

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**  
**ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟ ΕΤΟΣ 2014-2015**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ**  
**ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΛΑΤΟΜΕΙΟ**  
**ΑΔΡΑΝΩΝ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΧΟΡΔΑΚΙΟΥ ΧΑΝΙΩΝ»**



**ΓΚΑΪΝΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**A.M.:2004020011**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

- Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος καθηγητής (επιβλέπων)
- Μιχάλης Γαλετάκης, Αναπληρωτής καθηγητής
- Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	V
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ.....	3
2.1 Ταξινόμηση Ασβεστόλιθων ως προς το σχηματισμό τους.....	3
2.2 Πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά ασβεστόλιθων .....	5
2.2.1 Κατηγορίες ασβεστόλιθων .....	6
2.3. Ιδιότητες ασβεστόλιθων .....	9
2.3.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες ασβεστόλιθων.....	9
2.3.2. Μηχανικές ιδιότητες ασβεστόλιθων .....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ .....	10
3.1 Εισαγωγή .....	10
3.2 Αδρανή υλικά .....	12
3.2.1 Είδη αδρανών υλικών .....	12
3.2.2 Κατηγορίες αδρανών υλικών με βάση τη χρήση τους.....	14
3.3 Τσιμεντοβιομηχανία.....	14
3.5 Πληρωτικά λευκαντικά και επικαλυπτικά υλικά.....	15
3.5.1 Βιομηχανία χρωμάτων .....	17
3.5.2 Βιομηχανία ελαστικών .....	18
3.5.3 Βιομηχανία πλαστικών/πολυμερών .....	18
3.5.4 Χαρτοβιομηχανία .....	19
3.5.5 Χαρακτηριστικά πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην Ελληνική αγορά	20
3.6 Κεραμικά .....	22
3.7 Υαλουργία .....	22
3.8 Μεταλλουργία.....	23
3.9 Καθαρισμός νερών .....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	26
3.1 Γεωλογία περιοχής.....	26
4.2 Δειγματοληψία.....	28
4.3 Προετοιμασία δειγμάτων.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ .....	33
5.1 Ανάλυση λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο. ....	33
5.1.2 Παρασκευή λεπτών τομών.....	35
5.1.3 Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	37

5.2 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων - Χ .....	39
5.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων για την έκθεσή τους σε ακτίνες - Χ .....	42
5.3 Αποτελέσματα πετρογραφικής και ορυκτολογικής ανάλυσης.....	42
5.3.1.Λεπτοκρυσταλικά Μάρμαρα.....	42
5.3.2 Ασβεστόλιθοι της γεωλογικής ενότητας Τρίπολης. ....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	56
6.1 Απώλεια πύρωσης (LOI) .....	56
6.1.1 Αποτελέσματα.....	57
6.2 Ασβεστιμετρία .....	58
6.2.1. Θεωρία .....	58
6.2.2 Όργανα – Αντιδραστήρια .....	59
6.2.3 Πειραματική διαδικασία .....	59
6.2.4 Υπολογισμοί .....	60
6.2.5 Αποτελέσματα .....	61
6.3 Αδιάλυτο υπόλοιπο.....	62
6.3.1. Περιγραφή της μεθόδου .....	62
6.3.2 Αποτελέσματα.....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	63
7.1 Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο ακτίνων laser.....	63
7.1.1 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης.....	64
7.2 Χρωματική απόχρωση-λευκότητα.....	66
7.2.1 Φασματοφωτομετρία.....	66
7.2.2 Το σύστημα μέτρησης χρώματος, CIE.....	67
7.2.3. Μεθοδολογία-Αποτελέσματα .....	69
7.3 Προσδιορισμός ελαιοαπορροφητικότητας.....	71
7.3.1 Γενικά.....	71
7.3.2 Μεθοδολογία -Αποτελέσματα .....	72
7.4 Μέτρηση RH υδατικού αιώρηματος .....	73
7.4.1 Μεθοδολογία-Αποτελέσματα .....	73
7.5 Περιεχόμενη υγρασία .....	74
7.5.1 Αποτελέσματα .....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	79
Ελληνική .....	79

Διεθνής .....	80
Διαδίκτυο.....	81

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα ανθρακικά πετρώματα του λατομείου αδρανών υλικών της περιοχής Χορδακίου Χανίων με σκοπό την ταυτοποίηση και αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους ώστε να προταθούν άλλες εφαρμογές στις οποίες μπορεί να επιλεχτεί το πέτρωμα της συγκεκριμένης περιοχής.

Για το σκοπό αυτό έγινε δειγματοληψία 5 δειγμάτων από το μητρικό πέτρωμα και 6 δειγμάτων από τα προϊόντα του λατομείου. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα για να είναι έτοιμα για τη χρήση τους στις διάφορες εργαστηριακές δοκιμές που απαιτούνται.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής σύστασης ύστερα από την ανάλυση των λεπτών τομών στο πολωτικό μικροσκόπιο και την ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών-X έδειξαν ότι πρόκειται για μάρμαρα και ασβεστόλιθους της Ζώνης Τριπόλεως με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη.

Οι χημικές ιδιότητες του πετρώματος που εξετάστηκαν είναι: η απώλεια πύρωσης με τιμές περίπου 43,5%, η ασβεστιμετρία που έδωσε περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 95-99% και το αδιάλυτο υπόλοιπο 0,2-0,9%.

Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες τα δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζουν, ομοιόμορφη κοκκομετρική κατανομή συναρτήσει του βάρους τους (%) με τιμές για την αθροιστική κατανομή των κόκκων μεγέθους D50 4,5-7,5  $\mu\text{m}$ . Οι τιμές της λευκότητας είναι αρκετά υψηλές και κυμαίνονται από 95 έως 99 για το δείκτη L.H απορρόφηση ελαίου είναι 13-17,5 (grελαίου/100gr), το pH είναι περίπου 9 και η περιεχόμενη υγρασία περίπου 0,2 %.

Τέλος μετά από σύγκριση των τιμών που πήραμε από τις εργαστηριακές δοκιμές με τις τιμές των προϊόντων του εμπορίου γίνεται πρόταση για άλλες εφαρμογές στις οποίες το συγκεκριμένο πέτρωμα καθώς και τα παραπροϊόντα αυτού είναι κατάλληλα για χρήση.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται ποιοτικός έλεγχος ανθρακικών πετρωμάτων με σκοπό την ταυτοποίηση και αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους ώστε να προταθούν άλλες εφαρμογές στις οποίες μπορεί να επιλεχτεί το πέτρωμα της συγκεκριμένης περιοχής.

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν είναι από την περιοχή Χορδακίου στο Ακρωτήρι του νομού Χανίων όπου βρίσκεται το λατομείο αδρανών υλικών της εταιρίας ΛΑΧΟΡ Α.Ε. Κατά τη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε επιλέχθηκαν δείγματα από το μέτωπο της εκσκαφής καθώς και από τους σωρούς αποθήκευσης των διάφορων προϊόντων του λατομείου (διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα).

Οι εργαστηριακές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν - ύστερα από κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων - χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης (XRD, οπτικό μικροσκόπιο, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο).
- Προσδιορισμός φυσικών ιδιοτήτων (κοκκομετρία, λευκότητα, υγρασία, pH, ελαιοαπορρόφηση).
- Προσδιορισμός χημικών ιδιοτήτων (απώλεια πύρωσης, αδιάλυτο υπόλοιπο, ασβεστιμετρία).

Τέλος μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται η ερμηνεία αυτών και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων καθώς και πρόταση για άλλες χρήσεις πέρα από αδρανή υλικά, με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μελετών και τη σύγκρισή τους με τα εμπορικά προϊόντα.

Οι εργαστηριακές μελέτες έλαβαν χώρα στο Πολυτεχνείο Κρήτης στα εργαστήρια Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας καθώς και Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω για τη βοήθεια τους, τις γνώσεις καθώς και τη συνεργασία που είχαμε κάποιους ανθρώπους που χωρίς αυτούς η πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τους καθηγητές μου, το Δρ. Αλεβίζο Γεώργιο, επίκουρο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, τον αναπληρωτή καθηγητή Δρ. Γαλετάκη Μιχάλη μέλος της εξεταστικής επιτροπής, καθώς και τη Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία για την άρτια συνεργασία και τις συμβουλές τους που με βοήθησαν να πραγματοποιήσω αυτήν την εργασία.

Επιπλέον ευχαριστώ θερμά τις κυρίες Παντελάκη Όλγα και Πάολα Ροτόντο για τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών. Τους ανθρώπους της εταιρίας του λατομείου Χορδακίου που μου επέτρεψαν να πραγματοποιήσω τη δειγματοληψία καθώς και για τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την υπομονή, τη στήριξη και την κατανόησή της, καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου αλλά και κατά τη διάρκεια της συγγραφής της εργασίας αυτής.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ**

Ο ασβεστόλιθος είναι πέτρωμα με κυριότερο ορυκτολογικό συστατικό τον ασβεστίτη [ $\text{CaCO}_3$ ]. Είναι τυπικό ιζηματογενές πέτρωμα, χημικό ή βιογενές ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού του. Ως πέτρωμα καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις, κυρίως με μορφή στρωμάτων και σπάνια σε ακανόνιστες μάζες.

### **2.1 Ταξινόμηση Ασβεστόλιθων ως προς το σχηματισμό τους**

Για την ταξινόμηση των ασβεστόλιθων έχουν προταθεί πολλές κατατάξεις, μορφολογικές ή/και γενετικές, οι οποίες χρησιμοποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως λόγου χάρι το χρώμα, το μέγεθος των κρυστάλλων, τη σύσταση, τον ιστό, την υφή κ.α.

Η ταξινόμηση των ασβεστόλιθων κατά το μέγεθος των κόκκων αποτελείται από τρεις κατηγορίες:

- Ασβεστολλουτίτες (κόκκοι  $< 62\mu\text{m}$ )
- Ασβεσταρενίτες (κόκκοι  $62\mu\text{m} - 2\text{ mm}$ ) και
- Ασβεστορουδίτες ( $> 2\text{ mm}$ )

Η ταξινόμηση αυτή είναι καθαρά μορφομετρική, αν και έχει περιορισμένες γενετικές προεκτάσεις, αναφορικά με το πιθανό επίπεδο μεταφοράς και απόθεσης των κόκκων.

Δεδομένου όμως ότι ο κύριος στόχος, ακόμη και των απλών πετρογραφικών αναλύσεων είναι η ερμηνεία του περιβάλλοντος απόθεσης των ασβεστόλιθων, είναι σαφές, ότι η επιτυχέστερη ταξινόμηση θα είναι αυτή που συσχετίζει τις κοκκομετρικές και μορφομετρικές ιδιότητες των κόκκων και του ιστού ενός ασβεστόλιθου με κάποιες περιβαλλοντικές παραμέτρους. Οι πλέον έγκυρες ταξινομήσεις είναι η ταξινόμηση του Folk 1959, 1962 και του Dunham 1962 (Πομώνη, 2001).

Ο Folk καθορίζει τρία κύρια συστατικά στους ασβεστόλιθους:

- Τους σκελετικούς και μη-σκελετικούς κόκκους (βιοκλάστες, ωοειδή, πελοειδή και ενδοκλάστες)
- Την κύρια μάζα (μικρίτης) και
- Το υλικό συγκόλλησης των κόκκων (σπαρίτης)



Σύμφωνα με αυτόν το διαχωρισμό διακρίνει τις ακόλουθες τέσσερις κύριες κατηγορίες ασβεστόλιθων:

- Σπαριτικοί αλλοχημικοί ασβεστόλιθοι (τα αλλοχημικά συστατικά συνδέονται με σπαρίτη)
- Μικριτικοί αλλοχημικοί ασβεστόλιθοι (τα αλλοχημικά συστατικά συνδέονται με μικριτική ύλη)
- Μικριτικοί ασβεστόλιθοι χωρίς αλλοχημικά συστατικά και κατά περίπτωση με νησίδες σπαριτικού υλικού (δισμικρίτες). Η τελευταία κατηγορία αντιπροσωπεύει, είτε μικρίτες που έχουν υποστεί μερική ανακρυστάλλωση, ή μικρίτες με παραθυροειδή δομή λόγω ξήρανσης (λεφερίτες)
- Συνεκτικοί ασβεστόλιθοι που αντιπροσωπεύουν in-situ οργανικές δομές (βιολιθίτες).

Η ταξινόμηση του Folk δεν αποσκοπεί απλά και μόνο να ταξινομήσει ένα πέτρωμα αλλά ταυτόχρονα μας προϋποθέτει για τα επίπεδα ενέργειας του περιβάλλοντος απόθεσης. Για παράδειγμα ένας μικρίτης ή ένας βιομικρίτης αντανακλά απόθεση σε περιβάλλοντα όπου η ενέργεια των ρευμάτων ή των κυμάτων ήταν ανεπαρκής για να απομακρύνει την ιλύ. Ενώ αντίθετα ένας καλά ταξινομημένος βιοσπαρίτης αντανακλά υψηλή ενέργεια περιβάλλοντος (Πομόνη, 2005).

Αν και η ταξινόμηση του Folk βρήκε θερμούς υποστηρικτές και χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, εν τούτοις πιο διαδεδομένη και απλούστερη στη χρήση είναι η ταξινόμηση του Dunham. Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στον ιστό του πετρώματος ή ιζήματος καθώς και στην τυχόν παρουσία οργανογενών δομών.

Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση οι κύριες υποδιαιρέσεις των ασβεστόλιθων είναι τρεις:

- Οι ιλυοστηριζόμενοι
- Οι κοκκοστηριζόμενοι
- Οι οργανογενείς ασβεστόλιθοι

Αναγνωρίζεται επιπλέον και μια τέταρτη κατηγορία, αυτή των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων.

Στην ταξινόμηση κατά Dunham, είναι σαφής η σχέση κάθε τύπου πετρώματος με το επίπεδο ενέργειας. Όμως αντίθετα προς τα πυριτοκλαστικά πετρώματα, όπου όλοι οι κόκκοι και το κύριο ποσοστό της ιλύος είναι συνήθως αλλόχθονα, στους ασβεστόλιθους τόσο η μάζα όσο και οι κόκκοι μπορούν να δημιουργηθούν in-situ.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Dunham οι δύο πρώτοι τύποι ασβεστόλιθων είναι σαφείς ότι αντανakλούν απόθεση σε περιβάλλοντα χαμηλής ενέργειας όπου η παραγωγή αλλοχημικών συστατικών ήταν πολύ ελαττωμένη και η ιλύς ανάμεσα τους δεν έχει αποπλυθεί. Αντίθετα οι δύο επόμενοι τύποι αντανakλούν απόθεση σε υψηλής ενέργειας περιβάλλοντα.

Σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι δυνατή η απόδοση όρων στους ασβεστόλιθους βάση των δύο παραπάνω ταξινομήσεων. Η δυσκολία προκύπτει λόγω της διαγένεσης που έχουν υποστεί, που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία νέων ιστών, άσχετων προς το πρωτογενές περιβάλλον απόθεσης.

## 2.2 Πετρολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά ασβεστόλιθων

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ανθρακικών ιζημάτων (carbonate sediments). Τα χαρακτηριστικότερα γνωρίσματα των ανθρακικών πετρωμάτων είναι:

1. Οι κόκκοι αποτελούνται από δύο μεγέθη
  - Μέγεθος άμμου έως μεσόκοκκης ιλύος
  - Μέγεθος λεπτόκοκκης ιλύος έως αργίλου
2. Τα σκελετικά συστατικά των οργανισμών στο σχηματισμό τους
3. Ο σχηματισμός τους σε αβαθή ύδατα (μέχρι 15m)
4. Ο ρυθμός ιζηματογένεσης που σχηματίζει λεπτά ή παχιά στρώματα

Τα σπουδαιότερα ανθρακικά ορυκτά είναι ο ασβεστίτης και ο αραγωνίτης.

Τα ορυκτά της ομάδας του ασβεστίτη κρυσταλλώνονται στο τριγωνικό σύστημα. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ορυκτών της ομάδας είναι η ανθρακική ρίζα  $[\text{CO}_3]^{2-}$ . Τα κατιόντα που συνδέονται με την ανθρακική ρίζα είναι τα εξής: ασβεστίου  $[\text{Ca}^{2+}]$ , δισθενούς σιδήρου  $[\text{Fe}^{2+}]$ , ψευδαργύρου  $[\text{Zn}^{2+}]$ , και μαγνησίου  $[\text{Mg}^{2+}]$ . Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται

σε ρομβοεδρική ολοεδρία του τριγωνικού συστήματος. Οι μορφές που λαμβάνει είναι ρομβοεδρική, σκαληνοεδρική και πρισματική. Παρουσιάζει τέλειο σχισμό στο (1011). Παρουσιάζει επίσης διδυμίες.

Η διαυγής μορφή του ασβεστίτη χρησιμοποιείται σε διάφορα οπτικά συστήματα και καλείται ισλανδική κρύσταλλος (Κωστάκης, 1988).

### 2.2.1 Κατηγορίες ασβεστόλιθων

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πυριτικά, αργιλικά συστατικά καθώς και επίσης και τις διαδικασίες μεταμόρφωσης τις οποίες έχουν υποστεί διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- 1) **Δολομιτικοί ασβεστόλιθοι**, είναι μίγμα ανθρακικών ενώσεων ασβεστίου και μαγνησίου (πολλές φορές ένυδρα), και κυριότερη συνδετική ύλη την ασβεστολιθική ύλη. Οι δολομιτικοί ασβεστόλιθοι διακρίνονται σε μαγνησιούχους ασβεστόλιθους (περιεκτικότητα σε δολομίτη 15-20%) και σε δολομίτες (περιεκτικότητα <50%). Οι κρύσταλλοι δολομίτη είναι πιο σκληροί και βαρύτεροι από τους ασβεστολιθικούς κρυστάλλους. Επίσης σε αντίθεση με τους κοινούς ασβεστόλιθους είναι το γεγονός ότι δεν αντιδρούν έντονα στο υδροχλωρικό οξύ.
- 2) **Κοινός ασβεστόλιθος (ασβεστόπετρα)**, σχηματίζεται συνήθως από την καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου μετά από εξάτμιση του νερού που βρίσκεται διαλυμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Χρησιμοποιείται ως οικοδομικός λίθος και στη βιομηχανία παρασκευής κονιαμάτων και ασβεστίου.
- 3) **Μάρμαρο**, είναι μονόμικτο πέτρωμα ασβεστίτη και σχηματίστηκε κατά την ανακρυστάλλωση των ασβεστόλιθων κατά την καθολική μεταμόρφωση του μητρικού πετρώματος. Η διαφορά του από τον ασβεστόλιθο είναι ότι οι κόκκοι του ασβεστίτη στο μάρμαρο είναι σχετικά ισομεγέθεις. Το μάρμαρο λειαινείται εύκολα και γίνεται στιλπνό, γι' αυτό χρησιμοποιείται ευρέως σαν δομικό διακοσμητικό υλικό.
- 4) **Ωολιθικοί και πισσολιθικοί ασβεστόλιθοι**, αυτοί σχηματίστηκαν από ασβεστιτική ύλη και διαφέρουν από τους συμπαγείς ασβεστόλιθους στο ότι

αποτελούνται από συσσωματώματα σφαιριδίων ανθρακικού ασβεστίου σε μέγεθος μπιζελιού ή ακόμα μικρότερων (ωόλιθοι), που σχηματίστηκαν με διαδοχικές στρώσεις γύρο από έναν πυρήνα. Η απόθεση γίνεται με καθίζηση.

- 5) **Πισσασφαλτούχοι ασβεστόλιθοι**, το χρώμα τους είναι γκριζωπό και έχουν μυρωδιά πισσασφάλτου. Πολλές φορές περιέχουν σημαντική ποσότητα υδρογονανθράκων που συμφέρει να εκμεταλλευτεί.
- 6) **Πυριτικοί ασβεστόλιθοι**, είναι ασβεστόλιθοι που περιέχουν μέχρι και 50% διοξείδιο του πυριτίου [ $\text{SiO}_2$ ].
- 7) **Αμμούχοι ασβεστόλιθοι**, είναι ασβεστόλιθοι που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζιακή άμμο.
- 8) **Γλαυκοφαντικοί ασβεστόλιθοι**, είναι ασβεστόλιθοι που περιέχουν κόκκους από πρασινωπό γλαυκονίτη.
- 9) **Σχιστολιθικοί ασβεστόλιθοι**, είναι ασβεστόλιθοι σε πολύ λεπτή στρωμάτωση.
- 10) **Τραβερτινικοί ασβεστόλιθοι**, είναι ασβεστόλιθοι που σχηματίζονται κατά την περιασβέστωση φυτικών οργανισμών με ανθρακικό ασβέστιο κυρίως των θερμικών πηγών (κατηγορία πορώδη ασβεστόλιθου) ή ασβεστολιθικοί τόφοι.
- 11) **Πορώδεις ασβεστόλιθοι**, έχουν χρώμα υποκίτρινο ή ανοιχτό καφέ. Χρησιμοποιούνται ως δομικό υλικό. Η βάση του Παρθενώνα, του Θησείου, των Μακρών Τοίχων στην Αθήνα, του Ερεχθείου, της Ολυμπίας, των ναών των Δελφών κ.ά. είναι κατασκευασμένη από πωρόλιθους.  
Υπάρχουν πορώδεις ασβεστόλιθοι που περιέχουν όστρακα και κελύφη θαλάσσιων οργανισμών και λέγονται κογχυλοπαγείς ασβεστόλιθοι ή κογχίτες. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι, που αποτελούνται από ασβεστολιθικούς σκελετούς κοραλλιών. Πωρόλιθοι υπάρχουν στο Σούνιο, στο Καστρί, στα Μέγαρα, στον Ισθμό της Κορίνθου κ.ά.
- 12) **Κρητίδα**, είναι λεπτόκοκκο πέτρωμα, στυφό, που αποτελείται από ασβεστολιθικά λείψανα τρηματοφόρων (πρωτόζωα κλπ). Έχει χρώμα χιονόλευκο.
- 13) **Σταλακτίτες και σταλαγμίτες**, σχηματίζονται σε ασβεστολιθικά σπήλαια με

απορροή των βρόχινων υδάτων από την οροφή. Το νερό, αφού διέλθει από τον ασβεστόλιθο, εμπλουτίζεται σε  $\text{CaCO}_3$ . Όταν εμφανιστεί στην οροφή του σπηλαίου με μορφή σταγόνων, εξατμίζεται και μένει το  $\text{CaCO}_3$  που σχηματίζει τους σταλακτίτες και τους σταλαγμίτες.

14) **Λιθογραφικός ασβεστόλιθος**, έχει χρώμα λευκό ή υποκίτρινο και αποτελείται από λεπτούς κόκκους. Σχίζεται σε πλάκες, ξύνεται εύκολα και λειαίνεται. Χρησιμοποιείται στη λιθογραφία, γιατί απορροφά τις λιπαρές ουσίες χωρίς να τις διαχέει. Βρίσκεται στη Νάξο, τη Λευκάδα κ.ά.

15) **Αργιλικόι ασβεστόλιθοι**, είναι μείγμα καθαρού ασβεστόλιθου και καθαρής αργίλου. Από την αποσάθρωση αυτών προέρχονται η *terra rossa*.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα του πετρώματος σε άργιλο διακρίνουμε τους εξής τύπους:

- Ασβεστόλιθος (0-5%)
- Μαργαϊκός ασβεστόλιθος (5-15%)
- Μαργασβεστόλιθος (15-25%)
- Ασβεστομάργα (25-35%)
- Μάργα (35-65%)
- Αργιλομάργα (65-75%)
- Μαργάργιλος (75-85%)
- Μαργαϊκή άργιλος (85-95%)
- Άργιλος (95-100%)(Θεοδωρίκας, 2002).

## 2.3. Ιδιότητες ασβεστόλιθων

Τα ασβεστολιθικά πετρώματα παρουσιάζουν ιδιαίτερα σημαντικές μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες στις οποίες οφείλεται και το ευρύ φάσμα χρήσεων και εφαρμογών που έχουν. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις σημαντικές ιδιότητες των ασβεστόλιθων.

### 2.3.1.Φυσικοχημικές ιδιότητες ασβεστόλιθων

Το χρώμα του πετρώματος είναι συνήθως άσπρο, γαλαζωπό – γκρι ή κιτρινωπό, σπάνια μαύρο ή κοκκινωπό και εξαρτάται κυρίως από τις προσμίξεις του (οξείδια σιδήρου, μαγγανίου, αργίλου κλπ.). Το ειδικό του βάρος κυμαίνεται από 2,5-2,7gr/cm<sup>3</sup>, αναλόγως της ορυκτολογικής του σύστασης. Έχει σκληρότητα 3 στην κλίμακα Mosh, (δηλ. χαράσσονται εύκολα με ένα μαχαίρι).

Διαβρώνονται εύκολα από το νερό. Είναι υδροπερατός και όταν έχει ως υπόστρωμα αδιαπέρατα πετρώματα (φυλλίτες κλπ.), στο σημείο επαφής τους σχηματίζονται υδροφόροι ορίζοντες. Η διαβρωτική ενέργεια του νερού είναι δυνατόν να τον απογυμνώσει και να του δώσει περίπλοκους σχηματισμούς όπως ρήγματα, καταβόθρες, σπήλαια. Είναι δηλαδή πέτρωμα που επηρεάζεται έντονα από τη διεργασία της “καρστικοποίησης”. Διαλύεται σχεδόν σε όλα τα οξέα, με αναβρασμό σε μεγάλη θερμοκρασία, εκλύει διοξείδιο του άνθρακα και απομένει η άσβεστος (τρόπος παραγωγής ασβέστου).

