

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Χαρακτηρισμός σμεκτιτών σε εμπορικούς μπεντονίτες»



ΑΝΤΩΝΑΡΑΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Περδικάτσης Βασίλειος, Ομότιμος Καθηγητής
Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής

XANIA 2015

Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης, δε σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

Ευχαριστίες

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Θα πρέπει να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την επίβλεψη αυτής της διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία που μου έδωσε να την εκπονήσω. Ήταν πάντα διαθέσιμος να μου προσφέρει τις γνώσεις και την εμπειρία του. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο και τον ομότιμο καθηγητή κ. Βασίλειο Περδικάτση για τις υποδείξεις τους και την βοήθεια τους για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Δρ. Παγώνα Μακρή για την αμέριστη και πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων και στην επεξεργασία αυτών. Ακόμα, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους μου παραχώρησαν τη χρήση των Εργαστηρίων του Πολυτεχνείου Κρήτης, γιατί διαφορετικά η εκπόνηση της εργασίας δεν θα ήταν εφικτή. Συγκεκριμένα τον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη για τη σημαντική του συνεισφορά στις μετρήσεις στο Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ, και τον Δρ. Στυλιανό Σφακιωτάκη για την βοήθεια του στις μετρήσεις της θερμοβαρυτικής ανάλυσης.

Σε αυτό το σημείο θέλω να αναφέρω ανθρώπους, εκτός του στενού ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που υπήρξαν σημαντικοί πόλοι στη ζωή μου, προσδίδοντας την απαιτούμενη ισορροπία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και τις φίλες των φοιτητικών μου χρόνων, που έκαναν τα χρόνια αυτά μία πραγματικά αξέχαστη εμπειρία. Βέβαια, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, των οποίων η πίστη στις δυνατότητες μου αποτέλεσε αρωγός σε όλους τους στόχους και τα όνειρά μου, και οι οποίοι με ανέθρεψαν σε ένα ειδυλλιακό περιβάλλον χωρίς καμία στέρηση. Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στη γιαγιά μου Αντωνία.

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι ο χαρακτηρισμός σμεκτιτών σε εμπορικούς μπεντονίτες με τη χρήση σύγχρονων τεχνικών χαρακτηρισμού. Επιλέχθηκαν 18 δείγματα μπεντονίτη από διαφορετικές περιοχές του κόσμου. Η ορυκτολογία των δειγμάτων προσδιορίστηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD). Σε όλα τα δείγματα ο σμεκτίτης είναι το κυρίαρχο ορυκτό. Συνυπάρχουν επίσης σε διάφορα ποσοστά πλαγιόκλαστα, καλιούχοι άστριοι, ορυκτά του πυριτίου (χαλαζίας), ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης, ανκερίτης), κλινοπτινόλιθος, καολινίτης, σανίδινο, βιοτίτης, γύψος.

Επίσης προσδιορίστηκε το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) με τη χρήση της μεθόδου των Christidis & Eberl (2003) σε αργλικό κλάσμα των 2 μm . Λαμβάνοντας υπόψη την προτεινόμενη ταξινόμηση των σμεκτιτών των Christidis et al. (2006), το εύρος των τιμών των $d(001)$ που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα των σμεκτιτών που μελετήθηκαν κατηγοριοποιήθηκαν σε τρεις ομάδες: σμεκτίτες χαμηλού, ενδιάμεσου και υψηλού φορτίου. Με την εφαρμογή της δοκιμής Green-Kelly (1953) σε αργλικό κλάσμα των 2 μm διάκριση μεταξύ τετραεδρικού (T) και οκταεδρικού (O) φορτίου. Ο προσδιορισμός του ποσοστού T/O φορτίου έγινε από την σχετική επιφάνεια των ανακλάσεων στα 17.8 Å και 9.5 Å που αντιστοιχούν σε βειδελλίτη (τετραεδρικό φορτίο) και μοντμοριλλονίτη (οκταεδρικό φορτίο). Επιπροσθέτως με την εφαρμογή μίας καινούργιας μεθόδου χαρακτηρισμού κορεσμού του αργλικού κλάσματος των 2 μm με καίσιο έγινε ο προσδιορισμός της ετερογένειας. Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (DTG-TG) για προσδιορισμό της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης.

Από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων προκύπτει ότι σμεκτίτες που έχουν χαρακτηριστεί ως βειδελλίτες έχουν χαμηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (δείγματα Woburn και Morrocon 1) συνεπώς δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογές σε χυτήρια. Αντίθετα σμεκτίτες χαμηλού φορτίου και χαρακτηρισμένοι ως μοντμοριλλονίτες με υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης όπως τα δείγματα που έχουν προέλευση τις ΗΠΑ είναι καταλληλότερα για εφαρμογές σε χυτήρια μετάλλου και πολφούς γεωτρήσεων. Χρειάζεται όμως να γίνουν περαιτέρω αναλύσεις όπως μέτρηση του ιζώδες και των ρεολογικών ιδιοτήτων για επιβεβαίωση.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΜΠΕΤΟΝΙΤΕΣ.....	7
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	7
1.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ	7
1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ	10
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ	11
1.4.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ).....	11
1.4.2 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ	12
1.4.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ	13
1.4.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	14
1.4.5 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	15
1.4.6 ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....	15
1.4.7 ΥΨΗΛΗ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΙΩΡΗΣΗΣ	16
1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ	16
1.5.1 ΣΦΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ.....	18
1.5.2 ΕΡΓΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ.....	18
1.5.3 ΧΥΤΗΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥ.....	19
1.5.4 ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ	20
1.5.5 ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	21
1.5.6 ΛΕΥΚΑΝΣΗ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΡΥΠΩΝ.....	21
1.5.7 ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΗ ΑΜΜΟΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΤΟΙΚΙΔΙΩΝ.....	22
1.5.8 ΑΠΟΞΗΡΑΝΤΙΚΑ ΜΕΣΑ	22
1.5.9 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ	23
1.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΤΟΝΙΤΗ	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	26
2.1 Αρχή της μεθόδου Περιθλασιμετρίας ακτίνων -X (XRD).....	26
2.2 Κορεσμός με διάλυμα KCl	28
2.2.1 Πρόγραμμα Layer Charge	31
2.3 Κορεσμός με διάλυμα LiCl.....	32
2.4 Κορεσμός με διάλυμα CsCl.....	34
2.5 Θερμοβαρυτική ανάλυση.....	36
2.5.1 Αρχή της μεθόδου	36
2.5.2 Μεθοδολογία	38
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα	39
3.1 Προέλευση Δειγμάτων	39
3.2 Ορυκτολογική Μελέτη Μπεντονιτών.....	40
3.2.1 Ερμηνεία Ορυκτολογικών Αποτελεσμάτων	42
3.3 Αποτελέσματα προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του τύπου ΦΚΔ	44
3.4 Ααποτελέσματα προσδιορισμού της κατανομής τετραεδρικού / οκταεδρικού ΦΚΔ στα κοιτάσματα μπεντονιτή.....	48
3.5 Ακτινοδιαγράμματα κορεσμού δειγμάτων με καΐσιο.....	52
3.6 Αποτελέσματα Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
Βιβλιογραφία.....	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΜΠΕΤΟΝΙΤΕΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1898 από τον Knight, με σκοπό να περιγράψει μια άργιλο, η οποία εντοπίστηκε στην περιοχή Fort Benton των Η.Π.Α. Από τις αρχές του εικοστού αιώνα έγινε δεκτό ότι οι μπεντονίτες απαντούν κυρίως με τη μορφή στρωμάτων μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα, τα οποία δημιουργήθηκαν την εποχή του Κρητιδικού και Τριτογενούς από εξαλλοίωση ηφαιστειακού υλικού. Αυτή ήταν μια πρώτη προσέγγιση του όρου μπεντονίτη. Στη συνέχεια ακολούθησαν κάποιοι άλλοι ορισμοί του υλικού με βάση τον τρόπο γένεσής του, την ορυκτολογία αλλά και τις βιομηχανικές του χρήσεις.

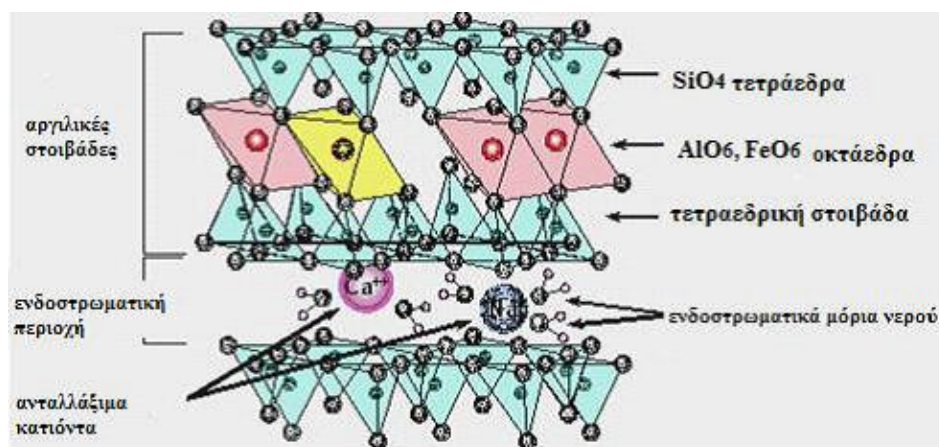
Συγκεκριμένα οι Ross & Shannon (1926), όρισαν σαν μπεντονίτη ένα πέτρωμα, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από ένα αργιλικό ορυκτό, το σμεκτίτη, το οποίο προέρχεται από αφυέλωση (διαδικασία στην οποία η ηφαιστειακή ύαλος μετατρέπεται σε λεπτομερή κρυσταλλικά ή κρυπτοκρυσταλλικά ορυκτά (π.χ. σμεκτίτες, ζεόλιθοι, οπάλιος)) ενός ηφαιστειακού υλικού, συνήθως τόφφου ή ηφαιστειακής τέφρας. Το υλικό περιέχει κρυστάλλους διάφορων μεγεθών μέσα στο ηφαιστειακό γυαλί, όπως άστριους (κυρίως σανίδινο και ολιγόκλαστο), βιοτίτη, χαλαζία, πυρόξενους και ζιρκόνιο (Stamatakis, 1989b) (Stamatakis M.G., 1998). Ο πιο πλήρης ορισμός του μπεντονίτη, ως βιομηχανικό πέτρωμα, δόθηκε από το R.E.Grim στο παγκόσμιο συνέδριο αργίλων στην Μαδρίτη της Ισπανίας, στις 27 Ιουνίου του 1972 (Lefond, 1983). Σύμφωνα με αυτόν, μπεντονίτης είναι μια άργιλος, η οποία αποτελείται κατά μεγάλο μέρος από ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη, με κύριο αντιπρόσωπο τον μοντιμοριλλονίτη, ανεξάρτητα από το μηχανισμό γένεσής του. Πήρε την ονομασία του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.

1.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ

Παλαιότερα οι κατατάξεις των αργιλικών ορυκτών γίνονταν με βάση κυρίως τη χημική σύστασή τους και όχι τη δομή τους. Αργότερα, η ταξινόμηση αυτών γινόταν λαμβάνοντας υπόψη κυρίως τη δομή τους και όχι τόσο τη χημική σύσταση. Στις μέρες μας, γίνεται προσπάθεια να συμπεριληφθούν και οι δύο παράμετροι. Η ταξινόμηση των σμεκτιτών έγινε για πρώτη φορά από τους Ross & Hendricks (Ross, 1945), εν συνεχεία ο Brown (Brown, 1955), ακολούθησαν οι Warshaw & Roy (1961),

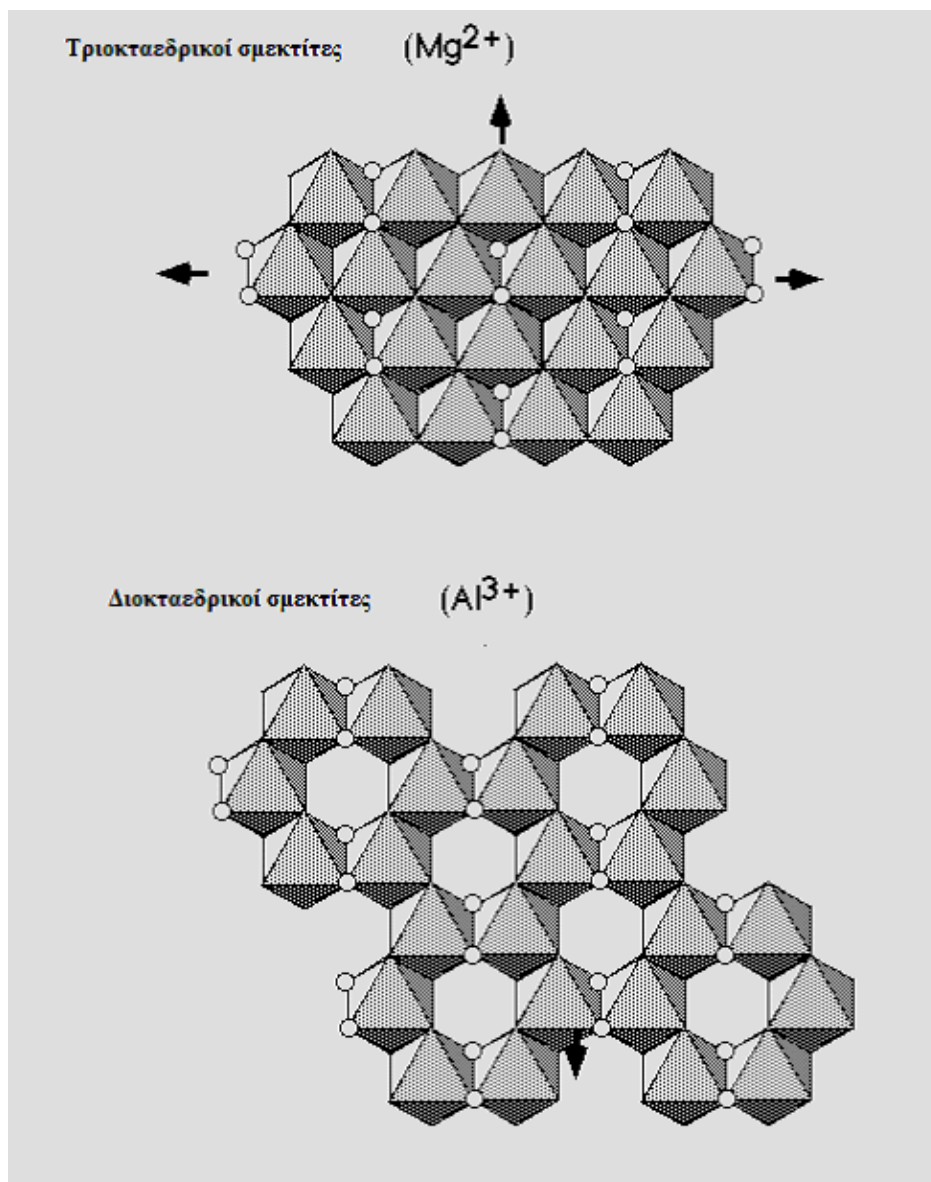
οι Brigatti & Poppi (Brigatti, 1981), ο Bailey (Bailey, 1982), ο Güven (Güven N., 1988), οι Drits et al. (Drits, 1988) και οι Christidis & Eberl (2003).

Γενικά η ταξινόμηση των αργιλικών ορυκτών γίνεται με βάση: α) τον τύπο των στιβάδων, για παράδειγμα χαρακτηρίζονται ως 1:1 ή 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά. Τα ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη δομικά ανήκουν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή 2:1. Χαρακτηρίζονται επομένως από την ύπαρξη μιας οκταεδρικής στιβάδας μεταξύ δύο τετραεδρικών στιβάδων. Η οκταεδρική στιβάδα είναι τύπου γκιψίτη $[Al(OH)_6]$, δηλαδή αποτελείται από θετικά φορτισμένα ιόντα αργιλίου (Al^{3+}) που περιβάλλονται από αρνητικά ιόντα οξυγόνου και υδροξύλια (OH^-). Τα αρνητικά ιόντα διευθετούνται με τέτοιο τρόπο γύρω από το κατίον του αργιλίου ώστε να σχηματίζονται οκτάεδρα. Οι τετραεδρικές στιβάδες αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου τα οποία καταλαμβάνουν το κέντρο του τετραέδρου, ενώ αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της δομής των σμεκτιτών (σχήμα 1.1), στο οποίο οι δομικές μονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους με κατίοντα, τα οποία είναι ικανά να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από τις αντικαταστάσεις του αργιλίου στις οκταεδρικές θέσεις του πυριτίου στις τετραεδρικές θέσεις από άλλα κατίοντα και με μόρια νερού.



Εικόνα 1.1 Δομή Σμεκτίτη (www.snowdriftfarm.com/form_rhassoul.html)

β) το βαθμό πλήρωσης της οκταεδρικής στιβάδας, όπου διακρίνονται σε διοκταεδρικούς και τριοκταεδρικούς αντίστοιχα.



Εικόνα 1.2: Κρυσταλλική δομή τριοκταεδρικών – διοκταεδρικών σμεκτιτών
(www.mycoad.com/eng_5_15)

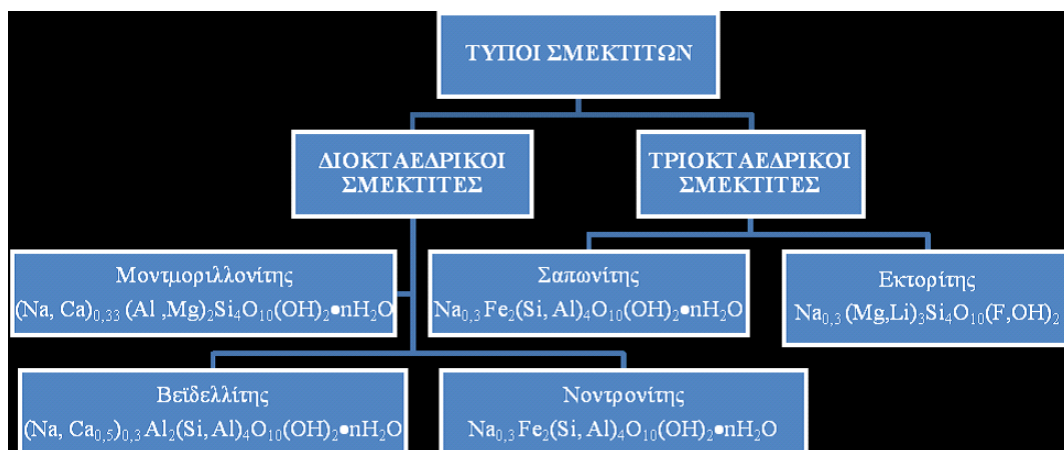
Ο θεωρητικός χημικός τύπος των σμεκτιτών είναι ο εξής:

$M+u+v+z[(Al_xFe_yMg_z)_{2.00}(Si_{4.00}-(u-v)Fe_vAl_u)O_{10}(OH)_2] \cdot nH_2O$ (διοκταεδρικοί)

$M+u+z[(Mg_{3.00}-zLi_z)(Si_{4.00}-u)Al_u]O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (τριοκταεδρικοί)

Όπου M + αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K).

Οι κυριότεροι διοκταεδρικοί – τριοκταεδρικοί σμεκτίτες είναι οι εξής:



Εικόνα1.3: Κυριότεροι διοκταεδρικοί και τριοκταεδρικοί σμεκτίτες.

γ) το φορτίο κρυσταλλικής δομής, ως κριτήριο στην ταξινόμηση των σμεκτιτών(Christidis, 2006). Συγκεκριμένα λαμβάνονται υπόψη, το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής, η θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής, η δομή της οκταεδρικής στιβάδας και ο περιεχόμενος σιδήρος (Fe) στην οκταεδρική στιβάδα.

1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΕΤΟΝΙΤΩΝ

Η ταξινόμηση των μπεντονιτών γίνεται κυρίως με βάση τον τρόπο γένεσης αυτών καθώς επίσης και με την ικανότητα διόγκωσής τους, όταν είναι ενυδατωμένοι ή όταν προστίθεται σε αυτούς νερό. Συγκεκριμένα έως προς την πρώτη κατηγοριοποίηση, διακρίνονται σύμφωνα με τους Christidis & Huff (Christidis G. a., 1996)σε:

- κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από διαγενετική μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού.
- κοιτάσματα μπεντονίτη προερχόμενα από υδροθερμική εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού.
- σχηματισμό πλούσιων σε σμεκτίτες ιζημάτων σε αλμυρές λίμνες και περιβάλλοντα sabkha, συνήθως από τη διάλυση των κλαστικών κόκκων αργιλοπυριτικών ορυκτών. Αυτή η τελευταία διαδικασία δεν απαιτεί υποχρεωτικά αρχικά πυροκλαστικά ή ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και παρατηρείται σε ξηρά κλίματα. Τα ιζηματογενή κοιτάσματα περιέχουν τριοκταεδρικούς σμεκτίτες (σαπωνίτη και στιβενσίτη) σε μικρές περιεκτικότητες, με αποτέλεσμα η ποιότητά τους να είναι συνήθως χαμηλή σε σεπιόλιθο και/ή παλυγορσκήτη.

Τέλος, η ταξινόμηση με βάση την ικανότητα διόγκωσης είναι η εξής (Harben, 1997):

- Διογκούμενοι (τύπος Wyoming) ή νατριούχοι μπεντονίτες. Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το νάτριο. Σε περίσσεια νερού σχηματίζουν ένα είδος πηκτώματος (gel).
- Μη διογκούμενοι ή ασβεστούχοι μπεντονίτες. Αυτού του είδους οι μπεντονίτες έχουν ως επικρατέστερο ανταλλάξιμο ιόν, το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Σε περίσσεια νερού καθιζάνουν με μεγάλη ταχύτητα, ενώ μερικοί από αυτούς διογκώνονται λίγο περισσότερο από ότι μια κοινή άργιλος.

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Οι μπεντονίτες έχουν ένα ευρύ πεδίο χρήσεων εξαιτίας μερικών πολύ σημαντικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες καθορίζονται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σμεκτίτη, το φορτίο κρυσταλλικής δομής, το πολύ μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, η περίσσεια αρνητικών φορτίων, η ποικιλία ως στους τη χημική στους σύσταση, η μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η μεγάλη χημικά ενεργή ειδική επιφάνεια, η αλληλεπίδραση με οργανικές και ανόργανες ενώσεις, η ποικιλία των ανταλλάξιμων κατιόντων (Harben, 1997)(Eisenhour, 2009)(Marray, 2000). Παρακάτω περιγράφονται εκείνες οι ιδιότητες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στις βιομηχανικές τους εφαρμογές.

1.4.1 ΦΟΡΤΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ (ΦΚΔ)

Μια από στους σπουδαιότερες ιδιότητες των σμεκτιτών είναι το αρνητικό φορτίο που εμφανίζεται λόγω υποκαταστάσεων στην τετραεδρική και την οκταεδρική στιβάδα του πλέγματός τους. Η κατανομή του φορτίου επηρεάζει τις εφαρμογές των μπεντονιτών, επομένως ο προσδιορισμός τους πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε τεχνολογικές εφαρμογές. Επιπλέον, πρέπει να συνδέεται και με τον τρόπο δημιουργίας των κοιτασμάτων μπεντονίτη και το σχηματισμό των μοντοριλλονιτών (Lagaly, 1969).

