μείωση της προσρόφησης έως και 31% με επίδραση ακτινοβολίας γ δόσης $1,01 \times 10^3 \text{ Mrad}$.

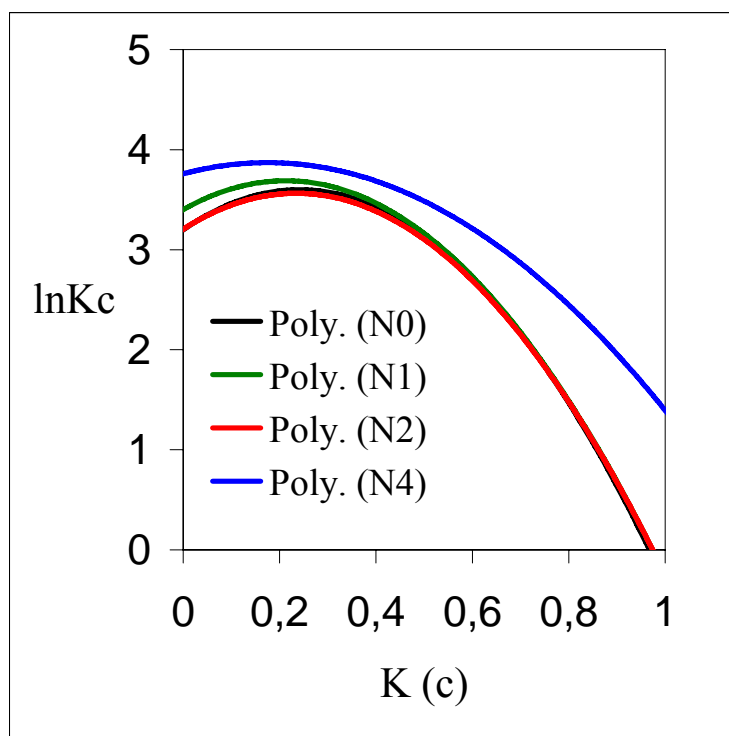
9.2 Ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στα δείγματα N_0, N_1, N_2, N_4

Οι ισόθερμες καμπύλες της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$ για τα επεξεργασμένα δείγματα N_1 και N_2 είναι συγκρίσιμες με την καμπύλη ιοντοανταλλαγής του φυσικού κλινοπιλόλιθου (N_0). Τα παραπάνω δείχνουν ότι η επεξεργασία με ακτινοβολία β δεν επηρέασε σημαντικά την θερμοδυναμική την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής $K^+ \rightarrow Na^+$. Μόνο η επεξεργασία με 10^{15} e/cm^2 οδηγεί σε μικρή αύξηση της επιλεκτικότητας για K^+ . Η μέγιστη τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του καλίου στο στερεό υπολογίστηκε από το θεωρητικό μοντέλο και παρουσιάζει τις τιμές 0,94 , 0,93 και 0,98 για τα δείγματα N_0, N_1, N_2 αντίστοιχα. Η πειραματική τιμή της $Ac(max)$ παρουσιάζει δυσκολία στην επίτευξή της, λόγω του υψηλού λόγου όγκου αρχικού διαλύματος / στερεό που πρέπει να γίνει χρήση ώστε να πλησιάζουμε το σημείο (Ac, As) (1,1). Τα σφάλματα που εμπλέκονται στο αρχικό διάλυμα αντίδρασης ειδικά για το ιόν σε χαμηλή συγκέντρωση δεν επιτρέπει με ασφάλεια των υπολογισμών της $Ac(max)$.

Αντιθέτως η επεξεργασία με ακτινοβολία γ μεταβάλλει την ισόθερμη καμπύλη αυξάνοντας την επιλεκτικότητα του ζεολίθου για K^+ . Για το δείγμα N_4 η μέγιστη τιμή $Kc \text{ max}$ επιτυγχάνεται όταν η τιμή του ισοδύναμου κλάσματος στο διάλυμα ($K(s)$) είναι 0,467. Στο σχήμα 9.1 παρατηρούμε την τιμή $K(c)$ για τα δείγματα N_0, N_1, N_2, N_4 όταν το Ks είναι 0,467. Βλέπουμε ότι για τα δείγματα N_0, N_1 , το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό ($K(c)$) έχει τιμή 0,82, για το δείγμα N_2 $K(c)$ είναι 0,88 ενώ για το δείγμα N_4 παρατηρείται την μέγιστη τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό ($K(c) \text{ max}$).



Σχήμα 9-1 Η τιμή K_c όπως προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης καμπύλης για κάθε δείγμα N_0 N_1 N_2 N_4 όταν K_s είναι 0,467.

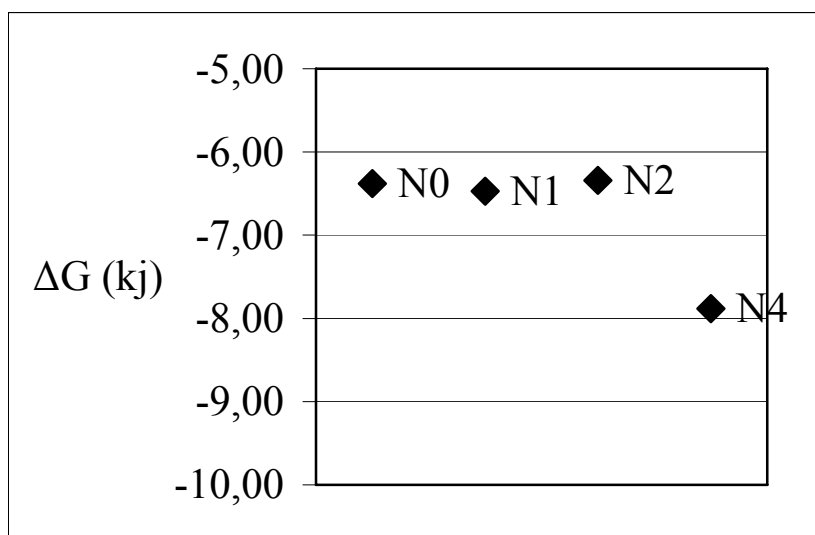


Σχήμα 9-2 Σύγκριση των συντελεστών επιλεκτικότητας για $K^+ \rightarrow Na^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Poly : πολυωνυμική συσχέτιση.

Στο σχήμα 9-2 φαίνεται ότι η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (N_1 , N_2). Για το δείγμα N_4 ο συντελεστής

επιλεκτικότητας αυξάνεται σε σχέση με το αρχικό υλικό για όλο το εύρος των τιμών $K(c)$. Η επιλεκτικότητα του στερεού για το κάλιο αυξάνεται μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία γ .

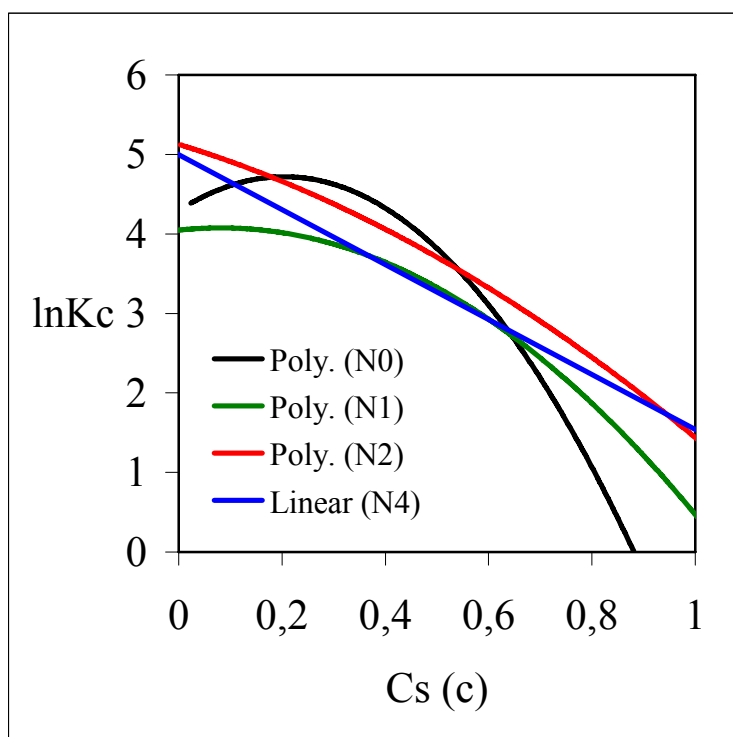
Τα θερμοδυναμικά αποτελέσματα για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 , και την ιοντοανταλλαγή του $K^+ \rightarrow Na^+$ έδειξαν ότι η αντίδραση παραμένει θερμοδυναμικά σταθερή για τα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , ενώ για το δείγμα N_4 η αντίδραση είναι περισσότερο αυθόρμητη (σχήμα 9-3). Η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας για το ίδιο δείγμα N_4 σε σχέση με τον αρχικό κλινοπιτλόλιθο (N_0) είναι 23% (1,5 kJ). Τα παραπάνω μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η πρόσβαση και η κατάληψη θέσεων στον κλινοπιτλόλιθο γίνονται με μεγαλύτερη ευκολία μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία γ . Παρόλα αυτά η συνολική CEC ελαττώνεται σε μικρό βαθμό, όπως προαναφέρθηκε, πιθανόν λόγω της καταστροφής. Επιπλέον σημειώνεται, ότι ενώ από την σύγκριση των ισόθερων καμπύλων για το δείγμα N_2 φαίνεται μικρή αύξηση στην επιλεκτικότητα του στερεού για κάλιο σε σύγκριση με το δείγμα N_0 αυτό δεν φαίνεται από τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων (σχήμα 9-2). Το παραπάνω γεγονός οφείλεται στην κανονικοποίηση των τιμών $K(c)$, ως προς την μέγιστη τιμή, πριν τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων.



Σχήμα 9-3 Μεταβολή των τιμών της ΔG στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

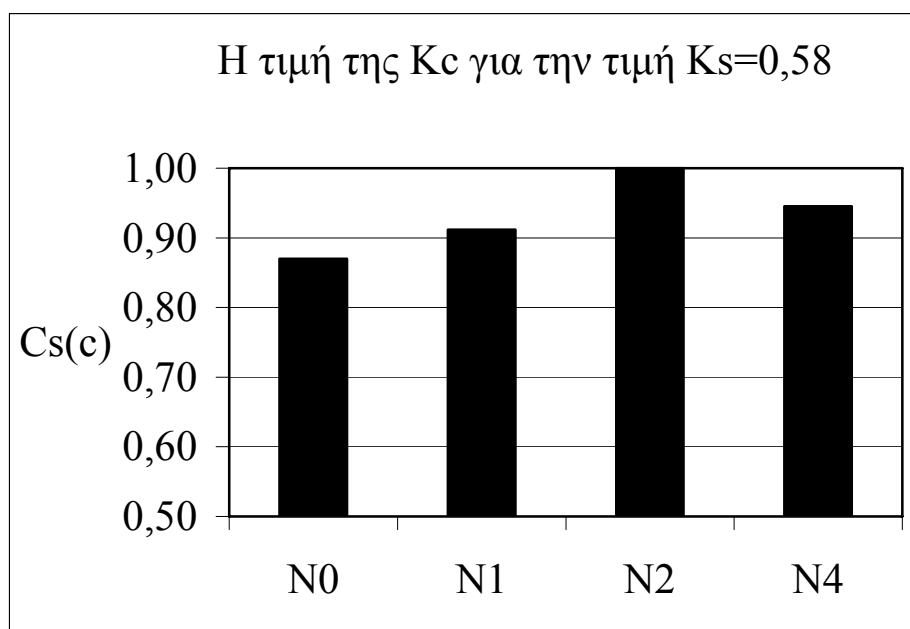
9.3 Ιοντοανταλλαγή $Cs^+ \rightarrow Na^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στον φυσικό κλινοπτιλόλιθο (N_0) παρουσιάζει την χαμηλότερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τα επεξεργασμένα δείγματα (N_1, N_2, N_4). Η ιοντοανταλλαγή στο επεξεργασμένο δείγμα με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm^2 παρουσιάζει τη μέγιστη μεταβολή σε σύγκριση με την ιοντοανταλλαγή $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στο φυσικό δείγμα N_0 . Ο συντελεστής επιλεκτικότητας K_c (ή συντελεστής Kielland-βλέπε κεφάλαιο 3) μεταβάλλεται για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β και γ σε σχέση με το αρχικό υλικό (N_0) (σχήμα 9-4). Οι μεταβολές για τα παραπάνω δείγματα παρατηρούνται κυρίως για τις θέσεις που καταλαμβάνονται προς τα τελικά στάδια της αντίδρασης (πάνω από τις τιμές $\text{Cs}(c)$ 0,6). Τα παραπάνω δείχνουν ότι οι θέσεις που ευνοούν λιγότερο το Cs^+ γίνονται περισσότερο ευνοϊκές μετά την επεξεργασία με τις ακτινοβολίες. Στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία γ (N_4) αυξάνεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας του στερεού για το ιόν του Cs^+ στις ίδιες ανταλλάξιμες θέσεις όπως στα δείγματα N_2 και N_1 (σχήμα 9-4). Ο συντελεστής της επιλεκτικότητας για το δείγμα N_2 μειώνεται για τις θέσεις που καταλαμβάνονται στα αρχικά στάδια της αντίδρασης (για $K(c)$ έως τιμή 0,6) ενώ αυξάνεται για τις θέσεις του κλινοπτιλόλιθου για $K(c)$ μεγαλύτερες από 0,6 (σχήμα 9-4). Για το δείγμα N_2 η μέγιστη τιμή του ισοδύναμου κλάσματος του ιόντος στο στερεό ($\text{Cs}(c)$) επιτυγχάνεται όταν η τιμή $\text{Cs}(s)$ είναι 0,58. Ομοίως και το δείγμα N_4 δείχνει υψηλότερη τιμή $\text{Cs}(c)$ όταν η τιμή $\text{Cs}(s)$ είναι 0,58, σε σύγκριση με το φυσικό δείγμα N_0 (σχήμα 9-5).



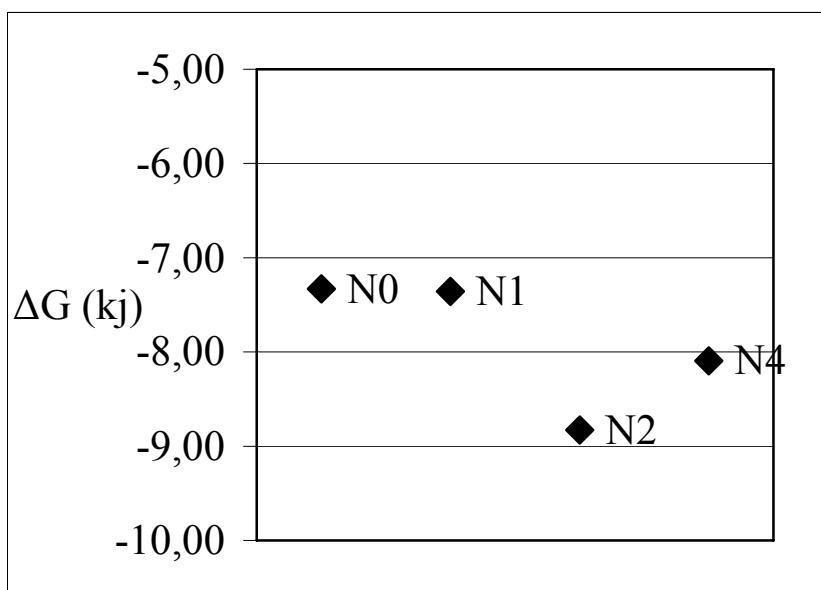
Σχήμα 9-4 Σύγκριση των συντελεστών επιλεκτικότητας για $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$. Poly : πολυωνυμική συσχέτιση, Linear : γραμμική συσχέτιση

Οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs συμπίπτουν με τις παραπάνω παρατηρήσεις που προκύπτουν από την σύγκριση των ισόθερων καμπύλων δείχνοντας αύξηση του αυθορμητισμού της αντίδρασης για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (N_1, N_2) καθώς και ακτινοβολία γ (N_4). Ειδικότερα παρατηρείται αύξηση του αυθορμητισμού της αντίδρασης για το δείγμα που δέχτηκε την υψηλότερη δόση ακτινοβολίας β (N_2), ενώ μικρότερη αύξηση παρουσιάζεται με την επεξεργασία με ακτινοβολία γ (N_4).



Σχήμα 9-5 Η τιμή K_c όπως προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης καμπύλης για κάθε δείγμα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$ όταν K_s είναι 0,58.

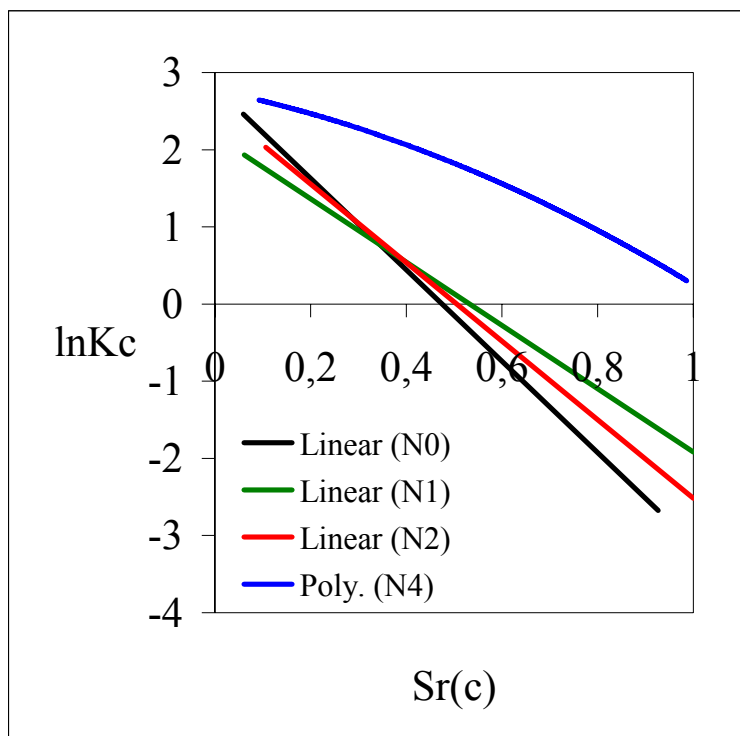
Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας δείχνει ότι το στερεό παρουσιάζει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για το ιόν του Cs^+ μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ (σχήμα 9-5). Η μεταβολή της επιλεκτικότητας οφείλεται σε μεταβολές στην δομή του κλινοπιλολίθου κατά την επεξεργασία των δειγμάτων με ακτινοβολία β και γ και ιδιαίτερα στις ανταλλάξιμες θέσεις CS_2 , CS_3 και CS_1 .



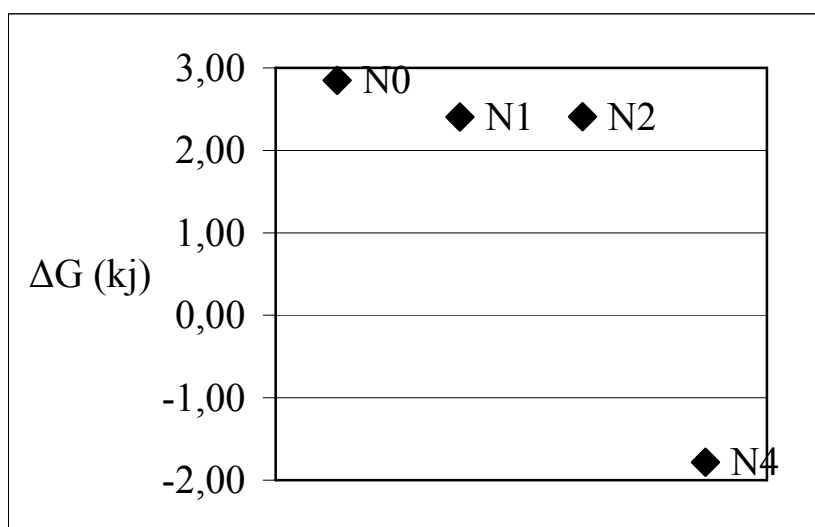
Σχήμα 9-6 Μεταβολή των τιμών της ΔG στα δείγματα N₀ N₁ N₂ N₄

9.4 Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^{+}$ στα δείγματα N₀, N₁, N₂, N₃, N₄

Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}$ για το φυσικό κλινοπιτιλόλιθο παρουσιάζει σιγμοειδή μορφή παρόμοια με αυτή των Pabalan και Bertetti (1994). Τα δείγματα N₁ και N₂ παρουσιάζουν επίσης σιγμοειδή μορφή αλλά ειδικότερα το ανώτερο τμήμα της καμπύλης έχει μετατοπισθεί και δείχνει μια αύξηση της επιλεκτικότητας του στερεού για το ιόν του στροντίου. Η παραπάνω μεταβολή της επιλεκτικότητας φαίνεται στο διάγραμμα της μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας για τιμές Sr(c) πάνω από 0,4 (σχήμα 9-7). Για το δείγμα N₄ η ισόθερμη καμπύλη μεταβάλλεται και αλλάζει η σιγμοειδής μορφή σε λογαριθμική. Η παραπάνω μεταβολή δείχνει ότι η θερμοδυναμική κατάσταση της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή. Το ίδιο φαίνεται και στο διάγραμμα του συντελεστή επιλεκτικότητας Kielland (σχήμα 9-7). Δεν έγινε θερμοδυναμική μελέτη για το δείγμα N₃ λόγω μη αντιστρεψιμότητας της ιοντοανταλλαγής. Το ίδιο δείγμα εμφανίζει αύξηση του αμόρφου υλικού που συνδέεται πιθανώς με την καταστροφή μέρους του κρυσταλλικού πλέγματος του δείγματος (βλέπε παράγραφο 9.7).



Σχήμα 9-7 Σύγκριση των συντελεστών της επιλεκτικότητας $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Poly : πολυωνυμική συσχέτιση, Linear : γραμμική συσχέτιση



Σχήμα 9-8 Μεταβολή των τιμών της ΔG στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Τα παραπάνω συνδέονται με καταστροφή μέρους των θέσεων ιοντοανταλλαγής γεγονός που συμπίπτει με την μείωση της ιοντανταλλαγής που παρατηρήθηκε (μείωση 1,36 σε 1 meq/g βλέπε παράγραφο 7.1).

Στο σχήμα 9-7 φαίνεται ότι ο συντελεστής επιλεκτικότητας αλλάζει για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β ειδικά για τις θέσεις που καταλαμβάνονται όταν η τιμή του $Sr(c)$ είναι μεγαλύτερη από 0,4. Το δείγμα N_4 παρουσιάζει αύξηση του συντελεστή επιλεκτικότητας για όλο το εύρος των τιμών $Sr(c)$.

Στο σχήμα 9-8 φαίνεται μικρή μείωση στην ελεύθερη ενέργεια για τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β (N_1 , N_2) σε σύγκριση με την ελεύθερη ενέργεια της ιοντοανταλλαγής στο φυσικό δείγμα (N_0). Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για την ιοντοανταλλαγή στο δείγμα N_4 (επεξεργασία με ακτινοβολία γ) δείχνει αύξηση στον «αυθορμητισμό» της αντίδρασης. Επομένως η επεξεργασία με ακτινοβολία γ ευνοεί την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής $Sr^{2+} \rightarrow 2Na$.

9.5 Ιοντοανταλλαγή $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

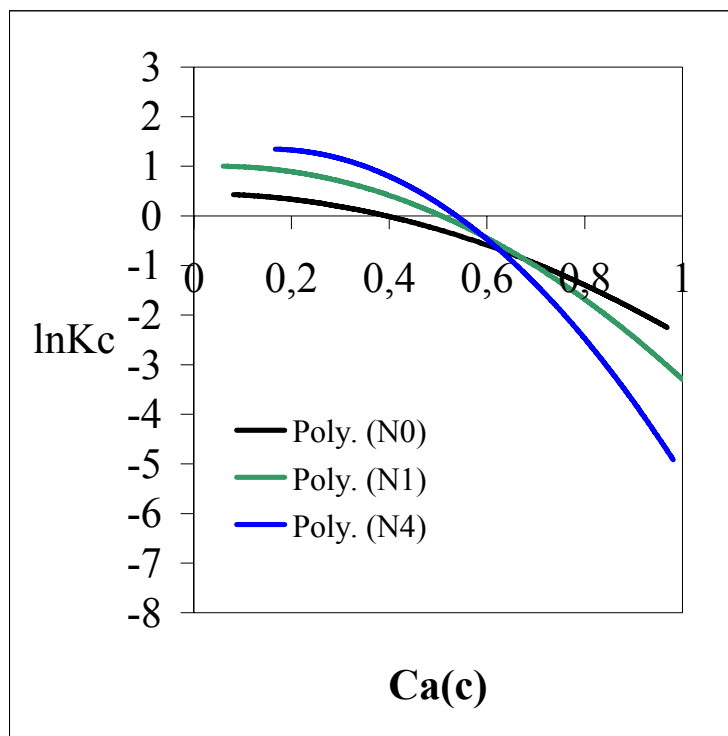
Η ισόθερμη καμπύλη της ιοντοανταλλαγής $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ για τον φυσικό κλινοπιλόλιθο έχει την ίδια μορφή με αυτές που αναφέρονται από τον Pabalan (1994) για το ορυκτό. Συγκρίνοντας τις ισόθερμες καμπύλες των επεξεργασμένων δειγμάτων N_1 , N_2 , N_4 (σχήματα 8-7α, 8-8α, 8-9α) παρατηρούμε ότι η επιλεκτικότητα του στερεού για το ασβέστιο στα ανώτερα τμήματα της καμπύλης μειώνεται (για τιμές $Ca(c)$ μεγαλύτερες από 0,4).