### 2.3.2. Μηχανικές ιδιότητες ασβεστόλιθων

Ο ασβεστόλιθος παρουσιάζει πολύ μεγάλο εύρος τιμών όσο αφορά την αντοχή του. Αυτό συμβαίνει λόγω ποικίλων μορφών στις οποίες απαντάται στη φύση. Για παράδειγμα άλλοτε είναι συμπαγής, ενώ αλλού είναι έντονα διαβρωμένος. Σε γενικές γραμμές η αντοχή του κυμαίνεται από 500 μέχρι 1.500 kg/cm<sup>2</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΡΗΣΕΙΣ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

### 3.1 Εισαγωγή

Πολλά ανθρακικά πετρώματα, ιζηματογενούς ή μεταμορφικής προέλευσης, θεωρούνται και βιομηχανικά πετρώματα. Με τον όρο βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα εννοούμε εκείνα τα ορυκτά και πετρώματα που χρησιμοποιούνται, επεξεργασμένα ή όχι, ως πρώτες ύλες ή ως προσθετικά σε βιομηχανικές και άλλες εφαρμογές ή και ως δομικά υλικά. Τα περισσότερα ανθρακικά πετρώματα προσφέρονται άφθονα σε παγκόσμια κλίμακα και σε χαμηλές τιμές. Για τις περισσότερες χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων σημαντικό ρόλο παίζουν η τιμή τους και η προσφορά τους στο εμπόριο (Τσιραμπίδης, 1996). Οι απαιτήσεις μεγέθους των τεμαχιδίων τους σε διάφορες χρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1

**Πινάκας 3.1:** Ταξινόμηση των χρήσεων των ανθρακικών πετρωμάτων σύμφωνα με το μέγεθος του προϊόντος

Μέγεθος	Χρήσεις
>10 m	Διακοσμητικοί λίθοι (Μάρμαρα)
>30 cm	Οικοδομικοί λίθοι
1-20 cm	Αδρανή υλικά για σκυρόδεμα, υποστρώματα δρόμων και σιδηροδρομικών γραμμών
2-5 cm	Παραγωγή ασβέστη, καυστικοποίηση δολομίτη, δολομιτικό επίτηγμα
0.25 cm	Χημικά και υαλουργία
<4 mm	Γεωργία – ουδετεροποίηση αποβλήτων
<3 mm	Μεταλλουργία – (σύντηγμα σιδηρομεταλλεύματος, σιλλίπασμα)
<0.2 mm	Πληρωτικά υλικά σε πλαστικά, ελαστικά, χαρτί, εμαγιέ, σμάλτο, βερνίκια

Η κυριότερη χρήση του ασβεστόλιθου ως θραυσμένο πέτρωμα είναι για χρήση στις κατασκευές, κυρίως ως αδρανές υλικό και ως πληρωτικό σε σκυροδέματα και υποστρώματα δρόμων. Η δεύτερη μεγαλύτερη χρήση του ασβεστόλιθου με χαμηλό μαγνήσιο είναι η κατασκευή τσιμέντου, ενώ σημαντικές είναι και οι ποσότητες ασβεστόλιθου που χρησιμοποιούνται στην εκκαμίνευση για την ανάκτηση των μετάλλων, καθώς και στην αποθείωση καπνοδόχων των βιομηχανικών μονάδων.

Η γεωργία αποτελεί για τον ασβεστόλιθο έναν τομέα, όπου η χρήση του σημειώνει σημαντική ανάπτυξη. Αποτελεί την πρώτη ύλη για λιπάσματα, ενώ αποτελεί ιδανικό συμπλήρωμα σε ζωοτροφές. Σκόνη ασβεστόλιθου διασκορπίζεται σε όξινες λίμνες για ρύθμιση του pH και της ισορροπίας στην ενάλια ζωή. Χρησιμοποιείται συστηματικά ως

πληρωτικό σε ποικίλες βιομηχανίες όπως χαρτοβιομηχανία, βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικών, υαλουργία, κ.ά. (Σικαλίδης, 1998).

Ο δολομίτης αποτελεί την πρώτη ύλη στην παραγωγή  $MgO$ , που είναι απαραίτητο σε κράματα, χρώματα και κατεργασμένα προϊόντα. Χρησιμοποιείται για την αποθείωση του σιδήρου και του χάλυβα, καθώς και σε βιομηχανίες πυρίμαχων και φαρμακευτικών προϊόντων, υαλουργίας και λιπασμάτων, όπου αποτελεί την πρώτη ύλη προσφοράς του μαγνησίου. Τέλος, χρησιμοποιείται και στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή  $Mg(OH)_2$  και χημικού  $MgCO_3$  (Σικαλίδης, 1998).

Για τις περισσότερες χρήσεις των ασβεστόλιθων, η χημική καθαρότητα είναι το κύριο χαρακτηριστικό το οποίο πρέπει να αξιολογείται για την εκτίμηση της καταλληλότητας του κοιτάσματος. Υψηλή ή πολύ υψηλή καθαρότητα (πίνακας 2.2) απαιτείται για τις περισσότερες εφαρμογές.

**Πίνακας 3.2:** Κατηγορίες ασβεστόλιθων βάσει το ποσοστό  $CaCO_3$  (Cox et al., 1977)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	$CaCO_3$ (%)
Πολύ υψηλής καθαρότητας	>98,5
Υψηλής Καθαρότητας	97-98,5
Μέσης καθαρότητας	93,5-97,0
Χαμηλής καθαρότητας	85,0-93,5
Μη καθαροί	<85,0

Παρακάτω, αναπτύσσονται οι κυριότερες χρήσεις των ασβεστόλιθων, των μαρμάρων και των δολομιτών.



## 3.2 Αδρανή υλικά

Αδρανή είναι τα διαβαθμισμένα, ορυκτής ή βιομηχανικής προέλευσης, υλικά που χρησιμοποιούνται είτε με συγκολλητικό μέσο (για παρασκευή κονιαμάτων, σκυροδεμάτων, ασφαλτομιγμάτων κλπ.) είτε αυτούσια (έρμα σιδηροδρομικών γραμμών, στραγγιστηριών, φίλτρων διηθήσεως ή καθαρισμού, βράχοι θωράκισης, κλπ.), σε πάσης φύσεως τεχνικά έργα. Τα αδρανή δεν παρουσιάζουν χημικές συνδετικές ιδιότητες μεταξύ τους, παρά μόνο φυσική συνοχή λόγω της γεωμετρικής ταξινόμησης των κόκκων τους και του βάρους τους. Επίσης, σύμφωνα με την κλασική αντίληψη, δεν αντιδρούν χημικά με το συγκολλητικό μέσο παρά μόνο συγκρατούνται από αυτό (<http://portal.tee.gr>).

### 3.2.1 Είδη αδρανών υλικών

Τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε οικογένειες με βάση, την προέλευσή τους, την πηγή λήψης τους, το ειδικό βάρος τους, το μέγεθος των κόκκων τους.

#### 3.2.1.1 Είδη αδρανών υλικών με βάση την προέλευσή τους

Με βάση την προέλευσή τους τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε αδρανή φυσικής προέλευσης τεχνητά ή βιομηχανικά και ανακυκλωμένα.

- Φυσικής προέλευσης είναι τα αδρανή τα οποία έχουν ληφθεί από το φυσικό περιβάλλον και δεν έχουν υποστεί τίποτε περισσότερο από μηχανική επεξεργασία θραύσης, πλυσίματος και διαλογής (πχ θραυστά πετρώματα, αλλουβιακοί σχηματισμοί, ποταμίσιες λιμναίες ή θαλάσσιες αποθέσεις, αποθέσεις άμμων ή χαλίκων, λάβα, ηφαιστειακοί τόφοι, λατομικά προϊόντα κλπ.).
- Τεχνητά ή βιομηχανικά είναι τα αδρανή που έχουν προκύψει ως προϊόντα ή παραπροϊόντα βιομηχανικής δραστηριότητας από χημική ή θερμική επεξεργασία πρώτων υλών ορυκτής ή άλλης προέλευσης (πχ τέφρες, σκωρίες, υπολείμματα καύσεων, άργιλοι, βερμικουλίτης, περλίτης, υλικά στίλβωσης, κλπ.)
- Ανακυκλωμένα είναι τα αδρανή που προκύπτουν από την επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση δομικών υλικών από υφιστάμενες κατασκευές (υλικά κατεδαφίσεως σκυροδέματος, τοιχοποιίας, ασφαλικών έργων κλπ.). (<http://portal.tee.gr>)

### 3.2.1.2 Είδη αδρανών υλικών με βάση την πηγή λήψης τους

Με βάση την πηγή λήψης τους τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε φυσικά ή συλλεκτά υλικά και αδρανή λατομείων.

- «Φυσικά» ή συλλεκτά ονομάζονται τα αδρανή που η λήψη τους γίνεται από φυσικές αποθέσεις (π.χ. ποτάμια, ορυχεία κτλ.). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν ή να επεξεργαστούν περαιτέρω ανάλογα με τις απαιτήσεις (π.χ. θραύση, πλύσιμο, κλπ.) Επειδή σε αυτά τα υλικά υπάρχει αυξημένος ο κίνδυνος αργιλικής παιπάλης, έχουν κατά κανόνα αυξημένες απαιτήσεις ως προς αυτή.
- Αδρανή λατομείων ονομάζονται τα αδρανή που προκύπτουν από εξόρυξη και θραύση όγκων πετρώματος. Είναι η κύρια κατηγορία αδρανών υλικών που χρησιμοποιούνται στον Ελλαδικό χώρο.

### 3.2.1.3 Είδη αδρανών υλικών με βάση το βάρος τους

Με βάση το ειδικό τους βάρος τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε κανονικού ειδικού βάρους ( $2 \leq \rho < 3 \text{ Mg/m}^3$ ), σε ελαφροβαρή ( $\rho < 2 \text{ Mg/m}^3$ ) και σε βαρέα ( $\rho > 3 \text{ Mg/m}^3$ )

### 3.2.1.4 Είδη αδρανών υλικών με βάση το μέγεθος των κόκκων τους

Με βάση το μέγεθος των κόκκων τους τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε χονδρόκοκκα, λεπτόκοκκο και filler.

- Λεπτόκοκκα (σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς Αδρανών Υλικών) είναι τα αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκου 4 mm (διάφορα είδη άμμων)
- Χονδρόκοκκα (σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς Αδρανών) είναι τα αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκου  $> 4 \text{ mm}$ , και ελάχιστο  $> 2 \text{ mm}$  (ογκόλιθοι, κροκάλες, έρμα, χαλίκι, γαρμπίλι, ρυζάκι)
- Filler είναι το διαβαθμισμένο λεπτομερές αδρανές υλικό με μέγιστο κόκκο 2 mm, και το οποίο διέρχεται σε ποσοστό 70-100% από το κόσκινο 0,063 mm. Προστιθέμενο σε δομικά υλικά προσδίδει συγκεκριμένες ιδιότητες(<http://portal.tee.gr/>).

### 3.2.2 Κατηγορίες αδρανών υλικών με βάση τη χρήση τους

Τα αδρανή υλικά έχουν ένα ευρύ φάσμα χρήσεων οπότε είναι αναγκαίο να κατηγοριοποιηθούν με βάση τη χρήση τους σε:

- Αδρανή για παρασκευή τσιμεντοσκυροδέματος (aggregates for concrete),
- Αδρανή για παρασκευή ασφαλτομιγμάτων (aggregates for bituminous mixtures)
- Αδρανή κονιαμάτων (aggregates for mortar)
- Αδρανή για ογκόλιθους για υδραυλικά και λιμενικά έργα (armourstones)
- Αδρανή για έργα σιδηροδρομικής γραμμής (Aggregates for railway track ballast)
- Αδρανή υλικά για βάσεις και υποβάσεις σταθεροποιημένες ή όχι για χρήση σε οδοστρώματα και έργα πολιτικού μηχανικού (aggregates for unbound and hydraulically bound materials)
- Αδρανή για παρασκευή ασφαλτομιγμάτων (aggregates for bituminous mixtures) (<http://portal.tee.gr/>).

### 3.3 Τσιμεντοβιομηχανία

Το πρωταρχικό υλικό για την παρασκευή του τσιμέντου είναι το  $\text{CaCO}_3$ , που αποτελεί την πηγή του  $\text{CaO}$ . Οι κύριοι τροφοδότες του  $\text{CaCO}_3$  είναι οι ασβεστόλιθοι και τα μάρμαρα και σε μικρότερο βαθμό μάργες, κελύφη και αραγωνιτικές άμμοι. Οι δευτερεύουσες πρώτες ύλες χρειάζονται, ώστε να προσφέρουν την ισορροπία σε περιεκτικότητα σε Si και Al, όταν το περιεχόμενο  $\text{CaO}$  είναι υψηλότερο από όσο χρειάζεται. Το Si συνήθως προέρχεται από ιζήματα, άμμους, ιλύες, αργίλους, ψαμμίτες και το Al από πηλό, άργιλο και τα αντίστοιχα πετρώματα (Ames et al., 1994).

Επιπρόσθετα, σε αυτές τις πρώτες ύλες είναι απαραίτητη μια ποσότητα  $\text{SO}_3$  για να προσφέρει τον απαιτούμενο έλεγχο του χρόνου που χρειάζονται για την παρασκευή του σκυροδέματος. Συνήθως χρησιμοποιείται φυσική γύψος ή μείγμα γύψου-ανυδρίτη. Τέλος, ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που θα παρασκευαστεί, χρησιμοποιούνται και διάφορα προσθετικά όπως δολομίτης, μαγνησία, τέφρα, κ.ά. (Ames et al., 1994).

Σε πολλές χώρες η παραγωγή τσιμέντου αντιπροσωπεύει τη δεύτερη μεγαλύτερη πηγή εκμετάλλευσης για τον ασβεστόλιθο και την ξεπερνάει μόνο η χρήση του ασβεστόλιθου ως αδρανές υλικό στις κατασκευές. Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland είναι της τάξης των 1420 εκατ. τόνων/χρόνο. Η ποσότητα του ασβεστόλιθου ποικίλλει ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που θα παρασκευαστεί και με το είδος των πρώτων υλών, αλλά υπολογίζεται περίπου σε 1 τόνο ασβεστόλιθου /1 τόνο τσιμέντου. Έτσι, η παγκόσμια βιομηχανία τσιμέντου χρησιμοποιεί περίπου το 32% του εξοριζόμενου ασβεστόλιθου (Oates, 1998).

Η διαδικασία παρασκευής του τσιμέντου Portland είναι αρκετά ευέλικτη όσον αφορά τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη χημική σύσταση (Πίνακας 3.3). Η παρουσία του Si, Al και των οξειδίων του Fe σε ένα ασβεστούχο υλικό δεν είναι πρόβλημα, όταν ο κατασκευαστής απαιτεί κάποιο από αυτά τα υλικά. Το  $MgCO_3$  είναι η κυριότερη ανεπιθύμητη πρόσμιξη, καθώς το  $MgO$  δεν πρέπει να ξεπερνά το 5%. Για αυτό το λόγο, ο δολομίτης και οι μαγνησιούχοι ασβεστόλιθοι είναι ακατάλληλοι για την κατασκευή τσιμέντου (Oates, 1998).

**Πίνακας 3.3:** Τυπική χημική ανάλυση (κ.β. %) ασβεστόλιθου για την παρασκευή τσιμέντου (Oates, 1998).

Συστατικά	Ανάλυση
CaO	44,4
MgO	≤ 5
SiO <sub>2</sub>	14,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1
F	≤ 0,1
Αδιάλυτα σε οξέα	≤ 1,5
Απώλεια πύρωσης	35,9

### 3.5 Πληρωτικά λευκαντικά και επικαλυπτικά υλικά

Ως υλικό πλήρωσης ορίζεται ουσία αποτελούμενη από λεπτά σωματίδια, η οποία παραμένει ουσιαστικά αδιάλυτη στο χρησιμοποιούμενο μέσο και χρησιμεύει είτε στην αύξηση του όγκου είτε στην καλύτερευση τεχνικών ιδιοτήτων ή/και στο να επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες (Λασκαρίδης, 1996). Μεγάλος αριθμός υλικών χρησιμοποιείται ως πηγή πληρωτικών. Μια γενική διαίρεση είναι η εξής:

1. Φυσικά
  - Βιομηχανικά ορυκτά

- Οργανικά (φελλός, ξύλο).

## 2. Συνθετικά (Χημικά παρασκευασμένα άλατα, τσιμέντο, υαλοβάμβακα, κ.ά.)

Η συντριπτική πλειοψηφία των πληρωτικών ανήκει στα βιομηχανικά ορυκτά (Παναγόπουλος κ.ά., 1991).

Τα ανθρακικά πετρώματα συγκαταλέγονται στα βιομηχανικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά πλήρωσης σε πολλές βιομηχανίες όπως χρωμάτων, πλαστικών, ελαστικών, κ.ά.. Η αρχική χρήση τους είχε ως σκοπό τη μείωση του κόστους, εξαιτίας της μερικής αντικατάστασης των οργανικών και ακριβότερων ορυκτών πληρωτικών (π.χ.  $TiO_2$ , καολίνης, κ.λπ.). Γρήγορα όμως έγινε αντιληπτό ότι με τη χρησιμοποίηση των ανθρακικών επιτεύχθηκε και σημαντική ποιοτική βελτίωση των παραγόμενων προϊόντων (π.χ. βελτίωση της επιμήκυνσης των ελαστικών, ενίσχυση των πολυμερών, βελτίωση και αύξηση της στιλπνότητας και απαλότητας των χαρτιών, κ.ά.) (Λασκαρίδης, 1996).

Οι κυριότερες ιδιότητες και οι απαιτούμενες προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν τα φυσικά ανθρακικά που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά και επικαλυπτικά υλικά είναι (Ρεπούσκου, 2001):

- Η χημική σύσταση, το αποφασιστικότερο κριτήριο, αφού και πολύ μικρά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των πληρωτικών.
- Η λευκότητα, αποφασιστικής σημασίας κριτήριο καταλληλότητας, όταν τα ανθρακικά προσθέτονται σε προϊόντα που το χρώμα τους αποτελεί ουσιώδη ιδιότητα, π.χ. ανθρακικά με βαθμό λευκότητας 80% μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή στόκου.
- Η κοκκομετρία. Το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων μεταβάλλει τις ιδιότητες και την αξία των πληρωτικών και συνεπώς τους τομείς εφαρμογής τους και επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων προϊόντων (Πίνακας 3.3).

**Πίνακας 3.4:** Μεγέθη κόκκων ανθρακικών πετρωμάτων για πληρωτικές εφαρμογές (Harben, 1992).

Χαρακτηρισμός κόκκων	Μέγεθος κόκκων (μm)	Χρήσεις
Αδρόκοκκος	40-22	Κόλλα αρμών, υπόστρωμα ταπήτων, ασφαλτος στεγών.
Μεσόκοκκος	22-12	Στόκος, σφραγιστικά, ελαστικά.
Λεπτόκοκκος	12-3	Χαρτί, χρώματα, πλαστικά, ελαστικά.
Υπερλεπτόκοκκος	2-0,7	Χαρτί, χρώματα, πλαστικά.

- Η αποξεστικότητα. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι αποκλειστικά υπεύθυνο για το βαθμό αποξεστικότητας.
- Η υδατοδιαλυτότητα, η οποία δεν πρέπει να είναι πάνω από 0,2%.
- Το ειδικό βάρος.
- Η διασπορά. Απαιτείται καλή ικανότητα διασποράς του πληρωτικού στο υλικό που προστίθεται.
- Ο δείκτης διάθλασης.
- Η τιμή του pH. Η κατώτερη επιτρεπτή τιμή pH, για τη χρήση  $\text{CaCO}_3$  είναι 6,5.

Ο τομέας των πληρωτικών έχει μεγάλη σπουδαιότητα για τη γενικότερη ανάπτυξη του κλάδου των βιομηχανικών ορυκτών. Τα τελευταία χρόνια η ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο αυξάνει ενώ στην Ελλάδα ο τομέας αυτός βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά υπάρχουν προϋποθέσεις ανάπτυξης του καθώς πολλά προβλήματα παραγωγής είναι δυνατό να λυθούν με τη χρήση των κατάλληλων πληρωτικών. Σε κάθε περίπτωση, όμως, είναι απαραίτητη η ερευνητική δραστηριότητα στις συγκεκριμένες συνθήκες.

### 3.5.1 Βιομηχανία χρωμάτων

Στα χρώματα οι βασικές προδιαγραφές σχετίζονται με το κόστος, τη λάμψη, τη χημική καθαρότητα, την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, τη χαμηλή αποξεστικότητα, την αδράνεια, την πυκνότητα και την αντοχή στην αποσάθρωση.

Τα ανθρακικά χρησιμοποιούνται ως λευκά λευκαντικά και πληρωτικά αντικαθιστώντας κάποια άλλα ακριβότερα πληρωτικά όπως το  $\text{TiO}_2$ , το λευκό μόλυβδο και το  $\text{ZnO}_2$ , σε όλες τις λευκές βαφές είτε είναι ελαιώδους είτε είναι υδατινού τύπου. Όμως, έστω και πολύ μικρά ποσοστά έγχρωμων προσμίξεων ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Mn, Cr, Ti)

επηρεάζουν σημαντικά την ανταγωνιστικότητα και την τιμή τους. Επειδή χρησιμοποιούνται εκτενώς στις φθηνότερες βαφές, είναι αυτονόητο πως απαιτείται αδιαφάνεια και υψηλός βαθμός ανελαστικότητας (Boynton, 1980). Επίσης, μειώνουν τη συρρίκνωση κατά το στέγνωμα και βελτιώνουν την προσκόλλησή τους (Oates, 1998).

### 3.5.2 Βιομηχανία ελαστικών

Αν και το κυρίαρχο πληρωτικό υλικό είναι ο μαύρος άνθρακας, εν τούτοις χρησιμοποιούνται και άλλα υλικά, περιλαμβάνοντας τον ασβεστόλιθο και τα άλλα ανθρακικά. Τα πληρωτικά εφαρμόζονται και στα φυσικά, αλλά και στα συνθετικά ελαστικά. Τα περισσότερα λευκαντικά χρησιμοποιούνται στα ανοικτού χρώματος ελαστικά. Κονιοποιημένος ασβεστόλιθος μεγέθους 74  $\mu\text{m}$  χρησιμοποιείται ως διαλυτικό ή πληρωτικό σε χαμηλού κόστους ελαστικά προϊόντα προς όφελος της οικονομίας, αλλά όχι και της ενίσχυσης της δύναμης (Boynton, 1980). Επίσης, αυξάνει την πυκνότητά τους και δρα ως εκτατικό μέσο (Oates, 1998).

Οι προδιαγραφές για τα ανθρακικά πετρώματα είναι:  $\text{CaCO}_3 = 98\% \text{ min}$ , πτητικά = 0,2% max, αλκαλικότητα = 0,03% max,  $\text{CuO} = 0,005\% \text{ max}$ ,  $\text{Mn} = 0,02\% \text{ max}$ , μέγεθος σωματιδίων 44  $\mu\text{m} = 0,1\% \text{ max}$  και ευέλικτο ποσοστό για μέγεθος 5  $\mu\text{m}$  (Boynton, 1980).

### 3.5.3 Βιομηχανία πλαστικών/πολυμερών

Ανθρακικά πληρωτικά, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή θερμοπλαστικών ρητινών όπως

- PVC πολυχλωριούχο βινύλιο
- PP πολυπροπυλένιο
- TRES θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- PU πολυουρεθάνιο

Τα πληρωτικά υλικά συμβάλλουν στην παραγωγή ενός πλαστικού κατά τρεις τρόπους

- Είναι χαμηλού κόστους υλικά, τα οποία λειτουργούν ως αδρανή, μειώνοντας το κόστος του τελικού προϊόντος, δημιουργώντας όγκο πλήρωσης.
- Είναι βελτιωτικά πληρωτικά χαμηλού κόστους, αντικαθιστούν άλλα πρόσθετα, αυξάνουν την πυκνότητα και το συντελεστή ελαστικότητας, προσφέρουν μεγαλύτερη σκληρότητα, μειώνουν τις συστολές και αυξάνουν τη θερμικά διασπορά.

- Είναι πληρωτικά ενισχυτές, που επηρεάζουν τις ανωτέρω ιδιότητες, αλλά κυρίως βελτιώνουν αισθητά την αντοχή του πλαστικού σε εφελκυσμό.

Τα ανθρακικά πληρωτικά ανήκουν γενικά στα bulk fillers, όμως η επίδραση στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος δεν είναι αμελητέα.

Βασικές ιδιότητες που επιδρούν στην καταλληλότητα ενός ανθρακικού πληρωτικού σε εφαρμογές πλαστικών, είναι το σχήμα και μέγεθος κόκκων, η λευκότητα, η απορρόφηση του πλαστικοποιητή, τα χαρακτηριστικά διασποράς, ο δείκτης διάθλασης και το ειδικό βάρος (Ρεπούσκου, 2001).

### 3.5.4 Χαρτοβιομηχανία

Οι ασβεστόλιθοι βρίσκουν σήμερα μεγάλη εφαρμογή και συγκαταλέγονται μεταξύ των 30 σπουδαιότερων πρώτων υλών. Η χαρτοβιομηχανία απορροφά αρκετές ποσότητες ασβεστόλιθου, καθώς χρησιμοποιείται στην παραγωγή χαρτιού με τη μέθοδο Jennsen (όξινη μέθοδος). Κατά τη διεργασία αυτή, ο ασβεστόλιθος αντιδρά με  $\text{SO}_3$ , ώστε να δώσει υποθειούχο ασβέστιο σε μορφή ρευστού. Όταν πολτός ξύλου ανακατευθεί με αυτό το ρευστό, όλα τα συστατικά του πολτού, εκτός των κυτταρινούχων είτε διαλύονται είτε απομακρύνονται. Σε αυτή τη διαδικασία, επιλέγεται ασβεστόλιθος με περιεκτικότητα το λιγότερο 95-97%  $\text{CaCO}_3$  και μέγεθος κόκκων 20-36 mm (Boynton, 1980). Αυτή η διεργασία επεξεργασίας χαρτιού τείνει να εξαφανιστεί, καθώς άλλες καινούργιες και πιο εξελιγμένες διεργασίες εφαρμόζονται από τις βιομηχανίες (αλκαλική μέθοδος).

Οι ποιοτικές απαιτήσεις για τα περισσότερα είδη χαρτιών γραφής δεν θα μπορούσαν να είναι εγγυημένες, χωρίς την προσθήκη υλικών πλήρωσης. Τα υλικά πλήρωσης δίνουν σε αυτά τα χαρτιά τις απαιτούμενες ιδιότητες εκτύπωσής τους, υψηλό βαθμό αδιαφάνειας, καλύτερη σταθερότητα και αντοχή διαστάσεων και μείωση της πιθανότητας διαπέρασης του αρχικού χρώματος εκτύπωσης (Λασκαρίδης, 1989).