Σύμφωνα με το Güven (1988) ο μοντοριλλονίτης ανήκει στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες, ο θεωρητικός χημικός τύπος του οποίου είναι: $(Al_xFe_y^{2+}Mg_z)_{2,00}(Si_{4,00}-$

$_{(u+v)}\text{Fe}_y^3 + \text{Al}_u\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^+_{u+v+z}$ όπου M^+ αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K). Στην κρυσταλλική δομή του δύναται να υπάρξουν αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές θέσεις Si^{4+} από Al^{3+} και στις οκταεδρικές θέσεις Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} , και Fe^{3+} αντίστοιχα. Το έλλειμμα φορτίου που προκύπτει εξισορροπείται από μονοσθενή ή δισθενή κατιόντα, τα οποία εισέρχονται στις ενδοστρωματικές θέσεις και καθιστούν δυνατή τη συνοχή μεταξύ των στρωμάτων.

Οι πρώτες προσπάθειες για την εκτίμηση της πυκνότητας του φορτίου πραγματοποιήθηκαν από τους Weiss & Kantner (Weiss, 1969). Μια διαδεδομένη μέθοδος προσδιορισμού του ΦΚΔ των στρωμάτων των αργίλων είναι η μέθοδος του αλκυλαμμωνίου (Laird, 1987) που εφαρμόζεται ακόμα και σε περιπτώσεις πολυορυκτολογικών δειγμάτων. Ο προσδιορισμός του φορτίου κρυσταλλικής δομής σε δείγματα αργίλων μπορεί να γίνει και μέσω χημικών αναλύσεων με την προϋπόθεση της ύπαρξης στο δείγμα ενός μόνο αργιλικού ορυκτού. Στις μεθόδους προσδιορισμού του ΦΚΔ έχει προστεθεί και μια νέα μέθοδος των Christidis & Eberl (Christidis G. E., 2003) σύμφωνα με την οποία οι σμεκτίτες έχουν κορεστεί με K και έχουν εκτεθεί σε περιβάλλον ατμών αιθυλενογλυκόλης.

Οι σμεκτίτες παρουσιάζουν ανομοιογένεια στο χημισμό και τη δομή τους, η οποία προκαλεί ανομοιογένεια στο μέγεθος του ΦΚΔ και στην κατανομή του στο κρυσταλλικό πλέγμα του σμεκτίτη (τετραεδρικό και οκταεδρικό φορτίο). Στην ανομοιογένεια του ΦΚΔ συνεισφέρουν επίσης η τάξη ή αταξία των κατιόντων του οκταεδρικού στρώματος και η ύπαρξη οκταεδρικών θέσεων τύπου *cis* ή *trans*

1.4.2 ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity – CEC) των αργιλικών ορυκτών ορίζεται ως η ποσότητα των κατιόντων που είναι διαθέσιμα για ανταλλαγή σε δεδομένο pH (Bergaya, 2006) και παραδοσιακά εκφράζεται σε χιλιοϊσοδύναμα (meq) / 100 gr αργίλου ξηρής αργίλου (Bergaya F. a., 1997). Η CEC ισούται με το άθροισμα των δύο τύπων φορτίων που προκύπτουν: α) από τη δομική αντικατάσταση στην οκταεδρική και/ή τετραεδρική στιβάδα και β) από θραυσμένους δεσμούς στα όρια των κρυστάλλων. Το φορτίο που εμφανίζεται στα άκρα των κρυστάλλων χαρακτηρίζεται ως μεταβλητό και η τιμή του μεταβάλλεται ανάλογα με τη φύση του διαλύματος (ιοντική ισχύ, pH). Η συνεισφορά του μεταβλητού φορτίου στο ολικό

φορτίο εξαρτάται από τη μορφολογία των αργιλικών σωματιδίων και το λόγο πλευρικής / βασικής επιφάνειας. Στην περίπτωση των σμεκτιτών ποικίλλει μεταξύ 10 και 20% επί του συνολικού φορτίου (Anderson, 1991).

Η σημασία των ανταλλάξιμων ιόντων στην εμπορική εκμετάλλευση των σμεκτιτικών αργίλων είναι καθοριστική. Παραδείγματος χάριν, οι σμεκτίτες με κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το νάτριο εμφανίζουν υψηλό βαθμό διασποράς και μέγιστη ανάπτυξη κολλοειδών ιδιοτήτων, λόγω του ότι το νάτριο επιτρέπει την ανάπτυξη πολλών προσανατολισμένων στρωμάτων νερού στις ενδοστρωματικές επιφάνειες, γεγονός που συχνά οδηγεί σε πλήρη διαχωρισμό των μεμονωμένων σμεκτιτικών κρυστάλλων. Σε αντίθεση, οι σμεκτίτες με την ίδια χημική συμπεριφορά αλλά με κυρίαρχο ανταλλάξιμο ιόν το ασβέστιο ή μαγνήσιο ακόμα και σε πλήρη ενυδάτωση εμφανίζουν πολύ μικρό βαθμό διόγκωσης. Τα ανταλλάξιμα ιόντα των σμεκτιτικών αργίλων καθορίζονται κυρίως από το χημισμό του μητρικού πετρώματος όταν η γένεσή τους προέρχεται από εξαλλοίωση ή από συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα όταν ο σχηματισμός οφείλεται σε ιζηματογένεση. Επιπλέον, η συγκέντρωση των ανταλλάξιμων κατιόντων στους σμεκτίτες, οι οποίοι έχουν προέλθει από εξαλλοίωση του ηφαιστειακού γυαλιού σε θαλάσσιο περιβάλλον επηρεάζεται και από τα ιόντα των διαλυμάτων των πόρων (Odom, 1984).

1.4.3 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΔΙΟΓΚΩΣΗΣ

Ο βαθμός ενυδάτωσης των σμεκτιτικών αργίλων επηρεάζεται από: α) το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος, β) το μέγεθος και το φορτίο των κατιόντων και γ) την κατανομή και το μέγεθος του φορτίου κρυσταλλικής δομής των παρακείμενων πυριτικών φύλλων. Η ενυδάτωση του ενδοστρωματικού χώρου των σμεκτιτών πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Σε περίπτωση που η υγρασία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, ανάλογα με το ανταλλάξιμο κατιόν, πραγματοποιείται προσρόφηση ενός έως τεσσάρων στρωμάτων νερού. Σύμφωνα με τους White & Pichler (White, 1959) στις αργίλους με ανταλλάξιμο κατιόν ασβέστιο και μαγνήσιο επιτυγχάνεται μια γρήγορη προσρόφηση νερού έως ή λίγο παραπάνω από το όριο υδαρότητας. Αντιθέτως για τους νατριούχους / λιθιούχους σμεκτίτες το νερό που προσροφάται είναι αρκετά μεγαλύτερο από το όριο υδαρότητας.

Ανάλογα με την ικανότητα διόγκωσης, οι φυσικοί σμεκτίτες ποικίλουν από διογκούμενοι έως μη διογκούμενοι. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο του σμεκτίτη και το είδος του ανταλλάξιμου κατιόντος. Οι νατριούχοι / λιθιούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στο να διογκώνονται σε υγρό περιβάλλον και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα με μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολυτών. Τέλος, και οι μη διογκούμενοι σμεκτίτες (ασβεστούχοι), μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης (προσθήκη ανθρακικού άλατος ($\text{Ca-μπεντονίτης} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na-μπεντονίτης} + \text{CaCO}_3$)), μπορούν να μετατραπούν σε διογκώσιμους, με αντικατάσταση του ανταλλάξιμου κατιόντος ασβεστίου και μαγνησίου από νάτριο. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται στη βιομηχανία, ειδικά στην Ευρώπη γιατί τα κοιτάσματα φυσικών νατριούχων μπεντονιτών είναι σπάνια. Με την ενεργοποίηση επιτυγχάνεται αύξηση της ενυδάτωσης, αύξηση της διόγκωσης, της αντοχής σε εφελκυσμό εν υγρώ και της θερμικής αντοχής.

1.4.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Σύμφωνα με τους Grim & Güven (Grim, 1978), το μέγεθος των σμεκτιτικών κρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0,2 και 2 μm με μέσο μέγεθος περίπου 0,5 μm . Από άποψη μορφολογίας, οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι συνήθως δεν έχουν συγκεκριμένο σχήμα και σπανιότερα είναι ρομβικοί ή εξαγωνικοί, ελασματοειδείς ή ινώδεις. Η κρυσταλλική μορφή και τα χαρακτηριστικά των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων που σχηματίζονται μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των σμεκτιτικών αργίλων. Είναι ενδιαφέρον ότι οι σμεκτιτικοί κρύσταλλοι ακόμα και όταν διασκορπίζονται στο νερό τείνουν να σχηματίσουν συσσωματώματα παρά μονοκρυστάλλους. Στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών των σμεκτιτών, εξαιτίας της συσσωμάτωσης, το μέγεθος και η ειδική επιφάνεια των σμεκτιτικών κρυστάλλων είναι συχνά αρκετά μεγαλύτερα από το πραγματικό μέγεθος και την ειδική επιφάνεια των μεμονωμένων κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει επειδή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, οι κρύσταλλοι αλληλοσυνδέονται σχηματίζοντας ημικρυστάλλους (quasicrystals) με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διαχωριστούν εκτός αν η δύναμη συνάφειας δεν είναι ισχυρή. Οι διαφορές στο πραγματικό μέγεθος των σμεκτιτικών συσσωματωμάτων είναι πολύ σημαντικές στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, όπως η ιοντοεναλλαγή (Neal, 1983), το ιξώδες και η απώλεια κατά τη διήθηση.

Οι φυσικοί σμεκτίτες, που περιέχουν νάτριο ή λίθιο ως κύριο ανταλλάξιμο ιόν, έχουν το μικρότερο πραγματικό μέγεθος κρυστάλλου και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια στα συστήματα αργίλου-νερού. Επειδή το φυσικό κρυσταλλικό μέγεθος τείνει να είναι μικρό, η πίεση διόγκωσης τείνει να αποχωρίσει τους αλληλοσυνδεδεμένους κρυστάλλους (Odom, 1984).

1.4.5 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ορισμένες σμεκτιτικές άργιλοι όταν έρθουν σε επαφή με νερό, λόγω των χημικών τους ιδιοτήτων και της ενυδάτωσης επιτυγχάνεται διαχωρισμός και διασκορπισμός των κρυσταλλιτών. Επιπροσθέτως, λόγω της ανάπτυξης ηλεκτρικού δυναμικού οι κρύσταλλοι απωθούνται μεταξύ τους, ενώ λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους έχουν την ικανότητα να αιωρούνται στο νερό και να δημιουργείται με αυτό τον τρόπο ένα κολλοειδές σύστημα.

Το ιξώδες που αναπτύσσουν οι νατριούχοι μπεντονίτες οφείλεται: α) στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, β) τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, γ) την υψηλή ικανότητα να διασκορπίζονται και δ) σε μικρότερο βαθμό στις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ των κρυστάλλων.

Οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες, οι ενεργοποιημένοι με νάτριο καθώς επίσης ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά (μετάπτωση από κατάσταση πηκτώματος (gel) σε κατάσταση αιωρήματος (sol)) (Christidis G. S., 1996) εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων ανταλλάξιμου νατρίου. Αντίθετα οι ασβεστούχοι – μαγνησιούχοι σμεκτίτες δεν αναπτύσσουν υψηλό ιξώδες και θιξοτροπική συμπεριφορά.

1.4.6 ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Εξαιτίας της συνδετικής ικανότητας, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες στη βιομηχανία χύτευσης μετάλλων για την κατασκευή καλουπιών και στην παρασκευή σφαιροποιημένων προϊόντων. Οι νατριούχοι μπεντονίτες έχουν

μεγάλη αντοχή σε συμπίεση κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του υλικού, ενώ έχουν μικρή αντοχή κατά την ξήρανση. Αντιθέτως, οι ασβεστούχοι μπετονίτες έχουν μέτρια αντοχή σε συμπίεση κατά την ενυδάτωση και πολύ υψηλή αντοχή σε συμπίεση κατά την ξήρανση.

1.4.7 ΥΨΗΛΗ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΑΙΩΡΗΣΗΣ

Οι μπετονίτες έχουν ικανότητας διασποράς μέσα σε ρευστά καθώς και τη δημιουργία αιωρημάτων και γαλακτωμάτων. Οι ιδιότητες αυτές σχετίζονται με την κολλοειδή συμπεριφορά τους, η οποία οφείλεται στο μικρό μέγεθος των τεμαχιδίων (10^{-7} έως 10^{-4} εκατοστά). Τα τεμαχίδια αυτά δεν καταβυθίζονται αλλά αιωρούνται στο μέσο διασποράς, γιατί έχουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία με αποτέλεσμα να απωθούνται και να μη δημιουργούνται μεγαλύτερα τεμαχίδια.

1.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΩΝ

Η χρήση των αργίλων για τον καθαρισμό του κρασιού, των χυμών φρούτων και άλλων υγρών ήταν γνωστή από την αρχαιότητα (π.χ. Διοσκουρίδης, βοτανολόγος) όπως και η τροποποίηση των ιδιοτήτων των αργίλων με προσρόφηση οργανικών ενώσεων. Οι αρχαίοι Έλληνες χρησιμοποιούσαν ταννίνες λαχανικών σε αργίλους για να δημιουργήσουν αμιγή ερυθρόμαυρα αργιλικά υλικά κατάλληλα για διακόσμηση. Ενεργοποιημένες όξινες άργιλοι χρησιμοποιούνται στη διύλιση βρώσιμων φυτικών ελαίων συμπεριλαμβανομένου του ελαιολάδου (ραφιναρισμένο ελαιόλαδο) και λιπών φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Σήμερα, οι άργιλοι χρησιμοποιούνται επίσης ως άμμοι υγιεινής για οικόσιτα ζώα, για τον καθαρισμό κηλίδων ελαίων ή λιπών, ως υλικά λεύκανσης, και ως έκδοχα στη φαρμακευτική ή στην παρασκευή ποικίλων χημικών προϊόντων. Ο ασβεστόχος μπετονίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αποχρωματισμό, απόσπηση και αφυδάτωση φυτικών και ζωικών ελαίων.

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών οι σμεκτίτες παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Γι' αυτό, τα περισσότερα αργιλούχα υλικά που διαθέτουν από βιομηχανίες υγιεινής διατροφής ανήκουν στην κατηγορία των σμεκτιτών. Το πιο συνηθισμένο είδος τους είναι ο ασβεστόχος μοντμοριλλονίτης που είναι το περισσότερο προτιμώμενο είδος μεταξύ των αργιλικών ορυκτών. Έχει αποτελέσει

θέμα πολλών ερευνητικών μελετών και έχει αναγνωριστεί από επιστήμονες και λαϊκούς για τις ασυνήθιστες ιδιότητές του. Οι κρύσταλλοι μοντμοριλλονίτη παρουσιάζουν μια ιδιαίτερα μεγάλη επιφάνεια η οποία προάγει περισσότερο την προσροφητική και απορροφητική ικανότητά του. Ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχει ειδική επιφάνεια $800 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ η ικανότητα αυτού του ορυκτού να προσροφά τοξίνες είναι μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο αργιλικό ή μη ορυκτό.

Η ανθρώπινη και ζωική χρήση ως χωνευτικού του ασβεστούχου μοντμοριλλονίτη είναι γνωστή σε παγκόσμια κλίμακα τα τελευταία χρόνια. Κοιτάσματα αυτού του ορυκτού έχουν χρησιμοποιηθεί για εκατοντάδες χρόνια από ιθαγενείς θεραπευτές της Αμερικής, ως εσωτερικό ή εξωτερικό θεραπευτικό υλικό. Αυτοί οι ιθαγενείς χρησιμοποίησαν το υλικό για επάλειψη ανοικτών τραυμάτων και για στομαχικές ή εντερικές διαταραχές.

Ο ασβεστούχος μοντμοριλλονίτης είναι γνωστός ως «ζωντανή άργιλος», γιατί αποτελείται από στοιχεία που προάγουν την παραγωγή ενζύμων σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Τα οφέλη από τη χρήση αυτού του ορυκτού έχουν επιβεβαιωθεί ερευνητικά από πολλά πανεπιστήμια και ερευνητικά κέντρα. Το Terramin (εμπορικό προϊόν πλούσιο σε ασβεστούχο μοντμοριλλονίτη) μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της υγείας, από τον εμπλουτισμό του εδάφους με ουσιώδη ιχνοστοιχεία, μέχρι τη βελτίωση της ποιότητας των τροφών των φυτών και ζώων και την αφαίρεση των τοξινών από το σώμα (Τσιραμπίδης, 2004).

Εν κατακλείδι, οι εφαρμογές του μπεντονίτη (ή άργιλος με τις χίλιες χρήσεις) είναι πολλές και οι κυριότερες από αυτές περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Φυσικά πριν τη διοχέτευσή του στην αγορά, ακολουθείται ένα πλήθος διεργασιών με στόχο την επεξεργασία του μετά την εξόρυξη, έτσι ώστε να είναι κατάλληλος για ιδιαίτερες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, μετά την εξόρυξή του από το ορυχείο, ο μπεντονίτης μεταφέρεται σε μονάδα επεξεργασίας και αποθηκεύεται ανάλογα με την ποιότητά του. Στη μονάδα επεξεργασίας, στρώματα μπεντονιτικών αργίλων διαφορετικών ποιοτήτων συχνά αναμειγνύονται κατά την επεξεργασία προκειμένου να επιτευχθεί πιο ομοιογενής ποιότητα του τελικού προϊόντος. Συνήθη στάδια επεξεργασίας του μπεντονίτη περιλαμβάνουν εξώθηση, ξήρανση, άλεση, διαχωρισμό, αεροταξινόμηση, φυγοκέντριση, συσσωμάτωση, έκπλυση με οξύ και ανταλλαγή κατιόντων. Οι

συγκεκριμένες μέθοδοι επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται τόσο από τη φύση του ακατέργαστου μπεντονίτη όσο και από την επιθυμητή τελική του χρήση.

Γενικά, η επεξεργασία είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να μεγιστοποιεί την ευκολία διασποράς της αργίλου, να αυξάνει την επιφάνειά της και σε κάποιες περιπτώσεις, να αυξάνει το περιεχόμενο σε μοντοριλλονίτη. Οι στόχοι αυτοί και επομένως τα στάδια που απαιτούνται για την επίτευξή τους συχνά αλληλοσχετίζονται (Eisenhour, 2009).

1.5.1 ΣΦΑΙΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Η ανάπτυξη της διαδικασίας σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος στα τέλη της δεκαετίας του 1950 ανέδειξε σε παγκόσμια κλίμακα τη χρήση κοκκώδους εμπλουτισμένου σιδηρομεταλλεύματος από πτωχά κοιτάσματα, για την κατασκευή χάλυβα. Η χρήση φυσικού νατριούχου μπεντονίτη ως συνδετικού υλικού ήταν ουσιώδης στην ανάπτυξη αυτών των κοιτασμάτων (Devaney, 1956). Σε αυτήν τη διαδικασία, το πτωχό σιδηρομετάλλευμα συνθλίβεται σε λεπτούς κόκκους ώστε να ελευθερωθεί το οξείδιο του σιδήρου από το μητρικό πέτρωμα (ταινιωτός σιδηρούχος σχηματισμός). Η λειοτρίβηση του συμπυκνώματος σιδηρομεταλλεύματος που προκύπτει δημιουργεί προβλήματα διαχείρισης κατά τη μεταφορά και κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας στην υψικάμνο. Τα προβλήματα αυτά επιλύονται αναμειγνύοντας μια μικρή ποσότητα μπεντονίτη (0,5% κ.β) (Marray H., 2007) και νερού με το λειοτριβημένο συμπύκνωμα σιδηρομεταλλεύματος και στη συνέχεια το μίγμα περνά από το σφαιροποιητή (pelletizer) ώστε να παραχθούν σφαιρικά συσσωματώματα (pellets) διαμέτρου 1 εκ.. Τα συσσωματώματα ξηραίνονται και στη συνέχεια τήκονται. Σε κάποιες περιπτώσεις, συμπυκνώματα σιδηρομεταλλεύματος που έχουν αναμιχθεί με μπεντονίτη συμπιέζονται κάτω από υψηλή πίεση ώστε να δημιουργηθούν μπρικέτες. Περίπου 20% της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη καταναλώνεται στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος (Eisenhour, 2009).

1.5.2 ΕΡΓΑ ΠΟΛΙΤΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο σε έργα πολιτικού μηχανικού, κυρίως ως υποστηρικτικό, λιπαντικό και θιξοτροπικό πρόσθετο σε θεμελιώσεις, σε σήραγγες, σε διάνοιξη μικροσηράγγων με τη μέθοδο προώθησης σωλήνων και σε γεωτρήσεις οριζόντιας κατεύθυνσης. Χρησιμοποιείται ως υλικό

χαμηλής διαπερατότητας για τη στεγανοποίηση της βάσης και της επικάλυψης των χωματερών, επιπλέον και για την κατασκευή περιφερειακών, κάθετων τοιχωμάτων που λειτουργούν ως διαφράγματα. Επιπροσθέτως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη στεγανοποίηση φραγμάτων σε τεχνητές λίμνες, σε χώρους απόθεσης ραδιενεργών ή τοξικών αποβλήτων και ως βασικό υλικό στην κατασκευή γεωσυνθετικών αργιλικών επενδύσεων.