Στο σχήμα 9-9 φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή επιλεκτικότητας για το φυσικό δείγμα και για τα επεξεργασμένα με ακτινοβολία β και γ N_1 και N_4 αντίστοιχα. Παρατηρούμαι ότι αυξάνεται ο συντελεστής επιλεκτικότητας για τις θέσεις με υψηλότερη επιλεκτικότητα σε Ca^{2+} ($Ca(c)$ μικρότερο από 0,6) ενώ μειώνεται η επιλεκτικότητα για τις θέσεις που καταλαμβάνονται τελευταίες κατά τον κορεσμό του υλικού με ($Ca(c)$ μεγαλύτερο από 0,6). Για το δείγμα N_2 δεν πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική μελέτη διότι το σύστημα δεν έδειξε αντιστρεψιμότητα. Πιθανόν αυτό οφείλεται είτε σε «εγκλωβισμό» ιόντων νατρίου είτε στην αδυναμία πρόσβασης των ιόντων του ασβεστίου σε θέσεις χαμηλότερης επιλεκτικότητας για ασβέστιο. Οι

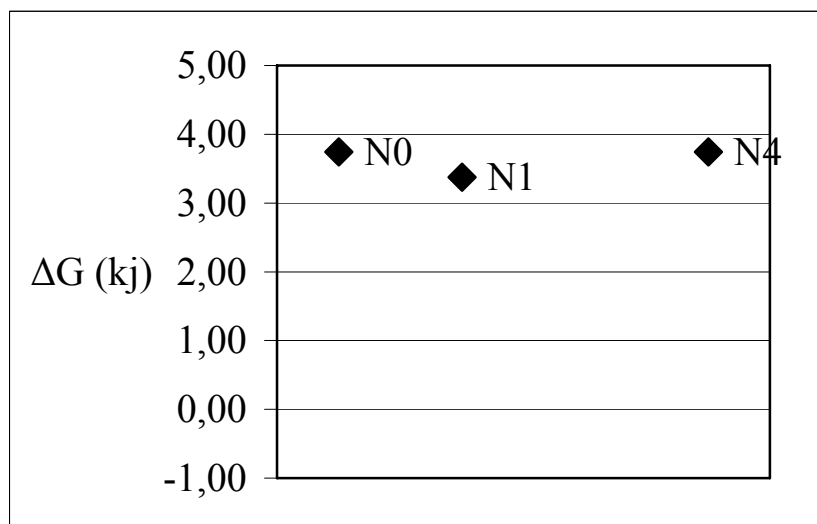
παραπάνω μεταβολές πιθανόν οφείλονται σε δομικές μεταβολές της δομής του υλικού μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm². Σημειώνεται ότι υστέρηση δεν παρατηρήθηκε και για το ίδιο δείγμα για την ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}$. Για την παραπάνω ιοντοανταλλαγή παρατηρήθηκε υστέρηση για την επεξεργασία με ακτινοβολία β υψηλότερης δόσης 10^{16} e/cm² (δείγμα N₃).

Συνολικά από την θερμοδυναμική μελέτη των παραπάνω συστημάτων παρατηρούμε ότι ο «αυθορμητισμός» της αντίδρασης παραμένει περίπου ο ίδιος για τα δείγματα N₁ N₄ σε σύγκριση με το δείγμα N₀. Ειδικότερα για την ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N₄ φαίνεται ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι η ίδια με το φυσικό δείγμα N₀. Επομένως σε αντίθεση με το σύστημα $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ όπου η αντίδραση γίνεται περισσότερο «αυθόρμητη» στο δείγμα N₄, τέτοια μεταβολή δεν παρατηρείται για το σύστημα $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$. Για το δείγμα N₁ καταγράφεται μια μικρή ελάττωση στην ελεύθερη ενέργεια.

Από την τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για το σύνολο των μεταβολών που έχουν συμβεί στην επιλεκτικότητα ορισμένων ανταλλάξιμων θέσεων του στερεού για ένα συγκεκριμένο κατιόν. Για παράδειγμα στο σύστημα $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N₄, αν και η ΔG^0 είναι αμετάβλητη σε σχέση με το αρχικό υλικό (σχήμα 9-10) παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές στον συντελεστή επιλεκτικότητας για τις διάφορες ανταλλάξιμες θέσεις, σε σύγκριση με το φυσικό δείγμα N₀ (σχήμα 9-9). Έτσι κάποιες θέσεις γίνονται περισσότερο επιλεκτικές για το Ca^{2+} και κάποιες λιγότερο.



Σχήμα 9-9 Σύγκριση των συντελεστών της επιλεκτικότητας $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4 . Poly : πολυωνυμική συσχέτιση.

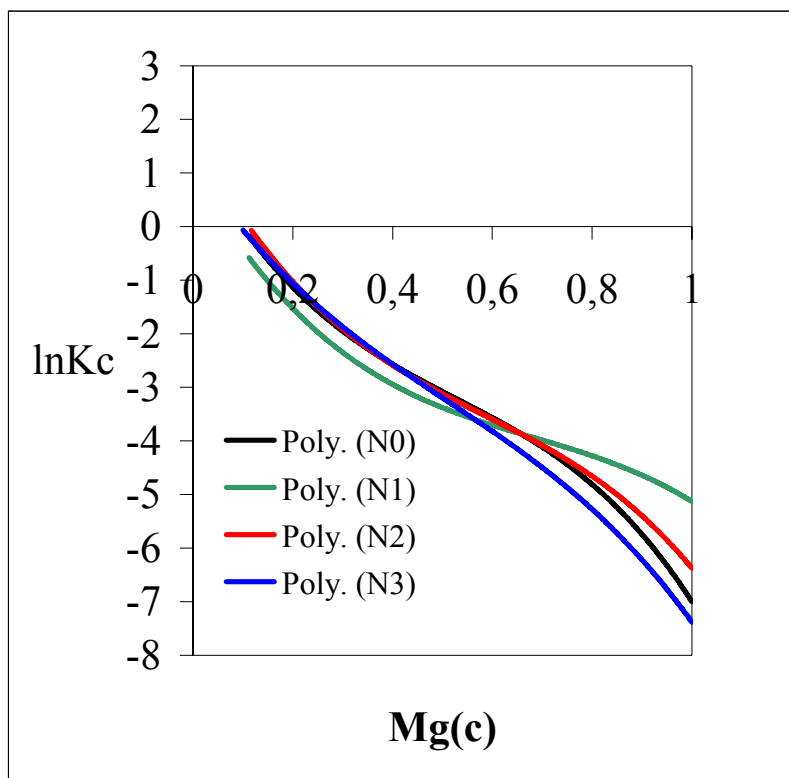


Σχήμα 9-10 Μεταβολή των τιμών της ΔG στα δείγματα N_0 , N_1 , N_4 για την ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$

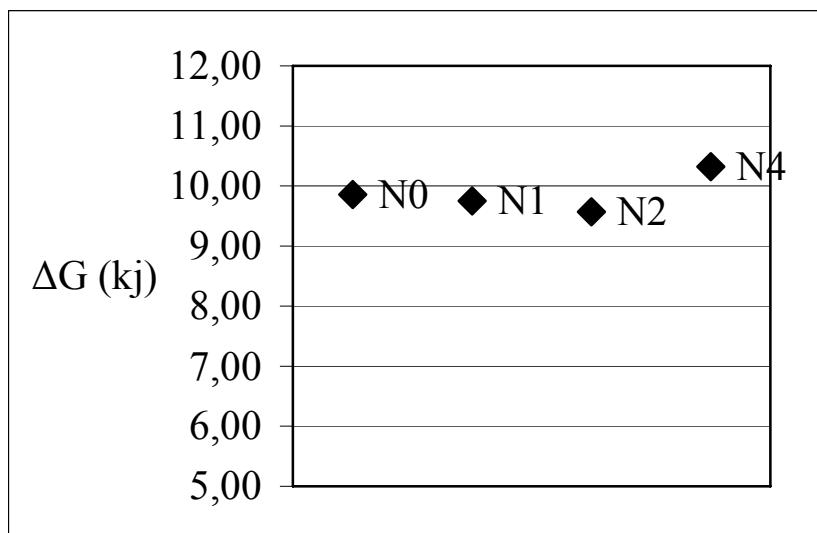
9.6 Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , N_4

Στο σχήμα 9-11 φαίνεται ότι οι μεταβολές στην επιλεκτικότητα του στερεού για το Mg^{2+} δεν είναι έντονες σε σύγκριση με τις μεταβολές στα δισθενή ιόντα Sr^{2+} και Ca^{2+} . Για το δείγμα N_4 φαίνεται μια μείωση στην επιλεκτικότητα του στερεού για το

μαγνήσιο ιδιαίτερα για τις λιγότερο ενεργές θέσεις (για τιμή $Mg(c)$ περίπου μεγαλύτερη από 0,6). Μεγαλύτερες μεταβολές παρατηρούνται για το δείγμα N_1 με αύξηση της επιλεκτικότητας για τις θέσεις ιοντοανταλλαγής που είναι λιγότερο ενεργές για το μαγνήσιο και μείωση της επιλεκτικότητας για τις θέσεις που καταλαμβάνονται ταχύτερα από το μαγνήσιο. Το δείγμα N_2 συμπεριφέρεται όπως και το δείγμα N_1 .



Σχήμα 9-11 Σύγκριση των συντελεστών της επιλεκτικότητας $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^{+}$ στα δείγματα N_0, N_1, N_2, N_4 .



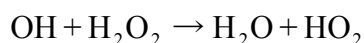
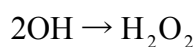
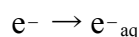
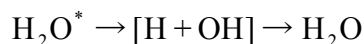
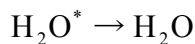
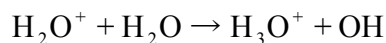
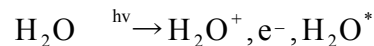
Σχήμα 9-12 Μεταβολή των τιμών της ΔG στα δείγματα N_0 N_1 N_4 για την ιοντοανταλλαγή $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$

Στο σχήμα 9.12 φαίνεται ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια μεταξύ του φυσικού δείγματος και των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία β. Μεταβολή παρατηρείται μόνο στο δείγμα που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία γ, στο οποίο η αντίδραση γίνεται λιγότερο «αυθόρμητη» μετά την επεξεργασία. Συγκρίνοντας τις μεταβολές που έχουν συμβεί στις αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής για τα δισθενή ιόντα στο δείγμα N_4 , παρατηρούμε βαθμιαία μεταβολή από την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης για το Sr^{2+} σε μικρότερη αύξηση για το Ca^{2+} και τελικά σε μείωση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης για το Mg^{2+} .

9.7 Επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ

Οι Daniels και Puri (1986) διαπιστώνουν ότι με ακτινοβολία γ δόσης 100 Mrad σε ζεόλιθο 4A ελαττώνεται η ρόφηση ιόντων Cs κατά 30% ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση της ικανότητας διάχυσης των ιόντων στο πλέγμα του ορυκτού. Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις που έγιναν στην παρούσα διατριβή για τον κλινοπιτιλόλιθο εφόσον ειδικότερα για την ιοντοανταλλαγή $K^+ \rightarrow Na^+$ στο δείγμα N_4 παρατηρούμε ελάττωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (βλέπε προηγούμενη παράγραφο) αλλά και αύξηση του αυθορμητισμού της αντίδρασης που πιθανώς συνδέεται με την ευκολία διάχυσης των ιόντων στις θέσεις ιοντοανταλλαγής ($Na1$, $Na2$, $Na3$, $Na4$). Επίσης οι ίδιοι ερευνητές θεωρούν ότι οι μεταβολές που παρατηρούνται στην απορρόφηση και στην διάχυση του Cs^+ οφείλονται στις μεταβολές που προκαλεί η ακτινοβολία γ στην δομή του ζεολίθου 4A. Οι μεταβολές αυτές συνδέονται με την παραγωγή ενεργών «κέντρων» (anionic sites) που οφείλονται στην παρουσία ριζών που παράγονται από την ραδιόλυση του νερού που βρίσκεται στα κελιά του ζεολίθου. Ο Sayed (2000) ελέγχοντας την αγωγιμότητα συνθετικού ζεολίθου τύπου US-HY παρατηρεί πτώση της αγωγιμότητας η οποία οφείλεται στην παρουσία νερού. Με αύξηση της ακτινοβολίας πάνω από 60 Mrad παρατηρείται πτώση της αγωγιμότητας η οποία οφείλεται στη διάσπαση του νερού σε ενεργές ρίζες H και OH. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Dikanov et al (1979) οι οποίοι παρατηρούν την παρουσία ενεργών ριζών H και OH μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία γ δόσης 4-5 Mrad σε συνθετικό ζεόλιθο τύπου A.

Η ραδιόλυση του νερού είναι το φαινόμενο διάσπασης του μορίου του νερού από την ακτινοβολία και παρουσιάζει τις εξής αντιδράσεις (Spinks & Woods 1990).

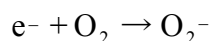


όπου

H_2O^* είναι διεγερμένα μόρια νερού στα οποία ένα ηλεκτρόνιο των εξωτερικών στοιβάδων είναι χαλαρά συνδεδεμένο με τα άτομα

e_{aq}^- είναι ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο

Τα παραπάνω προϊόντα των αντιδράσεων είναι δραστικά και προκαλούν μία σειρά άλλων πολύπλοκων αντιδράσεων με τελικά προϊόντα την παραγωγή υδρογόνου, υπεροξειδίου του υδρογόνου και νερό. Επίσης άλλα προϊόντα της ραδιόλυσης του νερού περιλαμβάνουν τα υπερ-υδροξείδια (HO_2) που μπορούν να σχηματιστούν από το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Τα προϊόντα της ραδιόλυσης του νερού, όπως τα ηλεκτρόνια, είναι χημικώς ενεργά και εύκολα αντιδρούν με άλλα ιόντα προς εξουδετέρωση του φορτίου τους. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η παρακάτω αντίδραση

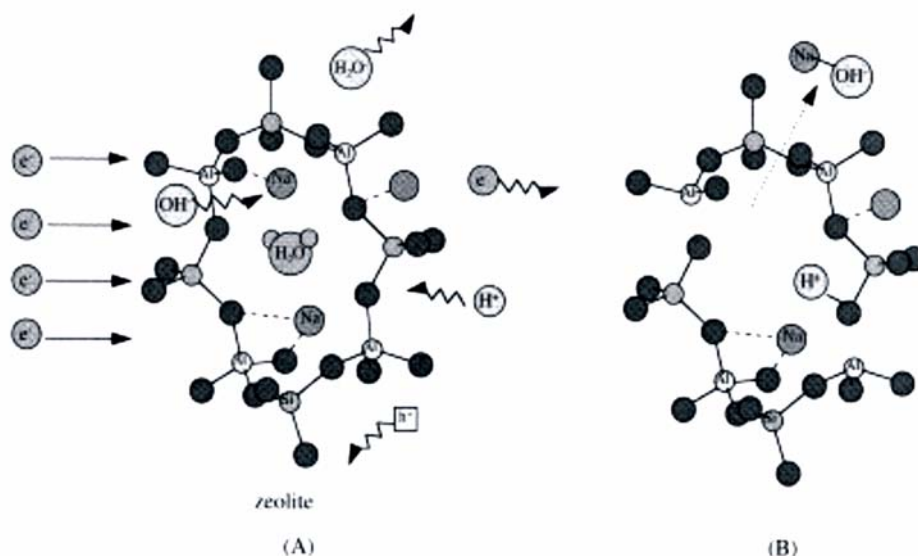


Το υπεροξείδιο του οξυγόνου (O_2^-) είναι με τη σειρά του πολύ δραστικό.

Σύμφωνα με τους Daniels και Puri (1986) και Ermatov et al (1980) ενεργές ρίζες οξυγόνου μπορούν να ενωθούν με ανταλλάξιμα κατιόντα, με αποτέλεσμα την μετακίνηση ανταλλάξιμων κατιόντων με την μορφή $\text{O}_2^- \text{Na}^+$. Η μετακίνηση του ανταλλάξιμου κατιόντος μπορεί να συρρικνώσει (ή και τελικά να οδηγήσει σε κατάρρευση) τη δομή του ζεολίθου όπως πιθανώς γίνεται και με την μετακίνηση των

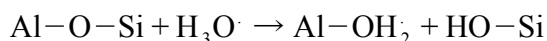
ιόντων κατά την θέρμανση του κλινοπιλολίθου (Armbruster 1993). Μάλιστα οι Gu et al. (2000) υποστηρίζουν ότι οι μεταβολές που επιφέρει η επεξεργασία με ακτινοβολία γ ομοιάζουν με αυτές που επιφέρει η θερμική επεξεργασία. Οι Zhang et al. (1998) υποστηρίζουν την παρουσία ηλεκτρονίων που παγιδεύονται σε θέσεις ανταλλάξιμων κατιόντων καθώς και θετικά φορτισμένων οπών (π.χ. H^+) που παγιδεύονται στη δομή του ζεολίθου μετά την επίδραση της ακτινοβολίας.

Οι Wang et al. (2000) παρατήρησαν ότι με ακτινοβολία β δόσης από $7 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2$ έως $3.4 \times 10^{20} \text{ e/cm}^2$ παράγεται άμορφο υλικό σε τρεις τύπους ζεόλιθων (ανάλκιμο νατρολίτη, ζεόλιθο-Y). Η παραγωγή αμόρφου υλικού παρατηρήθηκε και στην παρούσα εργασία για το δείγμα N_3 που επεξεργάστηκε με δόση $3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$. Σύμφωνα με τους Wang et al. (2000) η παραγωγή αμόρφου υλικού οφείλεται στην καταστροφή του πλέγματος λόγω των ενεργών ριζών $((H_2O)^- (OH)^+, H^+)$ που παράγονται από την ραδιόλυση του νερού. Θεωρούν ότι η μετακίνηση ιόντων του πλέγματος των τετραέδρων από άμεσο ιονισμό μέσω της ακτινοβολίας β δεν είναι δυνατή λόγω των ισχυρών δεσμών [Al, Si]-O. Πιο πιθανή είναι η απομάκρυνση των ανταλλάξιμων κατιόντων μαζί με ενεργές ρίζες που προσκολλούνται σε αυτά με αποτέλεσμα την καταστροφή του πλέγματος λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ανταλλάξιμων κατιόντων και της δομής όπως και στην μετακίνηση των ανταλλάξιμων κατιόντων κατά την θέρμανση (Armbruster 1993). Επίσης υποθέτουν ότι είναι δυνατή η δημιουργία δεσμών μεταξύ υδρογόνων και οξυγόνων της δομής και κατά συνέπεια σπάσιμο δεσμών [Al, Si]-O (σχήμα 9-13).



Σχήμα 9-13 Προσβολή ζεολίθου με ακτινοβολία β. Α) ενεργές ρίζες OH⁻, H⁺, e⁻, h⁺ προσβάλουν τη δομή του ζεολίθου Β) καταστροφή του πλέγματος λόγω ένωσης ενεργών ριζών με ανταλλάξιμα κατιόντα αλλά και δημιουργία δεσμών O-H. Πηγή: Wang et al. 2000

Οι Yamamoto et al (1996), Ragnarsdottir et al (1992) περιγράφουν τη καταστροφή του πλέγματος των ζεολίθων από την παρουσία ενεργών ριζών υδρογόνου και υδροξυλίου σε όξινα διαλύματα. Η καταστροφή του πλέγματος οφείλεται στην δράση όξινων και αλκαλικών διαλυμάτων. Το ίδιο μοντέλο προτείνουν οι Casey et al (1988) για την επίδραση όξινων διαλυμάτων σε αστρίους. Οι κύριες αντιδράσεις που προτείνουν οι παραπάνω είναι η ιοντοανταλλαγή και ο πολυμερισμός. Τα παραπάνω μοντέλα μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για την δράση των H και OH που τελικά παράγονται από την ραδιόλυση στην περίπτωση της επεξεργασίας του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία. Σύμφωνα με τους παραπάνω το υδρογόνο μπορεί να αντικαταστήσει με τη μορφή οξωνίου ανταλλάξιμα κατιόντα ενώ ταυτόχρονα θραύονται οι δεσμοί Al-O-Si σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Σύμφωνα με τους ίδιους, το αργίλιο απομακρύνεται στο όξινο διάλυμα και η επιφάνεια του στερεού εμπλουτίζεται σε πυρίτιο το οποίο εκ νέου μπορεί να πολυμεριστεί. Ομοίως η ύπαρξη ενεργών ριζών υδρογόνου από το φαινόμενο της ραδιόλυσης μπορεί να επηρεάσει δεσμούς Al-O-Si.

Οι παραπάνω αναφορές στην διεθνή βιβλιογραφία δείχνουν, ότι οι δομικές μεταβολές σε ζεόλιθο στον οποίο επέδρασε ακτινοβολία (β ή γ), μπορούν να προκληθούν από παράγοντες όπως τη διαφυγή ανταλλάξιμων κατιόντων (με συρρίκνωση πιθανόν του κρυσταλλικού πλέγματος) ή με σπάσιμο δεσμών πυριτίου αργιλίου λόγω παρουσίας ισχυρών ριζών (H, OH). Επίσης ηλεκτρόνια μπορούν να εγκλωβιστούν στο κρυσταλλικό πλέγμα και να αυξήσουν την επιλεκτικότητα του ζεολίθου. Οι δομικές μεταβολές επηρεάζουν την ιοντοανταλλαγή. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η βελτίωση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με ακτινοβολία β . Η μείωση του ποσοστού κατάληψης των θέσεων στον κλινοπτιλόλιθο που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm^2 πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ισχυρών ριζών (H, OH) και καταστροφή της δομής σε περιοχές που επηρεάζονται οι συγκεκριμένες θέσεις ή σχετίζεται με την μετατόπιση των ανταλλάξιμων θέσεων (βλέπε επόμενη παράγραφο) προς τη δομή λόγω πιθανόν εγκλωβισμού ηλεκτρονίων στη γειτονική περιοχή της θέσης αυτής.

9.2 Μέθοδος Rietveld

9.2.1 Ποσοτικός προσδιορισμός

Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών συστατικών (XRD, SEM) έδειξε τις εξής ορυκτολογικές φάσεις: κλινοπτιλόλιθος, μαρμαρυγία, πλαγιόκλαστο (αλβίτης), χαλαζία. Το άμορφο υλικό προσδιορίστηκε με την μέθοδο Rietveld. Οι Cappellietti και Langella (1999) προσδιόρισαν παρόμοια ορυκτολογικά συστατικά σε ιγκνιμπρίτες και ροές λάβας. Το άμορφο υλικό που προσδιορίστηκε με την παραπάνω μέθοδο για το φυσικό δείγμα N_0 είναι περίπου 15-17%. Το ποσοστό αυτό συμπίπτει με το ποσοστό σε άλλες αποθέσεις όπως αυτό των περιοχών Πετρωτών Πενταλόφου στο νομό Έβρου (Μάραντος κ.α. 2001, Kassoli-Fournaraki 2000, Μάραντος & Περδικάτσης 1994). Το ποσοστό του κλινοπτιλόλιθου προσδιορίστηκε με την ίδια μέθοδο περίπου 56% (μέσος όρος παρατηρήσεων από διαδοχικές δοκιμές με τη μέθοδο Rietveld). Οι Μάραντος και Περδικάτσης (1994) προσδιόρισαν περίπου 60% κλινοπτιλόλιθο σε δείγματα από την περιοχή των Πετρωτών-Πενταλόφου. Τα ορυκτά που εντόπισαν οι παραπάνω ερευνητές είναι το πλαγιόκλαστο, χαλαζία, βιοτίτη, κλινοπτιλόλιθο, οπάλιος και ηφαιστειακό γυαλί.

Με τις μικροανλύσεις υπολογίστηκε ο λόγος $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ κατά μέσο όρο ίσος με 4,3 και σύμφωνα με τους Coombs et al 1998 και τη διεθνή ορυκτολογική επιτροπή (IMA:www.ima-mineralogy.org) ο παραπάνω ζεόλιθος είναι τυπικός κλινοπιλόλιθος. Ο κλινοπιλόλιθος στην παρούσα εργασία είναι πλούσιος σε δισθενή στοιχεία και κυρίως Ca και φτωχός σε μονοσθενή αν και θεωρείται ορυκτό πλούσιο σε μονοσθενή στοιχεία (K^+ , Na^+) και λιγότερο σε δισθενή (Mason και Sand 1960, Mumpton 1960). Παρόλα αυτά σε εργασίες αναφέρεται κλινοπιλόλιθος πλούσιος σε δισθενή στοιχεία όπως Ca^{2+} , Mg^{2+} και Sr^{2+} (Μάραντος 2004, Vaniman et al 2001, Cappelletti et al. 1999).