Για να χρησιμοποιηθούν ως υλικό πλήρωσης τα ανθρακικά πετρώματα πρέπει το μέγεθος των κόκκων τους να είναι  $30-40\% < 2 \mu\text{m}$  και με περίπου το  $20\% > 10 \mu\text{m}$ . Η περιεκτικότητά τους σε  $\text{CaCO}_3$  πρέπει να είναι γύρω στο 96%, να περιέχει υγρασία 15% σε μορφή υδαρούς κόνιας και η λαμπρότητα να είναι  $>85,5\%$ . Όμως, εκτός από υλικό πλήρωσης, ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται και ως επικαλυπτικό υλικό σε υψηλής ποιότητας χαρτί. Οι απαιτήσεις σε αυτή την εφαρμογή γίνονται ακόμη πιο αυστηρές.



Εδώ, το μέγεθος των κόκκων είναι 80-90% < 2  $\mu\text{m}$  με περιεκτικότητα σε  $\text{CaCO}_3$  γύρω στο 98% και λαμπρότητα να πλησιάζει το 96% (Power, 1985).

Η Ελλάδα διαθέτει όχι μόνο ανθρακικά πετρώματα για τσιμέντο- ή βιομηχανίες μαρμάρου, αλλά επίσης και κοιτάσματα υψηλών προδιαγραφών που μπορούν να παίξουν εξίσου σημαντικό ρόλο και στη χαρτοβιομηχανία. Τα ελληνικά δολομιτικά μάρμαρα και οι ασβεστολιθικοί δολομίτες παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές απόξεσης, γι' αυτό πρέπει να αποκλείονται για χρήση στη χαρτοβιομηχανία ως λευκαντικά ή επικαλυπτικά υλικά. Αντίθετα, οι ασβεστόλιθοι και τα ασβεστιτικά μάρμαρα είναι περισσότερο κατάλληλα στη χαρτοβιομηχανία (Λασκαρίδης, 1989).

### 3.5.5 Χαρακτηριστικά πληρωτικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην Ελληνική αγορά

#### Ιονίαν καλκ Α.Ε.

Μια εταιρία που ασχολείται με ασβεστολιθικά και δολομιτικά πληρωτικά είναι η IONIAN KALK A.E. με έδρα το Αργοστόλι της Κεφαλονιάς. Αντικείμενο της επιχείρησης είναι η εξόρυξη και επεξεργασία του άμορφου ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  και δολομίτη καθώς και η επεξεργασία τάλκη σε απόλυτα καθετοποιημένη μορφή και σε προϊόντα διεθνώς ανταγωνιστικά.

**Πίνακας 3.5:** Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας IONIAN KALK A.E.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΕΣ
$\text{CaCO}_3$	34,25%
$\text{MgO}$	19,65%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,04%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,12%
$\text{SiO}_2$	0,07%
$\text{MnO}$	0,02%
$\text{K}_2\text{O}$	0,02%
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03%
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C	47,31%
Πυκνότητα	2,9 $\text{gr}/\text{cm}^3$
Περιεχόμενη υγρασία	0.2%
pH	9-10

### Μάρμαρα Διόνυσου Α.Ε.

Άλλη εταιρία στο χώρο των πληρωτικών είναι η Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.. Η εταιρία ιδρύθηκε στην Αθήνα με αντικείμενο την αξιοποίηση λατομείων μαρμάρου. Κατεργάζεται τα στείρα του λατομείου μαρμάρου που εκμεταλλεύεται στο Διόνυσο Αττικής, υλικά με σύσταση παρόμοια με αυτά του Τρανοβάλτου. Προϊόντα της εκτός από τα μάρμαρα και τους γρανίτες είναι και πληρωτικά υλικά τα οποία προωθούνται στις βιομηχανίες πλαστικών, καλωδίων, χρωμάτων κ.α. Τα πληρωτικά της εταιρίας έχουν σαν βάση το ανθρακικό ασβέστιο, υψηλής λευκότητας που προέρχεται από το κοίτασμα του λευκού μαρμάρου

**Πίνακας 3.6:** Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας Μάρμαρα Διονύσου Α.Ε.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΕΣ
CaCO <sub>3</sub>	97,6%
MgO	0,76%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09%
SiO <sub>2</sub>	0,07%
Λευκότητα	98,0
Απορρόφηση ελαίου	21gr/100gr
Περιεχόμενη υγρασία	<0.05%
Μέσο μέγεθος κόκκου	3 μm

Το φυσικό ανθρακικό ασβέστιο της εταιρίας λόγω της κοκκομετρικής του διαβάθμισης και των άλλων φυσικών, χημικών και οπτικών του ιδιοτήτων, χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό στις βιομηχανίες χρωμάτων, πλαστικών, καλωδίων, μοκετών, συγκολλητικών υλικών, ως πρόσθετο στη βιομηχανία ζωοτροφών, ως φορέας διασποράς στη βιομηχανία γεωργικών φαρμάκων και σε άλλες εφαρμογές.

### Microfill K. Ζαφρανάς Α.Ε.

Η εταιρία πληρωτικών MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε. με έδρα την Κόρινθο δεν εκμεταλλεύεται δικά της λατομεία, αλλά παράγει πληρωτικά από ανθρακικά και δολομιτικά υλικά, που αγοράζει από τρίτους, ως επί το πλείστον από τις περιοχές Καβάλας και Λαυρίου Αττικής, παρόμοιας σύστασης με αυτά του Τρανοβάλτου. Χαρακτηριστικό προϊόν της εταιρίας είναι η ποιότητα πληρωτικού ανθρακικού ασβεστίου Microblanc 1.

**Πίνακας 3.7:** Φυσικοχημικές ιδιότητες πληρωτικού υλικού εταιρίας MICROFILL K. ΖΑΦΡΑΝΑΣ Α.Ε.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	TIMEΣ
CaCO <sub>3</sub>	99.0%
MgO	0.76%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.008%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.032%
SiO <sub>2</sub>	0.075%
Απορρόφηση ελαίου	9gr/100gr
Λευκότητα	97,5%
Μέσο μέγεθοςκόκκου	7,5μm
Απώλεια πύρωσης στους 1000°C	44.97%
Πυκνότητα	2,7 gr/cm <sup>3</sup>
Περιεχόμενη υγρασία	0.2%
pH	9

### 3.6 Κεραμικά

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες υλικών για πήλινα σκεύη: οι άργιλοι, η άσβεστος και οι άστριοι. Η άσβεστος που χρησιμοποιείται για τα πήλινα σκεύη περιέχει 3-35% CaO, που εισάγεται ως μάργα, λεπτόκοκκος ασβεστόλιθος ή λευκαντικό. Αυτά τα συστατικά χρησιμοποιούνται ως προσθετικά για στιλβώματα και σμαλτώματα που εφαρμόζονται σε πολλά κεραμικά και πορσελάνινα είδη. Από μια άποψη θεωρείται είδος πληρωτικού υλικού, αλλά από την άλλη η δράση του χαρακτηρίζεται περισσότερο ως χημική, αφού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1200° C τα ανθρακικά συστατικά αποσυνθέτονται και αντιδρούν με την άργιλο και σχηματίζουν ανορθίτη Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] και διοψίδιο CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], ενώ παράλληλα παράγεται και CaO, που δρα ως ευτηκτικό (Boynton, 1980;Oates, 1998).

### 3.7 Υαλουργία

Η υαλουργία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βιομηχανικές δραστηριότητες. Το γυαλί είναι ένα ανόργανο, ομογενές, ισότροπο άμορφο (μη-κρυσταλλικό) στερεό. Τα περισσότερα γυαλιά παράγονται με τήξη μίγματος πρώτων υλών που αποτελούνται από οξειδία και έπειτα ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ιδιότητες των γυαλινών προϊόντων οφείλονται, κυρίως, στη χημική τους σύσταση. Η βιομηχανία γυαλιού χωρίζεται σε 4 κατηγορίες: στην κατασκευή φιαλών, στην κατασκευή υαλοπινάκων, στην κατασκευή υαλοβάμβακα και στην κατασκευή γυαλιών ειδικής χρήσης (όπως οθόνες τηλεόρασης, οπτικές ίνες, κ.ά.).

Οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες αποτελούν τις τρίτες σε σειρά σπουδαιότητας

πρώτες ύλες στη βιομηχανία γυαλιού, μετά το  $\text{SiO}_2$  και το νάτριο. Ο ρόλος που παίζουν τα ανθρακικά πετρώματα είναι να καθιστούν το γυαλί πιο αδιάλυτο έτσι, ώστε να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί, χωρίς περιορισμούς, όταν έρχεται σε επαφή με το νερό, να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού κάνοντάς το λιγότερο εύθραυστο και περισσότερο ισχυρό και να βελτιώνουν την εμφάνιση του γυαλιού προσφέροντας μια μόνιμη λάμψη (Boynton, 1980). Επίσης, παρέχουν την άσβεστο με σύσταση ασβεστίου-νατρίου-πυριτίου, η οποία προσφέρει αδιαλυτότητα και σταθερότητα στη σύσταση του γυαλιού, και χρησιμοποιείται και ως μέσο ροής (Bourne, 1994).

Τα ανθρακικά πετρώματα πρέπει να περιέχουν όσο το δυνατόν λιγότερες προσμίξεις και να μην περιλαμβάνουν στη σύστασή τους ορυκτά όπως κυανίτη- σιλλιμανίτη- ανδαλουσίτη, ζιρκόνιο, κορούνδιο, χρωμίτη, κ.ά. Αυτά τα ορυκτά δε διαλύονται κατά τη διάρκεια της τήξης και συγκεντρώνονται στο τελικό προϊόν ως στερεά εγκλείσματα. Ο σίδηρος δίνει χρώμα στο τελικό γυαλί και γι' αυτό το λόγο ο περιορισμός στην ποσότητα του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  είναι μεγαλύτερος για το καθαρό γυαλί παρά για το πράσινο ή το ερυθρό. Επίσης, τα ποσοστά θείου και φωσφόρου πρέπει να είναι χαμηλά (Boynton, 1980).

### 3.8 Μεταλλουργία

Ένα μεταλλουργικό συλλίπασμα (flux) είναι ένα μέσο το οποίο προσθέτεται με σκοπό να ενωθεί με τα ανεπιθύμητα ορυκτά κατά τη διάρκεια της τήξης του κοιτάσματος, με ακαθαρσίες σε ένα τηγμένο μέταλλο ή με άλλα συστατικά στις διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων και να δημιουργήσει ένα είδος σκωρίας, η οποία διαχωρίζεται από το μέταλλο, συχνά εξαιτίας μικρότερης πυκνότητας. Ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης χρησιμοποιούνται στην τήξη κοιτασμάτων σιδήρου ειδικά για να προσφέρουν άσβεστο ( $\text{CaO}$ ) και μαγνησία ( $\text{MgO}$ ), ώστε να σχηματιστεί σκωρία με τα όξινα συστατικά ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Το ιδανικό μέσο ρευστότητας πρέπει να έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε όξινα συστατικά ( $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ) όπως επίσης και σε θείο και φωσφόρο, σε αλκάλι-μέταλλα και σε αλογονίδια. Αυτό γιατί ο P μπορεί να εμφανιστεί στο τελικό προϊόν, το S πρέπει να απομακρύνεται, ενώ τα αλκαλι-μέταλλα και τα αλογονίδια μπορεί να είναι διαβρωτικά για τα μηχανήματα. Το μέγεθος των σωματιδίων του ασβεστόλιθου και του δολομίτη εξαρτάται από τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την τήξη του κοιτάσματος. Σε ανοικτούς κλιβάνους χρησιμοποιείται υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθος με χαμηλό S και Si, με μέγεθος τεμαχών 20-25 cm. Σε χυτήρια το μέγεθος

που προτιμάται είναι 19-38 mm, ενώ για κατασκευή πυρίμαχων υλικών προτιμάται δολομίτης με  $\text{SiO}_2 < 1,5\%$  και μέγεθος 2-9,5 mm (Νταγκουνάκη 2001).

Ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ευρέως ως συλλίπασμα και στην ανάκτηση μετάλλων όπως Cu, Pb, Zn και Sb από τα κοιτάσματά τους. Προστίθεται μαζί με τα μεταλλεύματα μέσα στα χυτήρια και σκοπός του είναι να αντιδράσει με τα Si, Al και τις άλλες προσμίξεις, ώστε να σχηματιστεί σκωρία. Προτιμάται υψηλού ασβεστίου ασβεστόλιθος σε σχέση με το μαγνησιούχο ή το δολομιτικό ασβεστόλιθο, ενώ οι απαιτήσεις για τη χημική καθαρότητα και το μέγεθος των τεμαχιδίων παραμένουν οι ίδιες (Boynton, 1980).

Τέλος, τα ασβεστολιθικά πετρώματα χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή αλουμίνας από βωξίτη με περιεκτικότητα 50% αλουμίνας και 12%  $\text{SiO}_2$ . Ο ασβεστόλιθος που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι υψηλού ασβεστίου με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και πυρίτιο (Νταγκουνάκη 2001).

### 3.9 Καθαρισμός νερών

Εκτός από την ατμόσφαιρα, οι βιομηχανικοί ρύποι μολύνουν σε πολύ μεγάλο βαθμό και το νερό. Οι ασβεστόλιθοι χρησιμοποιούνται ως ένα φίλτρο που αποτελείται από χαλίκια με κοκκομετρική διαβάθμιση (π.χ. 0,71-1,25 mm και 1,6-2,8 mm) (Πίνακας 3.8). Ως φίλτρο έχει το πλεονέκτημα ότι ουδετεροποιεί το όξινο νερό και παράγει ένα ελεγχόμενο pH που πλησιάζει το ουδέτερο. Όμως, όταν το νερό περιέχει υψηλά ποσοστά θεικού ή χουμικών οξέων, η συσσώρευση των αδιάλυτων στοιχείων στην επιφάνεια των κόκκων μπορεί να εμποδίσει την αντίδραση που οδηγεί στην ουδετεροποίηση. Κατά τη δράση του ασβεστόλιθου, οι κόκκοι μειώνονται σε μέγεθος και το πορώδες μειώνεται. Γι' αυτό το λόγο, πρέπει τα λεπτομερή συστατικά να αντικαθίστανται με νέο υλικό (Oates, 1998).

**Πίνακας 3.8:** Σύσταση ανθρακικών πετρωμάτων για χρήση στον καθαρισμό νερών.

Προτεινόμενες τιμές σε κύρια και εποχισιδή συστατικά (Oates, 1998).

Παράμετροι	Μη πορώδης ασβεστόλιθος			Πορώδης ασβεστόλιθος	
	Τύπος 1%	Τύπος 2%	Τύπος 3%	Τύπος 1%	Τύπος 2%
$\text{CaCO}_3$	> 98	> 94	> 88	> 95	> 85
$(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$	> 98	> 94	> 88	> 99	> 95
Αδιάλυτα σε HCl	≤ 2	≤ 6	≤ 12	≤ 1	≤ 5

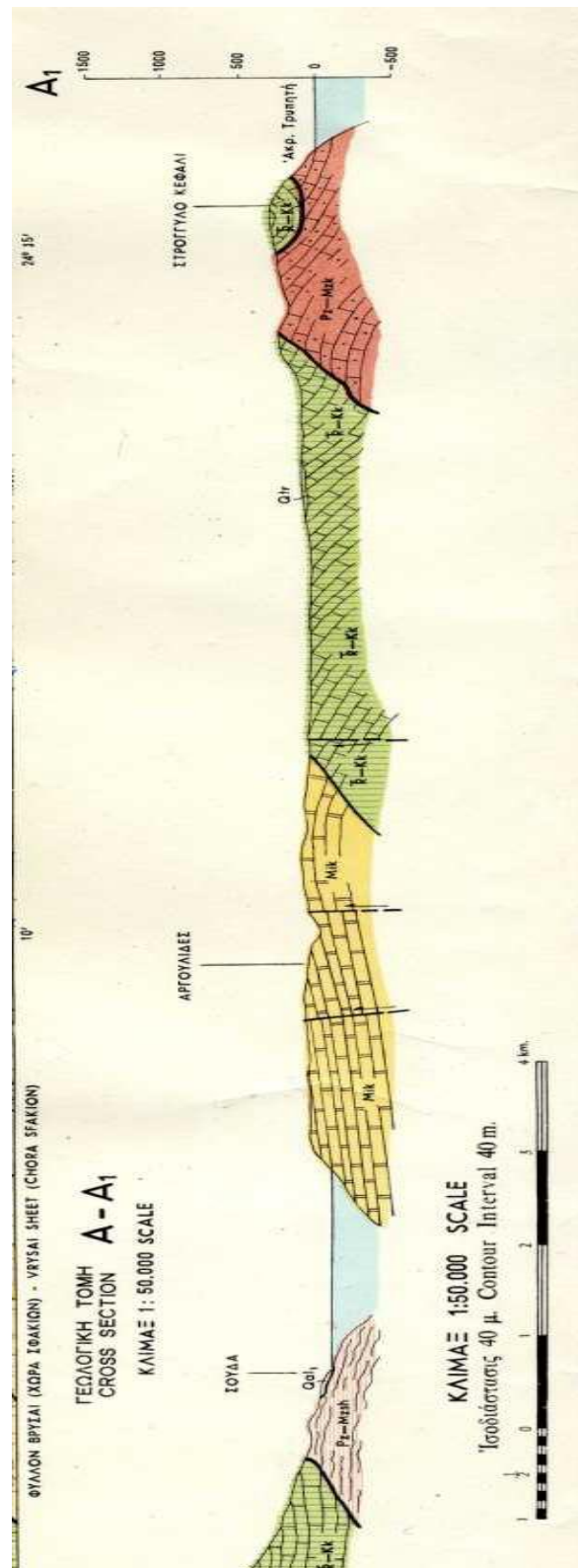
Επίσης, ασβεστόλιθος μεγέθους κόκκων 40-60 mm χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται τα νερά των υπονόμων. Μέσα από ένα στρώμα ασβεστόλιθου περνούν τα ακάθαρτα ύδατα. Οι κόκκοι προσφέρουν την επιφάνεια πάνω στην οποία

αναπτύσσονται βακτήρια που κατατρώγουν τα βακτήρια από τα ακάθαρτα νερά (Oates, 1998).

Υδράσβεστος μόνη ή σε ανάμιξη με κονιοποιημένο ασβεστόλιθο, διασκορπίζεται στην επιφάνεια λιμνών ή ελών, όπου τα νερά είναι στάσιμα και θολά και η ενάλια ζωή είναι φτωχή ή αδρανής, εξαιτίας έντονης ανάπτυξης φυκιών, αυξημένης ποσότητας οξέων και αφθονίας φυτικής ουσίας που αποσυντίθεται. Έτσι, επιτυγχάνεται αύξηση του pH, εξουδετέρωση της οξύτητας του νερού και αύξηση της διαύγειάς του, ώστε να μπορέσει να διεισδύσει το οξυγόνο του αέρα και το ηλιακό φως στη μάζα του. Τελικά, επαναφέρεται η ενάλια ζωή στα φυσιολογικά, πριν τη μόλυνση, επίπεδα. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα ποταμών και λιμνών με πολύ μολυσμένα νερά στα οποία πραγματοποιήθηκε πλήρης οπτική, χημική και βιολογική αποκατάσταση με χρήση τέτοιων υλικών (Τσιραμπίδης, 1996).







**Εικόνα 4.2:**Γεωλογική τομή Α-Α1 όπου φαίνεται το υπόβαθρο της ευρύτερης περιοχής μελέτης



## 4.2 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο λατομείο παραγωγής αδρανών υλικών της εταιρίας ΛΑΧΟΡ Α.Ε. στην περιοχή Χορδακίου στο ακρωτήρι Χανίων. Η δειγματοληψία χωρίζεται σε δυο κατηγορίες:

- Λήψη δειγμάτων μητρικού πετρώματος από το μέτωπο εκμετάλλευσης
- Λήψη δειγμάτων από τους σωρούς απόθεσης των προϊόντων.

Τα δείγματα από το μητρικό πέτρωμα επιλέχθηκαν με τη μέθοδο του τετραγωνικού κανάβου βήματος 1m από δύο μέτωπα. Αφού επιλέχθηκαν τα σημεία τοποθετήθηκαν οι κανάβοι και από τον καθένα συλλέχθηκαν περίπου 6kg δείγματος από διαφορετικά σημεία.

Στις εικόνες 4.3-7 φαίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας όπου τοποθετήθηκαν οι κανάβοι και το υλικό συλλέχτηκε από τη βάση προς την κορυφή του κανάβου με βήμα 1m.



**Εικόνα 4.3:**Θέση δειγματοληψίας μητρικού πετρώματος (M1).



**Εικόνα 4.4:**Θέση δειγματοληψίας μητρικού πετρώματος (M2).



**Εικόνα 4.5:**Θέση δειγματοληψίας μητρικού πετρώματος (M3).



**Εικόνα 4.6:**Θέση δειγματοληψίας μητρικού πετρώματος (M4).



**Εικόνα 4.7:**Θέση δειγματοληψίας μητρικού πετρώματος (M5)

Το μητρικό δείγμα συνολικού βάρους περίπου 30 kg μεταφέρθηκε στο εργαστήριο όπου έγινε μια πρώτη θραύση των μεγάλων λίθων με βαριοπούλα και από εκεί επιλέχθηκαν τα 5 δείγματα (M1,M2,M3,M4,M5) τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τις εργαστηριακές μελέτες.



Τα δείγματα από τα προϊόντα επιλέχθηκαν από 6 διαφορετικούς σωρούς (εικόνα 8) οι οποίοι διαφέρουν ως αναφορά το μέγεθος των κόκκων τους όπως φαίνεται στον Πίνακας 4.1. Από διαφορετικά σημεία του σωρού (κορυφή, μέση, βάση) έγινε λήψη ποσότητας περίπου 10 kg δείγματος.



**Εικόνα 4.8:** Σωροί αποθήκευσης προϊόντων λατομείου.

Τα δείγματα των προϊόντων (Π1, Π2, Π3, Π4, Π5, Π6) μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου από το καθένα πάρθηκε ποσότητα η οποία χωρίστηκε με ένα σταυρό σε 4/4 από τα οποία επιλέχθηκε το 1/4 ώστε να είναι αντιπροσωπευτικό για να ακολουθήσει η θραύση και η λειοτρίβησή του διαδικασίες που περιγράφονται στα παρακάτω κεφάλαια.

**Πίνακας 4.1:**Κοκκομετρία δειγμάτων από τους σωρούς αποθήκευσης προϊόντων

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ (mm)
Π1	16-32
Π2	8-16
Π3	5-8
Π4	0-4
Π5	3A
Π6	16-32

### 4.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Είχαμε 11 συνολικά δείγματα (M1-5, Π1-6) τα οποία για να είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες εργαστηριακές δοκιμές ήταν απαραίτητη η επεξεργασία τους ώστε να πληρούν τις προϋποθέσεις που απαιτούνται από τις δοκιμές αυτές.

Αρχικά από τα δείγματα του μητρικού πετρώματος (M1-5) κατασκευάστηκαν πέντε λεπτές τομές με σκοπό να αναλυθούν στο πολωτικό μικροσκόπιο για μια πρώτη ορυκτολογική ανάλυση του μητρικού πετρώματος.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για τις υπόλοιπες εργαστηριακές μελέτες έγιναν τα εξής :

Αρχικά όλα τα δείγματα θραύστηκαν σε σιαγονωτό σπαστήρα στην πρώτη σκάλα η οποία δίνει το μικρότερο μέγεθος κόκκου. Το υλικό περάστηκε τρεις φορές από το σιαγονωτό σπαστήρα για να επιτευχθεί όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφη κοκκομετρία.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες για να φύγει η υγρασία τους ώστε μετά να λειοτριβηθούν στον αχάτη.



**Εικόνα 4.9:**Λειοτρίβηση δειγμάτων στον Αχάτη

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση των δειγμάτων στον αχάτη. Τοποθετήθηκε ποσότητα 60 gr από κάθε δείγμα για 30 λεπτά στις 180 στροφές.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ**

### **5.1 Ανάλυση λεπτών τομών σε πολωτικό μικροσκόπιο.**

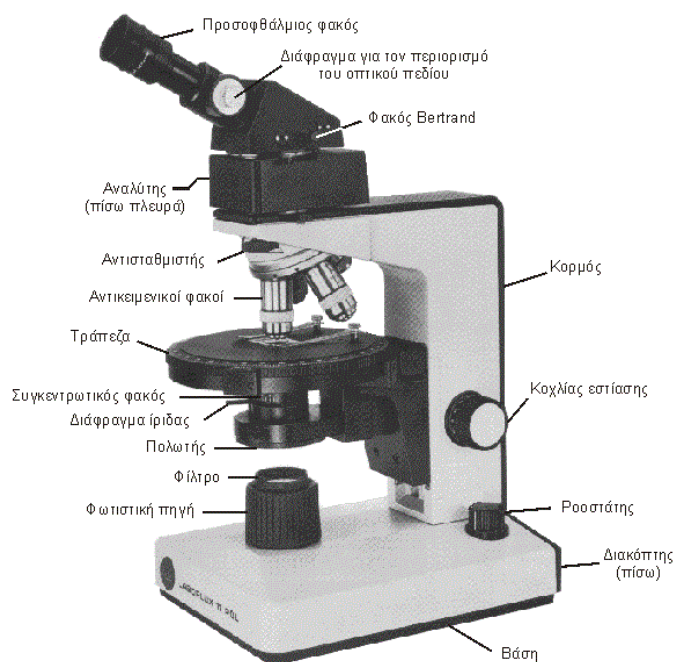
Το πολωτικό μικροσκόπιο είναι το είδος μικροσκοπίου που χρησιμοποιείται κυρίως σε μελέτες γεωλογικών δειγμάτων, γνωστό και ως πετρογραφικό μικροσκόπιο.

Τα πολωτικά μικροσκόπια κατασκευάζονται ακριβώς όπως τα οπτικά μικροσκόπια, ωστόσο έχουν κάποια πρόσθετα χαρακτηριστικά. Σε αντίθεση με τα απλά οπτικά μικροσκόπια που χρησιμοποιούν μια δέσμη απλού φωτός, αυτά πολώνουν το φως ώστε να μελετηθούν τα δείγματα. Στο πολωμένο φως, τα κύματα φωτός ταλαντώνονται προς μια μόνο κατεύθυνση, ενώ στο κανονικό φως προς όλες τις κατευθύνσεις.