1.5.3 ΧΥΤΗΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Μεταξύ των πιο σημαντικών εφαρμογών του μπεντονίτη είναι στα χυτήρια μετάλλου. Μηχανές, τύμπανα φρένου, κελύφη κιβωτίων ταχυτήτων οχημάτων, καλύμματα ανθρωποθυρίδων, σωλήνες αποχετεύσεων οδών, ορειχάλκινοι σύνδεσμοι σωλήνων νερού, τηγάνια από χυτοσίδηρο και πολλά άλλα ακόμα παράγονται από καλούπια χυτηρίων που περιέχουν μπεντονίτη. Στα περισσότερα χυτήρια σιδηρούχων και μη σιδηρούχων μετάλλων σε ολόκληρο τον κόσμο, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό σε μια διαδικασία που είναι γνωστή ως χύτευση με τη μέθοδο της υγρής άμμου. Στην περίπτωση αυτή, ο μπεντονίτης αναμειγνύεται με άμμο, κάρβουνο και μια μικρή ποσότητα νερού ώστε να σχηματιστεί ένα μίγμα, το οποίο τοποθετείται σε μια μήτρα που σχηματίζει δύο μισά. Όταν σχηματιστεί αυτό το σχήμα, τα μοντέλα αφαιρούνται, τα δύο μισά της μήτρας ενώνονται και το λιωμένο μέταλλο χυτεύεται στην κοιλότητα του ανοιχτού καλουπιού. Αφού το μέταλλο στερεοποιηθεί και εν μέρει κρυώσει, η άμμος απομακρύνεται και το μεταλλικό καλούπι καθαρίζεται περαιτέρω και υφίσταται επεξεργασία (Eisenhour, 2009). Το μίγμα άμμου και αργίλου στη συνέχεια ανακυκλώνεται προκειμένου να σχηματίσει ένα νέο καλούπι. Νέα άμμος, άργιλος, κάρβουνο και νερό προστίθενται συνεχώς στο ανακυκλωμένο μίγμα καθώς μέρος των χρησιμοποιημένων υλικών καταστρέφονται και αφαιρούνται. Οι νατριούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αυτή, είτε αυτοτελώς, είτε ως μίγματα με άλλα πρόσθετα. Ο τύπος και η ποσότητα μπεντονίτη που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέταλλο που χυτεύεται, το μέγεθος και την πολυπλοκότητα της χύτευσης, και τον τύπο του εξοπλισμού χύτευσης. Άλλα πρόσθετα όπως άμυλο και ξυλάλευρο μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να τροποποιήσουν τις ιδιότητες της χύτευσης στα καλούπια άμμου. Συγκρινόμενα με άλλα συνεκτικά υλικά, τα συνδετικά χαρακτηριστικά του μπεντονίτη παρέχουν καλύτερη σύνδεση των κόκκων της άμμου στο καλούπι προτού, κατά τη διάρκεια και

αφότου έχει χυτευτεί το λιωμένο μέταλλο, καθιστώντας έτσι τη χύτευση μετάλλου ταχεία, πολύ ευέλικτη και οικονομική. Οι φυσικοί νατριούχοι μπεντονίτες από τις ΗΠΑ είναι γνωστό ότι αποδίδουν ιδιαίτερα καλά σε εφαρμογές χυτηρίου και χρησιμοποιούνται ευρέως για το σκοπό αυτό. Η βιομηχανία χύτευσης μετάλλων εκτιμάται ότι αποτελεί τον κύριο καταναλωτή μπεντονίτη με 25% περίπου της συνολικής παραγωγής παγκοσμίως (Eisenhour, 2009).

1.5.4 ΠΟΛΦΟΙ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

Ο νατριούχος μπεντονίτης έχει χρησιμοποιηθεί σε υγρά γεωτρήσεων στην έρευνα για πετρέλαιο και φυσικό αέριο από τη δεκαετία του 1920. Αποτελεί επίσης κύριο συστατικό υγρών που χρησιμοποιούνται στις γεωτρήσεις μικρής διαμέτρου οπών για νερό, εξόρυξη ορυκτών και φρεατίων περιβαλλοντικής παρακολούθησης. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται στη σχετικά νέα τεχνική οριζόντιας γεώτρησης για την τοποθέτηση καλωδίων για υπηρεσίες δημόσιας χρήσης και αγωγών κάτω από κτήρια, δρόμους και οδούς ταχείας κυκλοφορίας (Eisenhour, 2009). Συνήθως, στις γεωτρήσεις χρησιμοποιείται αραιός πολφός (λάσπη), που σχηματίζεται από τη διασπορά υλικών αργιλικής κυρίως σύστασης σε νερό. Το πιο διαδεδομένο υλικό για το σχηματισμό λάσπης είναι ο μπεντονίτης. Η χρησιμοποίηση της λάσπης μπεντονίτη σε σύγκριση με τη χρήση καθαρού νερού, παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Marray H., 2007): α) σχηματίζει στα τοιχώματα της γεώτρησης λεπτό προστατευτικό επίστρωμα το οποίο φράζει τις ρωγμές των πετρωμάτων και αυξάνει τη συνοχή τους ώστε να αποφεύγονται οι καταπτώσεις, β) η υδροστατική πίεση που ασκείται στα τοιχώματα της γεώτρησης είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να συγκρατούνται καλύτερα τα τοιχώματα και να εμποδίζεται η εισροή νερού από τα υδροφόρα στρώματα στη γεώτρηση, γ) λόγω μεγαλύτερου ιξώδους, έχει τη δυνατότητα να ανεβάξει στην επιφάνεια της γεώτρησης πολύ πιο μεγάλα και βαριά τρίμματα και δ) επιτυγχάνεται καλύτερη λίπανση της διατρητικής στήλης. Τα συγκεκριμένα αναφερόμενα πλεονεκτήματα (α & β) της λάσπης μπεντονίτη, περιορίζουν στο ελάχιστο την ανάγκη περιφραγματικής σωλήνωσης της γεώτρησης. Στα μειονεκτήματα μπορεί να περιληφθεί το κόστος, η ρύπανση του χώρου που προκαλεί η χρησιμοποίησή του και η ανάγκη χρησιμοποίησης ειδικού εξοπλισμού ανάμιξής του με το νερό (αναμικτήρας).

1.5.5 ΧΑΡΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε συνδυασμό με κατιονικά πολυμερή για την καθίζηση ινών κυτταρίνης κατά τη διάρκεια της κατασκευής χάρτου (Murray H., 2007). Η χρήση του μπεντονίτη βελτιώνει αρκετές βασικές διαδικασίες στην υγρή ζώνη των μηχανών χάρτου, συμπεριλαμβανομένης της κατακράτησης στερεών, ρυθμού αποστράγγισης και ομοιόμορφου σχηματισμού φύλλων (Langley, 1990). Η προσθήκη 0,2% μπεντονίτη μπορεί να αυξήσει την παραγωγή χαρτιού έως 30% σε μια χαρτοβιομηχανία. Οι ενεργοποιημένοι με οξύ μπεντονίτες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αντιγραφικού χαρτιού χωρίς καρμπόν, το οποίο χαρακτηριστικά αποτελείται από τρία φύλλα. Οι ανώτερες επιφάνειες των μεσαίων και κατώτερων φύλλων καλύπτονται με άργιλο, η οποία λειτουργεί ως στερεό οξύ το οποίο αντιδρά με μικροενσωματωμένες βαφές που βρίσκονται στις κάτω πλευρές των ανώτερων δύο φύλλων. Όταν ασκείται πίεση στο πάνω φύλλο, οι μικροκάψουλες της βαφής χωρίς χρώμα σπάνε και αντιδρούν με την όξινη άργιλο για να σχηματίσουν μια μόνιμα χρωματισμένη βαφή (Eisenhour, 2009).

1.5.6 ΛΕΥΚΑΝΣΗ ΚΑΙ ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΡΥΠΩΝ

Κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, οι ασβεστούχοι μπεντονίτες άρχισαν να χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο για την αφαίρεση ρύπων και τον αποχρωματισμό ή «λεύκανση» ζωικών, φυτικών ελαίων και ορυκτελαίων. Τα ζωικά και φυτικά έλαια περιέχουν αρκετές ανεπιθύμητες προσμίξεις όπως, φωσφορικές ενώσεις, ιχνοστοιχεία και ελεύθερα λιπαρά οξέα που μπορούν να παράγουν ανεπιθύμητα προϊόντα οξείδωσης και να μειώσουν τη διάρκεια ζωής του προϊόντος. Οι λευκαντικές άργιλοι αφαιρούν πολλές από αυτές τις ουσίες, καθώς και ενώσεις που παράγουν χρώμα όπως χλωροφύλλη, ξανθοφύλλη και καροτίνη. Οι ασβεστούχοι μπεντονίτες είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί ως λευκαντικές άργιλοι αφού έχουν υποστεί επεξεργασία με οξέα για βελτίωση του πορώδους τους. Λόγω των σημαντικών λευκαντικών ιδιοτήτων τους, η παγκόσμια παραγωγή ενεργοποιημένου με οξύ μπεντονίτη υπερβαίνει τις δεκάδες χιλιάδες τόνους τον χρόνο (Eisenhour, 2009). Ο νατριούχος μπεντονίτης έχει μακρά ιστορία όσον αφορά στη χρήση του ως διαυγαστικό μέσο για την αφαίρεση ρύπων από το κρασί και τους χυμούς. Η διαύγαση είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα προσροφητικό μέσο εισάγεται

μέσα στο υγρό για να αφαιρέσει τις αιωρούμενες πρωτεΐνες και άλλα οργανικά κολλοειδή που κατά τ' άλλα καταβυθίζονται ή δημιουργούν αχλή όταν το υγρό ψύχεται. Λόγω του μικρού τους μεγέθους και της διαλυτότητάς τους, αυτές οι ανεπιθύμητες ενώσεις είναι δύσκολο να αφαιρεθούν με συμβατική διήθηση. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το υψηλό αρνητικό φορτίο του σμεκτίτη καθιστά τον μπεντονίτη ιδανικό για την προσρόφηση θετικά φορτισμένων ενώσεων όπως οι πρωτεΐνες, και την αφαίρεσή τους μέσω καταβύθισης.

1.5.7 ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΗ ΑΜΜΟΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΚΑΤΟΙΚΙΔΙΩΝ

Πριν το 1980, τα περισσότερα προϊόντα απορροφητικής άμμου υγιεινής αποτελούνταν από άμμο ή αργίλους που δε σβολιάζουν. Στα τέλη της δεκαετίας του 80, βρέθηκε ότι ο νατριούχος μπεντονίτης ήταν ιδανικός στο να σχηματίζει σβόλους τα περιττώματα των γατών. Ο νατριούχος μπεντονίτης εσωκλείει τα περιττώματα των κατοικίδιων σε σβόλους απορροφητικής αργίλου, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα και εντελώς από το δοχείο υγιεινής, μειώνοντας έτσι την ποσότητα της άμμου που χρησιμοποιείται και διατηρώντας τα δοχεία υγιεινής καθαρά και χωρίς οσμές. Η ανάπτυξη άμμου υγιεινής με βάση άργιλο, και ιδιαίτερα η άμμος υγιεινής που σβολιάζει (clamping clay), έχει συμβάλει σημαντικά στην αποδοχή των γατών ως κατοικίδια ζώα εσωτερικού χώρου. Κατά τη διάρκεια της περασμένης δεκαετίας, η ετήσια κατανάλωση άμμου υγιεινής έχει υπερδιπλασιαστεί. Η απορροφητική άμμος υγιεινής πλέον καταναλώνει περίπου το 25% της παραγωγής μπεντονίτη στις ΗΠΑ και την Ευρώπη. Η απορροφητική άμμος για κατοικίδια ζώα αποτελεί ίσως την πιο διαδεδομένη εφαρμογή για τον μπεντονίτη λόγω της άμεσης χρήσης του από τους καταναλωτές (Eisenhour, 2009).

1.5.8 ΑΠΟΞΗΡΑΝΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

Οι ασβεστούχοι/μαγνησιούχοι μπεντονίτες χρησιμοποιούνται ως αποξηραντές γιατί έχουν υψηλό επιφανειακό φορτίο και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Murray H., 2007). Δεν είναι ασύνηθες για μπεντονίτες αποξηραντές να έχουν δυνατότητες ανταλλαγής κατιόντων που να υπερβαίνουν τα 130 meq/100g. Παρά το ότι οι ασβεστούχοι – μαγνησιούχοι μπεντονίτες έχουν μικρή ικανότητα διόγκωσης στο νερό, λειτουργούν

καλά ως αφυγραντές εξαιτίας της μεγαλύτερης ενέργειας ενυδάτωσης σε σχέση με αυτή των νατριούχων μπεντονιτών (Güven, 1992)(Eisenhour, 2009).

1.5.9 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ

Η ζήτηση για μπεντονίτη για χρήση στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλεύματος, στις γεωτρήσεις και τα χυτήρια μετάλλου αναμένεται να διατηρηθεί μεγάλη καθώς οι οικονομίες Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Επίσης, η αγορά της άμμου υγιεινής για γάτες αναμένεται να επιδείξει σημαντική ανάπτυξη καθώς Αμερικανοί και Ευρωπαίοι καταναλωτές συνεχίζουν να απομακρύνονται από άμμους που δε συσσωματώνουν τους ρύπους και καταναλωτές Βραζιλίας, Ρωσίας, Ινδίας και Κίνας και σε άλλες χώρες υιοθετούν τη χρήση άμμου υγιεινής για πρώτη φορά. Η κατανάλωση μπεντονίτη για έργα πολιτικού μηχανικού και εφαρμογές περιβαλλοντικών στεγανοποιήσεων αναμένεται να αυξηθεί καθώς η παγκόσμια έμφαση στην περιβαλλοντική υπευθυνότητα συνεχίζει να αυξάνεται. Η έρευνα σε ενώσεις νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν σμεκτίτη αναμένεται να επιταχυνθεί, καθώς η επιστήμη των υλικών ολοένα και περισσότερο δείχνει έμφαση σε αλληλεπιδράσεις νανοκλίμακας μεταξύ υλικών. Ενεργές περιοχές ανάπτυξης περιλαμβάνουν ελαφριά ανταλλακτικά αυτοκινήτων, ταινίες συσκευασίας τροφών χαμηλής διαπερατότητας και υψηλής απόδοσης αθλητικό εξοπλισμό. Άλλες τρέχουσες εξελίξεις περιλαμβάνουν τη χρήση του μπεντονίτη ως λειτουργικού συστατικού σε καλλυντικά, ως φορέα για τα ζιζανιοκτόνα για να βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα και να μειώνουν τη χρήση, σε ενώσεις μόνωσης για ηλεκτρολογικά εξαρτήματα, σε ηλεκτρικά αγωγίμες ενώσεις για χρήση σε συστήματα γείωσης, ως υλικά φραγμών για αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων και για την αφαίρεση ρύπων από υγρά απόβλητα.

Την τελευταία δεκαετία, διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση στην έρευνα σε αργιλικά ορυκτά και το ρόλο τους στην υγεία των ζώων και του ανθρώπου. Τα αργιλικά ορυκτά ανέκαθεν ήταν γνωστό ότι διέθεταν ιδιότητες ίασης αλλά η πραγματική αποτελεσματικότητά τους και οι μηχανισμοί με τους οποίους λειτουργούν μόνο τώρα εξετάζονται με λεπτομέρεια.

Οι τεχνολογίες εξόρυξης και επεξεργασίας επίσης θα συνεχίσουν να αναπτύσσονται ώστε να συμβαδίζουν με τις νέες εφαρμογές και την αυξημένη ζήτηση για μπεντονίτη. Στην εξόρυξη, ιδιαίτερη προσοχή δίδεται σε περισσότερο αποτελεσματικές μεθόδους, οι οποίες απαιτούν λιγότερο χρόνο και επιτρέπουν μεγαλύτερη επιλεξιμότητα όσον αφορά τις ποιότητες αργίλου που λαμβάνονται. Νέες μέθοδοι παραγωγής επίσης αναζητούνται συνεχώς ώστε να βελτιωθούν οι ρυθμοί παραγωγής και να μειωθεί το κόστος ενώ παράλληλα να διατηρηθεί ένα υψηλό επίπεδο ελέγχου ποιότητας. Επιπρόσθετα, νέες διαδικασίες παραγωγής αναπτύσσονται συνεχώς ώστε να κατευθύνονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της αργίλου προκειμένου να πληρούνται οι τωρινές και οι μελλοντικές απαιτήσεις της αγοράς.

Οι μοναδικές ιδιότητες του μπεντονίτη είναι σίγουρο ότι τον καθιστούν ένα ολοένα πιο σημαντικό και επιθυμητό υλικό τα επόμενα χρόνια στον τομέα της υγείας, της νανοτεχνολογίας ή κάποια άγνωστη ακόμα εφαρμογή.

1.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ

Η κατανάλωση μπεντονίτη σε παγκόσμια κλίμακα έχει αυξηθεί σταθερά από τις αρχές του 1900 καθώς και ο αριθμός των περιοχών στις οποίες παράγεται. Πρόσφατα στατιστικά στοιχεία παραγωγής αποκαλύπτουν ότι σημαντικές ποσότητες μπεντονίτη παράγονται σε 23 τουλάχιστον χώρες.

ΗΠΑ: Μεγάλα κοιτάσματα μπεντονίτη ιζηματογενής προέλευσης απαντώνται στην περιοχή των Μαύρων Λόφων (Black Hills) μεταξύ των πολιτειών Γουαϊόμινγκ, Μοντάνας και Νότιας Ντακότας. Στις περιοχές αυτές παράγονται υψηλής ποιότητας νατριούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται για τα χυτήρια μετάλλου και για την παραγωγή πολφών γεωτρήσεων. Τις επόμενες δεκαετίες ένα μεγάλο μέρος θα προορίζεται για χρήσεις, όπως για παράδειγμα ως απορροφητική άμμος υγιεινής κατοικίδιων. Στις περιοχές του Τέξας, Μισισσιπή και Αλαμπάμα (Grim, 1978) παράγονται ασβεστούχοι μπεντονίτες, οι οποίοι προορίζονται κυρίως για την παραγωγή αποξηραντικών μέσων.

Ευρώπη: Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη στην Ευρώπη, υπάρχουν κυρίως στην Ελλάδα, Τουρκία, Γερμανία, Αγγλία, Ισπανία και Ιταλία. Η **Ελλάδα** είναι δεύτερη παραγωγός χώρα στο κόσμο σε μπεντονίτη μετά τις ΗΠΑ, με παραγωγή περίπου 950.000 τόνους ετησίως. Τα κυριότερα κοιτάσματα στη χώρα μας απαντώνται στη νήσο Μήλο, με αρκετά μεγάλο πάχος που φτάνει τα 50 μέτρα. Σε μικρότερη έκταση κοιτάσματα μπεντονίτη απαντώνται στην Κίμωλο. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν δημιουργηθεί από την υδροθερμική εξαλλοίωση πυροκλαστικών υλικών σε υποθαλάσσιο περιβάλλον και σε χαμηλές θερμοκρασίες (Christidis G. S., 1996). Τέλος, στο Ελλαδικό χώρο μικρές εμφανίσεις απαντώνται σε Χίο, Έβρο, Σάμο κ.τ.λ.

Γερμανία: Ο παραγόμενος μπεντονίτης προορίζεται για χύτευση μετάλλων, στην παρασκευή εντομοκτόνων, τη βιομηχανία τροφίμων κ.τ.λ. Τα κοιτάσματα είναι ασβεστούχα και έχουν δημιουργηθεί κατά το Ολιγόκαινο και Μειόκαινο.

Αφρική: Τα κυριότερα κοιτάσματα μπεντονίτη απαντώνται στο Μαρόκο, με εκτιμημένα αποθέματα περίπου 1.8 Mt. Στη Νότια Αφρική τα κοιτάσματα είναι μικρότερης έκτασης, αλλά εκεί παράγονται και όξινα ενεργοποιημένοι μπεντονίτες.

Νότια Αμερική: Κοιτάσματα μπεντονίτη εμφανίζονται στις περιοχές Minas Gerais, Santa Catarin, Pariba, Parana, Sao Paulo Βραζιλία και Αργεντινή. Οι εμφανίσεις είναι χωρίς εμπορική αξία, διότι οι αποθέσεις περιέχουν υψηλά ποσοστά μη αργιλικών ορυκτών.

Ασία: Τα κυριότερα κοιτάσματα νατριούχου ή και ασβεστούχου μπεντονίτη εντοπίζονται στην Ινδία, Ιαπωνία και Κίνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ-ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 Αρχή της μεθόδου Περιθλασιμετρίας ακτίνων -X (XRD)

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) με το λογισμικό πρόγραμμα EVA. Ως ακτίνες-X χαρακτηρίζονται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μεταξύ 0,1 και περίπου 100 Å (Κωστάκης, 2003).

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D8 Advance της Bruker Axs του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο αυτό αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- τη λυχνία των ακτίνων-X
- τη μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως
- τον απαριθμητή ακτίνων-X
- το γωνιόμετρο
- την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων
- τη μονάδα του υπολογιστή

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως καθώς και των γωνιών πρόσπτωσης (Κωστάκης, 2003).

Ο πρώτος που χρησιμοποίησε τις ακτίνες-X για κρυσταλλογραφική ανάλυση ήταν ο Bragg το 1913. Η περίθλαση των ακτίνων-X στους κρυστάλλους συμβαίνει όταν ακτίνες-X προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία σε πλεγματικά επίπεδα του κρυστάλλου (σχήμα I-1). Αν θεωρηθεί ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγματικών επιπέδων, τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση, την απόσταση d , τότε σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg ισχύει:

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

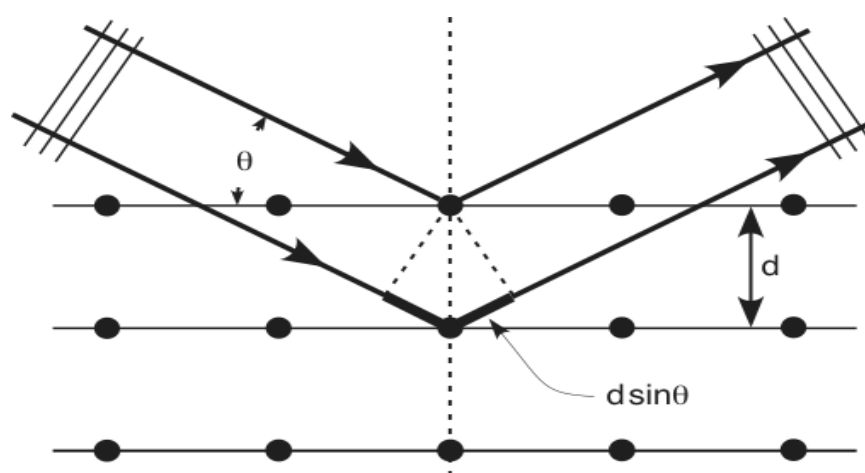
όπου:

λ : μήκος κύματος

d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

θ : γωνία πρόσπτωσης

n : τάξη ανάκλασης



Σχήμα 2-1: Περίθλαση των ακτίνων-X σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα για ανάλυση αφού πρώτα κονιορτοποιήσαμε μέρος του αρχικού μας δείγματος. Με χρήση ειδικού δειγματοφορέα με πλευρική εγκοπή τοποθετήθηκε η σκόνη και στη συνέχεια το δείγμα ακτινογραφήθηκε. Τα ακτινογραφήματα που προέκυψαν επεξεργάστηκαν ποιοτικά με τη μέθοδο EVA και ποσοτικά αναλύθηκαν οι

ορυκτολογικές φάσεις με το πρόγραμμα AutoQuan, από όπου και εξήχθησαν τα ποιοτικά και (ημι)ποσοτικά αποτελέσματα.