9.2.2 Συμπεράσματα από την εκλέπτυνση της δομής

Η εκλέπτυνση της δομής για τα Na^+ -ούχα δείγματα N_0 , N_1 , N_2 , και N_4 δεν δείχνει μεταβολές στην κατάληψη των θέσεων όσο και στις συντεταγμένες των ανταλλάξιμων θέσεων. Αντίθετα τα δείγματα τα οποία έχουν κορεσθεί με Cs^+ παρουσιάζουν μείωση της καταληψιμότητας της θέσης CS_2 μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β (N_1 , N_2) και γ (N_4). Επίσης παρατηρείται μετατόπιση των θέσεων CS_2 και CS_3 . Συγκεκριμένα η θέση CS_3 μετατοπίζεται προς τα τοιχώματα του καναλιού Α. Η παραπάνω θέση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στα τοιχώματα του καναλιού Α και καταλαμβάνεται πρώτη κατά τον κορεσμό του υλικού με καίσιο. Η μετατόπιση αυτή φέρνει το κατίον πιο κοντά στη δομή γεγονός που καθιστά την θέση περισσότερο επιλεκτική για το καίσιο. Η παραπάνω μεταβολή συνδέεται άμεσα με την μείωση της ελεύθερης ενέργειας άρα και την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ όπως φαίνεται για το δείγμα N_2 και N_4 (παράγραφος 9-3). Επίσης η ελάττωση του αριθμού των ανταλλάξιμων θέσεων CS_2 που είναι λιγότερο επιλεκτικές σε σύγκριση με άλλες όπως την CS_3 μειώνει συνολικά την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του υλικού (όπως διαπιστώθηκε για τα δείγματα N_1 και N_2) ενώ ταυτόχρονα αυξάνει την αναλογία των ανταλλάξιμων θέσεων που παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα για το καίσιο συντελώντας στην αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης.

Σύμφωνα με το μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε στην εκλέπτυνση της δομής του κορεσμένου κλινοπιλολίθου σε Cs^+ (Petrov et al 1991) οι θέσεις των ανταλλάξιμων

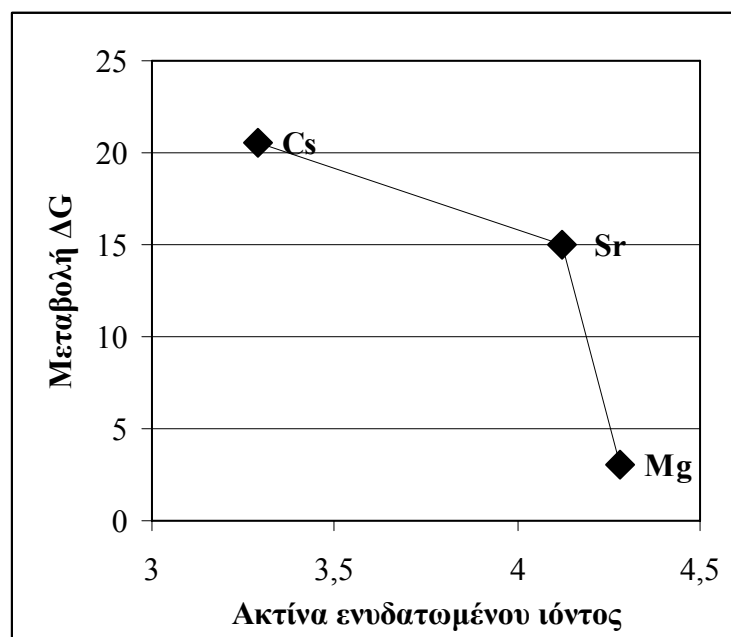
κατιόντων κατανέμονται ως εξής: Η θέση CS1 είναι αυτή που αντιστοιχεί στην θέση M3 κατά τους Koyama & Takeuchi (1977) και τη θέση C3 κατά τους Yang και Armbruster (1996) και βρίσκεται σχεδόν στο κέντρο του διαύλου C (δακτύλιος 8 τετραέδρων). Η θέση CS4 αντιστοιχεί στην θέση M2 κατά τους Koyama Takeuchi (1977) και στη θέση B4 κατά τους Yang και Armbruster (1996). Οι θέσεις CS2 και CS3 δεν αντιστοιχούν σε ανάλογες κατά τους Koyama & Takeuchi (1977) ενώ κατά τους Yang και Armbruster (1996) βρίσκονται στο δίαυλο A και αντιστοιχούν στις θέσεις A2 και A2'. Η εκλέπτυνση έδειξε ότι οι θέσεις που μετατοπίστηκαν μετά την ακτινοβολία β και ακτινοβολία γ ήταν οι θέσεις CS2 και CS3. Οι δύο παραπάνω θέσεις βρίσκονται στο δίαυλο A. Συνεπώς οι μεταβολές μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ συγκεντρώνονται κυρίως στο δίαυλο A. Επιπλέον παρατηρείται μείωση στο ποσοστό κατάληψης αυτών των θέσεων, το οποίο συνοδεύεται με την μείωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (μικρή μείωση για N_1 , N_2 , N_4 και μεγαλύτερη για το N_3) όπως ήδη έχει αναφερθεί. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο δίαυλος A δεν είναι πλήρως προσβάσιμο για τα ιόντα του κασίου μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ. Τα παραπάνω μπορεί να οφείλονται είτε σε καταστροφή ανταλλάξιμων θέσεων είτε σε μεταβολή στις διαστάσεις του καναλιού A.

Η επίδραση της ακτινοβολίας όπως ήδη έχει αναφερθεί μπορεί να προκαλέσει παραγωγή ηλεκτρονίων ή και άλλων ενεργών ριζών (αρνητικών ή θετικών). Εφόσον η ιοντοανταλλαγή του $K^+ \rightarrow Na^+$ και περισσότερο η $Cs^+ \rightarrow Na$ γίνεται πιο «αυθόρμητη» δηλαδή αυξάνεται συνολικά η επιλεκτικότητα του στερεού για τα ιόντα αυτά οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η δομή είναι περισσότερο ηλεκτρικά φορτισμένη (ηλεκτρόνια έχουν «παγιδευτεί» στη δομή του κλινοπιλολίθου Liu et al 1995). Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση στην επιλεκτικότητα μπορεί να συμβαίνει και λόγω της «καταστροφής» μέρους των ανταλλάξιμων θέσεων στο κανάλι A (γίνονται μη προσβάσιμες) όπου βρίσκονται οι θέσεις με τη μικρότερη επιλεκτικότητα για το καίσιο. Οι θέσεις που διατηρούν το ποσοστό της κατάληψης τους είναι αυτές που δείχνουν την μεγαλύτερη επιλεκτικότητα όπως η CS1.

9.3 Συμπεράσματα

- ♣ Η επεξεργασία των δειγμάτων του κλινοπιτολίθου με ακτινοβολία β και γ επιφέρει μεταβολές στην μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα CEC. Η μεγαλύτερη δόση της ακτινοβολίας β (δόση $3 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$) ελαττώνει την μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα και ταυτόχρονα δημιουργεί άμορφο υλικό. Η CEC των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν με χαμηλότερη δόση ακτινοβολίας β αλλά και ακτινοβολία γ μειώνεται ελαφρά. Για την χαμηλότερη δόση ακτινοβολίας β (N_1 N_2) αλλά και την ακτινοβολία γ (N_4) πιθανόν δημιουργείται μικρό ποσοστό άμορφου υλικού το οποίο δεν είναι εφικτό να εντοπιστεί λόγω των σφαλμάτων που εμπλέκονται στην μέθοδο εκλέπτυνσης της δομής (Rietveld) σε πολυκρυσταλλικά συστήματα.
- ♣ Συγκρίνοντας τις τιμές της ελεύθερης ενέργειας για όλα τα συστήματα ιοντοανταλλαγής που μελετήθηκαν στο δείγμα N_0 παρατηρούμε ότι η σειρά επιλεκτικότητας που προκύπτει είναι $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ και συμπίπτει με αυτές που δίνονται από τον Ames (1960, 1961) και τον Chelishchev et al (1973) για τον φυσικό κλινοπιτολίθο.
- ♣ Από τα διαγράμματα μεταβολής του συντελεστή επιλεκτικότητας παρατηρούμε ότι η επίδραση της ακτινοβολίας β και γ μεταβάλλει την επιλεκτικότητα του στερεού για τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Η επίδραση της ακτινοβολίας είναι διαφορετική για τις διαφορετικές ανταλλάξιμες θέσεις των κατιόντων.
- ♣ Η επεξεργασία με ακτινοβολία β επηρεάζει την αντίδραση της ιοντοανταλλαγής για τα μονοσθενή κατιόντα. Για το δείγμα N_1 (δόση 10^{12} e/cm^2) δεν παρουσιάζονται ιδιαίτερες μεταβολές στα συστήματα $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ και $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$. Για την υψηλότερη δόση ακτινοβολίας (δείγμα N_2 δόση 10^{15} e/cm^2) η ιοντοανταλλαγή $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ γίνεται περισσότερο αυθόρμητη μετά την επεξεργασία με την ακτινοβολία β. Για το σύστημα $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ δεν φαίνονται μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία β δόσης 10^{15} e/cm^2 .
- ♣ Η επίδραση της ακτινοβολίας β δόσης 10^{15} e/cm^2 στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής πιθανόν εξαρτάται από το μέγεθος των κατιόντων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Η μεταβολή της ΔG σε συνάρτηση με την

ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 9-14). Η μεταβολή ΔG στο σχήμα 9-14 στη παρούσα εργασία αναφέρεται σε αύξηση του «αυθορμητισμού της αντίδρασης. Παρατηρούμαι ότι η μεταβολή μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ενυδατωμένου ιόντος. Το K^+ , ενώ είναι σε μέγεθος (ενυδατωμένης ακτίνας) μεταξύ του Cs^+ και του Sr^{2+} δεν παρουσιάζει μεταβολή στη ΔG , πιθανών το παραπάνω οφείλονται στην κανονικοποίηση των τιμών κατά τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων. Μικρό σφάλμα στον υπολογισμό του ΔG μπορεί να μεταβάλει το αποτέλεσμα της ΔG (Loizidou 1982).



Σχήμα 9-14 Διάγραμμα μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας σε συνάρτηση με την ακτίνα ενυδατωμένου ιόντος

- ♣ Η επεξεργασία με ακτινοβολία β επηρεάζει λιγότερο την ελεύθερη ενέργεια της ιοντοανταλλαγής για τα δισθενή στοιχεία σε σύγκριση με τα μονοσθενή. Η αντίδραση $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ γίνεται περισσότερο αυθόρμητη μετά από επίδραση με ακτινοβολία β. Η επίδραση της ακτινοβολίας είναι μικρότερη για το σύστημα $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ ενώ δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή για το σύστημα $Mg^{2+} \rightarrow 2Na^+$.
- ♣ Η επεξεργασία με την ακτινοβολία γ επηρεάζει την ιοντοανταλλαγή για τα μονοσθενή στοιχεία K^+ και Cs^+ αυξάνοντας τον «αυθορμητισμό» της ιοντοανταλλαγής.
- ♣ Η ακτινοβολία γ επηρεάζει το σύστημα $Sr^{2+} \rightarrow 2Na^+$ αυξάνοντας την επιλεκτικότητα του στερεού για Sr^{2+} . Στο σύστημα $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ η επεξεργασία

με ακτινοβολία γ δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης, ενώ για την ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ ο αυθορμητισμός της αντίδρασης ελαττώνεται.

- ♣ Στα δισθενή στοιχεία παρατηρείται μια βαθμιαία μεταβολή στην επίδραση της ακτινοβολίας γ στην ιοντοανταλλαγή, ανάλογα με το κατιόν που παίρνει μέρος στην αντίδραση, η οποία δύναται να σχετίζεται με το μέγεθος των κατιόντων.
- ♣ Η εκλέπτυνση της δομής των δειγμάτων δείχνει ότι η επεξεργασία με ακτινοβολία β επηρεάζει τις ανταλλάξιμες θέσεις στο κανάλι A. Επίσης παρατηρείται και μετατόπιση των παραπάνω θέσεων προς τη δομή. Οι παραπάνω μεταβολές συνδέονται με την αύξηση του «αυθορμητισμού» της αντίδρασης.

9.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων

Η χρήση του κλινοπιτολίθου στην επεξεργασία υγρών ραδιενεργών αποβλήτων έχει πραγματοποιηθεί σε πολλές περιπτώσεις όπως οι πυρηνικοί αντιδραστήρες στο Sellafield στη Μ. Βρετανία (<http://world-nuclear.org>). Επιπλέον δοκιμές γίνονται για τον έλεγχο της ικανότητας του κλινοπιτολίθου για την προσρόφηση ραδιενεργών στοιχείων (Abusafa and Yucel 2002, Elizondo et al 2000, Faghihian et al 1999, Μισαηλίδης κα. 1994, Dyer and Keir 1984).

Επίσης η χρήση κλινοπιτολίθου για την εξυγίανση μολυσμένων εδαφών από ραδιενεργά στοιχεία (^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr , ^{89}Sr) είναι γνωστή από το ατύχημα στο Chernobyl (1986). Στην παραπάνω περίπτωση ανάμιξη κλινοπιτολίθου με το ανώτερο στρώμα του εδάφους ελάττωσε την απορρόφηση ραδιενεργού καισίου από τα φυτά κατά 20-50%. Η επιβάρυνση των εδαφών με ραδιενεργά στοιχεία γύρω από την περιοχή του πυρηνικού εργοστασίου στο Chernobyl αντιμετωπίστηκε με την ανάμιξη 1,5 εκατομμυρίων τόνων ζεόλιθου (κυρίως κλινοπιτολίθου) με το επιφανειακό στρώμα εδάφους (Mumpton 1999, Armbruster 2001). Παρόμοιες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) σε καλλιέργειες (Campell and Davies 1997, Valcke et al. 1997a, Valcke et al. 1997b).

Η διάνοιξη και η κατασκευή στοών αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων σε τόφους που περιέχουν ζεολίθους και συγκεκριμένα κλινοπτιλόλιθο έχει εφαρμοστεί στην περιοχή του Yucca Mountain στις ΗΠΑ (www.ymmp.gov). Οι τόφοι της παραπάνω περιοχής θεωρούνται ένα επιπλέον φυσικό εμπόδιο στην περίπτωση διαρροής υγρών αποβλήτων. Επίσης ο κλινοπτιλόλιθος χρησιμοποιείται και σαν υλικό πλήρωσης του χώρου των στοών (backfilling) ώστε να υπάρχει άλλο ένα εμπόδιο στην αποφυγή διαρροής ραδιενεργών στοιχείων στο περιβάλλον (Smyth 1982).

Τα ραδιενεργά απόβλητα υψηλής ραδιενέργειας (HLW), που συνήθως αποθηκεύονται στα ειδικά κάνιστρα και μεταφέρονται στις στοές αποθήκευσης, έχουν τη δυνατότητα να εκπέμπουν ακτινοβολία β και ακτινοβολία α. Οι δόσεις από την πρώτη ακτινοβολία μπορεί να φτάσει την τιμή έως 10^{10} Gy ($=10^3$ Grad) σε 100 χρόνια ενώ η δόση από την ακτινοβολία α μπορεί να φτάσει την τιμή 7×10^8 Gy ($=7 \times 10^4$ Grad) σε 1000 χρόνια. Οι παραπάνω δόσεις είναι υψηλές σε σχέση με αυτές που ελέχθησαν στην παρούσα εργασία. Οι δόσεις ακτινοβολίας για χαμηλού και μέσου επιπέδου ραδιενεργά απόβλητα (νοσοκομειακά απόβλητα, απόβλητα ερευνητικών εργαστηρίων, εργαλεία και ρουχισμός επιβαρημένος με ραδιενεργά στοιχεία κτλ.: www.iaea.org) εκπέμπουν ακτινοβολία β και γ και δύναται οι δόσεις να φτάσουν σε υψηλά επίπεδα (χιλιάδες rad).

Τα συμπεράσματα που εξάγονται στην παρούσα διατριβή βοηθούν στην κατανόηση της επίδρασης της ακτινοβολίας σε στερεά που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και/ή επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων αλλά και στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατακράτηση ραδιενεργών στοιχείων. Ιδιαίτερα ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων δίνει την ικανότητα της πρόβλεψης της σειράς της επιλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου για τα ανταλλάξιμα κατιόντα, εφόσον έχει δεχθεί την επίδραση ακτινοβολίας. Ο παραπάνω προσδιορισμός μας δίνει την δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς του ζεολίθου παρουσία διαφόρων ιόντων σε ένα περιβάλλον που δέχεται ενέργεια μέσω ακτινοβολίας (β και γ). Επίσης η εκλέπτυνση της δομής του κρυστάλλου του κλινοπτιλόλιθου μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία, μας δίνει την δυνατότητα να κατανοήσουμε τις μεταβολές που υπεισέρχονται στη δομή του ζεολίθου και τελικά να κατανοήσουμε τις μεταβολές που παρατηρούμε στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας έρχονται σε αντίθεση με την άποψη της σταθερότητας του κλινοπτιλολίθου στην ακτινοβολία γ (Fullerton 1961). Τα συμπεράσματα του παραπάνω ερευνητή οφείλονται μόνο στη σταθερότητα που παρατηρήθηκε στην απλή ρόφηση ανταλλάξιμων κατιόντων (Na^+ , Cs^+ , Ba^{2+}). Όπως είδαμε στην παρούσα εργασία, η μεταβολή στην ιοντανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλολίθου μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία γ δεν είναι σημαντική (και όχι εύκολα ανιχνεύσιμη) ενώ η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια της ιοντοανταλλαγής για ορισμένα κατιόντα όπως το καίσιο και το στρόντιο δείχνει έντονες μεταβολές στην επιλεκτικότητα του στερεού ως προς τα κατιόντα αυτά. Συνεπώς η ικανότητα ρόφησης μπορεί να μη μεταβάλλεται ουσιαστικά αλλά η συμπεριφορά του στερεού ως προς τα ανταλλάξιμα κατιόντα μεταβάλλεται. Σε κάθε περίπτωση η ακτινοβολία β μέχρι δόσης 10^{15} e/cm^2 οδηγεί σε αύξηση της επιλεκτικότητας του κλινοπτιλολίθου για τα στοιχεία Cs^+ , Sr^{2+} . Αυτό το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για τέτοιες δόσεις ακτινοβολίας η συμπεριφορά του κλινοπτιλολίθου βελτιώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	243
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	243
9.1 Ιοντοανταλλακτική ικανότητα των δειγμάτων $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4$	243
9.2 Ιοντοανταλλαγή $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$	245
9.3 Ιοντοανταλλαγή $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$	247
9.4 Ιοντοανταλλαγή $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{N}_4$	250
9.5 Ιοντοανταλλαγή $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$	252
9.6 Ιοντοανταλλαγή $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ στα δείγματα $\text{N}_0, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_4$	254
9.7 Επεξεργασία με ακτινοβολία β και γ	256
9.2 Μέθοδος Rietveld	260
9.2.1 Ποσοτικός προσδιορισμός	260
9.2.2 Συμπεράσματα από την εκτέλεση της δομής	261
9.3 Συμπεράσματα	263
9.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων για την επεξεργασία ραδιενεργών αποβλήτων	265

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Σφάλματα μετρήσεων

Υπολογισμός των σχετικών σφαλμάτων της παρασκευής των αρχικών
συγκεντρώσεων των διαλυμάτων.

Διάλυμα K^+-Na^+	Μετρηθείσα τιμή meq	Θεωρητική τιμή meq	Σχετικό σφάλμα %	Μέσος όρος σχετικού σφάλματος
Na^+				
2	0,0519	0,0625	26,98	32,05
2	0,0393	0,0625	37,12	
3	0,1181	0,125	11,53	14,54
3	0,1030	0,125	17,55	
5	0,2161	0,21875	4,38	5,98
5	0,2021	0,21875	7,57	
6	0,2786	0,28125	2,49	3,27
6	0,2698	0,28125	4,05	
10	0,5834	0,5625	1,97	1,10
10	0,5637	0,5625	0,22	
11	0,6128	0,59375	1,84	1,15
11	0,5965	0,59375	0,46	
K^+				
2	0,5010	0,5625	2,50	6,71
2	0,5484	0,5625	10,92	
3	0,4629	0,5	3,27	5,35
3	0,4836	0,5	7,41	
5	0,4029	0,40625	3,62	2,22
5	0,3915	0,40625	0,81	
6	0,3561	0,34375	4,28	3,94
6	0,3290	0,34375	3,60	
10	0,0723	0,0625	3,73	9,77
10	0,0648	0,0625	15,81	
11	0,0336	0,03125	9,26	8,44
11	0,0341	0,03125	7,62	

Διάλυμα Cs ⁺ -Na ⁺	Μέτρηση τιμή meq	Θεωρητική τιμή meq	Σχετικό σφάλμα %	Μέσος όρος σχετικού σφάλματος
Na⁺				
2	0,0667	0,0625	6,72	6,72
3	0,1349	0,125	7,95	7,95
5	0,2347	0,21875	7,3	7,3
6	0,3006	0,28125	6,9	6,9
10	0,5934	0,5625	5,5	5,5
11	0,6331	0,59375	6,64	6,64
Cs⁺				
2	0,5359	0,5625	4,72	4,72
3	0,4817	0,5	3,66	3,66
5	0,3895	0,40625	4,11	4,11
6	0,3308	0,34375	3,75	3,75
10	0,0600	0,0625	3,99	3,99
11	0,0274	0,03125	12,23	12,23

Διάλυμα Sr ²⁺ -Na ⁺ Ca ²⁺ -Na ⁺ Mg ²⁺ -Na ⁺	Μέτρηση τιμή meq	Θεωρητική τιμή meq	Σχετικό σφάλμα %	Μέσος όρος σχετικού σφάλματος
Na⁺				
2	0,0604	0,0625	3,23	3,32
2	0,0646	0,0625	3,40	
3	0,1218	0,125	2,53	2,18
3	0,1227	0,125	1,83	
5	0,2168	0,21875	0,89	0,89
5	0,2168	0,21875	0,89	
6	0,2451	0,28125	12,82	11,92
6	0,3122	0,28125	11,01	
10	0,5224	0,5625	7,11	7,21
10	0,5213	0,5625	7,31	
11	0,5434	0,59375	8,47	8,43
11	0,5438	0,59375	8,40	
Sr²⁺				
2	0,5916	0,5625	5,18	5,61
2	0,5964	0,5625	6,03	
3	0,5288	0,5	5,77	6,15
3	0,5326	0,5	6,53	
6	0,3722	0,34375	2,12	7,92
6	0,3696	0,34375	4,13	
10	0,0611	0,0625	10,89	3,13
10	0,0599	0,0625	10,16	
11	0,0278	0,03125	5,77	10,52
11	0,0280	0,03125	5,18	
Ca²⁺				
2	0,5404	0,5625	3,93	3,68
2	0,5431	0,5625	3,44	
3	0,4810	0,5	3,79	3,97
3	0,4792	0,5	4,14	
5	0,3899	0,40625	4,01	4,01
5	0,0505	0,40625	4,01	
10	0,0521	0,0625	19,16	17,86
10	0,0188	0,0625	16,57	

11				
	0,0188	0,03125	39,72	39,72
11	0,0188	0,03125	39,72	
Mg²⁺				
2	11,0014	0,5625	11,00	11,00
2	11,0014	0,5625	11,00	
3	10,7363	0,5	10,74	10,24
3	9,7490	0,5	9,75	
6	0,3146	0,34375	8,46	8,63
6	0,3134	0,34375	8,81	
10	0,0586	0,0625	6,21	6,21
10	0,0586	0,0625	6,21	
11	0,0300	0,03125	3,91	3,41
11	0,0303	0,03125	2,92	

Ο προσδιορισμός των σφαλμάτων των υπολοίπων μεγεθών που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ισόθερμων σημείων δίνονται στο παράρτημα υπολογισμού των σφαλμάτων των A_c , $\ln K_c$, A_s

Σχετικά σφάλματα μετρήσεων από τις τρεις επαναλήψεις στη μέτρηση κάθε δείγματος.

Τα σχετικά σφάλματα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων των πειραματικών σημείων των ισόθερμων καμπυλών και των διαγραμμάτων συντελεστή Kielland. Επιλέχθηκαν οι υψηλότερες τιμές σφαλμάτων που παρουσιάζονται ώστε να υπολογίσουμε τις υψηλότερες δυνατές αβεβαιότητες..

Διάλυμα Cs^+-Na^+	Σχετικό σφάλμα % Cs^+	Σχετικό σφάλμα % Na^+
1	1,85	1,4
2	1,53	1,4
3	1,29	1,2
4	1,5	1,27
5	1,03	1,6
6	1,22	1,26
7	1,14	1,3
8	1,44	1,93
9	1,4	1,1
10	1,7	1,5
11	1,75	1,18

Διάλυμα $\text{Sr}^{2+}-\text{Na}^+$	Σχετικό σφάλμα % Sr^{2+}	Σχετικό σφάλμα % Na^+
1	1,6	0,03
2	1,25	0,3
3	2,15	0,96
4	2,04	0,01
5	0,9	0,17
6	2,02	0,22
7	2,9	0,44
8	2,6	0,3
9	0,6	0,25
10	3,19	0,18
11	1,77	0,24

Διάλυμα K^+-Na^+	Σχετικό σφάλμα % K^+	Σχετικό σφάλμα % Na^+
1	1,2	1,3
2	1,7	1,45
3	1,32	1,36
4	1,54	1,94
5	1,62	1,82
6	1,89	1,84
7	1,88	1,2
8	1,78	1,18
9	1,5	1,32
10	1,7	1,34
11	1,3	1,37

Διάλυμα $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+$	Σχετικό σφάλμα % Mg^{2+}	Σχετικό σφάλμα % Na^+
1	0,56	0,2
2	0,5	0,6
3	0,4	0,1
4	0,8	0,1
5	0,3	0,7
6	0,7	0,8
7	0,8	0,53
8	0,4	0,4
9	0,8	0,34
10	0,9	0,2
11	0,1	0,4

Διάλυμα Ca^{2+} - Na^{+}	Σχετικό σφάλμα % Ca^{2+}	Σχετικό σφάλμα % Na^{+}
1	0,58	0,33
2	1,5	0,87
3	0,98	0,98
4	0,87	0,76
5	0,76	0,61
6	0,7	0,87
7	0,16	0,45
8	0,4	0,35
9	0,31	0,28
10	0,89	0,98
11	0,87	0,87

Υπολογισμός της αβεβαιότητας των πειραματικών σημείων

Ο υπολογισμός των αβεβαιοτήτων των πειραματικών σημείων των ισόθερμων καμπυλών και των διαγραμμάτων επιλεκτικότητας πραγματοποιήθηκε λύνοντας τη σχέση (12) για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό $A(c)$, για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο διάλυμα $A(s)$ και για τον συντελεστή επιλεκτικότητας (Kielland).