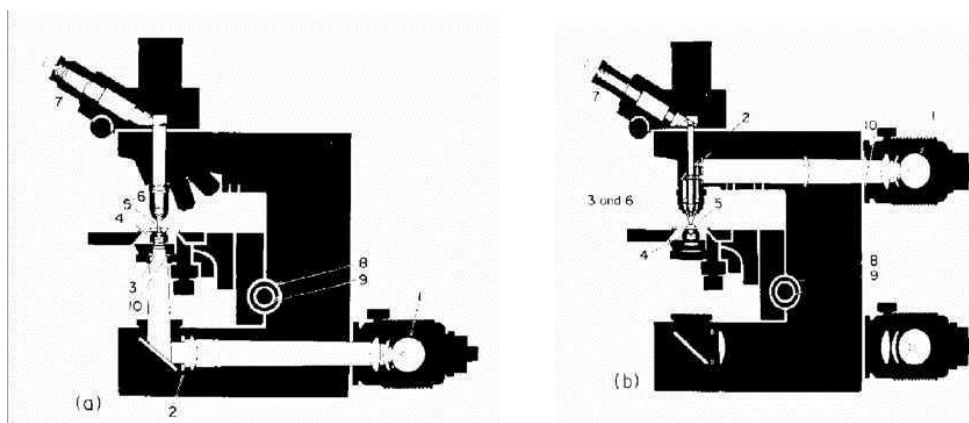
Το πολωμένο φως δε γίνεται αντιληπτό από το ανθρώπινο μάτι υπό κανονικές συνθήκες. Ωστόσο, χρησιμοποιείται στη μικροσκοπία για να τονισθούν τα χαρακτηριστικά των ορυκτών, αφού τα πολωτικά μικροσκόπια εκμεταλλεύονται τις διπλοθλαστικές ιδιότητες των ανισότροπων υλικών, ώστε να γίνει δυνατή η εξέτασή τους. (Ανισότροπα υλικά είναι οι ουσίες σε στερεά μορφή οι οποίες έχουν πολλούς δείκτες διάθλασης, ενώ ισότροπα υλικά όπως αέρια και υγρά, έχουν μόνο έναν.)

Η διπλοθλαστικότητα λαμβάνει χώρα όταν ένα κύμα φωτός διαπερνά ένα ανισότροπο υλικό και διασπάται σε δύο δέσμες φωτός, διαφορετικής ταχύτητας. (<http://www.wisegeek.com>).

Στο αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό (αντικειμενικός φακός), πολύ μικρής εστιακής απόστασης, ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Στο είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (προσοφθάλμιος φακός), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως. Το μάτι παρατηρεί αυτό το είδωλο. Το μήκος του σωλήνα του μικροσκοπίου έχει συνήθως σταθερό μήκος (τυπικά 160 mm). Έτσι, η εστίαση γίνεται με μετακίνηση του όλου οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί εστίαση για ευκρινή παρατήρηση. (Χριστοδουλίδης Κ., <http://www.physics.ntua.gr>)



**Εικόνα 5.1:** Τα μέρη ενός πολωτικού μικροσκοπίου



**Εικόνα5.2:** Η δομή δυο σύγχρονων μικροσκοπίων: a) Διερχόμενου φωτός, b) Ανακλώμενου φωτός.

Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η δομή δύο σύγχρονων μικροσκοπίων. Τα δύο μικροσκόπια διαφέρουν ως προς τον τρόπο φωτισμού του παρατηρούμενου αντικειμένου: το ένα, (a), είναι μικροσκόπιο διέλευσης φωτός, ενώ το άλλο, (b), είναι μικροσκόπιο ανάκλασης φωτός.

Οι τρόποι φωτισμού των δειγμάτων, καθώς και οι βασικές επιμέρους συνιστώσες των μικροσκοπίων, όπως φαίνονται στο σχήμα, είναι οι εξής:

1. Πηγή φωτός,
2. Διάφραγμα πεδίου (field aperture ή field stop), το οποίο καθορίζει τις διαστάσεις του παρατηρούμενου οπτικού πεδίου,
3. Συγκεντρωτικός φακός (condenser), ο οποίος εστιάζει την ακτινοβολία της φωτεινής πηγής στο παρατηρούμενο αντικείμενο,
4. Εγγύς συγκεντρωτικός φακός, με ανάλογη λειτουργία,
5. Αντικείμενο (δείγμα),
6. Αντικειμενικός φακός (objective), ο οποίος δημιουργεί ένα πραγματικό είδωλο του αντικειμένου, με μία εγκάρσια μεγέθυνση  $M_{To}$ , με τυπικές τιμές από 1x έως 100x.
7. Προσοφθάλμιος φακός (eyepiece), ο οποίος σχηματίζει την τελική εικόνα του αντικειμένου με μία επιπλέον γωνιακή μεγέθυνση (eyepiece Angular Magnification)  $M_{Ae}$ , με τυπικές τιμές από  $\times 5$  μέχρι  $\times 25$ ,
8. Αδρή εστίαση,
9. Λεπτή εστίαση,
10. Διάφραγμα ανοίγματος (φωτισμού), το οποίο καθορίζει την ενεργό διάμετρο του συγκεντρωτικού φακού.

Η τελική μεγεθυντική ισχύς (Magnifying Power), MP, του μικροσκοπίου είναι

$$MP = M_{To} * M_{Ae}$$

με τυπικές τιμές από  $5\times$  μέχρι  $2500\times$ .

Οι μεγεθύνσεις  $M_{To}$  και  $M_{Ae}$  αναγράφονται από τον κατασκευαστή στα αντίστοιχα στοιχεία του μικροσκοπίου, και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση.

### 5.1.2 Παρασκευή λεπτών τομών.

Η Πετρογραφία είναι η επιστήμη της μελέτης των ορυκτών με τη χρήση μικροσκοπίου. Υπάρχουν δυο τύποι προετοιμασίας δειγμάτων προς πετρογραφική ανάλυση: οι λεπτές τομές και οι στιλπνές τομές.

Οι στιλπνές τομές είναι παρεμφερείς με τα δείγματα μεταλλογραφίας υπό την έννοια ότι η επιφάνεια προετοιμάζεται για εξέταση με μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός. Αντίθετα, η παρατήρηση των λεπτών τομών γίνεται με μικροσκόπιο διερχόμενου,



πολωμένου φωτός.

Η προετοιμασία των λεπτών τομών αποτελείται από τις εργασίες της τομής, πλήρωσης κενών, λείανσης, κόλλησης σε δειγματοφόρο πλάκα, κοπής του περισσεύοντος υλικού, λείανσης της καινούργιας επιφάνειας που δημιουργήθηκε από τη δεύτερη κοπή και, τέλος, την εργασία του γυαλίσματος.

Γενικότερα, η προετοιμασία λεπτών τομών θεωρείται πολύ δυσκολότερη αυτής των στιλπνών, αφού απαιτείται πάχος τομής γύρω στα 30μm, με σχεδόν άψογο παραλληλισμό.

Αναλυτικότερα:

1. Αρχικά δημιουργούνται τμήματα πάχους περίπου 3mm από το αρχικό δείγμα. Πιο εύθρυπτα υλικά είναι καλύτερο να κατατέμνονται σε κομμάτια μεγαλύτερους πάχους, περίπου 10mm.
2. Πληρούνται οι πόροι με εποξική ρητίνη, ώστε το κομμάτι του πετρώματος να μπορέσει να υποστηρίξει μηχανικά το δείγμα.
3. Λειοτριβείται το δείγμα και απομακρύνονται όλες οι πτυχές, έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια επίπεδη, λεία επιφάνεια, απαλλαγμένη από παραμορφώσεις. Η επιλογή υλικού λείανσης και στίλβωσης εξαρτάται από το εάν το υλικό είναι μαλακό (όπως π.χ. Ανθρακικά πετρώματα και ψαμμίτες) ή σκληρό (όπως γρανίτης, βασάλτης, χαλαζίας κ.α.).
4. Ελέγχεται το εάν η επιφάνεια έχει λειανθεί εντελώς. Η λεία πλευρά παρατηρείται στο φως, υπό γωνία 45°. Μια ομοιογενώς ανακλούσα επιφάνεια υποδεικνύει ότι η διαδικασία της λείανσης έχει γίνει σωστά. Μια μη ομοιογενής, «θαμπή» επιφάνεια δείχνει μη αποτελεσματική λείανση και άρα η λείανση πρέπει να συνεχιστεί.
5. Προετοιμασία κόλλησης της λείας επιφάνειας πάνω σε δειγματοφόρο πλάκα: Αρχικά καθαρίζεται επιμελώς το δείγμα ώστε να αφαιρεθούν όλα τα κατάλοιπα και στη συνέχεια αφήνεται να στεγνώσει. Έπειτα, προλειαιίνεται και η δειγματοφόρος ώστε να είναι όμοιου πάχους και να δημιουργηθεί κατάλληλη επιφάνεια που θα συγκολληθεί καλύτερα με το ορυκτό. Γενικότερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σκόνες καρβιδίου του πυριτίου (SiC), με μέγεθος κόκκου 600 ή 1200μm, πάνω σε πλάκες χυτοσιδήρου.
6. Προσαρτάται το δείγμα πάνω στην αντικειμενοφόρο με εποξική ρητίνη, με τις

παρακάτω παρατηρήσεις:

- Η αναλογία κατά την ανάμιξη ρητίνης και σκληρυντικού πρέπει να είναι όπως ορίζει ο κατασκευαστής. Η ανάμιξη πρέπει να γίνεται σωστά και προς όλες τις διευθύνσεις, ταυτόχρονα όμως με προσοχή ώστε να μη σχηματισθούν φυσαλίδες αέρα. Το μείγμα πρέπει να αφηθεί για κάποια λεπτά πριν χρησιμοποιηθεί, έτσι ώστε όλος ο παγιδευμένος, μέσα στο μείγμα, αέρας, να ανεβεί στην επιφάνεια.
- Η επάλειψη της ρητίνης πάνω στις λείες επιφάνειες πρέπει να γίνει με φειδώ.
- Η πλευρά του δείγματος που έχει επαλειφθεί τοποθετείται προς τα κάτω, πάνω στην πλάκα.

Ασκώντας σχετικά μικρή πίεση, το δείγμα πρέπει να μετακινηθεί μπρος-πίσω πάνω στην πλάκα, ώστε να εξωθηθεί η περίσσεια ρητίνης και αέρα.

7. Το συσσωμάτωμα δείγματος-δειγματοφόρου πλάκας τοποθετείται πάνω σε ζεστή μεταλλική πλάκα, ώστε να επιταχυνθεί η στερεοποίηση της ρητίνης. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 50°C. Απαιτούνται περίπου δύο με τρεις ώρες ώστε να στερεοποιηθεί η ρητίνη, διαφορετικά η διαδικασία ενδέχεται να κρατήσει έως και 40-48 ώρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
8. Το δείγμα ξανά κόβεται, με τη βοήθεια τροχού ακριβείας, έτσι ώστε να ελαττωθεί το πάχος του και να μειωθεί ο χρόνος λείανσης.
9. Εφόσον το δείγμα έχει φθάσει το επιθυμητό πάχος, εξετάζεται σε μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός.
10. Τέλος, η τομή στιλβώνεται και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μικροσκόπια διερχόμενου ή/και ανακλώμενου φωτός. Άλλα πλεονεκτήματα μια στιλβωμένης τομής είναι ότι μπορεί να υπολογισθεί η σκληρότητα του ορυκτού και ότι μπορούν να διεξαχθούν χημικές δοκιμές πάνω στις τομές αυτές.

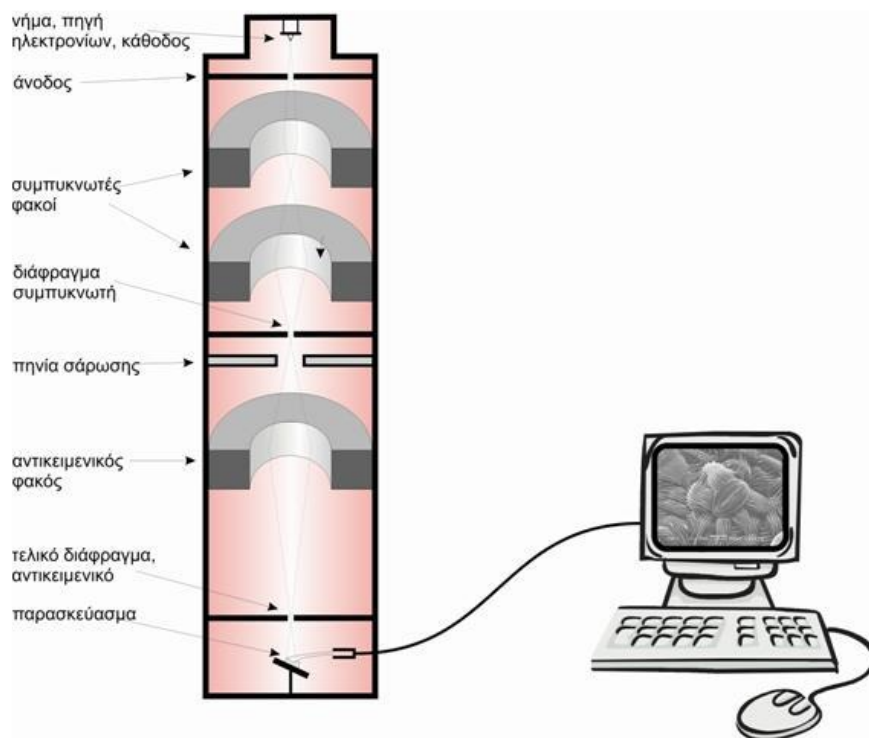
### **5.1.3 Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).**

Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος προκειμένου να εξεταστεί σε επίπεδο μικροδομής ένα υλικό ή, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, ένα δείγμα πετρώματος, είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αυτό επιτρέπει την απεικόνιση ενός δείγματος σε μεγέθυνση, με διακριτική ικανότητα της τάξεως των nm, μέσω της αλληλεπίδρασης αυτού με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή, η οποία προσπίπτει στο δείγμα,

χειρίζεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών, όπως ακριβώς γίνεται και με τη δέσμη ηλεκτρονίων που σκεδάζεται από την επιφάνεια του δείγματος.

Ένα από τα είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην παρατήρηση των δειγμάτων γύψου.

Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στη χρήση μιας λεπτής δέσμης ηλεκτρονίων, ενέργειας μέχρι 50 keV, η οποία, αφού διέλθει μέσω μιας ακολουθίας δύο ή τριών φακών εστίασης, καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm. Ένα πηνίο οδήγησης, εκτρέπει τη λεπτή αυτή δέσμη έτσι ώστε να σαρώνει περιοδικά την προς μελέτη επιφάνεια, δηλαδή την επιφάνεια του δείγματος. Η δέσμη, προσπίπτοντας πάνω στην επιφάνεια μελέτης, προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, ενέργειας 2-5 eV, αλλά και οπισθοσκεδαζομένων ηλεκτρονίων, με ενέργεια που κυμαίνεται από την ενέργεια της δέσμης μέχρι τα 50 eV περίπου. Τα σήματα αυτά ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής, ανεξάρτητης, καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη, ακολουθώντας την ίδια σάρωση που οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Έτσι προκύπτει μια μεγεθυμένη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος στη φθορίζουσα οθόνη.



**Εικόνα 5.3:** Η οργάνολογία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται και διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης, εξαρτώνται από τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης, το μέσο ατομικό αριθμό και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό.

Οι εικόνες που προέρχονται από τη μελέτη των δειγμάτων, τόσο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όσο και στο μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός, παραβάλλονται στο παράρτημα της εργασίας.

## 5.2 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών - X

Μια από τις ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (X-Ray Diffraction) στα έντεκα δείγματα. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτινών-X που προσπίπτουν σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Το περιθλασίμετρο ακτινών-X αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης (35 KV),
- Τη λυχνία ακτινών-X (Cu),
- Το γωνιόμετρο με ταχύτητα  $1^\circ / \text{sec}$ ,
- Τον απαριθμητή κρούσεων και
- Τη μονάδα μικροϋπολογιστή για την καθοδήγηση του συστήματος και την αξιολόγηση των καταγραφών.

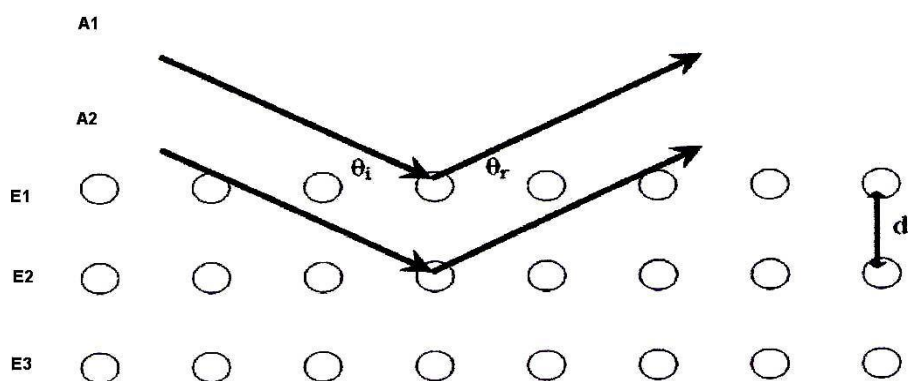
### Θεωρητικό υπόβαθρο μεθόδου XRD

Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο οι ακτίνες-X αποτυπώνουν την κρυσταλλική δομή ενός υλικού, αρκεί να παρατηρήσουμε την εικόνα, η οποία παρουσιάζει μια δισδιάστατη συστοιχία ατόμων, τα οποία είναι δυνατόν να αποτελούν ένα από τα κρυσταλλικά επίπεδα ενός υλικού, στα οποία προσπίπτουν οι ακτίνες-X. Οι ακτίνες-X, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα τα οποία, όταν προσπίπτουν πάνω σε άτομα, δημιουργούν ηλεκτρικά δίπολα σε κάθε ένα από αυτά. Στη συνέχεια τα άτομα, αποδιεγειρόμενα, σκεδάζουν τις ακτίνες-X προς όλες τις κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα τη διάδοσή τους στο χώρο με σφαιρική συμμετρία. Οι σκεδαζόμενες όμως ακτίνες συμβάλλουν ενισχυτικά σε ορισμένες κατευθύνσεις, με

αποτέλεσμα σε αυτές, λόγω ακριβώς της συμβολής, η έντασή τους να είναι πολύ μεγαλύτερη. Οι κατευθύνσεις στις οποίες συμβαίνει η ενισχυτική συμβολή δίνονται από την εξίσωση που είναι γνωστή ως νόμος του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta,$$

όπου: **n** σταθερά, **λ** το μήκος κύματος του προσπίπτοντος κύματος, **d** η απόσταση των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και **θ** η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτίνας και επιπέδου σκέδασης.



**Εικόνα 5.4:** Κατευθύνσεις συμβολής των περιθλώμενων ακτίνων-X.

Όλες οι μετρήσεις της περίθλασης ακτίνων-X που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγιναν με τη βοήθεια του περιθλασιμέτρου Bruker AXS D8 Advance, που εφαρμόζει γεωμετρία Bragg-Brentano, καθώς και με ανιχνευτή LynxEye detector.

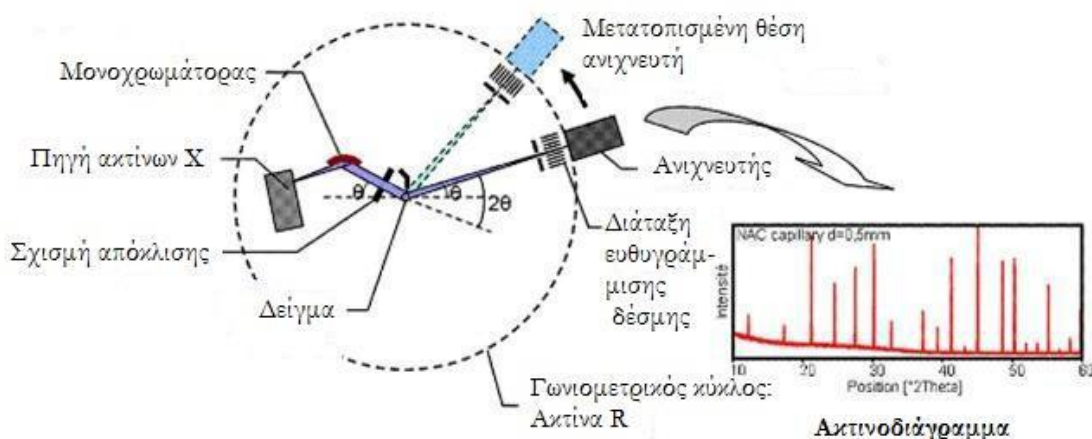
Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε η μετάπτωση  $K\alpha$  του Cu που παράγει ακτινοβολία με μήκος κύματος  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ . Οι συνθήκες μέτρησης ήταν  $U=35 \text{ kV}$ ,  $I=35\text{mA}$  και χρησιμοποιήθηκε φίλτρο νικελίου.



**Εικόνα 5.5:** Σο σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας Bruker D8 ADVANCE

Οι παραγόμενες, από την πηγή, ακτίνες-Χ διέρχονται από ένα μονοχρωμάτορα (φίλτρο) ο οποίος απομακρύνει τα μη επιθυμητά μήκη κύματος, παράγοντας μια μονοχρωματική ακτινοβολία. Ακολούθως, κατάλληλες διατάξεις (slits) αποκόβουν τις ακτίνες εκείνες που δεν ακολουθούν παράλληλη πορεία ενώ ταυτόχρονα καθορίζουν και το εύρος της δέσμης. Μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα, η δέσμη ευθυγραμμίζεται και συλλέγεται από τον ανιχνευτή.

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης γεωμετρίας αποτελεί το γεγονός ότι η βάση της πηγής και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια κυκλική τροχιά με αντίθετες κατευθύνσεις και με την ίδια ταχύτητα. Με αυτό τον τρόπο συλλέγεται η ακτινοβολία στις διευθύνσεις της μέγιστης συμβολής, ικανοποιώντας τη σχέση του Bragg.



**Εικόνα 5.6 :** Τα κύρια μέρη του Περιθλασιμέτρου Ακτίνων-X

### 5.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων για την έκθεσή τους σε ακτίνες - X

Στην εργαστηριακή δοκιμή ακτίνων - X υποβλήθηκαν συνολικά έντεκα δείγματα Π1,Π2,Π3,Π4,Π5,Π6,Μ1,Μ2,Μ3,Μ4,Μ5. Έτσι μικρή ποσότητα από τα έντεκα δείγματα αφού λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κόκκων <45μm τοποθετήθηκαν μέσα σε λεπτές ταμπλέτες και αφού συμπιέστηκαν και ομαλοποιήθηκε η επιφάνεια τους τοποθετήθηκαν στο δειγματοφορέα του περιθλασίμετρου ακτίνων-X.

## 5.3 Αποτελέσματα πετρογραφικής και ορυκτολογικής ανάλυσης

Τα ανθρακικά πετρώματα που συλλέχθηκαν από τις διαφορετικές θέσεις ανήκουν σε δύο διαφορετικούς λιθότυπους ανθρακικών πετρωμάτων. Τα Μ1, Μ3, και Μ4 είναι λεπτοκρυσταλλικά μάρμαρα ενώ τα Μ2 και Μ5 είναι ασβεστόλιθοι της γεωλογικής ενότητας της Τρίπολης

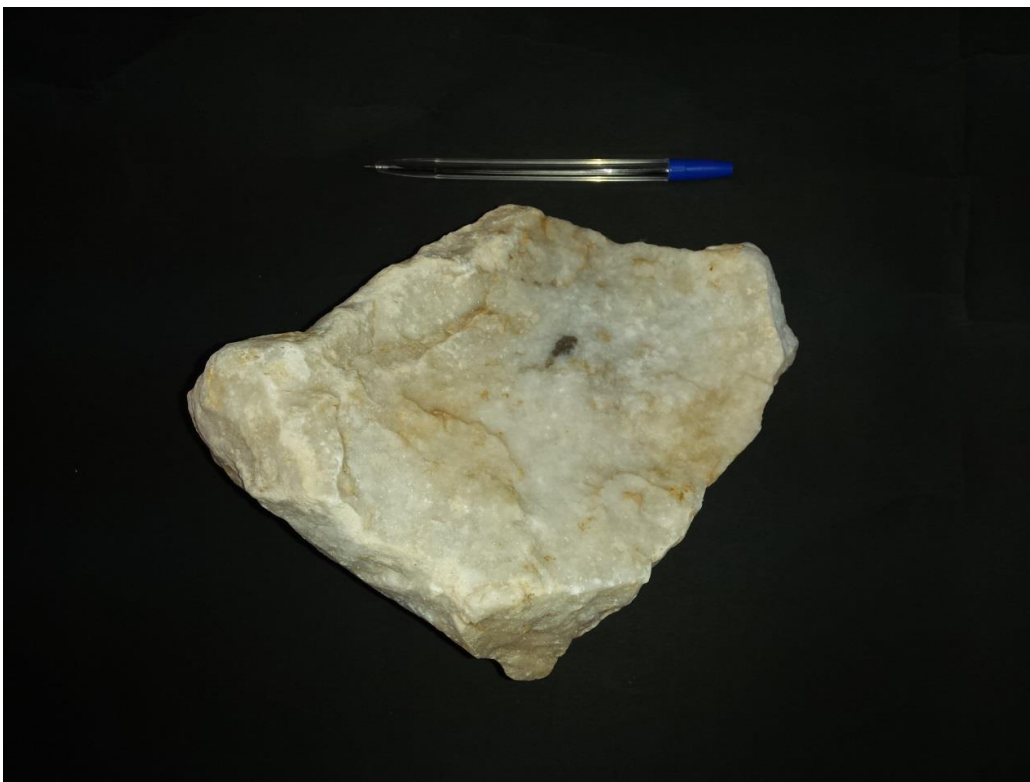
### 5.3.1 Λεπτοκρυσταλλικά Μάρμαρα

Πρόκειται για μάρμαρα λευκού έως λευκότεφρου χρώματος (εικ.5.7) Κατά τόπους παρουσιάζονται μικρά φλεβίδια καστανόφαιου χρώματος τα οποία πιθανώς πληρούνται με αργλικό υλικό (εικ. 5.8). Η εξέταση στο οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο έδειξε ότι τα δείγματά μας αποτελούνται αποκλειστικά από ασβεστίτη. Οι κόκκοι του ασβεστίτη δείχνουν μια πολύ ελαφριά προσανατολισμένη υφή και παρουσιάζουν κοκκοβλαστικό-πολυγωνικό-συμπλεκτικό ιστό (εικ. 5.9). Επίσης παρουσιάζονται με εναλλαγές λεπτόκοκκων και μικρόκοκκων κρυστάλλων (εικ. 5.10). Το μέγεθος των κόκκων του ασβεστίτη κυμαίνεται από 0,1 mm έως 0,8mm και χαρακτηρίζονται ως λεπτοκοκκώδη



έως μικροκοκκώδη. Οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι παρουσιάζουν διδυμίες και στα όρια αυτών αναπτύσσεται σε πολλά σημεία ασβεστίτης χωρίς διδυμίες που προέρχεται από ανακρυστάλλωση, γεγονός που υποδεικνύει ότι έχουν υποστεί μετακρυσταλλική παραμόρφωση. Κατά τόπους παρατηρείται πορώδες με μορφή καναλιού. Μέσα στο πορώδες παρατηρούνται μερικές φορές κρύσταλλοι χαλαζία. (εικ5.11, 5.12).

Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έδειξαν ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και ίχνη δολομίτη (σχ. XRD). Η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιβεβαίωσε ότι τα μάρμαρα είναι κυρίως ασβεστιτικά με ίχνη κρυστάλλων δολομίτη (διαγρ. 5.1, 5.2)

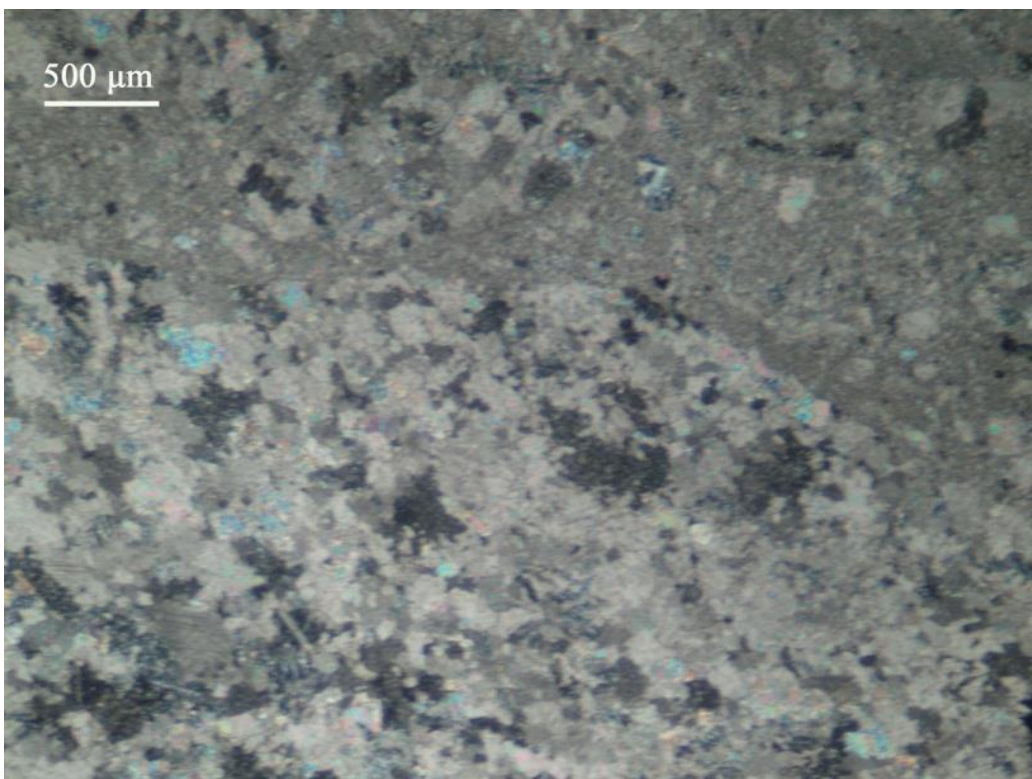


**Εικόνα 5.7:** Λεπτοκρυσταλλικό μάρμαρο λευκότεφρου χρώματος με φλεβίδια καστανόφαιου χρώματος. Δείγμα M1.

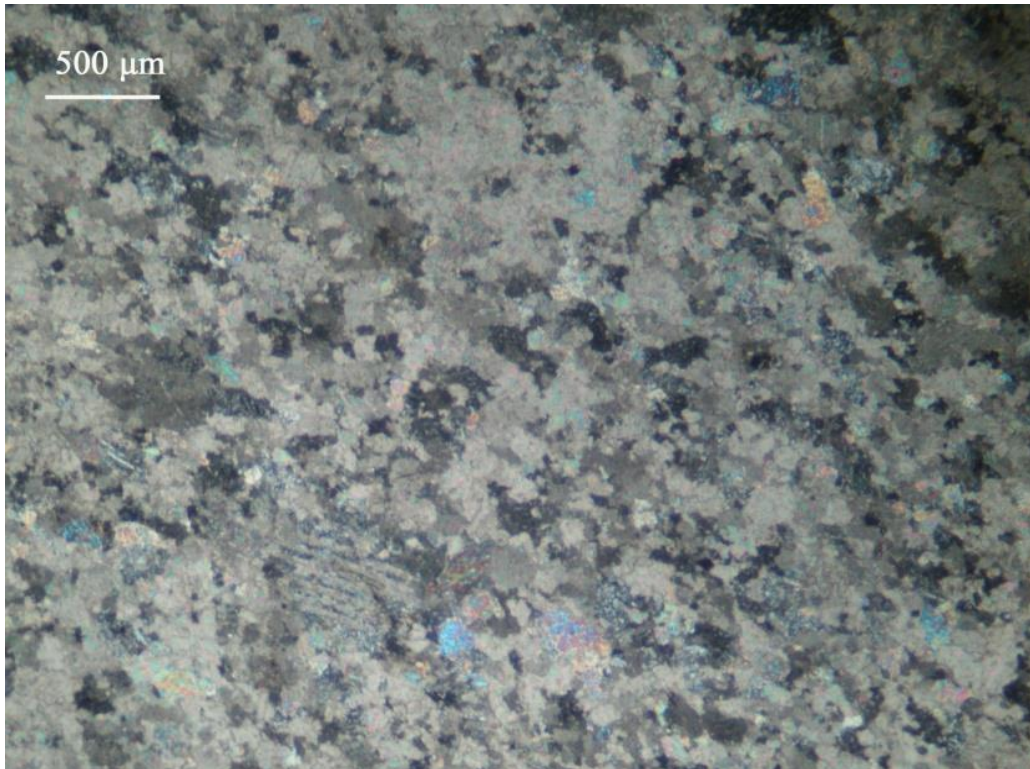




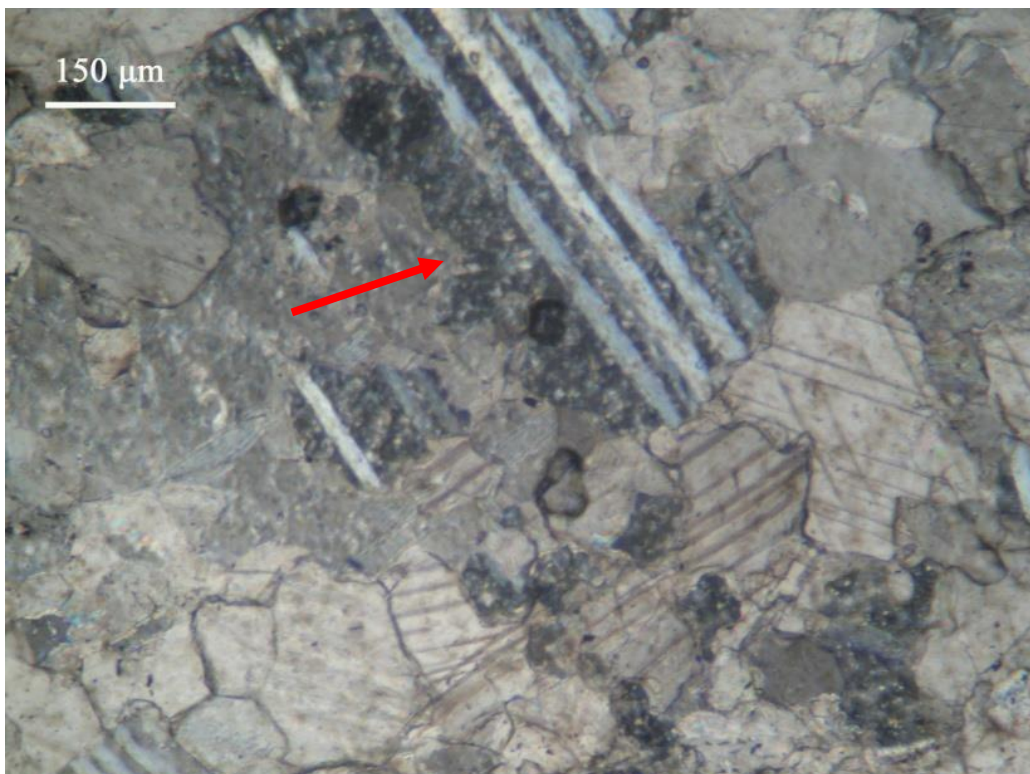
**Εικόνα 5.8:** Λεπτοκρυσταλλικό μάρμαρο λευκότεφρου χρώματος. Δείγμα M4.



**Εικόνα 5.9:** Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος M1. Εναλλαγές λεπτόκοκκου και μικρόκοκκου ασβεστίτη (X Nicols).



**Εικόνα 5.10:** Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος 1. Κόκκοι λεποκρυσταλλικού ασβεστίτη με ελαφριά προσανατολισμένη διάταξη (X Nicols).

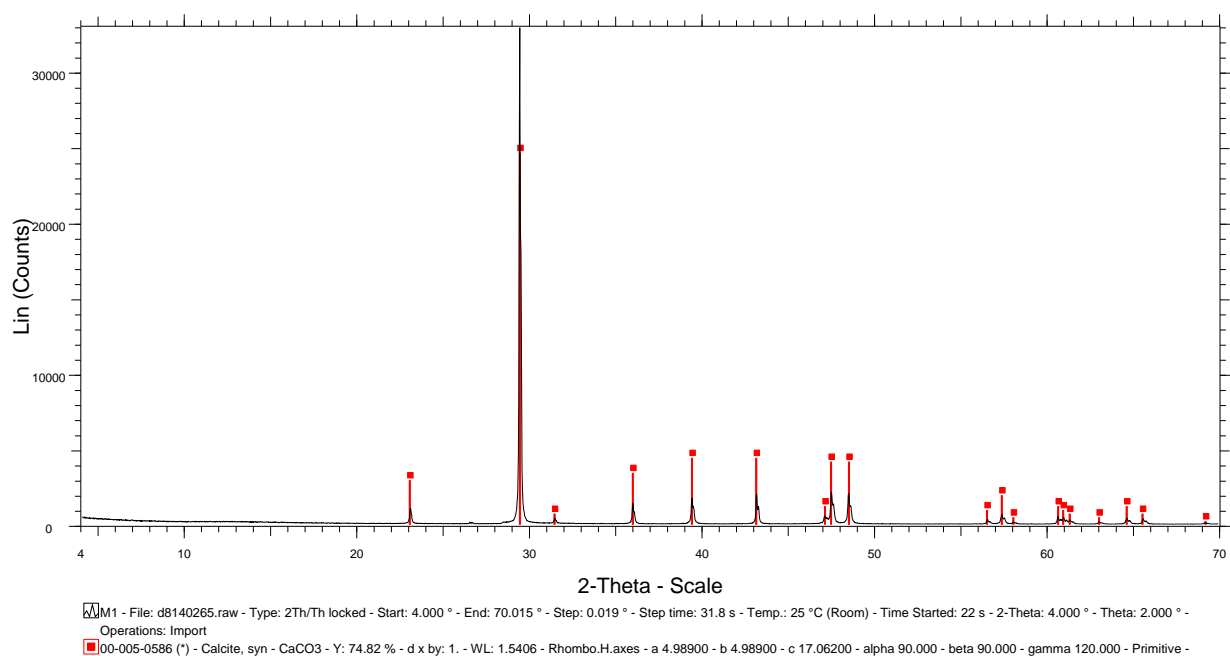


**Εικόνα 5.11:** Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος 1. Κρύσταλλοι ασβεστίτη με ταινιωτές διδυμίες (X Nicols).

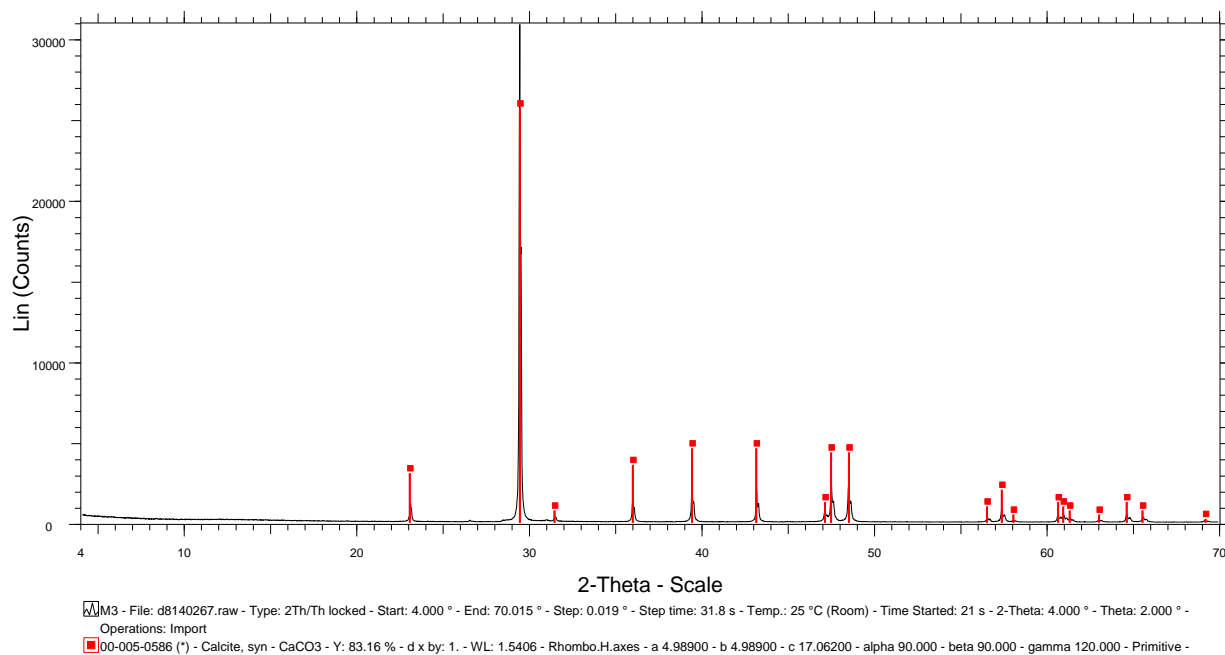




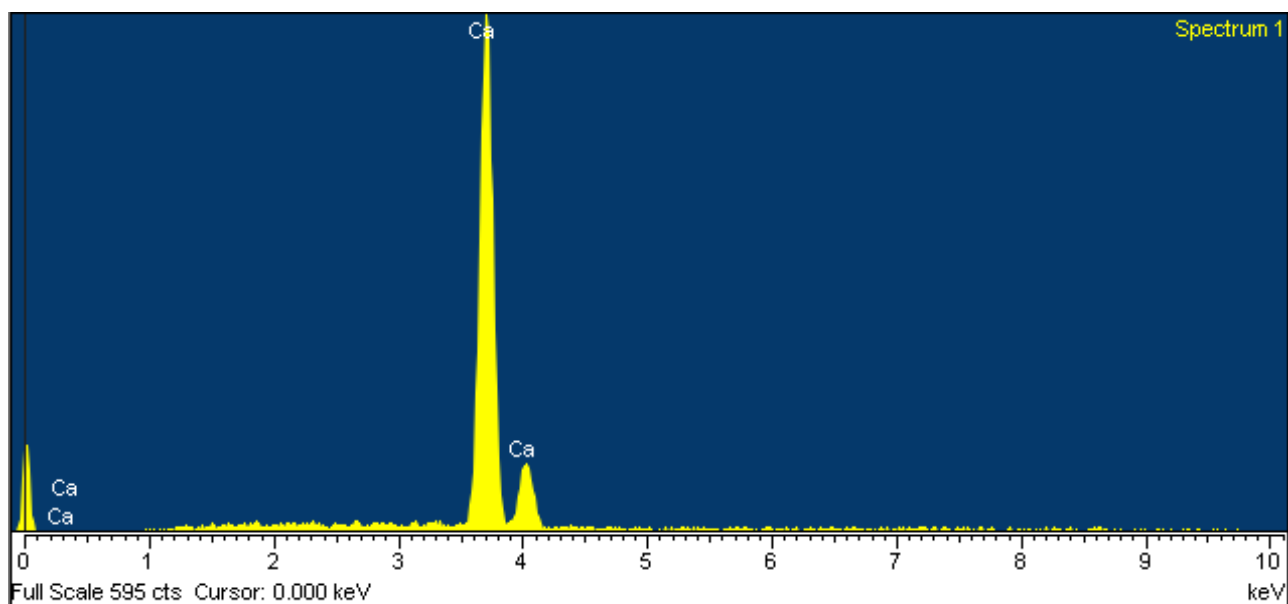
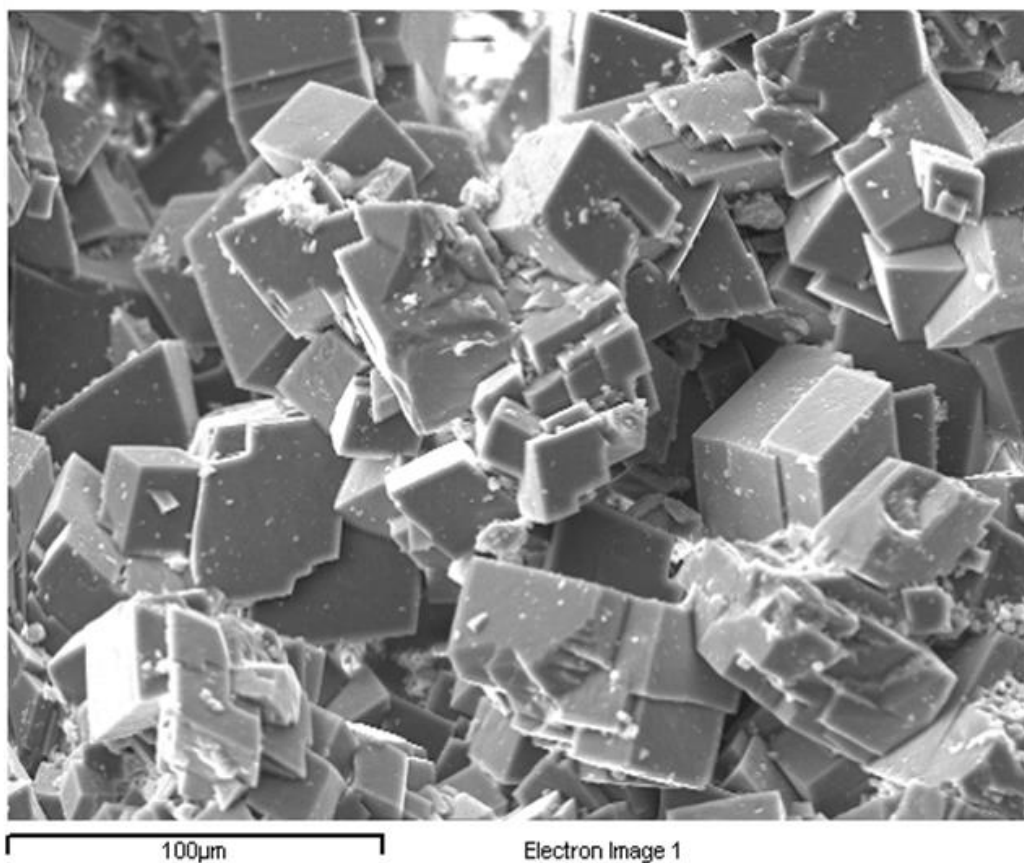
**Εικόνα 5.12:** Μικροφωτογραφία λεπτής τομής όπου διακρίνονται οι διδυμίες των κρυστάλλων ασβεστίτη καθώς και κρύσταλλος χαλαζία (XNicol).



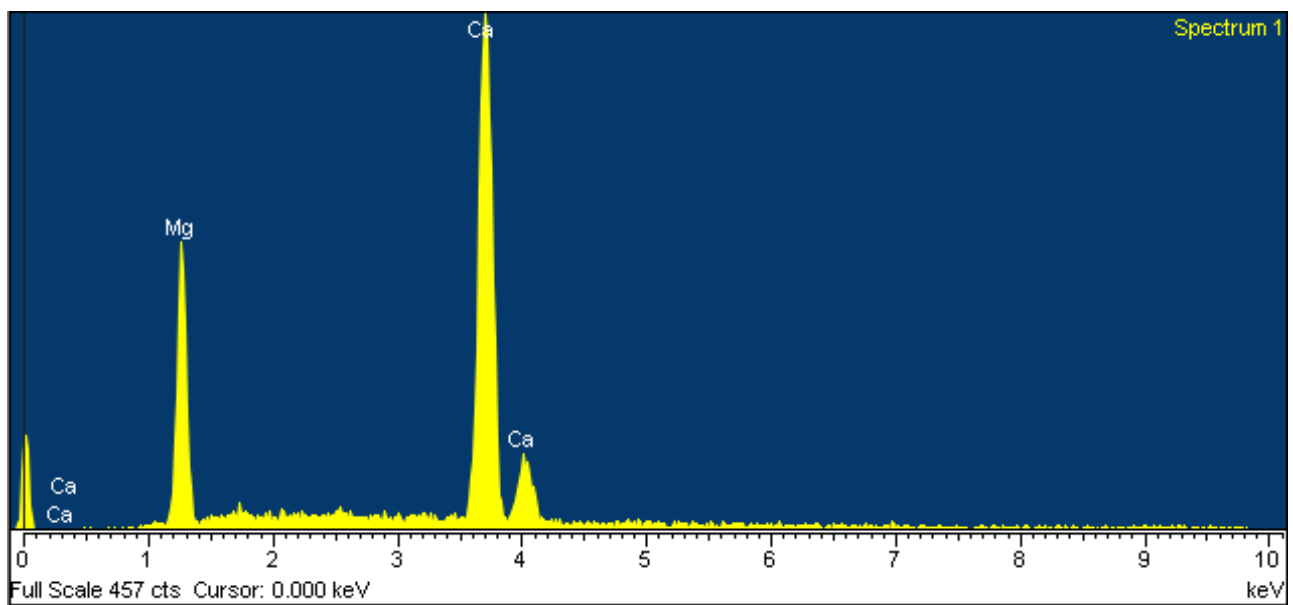
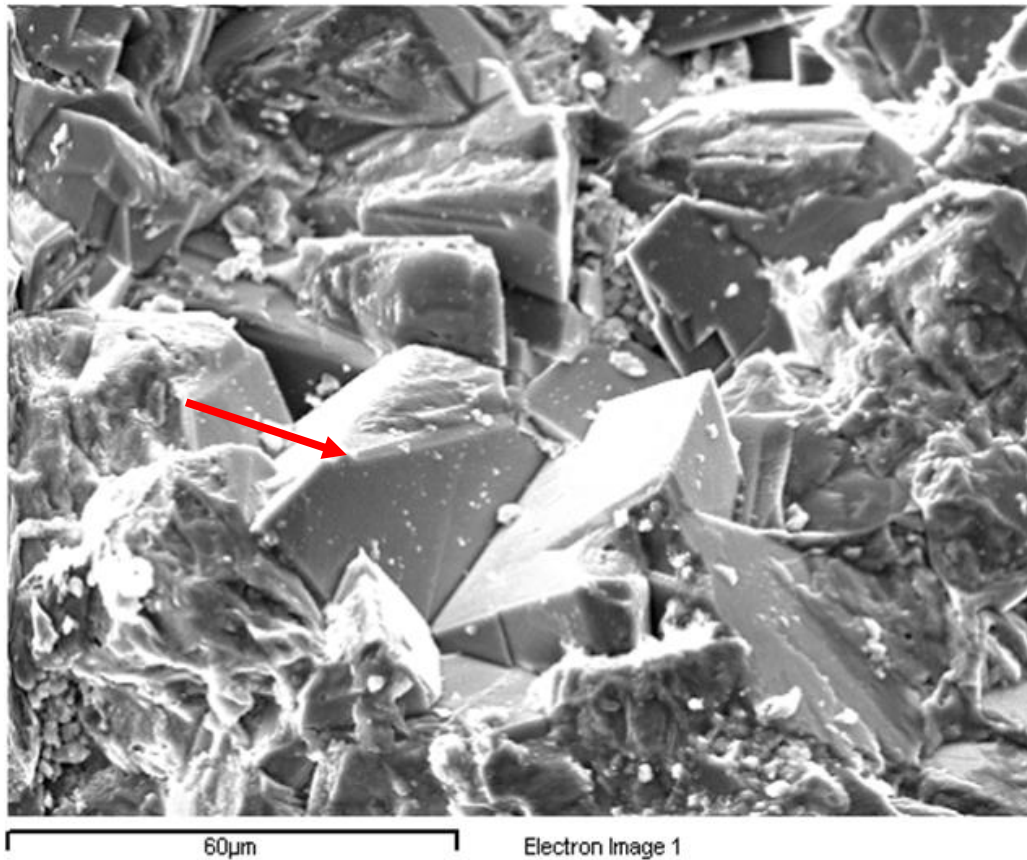
**Διάγραμμα 5.1:** Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος M1, με XRD



**Διάγραμμα 5.2:** Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος M3, με XRD



**Εικόνα 5.13:** Μικροφωτογραφία SEM. Δείγμα M1. Ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη και αντίστοιχο φάσμα ποιοτικής στοιχειακής χημικής ανάλυσης



**Εικόνα 5.14** Μικροφωτογραφία SEM. Δείγμα M4. Κρύσταλλος δολομίτη και το αντίστοιχο φάσμα στοιχειακής ποιοτικής ανάλυσης.