Εικόνα 2.1 Ολικά μη προσανατολισμένα δείγματα από το αρχικό δείγμα

2.2 Κορεσμός με διάλυμα KCl

Για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής του σμεκτίτη ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία:

- Τα αρχικά δείγματα λειοτριβήθηκαν με γουδί από αχάτη. (Εικ. 2.2)
- Τοποθετήθηκαν 10 γραμμάρια δείγματος και 200 ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml στη συνέχεια έγινε διασπορά των αιωρημάτων, τα οποία αφέθησαν για δυομίση ώρες. (Εικ. 2.3)
- Ελήφθησαν με σιφόνιο των 25 ml αιωρήματος από τα ανώτερα 2 cm κάθε δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ισάριθμους πλαστικούς σωλήνες φυγοκέντρωσης. Ακολούθησε φυγοκέντρωση για έξι περίπου λεπτά έτσι ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του νερού και συγκέντρωση του αργλικού κλάσματος. (Εικ. 2.4)

- Ακολούθησε κορεσμός των αργιλικών κλασμάτων με χλωριούχο κάλιο (KCl) (1M) και πλύσιμο πέντε φορές αυτών με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων ιόντων χλωρίου και καλίου.
- Τοποθετήθηκαν τα υλικά σε μορφή αιωρήματος σε γυάλινους δειγματοφορείς για παρασκευή προσανατολισμένων δειγμάτων και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.
- Τα προσανατολισμένα δείγματα κορέστηκαν από ατμούς αιθυλενογλυκόλης σε θερμοκρασία 60 βαθμούς Κελσίου για 24 ώρες.
- Ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση των προσανατολισμένων δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD).



Εικόνα 2.2 Λειοτριβημένα δείγματα σε γουδί με αχάτη



Εικόνα 2.3 Αποχωρισμός του αργλικού κλάσματος



Εικόνα 2.4 Δείγματα τοποθετημένα σε ειδικούς πλαστικούς σωλήνες

φυγοκέντρωσης

Για τον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής χρησιμοποιήθηκε μια καινοτόμος μέθοδος σε μικρό χρονικό διάστημα που βασίζεται στο πρόγραμμα «Layer Charge» (Christidis & Eberl, 2003).

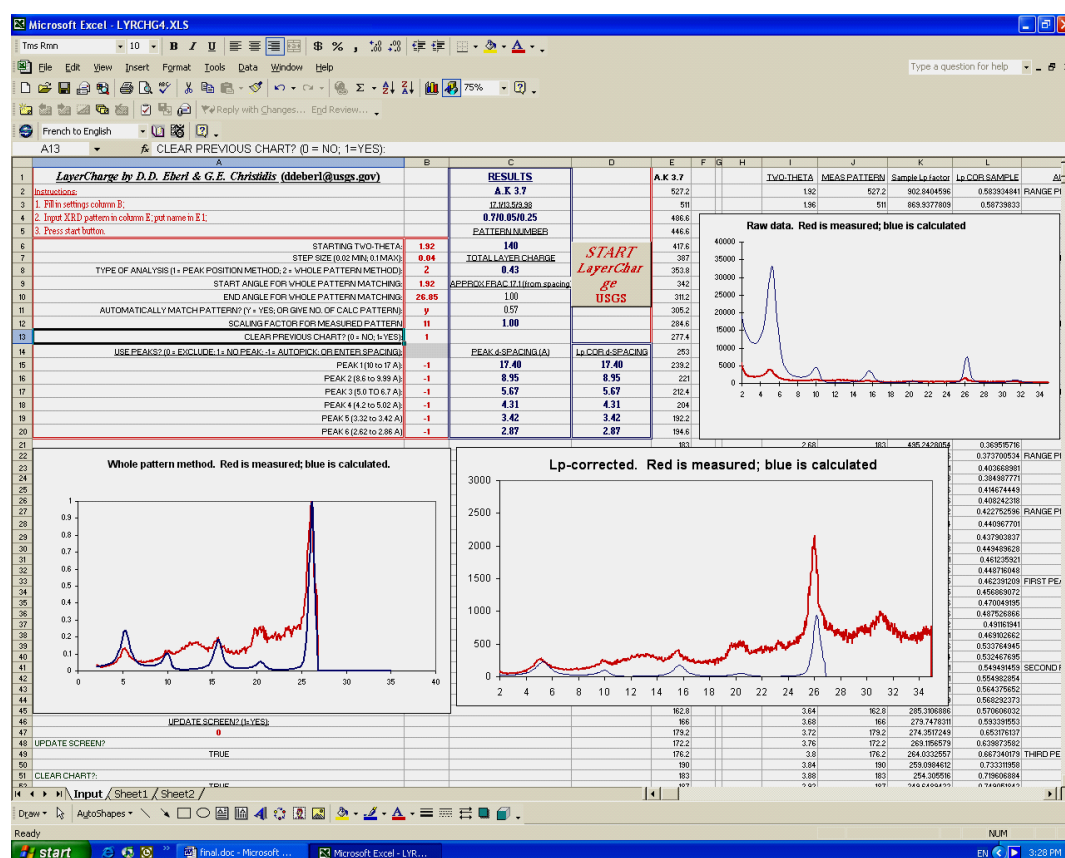
Το πρόγραμμα Layer Charge γράφτηκε χρησιμοποιώντας ως γλώσσα προγραμματισμού την Visual Basic. Ο κώδικας προέρχεται από μία μακρο συνάρτηση του Microsoft Excel, για να προσδιορίσει το ολικό φορτίο κρυσταλλικής δομής και τις κατανομές του φορτίου για 100% διογκούμενους σμεκτίτες, από τα διαγράμματα XRD δειγμάτων μπεντονίτη κορεσμένων με κάλιο, και εκτεθειμένων σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης.

2.2.1 Πρόγραμμα Layer Charge

Το πρόγραμμα έχει καταχωρημένα στη βιβλιοθήκη του 194 υπολογισμένα ακτινογραφήματα σμεκτιτών με διαφορετικό ΦΚΔ και διαφορετική κατανομή ΦΚΔ (Christidis & Eberl, 2003). Το ΦΚΔ προσδιορίζεται με σύγκριση του πειραματικού ακτινογραφήματος με τα υπολογισμένα ακτινογραφήματα και επιλογή εκείνου που ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των δύο ακτινογραφημάτων λαμβάνοντας υπόψη είτε έξι βασικές ανακλάσεις (001) είτε ολόκληρο το ακτινογράφημα. Υπάρχει δυνατότητα εξαίρεσης ανακλάσεων από την ανάλυση εάν αυτές δεν είναι καλά προσδιορισμένες ή αν υπάρχουν παρεμβολές από άλλες φάσεις και ολόκληρη η συνήθης ανάλυση του ακτινογραφήματος μπορεί να τερματιστεί σε οποιαδήποτε τιμή 2θ έως 35 μοίρες. Το πρόγραμμα αυτόματα επιλέγει το υπολογισμένο ακτινογράφημα, το οποίο ταιριάζει καλύτερα στο πειραματικό ενώ προσδιορίζεται η σχετική αναλογία των τριών στρωμάτων σμεκτίτη και υπολογίζεται αυτόματα το φορτίο κρυσταλλικής δομής. Οι ταυτοποιήσεις γενικά δεν είναι τέλειες, πιθανότητα εξαιτίας των μικρών διακυμάνσεων στις ακριβείς θέσεις των βασικών ανακλάσεων των τριών ακραίων μελών.

Το συνολικό σφάλμα για τον προσδιορισμό του συνολικού μέσου φορτίου κρυσταλλικής δομής δεν υπερβαίνει το 3,5% (± 0.02 eq/huc) για φορτίο κρυσταλλικής δομής 0.50 ανά μιση κυψελίδα. Επομένως, η μέθοδος αποτελεί καλή προσέγγιση για τον προσδιορισμό φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών. Μπορεί να παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και για

βιομηχανικούς σκοπούς. Η μέθοδος δεν αντιμετωπίζει την επιρροή της θέσης φορτίου (τετραεδρικό έναντι οκταεδρικού φορτίου) στον προσδιορισμό του φορτίου κρυσταλλικής δομής. Το έλλειμμα αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει πηγή σφάλματος, επειδή το τετραεδρικό φορτίο επηρεάζει τη διόγκωση των κρυσταλλικών δομών, και μπορεί εν μέρει να συμβάλλει στην παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των τιμών του μετρημένου και του υπολογισμένου φορτίου κρυσταλλικής δομής ακόμα για σμεκτίτες χαμηλού φορτίου (Christidis & Eberl, 2003).



Σχήμα 3-2: Μορφή του προγράμματος Layer Charge (Christidis & Eberl, 2003).

2.3 Κορεσμός με διάλυμα LiCl

Για τη διάκριση μεταξύ του τετραεδρικού και του οκταεδρικού φορτίου ακολουθήθηκε η διαδικασία γνωστή ως Green Kelly, ως εξής:

- Τα δείγματα μπεντονίτη λειοτριβήθηκαν με γουδί από αχάτη.
- Αποχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα όπως αυτό περιγράφηκε προηγουμένως.
- Έγινε κορεσμός του αργιλικού κλάσματος με χλωριούχο λίθιο (LiCl) (1M) και 5 φορές πλύσιμο με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων ιόντων χλωρίου και λιθίου.
- Τα αργιλικά κλάσματα ξηράνθηκαν στους 60 βαθμούς κελσίου για μια μέρα.
- Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες και στο φούρνο στους 300βαθμούς κελσίου για 24 ώρες.
- Ακολούθησε διασπορά των υλικών και τοποθέτηση των αιωρημάτων σε γυάλινους δειγματοφορείς για να κατασκευαστούν προσανατολισμένα δείγματα. (Εικ. 4.4)
- Στη συνέχεια έγινε κορεσμός αυτών από ατμούς γλυκερόλης σε θερμοκρασία 105 βαθμούς κελσίου για 24 ώρες.
- Ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD).
- Τέλος προσδιορίστηκε το φορτίο τετραεδρικής και οκταεδρικής στιβάδας με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Eνα.



Εικόνα 2.5 Τοποθετημένα προσανατολισμένα δείγματα σε γυάλινους δειγματοφορείς

2.4 Κορεσμός με διάλυμα CsCl

Για τον προσδιορισμό της ετερογένειας των σμεκτιτών στα δείγματα μπεντονίτη ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία□

- Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν με γουδί από αχάτη.
- Αποχωρίστηκε το αργιλικό κλάσμα.
- Ελήφθησαν με σιφόνιο των 25 ml αιωρήματος από τα ανώτερα 2 cm κάθε δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ισάριθμους πλαστικούς σωλήνες φυγοκέντρωσης. Ακολούθησε φυγοκέντρωση για έξι περίπου λεπτά έτσι ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση του νερού και συγκέντρωση του αργιλικού κλάσματος.

- Έγινε κορεσμός του αργιλικού κλάσματος με χλωριούχο καίσιο (CsCl) (1M) και 5 φορές πλύσιμο με στόχο την απομάκρυνση των ελεύθερων ιόντων χλωρίου και καυσίου.
- Από το κάθε υλικό κατασκευάστηκαν 3 προσανατολισμένα δείγματα σε γυάλινους δειγματοφορείς και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.
- Στη συνέχεια έγινε κορεσμός αυτών από ατμούς γλυκερόλης σε θερμοκρασία 105 βαθμούς κελσίου για 6, 20 και 48 ώρες αντίστοιχα.

Ακολούθησε ορυκτολογική ανάλυση των προσανατολισμένων δειγμάτων με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD). (Εικ. 3.6)



Εικόνα 2.6 Προσανατολισμένα δείγματα έτοιμα για ακτινογράφιση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)

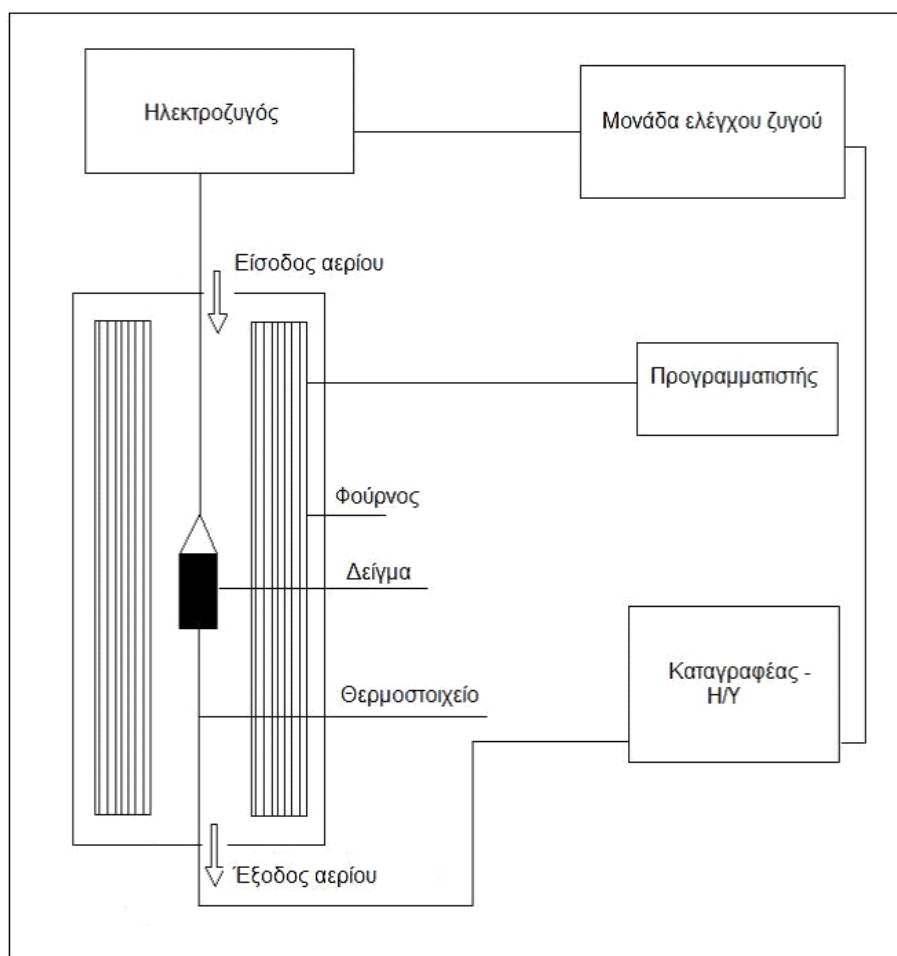
2.5 Θερμοβαρυτική ανάλυση

2.5.1 Αρχή της μεθόδου

Η βασική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν ένας θερμοζυγός ακριβείας, τύπου TGA 6, της εταιρίας Perkin Elmer. Η συσκευή αυτή καταγράφει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται ο θερμοζυγός είναι το σύστημα θέρμανσης, το σύστημα ψύξης, το σύστημα μέτρησης σήματος και το σύστημα παροχής ισχύος.

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη βασική κατασκευή και το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου. Η βασική κατασκευή αποτελείται από ένα κυλινδρικό αλουμινένιο φούρνο, περιμετρικά του οποίου υπάρχουν περί τις 20 οπές. Γύρω από το φούρνο είναι τυλιγμένη μια επιμήκης ηλεκτρική αντίσταση. Το σύρμα, το οποίο διέρχεται μέσω των οπών, είναι τυλιγμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να εξουδετερώνει το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τα ρεύματα που το διαρρέουν. Η θερμοκρασιακή κλίμακα λειτουργίας του φούρνου είναι 0-1000°C με ακρίβεια 2°C και ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 0 έως 100 °C/min. Το σύστημα θερμοκρασιακού ελέγχου (ή αλλιώς θερμοστοιχείο) αποτελείται από έναν αισθητήρα χρωμίου/αλουμινίου και βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου, τοποθετημένο σε μία από τις οπές. Ολόκληρη η παραπάνω διάταξη περιβάλλεται από σύστημα αυτόματης ψύξης, το οποίο αποτελείται από σωλήνα που περιελίσσεται γύρω από το φούρνο χρησιμοποιώντας νερό ως ψυκτικό μέσο. Κατά τη διαδικασία της αυτόματης ψύξης, ενεργοποιείται μια αντλία που μεταφέρει ψυχρό νερό μέσω του κυκλώματος ψύξης και ψύχει τη διάταξη. Όλο το σύστημα είναι θερμικά μονωμένο και συνδέεται με το σύστημα μέτρησης σήματος. Το σύστημα μέτρησης σήματος αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό μικροζυγό. Η θέση του ζυγού μπορεί να προσδιοριστεί από μια διαφορική φωτοδίοδο και διατηρείται στη μηδενική θέση από ένα ρεύμα που διέρχεται από έναν ηλεκτρομαγνήτη, άμεσα συνδεδεμένο με τη μία πλευρά του ζυγού, ο οποίος εμπεριέχει ένα πυρήνα από μαλακό σίδηρο. Αν τοποθετηθεί βάρος στο ζυγό, τότε οι μεταβολές στο ηλεκτρικό ρεύμα αντανακλούν μεταβολές στο βάρος που δέχεται ο ζυγός. Αυτές οι μεταβολές ανιχνεύονται από ένα υπερευαίσθητο γαλβανόμετρο. Η θέση μηδενισμού του ζυγού προσδιορίζεται από την τοποθέτηση ενός αντίβαρου στην αντίθετη πλευρά του άξονα του ζυγού. Το σήμα που προκύπτει

από την καταμέτρηση υφίσταται ενίσχυση και επεξεργασία και καταλήγει σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και καταγράφεται. Ο υπολογιστής χρησιμοποιείται τόσο για τον έλεγχο λειτουργίας όσο και για τη διαχείριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη βοήθεια λογισμικού (Pyris, της Perkin Elmer). Τα αέρια που εισέρχονται στο θερμοζυγό μπορεί να είναι αέρας, άζωτο, ευγενές αέριο (ήλιο, αργό) ή άλλα αέρια, ανάλογα με το είδος της αντίδρασης που θέλουμε να λάβει χώρα. Στο συγκεκριμένο πείραμα, αέρας θα ρέει μέσα από το θερμοζυγό. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και μείγματα αερίων. Για την απομάκρυνση των απαερίων που παράγονται κατά την αντίδραση, χρησιμοποιείται μια ακόμα δίοδος αερίου ηλίου. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με συνδυασμό ακτινοβολίας και βεβιασμένης κυκλοφορίας (μέσω του φέροντος αερίου που διασχίζει το χώρο). Ολόκληρο το σύστημα που περιγράφηκε, παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 2.5.1.



Εικόνα 2.5.1 Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής του θερμοζυγού

2.5.2 Μεθοδολογία

Σημαντικό ρόλο στα πειράματα παίζει η κοκκομετρία του δείγματος, προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα διάχυσης τα οποία μπορεί να επηρεάσουν το ρυθμό της αντίδρασης. Ο ρυθμός της αντίδρασης όμως φαίνεται να είναι ανεξάρτητος του μεγέθους του δείγματος για δείγματα μικρότερα από 0,65mm και αρχικές μάζες μικρότερες του 1,0 gr (Lee; 1996). Έχει επίσης διατυπωθεί η άποψη ότι η αντίδραση εξανθρακώματος-CO₂ ελέγχεται συνήθως από τη χημική αντίδραση για μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 0,5mm σε θερμοκρασίες αντίδρασης μικρότερες από 1000°C (Wen; 1978), ενώ έχει εξακριβωθεί ότι η χημική αντίδραση ελέγχει το ρυθμό της ολικής αντίδρασης για μέγεθος σωματιδίων μικρότερο του 1,0 mm στους 900°C (Kwon; 1988). Τέλος, μικρές μάζες δείγματος (20-25mg), αραιά διανεμημένες στην κάψα και με μέγεθος σωματιδίων -250μm βρέθηκαν να είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα ώστε να περιοριστεί η επίδραση τυχόν παράπλευρων αντιδράσεων και η μεταφορά μάζας και ενέργειας (D. Vamvuka 2009). Δεδομένου λοιπόν ότι οι ποσότητες που εισάγονται στην κάψα του θερμοζυγού είναι της τάξης των mg, απαραίτητη ήταν η επίτευξη μιας μικρής κοκκομετρίας και προτιμήθηκε εκείνη των -250 μm.

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα

3.1 Προέλευση Δειγμάτων

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν δεκαοκτώ δείγματα μπεντονίτη από διαφορετικές περιοχές του κόσμου. Παρακάτω παρατίθενται τα δείγματα με κωδικούς τους ανάλογα με τον τόπο προέλευσης τους.