Για την διευκόλυνση των υπολογισμών θέτουμε τα εξής σύμβολα:

k : αρχικός αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων του εισερχομένου ιόντος στο διάλυμα.

k' : Τελικός αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων του εισερχομένου ιόντος στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας με το ζεόλιθο

v : όγκος διαλύματος.

c : ιοντοανταλλακτική ικανότητα.

w : βάρος δείγματος.

n : αρχικός αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων Na^+ στο διάλυμα.

n' : Τελικός αριθμός γραμμοϊσοδυνάμων Na^+ στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας με το ζεόλιθο

.

α : σταθερή τιμή του συντελεστή Γ

$$\text{Ισοδύναμο κλάσμα ιόντος στο στερεό: } A_c = \frac{k - k' \cdot v}{k - k' \cdot v + c \cdot w - n' \cdot w + n}$$

$$\text{Ισοδύναμο κλάσμα ιόντος στο στερεό } A_s = \frac{k'}{k' + n'}$$

$$\text{Συντελεστής επιλεκτικότητας (Kielland) } \ln K_c = \ln \frac{(k - k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n' \cdot w) \cdot k'}$$

Ο προσδιορισμός αβεβαιότητας για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο στερεό έγινε με τη σχέση 12 υπολογίζοντας την παράγωγο για κάθε παράμετρο που χρησιμοποιούμε στον προσδιορισμό του κλάσματος A_c

$$\frac{d}{dk'} = \left(\frac{v \cdot (n' \cdot v - c \cdot w - n)}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{k'}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_{k'}}{k'} \right)^2$$

$$\frac{d}{dk} = \left(\frac{n' \cdot v - c \cdot w - n}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{k}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_k}{k} \right)^2$$

$$\frac{d}{dv} = \left(\frac{k'(c \cdot w + n) - n' \cdot k}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{v}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_v}{v} \right)^2$$

$$\frac{d}{dc} = \left(\frac{w(k' \cdot v - k)}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{c}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_c}{c} \right)^2$$

$$\frac{d}{dw} = \left(\frac{c \cdot (k' \cdot v - k)}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{w}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_w}{w} \right)^2$$

$$\frac{d}{dn} = \left(\frac{k' \cdot v - k}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{n}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_n}{n} \right)^2$$

$$\frac{d}{dn'} = \left(\frac{v \cdot (k' \cdot v - k)}{(k' \cdot v + n' \cdot v - c \cdot w - k - n)} \cdot \frac{n'}{(k - k' \cdot v)} \right)^2 \left(\frac{U_{n'}}{n'} \right)^2$$

Υπολογίζοντας το άθροισμα των παραπάνω όρων και τη τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος καταλήγουμε στον προσδιορισμό του σχετικού σφάλματος της τιμής του ισοδύναμου κλάσματος. Πολλαπλασιάζοντας το σχετικό σφάλμα με την πειραματική τιμή προσδιορίζουμε το απόλυτο σφάλμα της μέτρησης.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζουμε την αβεβαιότητα για το ισοδύναμο κλάσμα του ιόντος στο διάλυμα A_s με τη βοήθεια της σχέσης 12

$$\frac{d}{dk'} = \frac{n'}{k' + n'} \cdot \left(\frac{U_{k'}}{k'} \right)^2$$

$$\frac{d}{dn} = \frac{n'}{k' + n'} \cdot \left(\frac{U_{n'}}{n'} \right)^2$$

Η τετραγωνική ρίζα του αθροίσματος των παραπάνω όρων επί την πειραματική τιμή προσδιορίζει το απόλυτο σφάλμα της πειραματικής τιμής της A_s .

Ομοίως για το συντελεστή επιλεκτικότητας $\ln K_c$:

$$\frac{d}{dk'} = \left(\frac{k'}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{k}{k' \cdot (k' - k)} \right)^2 \left(\frac{U_{k'}}{k'} \right)^2$$

$$\frac{d}{dk} = \left(\frac{k}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{-1}{(k' - k)} \right)^2 \left(\frac{U_k}{k} \right)^2$$

$$\frac{d}{dn'} = \left(\frac{n'}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{c \cdot w - n}{n' \cdot (n' + c \cdot w - n)} \right)^2 \left(\frac{U_{n'}}{n'} \right)^2$$

$$\frac{d}{dn} = \left(\frac{n}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{1}{(n' + c \cdot w - n)} \right)^2 \left(\frac{U_n}{n} \right)^2$$

$$\frac{d}{dw} = \left(\frac{w}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{(-)(n' + 2 \cdot c \cdot w - n)}{w \cdot (n' + c \cdot w - n)} \right)^2 \left(\frac{U_w}{w} \right)^2$$

$$\frac{d}{dc} = \left(\frac{c}{\ln\left(\frac{(k-k') \cdot n' \cdot \alpha}{(c \cdot w^2 - n \cdot w + n'w) \cdot k'}\right)} \cdot \frac{(-)(w)}{(n' + c \cdot w - n)} \right)^2 \left(\frac{U_c}{c} \right)^2$$

Έγινε χρήση των εξής σχετικών σφαλμάτων:

- Βαθμονόμηση των αρχικών διαλυμάτων (παράγραφος 4-4)
- Από τις μετρήσεις των τελικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων μέσω της ΦΑΑΦ υπολογίστηκε το μέσο σχετικό σφάλμα των μετρήσεων (τρεις επαναλήψεις για κάθε μέτρηση, παράγραφος 4.5.1).
- Το σχετικό σφάλμα των μετρήσεων του βάρους υπολογίστηκε με τη χρήση πρότυπου βάρους
- Το σχετικό σφάλμα των μετρήσεων των όγκων προσδιορίστηκε από τις προδιαγραφές των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα σχετικά σφάλματα των παραμέτρων βάρους, όγκου και CEC δίνεται στον παρακάτω πίνακα

Μέγεθος	Σχετικό σφάλμα%
Βάρος	0,9
Όγκος	3,3
Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC)	1,2

Παράρτημα II

Αποτελέσματα εκλέπτυνσης της δομής

Αποτελέσματα εκλέπτυνσης δομής

	N ₀ -Na			
	x	y	z	occ
Si1	0,1783	0,1704	0,0982	0,85
Al1	0,1783	0,1704	0,0982	0,15
Si2	0,2119	0,4119	0,5060	0,85
Al2	0,2119	0,4119	0,5060	0,15
Si3	0,2098	0,1914	0,7103	0,85
Al3	0,2098	0,1914	0,7103	0,15
Si4	0,0686	0,2998	0,4192	0,85
Al4	0,0686	0,2998	0,4192	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1941	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2316	0,1242	0,6019	1,00
O3	0,1842	0,1575	0,8819	1,00
O4	0,2323	0,1046	0,2493	1,00
O5	0,0000	0,2375	0,5000	1,00
O6	0,0785	0,1599	0,0599	1,00
O7	0,1265	0,2342	0,5573	1,00
O8	0,0114	0,2769	0,1830	1,00
O9	0,2113	0,2526	0,1843	1,00
O10	0,1169	0,3764	0,4214	1,00
Na1	0,1380	0,0000	0,6920	0,34
Na2	0,0470	0,5000	0,1960	0,48
Na3	0,2420	0,5000	0,0410	0,48
Na4	0,0000	0,0000	0,5000	0,00
W1	0,3210	0,0000	0,0730	0,68
W2	0,1310	0,0000	0,9260	0,30
W3	0,0810	0,4140	0,9610	1,00
W4	0,5000	0,0000	0,5000	1,00
W5	0,0160	0,0960	0,4140	0,50
W6	0,0910	0,0000	0,3160	0,50
W7	0,0850	0,0000	0,7040	0,50
W8	0,0510	0,0000	0,0990	0,49
W9	0,1490	0,0000	0,6420	0,48
W10	0,0080	0,0000	0,7530	0,26

	N ₁ -Na			
	x	y	z	occ
Si1	0,1783	0,1704	0,0982	0,85
Al1	0,1783	0,1704	0,0982	0,15
Si2	0,2119	0,4119	0,5060	0,85
Al2	0,2119	0,4119	0,5060	0,15
Si3	0,2098	0,1914	0,7103	0,85
Al3	0,2098	0,1914	0,7103	0,15
Si4	0,0686	0,2998	0,4192	0,85
Al4	0,0686	0,2998	0,4192	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1941	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2316	0,1242	0,6019	1,00
O3	0,1842	0,1575	0,8819	1,00
O4	0,2323	0,1046	0,2493	1,00
O5	0,0000	0,2375	0,5000	1,00
O6	0,0785	0,1599	0,0599	1,00
O7	0,1265	0,2342	0,5573	1,00
O8	0,0114	0,2769	0,1830	1,00
O9	0,2113	0,2526	0,1843	1,00
O10	0,1169	0,3764	0,4214	1,00
Na1	0,1380	0,0000	0,6920	0,34
Na2	0,0470	0,5000	0,1960	0,48
Na3	0,2420	0,5000	0,0410	0,48
Na4	0,0000	0,0000	0,5000	0,00
W1	0,3210	0,0000	0,0730	0,68
W2	0,1310	0,0000	0,9260	0,30
W3	0,0810	0,4140	0,9610	1,00
W4	0,5000	0,0000	0,5000	1,00
W5	0,0160	0,0960	0,4140	0,50
W6	0,0910	0,0000	0,3160	0,50
W7	0,0850	0,0000	0,7040	0,50
W8	0,0510	0,0000	0,0990	0,49
W9	0,1490	0,0000	0,6420	0,48
W10	0,0080	0,0000	0,7530	0,26

Οι ποσότητες με έντονα μαύρα γράμματα δηλώνουν ότι έχουν υποστεί εκλέπτυνση.

N ₂ -Na				
	x	y	z	occ
Si1	0,1783	0,1704	0,0982	0,85
Al1	0,1783	0,1704	0,0982	0,15
Si2	0,2119	0,4119	0,5060	0,85
Al2	0,2119	0,4119	0,5060	0,15
Si3	0,2098	0,1914	0,7103	0,85
Al3	0,2098	0,1914	0,7103	0,15
Si4	0,0686	0,2998	0,4192	0,85
Al4	0,0686	0,2998	0,4192	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1941	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2316	0,1242	0,6019	1,00
O3	0,1842	0,1575	0,8819	1,00
O4	0,2323	0,1046	0,2493	1,00
O5	0,0000	0,2375	0,5000	1,00
O6	0,0785	0,1599	0,0599	1,00
O7	0,1265	0,2342	0,5573	1,00
O8	0,0114	0,2769	0,1830	1,00
O9	0,2113	0,2526	0,1843	1,00
O10	0,1169	0,3764	0,4214	1,00
Na1	0,1380	0,0000	0,6920	0,34
Na2	0,0470	0,5000	0,1960	0,48
Na3	0,2420	0,5000	0,0410	0,48
Na4	0,0000	0,0000	0,5000	0,00
W1	0,3210	0,0000	0,0730	0,68
W2	0,1310	0,0000	0,9260	0,30
W3	0,0810	0,4140	0,9610	1,00
W4	0,5000	0,0000	0,5000	1,00
W5	0,0160	0,0960	0,4140	0,50
W6	0,0910	0,0000	0,3160	0,50
W7	0,0850	0,0000	0,7040	0,50
W8	0,0510	0,0000	0,0990	0,49
W9	0,1490	0,0000	0,6420	0,48
W10	0,0080	0,0000	0,7530	0,26

N ₄ -Na				
	x	y	z	occ
Si1	0,1783	0,1704	0,0982	0,85
Al1	0,1783	0,1704	0,0982	0,15
Si2	0,2119	0,4119	0,5060	0,85
Al2	0,2119	0,4119	0,5060	0,15
Si3	0,2098	0,1914	0,7103	0,85
Al3	0,2098	0,1914	0,7103	0,15
Si4	0,0686	0,2998	0,4192	0,85
Al4	0,0686	0,2998	0,4192	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1941	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2316	0,1242	0,6019	1,00
O3	0,1842	0,1575	0,8819	1,00
O4	0,2323	0,1046	0,2493	1,00
O5	0,0000	0,2375	0,5000	1,00
O6	0,0785	0,1599	0,0599	1,00
O7	0,1265	0,2342	0,5573	1,00
O8	0,0114	0,2769	0,1830	1,00
O9	0,2113	0,2526	0,1843	1,00
O10	0,1169	0,3764	0,4214	1,00
Na1	0,1380	0,0000	0,6920	0,34
Na2	0,0470	0,5000	0,1960	0,48
Na3	0,2420	0,5000	0,0410	0,48
Na4	0,0000	0,0000	0,5000	0,00
W1	0,3210	0,0000	0,0730	0,68
W2	0,1310	0,0000	0,9260	0,30
W3	0,0810	0,4140	0,9610	1,00
W4	0,5000	0,0000	0,5000	1,00
W5	0,0160	0,0960	0,4140	0,50
W6	0,0910	0,0000	0,3160	0,50
W7	0,0850	0,0000	0,7040	0,50
W8	0,0510	0,0000	0,0990	0,49
W9	0,1490	0,0000	0,6420	0,48
W10	0,0080	0,0000	0,7530	0,26

Οι ποσότητες με έντονα μαύρα γράμματα δηλώνουν ότι έχουν υποστεί εκλέπτυνση.

N ₀ -Cs				
	x	y	z	occ
Si1	0,1770	0,1704	0,0990	0,85
Al1	0,1770	0,1704	0,0990	0,15
Si2	0,2140	0,4060	0,5030	0,85
Al2	0,2140	0,4060	0,5030	0,15
Si3	0,2060	0,1970	0,7000	0,85
Al3	0,2060	0,1970	0,7000	0,15
Si4	0,0740	0,2970	0,4230	0,85
Al4	0,0740	0,2970	0,4230	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1990	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2260	0,1220	0,5960	1,00
O3	0,1920	0,1640	0,8870	1,00
O4	0,2390	0,1090	0,2420	1,00
O5	0,0000	0,3140	0,5000	1,00
O6	0,0830	0,1650	0,0740	1,00
O7	0,1290	0,2410	0,5390	1,00
O8	0,0190	0,2700	0,1830	1,00
O9	0,2150	0,2610	0,1840	1,00
O10	0,1200	0,3660	0,4110	1,00
Cs1	0,2252(13)	0,5000	-0,005(29)	0,600(19)
Cs2	0,0625(19)	0,0000	0,7684(49)	0,400(18)
Cs3	0,0494(15)	0,0000	0,1798(43)	0,400(20)
Cs4	0,0000	0,5000	0,5000	0,600(26)
W1	0,082	0,43	0,956	1
W2	0	0,13	0,5	0,73

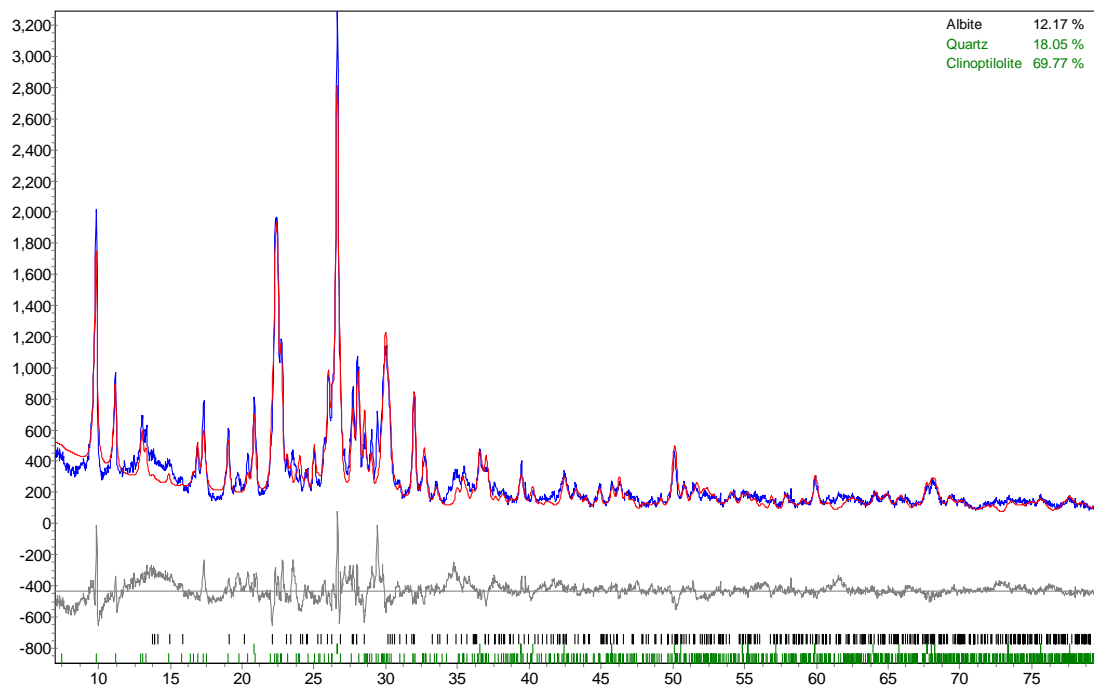
N ₂ -Cs				
	x	y	z	occ
Si1	0,1770	0,1704	0,0990	0,85
Al1	0,1770	0,1704	0,0990	0,15
Si2	0,2140	0,4060	0,5030	0,85
Al2	0,2140	0,4060	0,5030	0,15
Si3	0,2060	0,1970	0,7000	0,85
Al3	0,2060	0,1970	0,7000	0,15
Si4	0,0740	0,2970	0,4230	0,85
Al4	0,0740	0,2970	0,4230	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1990	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2260	0,1220	0,5960	1,00
O3	0,1920	0,1640	0,8870	1,00
O4	0,2390	0,1090	0,2420	1,00
O5	0,0000	0,3140	0,5000	1,00
O6	0,0830	0,1650	0,0740	1,00
O7	0,1290	0,2410	0,5390	1,00
O8	0,0190	0,2700	0,1830	1,00
O9	0,2150	0,2610	0,1840	1,00
O10	0,1200	0,3660	0,4110	1,00
Cs1	0,2038(13)	0,5000	0,9844(35)	0,600(16)
Cs2	0,0233(19)	0,0000	0,7888(48)	0,373(19)
Cs3	0,0673(21)	0,0000	0,1944(52)	0,400(18)
Cs4	0,0000	0,5000	0,5000	0,600(23)
W1	0,082	0,43	0,956	1
W2	0	0,13	0,5	0,73

Οι ποσότητες με έντονα μαύρα γράμματα δηλώνουν ότι έχουν υποστεί εκλέπτυνση.

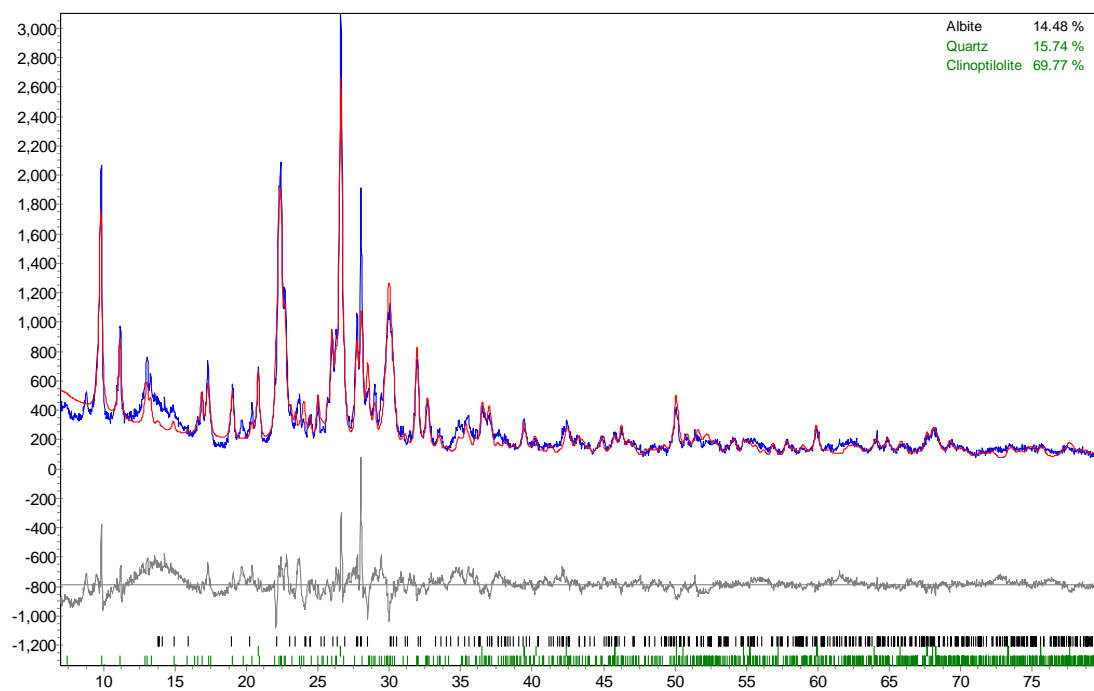
N ₃ -Cs				
	x	y	z	occ
Si1	0,1770	0,1704	0,0990	0,85
Al1	0,1770	0,1704	0,0990	0,15
Si2	0,2140	0,4060	0,5030	0,85
Al2	0,2140	0,4060	0,5030	0,15
Si3	0,2060	0,1970	0,7000	0,85
Al3	0,2060	0,1970	0,7000	0,15
Si4	0,0740	0,2970	0,4230	0,85
Al4	0,0740	0,2970	0,4230	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1990	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2260	0,1220	0,5960	1,00
O3	0,1920	0,1640	0,8870	1,00
O4	0,2390	0,1090	0,2420	1,00
O5	0,0000	0,3140	0,5000	1,00
O6	0,0830	0,1650	0,0740	1,00
O7	0,1290	0,2410	0,5390	1,00
O8	0,0190	0,2700	0,1830	1,00
O9	0,2150	0,2610	0,1840	1,00
O10	0,1200	0,3660	0,4110	1,00
Cs1	0,2264(14)	0,5000	0,9971(34)	0,599(20)
Cs2	0,0444(26)	0,0000	0,8116(62)	0,323(19)
Cs3	0,0673(21)	0,0000	0,1859(50)	0,400(18)
Cs4	0,0000	0,5000	0,5000	0,600(23)
W1	0,082	0,43	0,956	1
W2	0	0,13	0,5	0,73

N ₄ -Cs				
	x	y	z	occ
Si1	0,1770	0,1704	0,0990	0,85
Al1	0,1770	0,1704	0,0990	0,15
Si2	0,2140	0,4060	0,5030	0,85
Al2	0,2140	0,4060	0,5030	0,15
Si3	0,2060	0,1970	0,7000	0,85
Al3	0,2060	0,1970	0,7000	0,15
Si4	0,0740	0,2970	0,4230	0,85
Al4	0,0740	0,2970	0,4230	0,15
Si5	0,0000	0,2185	0,0000	0,85
Al5	0,0000	0,2185	0,0000	0,15
O1	0,1990	0,5000	0,4597	1,00
O2	0,2260	0,1220	0,5960	1,00
O3	0,1920	0,1640	0,8870	1,00
O4	0,2390	0,1090	0,2420	1,00
O5	0,0000	0,3140	0,5000	1,00
O6	0,0830	0,1650	0,0740	1,00
O7	0,1290	0,2410	0,5390	1,00
O8	0,0190	0,2700	0,1830	1,00
O9	0,2150	0,2610	0,1840	1,00
O10	0,1200	0,3660	0,4110	1,00
Cs1	0,2232(12)	0,5000	1,0000(27)	0,599(20)
Cs2	0,0513(25)	0,0000	0,8264(62)	0,282(16)
Cs3	0,0412(16)	0,0000	0,1805(41)	0,400(17)
Cs4	0,0000	0,5000	0,5000	0,600(24)
W1	0,082	0,43	0,956	1
W2	0	0,13	0,5	0,73