### 5.3.2 Ασβεστόλιθοι της γεωλογικής ενότητας Τρίπολης.

Πρόκειται για μικριτικούς ασβεστόλιθους τεφρού χρώματος (εικ. 5.15). Διακρίνεται ένα δίκτυο σπαριτικών φλεβών (εικ. 5.16). Μικροσκοπικά η κύρια μάζα αποτελείται από μικρίτη έως μικροσπαρίτη (εικ. 5.17). Κατά θέσεις παρατηρούνται εναλλαγές μικριτικού και σπαριτικού ασβεστίτη (εικ. 5.18). Παρατηρήθηκαν ίχνη απολιθωμάτων που έχουν υποστεί ανακρυστάλλωση (εικ. 5.19). Επίσης παρατηρούνται κατά τόπους δομές σφαιρικές ελλειψοειδείς έως ακανόνιστου σχήματος πληρωμένες με σπαριτικό υλικό. Τα όρια των δομών αυτών με την κύρια μάζα δεν είναι σαφή, γεγονός που σημαίνει ότι δεν πρόκειται για αλλόχθονα συστατικά, αλλά για σπηλαιώσεις πληρωμένες με σπαριτικό υλικό (εικ. 5.21)

Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-X έδειξαν ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη και ίχνη δολομίτη (σχ. XRD).

Η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε ότι οι κόκκοι της μικριτικής μάζας έχουν μέγεθος από 2 έως 10μm, ενώ το σπαριτικό υλικό έχει μέγεθος έως 60μm (εικ. 5.20 ,5.21).

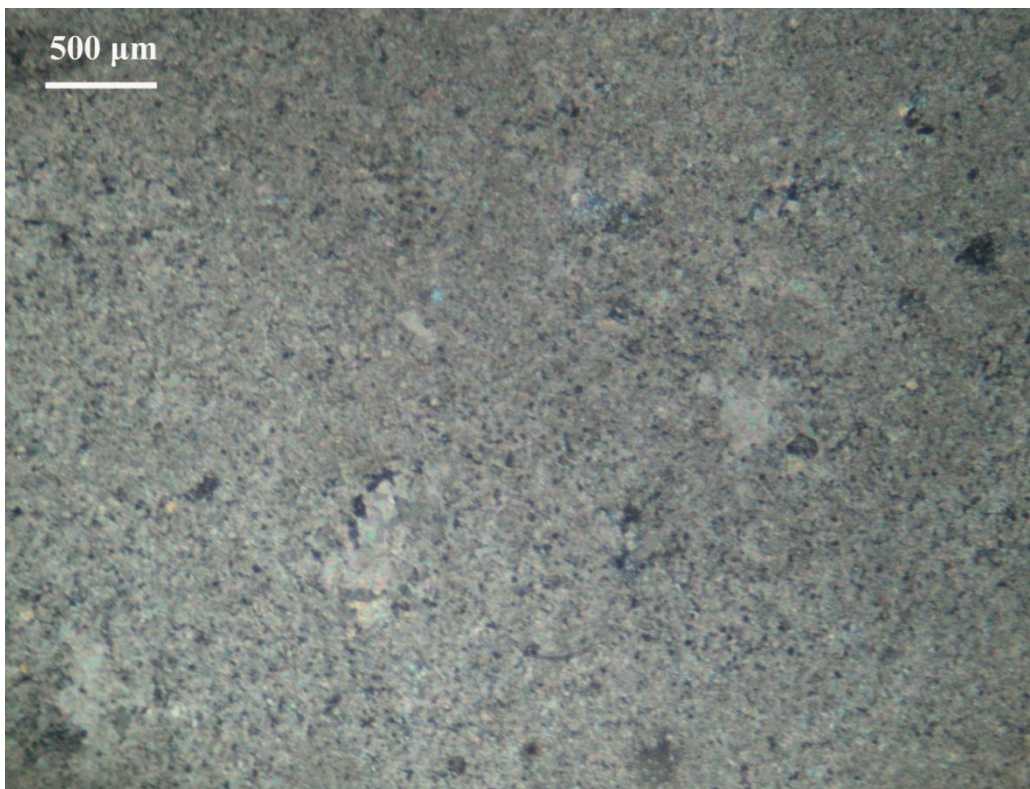


**Εικόνα 5.15:** Μικριτικός ασβεστόλιθος τεφρού χρώματος. Δείγμα M2.



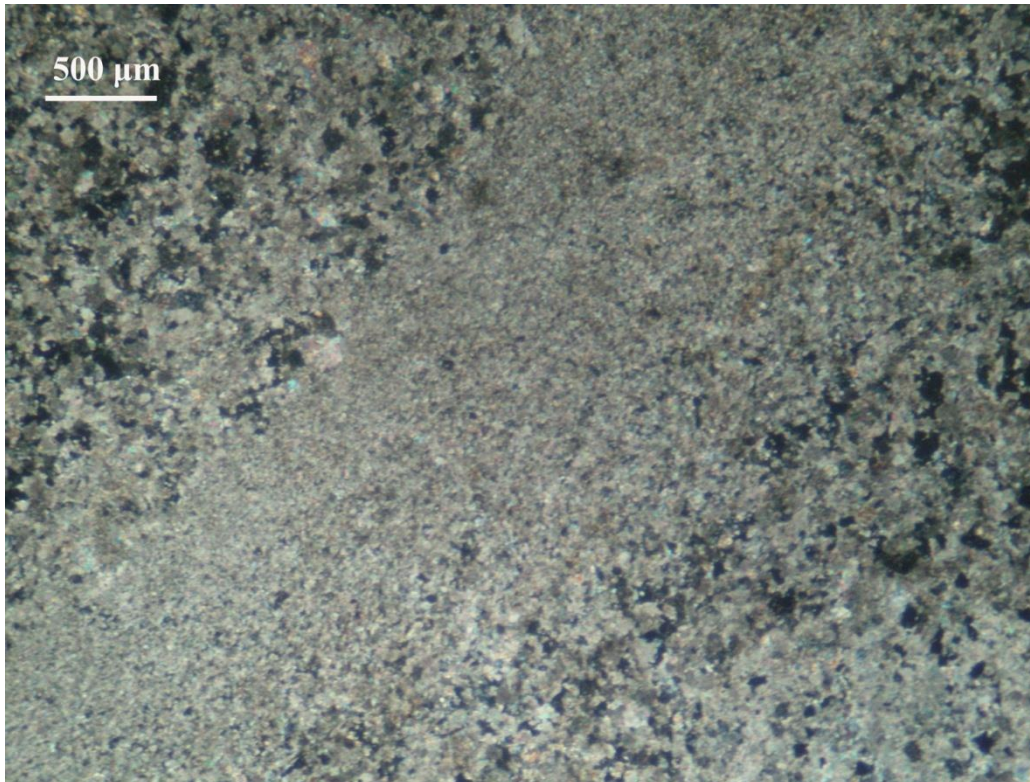


**Εικόνα 5.16:** Μικριτικός ασβεστόλιθος τεφρού χρώματος με ευδιάκριτο δίκτυο σπαριτικών φλεβών.



**Εικόνα 5.17:** Μικροφωτογραφία λεπτής τομής δείγματος M2 όπου διακρίνεται η κύρια μικριτική μάζα. (XNicols)

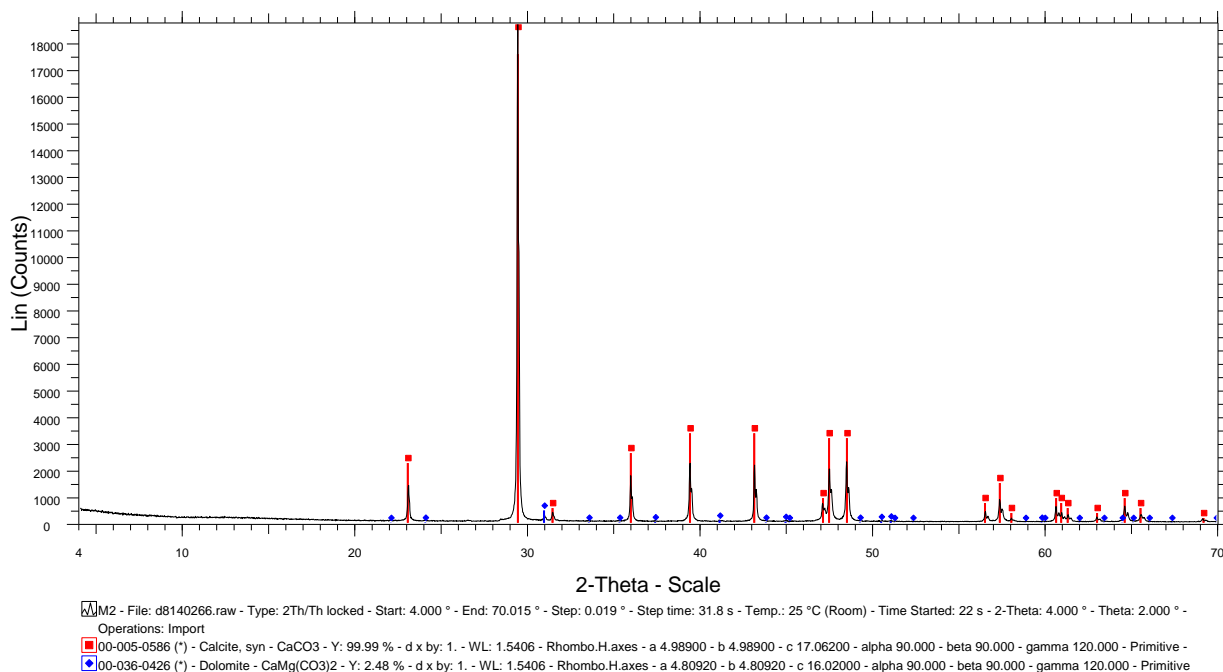




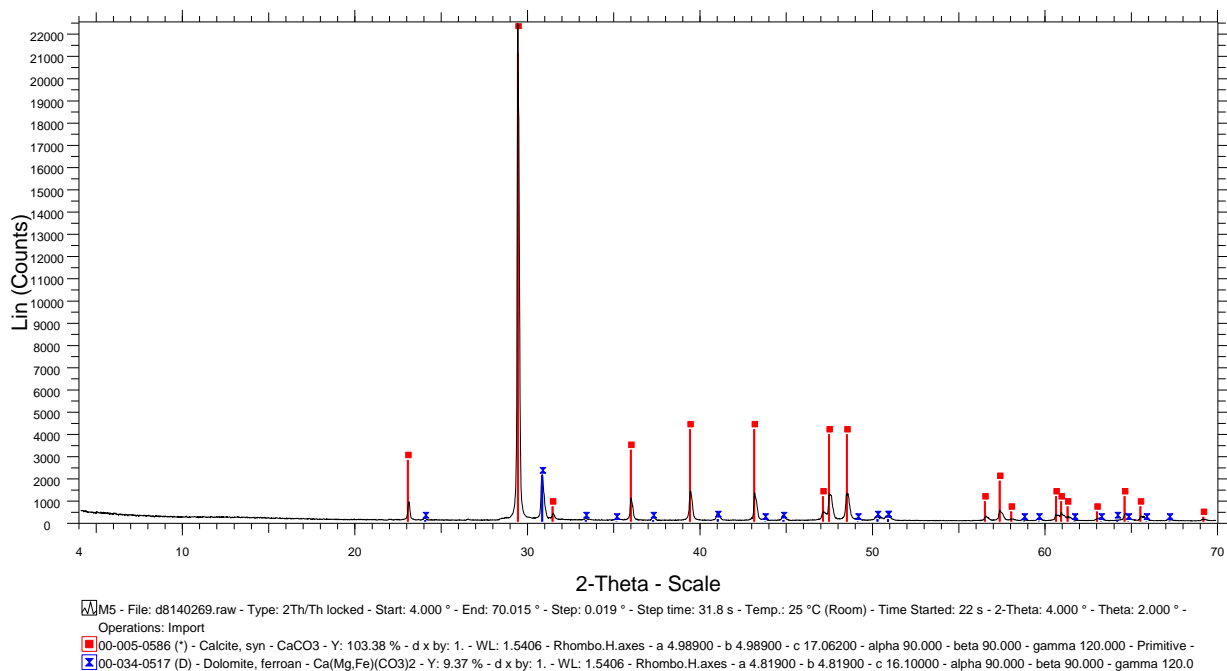
**Εικόνα 5.18:**Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος M4. Εναλλαγές μικρίτη και σπαρίτη. (XNicols)



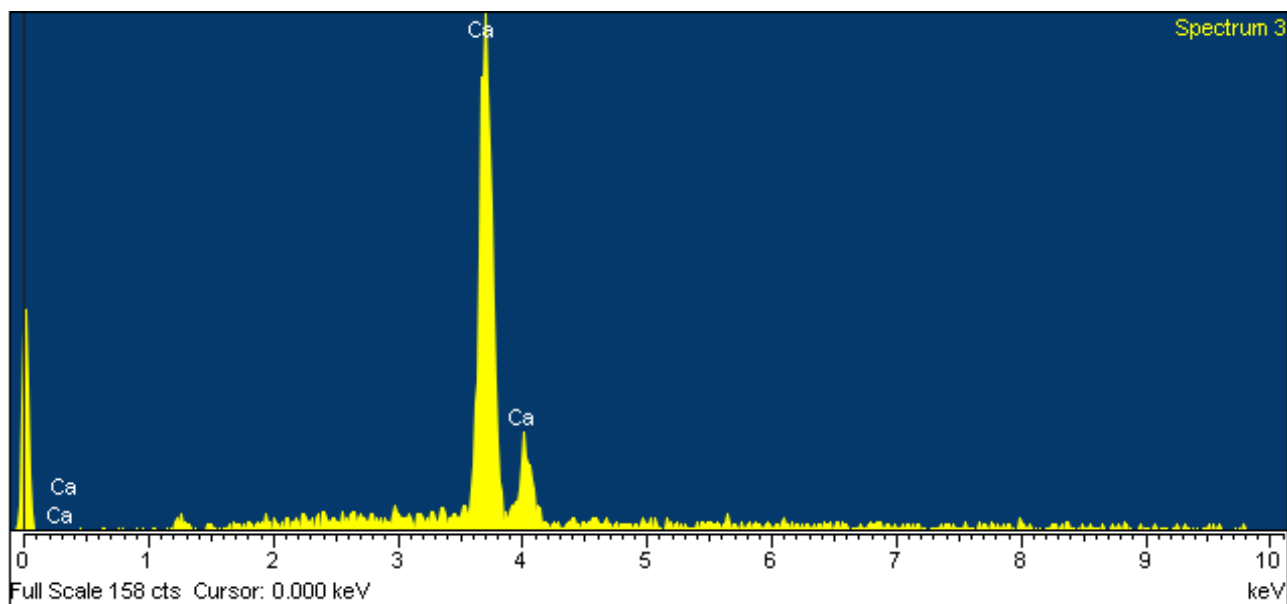
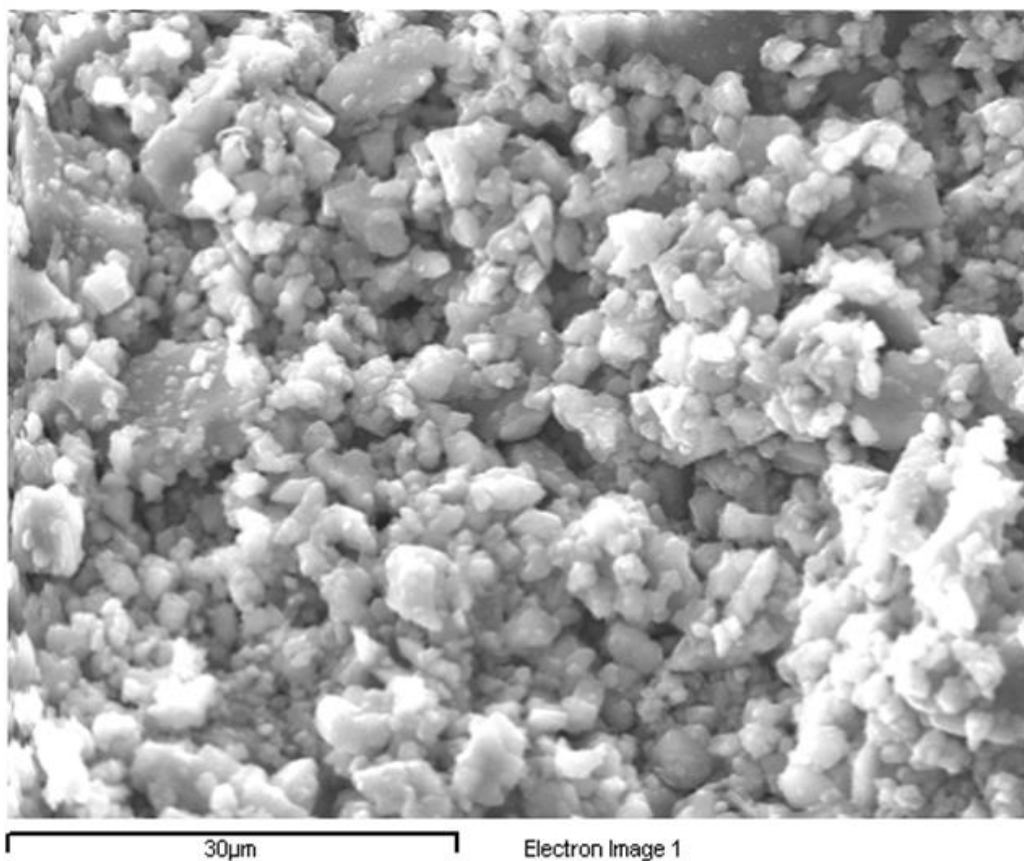
**Εικόνα 5.19:**Μικροφωτογραφία λεπτής τομής του δείγματος M2. Διακρίνονται ίχνη απολιθωμάτων πληρούμενα με σπαρίτη. (X Nicols).



**Διάγραμμα 5.3:** Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος M2, με XRD

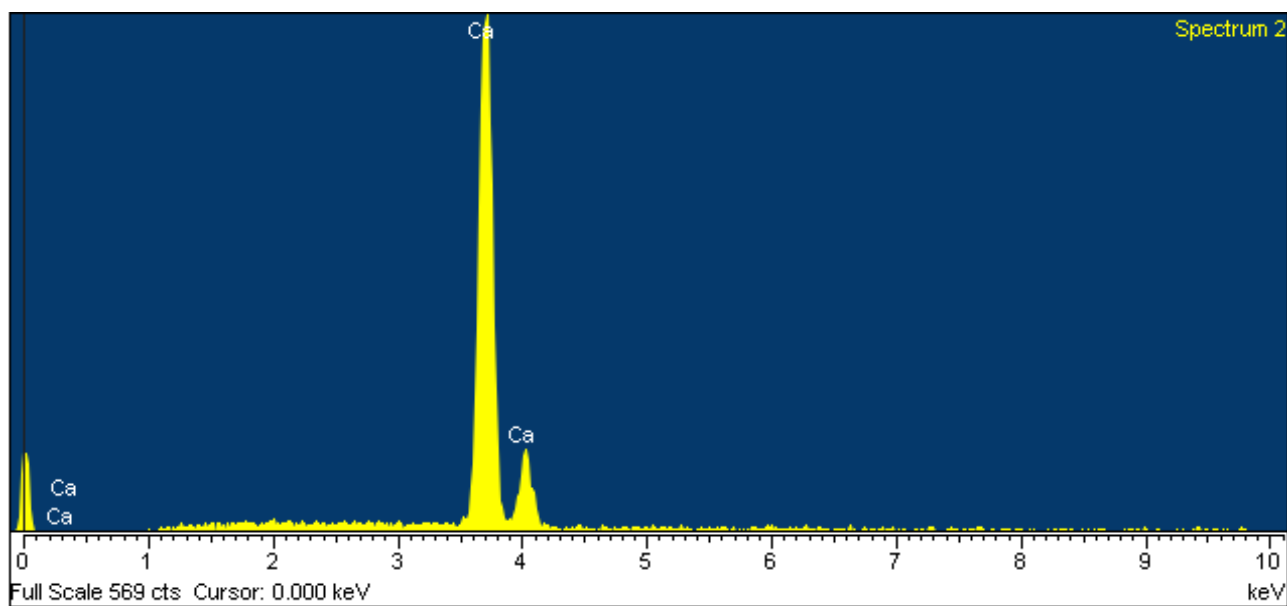
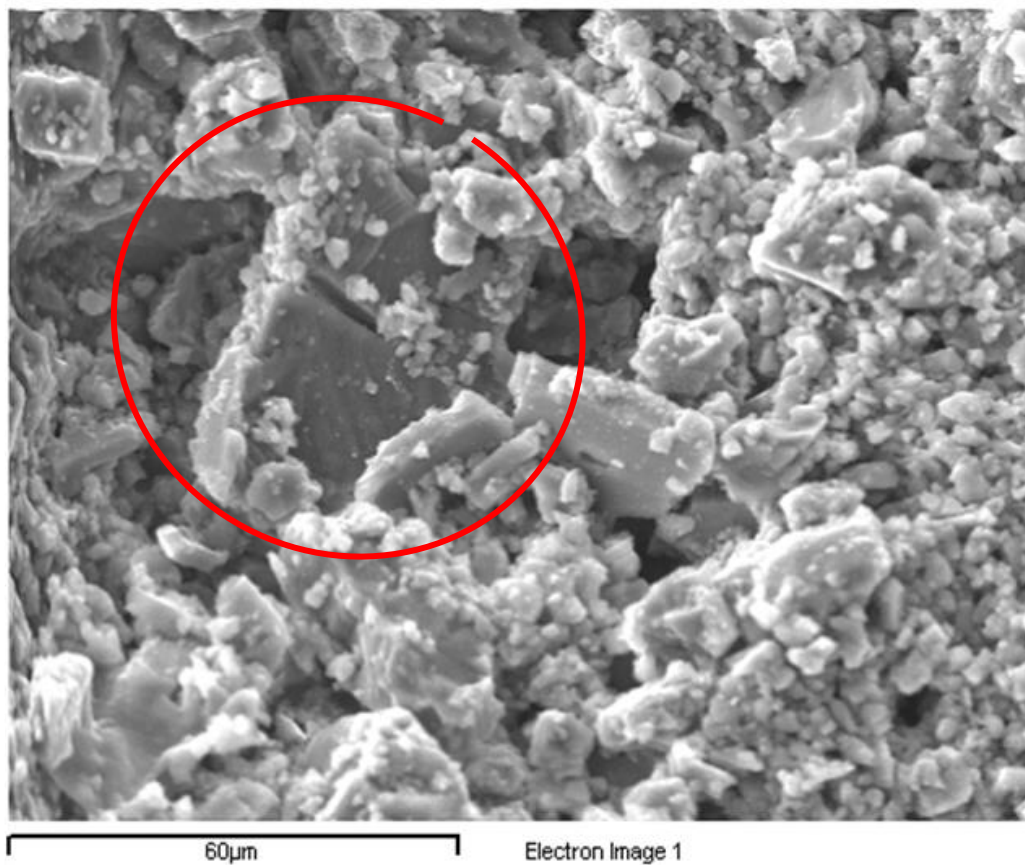


**Διάγραμμα 5.4:** Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση δείγματος M5, με XRD



**Εικόνα 5.20:** Μικροφωτογραφία SEM. Δείγμα M2. Μικριτικός ασβεστίτης και αντίστοιχο φάσμα ποιοτικής στοιχειακής χημικής ανάλυσης





**Εικόνα 5.21:**Μικροφωτογραφία SEM. Δείγμα M5. Πελοιειδή διάκενα πληρούμενα από αδροκοκκώδη σπαρίτη και αντίστοιχο φάσμα ποιοτικής στοιχειακής χημικής ανάλυσης

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### 6.1 Απώλεια πύρωσης (LOI)

Η απώλεια πύρωσης LOI (Lose of Ignition) αποτελεί την επί τοις % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους μετά από πύρωση του δείγματος στους 1050°C για 3 ώρες. Η απώλεια πύρωσης δηλαδή δείχνει την έκταση της ενυδάτωσης και την ανθρακοποίηση του ελεύθερου CaO και MgO.



**Εικόνα 6.1:** Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου Πετρολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Μετά την ξήρανση των δειγμάτων για να φύγει η υγρασία τους ζυγίζεται ποσότητα περίπου 5 gr η οποία τοποθετείται σε ειδικές πορσελάνινες πυρίμαχες κάψες. Ζυγίζεται το μεικτό βάρος του δείγματος με την κάψα και στη συνέχεια τοποθετούνται σε κλίβανο.

Αρχικά τα δείγματα ψήνονται στου 550 °C διαδικασία η οποία είναι απαραίτητη γιατί σε αυτή τη θερμοκρασία αποβάλλονται τα αργιλικά συστατικά και το οργανικό υλικό που ενδέχεται να έχουν τα δείγματά μας.

Μετά από τη διαδικασία αυτή τα δείγματα ζυγίζονται και επανατοποθετούνται στον κλίβανο στους 1050 °C για 3 ώρες.

Τέλος η απώλεια πύρωσης % υπολογίζεται ως προς το βάρος του δείγματος μετά την καύση του στους 550°C και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

### 6.1.1 Αποτελέσματα.

**Πίνακας 6.1:** Αποτελέσματα που εξήχθηκαν από την έψηση των έντεκα δειγμάτων – Απώλεια Πύρωσης

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΑΨΑ	ΚΑΨΑ & ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡΧΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	Βάρος (gr)				
				550 °C	ΔΕΙΓΜΑ ΣΤΟΥΣ 550 οC	1050 °C	ΤΕΛΙΚΟ ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΩΛΕΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ %
Π1	33,4066	37,8659	4,4593	37,8358	4,4292	35,8964	1,9394	43,79
Π2	34,051	38,4438	4,3928	38,4278	4,3768	36,5393	1,8885	43,15
Π3	19,3525	23,8211	4,4686	23,8062	4,4537	21,8644	1,9418	43,60
Π4	29,2084	33,6404	4,432	33,6238	4,4154	31,7007	1,9231	43,55
Π5	16,4478	20,9667	4,5189	20,9512	4,5034	18,9967	1,9545	43,40
Π6	29,2361	33,9719	4,7358	33,9575	4,7214	31,9081	2,0494	43,41
M1	36,2285	40,8704	4,6419	40,8585	4,63	38,8574	2,0011	43,22
M2	29,2723	34,0008	4,7285	33,9884	4,7161	31,9488	2,0396	43,25
M3	33,152	38,0116	4,8596	37,999	4,847	35,9096	2,0894	43,11
M4	16,2096	20,8313	4,6217	20,8231	4,6135	18,8256	1,9975	43,30
M5	36,5924	40,8609	4,2685	40,8383	4,2459	38,9789	1,8594	43,79

- Αρχικά παρατηρούμε ότι μετά από καύση στους 550 °C δεν έχουμε απώλεια βάρους πράγμα που σημαίνει ότι τα δείγματά μας δεν περιέχουν αργιλικά συστατικά.
- Η τιμή της απώλειας πύρωσης για όλα τα δείγματα κυμαίνεται στο 43% ποσοστό που μας δείχνει ότι το πέτρωμα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη. Για δείγματα που αποτελούνται καθαρά από ασβεστίτη η τιμή της απώλειας πύρωσης θα ήταν 45%.