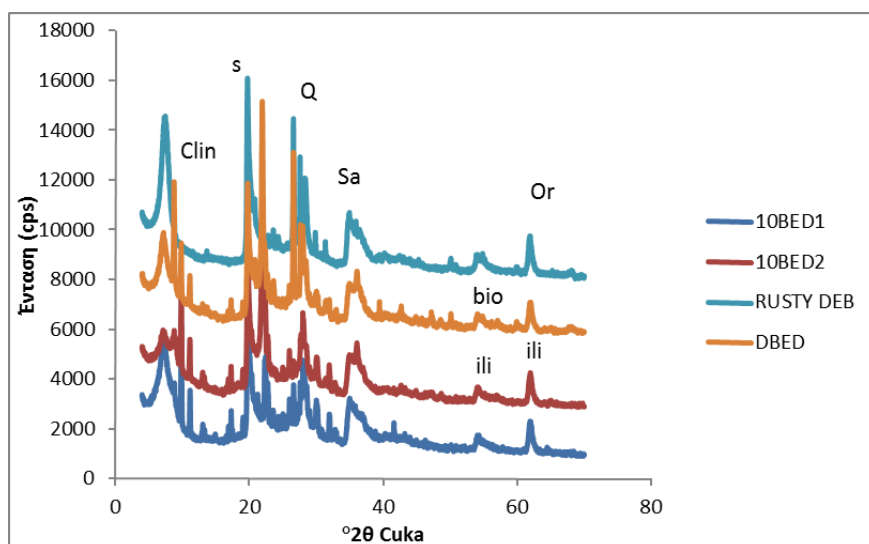
Κωδικός Δείγματος	Χώρα Προέλευσης	Κωδικός δείγματος	Χώρα προέλευσης
10 BED 1	ΗΠΑ	TURKISH 1	Τουρκία
10 BED 2	ΗΠΑ	TURKISH 2	Τουρκία
D7F	ΗΠΑ	WOBURN	Ηνωμένο Βασίλειο
D7C 1	ΗΠΑ	KQB	Γερμανία
D7C 2	ΗΠΑ	KQBF	Γερμανία
DBED	ΗΠΑ	UNDERAST 48	Γερμανία
RUSTY BED	ΗΠΑ	A.E 3.5	Ελλάδα
MORROCCON 1	Μαρόκο	A.E 4.4	Ελλάδα
MORROCCON 2	Μαρόκο	A.E 8.5	Ελλάδα

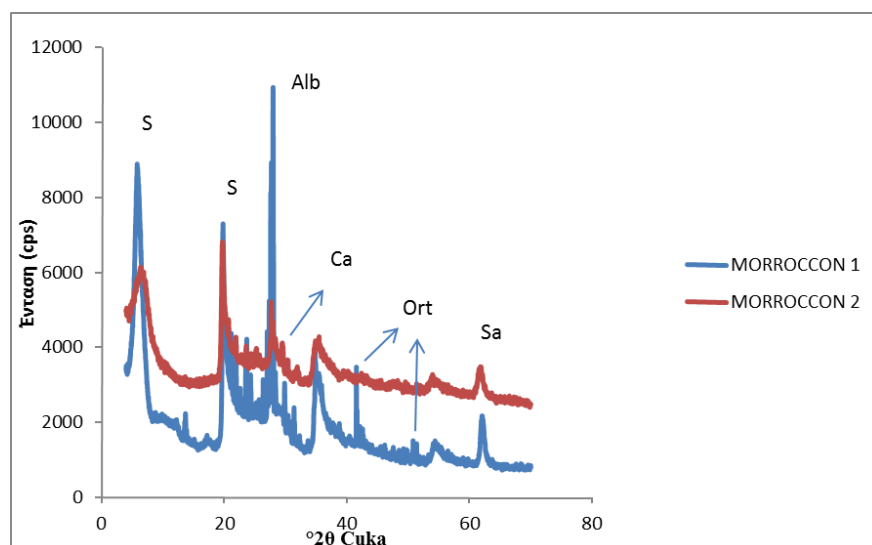
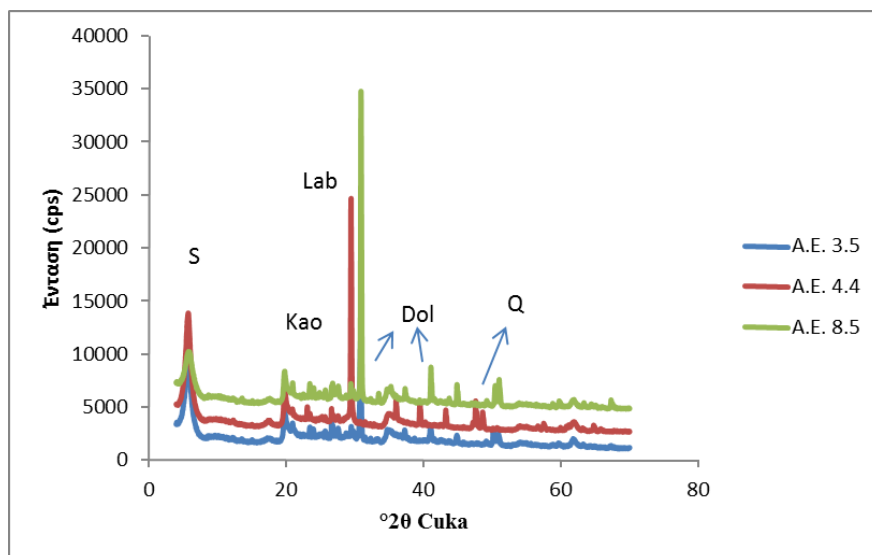
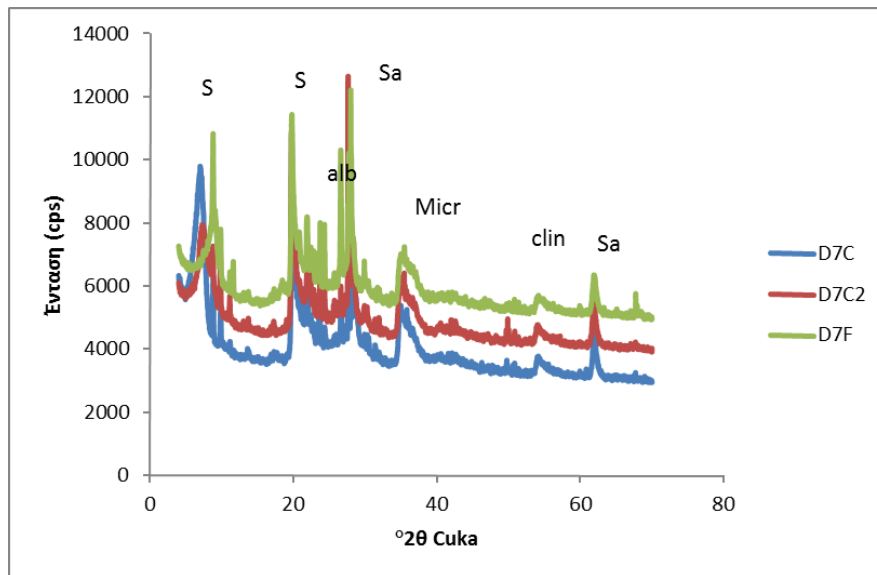
Πίνακας 3.1 □ Κωδικοί και προέλευση δειγμάτων

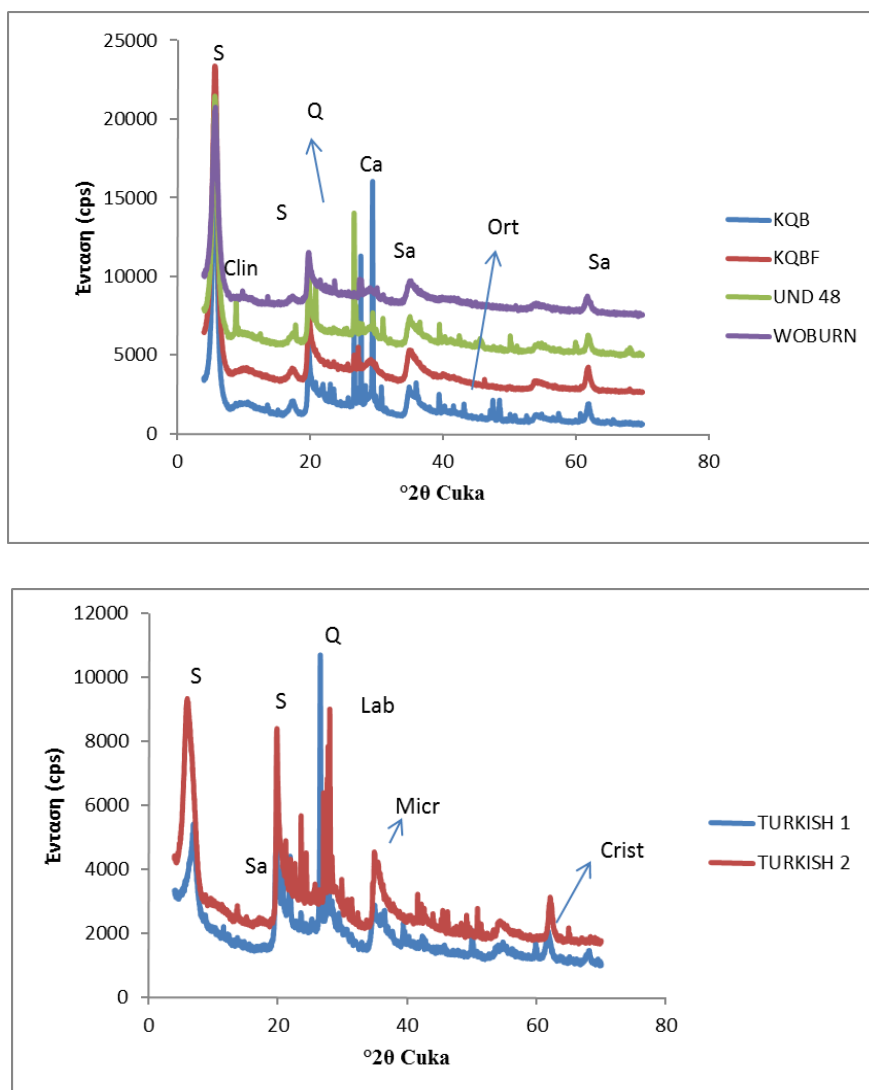
3.2 Ορυκτολογική Μελέτη Μπεντονιτών

Το πρώτο στάδιο της μελέτης των δειγμάτων περιελάμβανε την ορυκτολογική εξέταση. Η μελέτη περιελάμβανε α) ποιοτική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X, με το λογισμικό πρόγραμμα EVA και β) ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με το πρόγραμμα AutoQuan.

Στα σχήματα παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των μπεντονιτών. Μετά την ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων, ακολούθησε ποσοτική ανάλυση και τα αποτελέσματα των εκατοστιαίων συγκεντρώσεων των ορυκτολογικών φάσεων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.1.







Σχήμα 3.2.1 □ Ακτινοδιαγράμματα (XRD) μπεντονιτών

Εξήγηση συμβολισμών □ S □ σμεκτίτης, Q □ χαλαζίας, Sa □ σανίδινο, Cl □ κλινοπτινόλιθος, Ort □ ορθόκλαστο, Ca □ ασβεστίτης, Alb □ αλβίτης, Ca □ ασβεστίτης, Lab □ λαβραδορίτης, Micr □ μικροκλίνης, Crist □ χριστοβαλίτης, Dol □ δολομίτης, Kao □ καολινίτης, And □ ανδεδίτης, Pli □ ιλλίτης, Bio □ βιοτίτης.

3.2.1 Ερμηνεία Ορυκτολογικών Αποτελεσμάτων

Σ' όλα τα δείγματα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης με κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν το Ca^{2+} , εκτός από τα δείγματα μπεντονίτη που έχουν προέλευση από τις ΗΠΑ που περιέχουν νατριούχους σμεκτίτες.

Επιπροσθέτως σε μικρότερα ποσοστά υπάρχουν καλιούχοι άστριοι με τη μορφή του σανιδίνου που περιέχεται σ' όλα τα δείγματα σε διάφορες συγκεντρώσεις εκτός ενός

δείγματος από το Μαρόκο (M2), μικροκλινή και ορθόκλαστο. Στα δείγματα μας συναντάμε και πλαγιόκλαστα που έχουν σύσταση κυρίως αλβίτη, λαβραδορίτη και ανορθίτη. Ακόμα εμφανίζονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις χαλαζίας, βιοτίτης, κλινοπτινόλιθος, ιλλίτης, ασβεστίτης, δολομίτης. Τέλος προσδιορίστηκαν ίχνη ανατάση, καολινίτη, γύψου και σ' ένα δείγμα από την Τουρκία (T1) υπάρχει χριστοβαλίτης.

Αναλυτικότερα στα δείγματα οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο σμεκτίτης σε ποσοστά που κυμαίνονται από 48,7% έως 97,3%, με το χαμηλότερο ποσοστό να βρίσκεται σ' ένα δείγμα από τον Καναδά (D7F) και το υψηλότερο σ' ένα δείγμα από την Γερμανία (KQBF). Το σανίδινο έχει και αυτό μεγάλο εύρος περιεκτικότητας και κυμαίνεται από 0,2% - 15,5%. Τα πλαγιόκλαστα σε συγκεντρώσεις από 0,4% -19,7%. Ο χαλαζίας με εύρος τιμών από 0,2% έως 7,8%.

Επιπλέον, σε μερικά δείγματα εκτός των άλλων ορυκτών υπάρχει βιοτίτης σε ποσοστό 1,5% - 3,6%, ασβεστίτης σε ποσοστό 0,2% - 1,9% (και στα τρία ελληνικά δείγματα έχουμε συγκεντρώσεις ασβεστίτη), καολινίτης σε ποσοστό 1,2% - 6,2%, μικροκλινή σε ποσοστό 0,4% - 2,5%, ορθόκλαστο σε ποσοστό <7,1%, κλινοπτινόλιθος από 0,2% - 18% και ανατάση σε τέσσερα δείγματα από τον Καναδά και ένα από την Αγγλία, επίσης ιλλίτης με συγκεντρώσεις 3,3% -13%. Σε δύο μόνο δείγματα από την Ελλάδα εμφανίζεται συγκέντρωση δολομίτη Α.Ε. 3.5 και Α.Ε. 8.5 με ποσοστά 18,3% και 28,1% αντίστοιχα. Σ' ένα δείγμα από τη Τουρκία εντοπίσαμε χριστοβαλίτη με συγκέντρωση 3%. Γύψο σε τρία δείγματα με ποσοστά από 0,2% - 2,6%. Και τέλος ανατάση σε διαφορά δείγματα σε ποσοστό που δεν υπερβαίνει το 1%.

3.2.1: Ποσοτικός (%) προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων μπετονίτη

	Σιλεκτίτης	Σανιδίνο	Χαλασίτης	Πλαγιόκλαστο	Βιοτίτης	Μικροκλίνη	Ορθόκλαστο	Ανατάσις	Κλι/λίθος	Ιλλίτης	Λαβεσσίτης	Δολομίτης	Καολίνη	Χρωμίτης	Γύψος
10BED1	68,3	3,2	0,2	5,7	2,0			0,1	17,2	3,3					
10BED2	64,6	1,9	0,1	7,9				0,1	18,0	7,4					
D7F	48,7	0,5		19,8	2,5	2,5	2,4			13			6,2		2,6
D7C	80,9	3,9	0,7	7,3	1,5				5,4		0,2				
D7C2	54,9	1,1		18,7	3,7	1,5				13			5,3		0,9
DBED	95,9	0,8	0,1	0,8	1,3				0,3						
RUSTY BED	79,3	2,3	4,0	9,3	3,1	1,1	0,9								
A.E. 3.5	67,6	10	1,2	0,1				0,3			0,2	18,4	1,3		
A.E. 4.4	69,8	5,7	0,8	0,6				0,6			20,3		2,2		
A.E. 8.5	55,6	12,5	0,7					0,4			1,4	28,1	1,2		
M1	86,8	0,5		4,4			7,1	0,2							
M2	92,5			4,7			0,8				2,0				
Ta1	74,2	3,5	10,5	4,4	2,7						1,5			3	0,2
T2	82,7	7,1		9,1		0,4					0,7				
KQB															
KQBF	97,4	1,4	0,8	0,4											
UND 48	85,2	2,1	7,8		2,2						1,2		1,5		
WOBURN	95,3	3,2							1,5						

3.3 Αποτελέσματα προσδιορισμού του φορτίου κρυσταλλικής δομής και του τύπου ΦΚΔ

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) είναι το έλλειμα φορτίου που προκαλείται από αντικαταστάσεις στο πλέγμα των ορυκτών, το οποίο εξισορροπείται από πλήρως ανταλλάξιμα κατιόντα ή από δεσμευμένα στοιχεία και αποτελεί ίσως τη πιο σημαντική ιδιότητα γιατί επηρεάζει φυσικές και χημικές ιδιότητες των σμεκτιτών και κατ' επέκταση τις βιομηχανικές εφαρμογές του. Μάλιστα η συμπεριφορά του μπετονίτη ποικίλει ανάλογα με το ΦΚΔ. Παρά ταύτα, μέχρι το 2006 δεν υπήρχε σαφής διαχωρισμός των σμεκτιτών ανάλογα με το ΦΚΔ και με αφορμή το συγκεκριμένο γεγονός οι Christidis et al. (Christidis G. , 2006) πρότειναν μια μέθοδο διαχωρισμού των διοκταεδρικών σμεκτιτών που είναι πλούσιοι σε αργίλιο. Σύμφωνα

με τους παραπάνω συγγραφείς η διάκριση των σμεκτιτών με βάση το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) ανά μισή κυψελίδα (phfu) είναι ως εξής: α) σμεκτίτες **χαμηλού ΦΚΔ** με $\Phi\text{Κ}\Delta < 0.42$ phfu (ή 0.36 phfu για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με θέση της πρώτης βασικής ανάκλασης (μετά από κορεσμό με Κ και διόγκωση σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης) από d(001) 16.6 Å έως 17.1 Å, β) σμεκτίτες **υψηλού ΦΚΔ** με $\Phi\text{Κ}\Delta > 0.48$ phfu (0.42 phfu για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με εμφάνιση της πρώτης βασικής ανάκλασης περίπου στα 14.0 Å και της τρίτης d(003) στα 4.6 – 4.7 Å και γ) σμεκτίτες με **ενδιάμεσο ΦΚΔ**, μεταξύ 0.425 και 0.475 phfu (ή μεταξύ 0.365 και 0.415 για τους σμεκτίτες με τετραεδρικό φορτίο) με εμφάνιση της πρώτης βασικής ανάκλασης στα 16.0 Å έως 16.6 Å.

Η νέα αυτή μέθοδος στηρίζεται στην παραπάνω διάκριση των σμεκτιτών είναι σχετικά γρήγορη και οικονομικά συμφέρουσα και έχει γίνει αποδεκτή από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα. Το πρόγραμμα Layer Charge αναμφισβήτητα προσδιορίζει τις τιμές του ΦΚΔ καθώς και την ετερογένειά του, με τη μόνη διαφορά ότι η ακρίβεια της μεθόδου επηρεάζεται από τη θέση του ΦΚΔ. Συγκεκριμένα το ΦΚΔ σμεκτιτών που έχουν τετραεδρικό φορτίο (βειδελλίτης) υπερεκτιμάται με αποτέλεσμα να χρειάζεται διόρθωση. Η διόρθωση αυτή επιτυγχάνεται με την γραμμική εξίσωση $y=0.92x+0.11$, όπου y είναι το μετρούμενο φορτίο και x είναι το πραγματικό φορτίο των σμεκτιτών.

Ο προσδιορισμός του μεγέθους του φορτίου κρυσταλλικής δομής και της κατανομής του φορτίου κρυσταλλικής δομής σμεκτιτών στα κοιτάσματα μπεντονιτών πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Layer Charge, χρησιμοποιώντας προσανατολισμένα δείγματα αργιλικών κλασμάτων. Το πρόγραμμα όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο έχει τη δυνατότητα να επιλέγει το κατάλληλο διάγραμμα που βρίσκεται στη βιβλιοθήκη του και έπειτα να ελαχιστοποιεί το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών μεταξύ: α) των 6 πρώτων βασικών (001) ανακλάσεων του πειραματικού και του θεωρητικού (υπολογισμένου) διαγράμματος ή/και β) του ολικού πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος, στα οποία οι πειραματικές και θεωρητικές εντάσεις των ανακλάσεων έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την πιο έντονη ανάκλαση. Το πρόγραμμα στη συνέχεια προσδιορίζει την

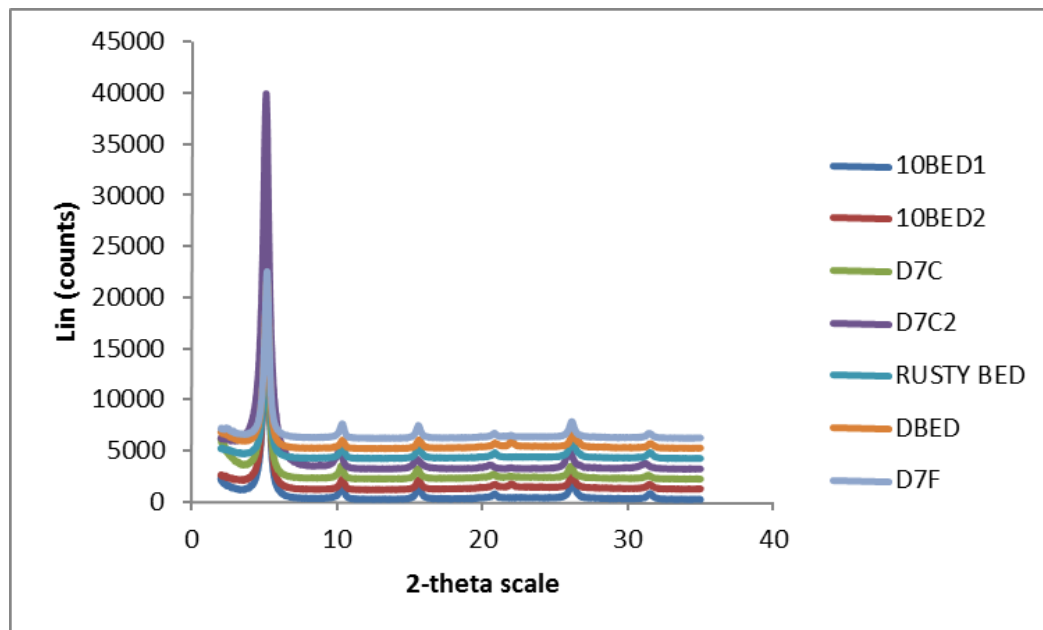
αναλογία των στρωμάτων $17.1\text{\AA} / 13.5\text{\AA} / 9.98\text{\AA}$, δηλαδή την ετερογένεια του ΦΚΔ και υπολογίζει το ολικό ΦΚΔ.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε 18 δείγματα αργιλικού κλάσματος των $2\mu\text{m}$ μπεντονίτη. Η λεπτομερής περιγραφή προετοιμασίας των δειγμάτων γίνεται στο παραπάνω κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι τα δείγματα που έχουν προέλευση από τις ΗΠΑ είναι χαμηλού φορτίου, όπως επίσης το ένα δείγμα από το Μαρόκο (M2) και το ένα από την Ελλάδα (Α.Ε. 4.4). Σμεκτίτες υψηλού φορτίου εμπεριέχονται στο ένα δείγμα μας από το Μαρόκο (M1), το ένα δείγμα από την Ελλάδα (Α.Ε. 8.5), το ένα δείγμα από τη Γερμανία (KQBF) και στο δείγμα μας από την Αγγλία. Ενώ ενδιάμεσου φορτίου σμεκτίτες εμπεριέχονται στα δείγματα μας από την Τουρκία, στα δυο δείγματα από τη Γερμανία (KQB, UND48) και στο ένα ελληνικό (Α.Ε. 3.5).