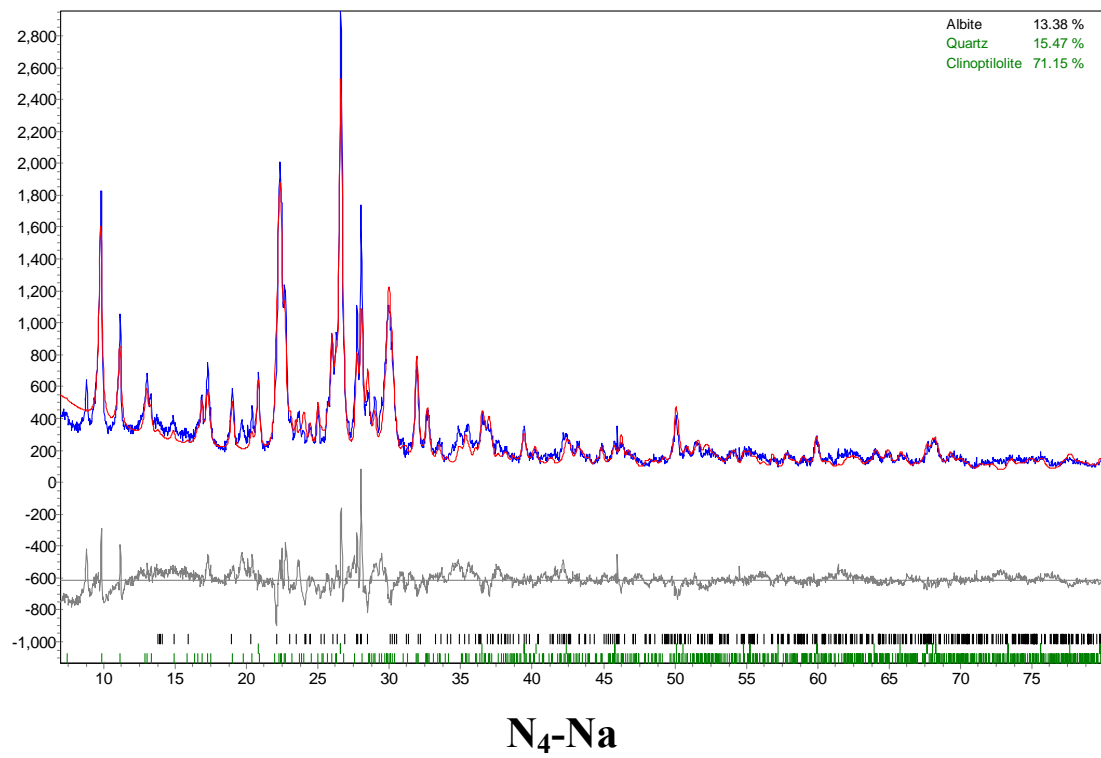
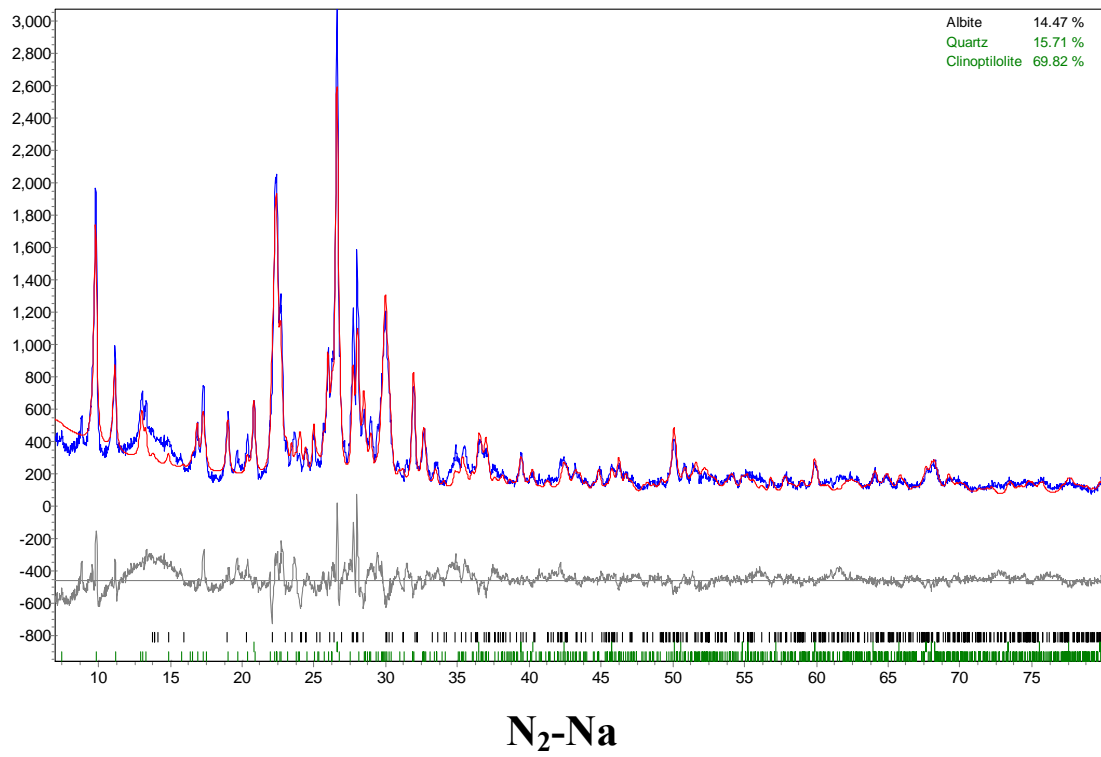
Οι ποσότητες με έντονα μαύρα γράμματα δηλώνουν ότι έχουν υποστεί εκλέπτυνση.

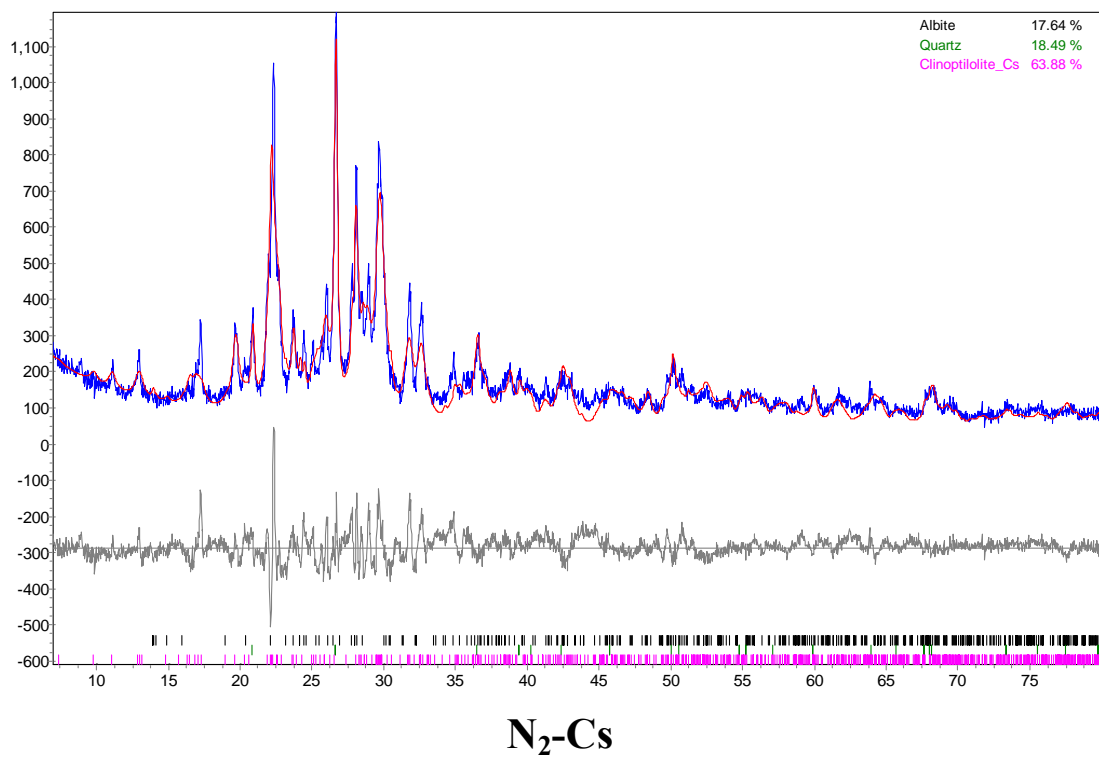
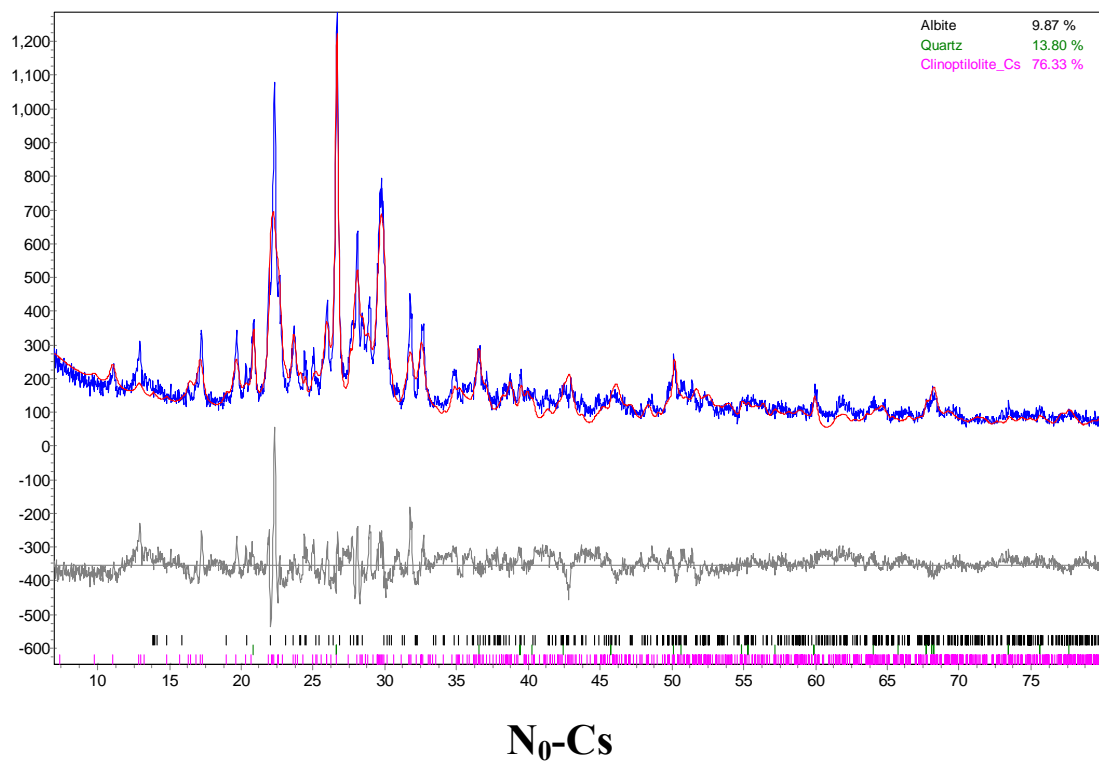


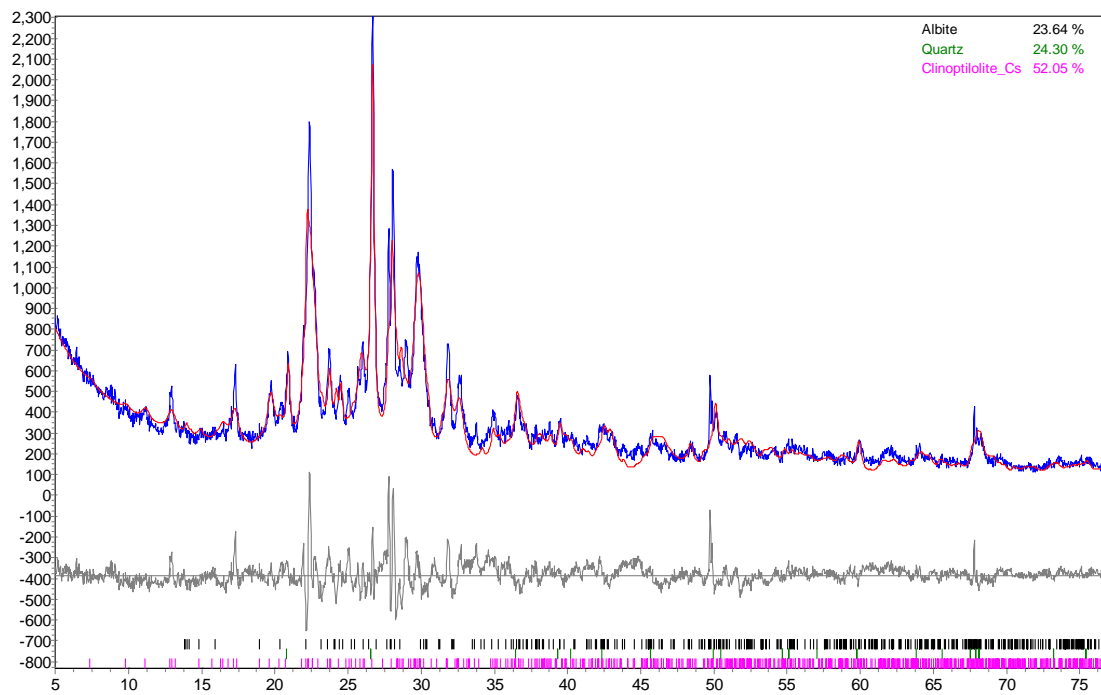
N₀-Na



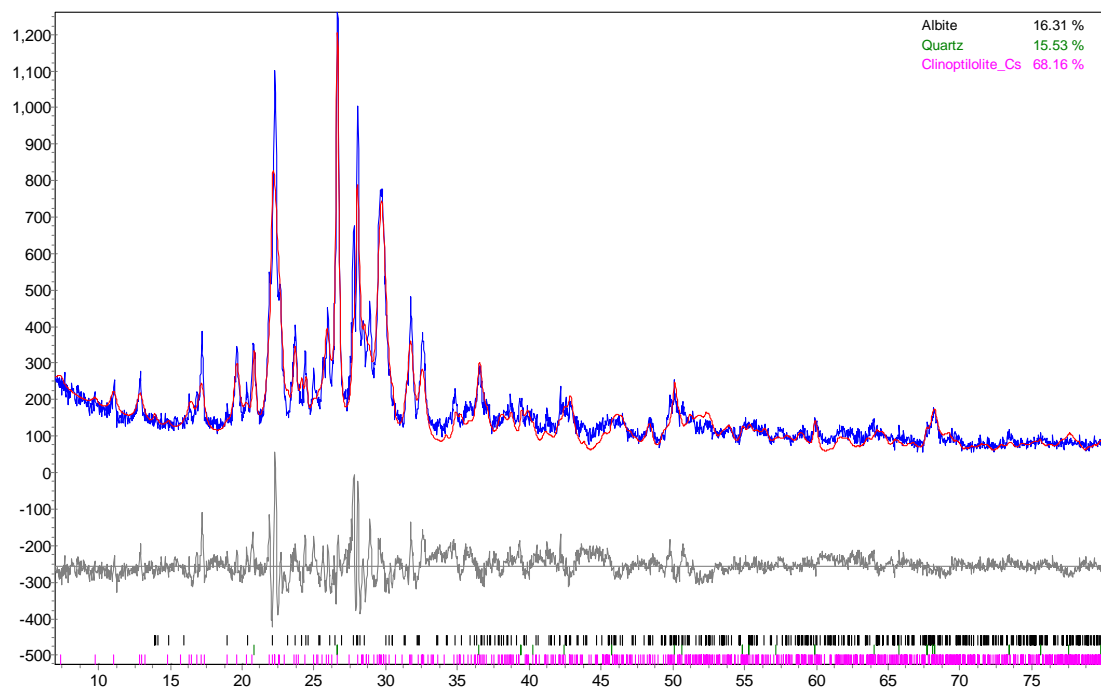
N₁-Na





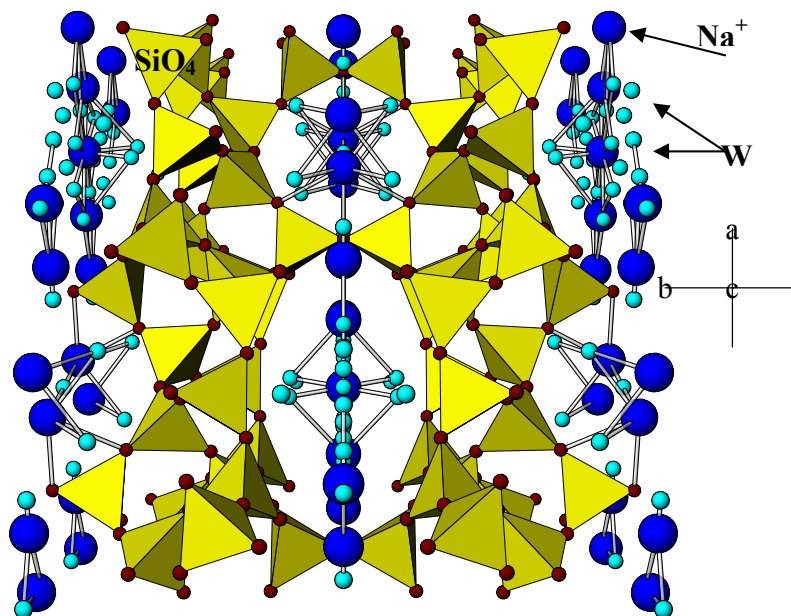


N₃-Cs



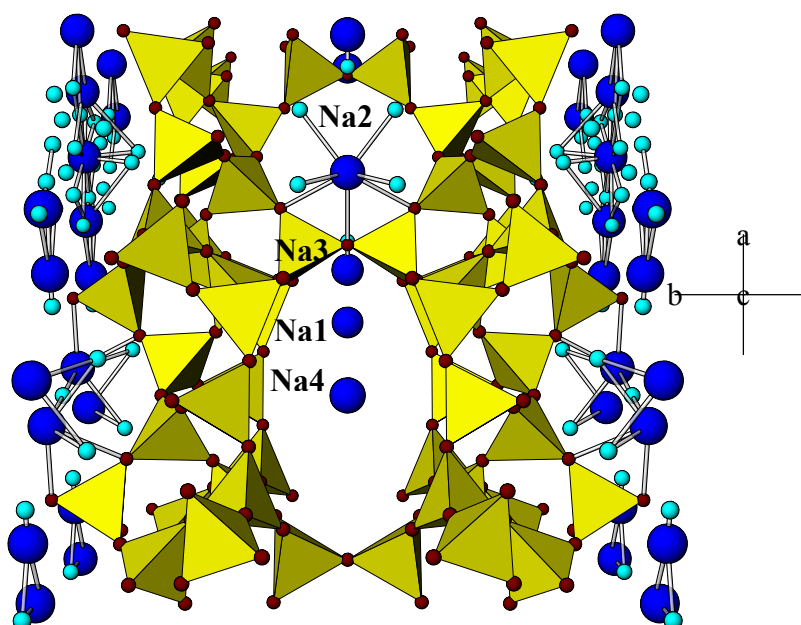
N₄-Cs

Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής του κλινοπιλολίθου των δειγμάτων N₀-Na, N₀-Cs, N₃-Cs από τα αποτελέσματα της εκλέπτυνσης της δομής.

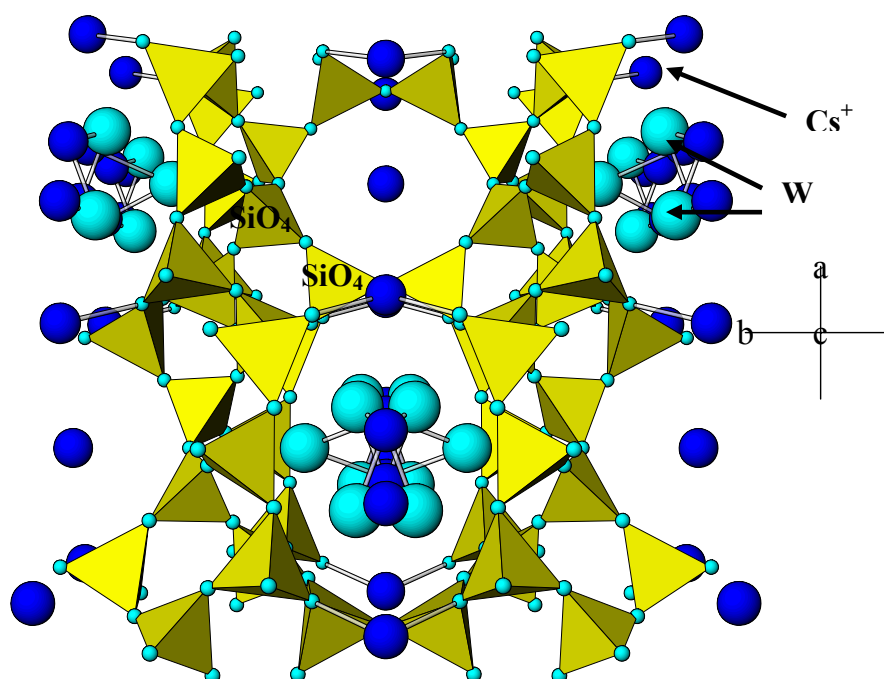


Δομή A (N₀-Na)

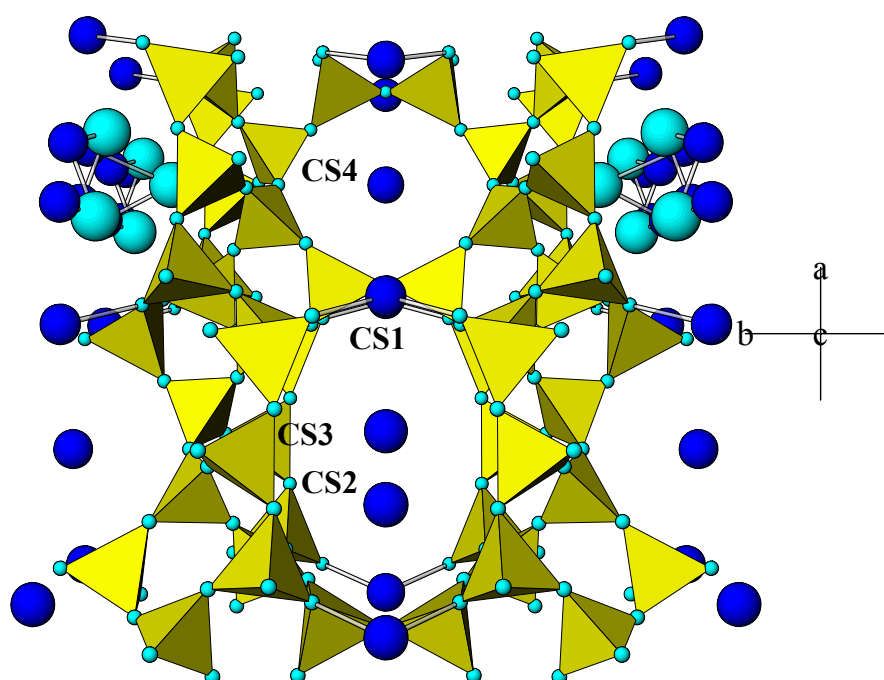
W: μόρια νερού



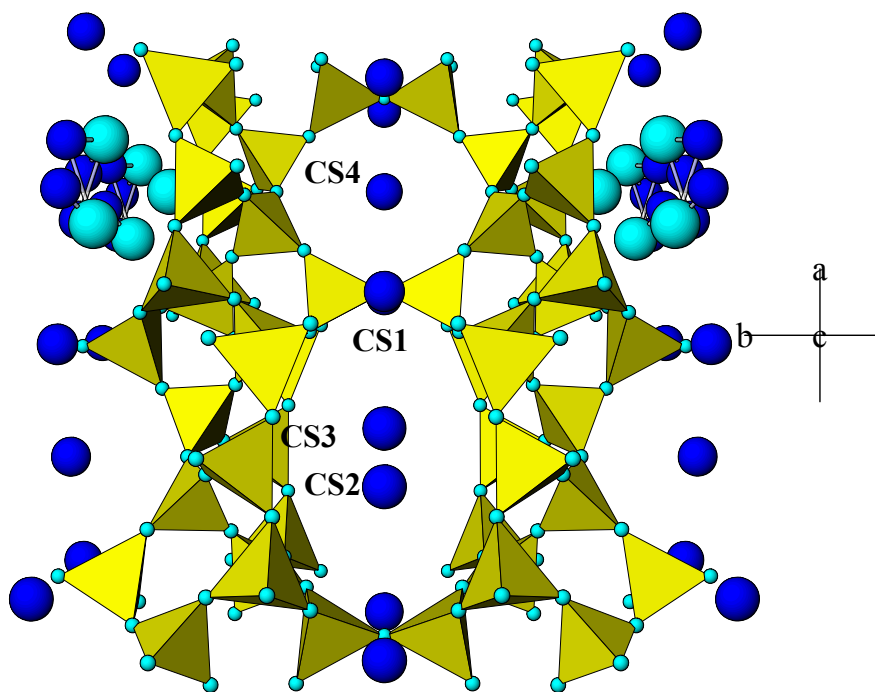
Δομή B (N_0 -Na) με σημειωμένες τις ανταλλάξιμες θέσεις