## 6.2 Ασβεστιμετρία

### 6.2.1. Θεωρία

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) με το ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin (εικ. 25) (βάσει τυποποίησης NORMAL 1998) είναι ένας σταθμικός προσδιορισμός .

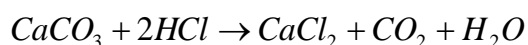


Εικόνα 6.2: Ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin

Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης στηρίζονται στην επίδραση ενός αντιδραστηρίου σε γνωστή ποσότητα του δείγματος η οποία έχει σαν αποτέλεσμα είτε:

- Το σχηματισμό μιας ουσίας που περιέχει το προς προσδιορισμό συστατικό είτε
- Μιας ουσίας που είναι γνωστή η στοιχειομετρική της σχέση με το προσδιοριζόμενο συστατικό.

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη λοιπόν στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του  $\text{CO}_2$  που εκλύεται από την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος στο δείγμα σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



## 6.2.2 Όργανα – Αντιδραστήρια

1. Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frühling
2. HCl οξύ 1:3
3. Πρότυπο δείγμα ασβεστόλιθου (ή και πρότυπο δολομίτη στην περίπτωση που τα δείγματα προς ανάλυση περιέχουν και δολομίτη)

## 6.2.3 Πειραματική διαδικασία

- Ποσότητα από το δείγμα 0,6-0,7 gr (έως 1 gr σε περιπτώσεις χαμηλών αναμενόμενων περιεκτικοτήτων σε ανθρακικό συστατικό) μεταφέρεται στην κωνική φιάλη του ασβεστίμετρου μαζί με δοκιμαστικό κυλινδρικό σωλήνα που περιέχει διάλυμα HCl 1:3.
- Η φιάλη κλείνει με το πώμα του οργάνου και προτού ανακινήθει κλείνει και η στρόφιγγα ώστε να παρεμποδιστεί η διαφυγή του εκλυόμενου αερίου στην ατμόσφαιρα. Η φιάλη ανακινείται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση του οξέος με το δείγμα.
- Το αέριο που εκλύεται εκτοπίζει τη στήλη του κόκκινου διαλύματος (ελαφρά οξινισμένο διάλυμα νερού με μερικές σταγόνες HCl και την προσθήκη δείκτη ερυθρού του μεθυλίου).
- Αφού εξισορροπηθεί η πίεση μέσα στη στήλη με την ατμοσφαιρική, καταγράφεται η ένδειξη από τη βαθμονομημένη κλίμακα του οργάνου, που αντιστοιχεί στον όγκο (σε ml) του αερίου που εκλύθηκε κατά την αντίδραση.
- Παράλληλα με τα άγνωστα δείγματα, μετράται πρότυπο δείγμα ασβεστόλιθου, στην προκειμένη περίπτωση περιεκτικότητας 99,01% σε  $\text{CaCO}_3$  (43,56%  $\text{CO}_2$ ) για να υπολογιστεί ένας συντελεστής διόρθωσης (για τη βαθμονόμηση του οργάνου) ενώ επίσης καταγράφονται η πίεση και η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος για την αναγωγή του εκλυόμενου όγκου  $\text{CO}_2$  σε Κ.Σ..
- Η τάση ατμών του νερού  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  απαιτείται προκειμένου να βρούμε την τάση  $P_{\text{CO}_2}$  και για δεδομένη θερμοκρασία και δίνεται από πίνακα.
- Συνίσταται η μέτρηση παραπάνω του ενός προτύπου όταν πρόκειται να μετρηθούν πάνω από πέντε δείγματα.
- Από το ποσοστό επί τοις εκατό σε  $\text{CO}_2$  που προσδιορίζεται μετά τις απαραίτητες διορθώσεις ως προς τα πρότυπα και τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος, υπολογίζεται στοιχειομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε  $\text{CaCO}_3$ .



## 6.2.4 Υπολογισμοί

Αρχικά υπολογίζεται το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος του CO<sub>2</sub> που εκλύεται από κάθε δείγμα για να αναχθεί στη συνέχεια, σε ποσοστό επί τοις εκατό σε ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα.

Ο υπολογισμός γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- Μετατροπή του όγκου του CO<sub>2</sub> που μετράται σε όγκο σε κανονικές συνθήκες.

$$V_{K.Σ.} = [(P - P_{H_2O}) * (\text{ένδειξη}) * 273] / [(273 + \theta) * 760]$$

- Η περιεκτικότητα Π% του προτύπου σε CO<sub>2</sub> είναι:

$$\Pi\% = [\text{ένδειξη}] / [\text{μάζα}] * 0,196$$

όπου  $0,196 = M.B.CO_2 / 22400 * 100$

- Μετατροπή του όγκου του CO<sub>2</sub> σε γραμμάρια CO<sub>2</sub>

$$\text{Τα } 22400 \text{ ml CO}_2 \text{ σε Κ.Σ.} \rightarrow 44 \text{ gr CO}_2$$

$$\text{Τα } V_{K.Σ.} \text{ ml CO}_2 \rightarrow \boxed{\frac{44 * V_{K.Σ.}}{22400}} \text{ gr CO}_2$$

- Ο συντελεστής διόρθωσης είναι:  $\Sigma\Delta = 43,56 / \Pi\%$
- Στην περίπτωση που υπεισέρχονται περισσότερα από 1 πρότυπα θα πρέπει να προσδιοριστεί η μέση τιμή των προτύπων και βάσει αυτής να γίνει διόρθωση των αντίστοιχων τιμών για τα άγνωστα δείγματα.
- Από τις διορθωμένες περιεκτικότητες του δείγματος σε CO<sub>2</sub> και τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε CaCO<sub>3</sub>. Δεδομένου ότι 1 gr CO<sub>2</sub> αντιστοιχούν 2,273 gr CaCO<sub>3</sub>, το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστίτη(%) είναι: **Ασβεστίτης (%) =  $V_{CO_2} * 0,196 * \Sigma\Delta / M$**

### 6.2.5 Αποτελέσματα

Οι υπολογισμοί και τα αποτελέσματα της ασβεστομετρίας παρατίθενται στον Πίνακα 6.2:

**Πίνακας 6.2:** Πίνακας αποτελεσμάτων Ασβεστομετρίας

Δείγμα	Βάρος δείγματος (gr)	P (mmHg)	T (°C)	PH <sub>2</sub> O	VCO <sub>2</sub> total (ml) (ένδειξη οργάνου)	VCO <sub>2</sub> ασβεστ. ΚΣ ( ml)	% CO <sub>2</sub> std ασβεστ.	% CO <sub>2</sub> ασβεστ.	Ασβεστί της %
Πρότυπο Cc-1	0,6829	758	21,5	24,472	175,5	157,02	45,07	43,56	99,01
Πρότυπο Cc-2	0,6759	758	21,5	24,472	163	145,84	42,29	43,56	99,01
P1	0,6275	758	21,5	24,472	151,5	135,55	43,68	42,22	95,97
P2	0,6626	758	21,5	24,472	162,5	145,39	43,68	42,89	97,49
P3	0,6697	758	21,5	24,472	166,5	148,97	43,68	43,48	98,83
P4	0,6777	758	21,5	24,472	163	145,84	43,68	42,06	95,61
P5	0,6820	758	21,5	24,472	165	147,63	43,68	42,31	96,17
P6	0,6390	758	21,5	24,472	154	137,78	43,68	42,15	95,80
M1	0,6764	758	21,5	24,472	167,5	149,86	43,68	43,31	98,44
M2	0,6497	758	21,5	24,472	164	146,73	43,68	44,14	98,73
M3	0,6463	758	21,5	24,472	157,5	140,92	43,68	42,62	96,87
M4	0,6626	758	21,5	24,472	164	146,73	43,68	43,28	98,39
M5	0,6814	758	21,5	24,472	164,5	147,18	43,68	42,22	95,96

- Παρατηρείται πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη με τιμές πάνω από 95%. Κάποια δείγματα μάλιστα εμφανίζουν τιμές πάνω από 98%.
- Το πέτρωμα χαρακτηρίζεται υψηλής καθαρότητας λόγω τις υψηλής περιεκτικότητάς του σε ασβεστίτη.

## 6.3 Αδιάλυτο υπόλοιπο.

### 6.3.1. Περιγραφή της μεθόδου

Αρχικά ζυγίζονται 30 gr δείγματος τα οποία τοποθετούνται σε δοχείο ζέσεως στα οποία προσθέτουμε HCL 1:3. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε υδατόλουτρο, το μείγμα αναδεύεται έως ότου το ανθρακικό ασβέστιο αντιδράσει πλήρως με το HCL. Στη συνέχεια γίνεται διήθηση του αδιάλυτου υπολοίπου και το διηθητικό χαρτί τοποθετείται στους 60 °C. Αφού το αδιάλυτο υπόλοιπο έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε ξηραντήρα ζυγίζεται. Η διαφορά βάρους σε ποσοστό επί τοις % αποτελεί το αδιάλυτο υπόλοιπο του ασβεστόλιθου.

### 6.3.2 Αποτελέσματα.

**Πίνακας 6.3 :** Αποτελέσματα Αδιάλυτου Υπολείμματος.

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΟΥ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΤΙΚΟΥ (gr)	ΒΑΡΟΣ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ (gr)	ΑΔΙΑΛΥΤΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ %
M1	29,8132	1,1745	1,2463	0,0718	0,24
M2	28,1824	1,1879	1,3273	0,1394	0,49
M3	28,7631	1,1968	1,3691	0,1723	0,60
M4	28,4751	1,1924	1,2711	0,0787	0,28
M5	29,2847	1,184	1,3338	0,1498	0,51
Π1	28,0684	0,7712	1,03	0,2588	0,92
Π2	28,4406	0,7702	1,0524	0,2822	0,99
Π3	28,7677	0,7728	0,9315	0,1587	0,55
Π4	28,4094	0,7663	0,8838	0,1175	0,41
Π5	28,884	0,773	0,9568	0,1838	0,64
Π6	28,8187	0,7821	0,9301	0,148	0,51

- Τα αποτελέσματα του αδιάλυτου υπολοίπου μας δίνουν τιμές κάτω από 1% το οποίο είναι το όριο.
- Τα προϊόντα εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές λόγω του ότι μολύνονται κατά την μεταφορά και την επεξεργασία τους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### **7.1 Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο ακτίνων laser.**

Για επαλήθευση της κοκκομετρικής κατανομής που εξήχθηκε από τα αποτελέσματα της εν υγρώ κοσκίνισης πραγματοποιήθηκε και κοκκομετρική ανάλυση του ιδίου δείγματος με την μέθοδο κοκκομετρικού αναλυτή ακτίνων Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αυτή η μέθοδος έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και στηρίζεται στη σκέδαση ακτίνων laser επί τεμαχιδίων διαφορετικού όγκου και δίδει την αντίστοιχη διάμετρο  $dn$ . Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι είναι γρήγορη και αρκετά ακριβής ενώ το μειονέκτημα της είναι ότι η περιοχή μεγέθους που μπορεί να μετρήσει είναι από  $1.000\mu m - 0,1\mu m$  έτσι προορίζεται κυρίως για λεπτόκοκκα υλικά (Σταμπολιάδης, 2008).



**Εικόνα 7.1:** Κοκκομετρικός αναλυτής Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι:

- α) Οπτική μονάδα μέτρησης η οποία περιλαμβάνει
  - Πομπό, που περιλαμβάνει τη πηγή του Laser

- Δέκτη, που περιλαμβάνει τον ανιχνευτή
- Το κελί μέτρησης
- Φακό

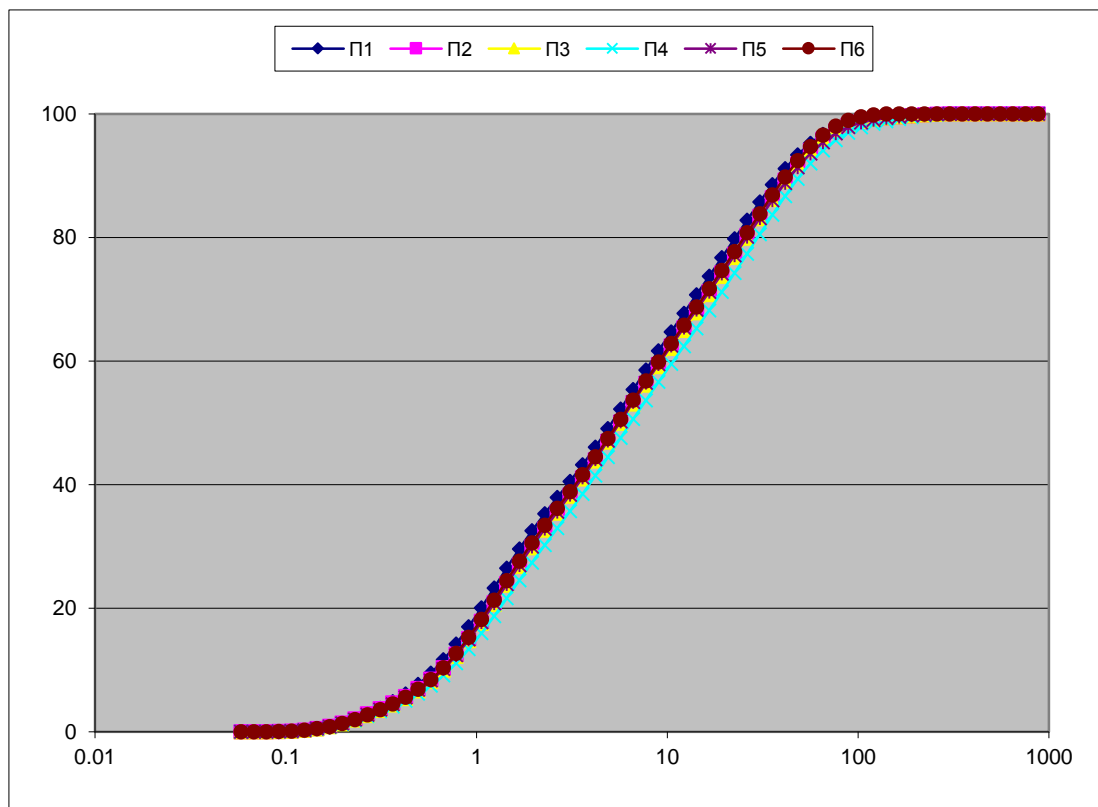
β) Μονάδα αιώρησης του δείγματος

Στη μονάδα αυτή αναδεύεται το προς εξέταση υλικό μέσα σε νερό ή αλκοόλη. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων των κόκκων. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης το αιώρημα με τη βοήθεια αντλίας κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής.

γ) Καταγραφικό μηχανήμα και λειτουργικό πρόγραμμα.

### 7.1.1 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης.

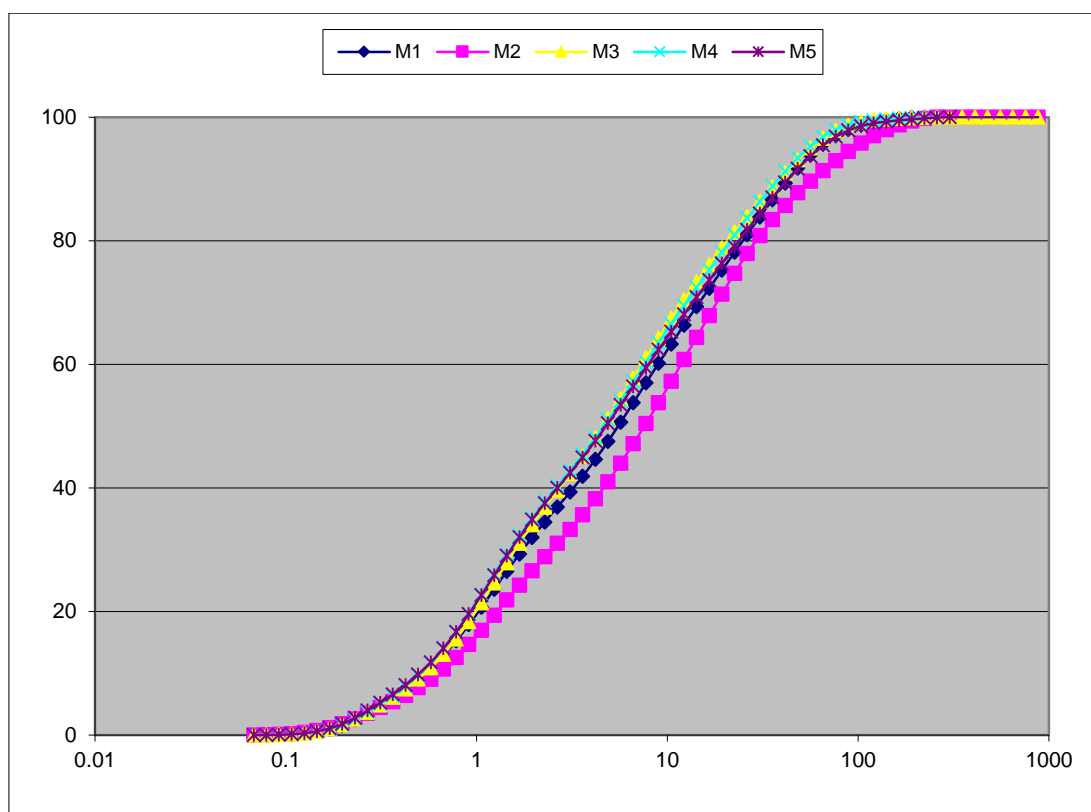
Για τα δείγματα Π1,Π2,Π3,Π4,Π5,Π6, έχουμε τα εξής αποτελέσματα:



**Διάγραμμα 7.1 :** Κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων, συναρτήσεως του βάρους των κόκκων (%) όπως προέκυψε από την ανάλυση με ακτίνες Laser

Στο διάγραμμα 7.1 παρατηρούμε ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους των κόκκων των δειγμάτων άρα συμπεραίνουμε ότι υπό ίδιες συνθήκες λειοτριβήσης θα αναμένουμε ίδια κοκκομετρία του πετρώματος.

Για τα δείγματα M1,M2,M3,M4,M5, έχουμε τα εξής αποτελέσματα:



**Διάγραμμα 7.2:** Κοκκομετρική κατανομή των δειγμάτων, συναρτήσεως του βάρους των κόκκων (%) όπως προέκυψε από την ανάλυση με ακτίνες Laser

Στο Διάγραμμα 7.2 παρατηρούμε ότι το δείγμα M2 εμφανίζει μεγαλύτερη κοκκομετρία και αυτό οφείλεται στο ότι λειοτριβήθηκε σε λιγότερο χρόνο.

Γενικά τα δείγματα παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους των κόκκων τους άρα συμπεραίνουμε ότι υπό ίδιες συνθήκες λειοτρίβησης θα αναμένουμε ίδια κοκκομετρία του πετρώματος. Τέλος στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η αθροιστική κατανομή των κόκκων για τα μεγέθη D10, D50, D90.

**Πίνακας 7.1:** Αθροιστική κατανομή των κόκκων για τα μεγέθη D10, D50, D90.

ΔΕΙΓΜΑ	D10 $\mu\text{m}$	D50 $\mu\text{m}$	D90 $\mu\text{m}$
M1	0.54	5.53	43.27
M2	0.63	7.58	58.23
M3	0.54	4.61	38.75
M4	0.51	4.63	38.28
M5	0.50	4.77	43.09
Π1	0.60	5.11	38.70
Π2	0.65	5.66	43.19
Π3	0.67	5.70	43.45
Π4	0.72	6.43	49.73
Π5	0.66	5.62	44.43
Π6	0.65	5.53	41.95

## 7.2 Χρωματική απόχρωση-λευκότητα.

Το χρώμα είναι ιδιότητα υψίστης σημασίας στην επιλογή ενός πληρωτικού για την μεγαλύτερη πλειονότητα των διαφόρων βιομηχανικών εφαρμογών, και στις περισσότερες περιπτώσεις το πληρωτικό θα πρέπει να είναι λευκό. Φθηνά υπόλευκα ή έγχρωμα πληρωτικά χρησιμοποιούνται σε σκούρα ή έγχρωμα προϊόντα, όπου μικρή απόκλιση στο χρώμα δεν επηρεάζει τη μορφή του προϊόντος. Για τις περισσότερες εφαρμογές βέβαια, οι λευκές ορυκτές πρώτες ύλες έχουν μεγαλύτερη προστιθέμενη αξία.

Διαφορές στις φυσικές ιδιότητες, όπως μέγεθος και σχήμα τεμαχιδίων, καθώς και τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα. Σε αυτή την ενότητα περιγράφεται η μεθοδολογία μέτρησης του χρώματος των εξεταζομένων ασβεστολιθικών πετρωμάτων, και η σύγκρισή τους με διεθνή πρότυπα (Ρεπούσκου, 2001).



**Εικόνα 7.2:** Φασματοφωτόμετρο τύπου Evans Electroselenium Limited (EEL)Εργαστηρίου Πετρολογίας Πολυτεχνείου Κρήτης

### 7.2.1 Φασματοφωτομετρία

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά την ένταση του φωτός σε μια εξαιρετικά περιορισμένη περιοχή φάσματος γνωστού μήκους κύματος. Κατά την μέτρηση του χρώματος, η προς μελέτη επιφάνεια φωτίζεται με μια παράλληλη δέσμη φωτός, που προσπίπτει συνήθως με γωνία  $45^\circ$  πάνω σε αυτήν, και το φασματοφωτόμετρο μετράει το φως που ανακλάται. Για πολλές πρακτικές εφαρμογές,



ικανοποιητικές πληροφορίες αποκτώνται με απλούστερα όργανα, με τα οποία πραγματοποιούνται περιορισμένες μετρήσεις από όλο το ορατό φάσμα.

### 7.2.2 Το σύστημα μέτρησης χρώματος, CIE.

Σήμερα η περισσότερο αποδεκτή μέθοδος μέτρησης χρώματος, είναι η μέθοδος που ορίζει η Διεθνής Ένωση Φωτισμού (International Commission on Illumination ή Commission del' Eclairage), CIE. Τρεις συντελεστές χρειάζονται να ελεγχθούν, ώστε να οριστούν αποδεκτές αριθμητικές τιμές ενός χρώματος. Ο πρώτος είναι ο φωτισμός. Μερικά χρώματα φαίνονται όμοια κάτω από κάποιον φωτισμό, αλλά διαφέρουν κάτω από άλλο φωτισμό (μεταμερισμός). Επομένως είναι απαραίτητο να ορισθεί η πηγή φωτός που χρησιμοποιείται.

Η Διεθνής Ένωση Φωτισμού, έχει ορίσει μερικές πρότυπες πηγές φωτός οι οποίες είναι (Billmeyer & Saltzman, 1981) :

- Η πηγή φωτός C, που αντιστοιχεί σε φως ενός συννεφιασμένου καλοκαιρινού ουρανού, και ανταποκρίνεται σε χρώμα που προέρχεται από θερμοκρασία 6744°K.
- Η πηγή φωτός A, που αντιπροσωπεύει το φως μιας λάμπας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου, θερμοκρασίας 2854°K.
- Η πηγή φωτός D65, που αντιστοιχεί σε φυσικό φως ημέρας, και προέρχεται από πηγή θερμοκρασίας 6500°K.

Ο δεύτερος συντελεστής που χρειάζεται να ορισθεί είναι ο παρατηρητής, (observer). Το 1931 η CIE, καθόρισε τον πρότυπο παρατηρητή που βασίζεται στην ικανότητα παρατήρησης του μέσου οφθαλμού ενός ανθρώπου. Η παρατήρηση αυτή γίνεται από την περιοχή του κέντρου του αμφιβληστροειδούς χιτώνα και καλύπτει 2<sup>0</sup> της όρασης, και είναι προσαρμοσμένη σε όλα τα όργανα μέτρησης του χρώματος, και αναφέρεται ως 1931 2<sup>0</sup> πρότυπος παρατηρητής.

Ο τρίτος συντελεστής για τον ορισμό του χρώματος είναι η γεωμετρία της πηγής φωτός και του πρότυπου παρατηρητή. Η CIE συνιστά την διάταξη 45°/0°.

Το βασικό τμήμα του οργάνου μέτρησης του χρώματος σύμφωνα με το σύστημα CIE, είναι το χρωματόμετρο. Αυτό μετρά την ανακλαστικότητα της επιφάνειας ενός δείγματος σε τρία συγκεκριμένα μήκη κύματος. Χρησιμοποιώντας τα βασικά χρώματα

του κόκκινου (700 nm), πράσινου (556 nm), και μπλε (436 nm), οποιοδήποτε χρώμα μπορεί να ορισθεί. Αυτά τα βασικά χρώματα έχουν φασματικές κατανομές και οι τιμές ανάκλασης τους για δοθέν δείγμα μπορούν να υπολογιστούν μαθηματικά από την πλήρη φασματοφωτομετρική καμπύλη.

Οι τιμές ονομάζονται τριχρωματικοί συντελεστές και αναφέρονται ως X, Y και Z. Ο τριχρωματικός συντελεστής (Y), είναι σταθερός, και ο CIE 1931 πρότυπος παρατηρητής αποκρίνεται με τον ίδιο τρόπο, όπως το μάτι θα αποκρινόταν σε φωτεινότητα χρώματος, ανεξάρτητα από τη χροιά (hue) και την απόχρωση (chroma) του χρώματος. Γι αυτό το λόγο ο συντελεστής «Y» χρησιμοποιείται για να ορίσει τη λευκότητα των ορυκτών κόνεων.

Το 1976 η CIE όρισε μία πιο πλήρη σειρά παραμέτρων για να περιγράψει το χρώμα. Οι παράμετροι αυτοί περιλαμβάνουν:

- Το δείκτη  $L^*$  (lightness), που αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα σε μια κλίμακα από 0 (μαύρο) έως 100 (τέλειο λευκό).
- Το δείκτη  $a^*$ , που ορίζει το βαθμό ερυθρού εάν έχει θετική τιμή ή το βαθμό πρασίνου εάν έχει αρνητική.
- Το δείκτη  $b^*$ , που ορίζει το βαθμό κίτρινου εάν η τιμή του είναι θετική ή το βαθμό κυανού εάν η τιμή του είναι αρνητική.