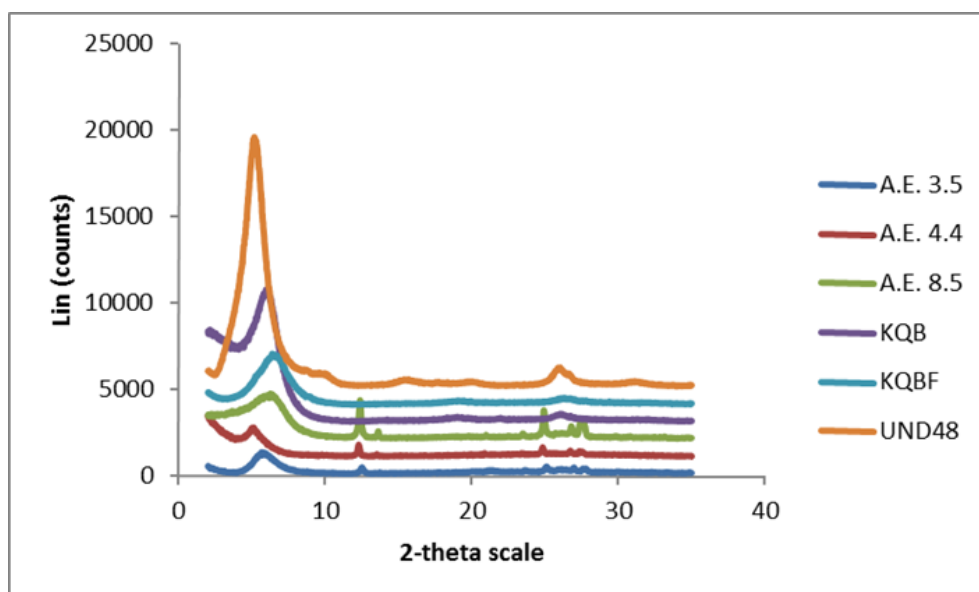
Πίνακας 3.3: Κατανομή φορτίου / Si_4O_{10} και αναλογίας στρωμάτων διαφορετικού φορτίου (ετερογένεια φορτίου)

ΚΔ	Φορτίο/ Si_4O_{10}	$17.1\text{\AA}/13.5\text{\AA}/9.98\text{\AA}$	ΚΔ	Φορτίο/ Si_4O_{10}	$17.1\text{\AA}/13.5\text{\AA}/9.98\text{\AA}$
10BED1	0.40	0.85/0.15/0.00	TURKISH 1	0.42	0.75/0.10/0.15
10BED2	0.40	0.85/0.15/0.00	TURKISH 2	0.42	0.80/0.00/0.20
D7F	0.40	0.85/0.15/0.00	WOBURN	0.44	0.50/0.25/0.25
D7C1	0.40	0.85/0.15/0.00	KQB	0.45	0.30/0.60/0.10
D7C2	0.40	0.85/0.15/0.00	KQBF	0.55	0.00/0.60/0.40
DBED	0.40	0.85/0.15/0.00	UND 48	0.43	0.50/0.30/0.20
RUSTYBED	0.40	0.85/0.15/0.00	A.E. 3.5	0.47	0.10/0.50/0.40
MORROCCON 1	0.42	0.50/0.40/0.10	A.E. 4.4	0.41	0.40/0.60/0.00
MORROCCON 2	0.41	0.70/0.25/0.005	A.E. 8.5	0.50	0.05/0.70/0.25

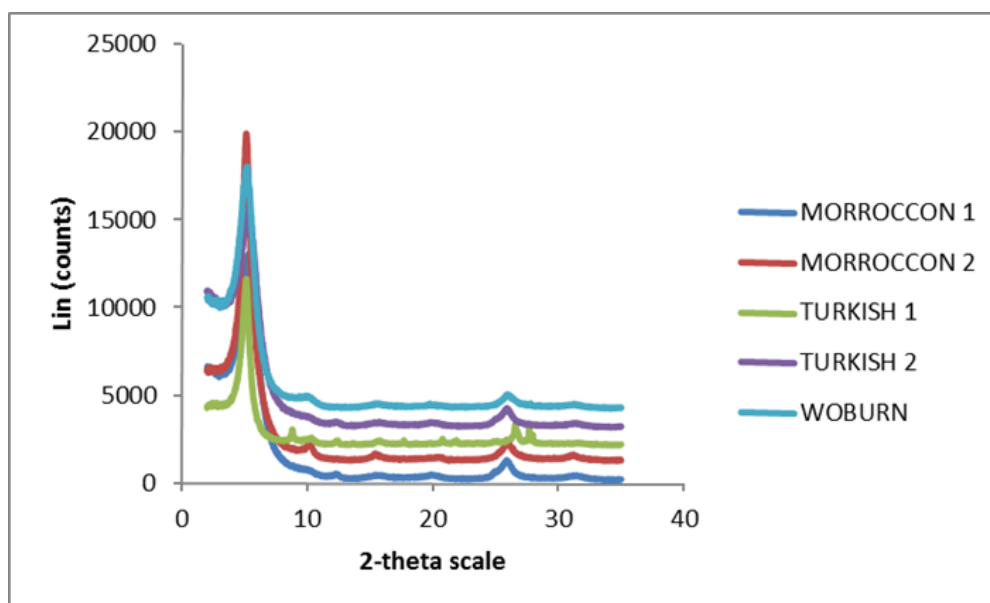
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ:



Σχήμα 3.1 □ Διαγράμματα XRD που έχουν προέλευση τις ΗΠΑ προσδιορισμού ΦΚΔ



Σχήμα 3.2 □ Διαγράμματα XRD για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ



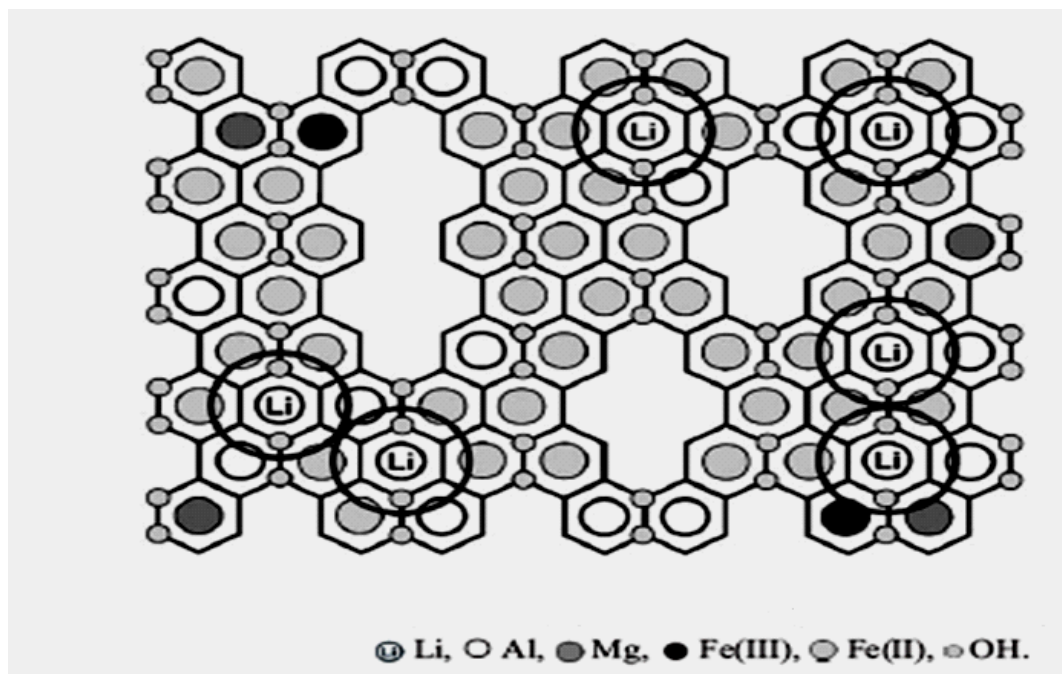
Σχήμα 3.3 □ Διαγράμματα XRD για τον προσδιορισμό του ΦΚΔ

3.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού της κατανομής τετραεδρικού / οκταεδρικού ΦΚΔ στα κοιτάσματα μπεντονιτή

Οι Hofmann & Klemen (Hofmann, 1950) πρώτοι παρατήρησαν την απώλεια ανταλλάξιμου Li^+ και μείωση του φορτίου κρυσταλλικής δομής, όταν μοντμοριλλονίτης κορεσμένος με Li^+ θερμαίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (2000 – 3000 $^{\circ}\text{C}$). Ο μηχανισμός μείωσης φορτίου, που υποστηρίχθηκε πρώτα από τους Hofmann & Klemen (Hofmann, 1950) και στη συνέχεια από τους Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1953), επικαλείται τη μετανάστευση ιόντων Li^+ σε κενές οκταεδρικές θέσεις ωσότου εξουδετερωθεί το φορτίο που προέρχεται από την οκταεδρική στιβάδα (Jaynes, 1987)(Lim, 1986).

Η διαφοροποίηση του μοντμοριλλονίτη από το βείδελλίτη στηρίζεται στην κατάρρευση του μοντμοριλλονίτη στα 9.5 Å μετά από κορεσμό με Li^+ και θέρμανση στους 2000 – 3000 $^{\circ}\text{C}$. Αντίθετα, αν μετά τον κορεσμό με Li^+ , θέρμανση παραμένει η διόγκωση στα 17.8 Å μετά από κορεσμό σε ατμούς γλυκερόλης το ορυκτό χαρακτηρίζεται ως βείδελλίτης. Αν και η δοκιμή Greene-Kelly διαφοροποιεί το μοντμοριλλονίτη από το βείδελλίτη, εντούτοις, για μη ιδανικές φάσεις μερική

διόγκωση συμβαίνει μετά από έκθεση σε ατμούς γλυκερόλης, εάν τα δείγματα περιέχουν περισσότερο από 30% τετραεδρικό φορτίο ή λιγότερο από 70% Li^+ στις ενδοστρωματικές θέσεις (Mallas, 1987).



Σχήμα 3.4: Τοποθέτηση ιόντων Li^+ στις οκταεδρικές θέσεις μοντμοριλλονίτη μετά από θέρμανση στους 260 °C για 24h (Μακρή, 2011).

Για τη διάκριση μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού φορτίου ακολουθήθηκε η διαδικασία Green-Kelly σε 18 αντιπροσωπευτικά δείγματα αργιλικού κλάσματος 2 μm . Η διαδικασία της προετοιμασίας των δειγμάτων περιγράφεται στο παραπάνω κεφάλαιο. Ο προσδιορισμός του ποσοστού τετραεδρικό /οκταεδρικό φορτίο έγινε από τη σχετική επιφάνεια των ανακλάσεων στα 17.8 Å και 9.5 Å που αντιστοιχούν σε βειδελλίτη (τετραεδρικό φορτίο) και μοντμοριλλονίτη (οκταεδρικό φορτίο), αντίστοιχα. Τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου Green-Kelly στα 2 μm του αργιλικού κλάσματος παρατίθενται παρακάτω. Μετά την αξιολόγησή τους προέκυψαν οι αναλογίες τεταεδρικού / οκταεδρικού φορτίου, ενώ ακολούθησε η ταξινόμηση των σμεκτιτών ανάλογα με τη θέση του φορτίου κρυσταλλικής δομής (πίνακες 3.4).

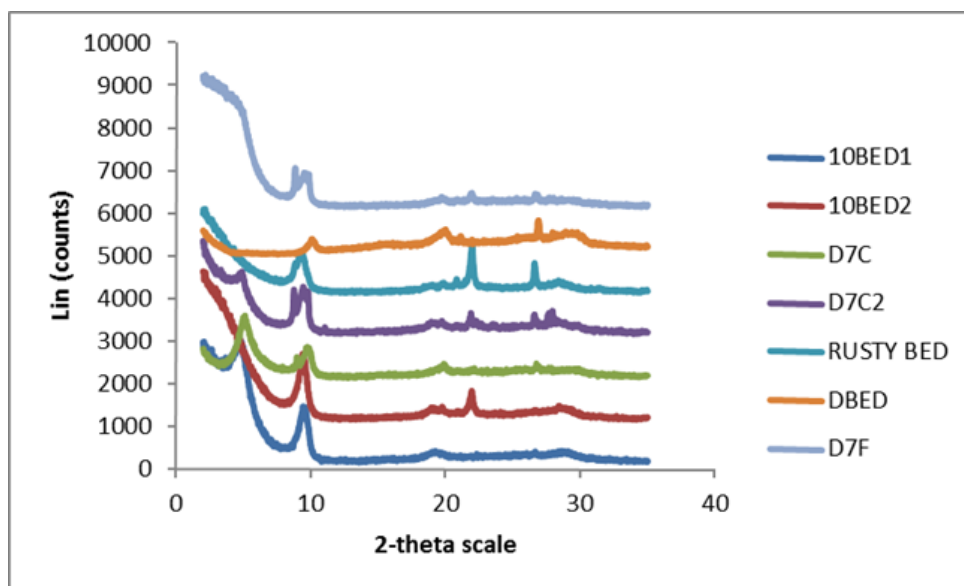
Παρατηρούμε ότι στα δείγματα μας κατά κύριο λόγο οι σμεκτίτες μας περιέχουν οκταεδρικό φορτίο. Μόνο σε πέντε δείγματα μας έχουμε μεγαλύτερη αναλογία σε

τετραεδρικό φορτίο και μόνο σε δύο από αυτά έχουμε υψηλή αναλογία σε σμεκτίτες που το φορτίο τους προέρχεται από υποκαταστάσεις σε τετραεδρικές στοιβάδες.

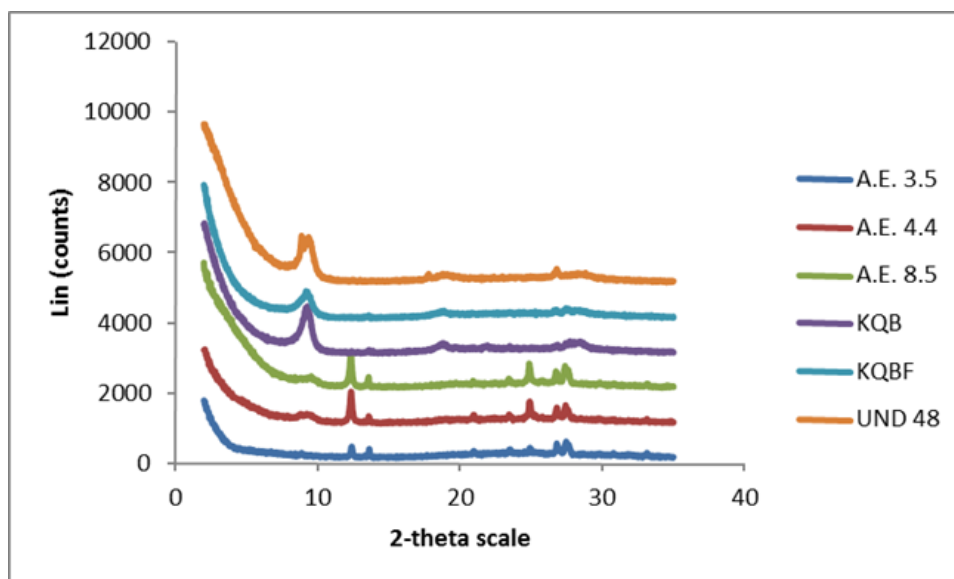
Πίνακας 3.4: Κατανομή τετραεδρικού(T)/οκταεδρικού(O) φορτίου σύμφωνα με τη μέθοδο Green-Kelly και χαρακτηρισμός των σμεκτιτών.

ΚΑ	%T	%O	Χαρακτηρισμός Σμεκτίτη
10BED1	40	60	βεϊδελλιτικός μοντμοριλλονίτης
10BED2	0	100	μοντμοριλλονίτης
D7C	83	17	μοντμοριλλονιτικός βεϊδελλίτης
D7C2	33	67	βεϊδελλιτικός μοντμοριλλονίτης
D7F	0	100	μοντμοριλλονίτης
DBED	0	100	μοντμοριλλονίτης
RUSTYBED	0	100	μοντμοριλλονίτης
MORROCCON 1	99	1	βεϊδελλίτης
MORROCCON 2	61	39	μοντμοριλλονιτικός βεϊδελλίτης
TURKISH 1	32	68	βεϊδελλιτικός μοντμοριλλονίτης
TURKISH 2	61	39	μοντμοριλλονιτικός βεϊδελλίτης
WOBURN	98	2	βεϊδελλίτης
UND 48	0	100	μοντμοριλλονίτης
KQB	0	100	μοντμοριλλονίτης
KQBF	0	100	μοντμοριλλονίτης
A.E. 3.5	0	100	μοντμοριλλονίτης
A.E 4.4	0	100	μοντμοριλλονίτης
A.E 8.5	0	100	μοντμοριλλονίτης

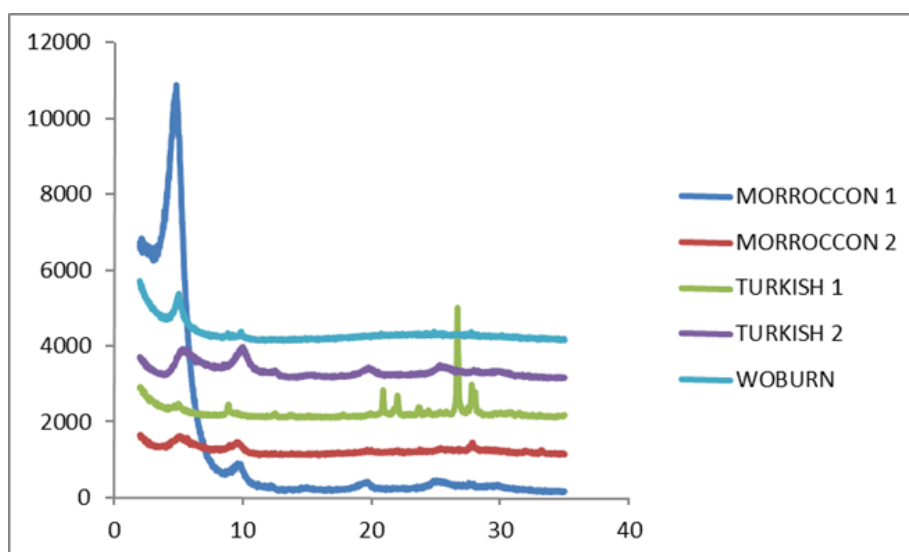
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα για τον προσδιορισμό τετραεδρικού / οκταεδρικού ΦΚΔ:



Σχήμα 3.5 Διαγράμματα XRD έχουν προέλευση τις ΗΠΑ προσδιορισμού του Ο/Τ ΦΚΔ



Σχήμα 3.6 □ Διαγράμματα XRD για τον προσδιορισμό του Ο/Τ ΦΚΔ

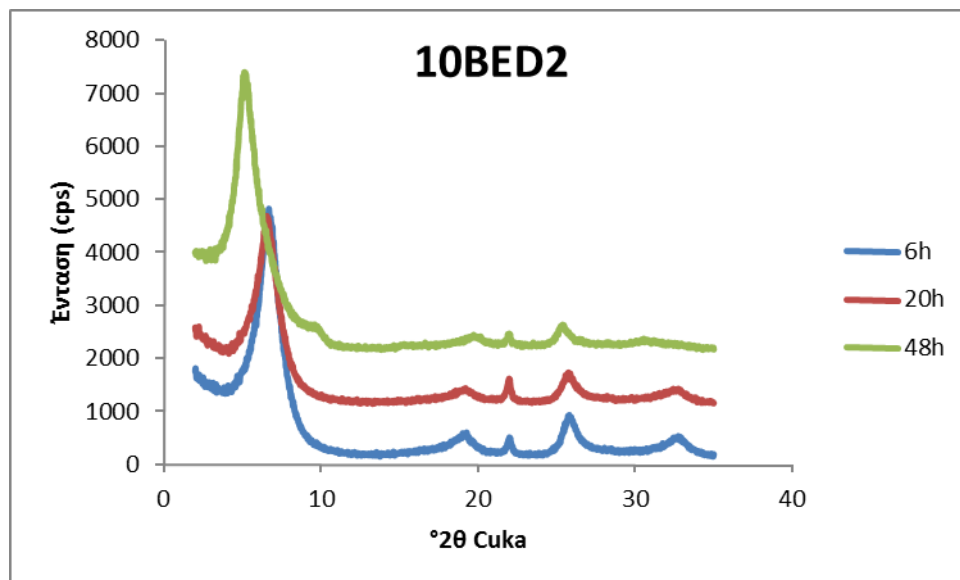
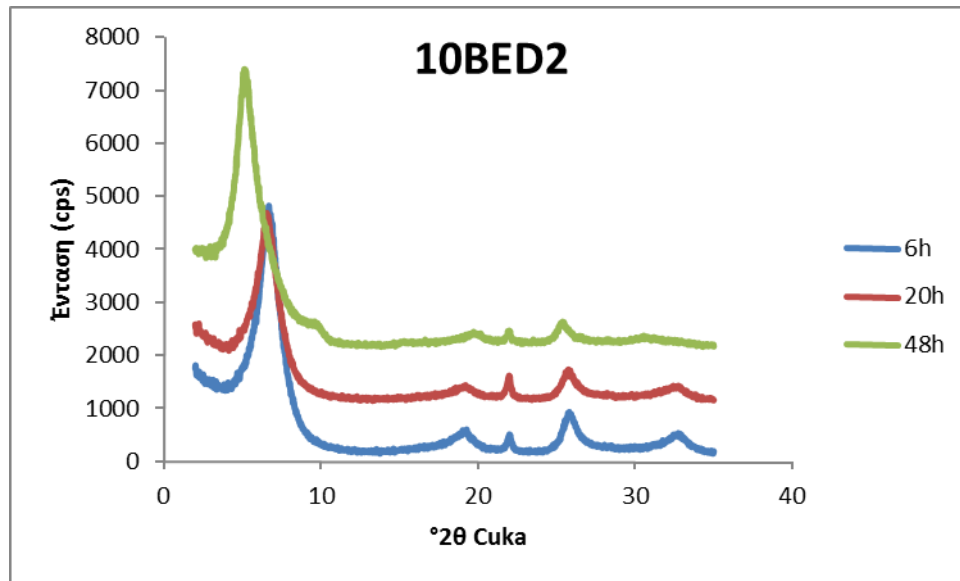


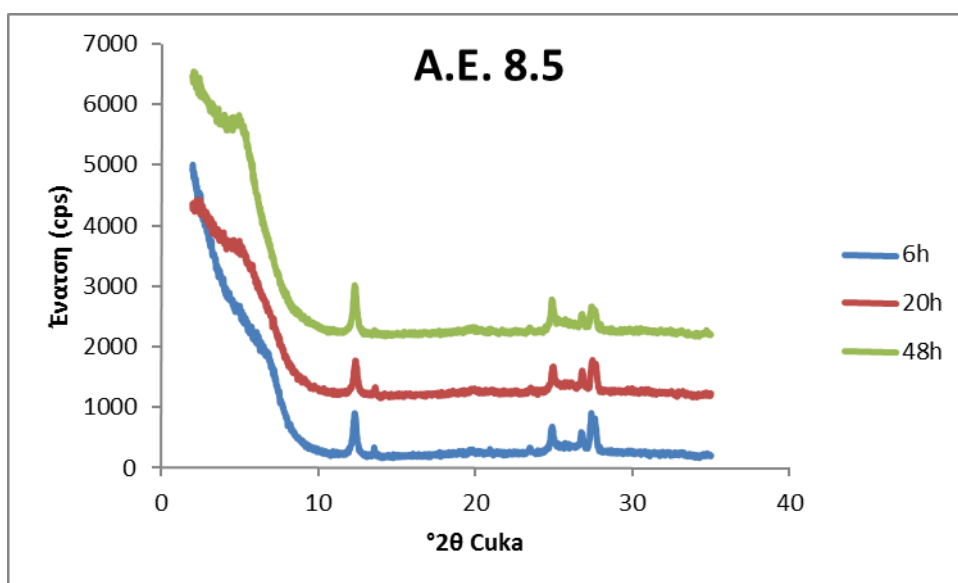
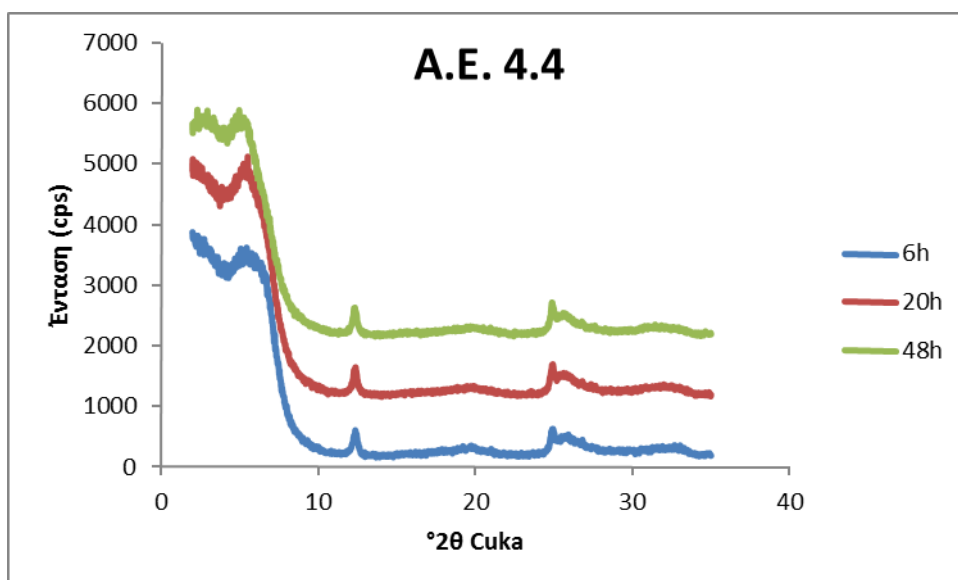
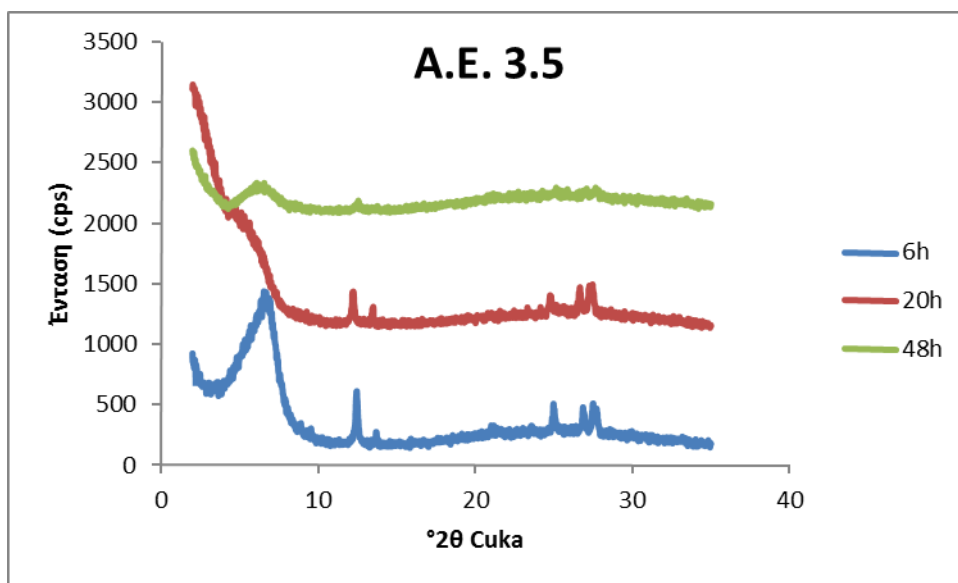
Σχήμα 3.7 □ Διαγράμματα XRD για τον προσδιορισμό του Ο/Τ ΦΚΔ