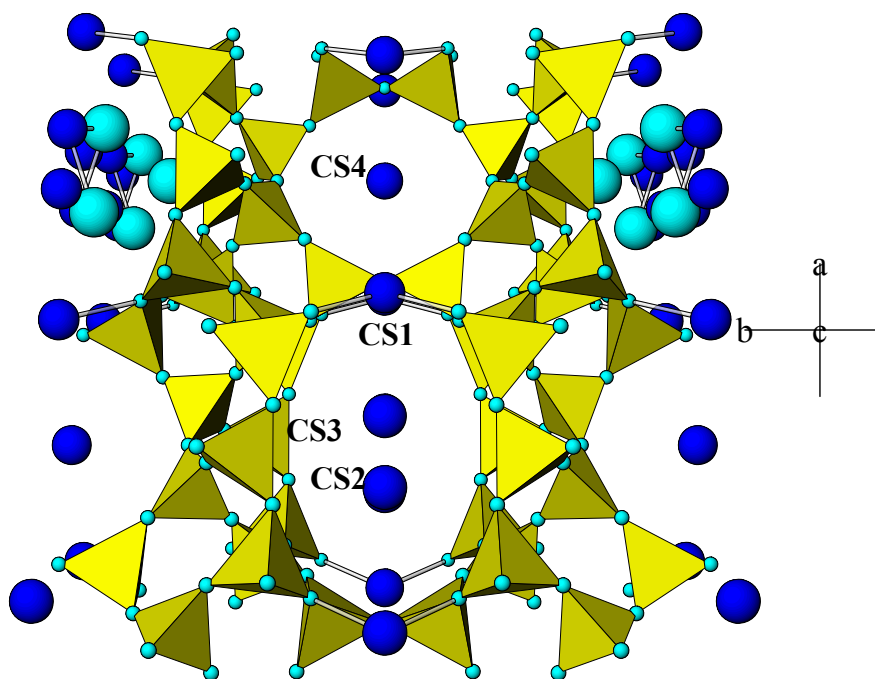
Δομή A (N_0 -Cs)



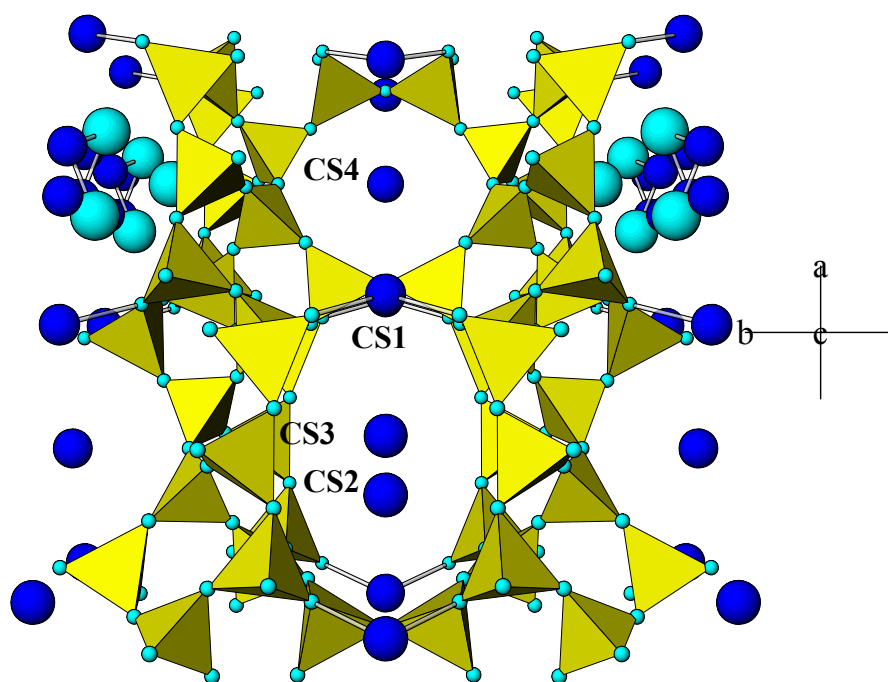
Δομή B (N_0 -Cs) Ίδια με τη παραπάνω δομή χωρίς τα μόρια νερού



Δομή (N_2 -Cs)



Δομή (N_3 -Cs)



Δομή ($N_4\text{-Cs}$)

Παράρτημα ΙΙΙ

Αποτελέσματα ισόθερμων καμπυλών-Θερμοδυναμικά Αποτελέσματα

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $K^+ \rightarrow Na^+$ για το δείγμα N_0	
A_c	A_s
0,988	0,895
0,968	0,792
0,878	0,608
0,850	0,514
0,798	0,426
0,776	0,318
0,781	0,275
0,680	0,237
0,589	0,098
0,454	0,052
0,318	0,022
0,199	0,007
0,106	0,003
0,511	0,104
0,442	0,035
0,294	0,036
0,180	0,009
0,513	0,115
0,421	0,040
0,291	0,036
0,178	0,010
0,103	0,003
0,513	0,115
0,421	0,040

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $K^+ \rightarrow Na^+$ για το δείγμα N_1	
A_c	A_s
0,939	0,900
0,943	0,799
0,883	0,589
0,827	0,497
0,791	0,421
0,732	0,341
0,745	0,284
0,684	0,219
0,557	0,110
0,492	0,046
0,328	0,024
0,180	0,006
0,087	0,003
0,300	0,042
0,179	0,011
0,101	0,005

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $K^+ \rightarrow Na^+$ για το δείγμα N_2	
A_c	A_s
0,950	0,899
0,926	0,803
0,925	0,603
0,905	0,401
0,730	0,332
0,777	0,278
0,683	0,174
0,603	0,069
0,483	0,046
0,423	0,020
0,191	0,004
0,098	0,006
0,470	0,072
0,328	0,038
0,174	0,014
0,094	0,006
0,950	0,899
0,963	0,794
0,973	0,586
0,912	0,400
0,762	0,270
0,723	0,092
0,418	0,019

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $K^+ \rightarrow Na^+$ για το δείγμα N_4	
A_c	A_s
0,948	0,467
0,914	0,390
0,837	0,287
0,785	0,258
0,750	0,187
0,615	0,083
0,510	0,029
0,326	0,018
0,161	0,005
0,088	0,002
0,761	0,245
0,758	0,089
0,457	0,018

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ για το δείγμα N ₀	
A _c	A _s
0,922	0,901
0,916	0,796
0,848	0,616
0,610	0,075
0,703	0,033
0,370	0,010
0,188	0,003
0,127	0,002
0,481	0,042
0,331	0,014
0,185	0,003
0,101	0,002
0,931	0,900
0,838	0,618
0,786	0,320
0,748	0,278
0,710	0,185
0,624	0,078
0,500	0,029
0,335	0,012
0,190	0,003
0,102	0,002
0,866	0,406
0,769	0,290
0,632	0,080
0,805	0,333
0,830	0,187
0,485	0,012

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ για το δείγμα N ₁	
A _c	A _s
0,979	0,893
0,976	0,777
0,955	0,579
0,897	0,476
0,821	0,391
0,768	0,303
0,849	0,264
0,718	0,179
0,603	0,070
0,569	0,029
0,345	0,011
0,200	0,004
0,094	0,006
0,459	0,043
0,342	0,016
0,180	0,009
0,099	0,003
0,496	0,051
0,357	0,021
0,184	0,014
0,095	0,000
0,600	0,065
0,406	0,016
0,223	0,004
0,127	0,002

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ για το δείγμα N_2	
A_c	A_s
0,996	0,478
0,982	0,393
0,768	0,180
0,614	0,075
0,710	0,033
0,373	0,010
0,189	0,003
0,128	0,002
0,962	0,545
0,929	0,457
0,904	0,368
0,875	0,282
0,860	0,242
0,816	0,164
0,685	0,067
0,592	0,024
0,379	0,010
0,197	0,002
0,108	0,001
0,982	0,581
0,964	0,394
0,911	0,258
0,792	0,073
0,987	0,485
0,937	0,301
0,879	0,182
0,453	0,011

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ για το δείγμα N_4	
A_c	A_s
0,956	0,825
0,945	0,673
0,900	0,431
0,921	0,354
0,782	0,198
0,776	0,161
0,688	0,111
0,599	0,044
0,619	0,030
0,334	0,008
0,195	0,002
0,122	0,001
0,966	0,790
0,962	0,554
0,934	0,483
0,926	0,403
0,827	0,297
0,850	0,252
0,805	0,171
0,540	0,029
0,469	0,009
0,199	0,006
0,092	0,001
0,947	0,414
0,795	0,260
0,501	0,044

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N_0	
A_c	A_s
0,895	0,904
0,824	0,821
0,708	0,694
0,649	0,340
0,622	0,234
0,537	0,105
0,468	0,052
0,337	0,015
0,187	0,003
0,866	0,813
0,799	0,644
0,786	0,574
0,748	0,472
0,743	0,406
0,704	0,344
0,680	0,224
0,585	0,125
0,500	0,037
0,361	0,009
0,189	0,002
0,099	0,000
0,894	0,809
0,828	0,642
0,772	0,458
0,691	0,320
0,563	0,125

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N_1	
A_c	A_s
0,727	0,490
0,697	0,408
0,669	0,320
0,621	0,248
0,614	0,212
0,559	0,145
0,492	0,063
0,391	0,024
0,274	0,006
0,138	0,001
0,070	0,000
0,916	0,789
0,842	0,629
0,819	0,545
0,784	0,432
0,721	0,367
0,725	0,294
0,658	0,210
0,578	0,103
0,497	0,029
0,345	0,007
0,167	0,002
0,085	0,001

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₂	
A _c	A _s
0,917	0,902
0,888	0,810
0,819	0,640
0,792	0,542
0,742	0,447
0,707	0,364
0,689	0,314
0,654	0,229
0,578	0,089
0,508	0,037
0,338	0,010
0,153	0,002
0,081	0,001
0,799	0,631
0,774	0,556
0,735	0,462
0,691	0,386
0,678	0,362
0,650	0,271
0,553	0,134
0,488	0,065
0,379	0,016
0,194	0,001

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₃	
A _c	A _s
0,901	0,854
0,864	0,707
0,826	0,612
0,754	0,532
0,710	0,443
0,706	0,396
0,649	0,308
0,578	0,179
0,484	0,099
0,357	0,038
0,229	0,007
0,128	0,003
0,833	0,535
0,785	0,406

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₄	
A _c	A _s
0,970	0,897
0,960	0,788
0,933	0,583
0,909	0,515
0,878	0,408
0,900	0,333
0,777	0,283
0,776	0,196
0,631	0,077
0,523	0,031
0,385	0,008
0,199	0,001
0,098	0,001
0,926	0,791
0,975	0,588
0,853	0,411
0,875	0,268
0,859	0,086
0,650	0,009
0,173	0,0003

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N_0	
A_c	A_s
0,897	0,901
0,857	0,810
0,784	0,642
0,747	0,550
0,697	0,473
0,655	0,384
0,637	0,341
0,611	0,249
0,528	0,127
0,451	0,059
0,334	0,028
0,163	0,005
0,097	0,002
0,834	0,812
0,814	0,645
0,714	0,474
0,698	0,350
0,627	0,137
0,334	0,023
0,090	0,003

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N_1	
A_c	A_s
0,869	0,910
0,819	0,825
0,789	0,631
0,737	0,549
0,677	0,478
0,642	0,381
0,615	0,345
0,591	0,234
0,487	0,138
0,426	0,069
0,306	0,022
0,154	0,004
0,079	0,002
0,832	0,820
0,777	0,660
0,681	0,477
0,689	0,343
0,608	0,135
0,399	0,021
0,081	0,001

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₂	
A _c	A _s
0,821	0,927
0,820	0,827
0,793	0,642
0,756	0,551
0,696	0,468
0,658	0,383
0,658	0,329
0,598	0,240
0,500	0,130
0,395	0,072
0,305	0,023
0,172	0,004
0,106	0,002
0,822	0,825
0,817	0,653
0,701	0,478
0,650	0,367
0,573	0,136
0,383	0,023
0,082	0,003

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₄	
A _c	A _s
0,768	0,924
0,758	0,862
0,724	0,697
0,682	0,608
0,635	0,524
0,610	0,425
0,566	0,378
0,539	0,291
0,503	0,142
0,446	0,075
0,331	0,029
0,190	0,005
0,103	0,003
0,708	0,867
0,754	0,684
0,643	0,517

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₀	
A _c	A _s
0,638	0,949
0,588	0,919
0,475	0,843
0,418	0,773
0,388	0,679
0,348	0,585
0,330	0,545
0,304	0,443
0,246	0,304
0,199	0,217
0,161	0,120
0,107	0,039
0,062	0,011
0,556	0,924
0,384	0,864
0,375	0,683
0,269	0,552
0,219	0,311
0,176	0,118
0,062	0,012

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₁	
A _c	A _s
0,772	0,937
0,645	0,908
0,566	0,805
0,497	0,713
0,452	0,654
0,409	0,557
0,389	0,514
0,351	0,417
0,284	0,278
0,235	0,190
0,184	0,104
0,137	0,028
0,066	0,009
0,665	0,906
0,553	0,813
0,450	0,653
0,361	0,515
0,282	0,278
0,188	0,102
0,069	0,007

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₂	
A _c	A _s
0,600	0,914
0,497	0,853
0,433	0,780
0,359	0,692
0,361	0,608
0,331	0,572
0,292	0,474
0,235	0,323
0,196	0,226
0,172	0,117
0,103	0,037
0,060	0,009
0,528	0,894
0,519	0,820
0,408	0,749
0,367	0,663
0,640	0,887
0,504	0,827
0,367	0,663

Δεδομένα ισόθερμων καμπύλων $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ για το δείγμα N ₄	
A _c	A _s
0,697	0,943
0,609	0,905
0,514	0,835
0,449	0,742
0,405	0,677
0,358	0,566
0,362	0,522
0,330	0,430
0,273	0,287
0,224	0,199
0,178	0,112
0,114	0,035
0,064	0,009
0,660	0,879
0,470	0,844
0,398	0,664
0,320	0,529
0,276	0,284
0,199	0,106
0,066	0,007

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$K^+ \rightarrow Na^+$ δείγμα N ₀					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnKc
0,988	0,0215	0,0002	1,000	0,009	-2,127
0,968	0,0183	0,0005	1,024	0,021	-1,323
0,878	0,0133	0,0014	1,025	0,054	-0,359
0,850	0,0100	0,0036	0,952	0,140	0,660
0,798	0,0084	0,0061	0,894	0,220	1,173
0,776	0,0059	0,0084	0,830	0,303	1,568
0,781	0,0049	0,0091	0,804	0,335	1,701
0,680	0,0045	0,0114	0,764	0,393	1,911
0,589	0,0018	0,0158	0,626	0,607	2,544
0,454	0,0009	0,0190	0,525	0,785	2,978
0,318	0,0004	0,0234	0,417	0,971	3,421
0,199	0,0001	0,0255	0,378	1,027	3,577
0,106	0,0001	0,0290	0,370	1,030	2,162
0,511	0,0018	0,0165	0,608	0,637	2,623
0,442	0,0006	0,0206	0,469	0,885	3,210
0,294	0,0006	0,0219	0,459	0,899	3,247
0,180	0,0002	0,0251	0,358	1,041	3,642
0,513	0,0001	0,0271	0,382	1,025	3,564
0,421	0,0020	0,0164	0,625	0,608	2,548
0,291	0,0007	0,0205	0,475	0,873	3,184
0,178	0,0006	0,0216	0,458	0,901	3,251
0,103	0,0002	0,0267	0,362	1,039	3,630
0,513	0,0001	0,0292	8,205	0,991454	0,465

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$K^+ \rightarrow Na^+$ δείγμα N ₁					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,939	0,02115	0,00021	1,000	0,009	-2,147
0,943	0,01882	0,00052	1,023	0,019	-1,354
0,883	0,01169	0,00145	1,024	0,056	-0,288
0,827	0,00921	0,00386	0,946	0,145	0,737
0,791	0,00793	0,00601	0,897	0,210	1,163
0,732	0,00648	0,00864	0,840	0,287	1,538
0,745	0,00576	0,01053	0,809	0,324	1,699
0,684	0,00423	0,01229	0,757	0,396	1,965
0,557	0,00218	0,01731	0,641	0,576	2,507
0,492	0,00085	0,01913	0,529	0,780	3,002
0,328	0,00030	0,01566	0,431	0,949	3,403
0,180	0,00011	0,02698	0,360	1,036	3,670
0,087	0,00005	0,02902	1,935	0,985	1,938
0,300	0,00081	0,02304	0,485	0,851	3,176
0,179	0,00024	0,02856	0,367	1,037	3,653
0,101	0,00010	0,02689	0,399	1,018	3,550

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$K^+ \rightarrow Na^+$ δείγμα N_2					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K_c$
0,950	0,0217	0,00004	1,000	0,008	-2,214
0,926	0,0181	0,0002	1,025	0,019	-1,426
0,925	0,0148	0,0009	1,039	0,049	-0,486
0,905	0,0097	0,0066	0,884	0,246	1,283
0,777	0,0064	0,0110	0,796	0,371	1,798
0,683	0,0032	0,0128	0,707	0,497	2,209
0,603	0,0014	0,0179	0,583	0,700	2,745
0,483	0,0008	0,0188	0,523	0,806	2,993
0,423	0,0005	0,0269	0,448	0,942	3,304
0,191	0,0001	0,0289	0,465	1,001	3,328
0,098	0,0015	0,0198	0,366	1,033	3,599
0,470	0,0008	0,0239	0,575	0,712	2,776
0,328	0,0003	0,0259	0,485	0,869	3,143
0,174	0,0001	0,0290	0,374	1,033	3,577
0,094	0,0217	0,0000	0,365	1,032	3,600
0,950	0,0179	0,0002	1,000	0,008	-2,214
0,963	0,0148	0,0009	1,027	0,019	-1,415
0,973	0,0098	0,0066	1,042	0,050	-0,476
0,912	0,0050	0,0094	0,886	0,244	1,273
0,762	0,0023	0,0192	0,788	0,384	1,841
0,723	0,0005	0,0270	0,645	0,596	2,482
0,418	0,0001	0,0270	0,444	0,948	3,320

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$K^+ \rightarrow Na^+$ δείγμα N ₄					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,948	0,0095	0,0027	1,002	0,172	1,420
0,914	0,0079	0,0051	0,986	0,247	1,798
0,837	0,0055	0,0076	0,958	0,322	2,092
0,785	0,0046	0,0084	0,943	0,359	2,216
0,750	0,0035	0,0109	0,911	0,421	2,409
0,615	0,0017	0,0173	0,806	0,611	2,906
0,510	0,0005	0,0183	0,647	0,856	3,463
0,326	0,0003	0,0227	0,545	0,982	3,771
0,161	0,0001	0,0259	0,456	1,034	4,000
0,088	0,00004	0,0288	0,569	0,997	3,742
0,761	0,004	0,009	0,935	0,374	2,267
0,758	0,002	0,019	0,846	0,549	2,750
0,457	0,000	0,026	0,602	0,916	3,603

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
Cs ⁺ →Na ⁺ δείγμα N ₀					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,922	0,020677	0,000177	1,000	0,006	-2,242
0,916	0,017758	0,000435	0,996	0,013	-1,407
0,848	0,012491	0,001133	0,953	0,031	-0,452
0,610	0,001491	0,017176	0,463	0,416	2,853
0,703	0,000868	0,022767	0,396	0,530	3,250
0,370	0,00019	0,022456	0,261	0,837	4,127
0,188	6,49E-05	0,027265	0,183	1,020	4,677
0,127	4,31E-05	0,033095	0,187	1,020	4,658
0,481	0,00082	0,019671	0,388	0,539	3,288
0,331	0,00026	0,023643	0,273	0,798	4,033
0,185	6,56E-05	0,028197	0,181	1,023	4,691
0,101	3,6E-05	0,029619	0,171	1,035	4,761
0,931	0,022002	0,000189	1,000	0,006	-2,242
0,838	0,012265	0,001119	0,953	0,032	-0,443
0,786	0,00594	0,007923	0,869	0,060	0,288
0,748	0,005153	0,00926	0,830	0,077	0,586
0,710	0,003446	0,011838	0,735	0,131	1,234
0,624	0,00146	0,015928	0,542	0,306	2,390
0,500	0,000525	0,018935	0,340	0,636	3,585
0,335	0,00022	0,023051	0,190	1,030	4,650
0,190	6,19E-05	0,025335	0,066	1,388	6,014
0,102	2,9E-05	0,026856	0,028	1,334	6,832
0,866	0,009148	0,006473	0,929	0,037	-0,272
0,769	0,006763	0,011057	0,833	0,076	0,566
0,632	0,001816	0,019079	0,535	0,313	2,426
0,805	0,007932	0,009622	0,871	0,059	0,267
0,830	0,004608	0,014161	0,741	0,127	1,197
0,485	0,00032	0,02661	0,209	0,968	4,493

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά είναι επαναληπτικά και παρουσιάζουν απόκλιση από την γραμμή που ορίζεται από τα υπόλοιπα πειραματικά σημεία. Οι αποκλίσεις οφείλονται πιθανών στο πειραματικό σφάλμα παραγωγής των αρχικών διαλυμάτων αντίδρασης.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
Cs ⁺ →Na ⁺ δείγμα N ₁					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,979	0,0207	0,0001	1,000	0,006	-2,122
0,976	0,0163	0,0002	1,041	0,015	-1,264
0,955	0,0138	0,0009	1,078	0,038	-0,365
0,897	0,0092	0,0032	0,989	0,132	0,956
0,821	0,0072	0,0057	0,933	0,213	1,493
0,768	0,0058	0,0086	0,880	0,286	1,849
0,849	0,0063	0,0110	0,874	0,292	1,874
0,718	0,0033	0,0120	0,797	0,396	2,272
0,603	0,0012	0,0157	0,649	0,601	2,895
0,569	0,0007	0,0244	0,536	0,767	3,330
0,345	0,0002	0,0233	0,378	0,966	3,909
0,200	0,0001	0,0317	0,342	0,996	4,042
0,094	0,0001	0,0260	0,330	1,006	4,086
0,459	0,0008	0,0202	0,553	0,738	3,260
0,342	0,0003	0,0224	0,419	0,921	3,760
0,180	0,0002	0,0261	0,354	0,991	4,000
0,099	0,0001	0,0290	0,342	0,997	4,041
0,496	0,0009	0,0181	0,595	0,678	3,101
0,357	0,0004	0,0206	0,465	0,861	3,587
0,184	0,0003	0,0255	0,405	0,938	3,812
0,600	0,0014	0,0182	0,653	0,596	2,879
0,406	0,0003	0,0208	0,443	0,891	3,669
0,223	0,0001	0,0270	0,353	0,991	4,004
0,127	0,00004	0,0269	0,926	0,971	3,018

Οι πειραματικές τιμές με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα αποτελέσματα αυτά αντιστοιχούν σε σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης και οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές αυξάνοντας το σφάλμα του προσδιορισμού.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
Cs ⁺ →Na ⁺ δείγμα N ₂					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,996	0,0120	0,0028	0,981	0,184	1,892
0,982	0,0100	0,0056	0,965	0,213	2,053
0,768	0,0035	0,0111	0,886	0,322	2,552
0,614	0,0015	0,0163	0,765	0,470	3,078
0,710	0,0009	0,0219	0,679	0,573	3,395
0,373	0,0002	0,0219	0,441	0,842	4,212
0,189	0,0001	0,0269	0,300	0,971	4,739
0,128	0,0000	0,0328	0,302	0,965	4,726
0,962	0,0115	0,0001	1,137	0,023	-0,318
0,929	0,0087	0,0024	0,984	0,179	1,860
0,904	0,0072	0,0049	0,962	0,218	2,081
0,875	0,0055	0,0073	0,939	0,251	2,246
0,860	0,0046	0,0083	0,925	0,271	2,336
0,816	0,0031	0,0106	0,887	0,321	2,548
0,685	0,0014	0,0164	0,765	0,469	3,077
0,592	0,0005	0,0190	0,609	0,653	3,636
0,379	0,0002	0,0239	0,437	0,846	4,225
0,197	0,0000	0,0288	0,284	0,978	4,802
0,108	0,0000	0,0296	0,302	0,971	4,733
0,982	0,0145	0,00001	1,127	0,020	-0,482
0,964	0,0099	0,0056	0,963	0,215	2,068
0,911	0,0064	0,0100	0,934	0,259	2,283
0,792	0,0019	0,0182	0,798	0,432	2,953
0,987	0,0122	0,0028	0,976	0,194	1,950
0,937	0,0076	0,0085	0,947	0,240	2,192
0,879	0,0046	0,0130	0,902	0,302	2,469
0,453	0,0003	0,0262	0,477	0,801	4,083

Οι πειραματικές τιμές με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα αποτελέσματα αυτά αντιστοιχούν σε σημεία που βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης και οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές αυξάνοντας το σφάλμα του προσδιορισμού.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
Cs ⁺ →Na ⁺ δείγμα N ₄					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,956	0,0205	0,0025	1,000	0,670	2,868
0,945	0,0168	0,0046	0,989	0,272	1,978
0,900	0,0124	0,0093	0,983	0,246	1,884
0,921	0,0122	0,0117	0,987	0,240	1,853
0,782	0,0057	0,0132	0,950	0,307	2,140
0,776	0,0047	0,0139	0,939	0,325	2,207
0,688	0,0034	0,0161	0,898	0,379	2,406
0,599	0,0014	0,0174	0,791	0,505	2,819
0,619	0,0014	0,0228	0,773	0,531	2,893
0,334	0,0003	0,0197	0,527	0,770	3,647
0,195	0,0001	0,0181	0,445	0,881	3,951
0,122	0,0000	0,0238	0,614	0,909	3,660
0,966	0,0171	0,0047	0,991	0,764	3,007
0,962	0,0109	0,0085	0,958	0,410	2,419
0,934	0,0089	0,0094	0,946	0,407	2,426
0,926	0,0099	0,0143	0,931	0,405	2,436
0,827	0,0052	0,0128	0,894	0,451	2,584
0,850	0,0045	0,0131	0,881	0,451	2,598
0,805	0,0031	0,0147	0,835	0,496	2,748
0,540	0,0005	0,0175	0,561	0,775	3,591
0,469	0,0002	0,0234	0,418	0,887	4,021
0,199	0,0001	0,0185	0,329	0,969	4,350
0,092	0,0000	0,0196	0,260	0,977	4,592
0,947	0,0104	0,0075	0,993	0,224	1,780
0,795	0,0075	0,0114	0,976	0,267	1,971
0,501	0,0014	0,0166	0,809	0,488	2,764