Οι CIELAB τιμές υπολογίζονται από τις ενδείξεις του κόκκινου, πράσινου και μπλε φίλτρου του χρωματόμετρου και είναι οι πιο κατάλληλοι για την περιγραφή των σχεδόν λευκών δειγμάτων.

Άλλοι δείκτες λευκότητας που έχουν ορισθεί είναι :

- Ο δείκτης λευκότητας (whiteness index) όπως ορίζεται στις προδιαγραφές ASTM E313 – 73.
- Η «μπλε» ανάκλαση που αναφέρεται στην μέθοδο TAPPI - T425m-48, και είναι η ανάκλαση λευκής επιφάνειας, όταν φωτίζεται με μπλε φως συγκεκριμένης φασματικής απόκρισης από πρότυπη πηγή φωτός «A». Σε αυτή την περίπτωση αυτή η «μπλε ανάκλαση» ονομάζεται φωτεινότητα χάρτου «paper brightness».

Οι βρετανικές προδιαγραφές BS 3900: part D10:1986, που περιγράφουν τη διαφορά χρώματος στις χρωστικές ουσίες, και προτείνουν ένα δείκτη που αναφέρεται σαν

$\Delta E^*_{ab}$ . Αυτός είναι ένας χρήσιμος δείκτης, που περιγράφει τη διαφορά χρώματος μεταξύ του δείγματος και του τέλειου λευκού, χρησιμοποιώντας τις τιμές των  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ . Οι τιμές του τέλειου λευκού είναι:  $L^*=100$ ,  $a^*=0$  και  $b^*=0$ .

Όλοι οι μαθηματικοί τύποι για τον υπολογισμό των διαφορών δεικτών δίνονται πιο κάτω:

- $a^* = 500 [ (X/X^n)^{1/3} - (Y/Y^n)^{1/3} ]$
- $b^* = 200 [ (Y/Y^n)^{1/3} - (Z/Z^n)^{1/3} ]$
- $L^* = 116 (Y/Y^n)^{1/3} - 16$
- $\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

όπου :

$X, Y$  και  $Z$  είναι οι τριχρωματικές τιμές όπως μετρούνται από το φασματοφωτόμετρο.  $X^n$ ,  $Y^n$  και  $Z^n$  είναι οι τριχρωματικές τιμές του τέλειου λευκού, για πηγή φωτός A με παρατηρητή με γωνία  $2^\circ$  και είναι 109, 83, 100 και 35, 55 αντίστοιχα.  $\Delta L^*$  η διαφορά φωτεινότητας του χρώματος του δείγματος από το τέλειο λευκό,  $\Delta a^*$  η διαφορά του δείκτη  $a^*$  του δείγματος από το δείκτη  $a^*$  του τέλειου λευκού και  $\Delta b^*$  διαφορά του δείκτη  $b^*$  του δείγματος από το δείκτη  $b^*$  του τέλειου λευκού.

### 7.2.3. Μεθοδολογία-Αποτελέσματα

Οι μετρήσεις χρώματος έγιναν χρησιμοποιώντας ένα «abridged» φασματοφωτόμετρο ανάκλασης, τύπου Evans Electroselenium Limited (EEL) της εταιρείας Diffusion Systems στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Πρόκειται για φασματοφωτόμετρο ανάκλασης απλής δέσμης με γεωμετρία  $45^\circ/0^\circ$ . Η πηγή φωτός είναι ένας λαμπτήρας πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου σε θερμοκρασία  $2848^\circ\text{K}$ , η οποία αναφέρεται στο σύστημα CIE ως πηγή A. Συνοδεύεται από ένα δίσκο εννέα φίλτρων, που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος, από 426, 470, 490, 520, 550, 580, 600 και 684nm. Ένας άλλος δίσκος φίλτρων, περιέχει τα τριχρωματικά φίλτρα X, Y και Z, και έτσι το όργανο λειτουργεί ως χρωματόμετρο.

Το φασματόμετρο συνοδεύεται από ένα λευκό εφυαλωμένο πλακίδιο, βαθμονομημένο σε σχέση με το τέλειο λευκό από την British Ceram LTD (Ρεπούσκου, 2001).

**Πίνακας 7.2:** Τιμές ανάκλασης του λευκού πρότυπου πλακιδίου βαθμονομημένο από την British Ceramltd, σε σχέση με το τέλειο διαχυτικό λευκό

Τριχρωματικές Τιμές	Ανάκλαση %
X	96,6
Y	88,01
Z	30,66

Για όλα τα δείγματα μετρήθηκαν οι τριχρωματικές τιμές X, Y, και Z, και υπολογίσθηκαν οι δείκτες  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , καθώς επίσης και η διαφορά τους  $\Delta E^*ab$  σε σχέση με το τέλειο λευκό, του οποίου οι τιμές του είναι  $L^* = 100$ ,  $a^* = 0$ ,  $b^* = 0$ .

**Πίνακας 7.3:** Αποτελέσματα Χρωματικής απόχρωσης – λευκότητας.

ΔΕΙΓΜΑ	X	Y	Z	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$\Delta E^*ab$
M1	97,73	88,90	29,57	0,15	4,22	95,52	6,14
M2	98,50	89,63	30,60	0,09	2,58	95,84	4,89
M3	101,1	93,60	32,43	-2,68	1,66	97,47	4,047
M4	104,97	95,27	33,03	0,52	1,63	98,14	2,53
M5	97,73	88,90	29,57	0,15	4,22	95,52	6,15
Π1	93,13	84,67	29,10	0,24	2,12	93,74	6,61
Π2	99,70	90,83	31,53	-0,10	1,53	96,34	3,97
Π3	99,33	89,90	30,27	0,96	3,47	95,95	5,41
Π4	98,67	88,73	29,53	1,96	4,17	95,47	6,47
Π5	96,17	87,27	29,53	0,53	3,11	94,85	6,04
Π6	97,03	87,83	29,40	0,92	3,81	95,09	6,28

- Ο δείκτης  $L^*$  για όλα τα δείγματα εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές (>95%)
- Τα δείγματα με την υψηλότερη τιμή είναι τα M3, M4 γεγονός αναμενόμενο καθώς πρόκειται για τα δείγματα της κατηγορίας των λεπτοκρυσταλλικών μαρμάρων.

## 7.3 Προσδιορισμός ελαιοαπορροφητικότητας

### 7.3.1 Γενικά

Ως ελαιοαπορροφητικότητα ορίζεται το ελάχιστο ποσοστό ελαίου που απαιτείται για το σχηματισμό μιας ομογενούς πλαστικής πάστας η οποία δεν σπάει ή ρηγματώνεται κατά τη διάρκεια μάλαξης. Η τιμή αυτή δίνει μια ένδειξη του ποσοστού των κενών μεταξύ των σωματιδίων, και της διαβάθμισης των σωματιδίων. Μικρά και ομοιόμορφα μεγέθη σωματιδίων, οδηγούν σε υψηλότερη ελαιοαπορροφητικότητα από ότι τα σωματίδια που έχουν ευρύ φάσμα μεγεθών. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο όγκο κενών, που προκύπτει από τη συσσώρευση των μικρών και ομοιόμορφων σωματιδίων.

Σύμφωνα με τους Bessey και Lammiman (1955), η τελική ποσότητα ελαίου που απαιτείται για να σχηματιστεί μια ομογενής πάστα περιλαμβάνει:

- Την ποσότητα που απαιτείται να υγράνει τις επιφάνειες των σωματιδίων.
- Την ποσότητα που απαιτείται να πληρώσει κάθε προσιτό κενό ή ρωγμή μέσα στα σωματίδια.
- Την ποσότητα που απαιτείται να γεμίσει τα κενά μεταξύ έλαιο-βρεχθέντων σωματιδίων, όταν αυτά είναι πυκνά συσσωρευμένα.

Κατά συνέπεια η τιμή της ελαιοαπορροφητικότητας είναι μια συνάρτηση του όγκου των κενών, και του ποσοστού του ελαίου που προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων.



**Εικόνα 7.3:** Μέθοδος μέτρησης ελαιοαπορροφητικότητας

### 7.3.2 Μεθοδολογία -Αποτελέσματα

Χρησιμοποιήθηκε ωμό λινέλαιο. Η μάζα του δείγματος ήταν 10.00 gr. Η ελαιοαπορροφητικότητα προσδιορίστηκε σύμφωνα με τις προδιαγραφές BS3483: part B7 1974.

Στον πίνακα 7.4 παρουσιάζονται οι τιμές ελαιοαπορροφητικότητας των εξετασμένων ανθρακικών πετρωμάτων, οι οποίες συμπίπτουν μέσα στις προδιαγραφές BS3483: part B7 1974 για χρήση των εξεταζόμενων δειγμάτων ως πληρωτικά στην βιομηχανία. Ο υπολογισμός της απορρόφησης ελαίου έγινε σύμφωνα με το ISO 787/5-1980 βάση του τύπου:

$$100*(V/M)$$

Όπου:

V= ο όγκος του ελαίου που απορροφήθηκε

M= η μάζα του δείγματος

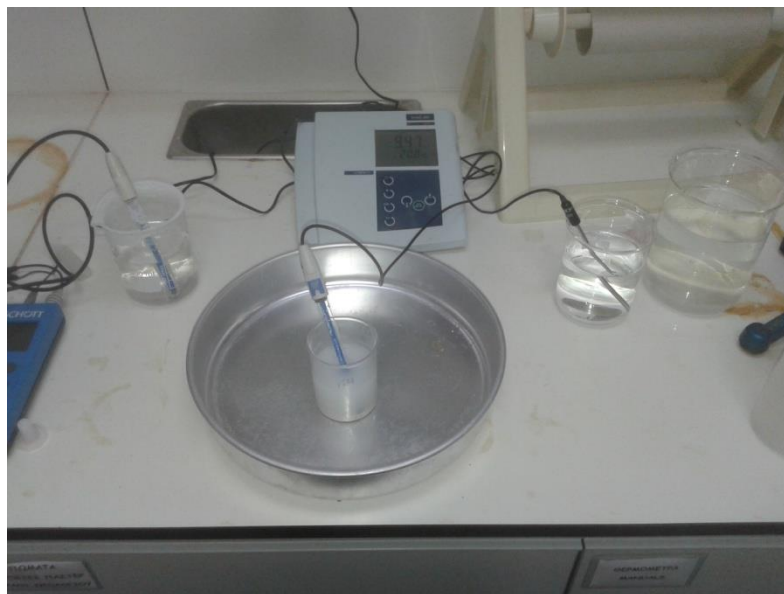
**Πίνακας 7.4:** Αποτελέσματα ελαιοαπορρόφησης.

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (gr)	ml ΛΑΔΙΟΥ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣ ΕΛΑΙΟΥ (gr ελαίου/100gr)
M1	10.21	1.5	14.7
M2	10.27	1.35	13.1
M3	10.23	1.5	14.7
M4	10.01	1.55	15.5
M5	10.58	1.7	16.01
Π1	10.19	1.75	17.2
Π2	10.5	1.65	15.7
Π3	10.27	1.65	16.1
Π4	10.08	1.35	13.4
Π5	10.36	1.55	15
Π6	10.27	1.45	14.1
BS3483	-	-	10-22

- Παρατηρούμε ότι οι τιμές της απορρόφησης ελαίου για όλα τα δείγματα κυμαίνονται μέσα στα όρια των προδιαγραφών.

## 7.4 Μέτρηση pH υδατικού αιωρήματος

Η μέτρηση του pH γίνεται για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο νερό, όταν ένα δείγμα υπό μορφή σκόνης διασπείρεται μέσα σε αυτό. Με τη μέτρηση αυτή μπορεί να καθοριστεί εάν ένα υλικό είναι αλκαλικό ή όξινο, και ανάλογα εάν μπορεί να αντιδράσει με το μέσο στο οποίο πρόκειται να ενσωματωθεί, όπως είναι για παράδειγμα τα υδατοδιαλυτά χρώματα.



Εικόνα 7.4: Ηλεκτρονικό pH-μετρο

### 7.4.1 Μεθοδολογία-Αποτελέσματα

Η μέτρηση του pH ακολουθεί τη μέθοδο που περιγράφεται στις προδιαγραφές B.S. 3483: part C4 (1974). Η μέτρηση έγινε με pH-μετρο τύπου Crison, με αιώρημα κονιοποιημένου δείγματος 10% σε απιονισμένο νερό (10gr δείγματος σε 100 ml νερού). Οι μετρήσεις έγιναν σε όλα τα δείγματα δύο φορές και σημειώθηκε ο μέσος όρος.

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα pH των εξεταζόμενων ανθρακικών δειγμάτων.

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΑΡΟΣ (gr)	pH
M1	10,19	8,9
M2	10,27	9,2
M3	10,22	9,5
M4	10,16	9,1
M5	10,11	9,4
Π1	10,02	9,3
Π2	10,09	9,3
Π3	10,21	9,4
Π4	10,06	9,4
Π5	10,04	9,4
Π6	10,15	9,3



## 7.5 Περιεχόμενη υγρασία

Μικρή ποσότητα από τα έντεκα δείγματα ψήθηκε σε φούρνο με σκοπό να υπολογιστεί η ποσότητα υγρασίας που απορροφούν.

Αρχικά ζυγίζουμε τα δείγματα στη φυσική τους κατάσταση, στη συνέχεια τοποθετούνται σε φούρνο ο οποίος έχει προθερμανθεί στους 110°C. Αφού τα δείγματα ψηθούν τοποθετούνται σε ξηραντήριο μέχρι να επανέλθει η θερμοκρασία τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίζονται.

Ο υπολογισμός της περιεχόμενης υγρασίας γίνεται με βάση τον τύπο:

$$w = \frac{m1 - m2}{m2} * 100$$

Όπου m1 αρχικό βάρος και m2 τελικό βάρος.

### 7.5.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.6:

**Πίνακας 7.6:** Υπολογιζόμενη υγρασία %.

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΡΧΙΚΟ ΒΑΡΟΣ(gr)	ΒΑΡΟΣ ΣΤΟΥΣ 105°C(gr)	ΥΓΡΑΣΙΑ %
Π1	4,4593	4,4468	0,28
Π2	4,3928	4,383	0,22
Π3	4,4686	4,4623	0,14
Π4	4,432	4,4272	0,11
Π5	4,5189	4,514	0,11
Π6	4,7358	4,7302	0,12
M1	4,6419	4,6326	0,20
M2	4,7285	4,7238	0,10
M3	4,8596	4,8533	0,13
M4	4,622	4,6182	0,08
M5	4,2685	4,2638	0,11

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής Χορδακίου στο νομό Χανίων.

Σε όλα τα δείγματα έγιναν ορυκτολογικές, πετρογραφικές και χημικές αναλύσεις. Οι χημικές αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο της ασβεστιμετρίας για τον προσδιορισμό του ποσοστού σε  $\text{CaCO}_3$ , σε συνδυασμό με την απώλεια πύρωσης και τον προσδιορισμό του αδιάλυτου υπόλοιπου. Επίσης προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες τους, δηλαδή η κοκκομετρία τους, η ελαιοαπορροφητικότητα τους, το pH, και η λευκότητά τους.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που αφορούν στις φυσικές και χημικές ιδιότητες συγκρίθηκαν με ευρωπαϊκές προδιαγραφές πληρωτικών υλικών, καθώς και με τιμές ελληνικών προϊόντων.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3 η καταλληλότητα των ανθρακικών πετρωμάτων εξαρτάται από τις διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Στο πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των αναλυθέντων δειγμάτων καθώς και τιμές ιδιοτήτων διαφόρων εμπορικών προϊόντων. Καταρχήν παρουσιάζονται τα ποσοστά του  $\text{CaCO}_3$ . Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα είναι ανθρακικά πετρώματα με ποσοστό  $\text{CaCO}_3$  που κυμαίνεται από 95,61% έως 98,7%. Επομένως σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Cox et al (πιν. 3.2), χαρακτηρίζονται ως υψηλής καθαρότητας ασβεστόλιθοι. Σε όλα τα δείγματα το αδιάλυτο υπόλοιπο είναι κάτω από 1%. Επομένως τα ανθρακικά πετρώματα του λατομείου μπορούν μελλοντικά να υποστούν εκμετάλλευση για χρήσεις όπου απαιτούνται υλικά υψηλής χημικής καθαρότητας.

Επιπλέον όλες οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων των εξετασθέντων δειγμάτων εμπίπτουν στις προδιαγραφές που αναφέρονται στο κεφάλαιο 3.

Συνοψίζοντας παρατηρήθηκε ότι:

- Οι χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι πρόκειται για πέτρωμα υψηλής καθαρότητας καθώς η περιεκτικότητα σε  $\text{CaCO}_3$  εμφανίζει τιμές  $>95\%$ . Τα αποτελέσματα της απώλειας πύρωσης και του αδιάλυτου υπολοίπου επιβεβαιώνουν τον παραπάνω χαρακτηρισμό καθώς εμφανίζουν τιμές  $43\%$  και  $<1\%$  αντίστοιχα.
- Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι πρόκειται για λεπτοκρυσταλλικά μάρμαρα (M1,M3,M4) και για ασβεστόλιθους της γεωλογικής ενότητας της Τρίπολης (M2,M5).
- Οι τιμές της λευκότητας για τα λεπτοκρυσταλλικά μάρμαρα είναι αρκετά υψηλές με χαρακτηριστικό το δείγμα M4 που δίνει  $98.14\%$ . Οι ασβεστόλιθοι παρόλο που έχουν τεφρό χρώμα εμφανίζουν και αυτοί υψηλές τιμές λευκότητας. Τέλος τα προϊόντα εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές λόγω του ότι αποτελούνται και από μάρμαρα και από ασβεστόλιθους.
- Οι τιμές της λευκότητας (η οποία επηρεάζεται σημαντικά και από την κοκκομετρία) (Ρεπούσκου 2001) , προέκυψαν από την κοκκομετρία που επιτεύχθηκε με τον εργαστηριακό εξοπλισμό του Πολυτεχνείου Κρήτης που δεν μπορεί να ανταγωνιστεί τον βιομηχανικό εξοπλισμό ο οποίος επιτυγχάνει πολύ μικρότερη κοκκομετρία. Παρ' όλα αυτά οι τιμές της λευκότητας είναι πολύ υψηλές.

Για τους παραπάνω λόγους συμπεραίνουμε ότι:

- Τα έντεκα δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζουν υψηλή χημική καθαρότητα με περιεκτικότητα σε  $\text{CaCO}_3$  πάνω από  $95\%$ , στοιχείο που τα κάνει ικανά για χρήση σε διάφορες εφαρμογές.
- Οι υψηλές τιμές της λευκότητας επιτρέπουν στο πέτρωμα να χρησιμοποιείται σε όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές όπου απαιτείται λευκό χρώμα όπως στη χαρτοβιομηχανία και τη βιομηχανία χρωμάτων.
- Μετά από σύγκριση με τις τιμές των εμπορικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται για πληρωτικά υλικά (πίνακας 8.1) διαπιστώνουμε ότι το πέτρωμα είναι ικανό για χρήση στη βιομηχανία των πληρωτικών.

**Πίνακας 8.1:** Σύγκριση ιδιοτήτων δειγμάτων με προϊόντα αγοράς.

Μητρικό (Μ)										Πρόϊον (Π)						Εμπορικά Προϊόντα	
Δοκιμές	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	Ιονιανκα λκα.ε.	Μάρμαρα Διονύσου	Microfill Κ. Ζαφρανάς			
CaCO <sub>3</sub>	98,44	98,73	96,87	98,35	95,96	95,97	97,49	98,83	95,61	96,17	95,8	99	97,6	99			
Απώλεια πύρωσης %	43,22	43,24	43,1	43,3	43,79	43,79	43,15	43,6	43,55	43,4	43,1	47,34	-	44,97			
Αδιάλυτο Υπόλοιπο %	0,24	0,49	0,59	0,27	0,51	0,92	0,99	0,55	0,41	0,63	0,51	0,2	-	-			
Λευκότητα %	95,52	95,84	97,47	98,14	95,52	93,74	96,34	95,95	97,47	94,85	95,09	96	95	97,5			
Ελαιοαπορρόφηση gr ελαίου/100gr	14,7	13,1	14,7	15,5	16,01	17,2	15,7	16,1	13,4	15	14,1	22	21	9			
pH	8,9	9,2	9,5	9,1	9,4	9,3	9,3	9,4	9,4	9,4	9,3	10	-	9			
Υγρασία %	0,2	0,1	0,13	0,08	0,11	0,28	0,22	0,14	0,11	0,11	0,12	0,2	<0,05	0,2			

Κλείνοντας θα θέλαμε να προτείνουμε:

- Αρχικά τη χρήση των παραπροϊόντων του λατομείου (πεπάλη) στη βιομηχανία των πληρωτικών.
- Τέλος η ανάμειξη των δύο διαφορετικών λιθότυπων στα προϊόντα επηρεάζει σημαντικά τις τιμές της λευκότητας. Γι' αυτό το λόγο προτείνεται να πραγματοποιηθεί μελέτη για επιλεκτική εξόρυξη και αποθήκευση του πετρώματος, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η ποιότητα του προϊόντος που εμπορεύεται το λατομείο.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική

- Θεοδωρίκας Σ. (2002), *Ορυκτολογία – Πετρολογία*, Εκδόσεις Χρυσούλα Σαουλή Ο.Ε. 2η Έκδοση
- Θωμαΐδης Ε. (2009), *Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς Ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην Παρασκευή δομικών κεραμικών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
- Καλιαμπάκος, Δ. και Πετσάλας, Η. (1995), *Επίδραση της Χρήσης ανθρακικών πληρωτικών σε εφαρμογές μαλακού πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)*.
- Κατερινόπουλος Α. και Σταματάκης Μ. (1995), *Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία-Πετρολογία, Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους*, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Κορωνάιος Γ. Αιμ. Πουλάκος Ι. Γ. (2006), *Τεχνικά Υλικά*, Τόμος Ι
- Κωστάκης Γ. (1988), *Γενική Ορυκτολογία*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κωστάκης Γ. (1988), *Συστηματική Ορυκτολογία*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Λασκαρίδης Κ. (1991), *Χρήση φυσικού  $CaCO_3$  ως υλικού πλήρωσης και επικάλυψης: Σημασία – Χαρακτηριστικά – Εξετάσεις – Συγκρίσεις – Προτάσεις*, Έκδοση Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Λασκαρίδης Κ. (1996), *Ποιοτική αξιολόγηση λευκών ανθρακικών της Μακεδονίας για βιομηχανικές χρήσεις. Ορυκτός Πλούτος*.
- Μανούτσογλου Ε. (2004), *Εισαγωγή στη Γεωλογία*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Νταγκουνάκη Κ. (2001), *Ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά ανθρακικών πετρωμάτων νομού Κοζάνης και μελέτη δυνατότητας αξιοποίησής τους στην βιομηχανία*, Μεταπτυχιακή εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο.
- Παναγόπουλος Κ., Καλιαμπάκος Δ., Ραζής Γ., (1991), *Τα πληρωτικά και οι χρήσεις τους. Ορυκτός πλούτος*
- Παπαδημητρίου Α. (2011), *Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης δολομιτικού μαρμάρου ως πληρωτικό υλικό*, Διπλωματική Εργασία, Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Πομόνη Φ. (2005), *Ανθρακική ιζηματογένεση*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις.



- Ρεπούσκου, Ε. (2001), *Αξιολόγηση ανθρακικών πετρωμάτων Κρήτης για εφαρμογή ως πληρωτικά υλικά στη βιομηχανία*, Διδακτορική διατριβή,.
- Σικαλίδης Κ. (1998), *Βιομηχανικές Ανόργανες πρώτες ύλες*, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Αριστοτέλειου Πανεπιστήμιου Θεσ/νίκης
- Σταμπολιάδης Η. (2008), *Μηχανική Τεμαχιδίων*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσιραμπίδης, Α. (1996), *Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα*, Εκδ. Επιστ. Βιβλ. & Περιοδ. Θεσσαλονίκη.
- Χρηστίδης Γ. (2005), *Κοιτασματολογία Ι,ΙΙ*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Χριστοδουλίδης, Κ., (2012), *Σημειώσεις Μαθημάτων, Συνοπτικές Σημειώσεις Οπτικής στο Μάθημα Φυσική ΙΙ, Σχολής Χημικών Μηχανικών*, Αθήνα,.

## Διεθνής

- Ames J. A., Cutcliffe W. E., Macfadyen J. D. (1994), *Cement and cement raw materials*, In: *Industrial minerals and rocks*, (D. D. Carr, Senior Editor). Published by: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado
- Bourne H. L. (1994), *Glass raw materials*. In: *Industrial minerals and rocks*. (D. D. Carr, Senior Editor), Published by: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado.
- Boynton, R.S. (1980), *Chemistry and technology of lime and limestone*, 2nd edition, Wiley Interscience, New York.
- Harben P. W. (1992), *The industrial minerals handybook*. Ind. Miner. Div., Metal Bull, PLC, London.
- Kokal H. R. and Ranade M. G. (1994), *Fluxes for metallurgy*. In: *Industrial minerals and rocks*. (D. D. Carr, Senior Editor), Published by: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado.
- Oates J. A. H. (1998), *Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses*, Wiley VCH, Weinheim.
- Power, T. (1985), *Limestone specifications. Limiting constraints on the markets*. *Industrial minerals*.

- Trivedi N. C. and Hagemeyer R. W. (1994), *Fillers and coatings. In: Industrial minerals and rocks. (D. D. Carr, Senior Editor)*, Published by: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado.

## Διαδίκτυο

- Σύστημα CIEL\*A\*B\* :  
[http://www.sapdesignguild.org/resources/glossary\\_color/images/ciela2.gif](http://www.sapdesignguild.org/resources/glossary_color/images/ciela2.gif)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS) :  
<http://www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc>  
<http://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm>
- XRD Bruker D8 ADVANCE:  
<http://www.chem.memphis.edu/facilities/bruker-X-ray.htm>
- Αδρανή υλικά  
[http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/P\\_AGGREGATES](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_AGGREGATES)
- Πολωτικό Μικροσκόπιο  
<http://www.wisegeek.com>  
<http://www.physics.ntua.gr>