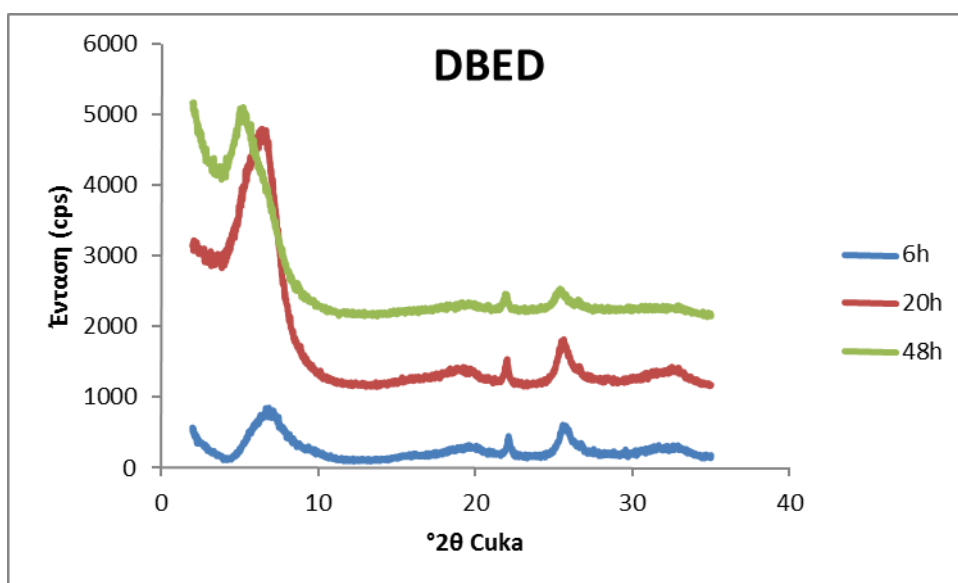
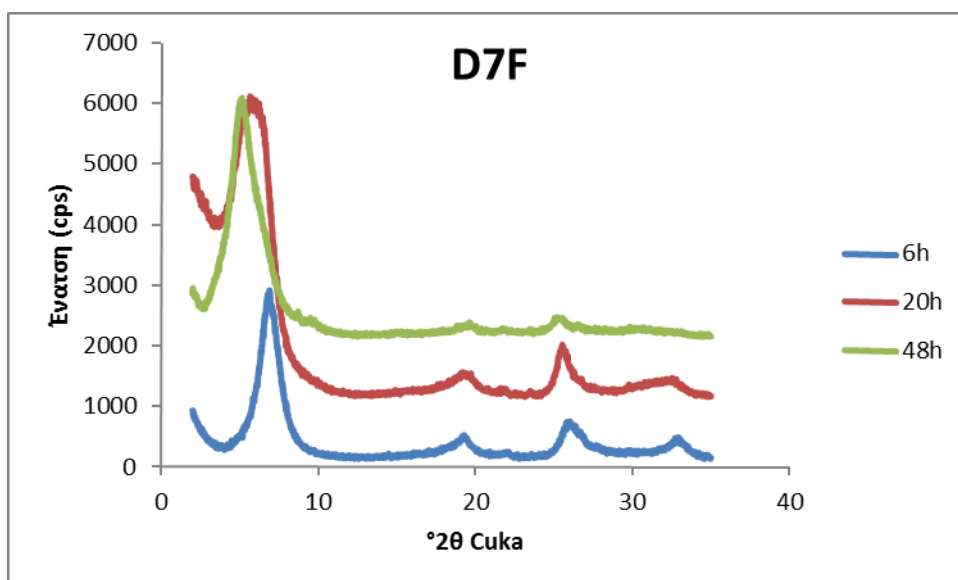
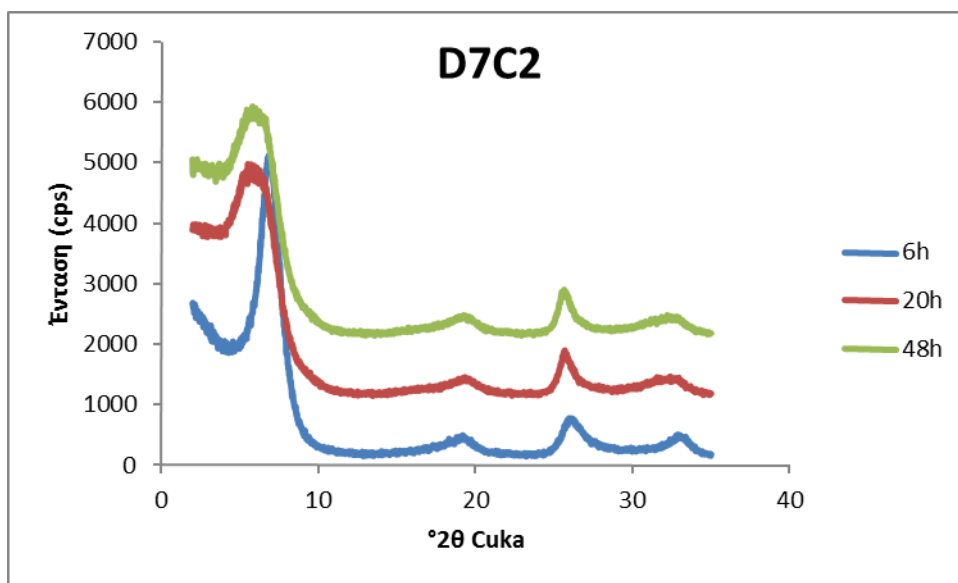
3.5 Ακτινοδιαγράμματα κορεσμού δειγμάτων με καΐσιο

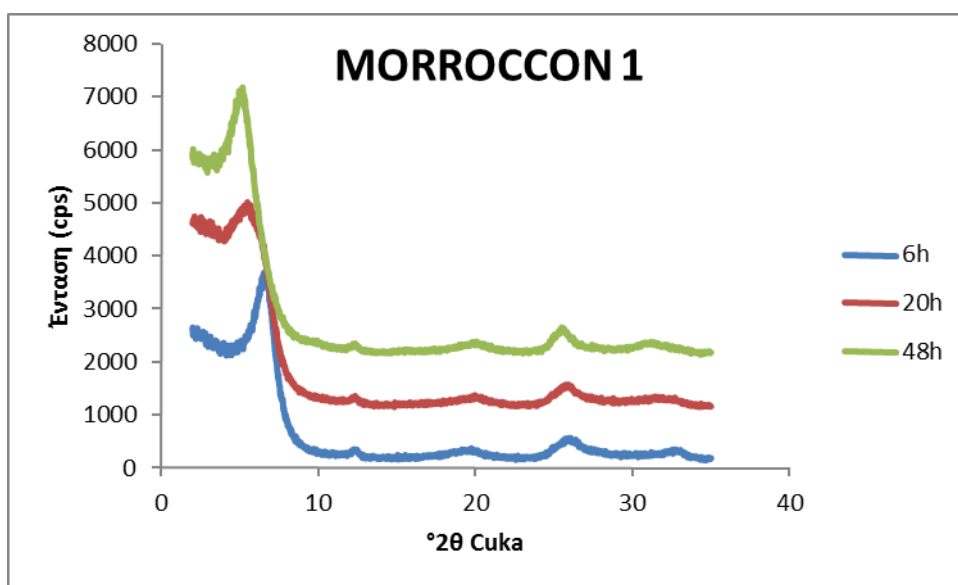
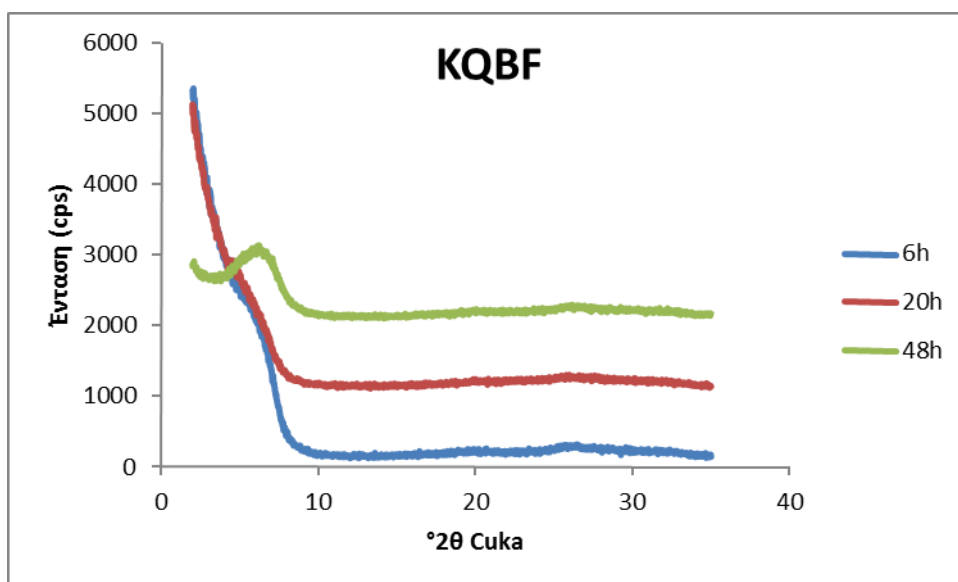
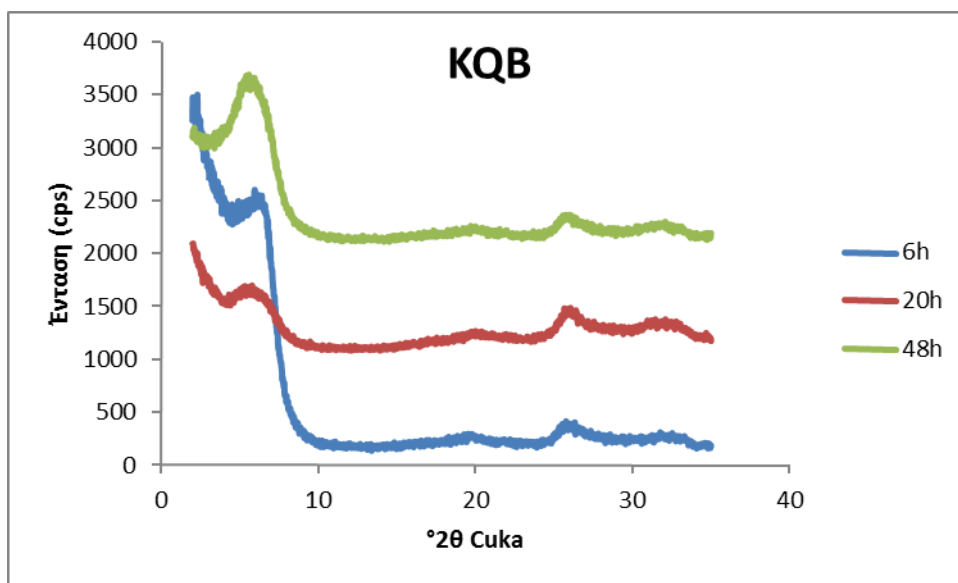
Για να προσδιορίσουμε την ετερογένεια των σμεκτιτών στα δείγματα μπεντονίτη εφαρμόσαμε μια σύγχρονη τεχνική κορεσμού του αργλικού κλάσματος των 2μm με CsCl, έπειτα στα δείγματα μας έγινε κορεσμός σε ατμούς γλυκερόλης για έξι, είκοσι

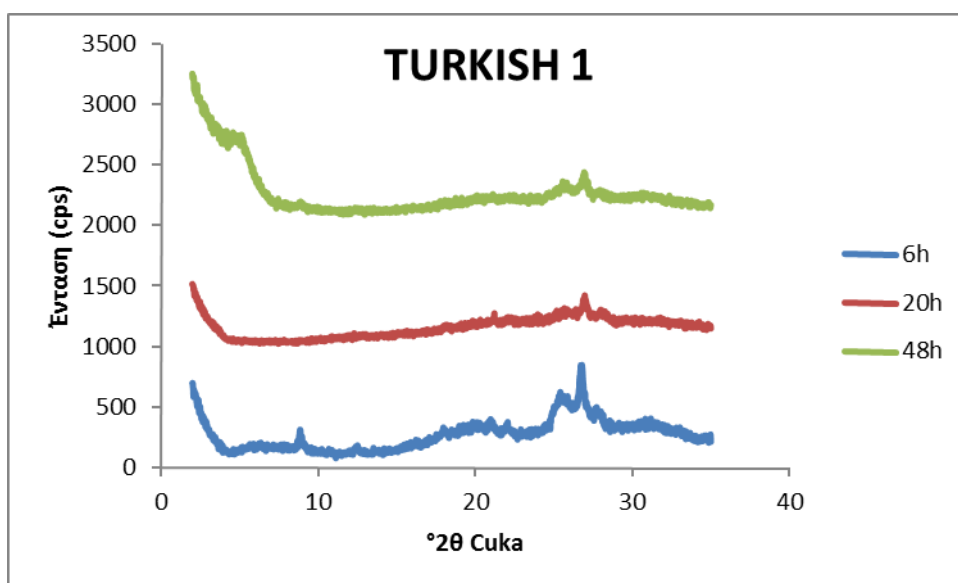
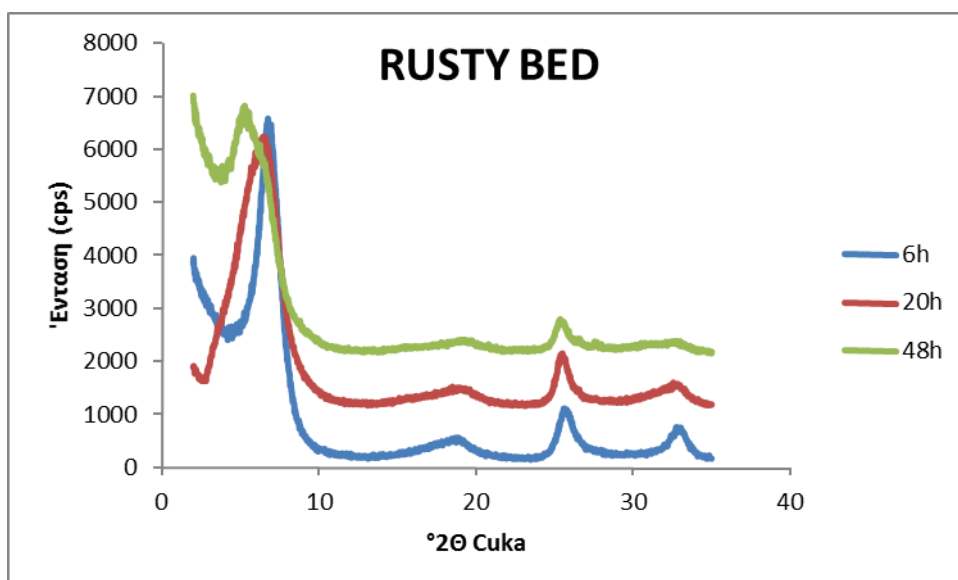
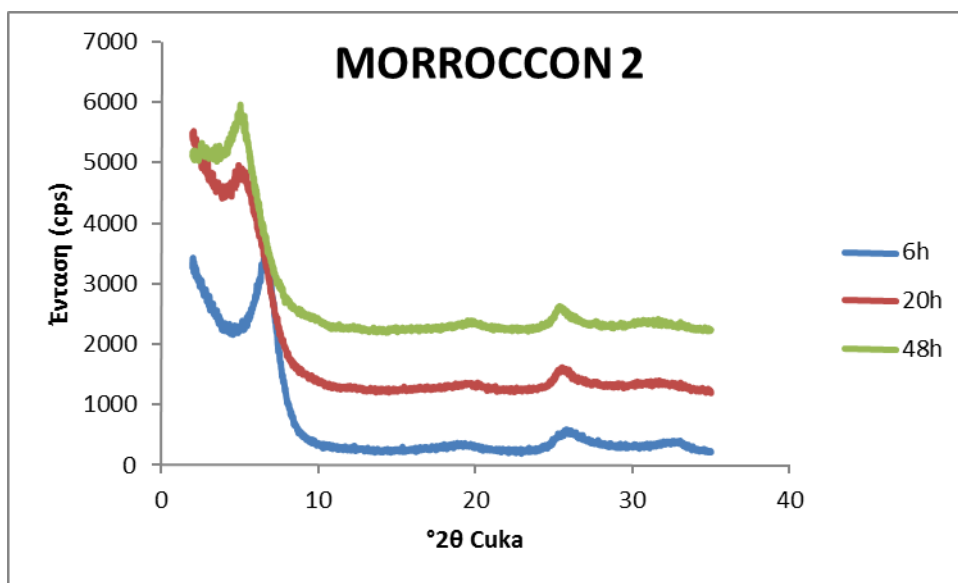
και εικοσιτέσσερις ώρες αντίστοιχα για κάθε δείγμα. Στα διάφορα δείγματα που αναλύσαμε παρατηρούμε ότι στις έξι ώρες κορεσμού έχουμε τη δημιουργία ενός στρώματος γλυκερόλης και με την πάροδο του χρόνου μέχρι να φτάσουμε στις σαρανταοκτώ ώρες κορεσμού ο σμεκτίτης δε διογκώνεται ομοιόμορφα άρα έχουμε τη δημιουργία δύο στρωμάτων γλυκερόλης. Το φαινόμενο αυτό το παρατηρούμε παρακάτω στα ακτινοδιαγράμματα όπου η 001 κορυφή σχηματίζει ευρείες κορυφές και όχι ομοιογενείς.

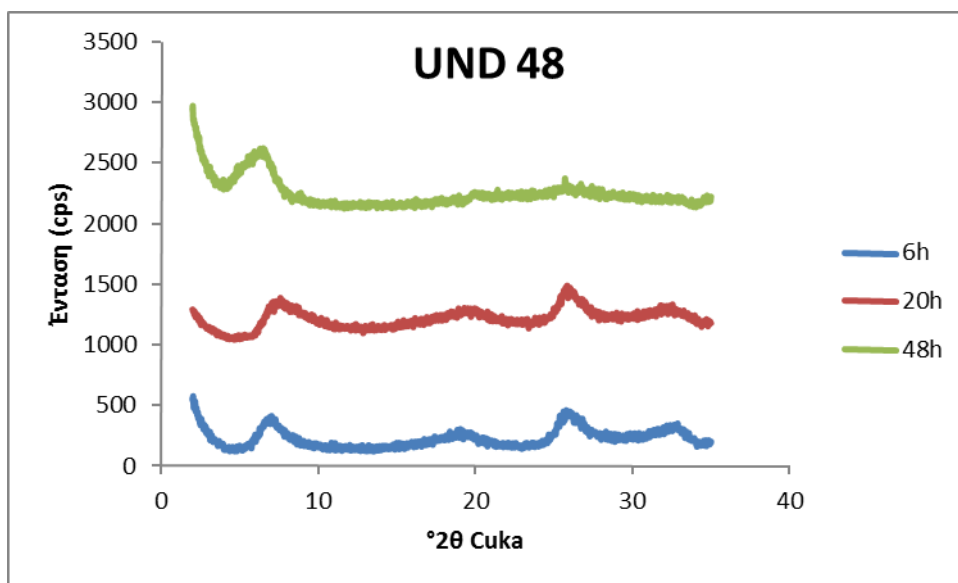
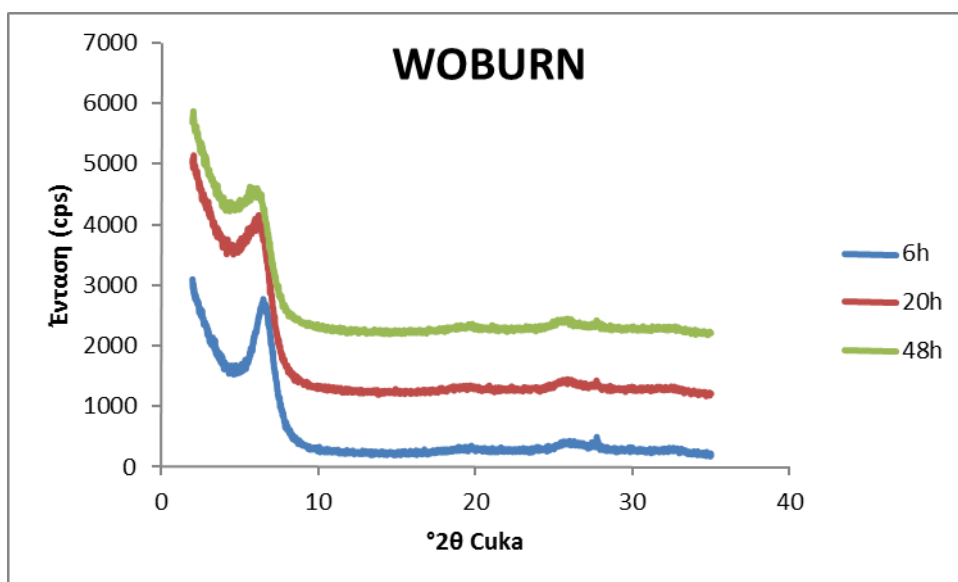
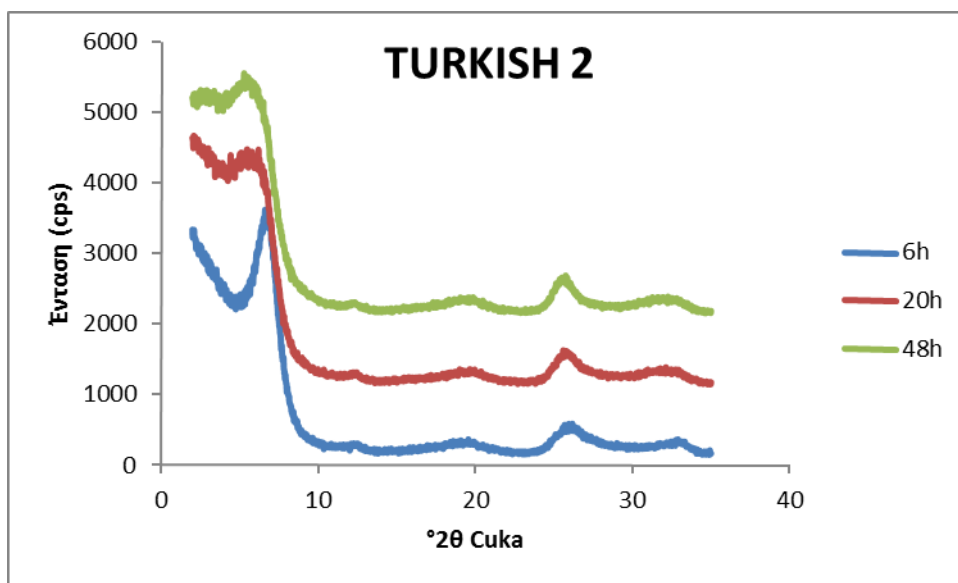