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_0					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K(c)$
0,895	0,0107	0,0023	0,898	0,484	-2,499
0,824	0,0090	0,0039	0,855	0,441	-2,641
0,708	0,0078	0,0069	0,830	0,515	-2,216
0,649	0,0030	0,0118	0,612	0,749	-1,105
0,622	0,0021	0,0138	0,549	0,783	-0,875
0,537	0,0009	0,0159	0,456	0,803	-0,591
0,468	0,0005	0,0179	0,349	0,869	-0,163
0,337	0,0001	0,0183	0,198	0,979	0,609
0,187	0,00002	0,0171	0,085	1,046	1,459
0,866	0,0089	0,0041	0,895	0,443	-2,626
0,799	0,0063	0,0070	0,818	0,525	-2,151
0,786	0,0075	0,0112	0,713	0,657	-1,557
0,748	0,0044	0,0097	0,695	0,665	-1,494
0,743	0,0055	0,0160	0,586	0,825	-0,883
0,704	0,0033	0,0128	0,599	0,771	-1,026
0,680	0,0018	0,0128	0,559	0,763	-0,940
0,585	0,0015	0,0209	0,420	0,862	-0,373
0,500	0,0003	0,0169	0,309	0,898	0,020
0,361	0,0001	0,0182	0,154	1,009	0,890
0,189	0,00001	0,0189	0,056	1,063	1,840
0,099	0,000003	0,0182	0,030	1,033	2,223
0,894	0,0092	0,0044	0,888	0,452	-2,577
0,828	0,0065	0,0073	0,809	0,536	-2,100
0,772	0,0046	0,0108	0,672	0,695	-1,369
0,691	0,0029	0,0125	0,594	0,767	-1,021
0,563	0,0011	0,0156	0,476	0,796	-0,659
0,321	0,0001	0,0205	0,154	1,021	0,927
0,091	0,000002	0,0182	0,028	1,016	2,158

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N ₁					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK(c)
0,727	0,00366	0,00762	0,753	0,476	-1,508
0,697	0,00277	0,00803	0,724	0,482	-1,454
0,669	0,00239	0,01015	0,660	0,566	-1,201
0,621	0,00188	0,01137	0,613	0,606	-1,058
0,614	0,00166	0,01239	0,580	0,641	-0,946
0,559	0,00126	0,01482	0,505	0,731	-0,674
0,492	0,00056	0,01670	0,403	0,794	-0,362
0,391	0,00022	0,01767	0,275	0,986	0,238
0,274	0,00006	0,01885	0,144	1,171	1,061
0,138	0,00001	0,01794	0,073	1,142	1,711
0,070	0,000003	0,01845	0,067	1,043	1,713
0,916	0,00782	0,00419	0,921	0,943	-1,029
0,842	0,00593	0,00700	0,799	0,527	-1,467
0,819	0,00673	0,01124	0,726	0,693	-1,097
0,784	0,00401	0,01054	0,694	0,604	-1,186
0,721	0,00430	0,01485	0,622	0,768	-0,837
0,725	0,00269	0,01290	0,612	0,670	-0,955
0,658	0,00194	0,01457	0,551	0,714	-0,787
0,578	0,00093	0,01611	0,447	0,805	-0,455
0,497	0,00026	0,01712	0,268	1,178	0,441
0,345	0,00006	0,01796	0,122	2,139	1,823
0,167	0,00002	0,01747	0,093	1,166	1,490
0,085	0,000005	0,01789	0,064	1,080	1,789

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης που οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_2					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K(c)$
0,917	0,01050	0,00229	1,000	0,498	-2,367
0,888	0,00930	0,00437	0,993	0,513	-2,240
0,819	0,00656	0,00738	0,959	0,586	-1,862
0,792	0,00493	0,00831	0,936	0,620	-1,693
0,742	0,00403	0,00996	0,894	0,673	-1,449
0,707	0,00353	0,01231	0,842	0,731	-1,190
0,689	0,00290	0,01266	0,830	0,735	-1,138
0,654	0,00214	0,01441	0,790	0,761	-0,966
0,578	0,00080	0,01648	0,648	0,858	-0,415
0,508	0,00033	0,01718	0,514	0,942	0,087
0,338	0,00009	0,01773	0,336	1,039	0,817
0,153	0,00001	0,01572	0,206	1,055	1,491
0,081	0,000004	0,01694	0,153	1,030	1,857
0,799	0,00574	0,00672	0,972	0,563	-1,955
0,774	0,00494	0,00789	0,945	0,605	-1,755
0,735	0,00412	0,00958	0,903	0,662	-1,497
0,691	0,00371	0,01182	0,854	0,720	-1,242
0,678	0,00337	0,01188	0,849	0,721	-1,225
0,650	0,00246	0,01319	0,816	0,742	-1,078
0,553	0,00121	0,01569	0,727	0,801	-0,704
0,488	0,00062	0,01765	0,584	0,905	-0,175
0,379	0,00015	0,01796	0,387	1,017	0,593
0,194	0,00001	0,01900	0,141	1,049	1,952

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_4					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K(c)$
0,970	0,01061	0,00245	0,968	0,532	-0,543
0,960	0,00842	0,00454	0,955	0,731	0,105
0,933	0,00625	0,00893	0,910	0,898	0,563
0,909	0,00641	0,01207	0,883	0,990	0,787
0,878	0,00404	0,01170	0,864	0,913	0,645
0,900	0,00429	0,01719	0,814	1,037	0,959
0,777	0,00268	0,01355	0,822	0,912	0,690
0,776	0,00183	0,01500	0,782	0,919	0,753
0,631	0,00073	0,01735	0,676	0,961	0,980
0,523	0,00029	0,01776	0,574	1,006	1,229
0,385	0,00008	0,01941	0,387	1,102	1,795
0,199	0,00001	0,02005	0,215	1,131	2,422
0,098	0,000005	0,01914	0,163	1,083	2,604
0,926	0,00806	0,00427	0,956	0,710	0,045
0,975	0,00532	0,00744	0,918	0,825	0,385
0,853	0,00375	0,01077	0,870	0,880	0,564
0,875	0,00265	0,01445	0,811	0,931	0,744
0,859	0,00111	0,02369	0,634	1,072	1,263
0,650	0,00012	0,02685	0,347	1,182	2,046
0,173	0,000003	0,01945	0,161	1,039	2,531

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης που οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_0					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K(c)$
0,897	0,00993	0,00229	1,000	0,408	-3,302
0,857	0,00892	0,00444	1,001	0,641	-2,368
0,784	0,00635	0,00757	0,962	0,824	-1,759
0,747	0,00527	0,00925	0,936	0,872	-1,577
0,697	0,00431	0,01033	0,920	0,890	-1,482
0,655	0,00326	0,01135	0,909	0,897	-1,400
0,637	0,00309	0,01285	0,866	0,964	-1,196
0,611	0,00220	0,01400	0,815	1,025	-0,968
0,528	0,00111	0,01641	0,696	1,131	-0,522
0,451	0,00053	0,01791	0,589	1,180	-0,167
0,334	0,00025	0,01903	0,487	1,196	0,155
0,163	0,00004	0,02157	0,324	1,111	0,658
0,097	0,00002	0,02080	0,454	1,034	0,265
0,834	0,00852	0,00434	1,001	0,645	-2,356
0,814	0,00840	0,00885	0,957	0,846	-1,703
0,714	0,00438	0,01011	0,929	0,871	-1,534
0,698	0,00452	0,01620	0,843	1,008	-1,083
0,627	0,00176	0,01488	0,867	0,946	-1,110
0,334	0,00019	0,01416	0,642	1,078	-0,302
0,090	0,00004	0,02125	0,406	1,064	0,384

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N ₁					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK(c)
0,869	0,00983	0,00216	1,000	0,338	-3,535
0,819	0,00848	0,00399	0,984	0,492	-2,726
0,789	0,00457	0,00591	0,944	0,572	-2,288
0,737	0,00444	0,00821	0,896	0,654	-1,928
0,677	0,00396	0,00983	0,862	0,703	-1,712
0,642	0,00311	0,01145	0,825	0,750	-1,493
0,615	0,00288	0,01234	0,799	0,782	-1,361
0,591	0,00191	0,01397	0,721	0,873	-0,994
0,487	0,00113	0,01621	0,618	0,980	-0,546
0,426	0,00062	0,01879	0,512	1,068	-0,100
0,306	0,00019	0,01919	0,383	1,132	0,439
0,154	0,00003	0,02031	0,243	1,116	1,069
0,079	0,00002	0,02125	0,245	1,052	1,045
0,832	0,00814	0,00404	0,982	0,499	-2,695
0,777	0,00766	0,00820	0,913	0,648	-2,019
0,681	0,00432	0,01066	0,849	0,723	-1,640
0,689	0,00413	0,01555	0,777	0,811	-1,261
0,608	0,00167	0,02072	0,599	1,005	-0,460
0,399	0,00026	0,02373	0,370	1,143	0,499
0,081	0,00001	0,02171	0,312	1,024	0,788

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_4					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K_c$
0,768	0,01062	0,00059	1,000	0,030	-7,556
0,758	0,00871	0,00134	1,018	0,068	-5,898
0,724	0,00629	0,00260	1,008	0,124	-4,689
0,682	0,00538	0,00483	0,912	0,209	-3,551
0,635	0,00470	0,00710	0,831	0,278	-2,887
0,610	0,00361	0,00902	0,765	0,333	-2,440
0,566	0,00356	0,01240	0,682	0,408	-1,919
0,539	0,00250	0,01266	0,642	0,443	-1,694
0,503	0,00128	0,01703	0,498	0,589	-0,873
0,446	0,00069	0,01929	0,409	0,690	-0,360
0,331	0,00027	0,02217	0,297	0,833	0,339
0,190	0,00004	0,02533	0,165	1,000	1,290
0,103	0,00003	0,02667	0,147	1,013	1,432
0,708	0,00830	0,00302	0,984	0,154	-4,235
0,754	0,00833	0,00765	0,864	0,286	-2,868
0,643	0,00448	0,00647	0,852	0,260	-3,041

Τα σημεία με έντονο χρώμα απορρίφθηκαν από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών εξισώσεων. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στα άκρα της καμπύλης που οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα είναι μικρές και το σφάλμα του προσδιορισμού αυξάνεται.

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_0					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K_c$
0,638	0,01053	0,00103	1,000	0,181	-7,399
0,588	0,00895	0,00220	0,965	0,345	-6,006
0,475	0,00821	0,00528	0,804	0,561	-4,712
0,418	0,00665	0,00733	0,712	0,644	-4,216
0,388	0,00633	0,01070	0,618	0,717	-3,765
0,348	0,00476	0,01174	0,568	0,747	-3,535
0,330	0,00466	0,01356	0,512	0,787	-3,309
0,304	0,00365	0,01537	0,438	0,835	-2,990
0,246	0,00253	0,01937	0,316	0,918	-2,415
0,199	0,00197	0,02326	0,248	0,952	-2,044
0,161	0,00105	0,02494	0,194	0,953	-1,704
0,107	0,00032	0,02630	0,121	0,971	-1,089
0,062	0,00009	0,02827	0,050	1,019	-0,063
0,556	0,00903	0,00213	0,968	0,343	-6,033
0,384	0,01000	0,00565	0,800	0,590	-4,640
0,375	0,00597	0,01008	0,629	0,708	-3,812
0,269	0,00643	0,01626	0,498	0,800	-3,251
0,219	0,00362	0,02316	0,314	0,923	-2,401
0,176	0,00133	0,02916	0,187	0,958	-1,654
0,062	0,00009	0,02781	0,055	1,015	-0,159

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N ₁					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,772	0,00941	0,00178	1,000	0,461	-5,489
0,645	0,00849	0,00333	0,973	0,728	-4,489
0,566	0,00681	0,00495	0,943	0,705	-4,354
0,497	0,00782	0,00770	0,893	0,742	-4,090
0,452	0,00517	0,00799	0,827	0,783	-3,854
0,409	0,00448	0,00963	0,758	0,810	-3,633
0,389	0,00410	0,01067	0,697	0,841	-3,449
0,351	0,00332	0,01288	0,579	0,897	-3,088
0,284	0,00233	0,01534	0,468	0,924	-2,739
0,235	0,00150	0,01621	0,401	0,928	-2,509
0,184	0,00084	0,01826	0,316	0,936	-2,168
0,137	0,00031	0,02363	0,172	0,976	-1,372
0,066	0,00007	0,01956	0,081	1,020	-0,498
0,665	0,00814	0,00321	0,975	0,705	-4,549
0,553	0,00684	0,00509	0,920	0,739	-4,247
0,450	0,00514	0,00786	0,837	0,775	-3,885
0,361	0,00563	0,01284	0,678	0,855	-3,389
0,282	0,00313	0,01812	0,457	0,932	-2,697
0,188	0,00083	0,01795	0,323	0,933	-2,193
0,069	0,00005	0,01986	0,065	1,032	-0,256

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ δείγμα N_2					
A_c	m_A	m_B	f_A	f_B	$\ln K_c$
0,600	0,00868	0,00185	1,000	0,338	-6,035
0,497	0,00737	0,00429	0,878	0,571	-4,724
0,433	0,00638	0,00675	0,758	0,665	-4,148
0,359	0,00754	0,01147	0,644	0,737	-3,668
0,361	0,00483	0,01234	0,571	0,772	-3,378
0,331	0,00460	0,01333	0,544	0,784	-3,274
0,292	0,00371	0,01553	0,469	0,822	-2,976
0,235	0,00244	0,01850	0,359	0,877	-2,509
0,196	0,00166	0,02042	0,290	0,905	-2,176
0,172	0,00122	0,02904	0,198	0,937	-1,630
0,103	0,00026	0,02631	0,114	0,970	-0,914
0,060	0,00007	0,02797	0,044	1,026	0,202
0,528	0,00963	0,00197	1,002	0,307	-6,184
0,519	0,00729	0,00443	0,891	0,519	-4,871
0,408	0,00880	0,00856	0,756	0,650	-4,146
0,367	0,00777	0,01174	0,667	0,707	-3,757
0,640	0,00891	0,00199	1,007	0,308	-6,162
0,504	0,00791	0,00468	0,878	0,538	-4,796
0,367	0,00777	0,01174	0,667	0,707	-3,757

Αποτελέσματα ιοντοανταλλαγής					
Mg ²⁺ -Na ⁺ δείγμα N ₄					
A _c	m _A	m _B	f _A	f _B	lnK _c
0,697	0,01027	0,00077	1,000	0,194	-7,444
0,609	0,00895	0,00181	0,934	0,355	-6,081
0,514	0,00749	0,00429	0,745	0,554	-4,828
0,449	0,00823	0,00844	0,601	0,661	-4,131
0,405	0,00606	0,01001	0,523	0,718	-3,764
0,358	0,00642	0,01445	0,442	0,773	-3,379
0,362	0,00457	0,01314	0,429	0,780	-3,314
0,330	0,00344	0,01492	0,349	0,845	-2,917
0,273	0,00225	0,01769	0,259	0,917	-2,400
0,224	0,00165	0,02040	0,209	0,944	-2,071
0,178	0,00094	0,02354	0,158	0,957	-1,677
0,114	0,00027	0,02542	0,098	0,979	-1,043
0,064	0,00007	0,02721	0,040	1,025	-0,013
0,660	0,00912	0,00198	0,950	0,332	-6,179
0,470	0,00730	0,00379	0,773	0,526	-4,985
0,398	0,00598	0,00963	0,547	0,694	-3,866
0,320	0,00611	0,01580	0,409	0,799	-3,222
0,276	0,00231	0,01829	0,254	0,922	-2,370
0,199	0,00120	0,02891	0,146	0,968	-1,566
0,066	0,00006	0,02677	0,035	1,032	0,146

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abusafa A., Yucel H (2002) Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite, Separation and Purification Technology, 28, 103-116

Adabbo M., Caputo D., Gennaro B., Pansini M., Colella C.,(1999) Microporous and Mesoporous Materials 28, 315-324.

Alberti A. (1975) The Crystal Structure of the two clinoptilolites Tschermaks Min. Petr. Mitt 22, 25-37.

Aleksiev B. and Djourova E.G. (1975) On the origin of zeolitic rocks, C.R. Acad. Bulg. Sci., 28, 517-520

Alietti A. Gottardi G. Poppi L.(1974) The heat behavior of the cation exchanged zeolites with heulandite structure Tsch. Min. Petr. Mitt, 21, 291-298.

Alietti A. (1972) Polymorphism and Crystal-Chemistry of heulandites and clinoptilolites American Mineralogist, 57, 1448-1462.

Ames LL Jr (1960) The cation sieve properties of clinoptilolite, Am. Mineralogy, 45, 689-700

Ames LL Jr (1961) Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite, Am. Mineralogy, 46, 1120-1131

Ames LL Jr (1964b) Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations Am. Minersl 49: 1099-1110.

Ames L.L. (1964a) Some zeolite equilibria with alkali metal cations American Mineralogist, 49, 127-145.

Armbruster T. (2001) Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research, Studies in Surface Science and Catalysis 135, 13-27.

Armbruster T., Gunter M. (2001) Crystal Structure of Natural Zeolites, In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 1-67.

Armbruster T Gunter M (1991) Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A. A single-crystal X-ray study at 100 K, American Mineralogist 76, 1872-1883.

Armbruster T. (1993) Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K., American Mineralogist, 78, 1993.

Atkins P.W. Φυσικοχημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2000 206.

Ballard S., Carrigan C., McConnell V.S. (1991) Shallow conductive-component of heat flow near Novarupta dome Katmai Alaska, Geophysical Research Letters, 18, 1592-1532.

Barrer R.M. and Townsend R.P. (1976) Transition metal ion exchange in zeolites Journal of Chemical Society Faraday Transactions I, 72, 2650-2660.

Barrer, R. M., Papadopoulos R. and Rees L.V.C.(1967) Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 29, 2047-2063.

Barrer R.M., Townsend R.P. (1976), Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, 72, 661-673.

Barrer R.M., Klinowski J., Sherry H.S., (1973), Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I 69 1669-1676.

Barrer M.R., Munday B.M. (1971), Journal of the Chemical Society 54, 2914-2921.

Barrer R.M., Klinowski J., (1974) The Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1, 70, 2080-2091.

Barrer R.M., Rees L.V.C., Ward D.J., (1963), Proceedings of Royal Society A, 273, 180-197.

Barrer R.M., Walker A.J., (1964), Transactions of the Faraday Society, 60, 171-184.

Bargar K.E. and Keith T.E.C. (1995) Calcium zeolites in rhyolitic drill cores from Yellowstone national park, Wyoming, In Natural Zeolites '93 (Eds Ming D.W., Mumpton F.A.) Int. Comm. Natural Zeolites Brockport, New York, 69-86.

Bernat M., Bieri R.H., Koide M., Griffin J.J. and Goldberg E.D. (1970) Uranium, thorium
Bish D.L., Boak J.M., (2001) Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 207-216.

J.E. Post and D.L. Bish (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data, Reviews in Mineralogy and Geochemistry 20, 277-308

Bish D.L. (1984) Effects of exchange cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite, Clays and Clay Minerals 32, 444-452.

Bish D. L. Carey J.W. (2001) Thermal behavior of natural zeolites Nomenclature In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 403-452.

Bish D.L. (1990) Long-term thermal stability of clinoptilolite: The development of a B phase, European journal of Mineralogy, 2, 771-777.

Bish D.L., Howard S.A. (1988) J. Appl. Cryst, 21, 86-91.

Boles J.R. and Wise W.S. (1978) Nature and origin of deep-sea clinoptilolite In Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use, Ends Sand, L. B. and Mumpton F. A., Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 235-243.

Boles J.R. (1981) Zeolites in low-grade metamorphic rocks In Mineralogy and Geology of natural zeolites (Eds Mumpton F.A.) MSA Reviews in Mineralogy, 4, 103-135.

Boles J.R. (1981) Zeolites in deep-sea sediments, In Mineralogy and Geology of natural zeolites (Eds Mumpton F.A.) MSA Reviews in Mineralogy, 4, 103-135.

Boles R. J. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, American Mineralogist, 1972, Vol. 57, p.1463-1493.

Breciani-Pahor N., Calligaris M., Nardin G., Randaccio L., Russo E., Comin-Chiaramonti P., (1980) Crystal Structure of a natural and a partially silver-exchanged heulandite, Journal Chemical Society. Dalton Transactions, 1511-1514.

Breck D.W. Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use John Wiley & Sons New York 1974, 3.

Broxton D.E., Bish D.L., Warren R.G. (1987) Distribution and chemistry of diagenetic minerals at Yucca Mountain, Nye County, Nevada, Clays and Clay Minerals, 35, 89-110.

Burgess J., Metal ions in solution Ellis Horwood Chichester England, 1978, 182-183.

Campbell L.S. and Davies B.E. (1997) Experimental investigation of plant uptake of cesium from soils amended with clinoptilolite and calcium carbonate, Plant and soil 189, 65-74.

Cappelletti P., Langella A., Cruciani G., (1999) Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolites from volcanoclastites of North-Western Sardinia Eur. J. Mineral. 11, 1051-1060.

Carey J.W. Bish D.L. (1996) Equilibrium in the clinoptilolite-H₂O system, *American Mineralogist*, 81, 952-962.

Carey J.W. Bish D.L. (1997) Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 45, 6, 826-833.

Casey W.H. and Bunker B. (1990) Leaching of minerals and Glass surfaces during dissolution, In *Mineral-Water Interface Geochemistry* (Eds Hochella M.F., White A.F.) *MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 23, 397-426

Casey W.H., Westrich H.R., Arnold G.W. (1988) Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH= 2,3 and 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2795-2807.

Cerri G., Langella A., Pansini M., Cappelletti P. (2002) Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in northern Sardinia, Italy, *Clays and Clay Minerals*, 50, 127-135.

Chelishchev N.F., Berenshtein B.G., Berenshtein T.A., Griбанова N.K., Martynova N.S. (1973) Ion-exchange properties of clinoptilolites. *Dokl Akad Nauk SSSR* 210, 1110-1112.

Chipera S.J. and Apps J.A. (2001) Geochemical stability of natural zeolites, In *Natural zeolites: properties applications and uses* (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) *MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 117-160.

Christidis G.E. (1995) Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos island Greece: Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology, *Clays and Clay Minerals*, 43, 569-585.

Coleman H.W. and Steele W.G. *Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers* 2nd Ed. John Wiley & Sons New York, 1999, 47-82.

Coombs D, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Collela C, Galli E, Grice J, Liebau F, Mandarin J, Minato H, Nickel E, Passaglia E, Peacor D, Quartieri S, Rinaldi R, Ross M, Sheppard R, Tillmanns E, Vezzalini G (1998) *Mineralogical Magazine*, 62, 4, 533-571.

Daniels E.A. Puri M. (1986) Physico-chemical investigations of gamma-irradiated zeolite-4A, *Radiat. Phys. Chem.*, 27, 225-227.

Davis J.C. *Statistics and data analysis in geology* 2nd Ed John Wiley & Sons New York, 1986, 10-74.

Davis J.C. *Statistics and data analysis in geology* 2nd Ed John Wiley & Sons New York, 1986, 176-186.

De Ros L.F., Morad S., Al-Aasm I.S. (1997) Diagenesis of siliciclastic and volcanoclastic sediments in the Cretaceous and Miocene sequences of the NW African margin (DSDP Leg 47A, Site 397) *Sedimentary Geology*, 112, 137-156.

Dikanov S.A., Samoilova R.I., Tsvetkov Y.D. (1979) Electron Spin Echo of H Atoms and OH Radicals Adsorbed in A-type Zeolites, *Journal of Physical Chemistry*, 83, 2515-2519.

Drummond D, DeJonge A, Rees LVC (1983) *Journal of Physical Chemistry* 87, 1967-1971.

Dyer A., Enayati H., Townsend R. P., (1981) *Separation Science and Technology* 16 (2), 173-183.

Dyer A., Keir D. (1984) Nuclear waste treatment by zeolites, *Zeolites*, 4, 215-217.

Elizondo N.V., Ballesteros E., Kharisov B.I. (2000) Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites, *Applied Radiation and Isotopes* 52, 27-30

English P.M. (2001) formation of analcime and moganite at Lake Lewis, central Australia: significance of groundwater evolution in diagenesis, *Sedimentary Geology*, 143, 219-244.

Ermatov S.E., Mosienko T.A., Orozbaev R. (1980) The surface interaction and structure of an irradiated zeolite, *Russ J. Phys. Chem.*, 54, 1436-1438.

Faghihian H, Ghannadi M., Marageh, Kazemian H. 1999, *Applied Radiation and Isotopes* 50, 655-660

Faghihian H., Ghannadi M., Marageh Kazemian H. (1999) The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied radiation and isotopes*, 50, 655-660.

Filippidis A., Kantiranis N. (2005), Quality, pollution and irrigation control, sustainable use, treatment and management of drinking, waste, underground and surface waters, using Greek natural zeolite. *Int. Conference AQUA 2005* (Athens Oct. 05), *Proc.* 5p (in press).