Σχήμα 3.8 Ακτινοδιαγράμματα μπεντονιτών κορεσμού με CsCl

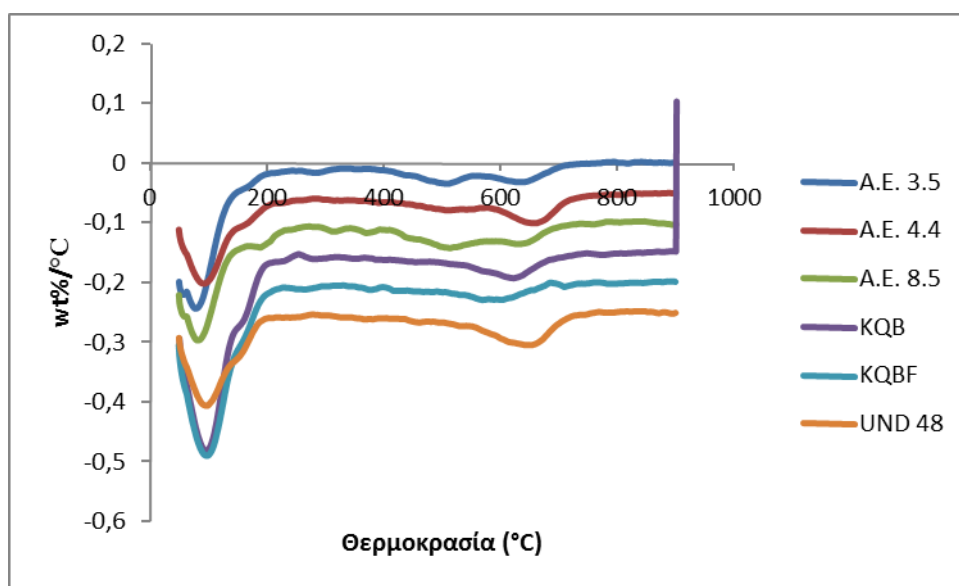
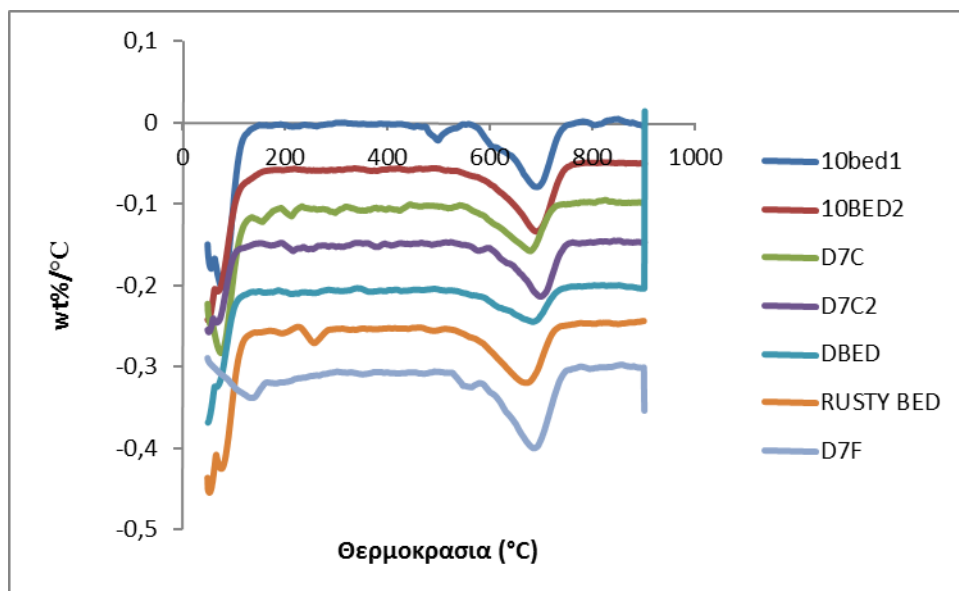
3.6 Αποτελέσματα Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης

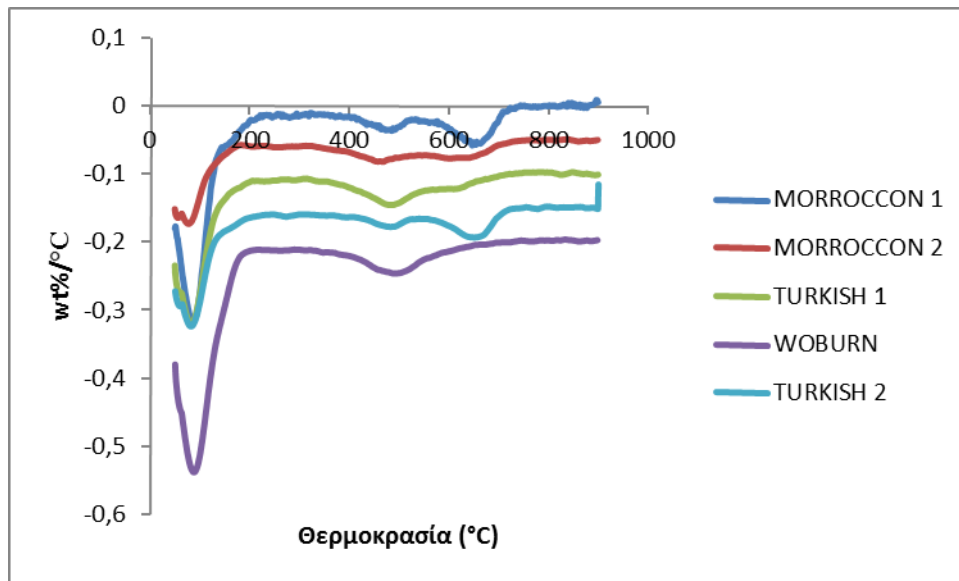
Στα 18 δείγματα μπεντονίτη εφαρμόστηκε θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA). Δοκίμια μάζας 50 mgεισήχθησαν στη συσκευή TGA σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα δοκίμια περιείχαν τη φυσική υγρασία από το περιβάλλον. Στη δοκιμή αυτή τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 25 έως τους 900 °C σταδιακά. Από τα αρχικά δεδομένα κατασκευάστηκαν διαγράμματα βάρους-θερμοκρασίας και προσδιορίστηκε η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης πίνακας 3.6. Παρατηρούμε ότι τις υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης έχουν τα δείγματα από τις ΗΠΑ που κυμαίνονται από 670 έως 699 °C ,τις χαμηλότερες το δείγμα από την Αγγλία (Woburn) με 497 °C και το δείγμα από την Τουρκία (M1) με 481 °C, όλα τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονται από τους 600 έως τους 655 °C.

ΚΔ	ΘΑ (°C)	ΚΔ	ΘΑ (°C)
10BED1	693	T1	481
10BED2	692	T2	652
D7C	677	KQB	622
D7C2	699	KQBF	600
DBED	686	UND48	648
RUSTYBED	670	A.E. 3.5	641
D7F	686	A.E. 4.4	655
M1	653	A.E. 8.5	636
M2	609	WOBURN	497

Πίνακας 3.6 Θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης

Από τις καμπύλες στα θερμοδιαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού τόσο ελαττώνεται η απώλεια βάρους. Από τους 25 έως τους 200 °C έχουμε απώλεια βάρους λόγω της αφυδάτωσης. Μετά στις υψηλότερες θερμοκρασίες ξεκινούν να δημιουργούνται τα φαινόμενα αφυδροξυλίωσης μέχρι να φτάσουμε τη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης. Επίσης παρατηρούμε ότι σε μερικά δείγματα (D7F, 10BED1, T2, M1, M2, A.E. 3.5, A.E. 4.4, A.E.8.5) πριν φτάσουμε στη μέγιστη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης συμβαίνουν εμφανή επεισόδια αποχωρισμού υδροξυλίων.





Σχήμα 3.9 Θερμοδιαγράμματα δειγμάτων πεντονίτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ορυκτολογική Μελέτη

Η μελέτη περιελάμβανε α) ποιοτική ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων – X, με το λογισμικό πρόγραμμα EVA και β) ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων με το πρόγραμμα AutoQuan.

Σε όλα τα δείγματα κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σμεκτίτης με κυρίαρχο ανταλλάξιμο κατιόν το Ca^{2+} , εκτός από τα δείγματα μπεντονίτη που έχουν προέλευση από τις ΗΠΑ που περιέχουν νατριούχους σμεκτίτες. Σχεδόν σε όλα τα δείγματα είχαμε εμφάνιση σανίδινου, χαλαζία και πλαγιόκλαστων. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις είχαμε εμφανίσεις βιοτίτη, μικροκλινή, ορθόκλαστου, ανατάση, κλिनοπτινόλιθου, ιλλίτη, ασβεστίτη, δολομίτη, καολινίτη, χριστοβαλίτη και γύψου.

Φορτίο κρυσταλλικής Δομής

Ο προσδιορισμός του μεγέθους του ΦΚΔ στα δείγματα μπεντονίτη πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων-X και χρήση εξειδικευμένου λογισμικού Layer Charge. Λαμβάνοντας υπόψη την προτεινόμενη ταξινόμηση των σμεκτιτών των Christidis et al. (2006), το εύρος των τιμών των $d(001)$ που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα των σμεκτιτών που μελετήθηκαν κατηγοριοποιήθηκαν σε τρεις ομάδες□

- Σμεκτίτες χαμηλού φορτίου
- Σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου
- Σμεκτίτες υψηλού φορτίου

Στα δείγματα μας είχαμε σμεκτίτες απ' όλες τις κατηγορίες. Σμεκτίτες χαμηλού φορτίου ανιχνεύθηκαν στα δείγματα από τις ΗΠΑ, ένα δείγμα από το Μαρόκο και ένα από την Ελλάδα. Σμεκτίτες ενδιάμεσου φορτίου είχαν τα δείγματα από την Τουρκία, τα δύο από τη Γερμανία και το ένα από την Ελλάδα. Ενώ υψηλού φορτίου

σμεκτίτες είχαν το ένα δείγμα από τη Γερμανία, το ένα από το Μαρόκο, το ένα από την Ελλάδα και το δείγμα από την Αγγλία.

Το φορτίο κρυσταλλικής δομής (ΦΚΔ) είναι σημαντική ιδιότητα των σμεκτιτών και κατ' επέκταση των μπεντονιτών γιατί επηρεάζει σημαντικές ιδιότητες που ενδιαφέρουν τη βιομηχανία, όπως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η ικανότητα διόγκωσης και οι ρεολογικές ιδιότητες (Christidis *et al.*, 2006). Σμεκτίτες με χαμηλό ΦΚΔ συνήθως παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα διόγκωσης και υψηλό ιξώδες, ενώ αντίθετα σμεκτίτες με υψηλό ΦΚΔ παρουσιάζουν χαμηλή ικανότητα διόγκωσης και χαμηλό ιξώδες (Christidis *et al.*, 2006). Επίσης σμεκτίτες με υψηλό ΦΚΔ απαιτούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σόδας κατά τη βιομηχανική ενεργοποίηση σε σχέση με σμεκτίτες με χαμηλό ΦΚΔ.

Προσδιορισμός της κατανομής τετραεδρικού / οκταεδρικού ΦΚΔ στα κοιτάσματα μπεντονίτη

Για τη διάκριση μεταξύ τετραεδρικού και οκταεδρικού φορτίου ακολουθήθηκε η μέθοδος Green Kelly. Ο προσδιορισμός του ποσοστού T/O φορτίου έγινε από τη σχετική επιφάνεια των ανακλάσεων στα 17.8 Å και 9.5 Å που αντιστοιχούν σε βεϊδελλίτη (τετραεδρικό φορτίο) και μοντμοριλλονίτη (οκταεδρικό φορτίο).

Οι σμεκτίτες χαμηλού φορτίου που έχουν προέλευση από την ΗΠΑ το φορτίο τους προέρχεται κυρίως από υποκαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα στις οκταεδρικές στοιβάδες και χαρακτηρίζονται ως μοντμοριλλονίτες. Τα δείγματα που εξετάστηκαν από την Ελλάδα και τη Γερμανία επίσης χαρακτηρίζονται ως καθαροί μοντμοριλλονίτες (ποσοστό οκταεδρικού φορτίου 100%). Τα δείγματα από το Μαρόκο τα χαρακτηρίζουμε ως βεϊδελλιτικά. Στα δείγματα από την Τουρκία στο ένα δείγμα κυριαρχεί το τετραεδρικό και στο άλλο το οκταεδρικό φορτίο. Ο σμεκτίτης που περιέχεται στο δείγμα από την Αγγλία χαρακτηρίζεται ως βεϊδελλίτης.

Θερμοβαρυτική Ανάλυση

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της θερμοβαρυτικής ανάλυσης χρησιμοποιήσαμε ένα θερμοζυγό TGA και μετά από επεξεργασία των δεδομένων που πήραμε προσδιορίσαμε τη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης.

Τις υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης εμφάνισαν οι μπεντονίτες από τις ΗΠΑ. Τις χαμηλότερες το ένα δείγμα από την Τουρκία και το δείγμα από την Αγγλία. Όλα τα υπόλοιπα χαρακτηρίστηκαν από ενδιάμεσες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι σμεκτίτες των ΗΠΑ θα έχουν καλύτερη απόδοση αν χρησιμοποιθούν σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών π.χ. σε χυτήρια.

Γενικά Συμπεράσματα

- Τα δείγματα που αναλύθηκαν από τις ΗΠΑ είναι νατριούχοι μπεντονίτες με τις υψηλότερες θερμοκρασίες αφυδροξυλίωσης και είναι κατάλληλα για εφαρμογές σε χυτήρια μετάλλου και πολφούς γεωτρήσεων.
- Δείγματα χαμηλού φορτίου κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού του σμεκτίτη ως μοντμοριλλονίτη όπως τα δείγματα DBED, D7F, RUSTYBED, 1OBED2 από τις ΗΠΑ και το ελληνικό Α.Ε. 3.5 καλύπτουν το μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογών των μπεντονιτών έχοντας και την μεγαλύτερη αξία.
- Η ιδιότητα του μεγέθους και του τύπου του ΦΚΔ είναι ίσως η πιο σημαντική παράμετρος των σμεκτιτών όπου επηρεάζει τον καθορισμό της ποιότητας τους και της εμπορικής τους αξίας.
- Η ύπαρξη βειδελλίτη ως κύρια σμεκτιτική φάση καθορίζει τις εφαρμογές των μπεντονιτών, αφού ο βειδελλίτης συνήθως εμφανίζει χαμηλή θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης (<550°C) όπως φαίνεται στα δείγματα Woburn και Morrocon 1. Επίσης οι ρεολογικές ιδιότητες αιωρημάτων μπεντονιτών που περιέχουν βειδελλίτη είναι υποδεέστερες σε σχέση με τις αντίστοιχες αιωρημάτων που περιέχουν μοντμοριλλονίτη (Christidis *et al.*, 2006).

Βιβλιογραφία

- Anderson, S. a. (1991). Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. Στο S. a. Anderson, *Soil Science Society of America journal*, Vol. 55 (σσ. 1569-1576).
- Bailey, S. (1982). Nomenclature for regular interstratifications. Στο S. Bailey, *American Mineralogist*, Vol. 67 (σσ. 394-398).
- Bergaya, F. a. (1997). CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylene-diamine complex. Στο F. a. Bergaya, *Applied Clay Science*, Vol. 12 (σσ. 275-280).
- Bergaya, F. L. (2006). Cation and Anion Exchange. Στο F. L. Bergaya, *Handbook of Clay Science* (σσ. 979-1001).
- Brigatti, M. a. (1981). A mathematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series. Στο M. a. Brigatti, *Clay Minerals*, Vol. 16, (σσ. 81-89).
- Brown, G. (1955). Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals. Στο G. Brown, *Clay Minerals Bulletin*, Vol. 2 (σσ. 294-301).
- Christidis, G. (2006). Part III: alteration of basic pyroclastic rocks. A case study from the Troodos ophiolite complex, Cyprus. Am. Mineral, Vol. 91. Στο *Genesis and compositional heterogeneity of smectites* (σσ. 685–701).

- Christidis, G. a. (1996). Geological Aspects and Genesis of Bentonites. Στο G. a. Christidis, *Elements Vol. 5* (σσ. 93-98).
- Christidis, Blum A.E. & Eberl D.D (2006). Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites. Στο G. B. Christidis, *Applied Clay Science Vol. 34* (σσ. 125-138).
- Christidis, G. E. (2003). Determination of layer charge characteristics of smectites. Στο G. E. Christidis, *Clays and Clay Minerals, Vol. 51* (σσ. 644–655.).
- Christidis, G. E & Scott, P.W S. (1996). Physical and chemical properties of the bentonite deposits of Milos Island. Στο G. S. Christidis, *Trans. Inst. Min. Metall. B 105* (σσ. B165–B174). Greece.
- Devaney, F. (1956). Process of Preparing Indurated Pallets of Iron Ore Fines. *US Patent 2*, (σσ. 172, 713).
- Drits, V. L. (1988). Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illitesmectites by thermal analysis and X-ray diffraction. Στο V. L. Drits.
- Eisenhour, D. a. (2009). *Bentonite and its Impact on Modern Life*.
- Greene-Kelly, R. (1953). Irreversible dehydration in montmorillonites. Στο R. Greene-Kelly, *Clay Minerals Bulletin, Vol. 2* (σσ. 53-56).
- Grim, R. a. (1978). *Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses. p 256*. NY: Elsevier.
- Güven N. (1988). Smectite. In: Baley S.W. (Editor).Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. Στο Güven N., *Mineralogical Society of America, Vol. 19* (σσ. 497-559).
- Güven, N. (1992). Molecular aspects of clay-water interactions.
- Harben, P. a. (1997). A Global Geology. Στο P. a. Harben, *Industrial Minerals* (σ. 128). London.
- Hofmann, U. a. (1950). Verlust der Austauschfähigkeit Voln Lithiumionen an Bentonite durch Erhitzung. Στο U. a. Hofmann, *Zeitschrift Anorganische Chemie, Vol. 262* (σσ. 95–99).
- Jaynes, W. a. (1987). Charge Reduction, Octahedral Charge, and Lithium Retention in heated, Li-saturated smectites. Στο W. a. Jaynes, *Clay and Clay Minerals, Vol. 35, No 6* (σσ. 440-448).
- Lagaly, G. a. (1969). *Determination of the Layer Charge in Mica-type Silicates. Proc. Int. Clay Conf. 1969 Tokyo, Vol. 1*. Israel Universities.
- Laird, D. S. (1987). Interpretation of Alkylammonium Characterization of Soil Clays. Στο D. S. Laird, *Soil Science Society of America Journal, Vol. 51* (σσ. 1659-1663).
- Langley, J. H. (1990). Production of paper and paper board. *US Patent 4*.
- Lim, C. a. (1986). Expandable Phyllosilicate reactions with Lithium on heating. Στο C. a. Lim, *Clay and Clay Minerals, Vol. 34, No 3* (σσ. 346-352).
- Mallas, P. a. (1987). Problems in identification of montmorillonite and beidellite. Στο P. a. Mallas, *Clay and Clay Minerals, Vol. 35, No 3* (σσ. 232-236).

- Murray H., H. (2007). Applied clay mineralogy "Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common clays. Στο H. Murray, *Developments in clay science 2*.
- Murray, H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectites, and palygorskite: a general overview. Στο H. Murray, *Applied Clay Science, Vol. 17* (σσ. 207-221).
- Neal, C. C. (1983). Extended version of Gouy-Chapman electrostatic theory as applies to exchange behavior of clay in natural waters. Στο C. C. Neal, *Clay & Clay Minerals, Vol. 31*, (σσ. 367-376).
- Odom, I. (1984). Smectite clay Minerals: properties and uses. Phil. Στο I. Odom, *Trans.R.Soc. London, Vol. 25* (σσ. 391-409).
- Ross, C. a. (1945). Geological Survey Professional Paper, No. 205-B. Στο C. a. Ross, *Minerals of the Montmorillonite Group. United States* (σ. 79).
- Stamatakis M.G., H. A. (1998). Mineralogy, origin and commercial value of the zeolite-rich tuffs in the Petrota-Pentalofos area, Evros County, Greece. Στο *Estudios Geologicos 54* (σσ. 315-322).
- Stamatakis, M. (1989b). Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece. Στο M. Stamatakis, *Economic Geology Vol. 84* (σσ. 788-798).
- Weiss, A. a. (1969). Aber ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Schichtladung von quellungsfähigen Silikaten. Z. Στο A. a. Weiss, *Naturforsch. Vol. 16b* (σ. 804).
- White, W. P. (1959). *Water Sorption Characteristics of Clay Minerals*. Illinois State Geological Survey: Circular.
- www.mycoad.com/eng_5_15, h. (n.d.).
- www.snowdriftfarm.com/form_rhassoul.html. (n.d.).
- Κωστάκης, Γ. (2003). Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών. Στο Κ. Γ., *Σημειώσεις Παραδόσεων. Πολυτεχνείο Κρήτης*.
- Μακρή, Π. (2011). ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΣΜΕΚΤΙΤΩΝ ΣΕ ΜΠΤΟΝΙΤΕΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΣΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.
- Τσιραμπίδης, Α. (2004). Η χρήση επεξεργασμένων ή συνθετικών ορυκτών στην παρασκευή τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και άλλων προϊόντων. *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας. Τομ. XXXVI. Θεσ/νίκη*.