Filippidis & Kassoli-Foyrarakis A (2000) Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece 5th Int. Conf. On Environmental Pollution (Thessaloniki Aug-Sept. 2000) *Proc.* 149-155.

Filippidis A., Kougoulis C., Michailidis K., (1988) Sr-bearing stilbite in a quartz-monzonite from Vathi, Kilkis, Northern Greece, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 68, 67-76

Fletcher P., Townsend R.P., (1981) *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 2, 77, 965-980.

Fletcher P., Townsend R.P. (1981) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77, 497-509

Fletcher P., Townsend R.P., (1981) Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 2, 77, 955-963.

Fokas P., Zervas G., Fegeros K., Zoiopoulos P., (2004) Assessment of Pb retention coefficient and nutrient utilization in growing pigs fed diets with added clinoptilolite, Animal Feed Science and Technology, 117, 121-129.

Franklin K.R., Townsend R.P., (1985) Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 81, 3127-3141.

Gaines L.G., Thomas H.C., (1953) The Journal of Chemical Physics, 21, 714-718.

Galli E., Gottardi G. Mayer H., Preisinger A., and Passaglia E., (1983) The structure of a potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K. Acta Crystallographica B39, 189-197.

Gaultieri A.F., Caputo D., Collela C., (1999) Ion exchange selectivity of phillipsite for Cs^+ : a structural investigation using the Rietveld method, Microporous and Mesoporous Materials, 32, 319-329.

Gennaro M., Petrosivo P., Conte M. T., Munno R., Colella C. (1990) Zeolite chemistry and distribution in a Neapolitan yellow tuff deposit, Eur. Journal of Mineralogy, 2, 779-786.

Gill R. Modern Analytical Geochemistry, An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists Wesley Longman, Essex England, 1997, 215-234.

Gill R. Modern Analytical Geochemistry, An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists, Wesley Longman, Essex England, 1997, 67-76.

Giresse P. and Wiewióra A. (1999) Origin and diagenesis of blue-green clays and volcanic glass in the Pleistocene of the Cote d' Ivoire-Ghana marginal ridge (ODP Leg 159, Site 959), *Sedimentary Geology*, 127, 247-269.

Glueckauf E. *Nature* 1949, 163, 414.

Gottardi G., Galli E. *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, 1985, p. 4-34.

Gottardi G. (1981) The genesis of zeolites, *Eur. J. Mineral*, 1, 479-487.

Graham RC. and Southard AR. (1983) Genesis of a Vertisol and an associated Mollisol in Northern Utah, *Soil Science Society of America Journal*, 47, 552-559.

Graham R.C., Herbert B.E., Ervin JO. (1988) Mineralogy and incipient pedogenesis of Entisols in anorthosite terrane of the San Gabriel Mountains, California, *Soil Science Society American Journal*, 52, 738-746.

Gu B.X. Wang L.M. Ewing R.C. (2000) The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY, *Journal of Nuclear Materials*, 278, 64-72

Guntelberg E., (1926) *Phys. Chemistry* 123, 199.

Gunter M., Armbruster T, Kohler T., Knowles C.R. (1994) Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites *American Mineralogist*, 79, 675-683.

Guth L.J. and Kessler H. (1999) Synthesis of aluminosilicate zeolites and related silica-based materials, In *Catalysis and zeolites: Fundamentals and applications* (Eds Weitkamp J., Puppe L.) 1-52.

Γκοντελίτσας Α. (1995) Σύνθεση και μελέτη συμπλόκων ενώσεων καθηλωμένων σε φυσικούς ζεολίθους, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Hall A. (1998) Zeolitization of volcanoclastic sediments: The role of temperature and pH, *Journal of Sedimentary Research*, 68, 739-745.

Hall A. (2000) Large eruptions and large zeolite deposits In *Natural zeolites of the third millennium* (Eds Collela C., Mumpton F.A.) Napoli Italy 161-175.

Hambley T.W., Taylor J.C. (1984) Neutron diffraction studies on natural heulandite and partially dehydrated heulandite *Journal of Solid State Chemistry*, 54, 1-9.

Hay R.L. and Sheppard R.A. (1981) Zeolites in open hydrologic systems, In *Mineralogy and Geology of natural zeolites* (Eds Mumpton F.A.) MSA Reviews in Mineralogy, 4, 93-102.

Hay, R.L., Sheppard R.A. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. In *Natural zeolites: properties applications and uses* (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 217-232.

Hay R.L. (1978) Geologic occurrence of zeolite In *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*, (Eds Sand, L. B. and Mumpton F. A.) Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 135-143.

Hay R.L. (1981) Zeolites in closed hydrologic systems *Geology of natural zeolites* (Eds Mumpton F.A.) MSA Reviews in Mineralogy, 4, 53-64.

Haidouti C. (1997) Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites, *Science of the Total Environment*, 208, 105-109.

Helfferrich F. (1992) *Ion Exchange* Dover Publications INC New York p.188.

Henry P., Guy C., Cattin R., Dudoignon P., Sornein J.F., Caristan Y. (1996) A connective model of water flow in Mururoa basalts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2087-2109.

Hernandez J.E.G., Notario del Pino J.S., Gonzalez M.M.M., Reguera F.H. and Losada R.J.A. (1993) Zeolites in pyroclastic deposits in southeastern Tenerife (Canary Islands) *Clays and Clay Minerals*, 41, 521-526.

Hill, R. J. & Howard, C. J. (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 467-474.

Honnorez J. (1978) Generation of phillipstites by palagonitization of basaltic glass in sea water and the origin of K-rich deep-sea sediments, In *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Eds Sand, L. B. and Mumpton F. A., Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 245-258.

Howard Sherry, (1966) *The Journal of Physical Chemistry*, 70, 4 1158-1168.

Iijima A. (1978) Geologic occurrences of zeolite in marine environments, In *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*, (Eds Sand, L. B. and Mumpton F. A.) Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 175-198.

Iijima A. (1980) Geology of natural zeolites and zeolitic rocks *Pure Applied Chemistry* 52 103-118.

Iijima A. and Ogihara S. (1995) Temperature relationships of zeolite reactions during burial diagenesis in marine sequences In *Natural Zeolites '93*, (Eds Ming D.W., Mumpton F.A.) *Int. Comm. Natural zeolites*, Brockport, New York, 115-123

Inglezakis V.J. Loizidou M.M. Grigoropoulou H.P. (2004) Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *Journal of Colloidal and Interface Science* 275, 570-576.

Inglezakis V.J., Papadeas C.D., Loizidou M.M., Grigoropoulou H.P. (2001) Effects of pretreatment on physical and ion exchange properties of natural clinoptilolite, *Environmental Technology*, 22, 75-82.

Inglezakis V.J. (2005) The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 68-79.

Inglezakis V.J., Hadjiandreu K.J., Loizidou M.D., and Grigoropoulou H.P. (2001) Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed, *Water Research*, 35, 9, 2161-2166.

Inglezakis V., Diamandis A., Loizidou M., Grigoropoulou H., (1999) Effect of pore clogging on Kinetics of lead uptake by clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 215, 54-57.

International Crystal Structure Database <http://icsd.ill.fr/icsd/>

Jalalian A. and Southard A.R. (1986) Genesis and Classifications of some paleborolls and cryoboralfs in northern Utah, *Soil Science Society American Journal*, 50, 668-672.

Jastrezbski Z. (1987) *The nature and properties of engineering materials*. J. Wiley & Sons, New York, USA, 105-124

Kalló D. (2001) Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment, In *Natural zeolites: properties applications and uses* (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) *MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45, 519-550.

Kastner M., Stonecipher S.A. (1978) Zeolites in pelagic sediments of the Atlantic, Pacific and Indian oceans, In *Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use*, (Eds Sand, L. B. and Mumpton F. A.) Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 277-284

Katranas Th., Vlessidis A., Tsiatouras V., Triantafyllidis K., Evmiridis N., (2003) Dehydrogenation of propane over natural clinoptilolite zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 189-198.

Kassoli-Fournaraki A Stamatakis M Hall A Fillipidis A Michailidis K Tsirambides A Koutles Th (2000) The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece, In *Natural Zeolites for the Third Millenium* (Colella & Mumpton Eds) De Frede, Napoli, 193-202.

Klug H.P., Alexander L.E. Procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York, 1974, 274-308

Keith T.E.C. (1991) Argillic alteration in the Novarupta vent region, Katmai national park Alaska, Geophysical Research letters, 18, 1549-1552.

Kielland J.(1935), Journal of the Society of Chemical Industry, 54, 232-234

Kitsopoulos K.P. (1997) The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos island, Greece, Clays and Clay Minerals, 45, 632-648.

Kitajima K., Maruyama S., Utsunomiya S., Liou J.G. (2001) Seafloor hydrothermal at an Archean mid-ocean ridge, Journal of metamorphic Geol., 19, 583-599.

Knowlton G.D. White T.R. (1981) Thermal study of types of water associated with clinoptilolite, Clays and Clay Minerals, 29, 5, 403-411.

Koyama K, Takeugiii Y, (1977) Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability, Zoitschrift Fur Kristallographic, 145, 216-239.

Koutles Th., Fournaraki A., Fillipidis A. & Tsirambidis A (1995) Geology and Geochemistry of the Eocene zeolitic-bearing volcanoclastic sediments of Metaxades, Thrace, Greece, Estudios Geologicos, 51, 19-27.

Koshariis G Marantos I Tsirambides A Stamatakis M G Kassoli-Fournaraki A Fillipidis A (2002) The zeolite deposits of Thrace (N.E. Greece) 6th Int Conf. Nat. Zeolites (Thessaloniki) Post-Conf. Field Trip Guide 23p

Kristmannsdóttir H. and Tómasson J. (1978) Zeolite zones in Geothermal areas in Iceland, In Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use, Ends Sand, L. B. and Mumpton F. A., Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 277-284.

Langella A, Pansini M, Guido C. Cappelletti P, Gennaro M., Thermal behavior of natural and cation-exchanged clinoptilolite from Sardinia (Italy) *Clays and Clay Minerals*, 51, 625-633.

Lasaga A.C. (1990) Atomic treatment of mineral-water surface reactions, In *Mineral-Water Interface Geochemistry* (Eds Hochella M.F., White A.F.) *MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 23, 17-85.

Langella A. Pansini M. Cappelletti P. Gennaro B Gennaro M Colella (2000) NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 337-343.

Lenzi G. and Passaglia E. (1974) Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche della regiosabatina, *Boll. Soc. Geol. Ital.* 93, 623-645.

Liu X., Zhang G., and Thomas K.J. (1995) Spectroscopic studies of electron trapping in zeolites: Cation cluster trapped electrons and hydrated electrons, *Journal Physical Chemistry*, 99, 10024-10034.

Loizidou M.(1982) Ion Exchange of Lead and Cadmium with the Sodium and Ammonium forms of Some Natural Zeolites, Phd Thesis, City University

Mason B, Sand LB (1960) Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite. *Am Mineral* 45 341-350.

Maes A. and Cremes A. (1973) Transition-Metal ion exchange in synthetic X and Y zeolites, Stoichiometry and Reversibility, *Advances in Chemistry Series*, 121, 230-239.

Marcopoulos T, Kraniotis A (1982) Klinoptilolith, Mordenit und Analcim in Bentonit von Milos / Griechenland, *Fortschritte der Mineralogie*, 60, 136-137.

Μαρκόπουλος Θ. Χρηστίδης Γ. (1989) Η γένεση των βιομηχανικών ορυκτών της Κιμώλου. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας* 23, 2, 487-498.

Μάραντος Ι. (2004) Μελέτη εξαλλοιώσεων τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου, με εμφάνιση στη γένεση των ζεολίθων και των πιθανών εφαρμογών τους Διδακτορική Διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μάραντος Ι., Κοσιάρης Γ., Καραντάση Σ, Γρηγοριάδης Γ., (1989), Μελέτη των Τριτογενών ζεολιθικών πυροκλαστικών σχηματισμών της περιοχής Μεταξάδων του Νομού Έβρου. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 30, 311-321.

Marantos I., Kosharis G., Perdikatsis V., Karantassi S., Michael C. & Papadopoulos P., (1997), A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes, Tertiary basin W Thrace NE Greece, In : Natural Zeolites Sofia '95 (Kirov, Filizova & Petrov eds) Pensoft publ., Sofia Moscow, 276-281.

Mercer B. W. and Ames L. L. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment, In Sand LB, Mumpton FA (Eds) Natural zeolites: Occurrence, Properties, Use 1978, Pergamon Oxford, 451-462.

Meier WM, Olson DH., Baerlocher C. (1996) Atlas of Zeolite Structure Types: 4th revised edn. Zeolites 17: 1-230 (<http://www.iza-structure.org/databases>).

Merkle A., Slaughter M. (1968) Determination and refinement of the structure of heulandite, American Mineralogist, 53, 1120-1138.

Ming D.W. and Boettinger J.L. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 323-345.

Ming D.W., Dixon J.B. (1986) Clinoptilolite in South Texas Soils, Soil Sc. Soc. Am J., 50, 1618-1622.

Ming DW, Allen ER, Galindo C Jr, Henninger DL (1993) Methods for determining cation exchange capacities and compositions of native exchangeable cations for clinoptilolite.. In Rodriguez Fuentes G, Gonzalez JA (eds) Zeolites'91: Memoirs of

the 3rd Int'l Conf Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, April 9-12, 1991, 31-35.

Ming D. W., Dixon J.B. (1987) Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method *Clays Clay Minerals* 35, 463-468.

Μισαηλίδης Π., Γκοντελίτσας Α., Φιλλιπίδης Α., (1994), Δέσμευση Καισίου από ζεολιθοφόρο πέτρωμα της περιοχής Μεταξάδων (Ν. Έβρου, Θράκη), 15^ο Πανελλήνιο Συν. Χημείας (Θεσσαλονίκη Δεκ. 94) Πρακτ. Α 218-221

Moirou A., Vaxevanidou A., Christidis G. E., Paspaliaris I., (2000) *Clays and Clay Minerals*, 48, 5, 563-571.

Mumpton FA (1960) Clinoptilolite redefined. *Am Mineralogy*, 45, 351-369.

Mumpton F.A. (1999) La roca magica : Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3463-3470.

Mumpton F.A. Ormsby W.C. (1976) Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy, *Clays and Clay Minerals*, 24, 1-23.

Mukhopadhyay R., Iyer SD., Ghosh AK. (2002) The Indian Ocean Nodule Field: petrotectonic evolution and ferromanganese deposits, *Earth-Science Reviews*, 60, 67-130.

Nightingale E.R. (1959) Phenomenological theory of ion salvation. Effective radii of hydrated ions, *Journal of Phys. Chem.*, 63, 1381-1387.

Nørnberg P (1990) A potassium-rich zeolite in soil development on Danian chalk. *Mineralogical Magazine*, 54, 91-94.

Nordstrom D. K. Munoz J.L. (1986) *Geochemical Thermodynamics* Blackwell Scientific Publications Boston 180-211.

Pabalan RT, Bertetti FP, (1999) Experimental and modeling study of ion exchange between aqueous solutions and the zeolite mineral clinoptilolite. *J Soln Chem* 28:367-393.

Pabalan R.T. (1994) Thermodynamics of ion exchange between clinoptilolite and aqueous solutions of Na^+/K^+ and $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 4573-4590

Pabalan R. T., Bertetti F. P. (1994) *Mat. Res. Symp. Proc.*, 333 731-738

Passaglia E., Sheppard R. (2001) The Crystal Chemistry of Zeolites, In *Natural zeolites: properties applications and uses* (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 69-116.

Palmer J.L. Gunter M.E. (2001) The effects of time, temperature, and concentrations on Sr^{2+} exchange in clinoptilolite in aqueous solutions, *American Mineralogist*, 86, 431-437.

Petit J.C., Della M.G., Dran J.C., Magonthier M.C., Mando P.A., Paccagnella A. (1990) Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1941-1955.

Pe-Piper G. and Tsolis-Katagas P. (1991) K-rich mordenite from late Miocene rhyolitic tuffs, island of Samos Greece, *Clays and Clay Minerals*, 39, 239-247.

Petrov. O.E., Filizova L.D., Kirov G.N., (1991) *C.R. Acad Bulgare Sci.* 44, 77.

Perraki Th. & Orfanoudaki A., (2004) Mineralogical study of zeolites from pentalofofos area, Thrace, Greece, *Applied Clay Science*, 25, 9-16.

Pierzynski G.M., Sims J.T., Vance G.F. (1994) *Soils and environmental quality*, CRC Press Inc., Florida.

Pitzer KS (1991) Ion Interaction approach: Theory and data correlation. In KS Pitzer (ed) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 75-153 CRC Press, Boca Raton Florida.

Potts A Handbook of Silicate Rock Analysis Blackie & Son Ltd, New York, 1987, 239.

Pyzdek T. Quality Engineering bible, Ed Quality Publishing Inc., 1996 270-284.

Πεντάρη Δέσποινα (2002) Γεωχημεία των λιγνιτών των περιοχών Φλώρινας και Ελασσόνας, με έμφαση στους ιχνορυπαντές, Διδακτορική Διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης, 55-57.

Περδικάτσης Β. Σημειώσεις Εργαστηρίου Γεωχημείας Χανιά 2003

Ragnarsdottir, K.V., Graham, C.M., Allen, G.C., (1996) Surface chemistry of reacted heulandite determined by SIMS and XPS. Chem. Geol. 131, 167– 181.

Renaut R.W. (1993) Zeolitic diagenesis of late Quaternary fluviolacustrine sediments and associated calcrete formation in the lake Bogoria Basin, Kenya Rift Valley, Sedimentology, 40, 271-301.

Reid D.A., Graham R.C., Edinger S.B., Bowen L.H., Ervin J.O. (1988) Celadonite and its transformation to smectite in an enstisol at red rock canyon, kern county, California Clays and Clay Minerals, 36, 425-431.

Reed M.H. (1997) Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid composition In Geochemistry of hydrothermal ore deposits (Eds Barnes H.L.) John Wiley & Sons Inc., New York, 303-365.

Robinson R. A., Stokes R. H. “Electrolyte Solutions”, 2nd Ed., Butterworths London, 1970 499.

Robinson R.A., Stokes R.H., Electrolyte solutions 2nd edition, Dover publications New York, 2002, 468.

Sayed M.B. (2000) Contrasting effects of γ -irradiation on the role of sorbed water assisting the protonic conduction in US-HY zeolite Microporous and Mesoporous Materials 37, 107-116

Sheppard R.A. and Hay R.L. (2001) Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment, In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry 45, 262.

Sheppard R.A. and A.J. Gude (1973) Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation Mohave County Arizona, USA Geol. Survey Prof Paper, 830, 36

Sheppard R.A. and Gude A.J., (1968), distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of pleistocene lake Tecopa, Inyo County California, USA Geol. Survey Prof Paper, 597, 38.

Sheppard R.A. and Hay R.L. (2001) Formation of zeolites in open hydrologic systems: An overview. In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 261-275

Shiraki R. and Iiyama T.J. (1990) Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na, K)Cl aqueous solution under hydrothermal conditions, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 2923-2931.

Sirkecioglou A and Senatalar A.E. (1996) Estimation of the zeolite contents of tuffaceous samples from the Bigadic clinoptilolite deposit Western Turkey Clays and Clay Minerals, 44, 5, 686-692.

Skarpelis N., Marantos I., Christidis G., (1993) Zeolites in Oligocene volcanic rocks, Dadia Lefkimi area, Thrace, Northern Greece, Mineralogy and cation exchange properties, Bull. Geol. Soc. Greece, 28, 305-315.

Smyth J.R., Spaid T.A., Bish D.L. (1990) Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite, *American Mineralogist*, 75, 522-528.

Smyth J. R. (1982), Zeolite stability constraints on radioactive waste isolation in zeolite-bearing volcanic rocks, *Journal of Geology*, 90, 196

Spinks J.W.T. and Woods R.J. (1990) *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. 243-313.

Sposito G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils* Oxford University Press New York.

Stallard M.L. and Boles J.R. (1989) Oxygen isotope measurements of albite-quartz-zeolite mineral assemblages, Hokonui hills, Southland, New Zealand, *Clays and Clay Minerals*, 37, 409-418.

Stamatakis M.G. (1989a) Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi Basin. Samos. Greece. *Economic Geology*, 84, 788-798.

Stamatakis M.G. (1989b) Boron-bearing K-feldspar in volcanic ash and tuffite from Miocane lake deposits, Samos Island, Greece *American Mineralogist*, 74, 230-235.

Stamatakis M.G., Hein J.R. (1993) Origin of Barite in Tertiary Marine Sedimentary Rocks from Lefkas Island, Greece, *Economic Geology*, 88, 91-103.

Stamatakis M., Hall A., Lutat U., Walsh J. N. (1998) Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros county, Greece. *Estudios Geologicos*, 54, 3-15

Hay R.L. (1966) Zeolites and Zeolite Reactions in Sedimentary Rocks, *Amer. Geol. Soc.*, special paper, 85, 53

Stamatakis M.G., Hall A., Hein J.R., (1996) The zeolite deposits of Greece Mineral. Deposita, 31, 473-481.

Stolz J., Yang P., Armbruster T., (2000) Cd-exchanged heulandite: symmetry lowering and site preference, Microporous and Mesoporous Materials, 37, 233-242.
Yang P., Armbruster T. (1996) Na, Rb, and Cs Exchange in Heulandites Single-Crystals: X-ray Structure Refinements at 100 K, Journal of Solid State Chemistry 123, 140-149.

Surdam R.C. (1981) Zeolites in closed hydrologic systems Geology of natural zeolites (Eds Mumpton F.A.) MSA Reviews in Mineralogy, 4, 65-89.

Taylor K., Graham R.C., Ervin J.O. (1990) Laumontite in soils of the San Gabriel Mountains, California, Soil Science Society American Journal, 54, 1483-1489.

Thomas N., Jaupart C., Vergnolle S. (1994) On the vesicularity of pumice, Journal of Geophysical Research, 99, 15.633-15.644.

Tsolis-Katagas P. and Katagas C. (1990) Zeolitic diagenesis of oligocene pyroclastic rocks of the Metaxades area, Thrace, Greece, Mineralogical Magazine, 1990, 54, 95-103.

Townsend R.P., Fletcher P., Loizidou M., (1983) Proceedings. 6th International Zeolite Conference Reno , 110-121.

Townsend R.P. (1986), Pure Applied Chem., 58, 1359-1366.

Tsolis-Katagas P. and Katagas C. (1989) Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini volcano, Aegean Sea, Greece Clays and Clay Minerals, 37, 497-510.

Τσιραμπίδης Α. (1991), Μελέτη των ζεολιθοφόρων ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων των Μεταξάδων Έβρου. Ορυκτός Πλούτος, 72, 41-48

Utada M. (2001) Zeolites in hydrothermally altered rocks: An overview. In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry 45, 305-322.

Utada M. (1980) Hydrothermal alterations related to igneous activity in cretaceous and neogene formations on Japan Mining Geology, Special Issue, 8, 67-83.

Utada M. (1988) Hydrothermal alteration envelope relating to Kuroko-type mineralization: A review, Mining Geology, Special Issue, 12, 79-92.

Utada M. (2001) Zeolites in burial diagenesis and low-grade metamorphic rocks, In Natural zeolites: properties applications and uses (Eds Bish, D. L., Ming D. W.) MSA Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 277-304.

Valcke E., Engels B. Cremers A. (1997) The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: A soil chemical approach. Part II: Sr-Ca exchange in clinoptilolite and mordenite and Zeolite A, Zeolites, 18, 1997, 212-217.

Valcke E., Engels B. Cremers A. (1997) The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: A soil chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite. Zeolites, 18, 205-211.

Vaniman D.T., Chipera S.J., Bish D.L., Carey W.J., Levy S.S. (2001) Quantification of unsaturated-zone alteration and cation exchange in zeolitized tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA, Geochimica et Cosmochimica Acta 3409-3433.

Vitra R.L. 2003 -<http://www.minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/> (ετήσια έκθεση της Αμερικανικής Γεωλογικής Εταιρείας USGS)

Vitali F., Blanc G., Larque P. (1995) Zeolite distribution in volcanistic deep-sea sediments from the Tonga trench margin (SW Pacific), Clays and Clay minerals, 43, 92-104.

Vlessidis A. G., Triantafillidis C. S., Evmeridis N. P. Removal and recovery of p-phenylenediamines developing compounds from photofinishing lab-washwater using clinoptilolite tuffs from Greece, *Wat. Res.* Vol. 35, 6, 2001, 1603-1608.

Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C. (2000), Electron and ion irradiation of zeolites, *Journal of Nuclear Materials*, 278, 233-241.

Weiss N.A. and Hassett M.J. *Introductory Statistics* 2nd Ed. Addison-Wesley, 1987, 566-595.

White A.F. and Classen H.C. (1980) Kinetic Model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass *Chemical Geology*, 28, 91-109.

Woods R.M. & Gunter M.E. (2001) Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution, *American Mineralogist*, 86, 424-430.

Yamamoto, S., Suriyama, S., Osamu, M., Kohmura, K., Honda, T., Banno, Y., Nozoye, H., 1996. Dissolution of zeolite in acidic and alkaline aqueous solutions as revealed by AFM Imaging. *J. Phys. Chem.* 100, 18474– 18482.

Zhang G., Liu X., Thomas K (1998) Radiation induced physical and chemical processes in zeolite materials, *Radiat. Phys. Chem.*, 51, 135-152.